

DIPLÔME D'UNIVERSITÉ DE GEMMOLOGIE

présenté
devant l'Université de Nantes
U.F.R. des Sciences et des Techniques

par
Carlos de Jesus CRISTINO FILHO

UTILISATION DE TECHNIQUES DE LABORATOIRE DE GEMMOLOGIE SUR QUELQUES GEMMES BRÉSILIENNES

soutenu publiquement le 19 juillet 2001
au Département de Géologie
devant la commission d'examen composée de:

| | | |
|-------------------|--|----------------|
| M. B. LASNIER | Professeur | Président |
| M. E. FRITSCH | Professeur | Vice-Président |
| M. S. LEFRANT | Professeur | Examinateur |
| M. J. GIRARDEAU | Professeur | “ |
| M. J-P. GAUTHIER | Professeur | “ |
| M. M. SPIESSER | Maître de Conférences | “ |
| M. Ph. MAITRALLET | Directeur du Service Public du Contrôle des Diamants, Perles, Pierres Précieuses et Fines de la CCI de Paris | “ |

REMERCIEMENTS

Je tiens tout particulièrement à remercier M. Bernard LASNIER et M. Emmanuel FRITSCH professeurs à l'Université de Nantes et responsables du Diplôme d'Université de Gemmologie pour m'avoir soutenu constamment. J'ai apprécié tout au long de cet enseignement leur disponibilité et leur encadrement de qualité.

Mes remerciements vont également à Madame M.F. Jayez, de la Formation Continue pour son aide dans le domaine de l'administration et à l'Université de Nantes, pour m'avoir accueilli et avoir mis à ma disposition tous les moyens matériels et humains.

J'exprime aussi ma reconnaissance à Messieurs les membres du jury de ce Diplôme d'Université de Gemmologie, pour avoir accepté de juger ce mémoire.

Enfin je voudrais exprimer un grand merci à M. David Pinceau pour son aide quant à l'utilisation de la spectrométrie UV-VIS-PIR et à M. Mark de Lehelle D'Affroux, directeur de l'Alliance Française de Belém, pour les corrections de français.

TABLE DES MATIERES

| | |
|---|----|
| INTRODUCTION | 1 |
| I – TOPAZE | 2 |
| COMPOSITION CHIMIQUE ET STRUCTURE CRISTALLINE | 2 |
| PROPRIETES PHYSIQUES ET OPTIQUES | 2 |
| SPECTROSCOPIE INFRAROUGE | 3 |
| MESURES REALISEES | 4 |
| II – BERYL | 7 |
| STRUCTURE CRISTALLINE ET COMPOSITION CHIMIQUE | 7 |
| PROPRIETES PHYSIQUES | 10 |
| PROPRIETES OPTIQUES | 11 |
| MESURES REALISEES | 12 |
| MEB | 12 |
| SPECTROMETRIE RAMAN | 14 |
| SPECTROMETRIE UV-VIS-PIR | 17 |
| III – QUARTZ | 19 |
| LE QUARTZ HYALIN | 20 |
| LE QUARTZ JAUNES OU CITRINES | 22 |
| LES QUARTZ VIOLETS OU AMETHYSTES | 24 |
| MESURES REALISEES | 29 |
| IV – GRENAT | 32 |
| STRUCTURE CRISTALLOCHIMIQUE DES GRENATS | 32 |
| LES PRINCIPAUX POLES PURS DES GRENATS GEMMES | 34 |
| LA FORMATION DES SOLUTIONS SOLIDES | 35 |
| DESCRIPTION DES GRENATS GEMMES | 37 |
| MESURES REALISEES | 40 |
| CONCLUSION | 44 |
| BIBLIOGRAPHIE | 45 |

INTRODUCTION

Aujourd'hui mesures et informations sont devenues des impératifs de la gemmologie moderne, pour reconnaître les nombreuses synthèses et déceler les multiples traitements infligés aux gemmes. L'analyse gemmologique de base qui repose sur la mesure et l'observation des propriétés physiques et optiques des gemmes avec l'utilisation des instruments simples spécialement adaptés à la gemmologie, se révèle parfois inadapté pour identifier les matériaux gemmes de synthèse actuels et les gemmes "naturelles" traitées.

Heureusement, ces dernières décennies témoignent d'un grand développement des nouvelles technologies appliquées à la gemmologie. En particulier plusieurs types de spectrométrie ont démontré être d'une grande valeur. Parmi les exemples, nous trouvons: l'absorption ultraviolet-visible-proche infrarouge et moyen infrarouge, la spectrométrie Raman, la cathodoluminescence et la fluorescence X.

Bien que ne faisant partie des méthodes spectroscopiques d'analyse, il convient d'ajouter comme techniques d'observation et d'étude non destructive des gemmes, les microscopes optiques et électroniques (microscope électronique à balayage ou à transmission).

Pour avancer sur la connaissance approfondie des gemmes, l'analyste dispose donc aujourd'hui de moyens d'investigation très performants souvent utilisés en association. A l'ère du réfractomètre succède l'ère des spectromètres capables de sonder le cœur de la matière gemmologique.

Le Brésil est un grand producteur mondial de pierres fines et ornementales mais il dispose seulement de laboratoires traditionnels de gemmologie, particulièrement dans la région Nord où j'habite. En réalité on ne fait que la gemmologie de base.

Le but de mon séjour de trois mois à Nantes, pour un D.U.G., est certainement d'avoir contact avec ces méthodes de laboratoire en gemmologie, en sachant qu'il existe la possibilité d'acheter ces équipements, en utilisant des accords de coopération scientifique entre le gouvernement de l'état du Pará et l'Université Fédéral du Pará, pour que nous puissions, à côté de physiciens et géologues brésiliens, commencer à étudier nos pierres en utilisant ces techniques.

Dans ce contexte, ce travail présente une étude des échantillons de pierres brésiliennes, en utilisant les techniques de laboratoire en gemmologie.

I TOPAZE

COMPOSITION CHIMIQUE ET STRUCTURE CRISTALLINE

La topaze est un fluorosilicate d'aluminium de formule chimique $Al_2(SiO_4)F_{2-x}(OH)_x$. Des substitutions du groupement hydroxyle par le fluor (30% au maximum) sont possibles. Elle peut cristalliser primaire dans les roches ignées telles que les rhyolites, dans les environnements pegmatitiques et gréseux mais aussi dans les filons hydrothermaux .

Ce minéral appartient au groupe des nésosilicates et se compose d'une chaîne d'octaèdres $AlO_4 F_2$ et de tétraèdres SiO_4 alignés parallèlement à *c*. (figure I.1) : d'où sa forme prismatique . Il possède un clivage basal parfait (001) parallèle au seul plan, qui peut passer à travers la structure sans casser les liaisons fortes Si-O . Seules les liaisons Al-O et Al-F sont brisées et dans les mêmes proportions. Ce clivage fragilise l'édifice (Hoover, 1992).

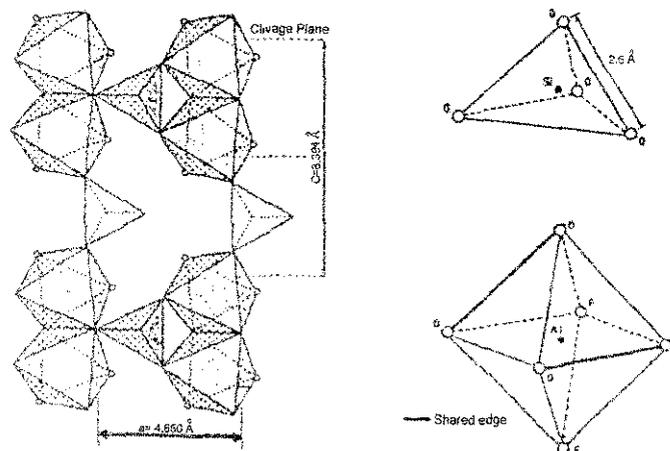


Figure I.1 Structure d'une topaze dans le plan perpendiculaire à *b* (d'après Hoover,1992)

PROPRIETES PHYSIQUES ET OPTIQUES

Sa dureté, mesurée sur l'échelle de Mohs, atteint la valeur élevée de 8. Sa densité est comprise entre 3.513g/cm^3 pour les topazes riches en hydroxyle et 3.563g/cm^3 pour les topazes riches en fluor car le groupement hydroxyle est plus léger en masse et plus large en rayon ionique que le fluor (Deer et al.,1962). Ce cristal est biaxe positif . Les indices optiques dans les 3 directions *x* , *y* et *z* varient en fonction du rapport F/OH: $n_x=1.609-1.630$, $n_y=1.612-1.632$, $n_z=1.618-1.639$. La biréfringence est

égale à 0.009 . L'angle optique $2V_z$ oscille entre 69.5° pour les topazes fluorées et 48° pour les topazes hydroxylées (Hoover,1992) .

En général, la composition chimique est relativement invariante en dehors du rapport OH/F. Elle renferme peu d'éléments en traces exceptée la topaze rhyolitique, qui est caractérisée par une teneur élevée en lithium (40-60ppm). Les variétés colorées sont attribuées à l'existence de centres colorés de nature inconnue, nommés d'après la couleur qu'ils engendrent et/ou de métaux de transition tels que le chrome (transition d-d) responsable d'une coloration rose (Fritsch & Rossmann,1988).

Elle renferme souvent des inclusions à deux phases liquides (une solution saline et du dioxyde de carbone liquide) et une phase du dioxyde de carbone à l'état gazeux. La topaze rhyolitique présente rarement des inclusions liquides, mais plus fréquemment des inclusions de la rhyolite hôte et de petites quantités de quartz et de goethite (Gubelin,1977; Gubelin et Koivula,1986; Koivula,1981 dans Hoover,1992).

SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

La spectroscopie infrarouge est une technique d'analyse utilisant les propriétés de vibration des liaisons inter-atomiques. La méthode consiste à irradier l'échantillon par un rayonnement infrarouge, et quand l'onde électromagnétique correspond à une fréquence de vibration de la molécule étudiée, il se produit un phénomène d'absorption. Le détecteur décèle alors une diminution d'énergie , qui se traduit par un pic sur le spectre en absorbance. La position d'une bande d'absorption étant liée à la masse des atomes et à la nature des liaisons inter-atomiques, il est possible d'identifier les groupements atomiques constitutifs de l'échantillon.

Il faut toutefois noter que les spectres peuvent différer d'un échantillon à l'autre, ces différences s'expliquent par des effets d'orientations du faisceau par rapport à l'échantillon, et probablement par de légères variations dans la composition des échantillons étudiés (rapport OH/F).

MESURES REALISEES

Pour effectuer l'ensemble des spectres nécessaires à cette étude, nous avons employé un spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier Nicolet 20SXC. Le domaine d'étude est compris entre 1900 et 4000 cm^{-1} , en transmission, toutes les mesures ont été réalisées parallèle à l'axe c, avec une résolution de $\pm 4 \text{ cm}^{-1}$, les échantillons ayant une épaisseur d'environ 3mm.

Les spectres obtenus pour les topazes jaune et bleue sont donnés sur les figures I.2 et I.3. Les spectres ont montré les mêmes absorptions pour les deux topazes mais avec des intensités parfois très différentes ; à 3600 cm^{-1} , la fondamentale des vibrations d'étirement ("stretching vibrations") d'ions hydroxyle et plus trois raies fines équidistantes.

La raie entre 2300 et 2400 cm^{-1} , elle s'explique par des vibrations de la molécule du dioxyde de carbone.

En faisant une superposition des spectres et une comparaison entre les données de propriétés physiques et optiques que nous avons obtenu en étudiant ces pierres (tableau I.1), nous pouvons dire:

1- la topaze jaune a beaucoup plus d'eau et du dioxyde de carbone que la topaze bleue.

2- la densité et l'indice de réfraction de la topaze jaune, sont caractéristiques des topazes hydroxylées (Deer et al,1962 et G.Holzhey,1997) (Figure I.4).

3- la densité et l'indice de réfraction de la topaze bleue, sont caractéristiques des topazes fluorées (Deer et al.,1962 et G.Holzhey,1997).

4- les topazes riches en dioxyde de carbone (par exemple la topaze jaune), sont caractéristiques de pegmatites, qui sont les roches-mères de ces pierres au Brésil (Hoover,1992).

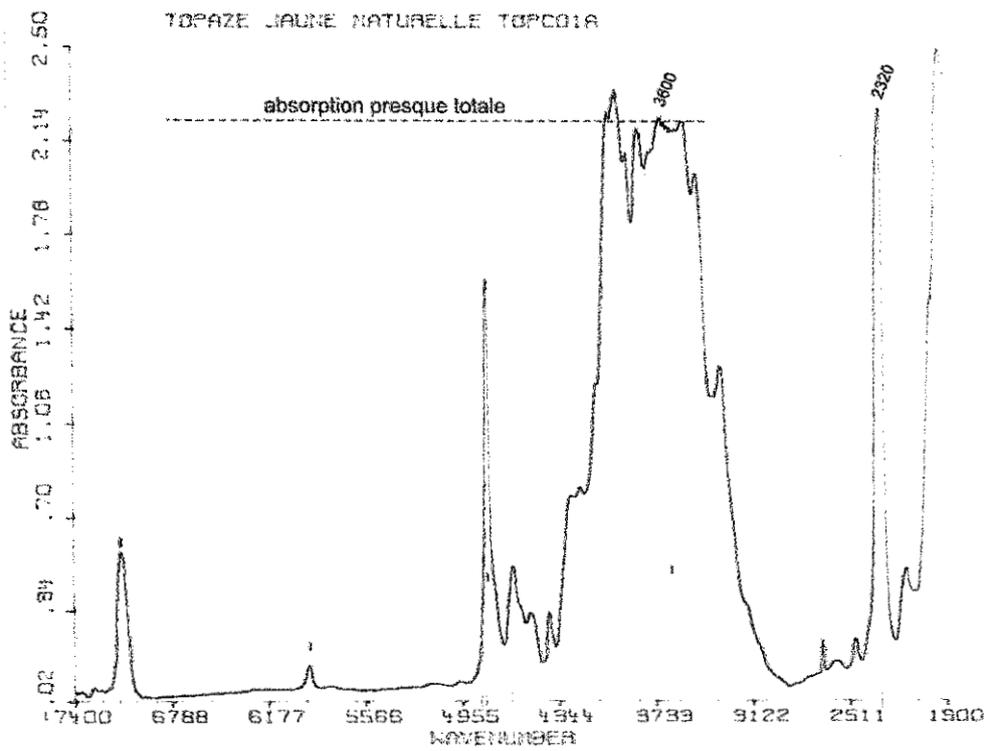


Fig. I.2 Spectre infrarouge de la topaze jaune (CC-01)

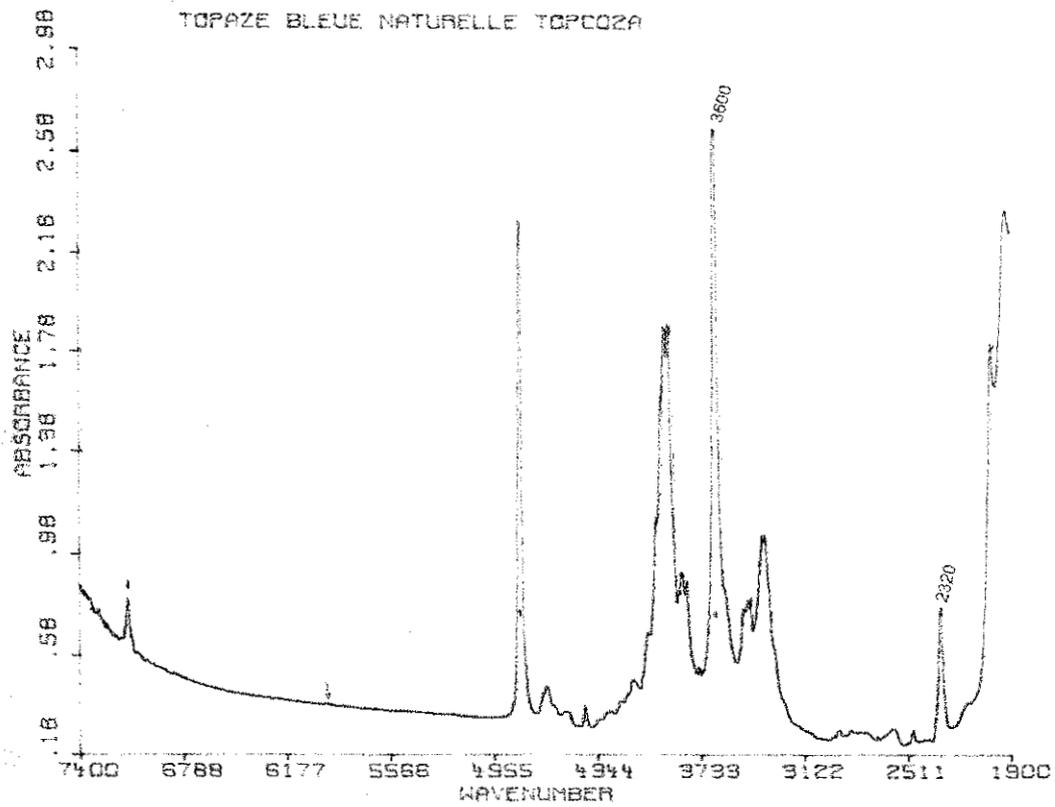


Fig. I.3 Spectre infrarouge de la topaze bleue (CC-02)

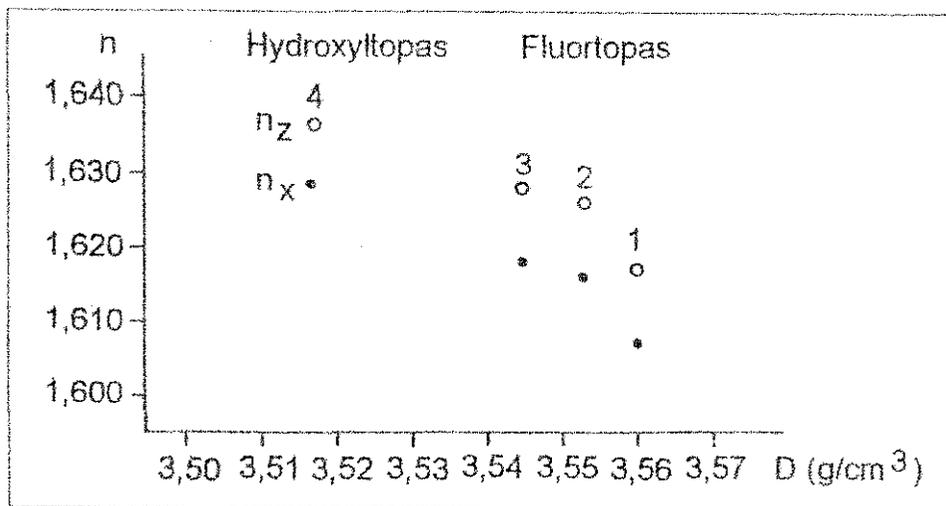


Fig I.4 Relation entre indice de réfraction et densité des topazes hydroxylées et fluorées (d'après G.Holzhey,1997).

| TOPAZE JAUNE | TOPAZE BLEUE |
|---|--|
| QUANTITE DE L'EAU BEAUCOUP | QUANTITE DE L'EAU PEU |
| QUANTITE DU DIOXYDE DE CARBONE BEAUCOUP | QUANTITE DU DIOXYDE DE CARBONE PEU |
| DES INCLUSIONS A DEUX PHASES LIQUIDES, PROBABLEMENT UNE SOLUTION SALINE ET DU DIOXYDE DE CARBONE LIQUIDE, ET UNE PHASE GAZEUSE (CO ₂). | PAS D'INCLUSIONS VISIBLES (30X) |
| INDICES DE REFRACTION | INDICES DE REFRACTION |
| N _x = 1.630 N _y = 1.633 N _z = 1.639 | N _x = 1.609 N _y = 1.613 N _z = 1.618 |
| DENSITE | DENSITE |
| d = 3.51 g/cm ³ | d = 3.56 g/cm ³ |
| ANGLE 2V | ANGLE 2V |
| 48° | 69° |

Tableau I. Comparaison entre la topaze jaune (CC01) et la topaze bleue (CC02).

II BERYL

STRUCTURE CRISTALLINE ET COMPOSITION CHIMIQUE

La structure du béryl est caractéristique d'un cyclosilicate ou silicate à tétraèdres SiO_4 , en anneaux. Le tétraèdre SiO_4 est un polyèdre structural formé par un atome de silicium, en position centrale, entouré par quatre oxygènes. Chaque anneau est constitué de six tétraèdres et contient ainsi six atomes de silicium et dix huit atomes d'oxygène; le rapport Si/O est égal à un tiers. Lorsque cette structure est projetée suivant un plan perpendiculaire au plan basal, les atomes d'aluminium et de béryllium forment alternativement les liaisons entre les couches parallèles d'anneaux Si_6O_{18} (voir figure II.1). Chaque Aluminium est coordonné avec un groupe de six oxygènes; quatre oxygènes, formant un tétraèdre distordu, entourent Be. Les anneaux Si_6O_{18} étant positionnés l'un au-dessus de l'autre, les interstices centraux s'alignent pour former des canaux parallèles à l'axe d'allongement c. La structure forme ainsi un réseau en nid d'abeille. Dans ceux-ci peuvent se loger un certain nombre d'ions étrangers comme des métaux alcalins, des radicaux hydroxyles, voire des atomes de gaz rares (Cassedanne,1977).

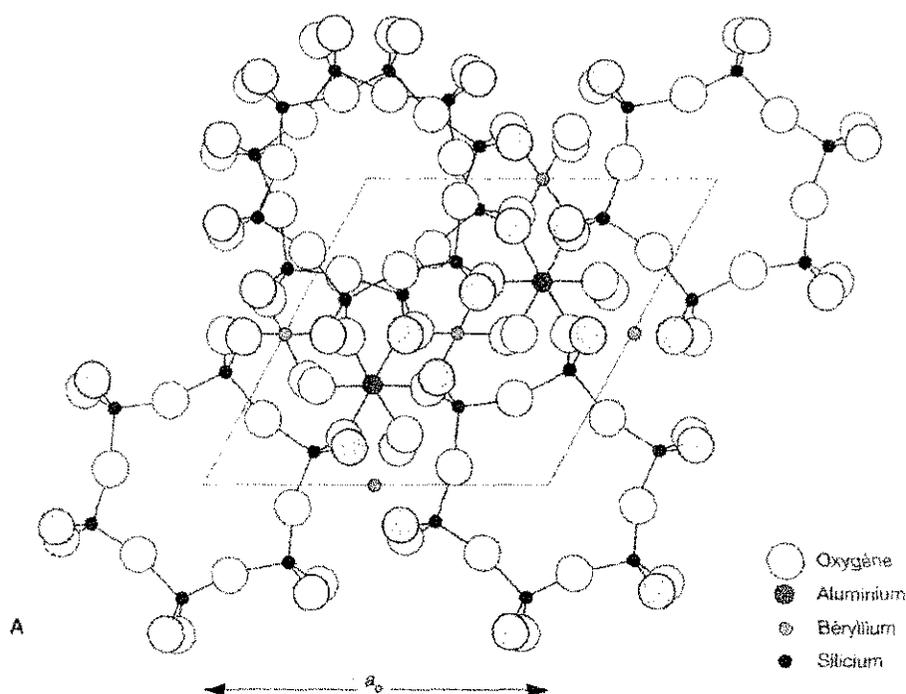
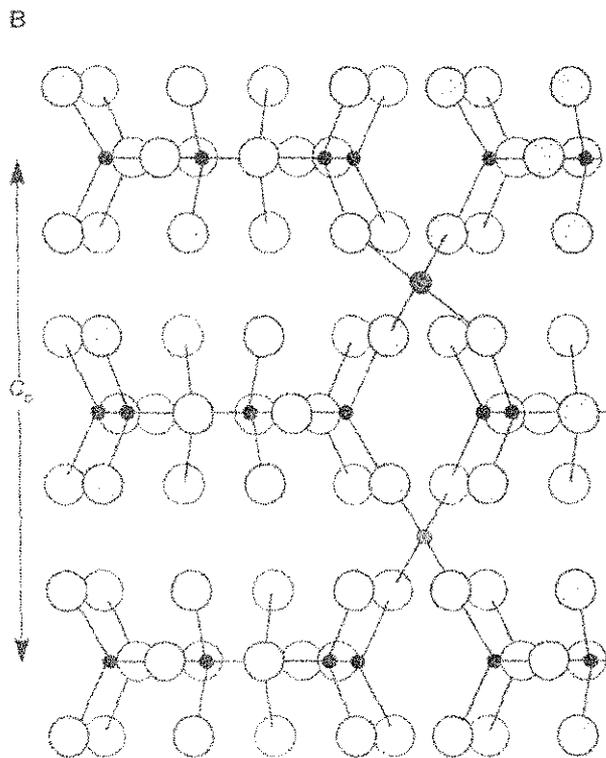


Fig II.1 Structure d'un béryl idéal montrant l'arrangement des différents ions de la maille. A: projection basale (d'après Strunz & Tennyson, dans Cassedanne 1977).



B: projection latérale (d'après Strunz & Tennyson, dans Cassedanne 1977).

Bien que les analyses chimiques de béryls aient été réalisées, des la fin du XVIII siècle, notamment par Vauquelin en 1797 (Cassedanne,1997) - lequel mit en évidence l'oxyde de béryllium- la formule chimique du béryl pur actuellement usitée, $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$, ne fut déterminée qu'en 1926 par Bragg & West. Néanmoins, dans la nature, les béryls contiennent toujours d'autres ions en substitution (éléments remplaçant des ions dans la structure du béryl, en raison de leur taille et leur charge électrique similaires) ou interstitiels (ions piégés dans les canaux) dont la présence modifie les dimensions de la maille cristalline (la nature et la quantité respective de ces éléments étrangers peuvent livrer des indications intéressantes sur la genèse et la nature de la roche mère de ces cyclosilicates). Suivant les auteurs, la composition chimique du béryl varie en masse , pour la silice (SiO_2) de 45.61% à 69.51% (la majorité des analyses se situe entre 64.30% et 66.40%), pour l'alumine (Al_2O_3), de 9.9% à 38.86% (la plupart entre 17.25 et 20.25%) et (BeO) entre 7.34 et 15.90% (Cassedanne,1997).

Bakakin & Belov (1962) ont considéré que l'eau était uniquement présente au niveau des anneaux de tétraèdres aux coordonnées (000) dans la maille élémentaire. Sugatini et al.(1966) déterminèrent, par résonance magnétique nucléaire, deux types "d'eau" dans la structure du béryl; le premier est représenté par les molécules d'eau situées dans les espaces de

4.5Å de diamètre des canaux parallèles à c , le second correspond aux ions hydroxyles OH^- remplaçant des oxygènes des anneaux tétraédriques. Peu après, Wood & Nassau (1967,1968), à partir de cinquante béryls naturels et de dix échantillons synthétiques, mirent en évidence des lignes d'absorption infrarouge résultant de la présence de deux types 'd'eau' et de dioxyde de carbone, tous localisés dans les canaux. Si les molécules d'eau de type I sont toujours seules représentées lorsqu'elles sont présentes, celles de type II sont toujours associées à des ions alcalins. Dans les sites de type I, les molécules H_2O ont leur axe dipolaire perpendiculaire à l'axe c ; dans les sites de type II, ces molécules subissent une rotation de 90° due à l'action du champ électrique des ions alcalins voisins; leur axe de symétrie est parallèle à l'axe c . (voir figures II.2 et II.3)

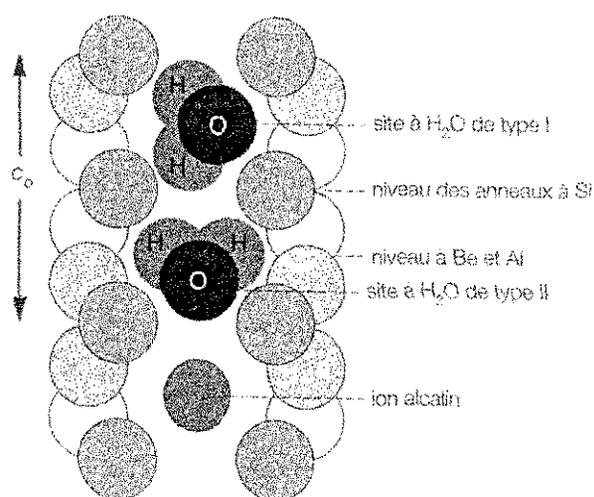


Fig II.2 Coupe partielle d'un canal de béryl (seuls les atomes d'oxygène sont représentés) montrant les deux types de sites pour les molécules d'eau (d'après Wood & Nassau,1968).

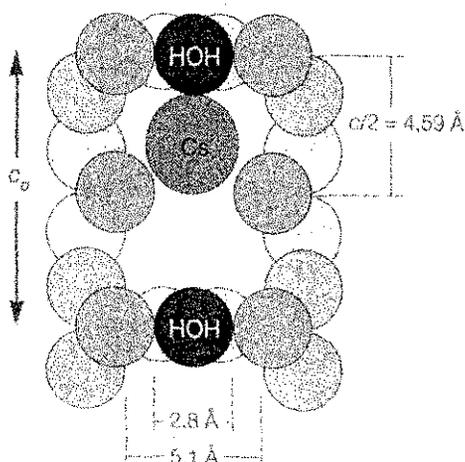


Fig II.3 Distribution caractéristique des ions Cs dans un canal de béryl (d'après Bakakin & Belov,1962).

Tout cristal de béryl possède apparemment des métaux alcalins ou alcalino-terreux, même en quantité infinitésimale et certaines variétés peuvent en contenir jusqu'à 5 à 7% en masse.

Dans les béryls, les éléments de transition sont représentés essentiellement par le fer (jusqu'à 1.50% pour FeO et moins de 1% ou absent pour Fe₂O₃), en quantité beaucoup moindre par le titane (moins de 0.05% de TiO₂), le manganèse (moins de 0.2% de MnO), le chrome (sous la forme Cr₂O₃; sa teneur, peut atteindre vraisemblablement 2%) et, sous forme de traces, le cobalt, le nickel et le cuivre (Cassedanne, 1997).

PROPRIETES PHYSIQUES

Densité: la densité de cette espèce minérale varie de 2.628 à 2.910; elle est comprise entre 2.628 et 2.730 pour l'aigue-marine, 2.670 et 2.780 pour l'émeraude, 2.800 à 2.910 pour les béryls alcalins (variétés rose et incolore). Les substitutions de Al et Si par Fe ou d'autres éléments lourds contribuent pour une faible part à l'augmentation de la densité des béryls.

Dureté: sur l'échelle de Mohs, la dureté du béryl est comprise entre 7.5 et 8.

Cassure et clivage: les surfaces de fracture sont généralement brillantes, lisses et conchoïdales. En raison de sa structure compacte, chez le béryl, le clivage parallèle au plan basal résulte généralement d'un glissement le long d'inclusions planes situées entre les anneaux de tétraèdres (béryls bruns du Brésil); ce type de clivage est difficile à distinguer et discontinu.

Trait: blanc

Réaction aux acides: aucun acide, à l'exception de l'acide fluorhydrique, n'est capable de dissoudre ce minéral; de plus, cet acide n'est actif que sur le cristal réduit en poudre (Cassedanne, 1997).

PROPRIETES OPTIQUES

A l'instar des propriétés physiques, les propriétés optiques des béryls sont principalement affectées par la teneur en métaux alcalins. Ainsi, une augmentation de cette teneur s'accompagne d'un accroissement des indices de réfraction et d'une légère diminution de la biréfringence.

Indices de réfraction: béryls naturels $N_p= 1.572$ $N_g=1.577$
béryls anhydres de synthèse $N_p= 1.557$ $N_g=1.560$

Biréfringence: 0.004-0.007 pour les aigues-marines
0.005-0.007 pour les émeraudes
0.007-0.008 pour les béryls roses et autres variétés alcalines

Dispersion: 0.009-0.013

Pléochroïsme: dans les béryls colorés, la lumière passant à travers le cristal est divisée en deux raies (ordinaire et extraordinaire) portant chacune sa propre teinte ou une nuance distincte de la même teinte.

Chatoyance et asterisme: pour le béryl, la chatoyance et l'astérisme sont rares. Ces deux propriétés optiques sont dues à la réflexion de la lumière sur des inclusions allongées extrêmement petites aboutissant à la formation d' "œil-de-chat" (chatoyance) lorsqu'elles sont parallèles à l'axe c ou de béryls étoilés (astérisme) lorsqu'elles sont entrecroisées (suivant trois directions formant des angles de 120°) perpendiculairement à l'axe c.

Couleur: la couleur des béryls est très variable. Les variétés chromatiques les plus courantes sont blanches à vert pâle ou jaunes et généralement opaques. Les pierres transparentes, utilisables par les gemmologues, sont dénommées aigues-marines lorsqu'elles sont bleu vert pâle, vert jaunâtre ou bleuté verdâtre; la variété émeraude possède une couleur verte vive. Les béryls gemmes ambrés ou jaune d'or sont dénommés héliodore et la variété rose, morganite.

Zonation: si de nombreux béryls ont une couleur uniforme certains spécimens sont zonés. Le type zoné le plus courant est représenté par des zones peu colorées ou transparentes et zones de couleur plus sombre (Cassedanne,1997).

MESURES REALISEES

L'objet de la série de mesures réalisées fut de découvrir la cause de la couleur brune dans le béryl zoné.

Le microscope électronique à balayage a été utilisé pour réaliser des analyses en vue de découvrir une éventuelle différence de composition chimique entre les zones brunes et incolores du béryl CC04.

Cette technique utilise un faisceau d'électrons qui pénètre un très faible épaisseur de matière, de l'ordre de quelques microns ou moins.

D'abord on peut monter les échantillons bruts ou taillés sur de cylindres en laiton et le collage se fait par une goutte de colle conductrice: la laque d'argent. Les échantillons isolants (en fait des très nombreux minéraux) doivent être recouverts d'un film de carbone ou d'un film métallique très mince (une fine couche d'or + palladium), obtenu par évaporation sous vide les rendant conducteurs et évitant les déformations de l'image sous l'effet de charges électrostatiques indésirables.

Quand dans une enceinte à vide, un faisceau d'électrons accélérés est focalisé sur un échantillon, plusieurs phénomènes se déclenchent (Fig II.4).

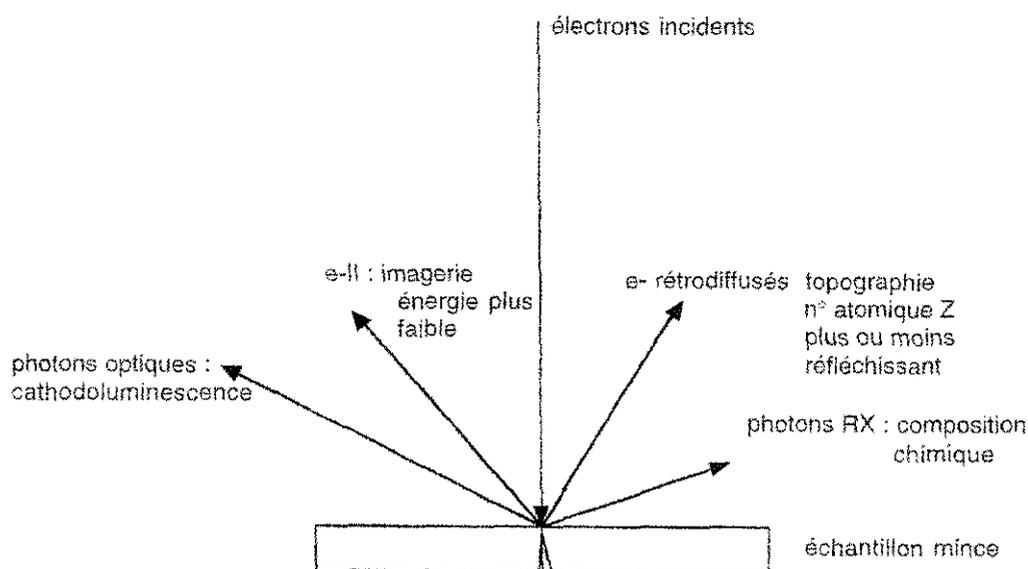


Fig II.4 Interactions entre matière et électrons

Le faisceau d'électrons incidents sur la matière cristalline sous vide poussé, va interagir avec la matière pour produire des électrons rétrodiffusés et secondaires. Des détecteurs récupèrent ces électrons a

travers un circuit de balayage; une image sur écran est reconstituée par un procédé analogue à celui utilisé en télévision (écran cathodique). L'observation de la surface de l'échantillon au microscope permet de contrôler le point d'impact du faisceau.

Les rayons X, extrêmement énergétiques qui proviennent de la pénétration des électrons dans les couches électroniques, des atomes de la matière et qui sont caractéristiques des éléments bombardés sont récupérés par un détecteur constitué d'un cristal de germanium, en forme d'un petit cube de 3 mm de côté refroidi en permanence à l'azote liquide et permet une recherche des composants chimiques majeurs et en impuretés de l'échantillon que l'ordinateur retraduit sous forme de diagramme.

Les résultats obtenus sont identiques par les deux zones comme montrent les spectres. (Fig II.5 et II.6).

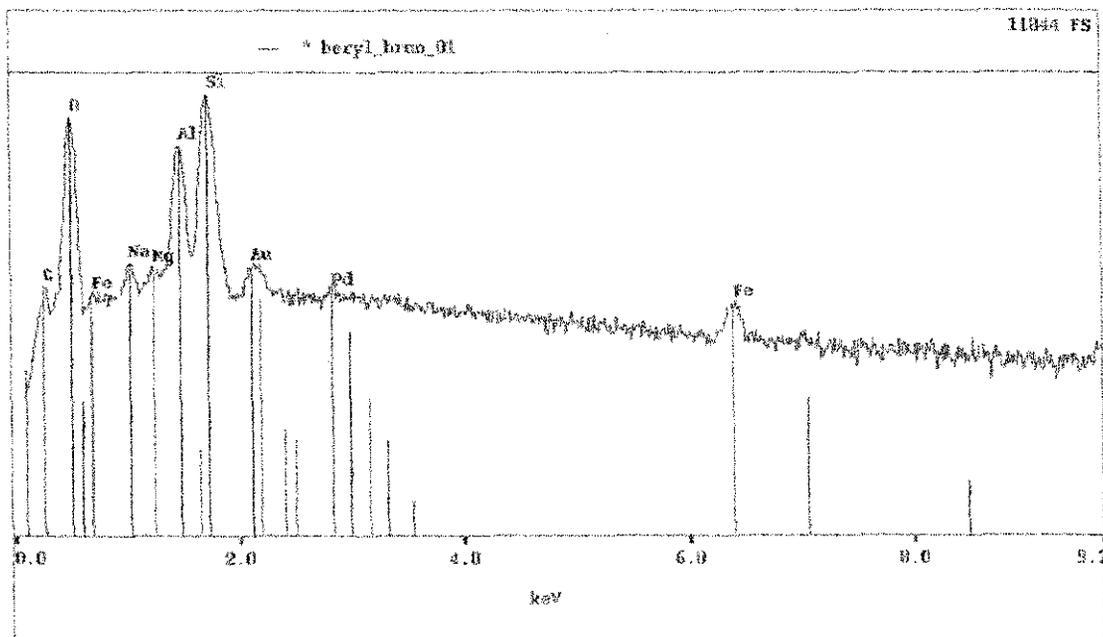
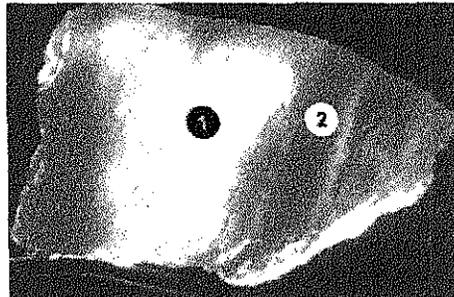


Fig II.5 Spectre MEB montrant les éléments chimiques majeurs du béryl brun CC04 (zone incolore, position 1)

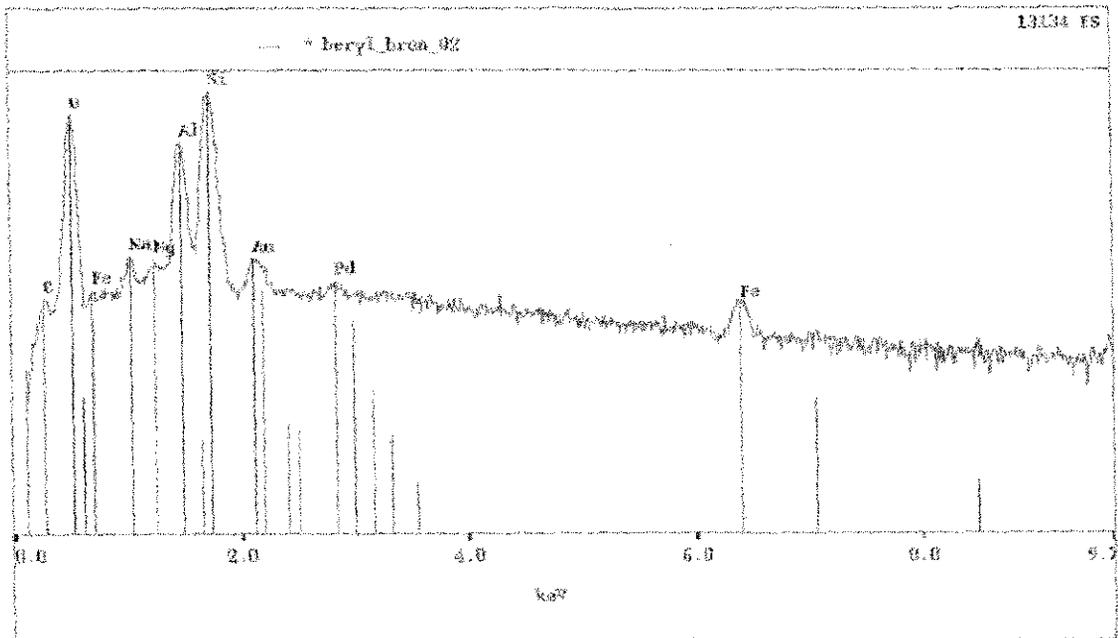


Fig II.6 Spectre MEB montrant les éléments chimiques majeurs du beryl brun CC04 (zone brune, position 2)

Une autre tentative d'établir une différence entre les zones brunes et incolores a été faite en utilisant la Microsonde Raman .

Le physicien C.V.Raman a découvert en 1928, grâce à ses remarquables qualités d'expérimentateur, qu'une infime partie de la lumière diffusée par un matériau éclairé par une lumière monochromatique visible ou non, était de fréquence différente de la lumière incidente.

Cette découverte, restée longtemps une curiosité de laboratoire est à la base de la technique de spectrométrie Raman.

La lumière diffusée de fréquence différente de la source excitatrice peut être analysée par des mécanismes optiques. Elle est séparée en ses différentes longueurs d'onde composantes, représentées par des pics proportionnels à leur intensité sous forme de spectre.

Lorsqu'une molécule est dans un état vibratoire stationnaire, elle peut, à partir d'un photon incident acquérir une certaine quantité d'énergie et passer dans un état transitoire excité et, tendra à retourner à des niveaux d'énergie correspondant à des états non excités, plus stables.

Elle reviendra à son niveau d'origine en émettant un photon de même énergie que le photon incident (diffusion Rayleigh), ou à un niveau supérieur à son niveau origine avec une émission de lumière de fréquence

inférieure à la lumière incidente (diffusion Raman Stokes), ou, enfin à un niveau inférieur à celui d'origine avec une émission de lumière de fréquence supérieure à celle du photon incident (diffusion Raman anti-stokes).

Les transitions Stokes, plus probables donc plus intenses, sont utilisées pour la spectrométrie Raman.

La différence, exprimée en cm^{-1} entre la fréquence de l'excitatrice et la fréquence d'une raie Raman sera traduite conventionnellement en "nombre d'onde" et servira à l'établissement du spectre.

Les longueurs d'onde mesurées ne correspondent pas à une molécule particulière mais à la réaction d'une partie de la structure du cristal composée de plusieurs atomes, très proche mais différente d'une molécule libre.

L'orientation de l'échantillon peut avoir une influence sensible sur l'intensité des pics sans avoir d'effet sur leur position en nombre d'onde.

Le nombre d'onde peut varier en revanche suite à un échange d'atome dans un site qui provoquera de légers changements dans les distances et les angles de liaison de la structure cristalline (charge et/ou rayon atomique différent de ceux de l'élément remplacé).

Cette technique opératoire est non destructive ce qui lui confère un grand intérêt notamment en gemmologie (Pinet et al.,1992).

Les spectres ont été réalisés sur spectromètre Brucker RFS 100 à Transformée de Fourier, selon les paramètres suivant:

Longueur d'onde: 1064 nm

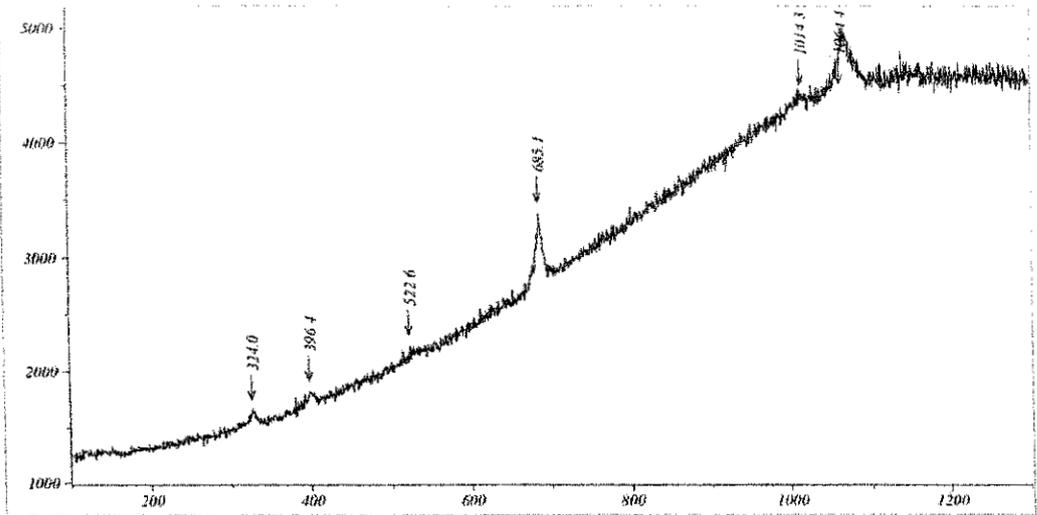
Nombre de scans: 100

Puissance laser: 350 mW

Résolution: $\pm 4.0 \text{ cm}^{-1}$

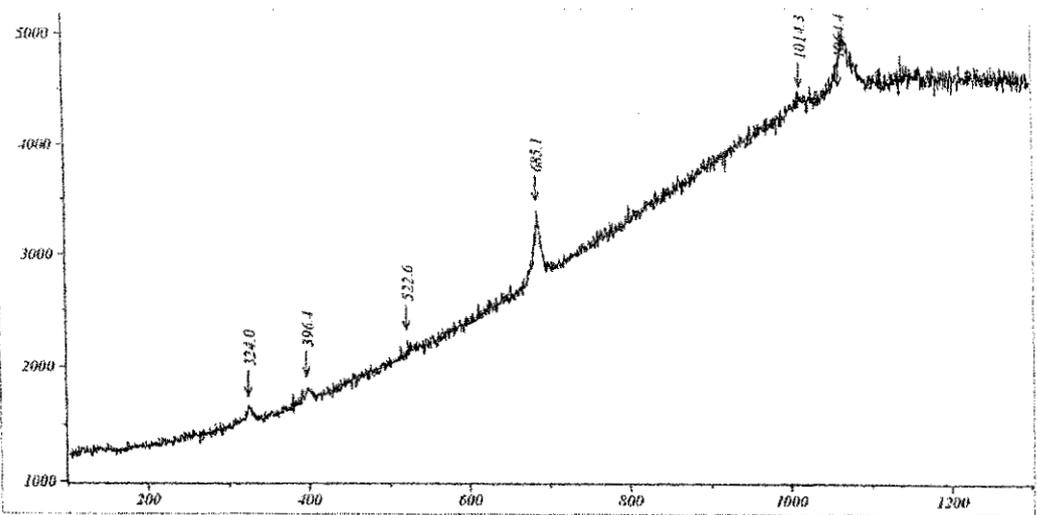
Plage d'affichage: de 150 à 1250 cm^{-1}

La majorité des spectres a été obtenue avec bruit de fond et ils sont caractéristiques du béryl (Fig II.7 et II.8). Donc, il n'ya pas de signal corrélé à l'origine de la couleur, comme c'est parfois le cas (le lapis-lazuli, par exemple).



| | | | | | |
|----------|-------------------|-----------------|---------------|----------------|-------|
| File | : 8ch1 | Filter | : --- | Accumulation | : 2 |
| Operator | : manu | Power | : 350 mW | Slit | : 275 |
| Date | : 8-06-2004 11:04 | Remark | : triple 1800 | Spectral width | : |
| Sample | : CC04 brune | Excitation line | : 514.53 | Hole | : 275 |
| Detector | : JY | Spectrograph | : 426.99 | Objective | : x50 |
| Grating | : 1800 | Time | : 15 | | |

Fig II.7 Spectre Raman du béryl (zone brune)



| | | | | | |
|----------|-------------------|-----------------|---------------|----------------|-------|
| File | : 8ch1 | Filter | : --- | Accumulation | : 2 |
| Operator | : manu | Power | : 350 mW | Slit | : 275 |
| Date | : 8-06-2004 10:53 | Remark | : triple 1800 | Spectral width | : |
| Sample | : CC04 incolore | Excitation line | : 514.53 | Hole | : 275 |
| Detector | : JY | Spectrograph | : 426.99 | Objective | : x50 |
| Grating | : 1800 | Time | : 15 | | |

Fig II.8 Spectre Raman du béryl (zone incolore)

La spectrométrie ultraviolet - visible - proche infrarouge est une technique qui nous donne des informations sur l'absorption de la lumière par les gemmes. Les pics dans un spectre UV - VIS - PIR d'une gemme sont liés le plus souvent aux éléments de transitions, soit en composants soit en impuretés ou aux centres colorés présents dans la pierre. Donc l'intérêt de la spectrométrie UV - VIS - PIR est d'obtenir des détails de la lumière absorbée et de comprendre les différentes causes de la couleur dans les gemmes.

Le spectromètre d'absorption divise le faisceau lumineux incident en deux faisceaux égaux. L'un servant d'étalon (I_0), l'autre traversant l'échantillon (I). L'intensité du faisceau étalon est comparé à celle du faisceau mesurée à la sortie de l'échantillon. La courbe, absorbance $\log_{10}(I_0/I)$ en fonction de la longueur d'onde, nous donne le spectre d'absorption.

Les mesures d'absorbance dans les zones brune et incolore ont été réalisées en transmission sur un spectromètre UV-VIS-UNICAM UV4 associé à un logiciel Vision V3.40 (domaine spectral: 190nm-900nm).

Les conditions instrumentales suivantes se sont avérées les meilleures (Fig II.9).

Vitesse: 10nm/min

Résolution: 1.0nm

Fente: 1.0nm

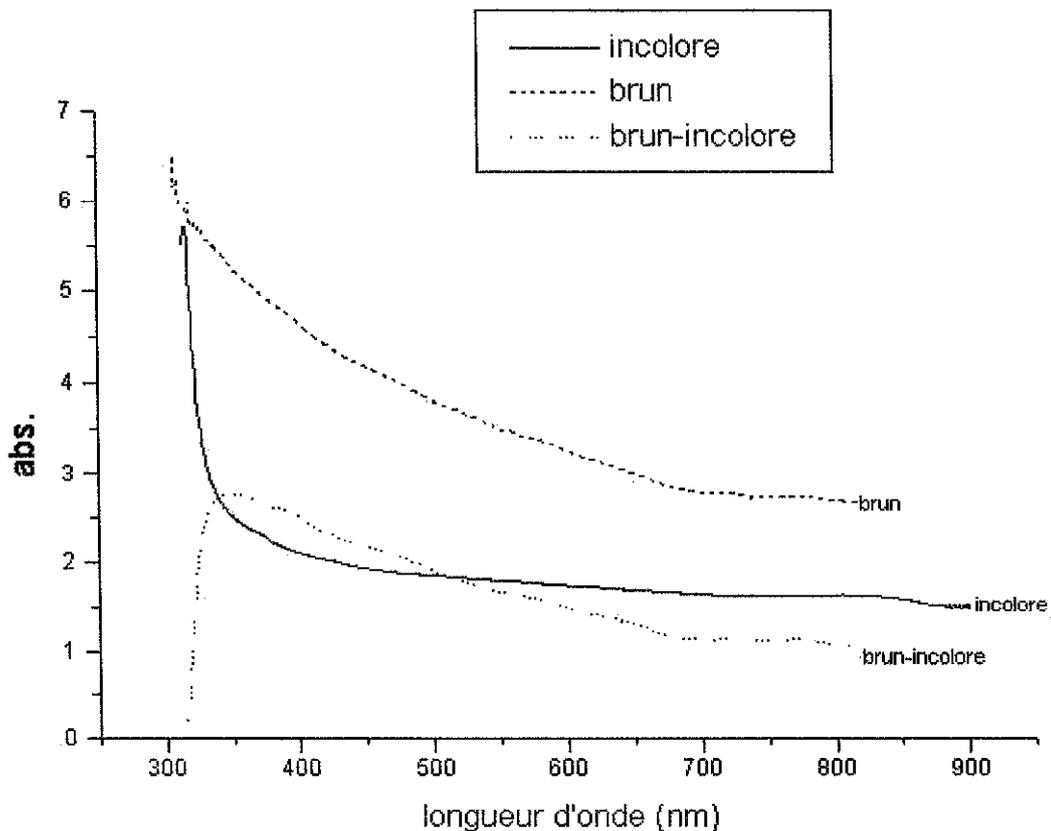


Fig II.9 Spectres d'absorption UV-VIS-PIR du beryl brun
 absorption de la partie brune = " brun "
 absorption de la partie incolore = " incolore "
 différence entre l'absorptions des partes brunes et des partes
 incolores = " brun - incolore "

Le spectre (brun - incolore) représente l'absorption mesurée dans la partie brune moins l'absorption mesurée dans la partie incolore ; elle représente donc l'absorption spécifique à la couleur brune.

La partie gauche rapidement descendante est un "artefact" dû à la superposition médiocre des spectres lorsque l'absorption augmente rapidement. Seule la partie de la courbe entre 350 et 800 nm est significative. Elle représente une bande large, assez intense, d'un minéral qui présente un pléochroïsme fort (marron-noir), ceci correspond bien aux caractères d'une bande de transfert de charge. L'hypothèse est que la cause de la couleur soit transfert de charge Fe-Ti. En effet, le transfert de charge Fe-Ti donne typiquement une couleur brune, due à une absorption croissant régulièrement de l'IR vers l'UV (Ex : mica noir, grenats, andalousite, etc...Fritsch & Rossman, 1988)

Nous savons que l'échantillon contient du fer (voir MEB) il reste à prouver l'existence du titane dans la partie brune ou la prépondérance.

(Bambauer et al.,1969), qui vont alors nous permettre de différencier les cas.

P.Zecchini et M.Smaali (1999) ont proposé les critères exposés plus loin permettant de déterminer l'origine naturelle ou synthétique des quartz. Il faut toutefois noter que les spectres d'une même variété, par exemple améthyste, peuvent différer d'un échantillon à l'autre. Ces différences s'expliquent par des effets d'orientations du faisceau par rapport à l'échantillon, et probablement par de légères variations dans la composition chimique des échantillons étudiés (teneurs en eau, en alcalins et en fer).

Les renseignements suivants proviennent de Zecchini et Smaali (1999):

LE QUARTZ HYALIN (CRISTAL DE ROCHE),INCOLORE.

Les spectres d'absorption infrarouge obtenus pour les quartz hyalins naturels sont donnés sur les figures III.1 et III.2 . Bien que l'allure des ces spectres puisse être très différente d'une pierre à une autre, entre 3700 et 3100 cm^{-1} , les absorptions à 3379, 3482 et à 3595 cm^{-1} seront considérées comme caractéristiques du quartz hyalin naturel. Elles sont généralement présentes sur tous les spectres. Sur les spectres de quartz hyalins de synthèse figure III.3 ,aucune de ces absorptions n'est généralement observée. Toutefois, l'absorption à 3379 cm^{-1} peut apparaître à température ordinaire dans le spectre d'un quartz de synthèse traité par électromigration à l'air, figure III.4 . L'absence des absorptions à 3482 et 3595 cm^{-1} et la présence de l'absorption à 3584 cm^{-1} doivent être considérées comme caractérisant les quartz hyalins de synthèse; cette dernière absorption n'est pas observée à 25°C dans les spectres des quartz hyalins naturels. Il faut toutefois remarquer que, pour les quartz naturels ou synthétiques, les intensités relatives des bandes d'absorption peuvent être très différentes. Ces variations d'intensité n'influent pas sur la position des absorptions qui constituent les critères caractérisant l'origine du matériau incolore.

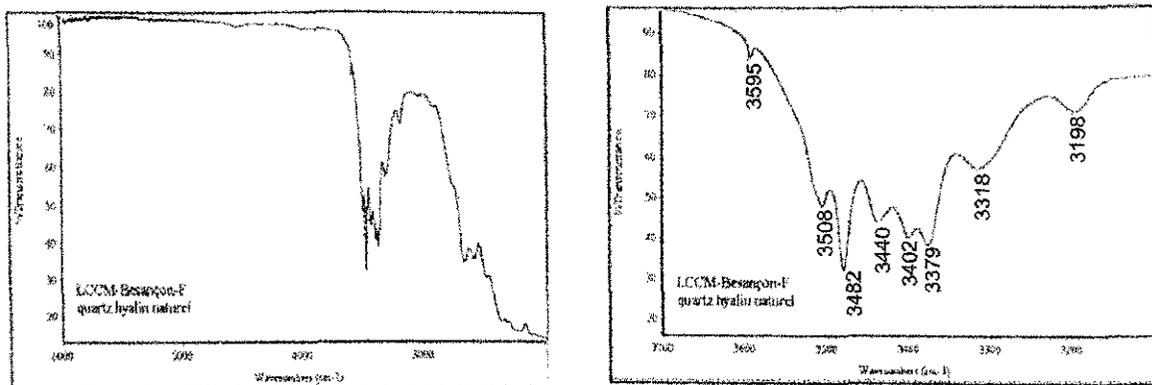


Fig III.1 quartz hyalin. Les absorptions à 3595, 3482 et 3378 cm^{-1} sont caractéristiques de son origine naturelle (d'après Zecchini & Smaali,1999).

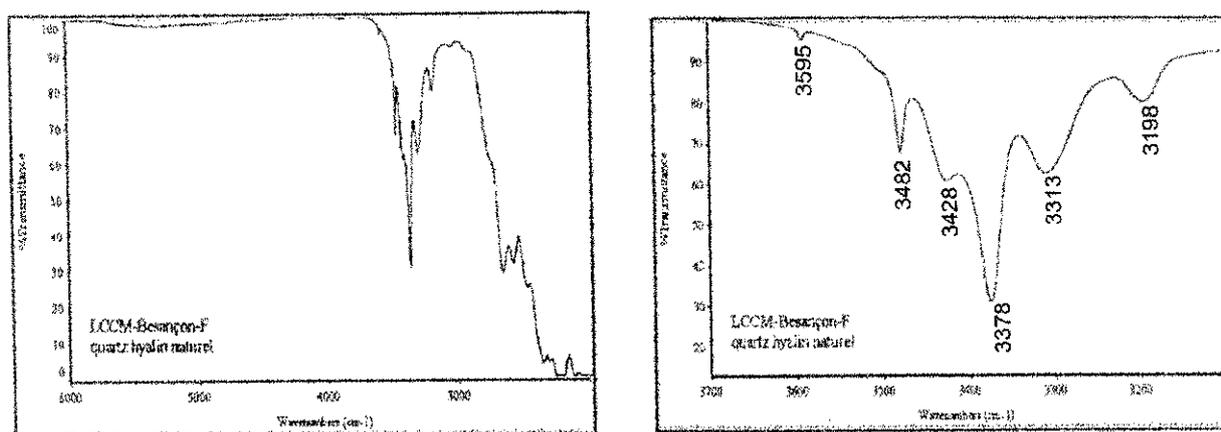


Fig III.2 quartz hyalin naturel. Bien que le tracé de ce spectre soit très différent du précédent, les mêmes absorptions peuvent être observées (d'après Zecchini & Smaali, 1999).

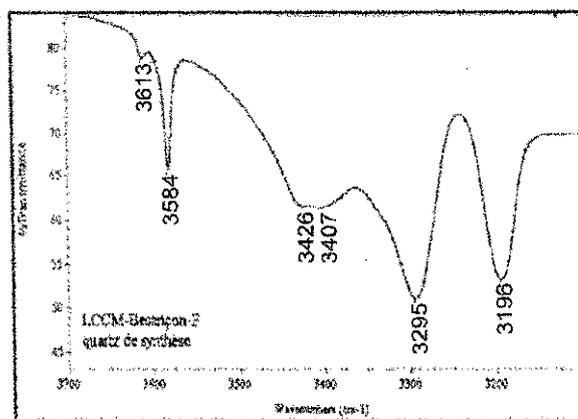


Fig III.3 quartz hyalin de synthèse. L'absorption à 3584 cm^{-1} est le critère principal d'identification de son origine artificielle (d'après Zecchini & Smaali, 1999).

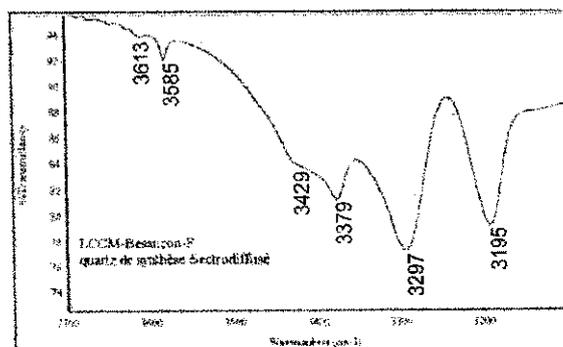


Fig III.4 quartz de synthèse traité par électromigration à l'air L'absorption à 3378 cm^{-1} est observée, mais l'absence des absorptions à 3595 et 3482 cm^{-1} indique son origine artificielle (d'après Zecchini & Smaali, 1999).

LE QUARTZ JAUNES OU CITRINES.

Les spectres d'absorption ou transmission IR des quartz jaunes naturels peuvent être très différents suivant les échantillons observés. Certains sont équivalents à ceux de quartz hyalins, figure III.5 . Alors les absorptions à 3595, 3482 et 3378 cm^{-1} sont visibles. Les modifications importantes de l'intensité des absorptions et l'apparition d'absorptions plus ou moins bien marquées à 3584, 3595 et 3613 cm^{-1} caractérisent certaines citrines, fig III.6. Pour la citrine dont le spectre correspond à la figure III.7 , l'absorption du faisceau est importante entre 3600 et 3200 cm^{-1} et une bande très faible à 3594 cm^{-1} est décelable; sur ce spectre de très légères fluctuations de la courbe permettent de révéler les absorptions à 3584 et 3612 cm^{-1} observées sur la figure III.8 . L'absorption du faisceau peut être totale dès 3600 cm^{-1} , figure III.9 ; dans ce cas, une reprise très nette de la transmission est notée dès 3000 cm^{-1} pour la gemme. L'absorption large et intense vers 5200 cm^{-1} indique la présence d'eau moléculaire en quantité importante, ce qui justifie l'absorption totale entre 3600 cm^{-1} et 3000 cm^{-1} .

Les citrines de synthèse se différencient des pierres naturelles par une absorption totale du faisceau infrarouge à 3600 cm^{-1} sans aucune reprise de transmission au dessous de 3000 cm^{-1} , figure III.10. La présence d'eau moléculaire, en quantité plus faible, est également observée vers 5200 cm^{-1} .

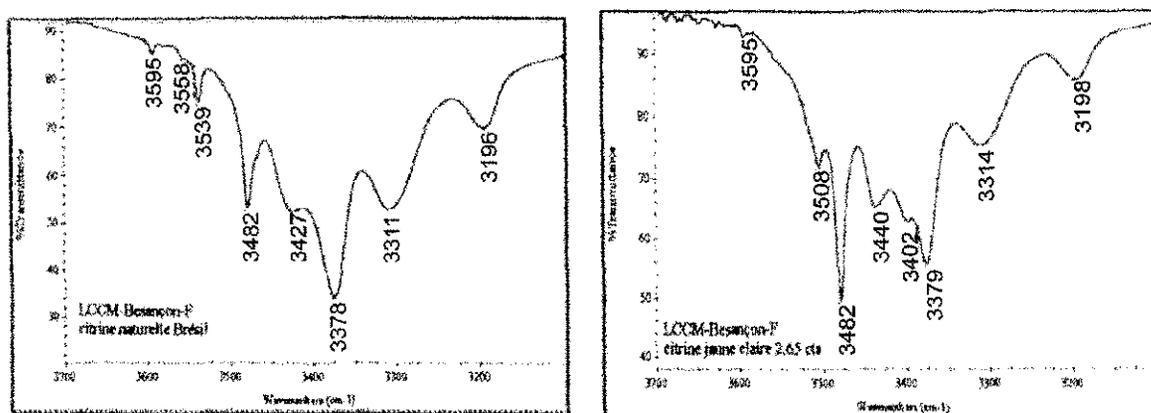


Fig III.5 Citrines naturelles. Les spectres infrarouge sont semblables à ceux mesurés pour les quartz hyalins. Les absorptions à 3595, 3482 et 3378 cm^{-1} sont observées (d'après Zecchini & Smaali, 1999).

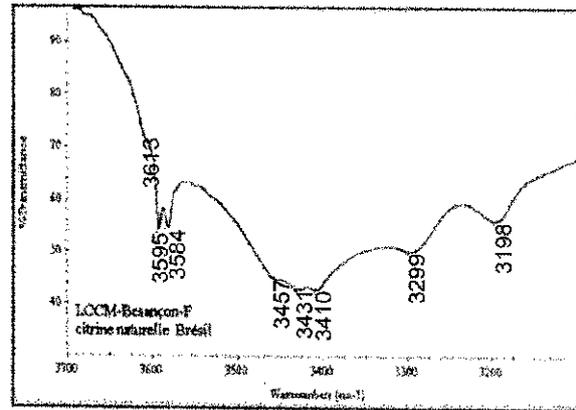
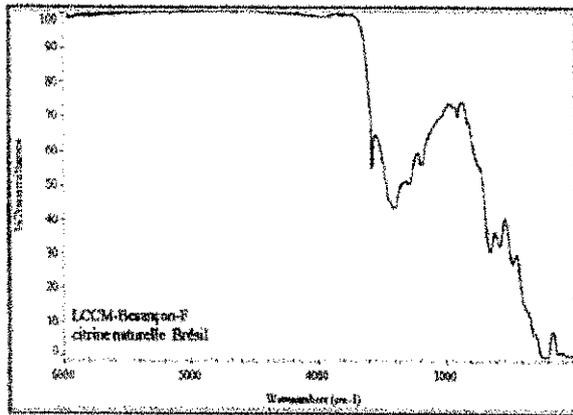


Fig III.6 Citrine naturelle. Une modification importante de l'intensité des absorptions est observée. Des absorptions sont mesurées à 3613, 3595 et 3584 cm^{-1} . L'absorption à 3482 cm^{-1} est absente (d'après Zecchini & Smaali, 1999).

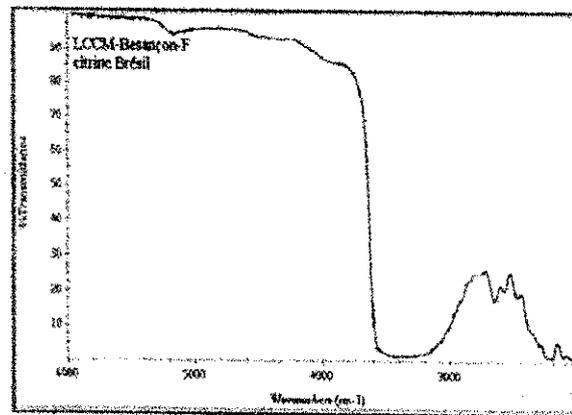


Fig III.7 Citrine naturelle. L'absorption est importante vers 3600 cm^{-1} (d'après Zecchini & Smaali, 1999).

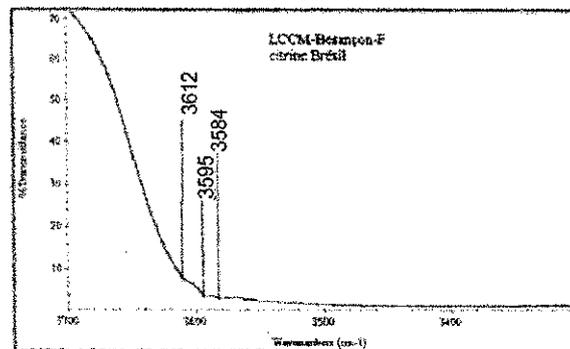


Fig III.8 Toutefois, il est encore possible de retrouver les absorptions à 3613, 3595 et 3584 cm^{-1} (d'après Zecchini & Smaali, 1999).

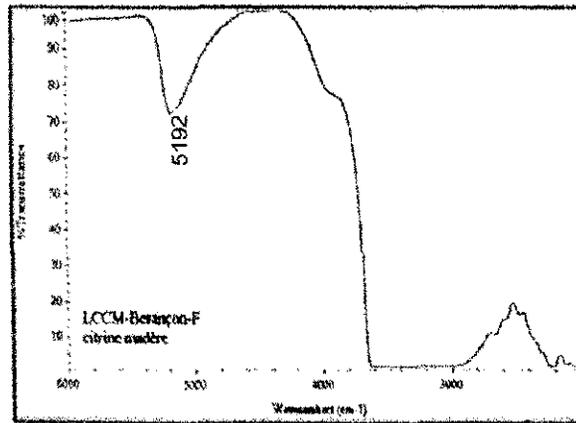


Fig III.9 Citrine naturelle. L'absorption est totale entre 3600 et 3200 cm^{-1} , due à la teneur en eau indiquée par l'absorption vers 5200 cm^{-1} . Une reprise importante de la transmission est observée en dessous de 3000 cm^{-1} (d'après Zecchini & Smaali, 1999).

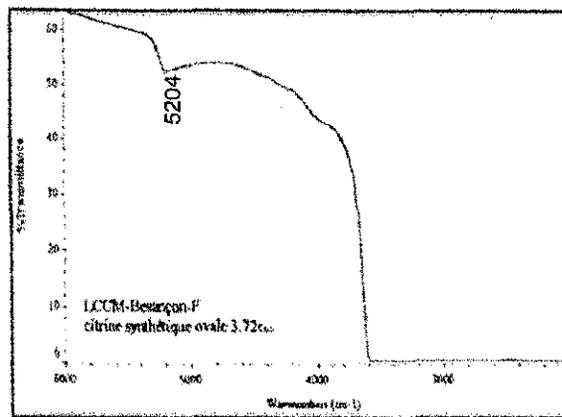


Fig III.10 Citrine de synthèse. L'absorption du faisceau est totale des 3600 cm^{-1} et sans reprise de la transmission. La teneur en eau est ici plus faible (d'après Zecchini & Smaali, 1999).

LES QUARTZ VIOLETS OU AMETHYSTES

Les spectres de transmission IR des améthystes peuvent être totalement différents d'une pierre à une autre. L'intensité de la coloration de la pierre est sans influence sur l'absorption du faisceau infrarouge. Seule la teneur en eau justifie la transmission observée: une pierre très sombre pourra permettre une bonne transmission, alors qu'une pierre violette très pâle absorbera beaucoup. Les améthystes naturelles sont identifiées par la présence simultanée de trois absorptions situées à 3585, 3595 et 3611 cm^{-1} , figure III.11. Les intensités relatives de ces trois absorptions varient, figures III.12, III.13, III.14 et III.15.

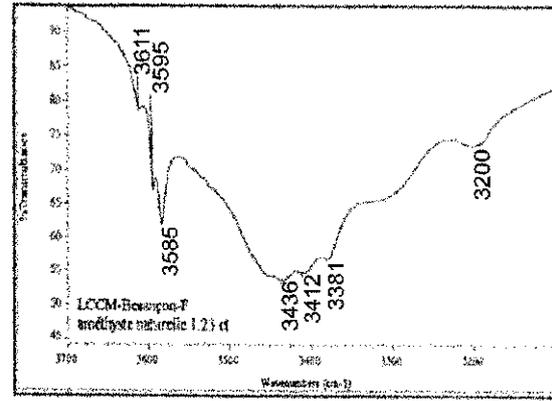
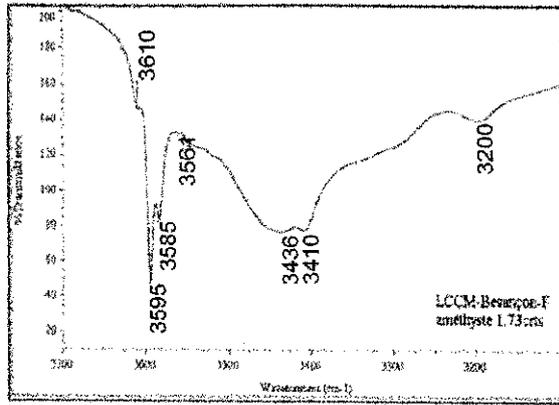


Fig III.11 Les améthystes naturelles sont identifiées par la présence de 3 absorptions: à 3585, 3595 et vers 3611 cm^{-1} (d'après Zecchini & Smaali,1999).

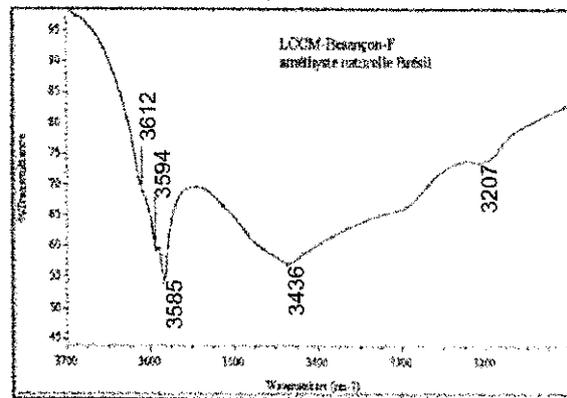
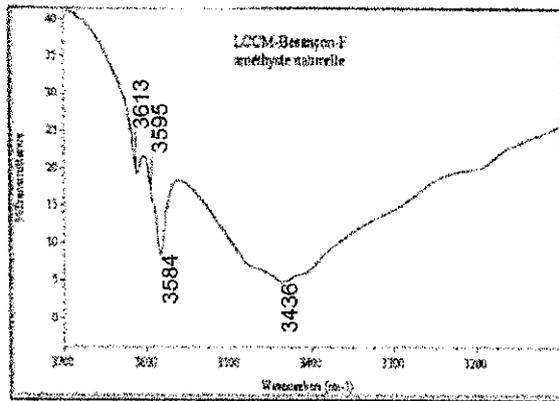


Fig III.12 Les intensités des absorptions caractéristiques peuvent être très différentes d'une pierre à une autre (d'après Zecchini & Smaali,1999).

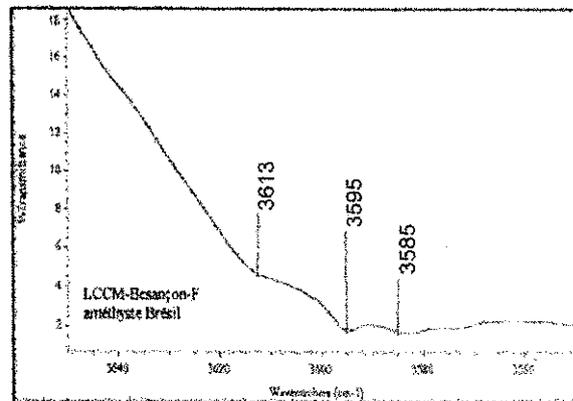
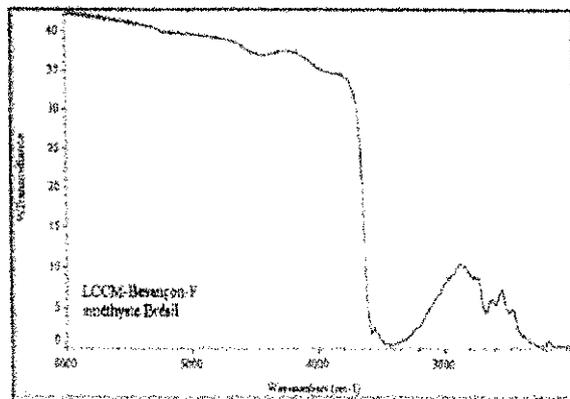


Fig III.13 Pour observer les absorptions caractéristiques, une forte expansion d'échelle est parfois nécessaire (d'après Zecchini & Smaali,1999).

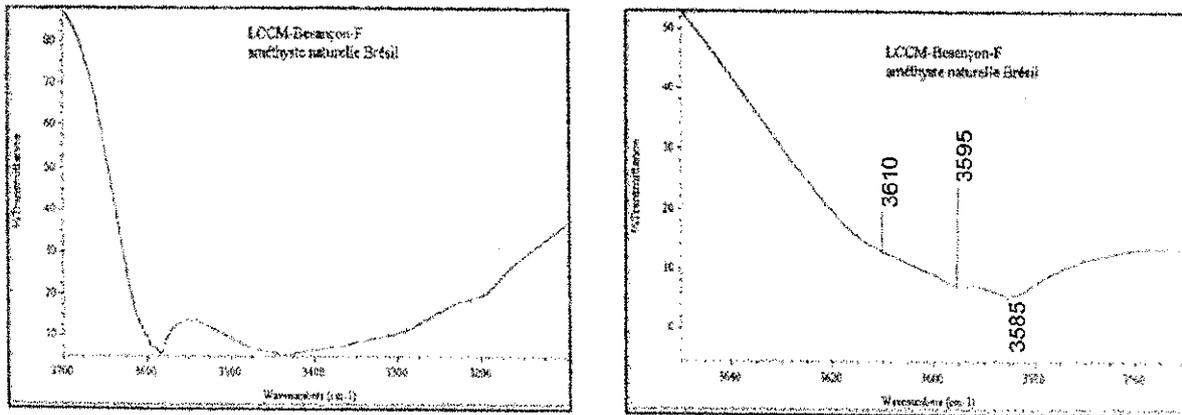


Fig III.14 L'épaulement à 3595 cm^{-1} confirme l'origine naturelle de cette pierre (d'après Zecchini & Smaali, 1999).

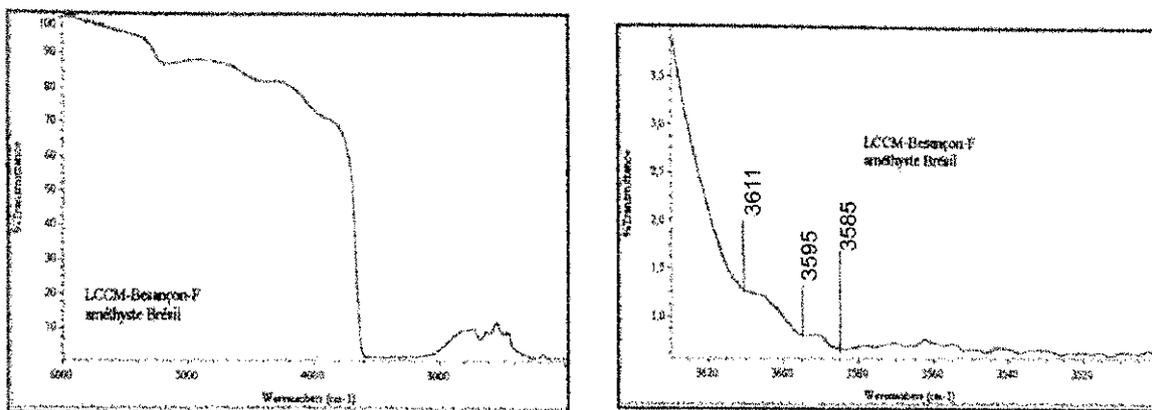


Fig III.15 Le spectre de cette améthyste est apparemment équivalent à celui d'une citrine. Toutefois une forte expansion d'échelle indique la présence des 3 absorptions caractéristiques de l'améthyste (d'après Zecchini & Smaali, 1999).

Si pour certaines améthystes de synthèse, les absorptions à 3584 et 3612 cm^{-1} peuvent être identifiées aux absorptions à 3584 et à 3611 cm^{-1} des pierres naturelles, dans aucune des pierres de synthèse étudiée, l'absorption à 3595 cm^{-1} n'a été observée. De nombreuses autres absorptions peuvent être apparaître dans le spectre d'une améthyste de synthèse: elles sont dues au procédé de synthèse utilisé, figure III.16 et III.17 . Plus particulièrement, l'absorption à 3542 cm^{-1} indiquant l'utilisation de solutions fortement alcalines permet à elle seule, de confirmer l'origine synthétique.

Les spectres représentés sur les figures III.18 et III.19 montrent bien l'intérêt d'une exploitation maximale de l'échelle pour éviter toute confusion de synthèses récentes avec les pierres naturelles. L'absorption à 3595 cm^{-1} n'est jamais observée dans le spectre d'une pierre de synthèse.

La figure III.20 montre les similitudes et les différences entre une pierre de synthèse et une gemme dans le domaine spectral réduit entre 3650 et 3500 cm^{-1} . Le spectre de la variété naturelle indique l'absorption à 3595 cm^{-1} , celui de la variété synthétique, l'absorption à 3542 cm^{-1} .

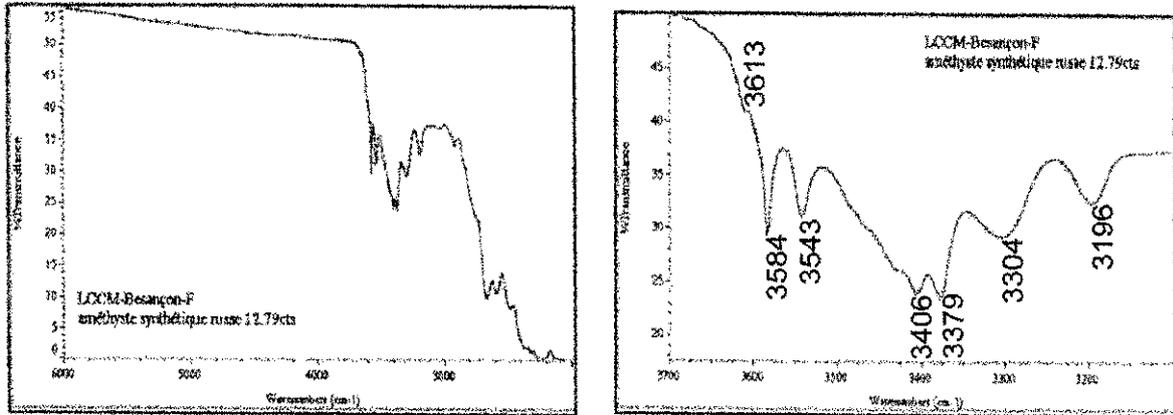


Fig III.16 Améthyste de synthèse. Plusieurs absorptions "anormales" sont notées dont une à 3543 cm^{-1} liée à la solution alcaline utilisée pour cette croissance hydrothermale (d'après Zecchini & Smaali, 1999).

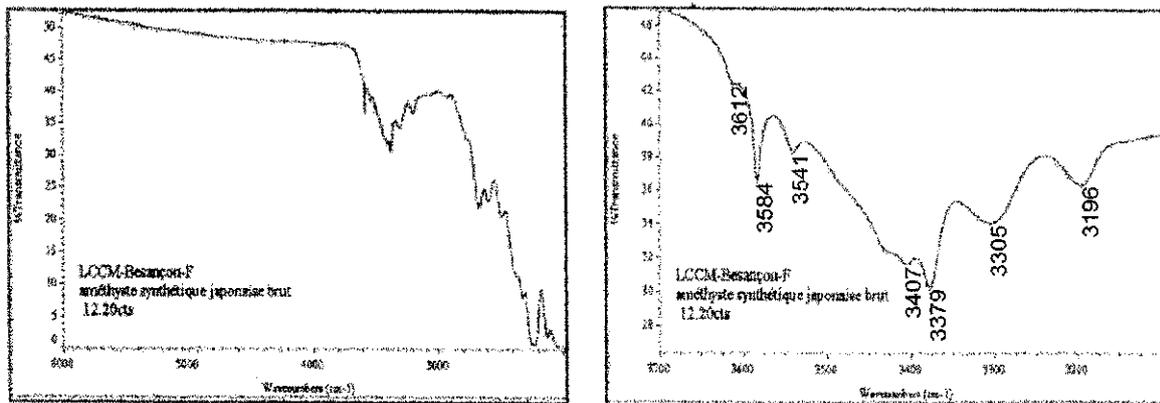


Fig III.17 Améthyste de synthèse. Les mêmes observations qu'en III.16 peuvent être faites. L'intensité des absorptions mesurées sont différentes (d'après Zecchini & Smaali, 1999).

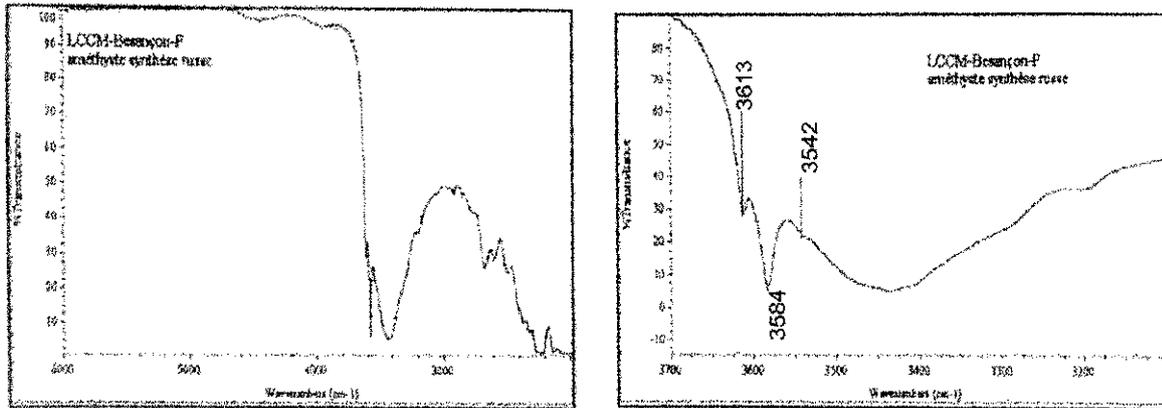


Fig III.18 L'absence de l'absorption à 3595 cm^{-1} et la présence de celle à 3542 cm^{-1} permettent de confirmer cette pierre de synthèse russe récente d'après Zecchini & Smaali,1999).

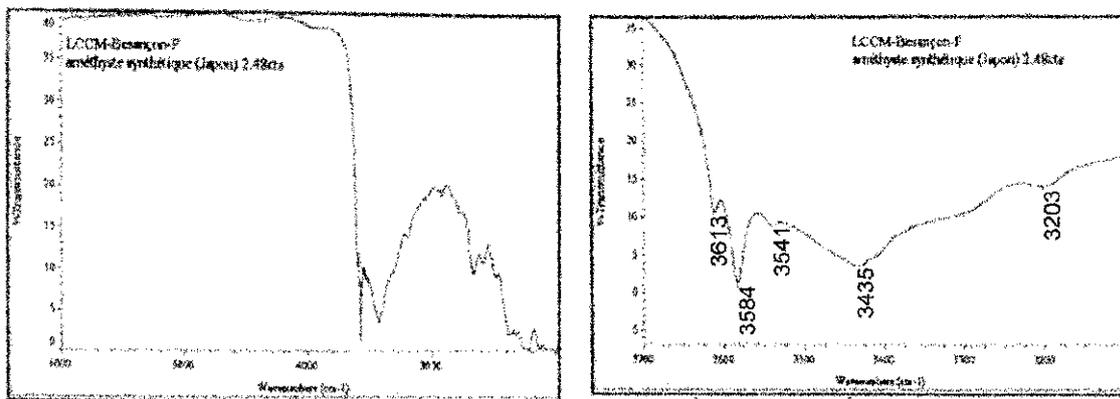


Fig III.19 Dans cette synthèse japonaise, les mêmes observations qu'en III.18 peuvent être faites (d'après Zecchini & Smaali,1999).

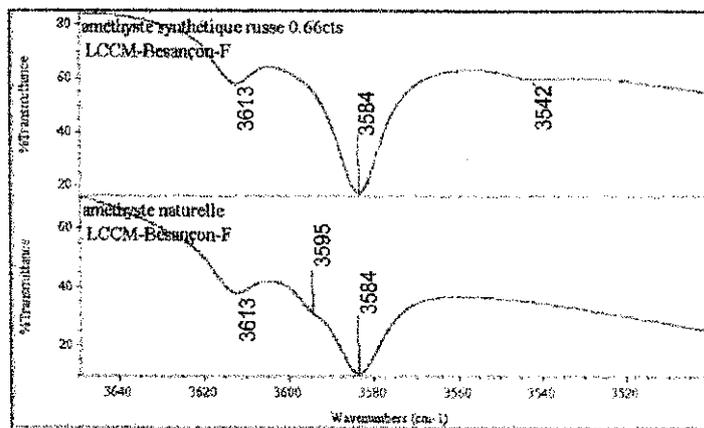


Fig III.20 Comparaison des absorptions permettant de différencier les gemmes des pierres de synthèse (d'après Zecchini & Smaali,1999).

MESURES REALISEES

Pour effectuer l'ensemble des spectres nécessaires à cette étude, nous avons employé un spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier Nicolet 20SXC. Le domaine d'étude est compris entre 2000 et 4000 cm^{-1} , en transmission, avec une résolution de $\pm 4\text{cm}^{-1}$, les échantillons ayant une épaisseur d'environ 3mm. Les résultats sont présentés successivement pour chacune des variétés de quartz étudiées.

L'améthyste (CC07) montre le triplet caractéristique des variétés naturelles à 3585, 3595 et 3612 cm^{-1} (Fig III.21).

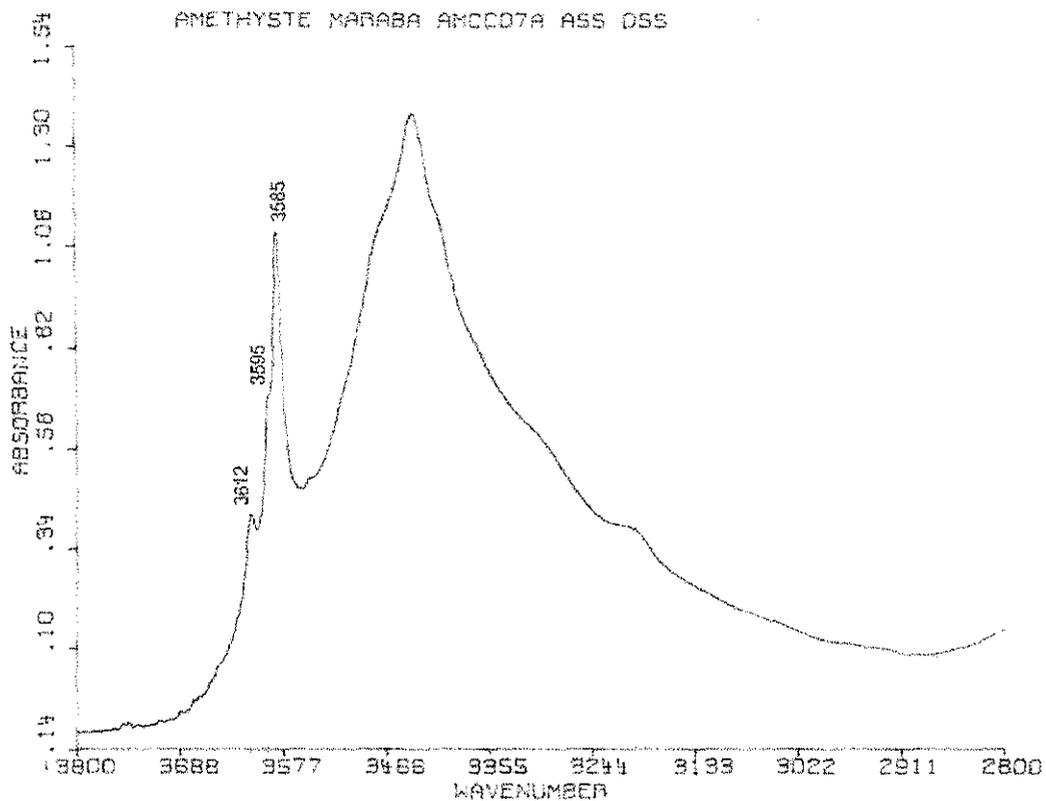


Fig III.21 La présence de 3 absorptions à 3585, 3595 et vers 3611 cm^{-1} identifie cette améthyste comme naturelle.

Les citrines (CC08 et CC09), qui ne sont quasiment plus dichroïques, montrent le triplet 3585, 3595 et 3612 cm^{-1} probablement lié au mode d'obtention de quartz jaune par traitement thermique d'améthystes naturelles. (Fig III.22 et III.23).

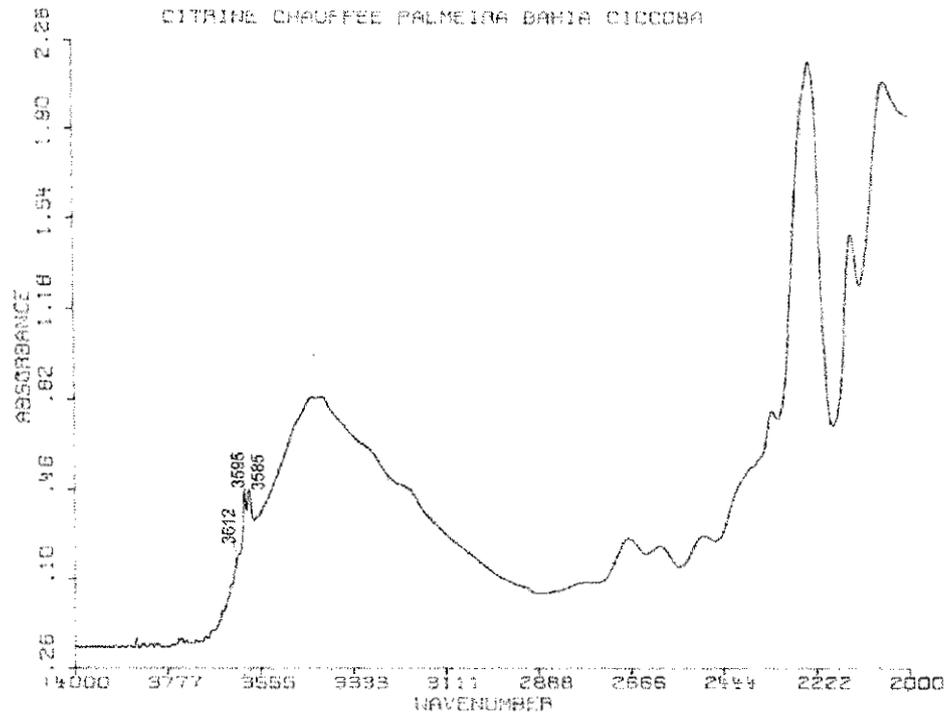


Fig III.22 Citrine chauffée Palmeira (Bahia)

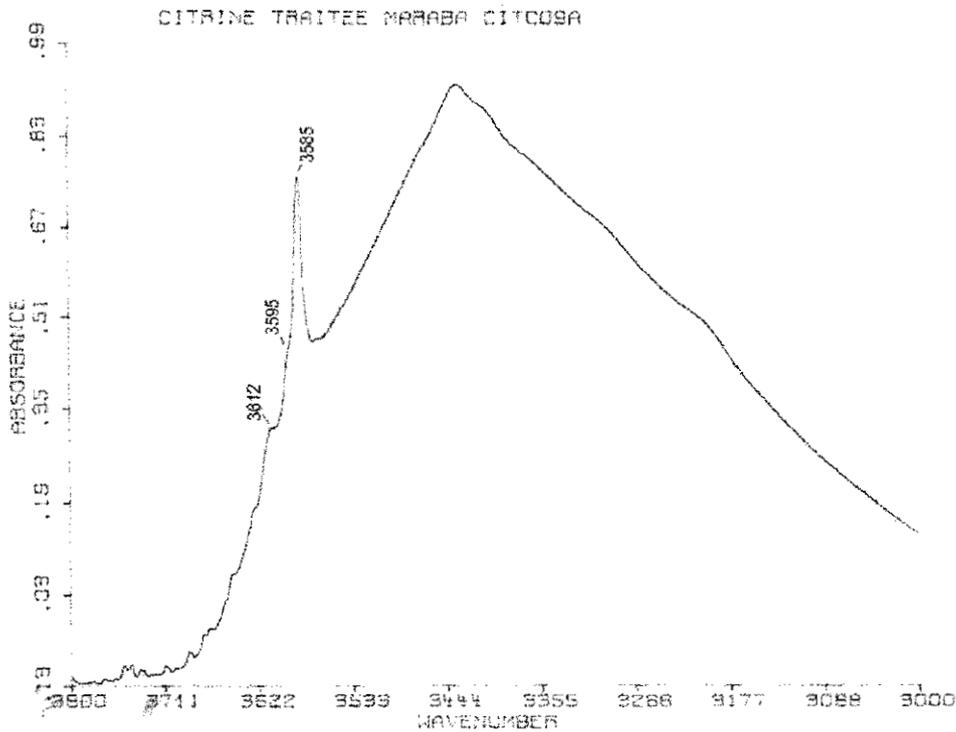


Fig III.23 Citrine chauffée Maraba (Para)

La citrine (CC10) montre du pléochroïsme et un spectre équivalent à celui du quartz hyalin avec absorptions à 3595, 3482 et 3378 cm^{-1} et absorptions plus ou moins bien marquées à 3613, 3595, 3584 et 3482 cm^{-1} , qui sont caractéristiques de la citrine naturelle (Fig III.24).

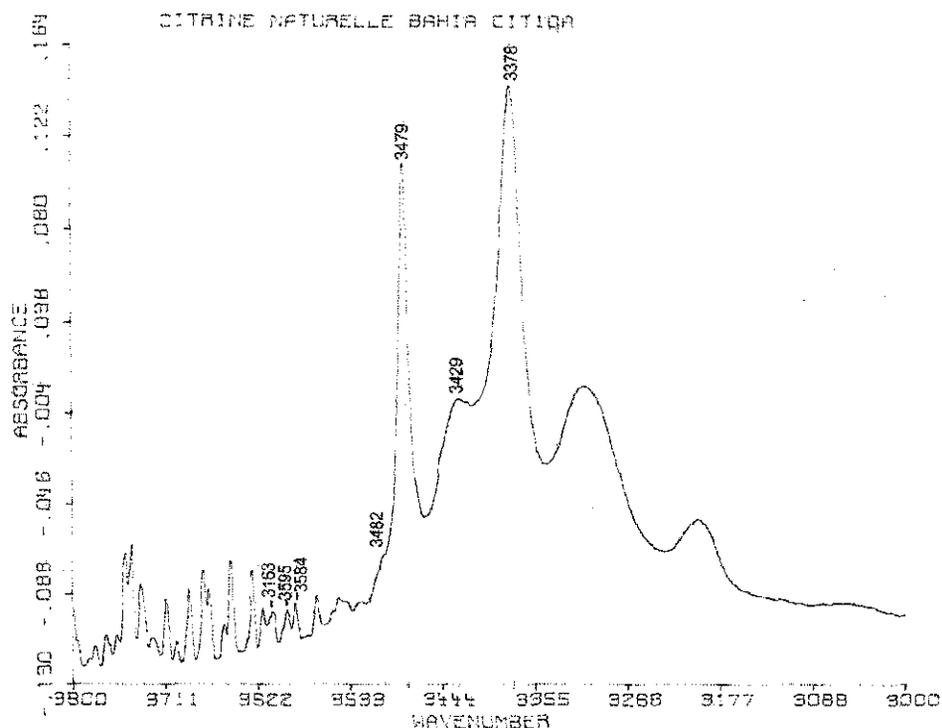


Fig III.24 Citrine naturelle (Bahia).

ANALYSE DES RESULTATS

Il est possible de déterminer l'origine naturelle ou de synthèse des quartz par spectrométrie infrarouge. Pour la majorité des quartz naturels, la présence de l'absorption à 3595 cm^{-1} a pu être observée. Pour les améthystes, elle forme avec les absorptions à 3585 et 3612 cm^{-1} , un triplet caractéristique des variétés naturelles. Les spectres des pierres violettes de synthèse peuvent également montrer une absorption à 3542 cm^{-1} , conséquence de l'utilisation de solutions fortement alcalines au cours de la synthèse. Pour les autres variétés colorées, la présence de l'absorption à 3595 cm^{-1} confirme leur origine naturelle.

Si l'absorption est totale dès 3600 cm^{-1} , un autre critère doit être utilisé: une reprise très nette de la transmission vers 3000 cm^{-1} permet de reconnaître les pierres naturelles jaunes et violettes.

Le triplet 3585 , 3595 et 3612 qui se retrouve à la fois sur certaines citrines et sur certaines améthystes peut être lié au mode d'obtention de quartz jaunes par traitement thermique d'améthystes naturelles: il permet alors de différencier la citrine naturellement jaune de l'améthyste chauffée, naturellement ou artificiellement, le quartz citrine naturel ayant un spectre voisin de celui d'un quartz hyalin naturel.

IV GRENAT

Il est courant d'entendre dire un grenat pour parler d'une pierre montée sur un bijou, d'entendre dire du grenat pour évoquer un matériau propre à être façonné en objet de parure. En fait, pour les pétrographes, les minéralogistes et les gemmologues, cela reste bien imprécis car il existe des grenats.

Le groupe des grenats est constitué d'une grande variété de minéraux répondant tous au nom générique de grenat. Pyrope, almandin, spessartite, grossulaire, andradite, etc. sont les pôles purs gemmes de ce groupe. Certains membres du groupe peuvent se mélanger entre eux, d'autres non. En gemmologie, on retiendra surtout deux séries miscibles. Les pôles purs et les séries continues forment un ensemble de matériaux très divers (voir fig IV.1). La diversité de leur couleur sera appréciée des gemmologues. De plus, les grenats sont tenaces et aucun traitement n'est connu pour en modifier la pureté ou la couleur, voici des atouts qui font des grenats un groupe de gemmes extrêmement intéressant (Hänni,1999).

STRUCTURE CRISTALLOCHIMIQUE DES GRENATS

Chaque minéral est caractérisé par sa structure cristalline (structure atomique) et sa composition chimique (composition atomique). Les éléments constitutifs sont les ions occupant les différents sites dans le réseau cristallin. Durant la cristallisation, les ions s'ordonnent de manière à former la structure de grenat qui présente ainsi la symétrie cubique du minéral. Bien que tous les grenats présentent la même structure cristalline, celle-ci peut être constituée de différents atomes pourtant similaires. Ceci explique la grande diversité du groupe des grenats (Fig IV.1).

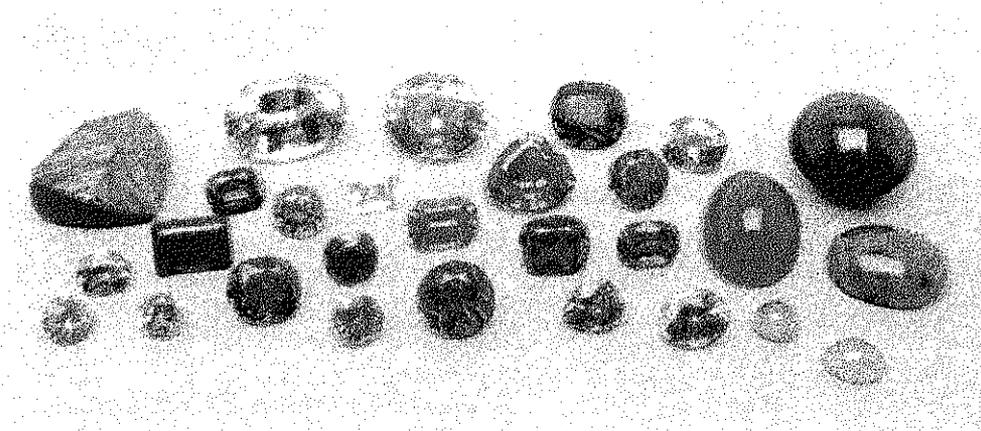


Fig IV.1 Différents grenats gemmes taillés (d'après Hänni,1999).

Si l'on cherche à établir les points communs entre les différents types de grenats, on remarque en plus d'une structure cristalline uniforme une "parenté" chimique des ions constitutifs, pour construire la maille cristalline et par conséquent le réseau cristallin. En effet, la structure unitaire des grenats est constituée de :

- 3 ions divalents (Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} , etc),
- 2 ions trivalents (Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , V^{3+} , etc),
- et 3 groupes constitutifs: SiO_4 (ou Si_3O_{12}) pour les grenats gemmes.

L'ensemble est schématisé sur la figure IV.2.

Garnet Structure

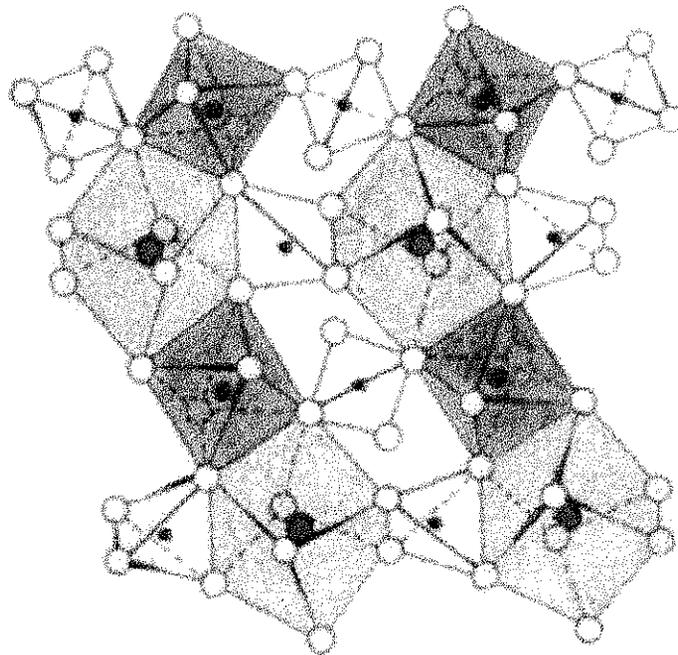


Fig IV.2 : Structure schématique du grenat. Le site cubique (en rose) est occupé par les ions divalents (Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} , etc) entourés de huit oxygènes, le site octaédrique (en bleu) est occupé par des ions trivalents (Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , V^{3+} , etc) entourés de six oxygènes et le centre des tétraèdres est occupé - dans les cas des grenats gemmes - par des ions Si^{4+} entourés de 4 oxygènes (d'après Hänni,1999).

A cause de l'encombrement ionique du calcium (Ca) qui forme des minéraux dont la maille est à peu près 12.00 Angström (Å), la série des grenats calciques n'est pas miscible avec la série alumineuse dont la maille n'est que de 11.55 Angström (Å) en moyenne (voir tableau IV.1).

| Nom | Formule | Rayon ionique du métal divalent | Rayon ionique du métal trivalent | Dimension de la maille cristalline (Å) |
|------------------|---------------------------|---------------------------------|----------------------------------|--|
| Pyrope | $Mg_3Al_2(SiO_4)_3$ | $Mg^{2+} : 0.66 \text{ \AA}$ | $Al^{3+} : 0.51 \text{ \AA}$ | 11.46 Å |
| Almandin | $Fe_3Al_2(SiO_4)_3$ | $Fe^{2+} : 0.74 \text{ \AA}$ | $Al^{3+} : 0.51 \text{ \AA}$ | 11.53 Å |
| spessartite | $Mn_3Al_2(SiO_4)_3$ | $Mn^{2+} : 0.80 \text{ \AA}$ | $Al^{3+} : 0.51 \text{ \AA}$ | 11.62 Å |
| Knorringite | $Mg_3Cr_2(SiO_4)_3$ | $Mg^{2+} : 0.66 \text{ \AA}$ | $Al^{3+} : 0.51 \text{ \AA}$ | 11.62 Å |
| Grossulaire | $Ca_3Al_2(SiO_4)_3$ | $Ca^{2+} : 0.99 \text{ \AA}$ | $Al^{3+} : 0.51 \text{ \AA}$ | 11.85 Å |
| Hydrogrossulaire | $Ca_3Al_2(SiO_4)_2(OH)_4$ | $Ca^{2+} : 0.99 \text{ \AA}$ | $Al^{3+} : 0.51 \text{ \AA}$ | 12.00 Å |
| Andradite | $Ca_3Fe_2(SiO_4)_3$ | $Ca^{2+} : 0.99 \text{ \AA}$ | $Fe^{3+} : 0.63 \text{ \AA}$ | 12.05 Å |
| Uvarovite | $Ca_3Cr_2(SiO_4)_3$ | $Ca^{2+} : 0.99 \text{ \AA}$ | $Cr^{3+} : 0.63 \text{ \AA}$ | 12.00 Å |
| Goldmanite | $Ca_3V_2(SiO_4)_3$ | $Ca^{2+} : 0.99 \text{ \AA}$ | $V^{3+} : 0.74 \text{ \AA}$ | 12.07 Å |

Tableau IV.1 Encombrement ionique relatif à la structure des grenats (d'après Hänni, 1999).

LES PRINCIPAUX PÔLES PURS DES GRENATS GEMMES.

Les pôles purs sont des minéraux dont la formule chimique correspond aux extrêmes, de la solution solide possibles. Il est très rare de trouver dans la nature de tels échantillons minéralogiques. Chaque pôle pur possède une couleur typique (minéral idiochromatique) ou est incolore.

Lors de la cristallisation si divers ions aux dimensions compatibles sont disponibles le minéral formé s'écarte du pôle pur pour donner un grenat de type intermédiaire. Sa couleur finale sera alors intermédiaire entre les couleurs des pôles purs constitutifs. L'ensemble créé par la variance des différentes proportions de chaque pôle pur forme une série continue.

Les pôles purs les plus communs en gemmologie sont le pyrope, le grossulaire, l'andradite, l'almandin, la spessartite, l'uvarovite, la goldmanite et la knorringite. Certaines de leurs propriétés physiques sont résumées dans le tableau (IV.2).

| Pôle pur | Composition | Couleur | Indice de réfraction | Densité | Dureté |
|------------------|---------------------------|------------------|----------------------|---------|--------|
| Pyrope | $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ | incolore | 1.714 | 3.582 | 7 1/4 |
| Almandin | $Fe_3Al_2Si_3O_{12}$ | rouge très foncé | 1.830 | 4.318 | 7 1/2 |
| Spessartite | $Mn_3Al_2Si_3O_{12}$ | jaune-orange | 1.800 | 4.190 | 7 1/4 |
| Grossulaire | $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$ | incolore | 1.734 | 3.594 | 7 1/4 |
| Hydrogrossulaire | $Ca_3Al_2(SiO_4)_2(OH)_4$ | incolore | 1.675 | 3.130 | 7 |
| Andradite | $Ca_3Fe_2Si_3O_{12}$ | jaune-vert | 1.887 | 3.859 | 6 1/2 |
| Uvarovite | $Ca_3Cr_2Si_3O_{12}$ | vert-noir | 1.860 | 3.900 | 7 1/2 |
| Goldmanite | $Ca_3V_2Si_3O_{12}$ | vert | 1.834 | 3.765 | nc |
| Knorringite | $Mg_3Cr_2(SiO_4)_3$ | vert/(rouge) | 1.875 | 3.835 | nc |

Le pôle pur du knorringite est vert, mais devient rouge en solution solide avec le pyrope

Tableau IV.2 Composition chimique et propriétés physiques de quelques grenats gemmes (d'après Hänni, 1999).

En plus des pôles purs cités précédemment, d'autres types de grenats existent. En effet, d'autres éléments chimiques peuvent s'incorporer dans la formule chimique générale des grenats. Ainsi, les grenats dont la charpente n'est pas silicatée sont préparés synthétiquement et utilisés en tant que substitut du diamant. Par exemple : YAG ($Y_3Al_2Al_3O_{12}$) et GGG ($Gd_3 Ga_2 Ga_3 O_{12}$).

LA FORMATION DES SOLUTIONS SOLIDES.

Les cristaux naturels sont donc le plus souvent des membres intermédiaires entre les principaux pôles purs cités plus haut. En gemmologie, on peut diviser le groupe des grenats en deux sous-groupes distincts; ceux-ci sont désignés par les premières lettres de chaque minéral affilié. Ainsi, le groupe pyrope (série riche en aluminium) est constitué des grenats pyrope, almandin et spessartite. Le groupe ugrandite est formé des grenats uvarovite, grossulaire et andradite (série calcique). Durant la cristallisation des grenats naturels, différents ions bivalents et trivalents sont à disposition. Par exemple, un grenat naturel incorporera Mg^{2+} et Fe^{2+} simultanément. Des molécules de pyrope et d'almandin sont créées parallèlement. Il se forme ce que l'on appelle un membre d'une série, dont la composition chimique se situe entre les deux pôles purs correspondants. Pyrope et almandin sont (pour chaque rapport) miscibles entre eux. Ils

constituent une série isomorphe. Ici, le membre de la série n'est constitué que de deux composants, c'est à dire des molécules de pyrope et d'almandin.

Comme nous l'avons déjà dit, la plupart des grenats naturels sont les membres d'une série dite solution solide, constitués de deux ou plusieurs pôles purs (rapport variable). On a constaté que les grenats du groupe pyralspite possédaient une miscibilité complète entre eux.

De même, les grenats du groupe ugrandite (série calcique) avec leur maille plus grande sont facilement miscibles entre eux.

Par contre, il n'existe aucune série isomorphe complète entre les deux groupes, les mailles de leurs minéraux respectifs sont trop différentes. Les intervalles où manquent les membres intermédiaires sont appelés "lacunes de miscibilité".

La figure IV.3 schématise les possibilités de miscibilité entre les plus importants types de grenats. La longueur de chaque flèche renseigne sur le taux de miscibilité. Les mélanges de grenats composés de trois ou plusieurs pôles purs (comme on en trouve souvent dans la nature) ne peuvent pas être représentés de cette manière (Hänni,1999).

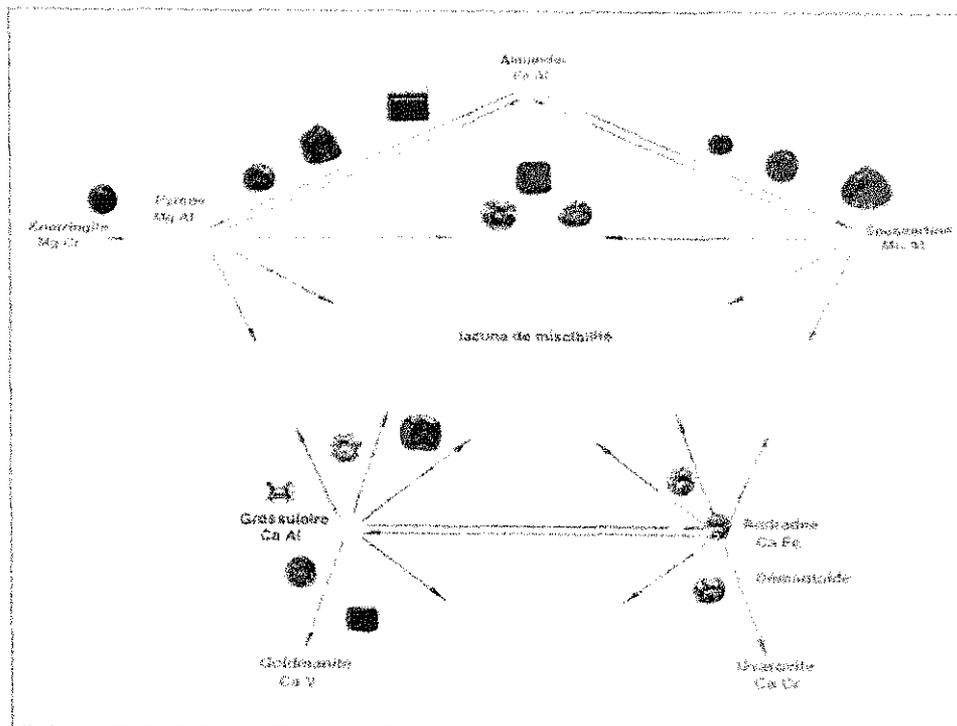


Fig IV.3 Schématisation de la miscibilité des membres de la série pyralspite (en haut), des membres de la série ugrandite (en bas) et la lacune de miscibilité entre les deux séries (d'après Hänni,1999).

La figure IV.4 établit la relation entre l'indice de réfraction, la densité et les proportions relatives de pyrope et d'almandin dans la série pyrope almandin. Les valeurs obtenues pour les membres d'une série se situent entre les valeurs extrêmes des pôles purs. Les membres sont en général du point de vue optique homogènes; on peut les comparer à des solutions solidifiées. La pierre située au milieu de la figure contient 40% de molécules d'almandin et 60% de molécules du pyrope.

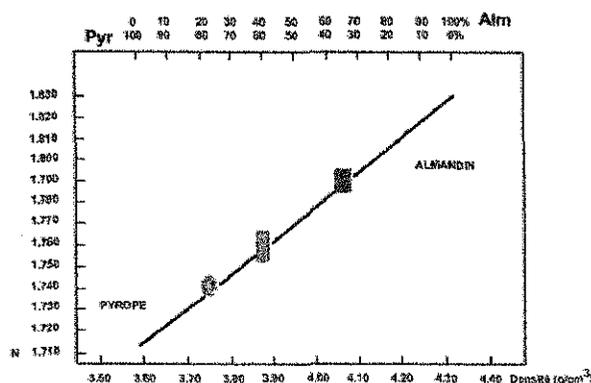


Fig IV.4 Relation entre indice de réfraction, densité et composition chimique de la série pyrope almandin (d'après Hänni,1999).

DESCRIPTION DES GRENATS GEMMES

Le principe de miscibilité entre deux compositions chimiques possédant la même structure cristalline a pour conséquence une grande multiplicité des membres appartenant à des séries continues. Leurs couleurs, leurs indices de réfraction et leurs densités sont également influencés par rapport aux propriétés des pôles purs. Le type de grenat formé durant la cristallisation dépend du matériau qui était disposition, de facteurs géologiques locaux et de facteurs physico-chimiques.

LES GRENATS DE LA SERIE PYROPE ALMANDIN

Les grenats les plus répandus sont des pierres rouges de la série pyrope almandin. Si le pyrope (incolore à l'état pur) contient 10-40% de composante almandin, il devient d'un rouge très plaisant. Des taux d'almandin plus élevés rendent les grenats trop foncés. En effet, l'almandin pur est de couleur rouge très foncée.

La rhodolite (violet rouge clair) est une variété de pyrope almandin contenant 10-25% d'almandin, suffisant déjà à créer une coloration très prisée. C'est pourquoi les spectres d'absorption de la rhodolite claire présente des bandes d'almandin à 575, 527 et 505 nm. Le pyrope, qui est incolore à l'état pur, peut être coloré par des grenats (idiochromatiques) autres que l'almandin. Les variétés idiochromatiques spessartite (jaune) et knorringite (rouge) sont aussi miscibles avec le pyrope. Le pyrope chromifère rouge sang contient une petite part de molécules de knorringite ($Mg_3Cr_2Si_3O_{12}$). Certains grenats, composés essentiellement de mélanges pyrope almandin, contiennent encore un petit pourcentage de grossulaire et de spessartite ou bien quelques molécules d'andradite, les deux derniers pôles pouvant influencer la couleur.

LES MEMBRES DES SERIES PYRALSPITE

Des grenats de composition complexe d'une variété gemmifère importante (groupe pyralspite avec une part minime de grossulaire- la non miscibilité n'est pas totale entre les deux séries) proviennent de la vallée d'Umba (Tanzanie).

Les membres de cette solution solide de couleur orange à rouge brun sont principalement composés de pyrope (40-70%) et de spessartite jaune (15-40%). Un taux mineur d'almandin (5-20%) produit une coloration rouge.

GROSSULAIRE ET GROSSULARITE

Le grossulaire est incolore à l'état pur, mais l'adjonction de grenats idiochromatiques crée des cristaux de couleur différente (allochromatique), les couleurs étant rouges, vertes et brunes. Les molécules d'almandin, d'andradite, uvarovite et de goldmanite sont surtout responsables des effets de coloration. Des parts minimales de grenats riches en fer (almandin et andradite) combinés à d'autres facteurs, comme par exemple, présence de Ti, créent des colorations rouges, oranges et brunes, une fois encore la non miscibilité n'est pas totale entre les deux séries. Les hessonites sont des représentants de cette variété de grossulaire.

Grossularite est la dénomination correcte pour les grossulaires polycristallins. De nombreuses grossularites ne sont pas composées qu'avec des grains de grossulaire, mais aussi avec d'autres minéraux tels que la vésuvianite ou la chromite. Etant donné l'association de ces divers minéraux, les grossularites sont qualifiées de roches.

ANDRADITE ET DEMANTOÏDE

L'andradite pur est idiochromatique jaune vert et présente une dispersion forte, lui conférant le nom de démantôïde (même éclat que le diamant). Des démantôïdes de qualité gemme ont été exploités en Oural au début du XX siècle. La dispersion est, dans quelques-unes des ces gemmes, superposée à une coloration vert émeraude. Les andradites d'autres localités sont plutôt jaunes et ont été appelées topazolites.

Les grenats forment un groupe de minéraux fascinant, qui nous offre des gemmes d'apparences très variées. Des cristaux individuels transparents de toutes les couleurs (à l'exception d'un bleu pur) sont trouvés et facettés. La plupart de ces couleurs proviennent de mélanges naturels en forme de solution solide entre différents membres. Les nombreuses possibilités de combinaison des différentes variétés colorées ou incolores forment une large palette de couleurs.

Vu le très grand nombre de variétés possibles, des problèmes de nomenclature peuvent se produire. Etant donné que la couleur constitue une des principales caractéristiques des pierres précieuses, beaucoup d'appellations désignent des variétés à couleurs bien définies (rhodolite, tsavolite). Les éléments chimiques, qui provoquent les différentes couleurs peuvent aussi colorer différents types de grenats de la même manière. Ainsi peut-on trouver des gemmes de même couleur, mais de composition minéralogique différente. La dénomination correcte des grenats comme membres d'une série exige dans certains cas une analyse chimique non destructive assez élaborée pour la détermination des composantes finales. La nomenclature des grenats basée sur ces méthodes est du point de vue minéralogique correcte et en accord avec les résultats obtenus au moyen des techniques gemmologiques de mesure de l'indice de réfraction et de la densité.

MESURES REALISEES

Le microscope électronique à balayage a été utilisé pour réaliser des analyses en vue de déterminer la nature chimique des grenats CC-11 et CC-12. Les analyses chimiques ne montrent pas de différences importantes entre les cristaux, du moins pour les éléments majeurs (Fig IV.6 et Fig IV.7), mais elles nous permettent de classer les grenats comme appartenant au groupe des grenats "pyralspites"

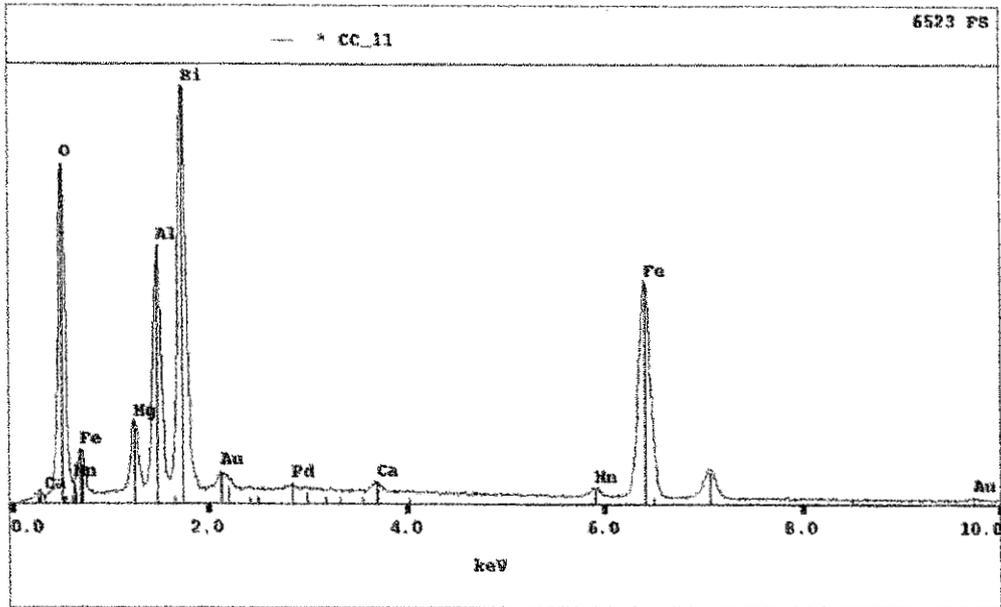


Fig IV.6 Spectre MEB montrant les éléments chimiques majeurs de grenat CC-11

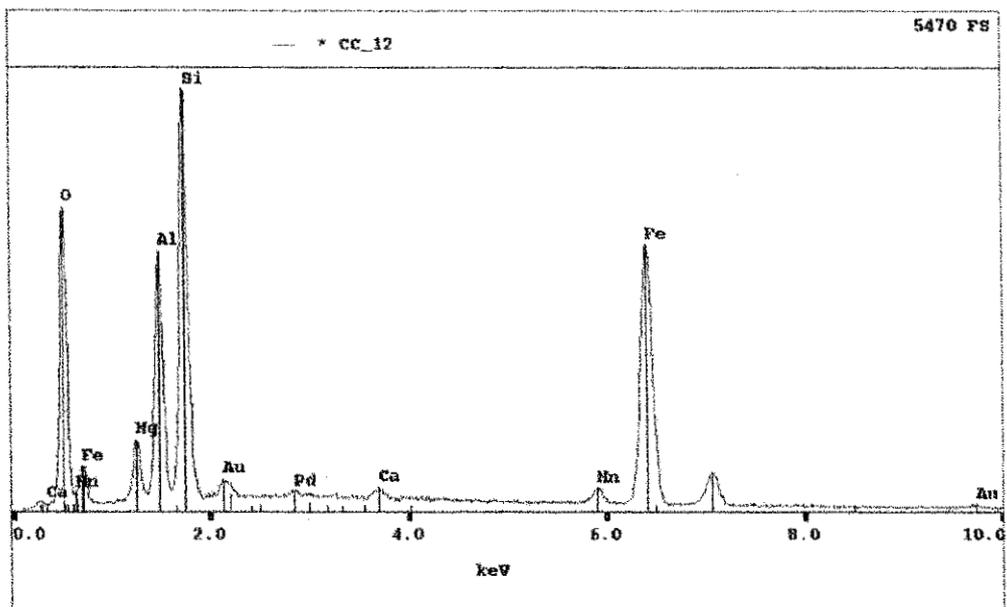


Fig IV.7 Spectre MEB montrant les éléments chimiques majeurs de grenat CC-12

DETERMINATION DE LA FORMULE STRUCTURALE

A partir des pourcentages d'oxydes obtenus au MEB la formule structurale du grenat CC-11 a été calculée (tableau IV.3).

| Oxydes | % en poids d'oxyde | Masse Molaire | Nombre de cations | Nombre d'atomes d'oxygène | Nombre de cations sur base 12 | Formule Structurale |
|--------------------------------|--------------------|---------------|-------------------|---------------------------|-------------------------------|---------------------|
| SiO ₂ | 37.35 | 60.02 | 622.292 | 1244.584 | 3.041 | Si 3 |
| Al ₂ O ₃ | 20.94 | 50.97 | 410.829 | 616.243 | 2.008 | Al 2 |
| MgO | 6.73 | 40.32 | 166.914 | 166.914 | 0.815 | Mg |
| FeO | 29.18 | 71.84 | 406.180 | 406.180 | 1.98 | Fe 3 |
| MnO | 0.98 | 70.94 | 13.814 | 13.814 | 0.067 | Mn |
| CaO | 0.45 | 56.08 | 8.024 | 8.024 | 0.039 | Ca |
| Σ | 95.63 | | | Σ 2455 | | |

Tableau IV.3

(Fe 1,98 , Mg 0,815)₃ Al₂ (SiO₄)₃

Rapport Fe/(Fe+Mg) > Fe = 70,80% Mg = 29,16%

(Fe,Mg)₃ Al₂ (SiO₄)₃ ↔ L'échantillon CC-11 est un grenat de la série almandin pyrope qui contient 71% de molécules d'almandin et 29% de molécules du pyrope.

SPECTROMETRIE RAMAN

Le spectre a été réalisé sur spectromètre Brucker RFS 100 à Transformée de Fourier, selon les paramètres suivant:

Longueur d'onde: 1064 nm

Nombre de scans: 100

Puissance laser: 350 mW

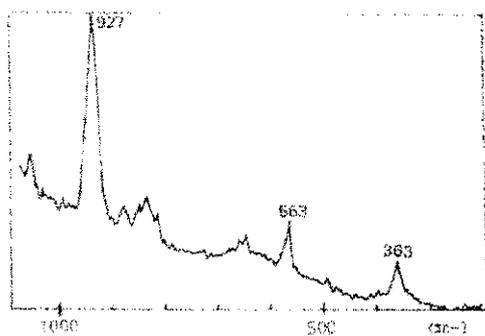
Résolution: ±4.0 cm⁻¹

Plage d'affichage: de 150 à 1250 cm⁻¹

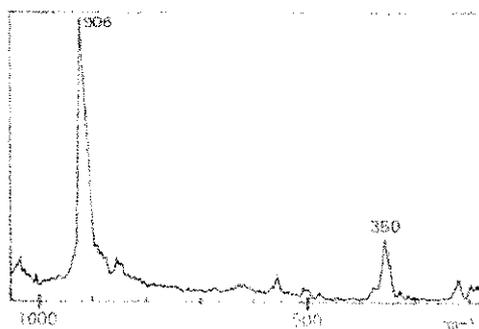
On remarque que le pic de l'échantillon CC-12 à 919 cm⁻¹ est très proche de celui du pôle almandin, et située à une valeur plus élevée, dans la direction du pôle pyrope. Donc, le spectre correspond à un grenat majoritairement almandin, avec une faible proportion de pyrope. C'est bien ce que l'on trouve en chimie. C'est cohérent (Fig V.8).

Spectres Raman des grenats pyralspites selon Pinet et al.(1992).

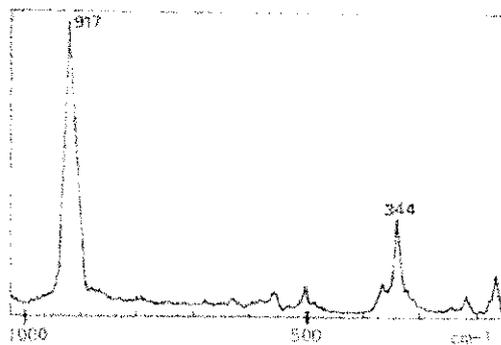
PYROPE



SPESSARTITE



ALMANDIN



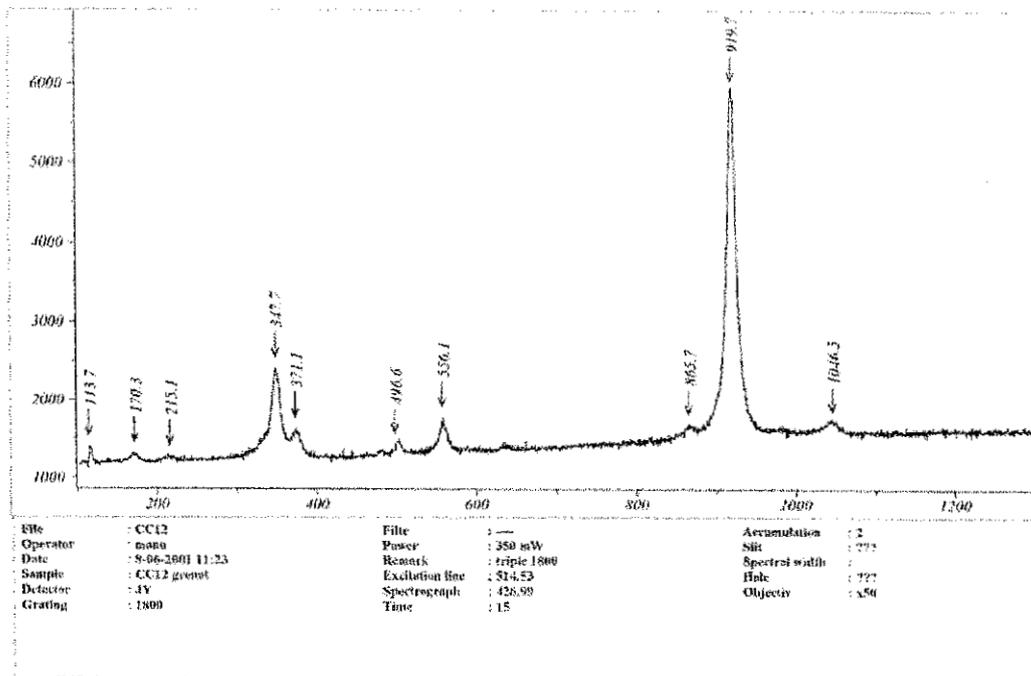


Fig V.8 Spectre Raman du cristal CC-12

La nomenclature des grenats basée sur ces méthodes est en accord avec les résultats obtenus au moyen des techniques gemmologiques de mesure de l'indice de réfraction et de la densité.

CONCLUSION

La topaze a été étudiée à l'aide de la spectrométrie infrarouge et les résultats obtenus confirment les données de la littérature.

L'étude des variétés de quartz en utilisant la spectrométrie infrarouge a démontré que cette technique joue en quelque sorte le rôle d'une empreinte digitale; qu'elle est capable de déterminer l'origine naturelle ou de synthèse des quartz et de différencier la citrine naturellement jaune de l'améthyste chauffée.

Dans le cas particulier du béryl zoné (brun-incolore), l'objet de la série de mesures réalisées fut de découvrir la cause de la couleur brune. Ici, la spectrométrie UV-VIS-PIR nous a fourni le meilleur résultat et un spectre qui a les caractères d'une bande de transfert de charge, probablement Fe-Ti.

Le microscope électronique à balayage, la microsonde Raman et la gemmologie classique ont été conjointement utilisés pour l'étude du grenat. Le MEB nous a permis de classifier les grenats comme appartenant au groupe des "grenats pyralspites" et nous a fourni les pourcentages d'oxydes qui ont été utilisés pour obtenir la formule structurale du grenat almandin-pyrope. La microsonde Raman nous a donné un spectre qui est une signature incontestable d'un grenat almandin et qui est en accord avec les résultats obtenus au moyen des techniques gemmologiques de mesure de l'indice de réfraction et de la densité.

Après quelques identifications ou analyses diverses effectuées grâce à ces moyens technologiquement sophistiqués, une constatation s'impose: il n'existe pas un appareil magique à qui l'on pourrait confier tous les problèmes de gemmologues.

Au contraire, ces appareils constituent un ensemble (au même titre que le réfractomètre, le spectroscope à main et le dichroscope en gemmologie traditionnelle) dont le gemmologue devra parfaitement maîtriser la complémentarité; mais il n'y a pas de doute qu'en les utilisant en complémentarité avec les méthodes de gemmologie classique on obtient des résultats qu'on ne pourrait obtenir autrement.

BIBLIOGRAPHIE

- Bakakin V.V, Belov N.V. (1962) Crystal chemistry of beryl. *Geochemistry*, n°5, p.484-500.
- Bambauer H.U., Brunner G.O., Laves F. (1969) Light scattering of heat-treated quartz in relation to hydrogen – containing defects. *Am.Miner.*, vol.54, p.718 - 724.
- Brice J.C., Cole A.M. (1978) The characterization of synthetic quartz by using infrared absorption, *Proc.32 and Ann. Symp. Freq. Control.* p.1-10.
- Burelli F., Santoni F. (1995) Les méthodes d'analyse de laboratoire en gemmologie. *Analisis Magazine*, vol. 23 , n° 1, p.12 - 15.
- Caseiro J., Gauthier J.-P. (1995) Microscopie électronique et gemmologie. *Analisis Magazine*, vol. 23, n°1, p. 21 - 24.
- Cassedanne J., Le Cléac'h J.-M., Lebrun P. (1997) Béryls. *Minéraux&Fossiles*, Hors-Série n°5, 99 pages.
- Deer W.A, Howie R.A, Zussman J. (1962) Rock forming minerals, John Wiley and Sons Inc., New York, vol 1, p.145-150.
- Deville J. (1995) Les Grenats. *Minéraux & Fossiles*, hors-série n°1, 69 pages.
- Dickinson C., Moore J. (1967) Paramagnetic resonance of metal ions and defect centers in topaz. *Journal of physical chemistry*, vol.71, p.231-240.
- Fritsch E. (1995) Spectroscopies commonly applied to gem identification. *Analisis Magazine*, vol. 23, n°1, p.37 - 38.
- Fritsch E. , Koivula J.I. (1987) How to tell if this amethyst is natural. *Jeweler's Circular Keystone*, vol. 23, n°1, p. 324 - 332.
- Fritsch E., Rossman G.R. (1988) An update on color in gems. Part II. Colors caused by charge transfers and color centers. *Gems and Gemology*, vol.24, p.3-15.
- Fritsch E., Rossman G.R. (1988) An update on color in gems. Part III. Colors caused by physical optics. *Gems and Gemology*, vol.24, p.81-103.

Fritsch E., Rossman G.R. (1990) New Technologies of the 1980 s : Their impact in Gemology. *Gems and Gemology*, vol. 26 , n°1 , p. 64 - 75.

Fritsch E., Stockton C.M. (1987) Infrared spectroscopy in gem identification. *Gems and Gemology* , vol. 23 , n°1 , p. 18 - 26.

G.Holzhey E. (1997) Sherryfarbener Topas von der Thomas Range, Utah,USA. *Z.Dt.Gemmol.Ges.*46/2, p.89.

Gubelin E.J. (1977) Further notes on mono-and-bi-phase inclusions in amethyst and topaz. *Journal of Gemmology*, vol.15, n°6, p. 289-294.

Gubelin E.J., Koivula J. (1986) Photoatlas of inclusions in Gemstones, ABC, Zurich, 532 pages

Hannemann W.W. (1983) A new classification for red to violet garnets.*Gems and Gemology*, vol.19 , n°1 , p.37-40.

Hänni H.A. (1999) Les Grenats Gemmes. *Revue de Gemmologie A.F.G.*, n°138/139, p.50-54

Hoover D.B. (1992) Topaz. Butterworth-Heinemann Gem Books Series, Editeur Peter G.Read, Great Britain, 207 pages.

Lasnier B. (1995) Utilisation de la spectrométrie Raman en gemmologie. *Analisis Magazine*, vol .23, n°1 , p.16 - 18.

Leung C.S. , Mérioux H. , Poirot J.P. , Zecchini P. (1983) Sur l'identification des pierres fines et de synthèse par spectroscopie infrarouge. *Revue de Gemmologie A.F.G.* , n° 75 , p. 14 - 15.

Leung C.S. , Mérioux H. , Poirot J.P. , Zecchini P. (1986) Use of infrared spectrometry in gemmology, *Proc. I.M.A.1982. Morp.Phase.Equil.Min.*, I.M.A.13, p.411-448.

Londos C.A.,Vassilikou-Dova A., Georgiou G., Fytros L. (1992) Infrared studies of natural topaz, *Physica Status Solidi.A.Applied Research*,vol.133, p.473-479.

Moore R.K., White B.W., Long T.V. (1971) Vibrational spectra of the common silicates: I. the garnets. *American Mineralogist*, v.56, p.54-71.

Notari F., Boillat P.-Y., Gronbon C. (2001) Quartz α SiO₂: Discrimination des améthystes et des citrines naturelles et synthétiques. Revue de Gemmologie A.F.G., n°141/142, p.75-80.

Ostroumov M., Lasnier B., Lefrant S. (1995) Spectrométrie Infrarouge de réflexion des matériaux gemmes. Analisis Magazine, vol. 23 , n° 1 , p. 39 - 44.

Pinet M., Smith D.C. (1990) Utilisation de la Microsonde Raman à la caractérisation et au dosage chimique des grenats alumineux naturels. Bull.Liaison de la Société Française de Mineralogie et Cristallographie, v.2/4, p.52

Pinet M. , Smith D.C. , Lasnier B. (1992) La microsonde Raman en gemmologie. Revue de Gemmologie A.F.G. , n° hors série , p. 12 - 18.

Ramirez O.A., Zecchini P., Mérigoux H. (1985) La spectroscopia de reflexion I.R. en el studio de cristales, Revista Univer.Indust.Santander, n°15 (1), pg.5-23.

Stockton C.M., Manson D.V.(1985) A proposed new classification for gems quality garnets. Gems and Gemology, Winter , p.205-218.

Strunz H., Tennyson C. (1977) Mineralogische Tabellen,6. Auflage. Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft.

Wood D.L., Nassau K. (1967) Infrared spectra of foreign molecules in beryl. J.Chemical Physics, n°47, p. 2220-2228.

Wood D.L., Nassau K. (1968) The characterization of beryl and emerald by visible and infrared absorption spectroscopy. Amer.Min.,n°53, p.777-800.

Zecchini P. (1979) Etude de l'absorption infrarouge de quartz d'origine naturelle ou de synthèse, Revue de Gemmologie A.F.G., n°60, p.14-18.

Zecchini P., Mérigoux H. (1980) Etude de l'absorption des quartz hyalins et colorés naturels ou de synthèse: application à la gemmologie, C.R.Acad.Sci.Paris.T290.Série D, n°4, p.291-294.

Zecchini P., Smaali M. (1999) Identification de l'origine naturelle ou artificielle des quartz. Revue de Gemmologie A.F.G., n°138/139, p.74-83.