DIPLOME D'UNIVERSITE DE GEMMOLOGIE

**Université de Nantes**
**U.F.R des Sciences et des Techniques**

Présenté
par

Kypros OLYMPIOS

# QUELQUES METHODES DE LABORATOIRE EN GEMMOLOGIE

Soutenu publiquement le 06 Avril 1999
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 | Examinateur |
| M. J-P.GAUTHIER | Professeur | Examinateur |
| M. M.SPIESSER | Maitre de conférence | Examinateur |
| M. Ph.MAITRALLET | Directeur du service Public du Contrôle des Diamants, Perles, Pierres Précieuses, et Fines de la C.C.I de Paris | Examinateur |

΄΄... είναι με το αίμα που σκεφτόμαστε, ή με τον αέρα, ή με το πυρ; ή με κανένα από αυτά, αλλά με τον εγκέφαλο, που αυτός παρέχει τις αισθήσεις, από τις οποίες γίνεται η μνήμη και η κρίση, και από τούτες πάλι, όταν αποκτήσουν σταθερότητα, γίνεται η επιστήμη, η γνώση;΄΄

Σωκράτης

‘’ ... est-ce le sang qui nous fait penser, ou l’air, ou le feu ? ou rien de tout ceux-là, mais le cerveau, qui nous procure les sensations, avec les quelles se fait la mémoire et la raison, et des celles-ci de nouveau, quand elles se rendent stable, se fait la science, le savoir ? ‘’

Socrates

# REMERCIEMENTS

Je tiens particulièrement à exprimer ma reconnaissance et remercier M. Bernard Lasnier et M. Emmanuel FRITSCH Professeurs à l'Université de Nantes et responsables du D.U.G. et du CRG, de m'avoir aidé tout au long de cet enseignement, recherche et préparation de ce mémoire.

Je voudrais également remercier Madame M.F. JAYEZ, de la Formation Continue pour son aide dans le domaine de l'administration.

Des remerciements vont également au directeur et à mes collaborateurs de l'Ecole de Joaillerie de Chypre pour m'avoir soutenu constamment tout au long de mon séjour en France.

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 dire un grand merci à mes amis DUGISTES de la promotion 1999, Annie REINHARDT, Laurent MASSI, et Eric CAPISANO, pour tous les moments inoubliables passés ensemble.

# TABLE DES MATIERES


INTRODUCTION 1

I - SPECTROMETRIE INFRA-ROUGE 3

I.1. L'énergie et les vibrations 3
I.2. Principe du FTIR 4
I.3. Rappel sur le FTIR 6
I.4. Applications à la Gemmologie 7

II - SPECTROMETRIE UV-VIS-PIR 15

II.1. Principe du spectromètre UV-VIS-PIR 15
II.2. Rappel sur UV-VIS-PIR 16
II.3. Applications à la Gemmologie 18
II.4. Résultats 20

III - RAPPEL GENERAL SUR LES SPECTROMETRIES D'ABSORPTION 25

III.1. Les avantages et les inconvénients des différentes spectrométries. 27

IV - SPECTROMETRIE RAMAN 28

IV.1. L'effet Raman 28
IV.2. Principe du spectromètre Raman et du FT Raman 30
IV.3. Limitations d'emplois et précautions à prendre 31
IV.4. Applications à la Gemmologie 34

V - LE MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE 35
V.1. Principe du MEB 35
V.2. Le MEB, comparaison avec le microscope optique 37
V.3. Préparation des échantillons 39
V.4. Les inconvénients de la méthode 40
V.5. Applications à la Gemmologie 41

BIBLIOGRAPHIE 46

ANNEXE 50

# INTRODUCTION

La gemmologie est une science récente qui étudie par définition les gemmes (du latin gemma qui signifie bourgeons, parce que les latins considéraient les gemmes comme les bourgeons des roches et du grec Logos qui signifie parole, donc étude). Ces dernières années on a assisté à la multiplication des pierres synthétiques et des pierres naturelles ayant subi des traitements de plus en plus perfectionnés et difficiles à identifier.

Les moyens traditionnels du gemmologue comme le microscope, le réfractomètre, la balance électronique (pour les mesures de densité), la lampe U.V., etc, ne sont pas toujours suffisants pour une identification sûre.

De plus, on a assisté aux développements des nouvelles technologies qui donnent des moyens et des méthodes efficaces pour identifier les gemmes et en particulier les différents types de spectrométries, comme par exemple : l'absorption moyen infrarouge, la diffusion Raman, l'absorption ultra violet-visible-proche infra rouge et la microscopie électronique. Cette technique, dite de laboratoire, implique une connaissance de plus en plus approfondie de la part du gemmologue et c'est une des raisons pour lesquelles je me suis trouvé à Nantes pour un séjour de trois mois pour un D.U.G. La deuxième raison est l'absence d'un laboratoire de Gemmologie à Chypre et ma volonté de contribuer à sa création.

Dans ce contexte, le but de ce mémoire est entre autres de donner une série de spectres de référence de certaines gemmes qui sont fréquemment envoyées au laboratoire.

C'est vrai que la plupart des pierres envoyées au laboratoire sont des diamants et parfois d' autres pierres précieuses. Les pierres fines et ornementales, bien que moins fréquentes, sont de plus en plus soumises aux examens de laboratoire.

Il est probable que ce sera la même chose au futur laboratoire de Chypre qui ne pourra pas avoir tous ces appareils mais on pourrait peut-être y avoir accès en tant que copropriétaires avec l'Université de Chypre par exemple, comme c'est le cas à l'Université de Nantes.

Un deuxième but de ce mémoire est d'aider les gemmologues ou experts qui veulent éventuellement créer un petit laboratoire en montrant et en expliquant: les appareils qui ne coûtent pas trop chers (qui sont donc accessibles) et qui peuvent analyser la plupart des pierres précieuses, fines et ornementales et un appareillage beaucoup plus sophistiqué qui coûte nettement plus cher que les autres, comme le microscope électronique à balayage.

Dans toutes les techniques du laboratoire il y a des limitations principales et quelques problèmes de manipulation des appareils ainsi que des problèmes d'interprétation des spectres. Un dernier but de ce mémoire serait donc de signaler tous ces problèmes et limitations, et enfin de proposer des solutions.

Tous les échantillons utilisés pour les expériences sont décrits dans le tableau synoptique figurant sur la page 50 et portent un nom composé des lettres OK (nos initiales) et d'un numéro d'ordre.

# I - SPECTROMETRIE INFRA ROUGE (I.R.)

La spectrométrie IR est une technique qui a été appliquée à la gemmologie ces dernières décennies. Les spectres obtenus ont permis de résoudre beaucoup des problèmes d'identification des gemmes. Leurs applications en gemmologie ont été développées par les scientifiques français et allemands dans les années 1980. A cette époque des nouveaux appareils tels le spectromètre IR à Transformée de Fourier FTIR (Fourier Transform Infrared Spectrometer) sont devenus disponibles (Fritsch et Rossman, 1990).

Son caractère non destructif, sa rapidité, sa sensibilité et son mécanisme qui n'est pas difficile à manipuler sont les raisons pour lesquelles le FTIR est un appareil dont l'usage est très répandu dans les laboratoires de gemmologie.

## I.1. - L'ENERGIE IR ET LES VIBRATIONS

En spectrométrie IR on distingue trois domaines :

- le proche IR (PIR)
- IR moyen (IRM)
- IR lointain (IRL)

Le FTIR analyse le domaine du IRM et une partie du PIR d'où l'intérêt en gemmologie. L'unité utilisée pour l'IR est le nombre d'onde exprimé en centimètre -1 (cm-1). Par exemple, dans le domaine du PIR l'énergie varie entre 10.000 cm-1 et 4000 cm-1 (1000 nm à 2500 nm) et dans le domaine du IRM entre 4000 cm-1 et 400 cm-1 (2500 nm à 25.000 nm).

L'absorption d'énergie IR par une gemme est due aux vibrations des molécules isolées ou couplées au réseau cristallin car les molécules ne sont pas indépendantes dans un cristal. Seules certaines vibrations sont permises pour chaque molécule et donc les absorptions sont caractéristiques de ces molécules ou de ces structures. La spectrométrie IR existe parce que les molécules n'ont pas n'importe quelles transitions vibrationnelles.

Chaque groupe d'atomes possède un nombre de fréquences vibrationnelles qui correspond par exemple au stretching (étirement), bending (déformation) et rocking (rotation) des molécules (figure I.1).

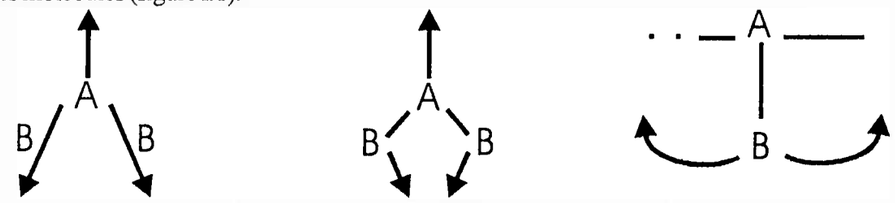



*Figure I.1. : Différents modes de vibrations des atomes dans une molécule.*

Pour cette vibration, la structure doit absorber de l'énergie, une partie de la radiation IR incidente, et cela donne une bande d'absorption dans un spectre (Fritsch et Stockton, 1987).

## I.2. - PRINCIPE DU FTIR

Le spectromètre FTIR possède deux parties très importantes. La première est l'interféromètre de Michelson qui transforme la radiation IR en un "Interférogramme". Ceci se produit grâce à une lame semiréfléchissante. La lame semi réfléchissante sépare la radiation en deux parties, il y a deux autres lames dont une mobile pour que les deux parties de la radiation "interférent" lorsqu'elles retournent sur la lame semi réfléchissante (figure I.2.) et donnent lieu à un interférogramme.

Ensuite, l'interférogramme passe à travers l'échantillon où une partie est absorbée et se dirige vers le détecteur toujours en forme d'interférogramme mais modifié. Il y a deux types de détecteurs :

- le TGS (Triglycine Sulfate) qui a l'avantage de fonctionner à température ambiante mais n'est pas très sensible).
- et le MCT (Mercury Cadmium Telluride) qui a l'avantage d'être très sensible mais il faut le refroidir avec de l'azote liquide (-195°C).

Ensuite, la deuxième partie importante est un programme mathématique qui fonctionne sur le principe de la Transformée de Fourier et qui transforme l'interférogramme final en un spectre de transmission et éventuellement en un spectre d'absorption. L'énorme avantage de la Transformée de Fourier est qu'elle permet d'obtenir un grand nombre de spectres en quelques minutes (20 minutes pour un spectre sans Transformée de Fourier).

En accumulant un grand nombre de spectres et en faisant la moyenne on élimine une partie du bruit de fond (puisque le bruit est toujours différent et les pics sont toujours les mêmes) et on arrive à voir les pics faibles qui contiennent souvent des informations essentielles.

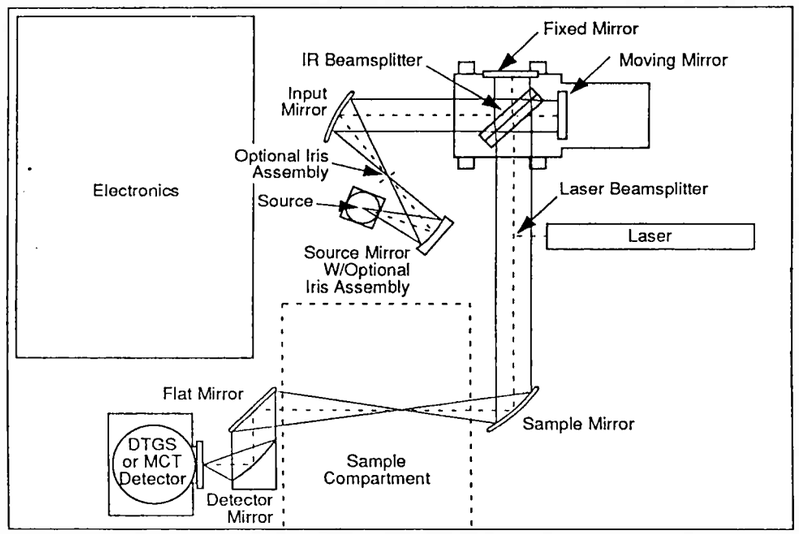



*Figure I.2. : Trajet optique d'un spectromètre FTIR d'après le manuel de Nicolet.*

## I.3. - RAPPEL SUR FTIR

Comme toutes les techniques de spectrométrie au FTIR il existe aussi des limitations techniques (Tretyakova et Col. 1997) et quelques précautions à prendre.

L'interprétation des spectres est trés importante. En général, un spectre au FTIR en transmission a l'aspect suivant (figure I.3.): de 400 cm-1 jusqu'a 2000 cm-1 il y a une absorption totale par la gemme dite intrinsèque. Pour voir les absorptions intrinsèques il faut se mettre en "réflectance" et les pics apparaissent. Aux environs de 3400 cm-1 on voit l'absorption de $H_2O$ qui est très importante en Gemmologie. Vers 3000 cm-1 on voit les pics liés aux laisons C-H des substances organiques, polymères, traces des doigts et autres impuretés à la surface de la pierre.

Il faut donc faire attention lorsqu'on cherche à identifier un traitement. Il faut également faire attention au pic de la glace qui peut se produire lorsqu'on refroidit l'échantillon ou le détecteur. On pourrait prendre une pierre synthétique qui n'a pas d'eau pour une pierre naturelle !

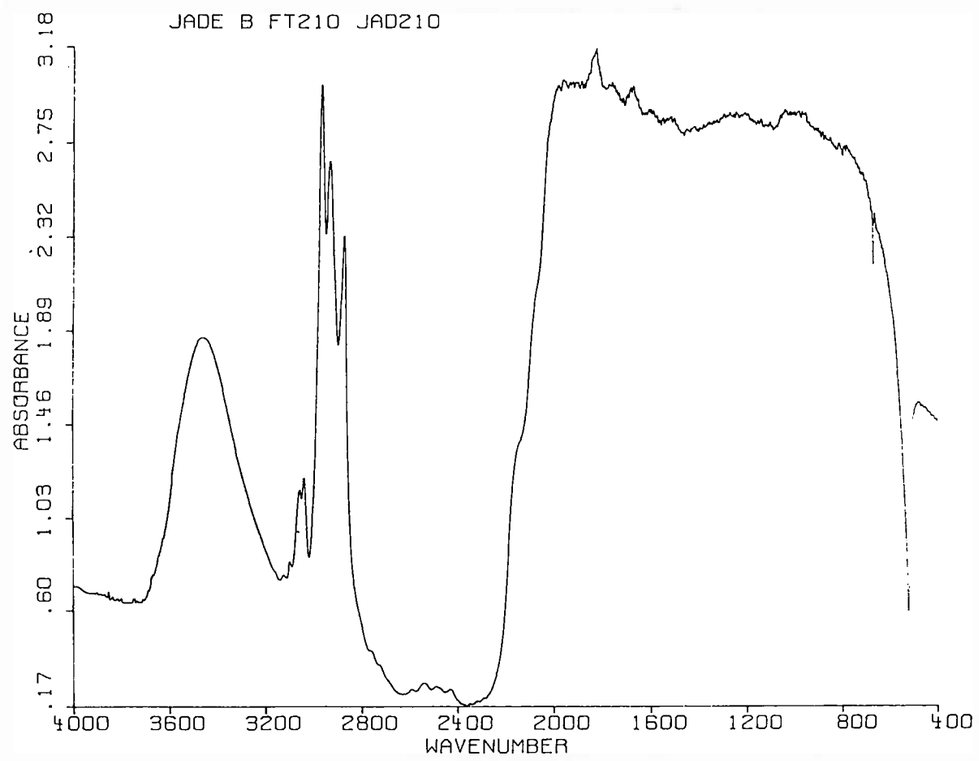



*Figure I.3. : Aspect général d'un spectre I.R. (Jade B C.R.G.)*

Pour les gemmes qui ne sont pas transparentes le faisceau diffuse en "réflectance" et donne un spectre suffisant (Fritsch et Stockton, 1987).

Si on a beaucoup de bruit sur un spectre les causes peuvent être les suivantes :

- on a mal placé l'échantillon

- on n'a pas accumulé un nombre suffisant de spectres

- il y a trop de $H_2O$ et de $CO_2$ de l'air dans la boîte du porte échantillon

La direction cristallographique influe aussi sur les spectres. Les pics sont toujours à la même position mais leur intensité peut varier suivant l'orientation du cristal.

## I.4. - APPLICATIONS A LA GEMMOLOGIE

La molécule d'eau ($H_2O$) est combinée sous formes variées sur plusieurs gemmes ou elle est présente comme une impureté.

Ces formes variées d'eau donnent un spectre caractéristique au IRM qui nous fournit des informations sur la structure, l'origine ou le traitement de la pierre (Fritsch et Stockton, 1987). Plusieurs matériaux synthétiques sont ainsi détectés.

On peut différencier l'émeraude naturelle qui a une absorption vers 3600 cm-1 à cause de l'eau (figure I.4.) de l'émeraude synthétique anhydre qui n'a pas d'eau (Wood et Nassau, 1968). La présence de différents acides dans les solutions concentrées lors de la croissance des émeraudes hydrothermales est la principale différence des naturelles. Les émeraudes synthétiques hydrothermales russes sont facilement identifiées aux IR à cause d'un trés fin pic vers 4050 cm -1 (figure I.4.) à côté de l'absorption de l'eau (Leung et al. 1983) (Stockton, 1987).

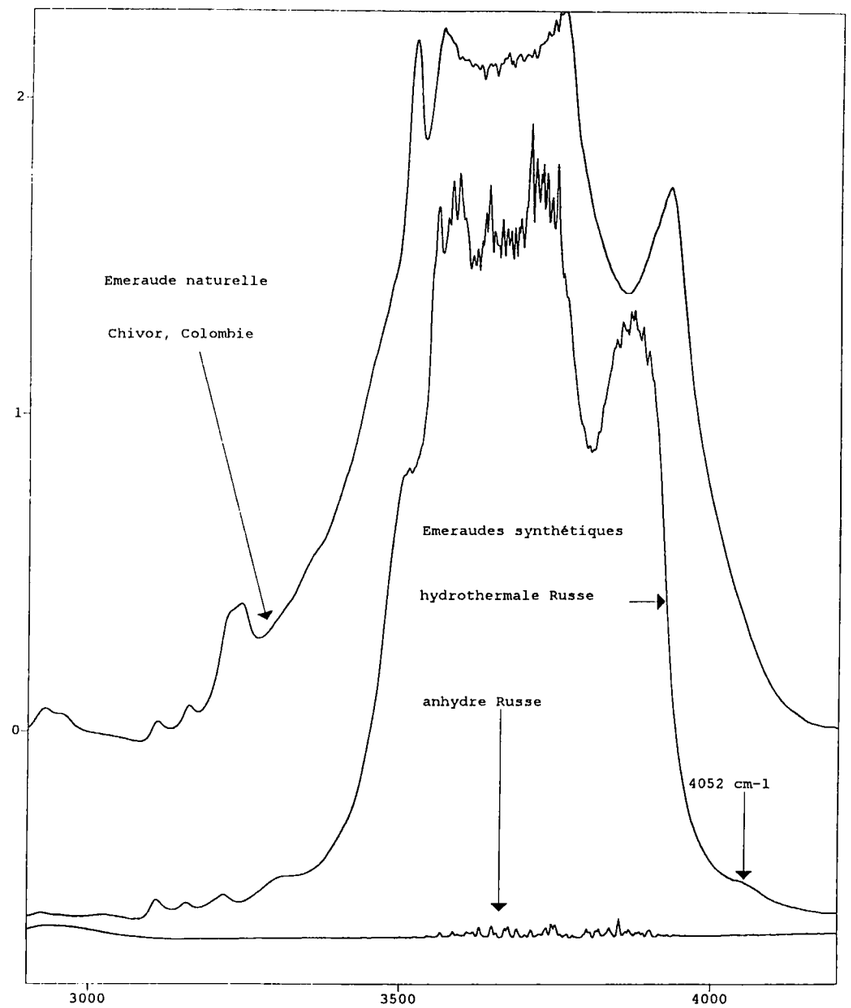



*Figure I.4. : Spectres de référence d'émeraude naturelle (OK09) et d'émeraudes synthétiques (OK12) et (OK10).*

La distinction entre alexandrite naturelle et synthétique est basée sur le même principe (Stockton et Kayne, 1988). La présence d'eau dans la naturelle et son absence dans certaines synthétiques est mise en évidence aux IR (figures I.5.).

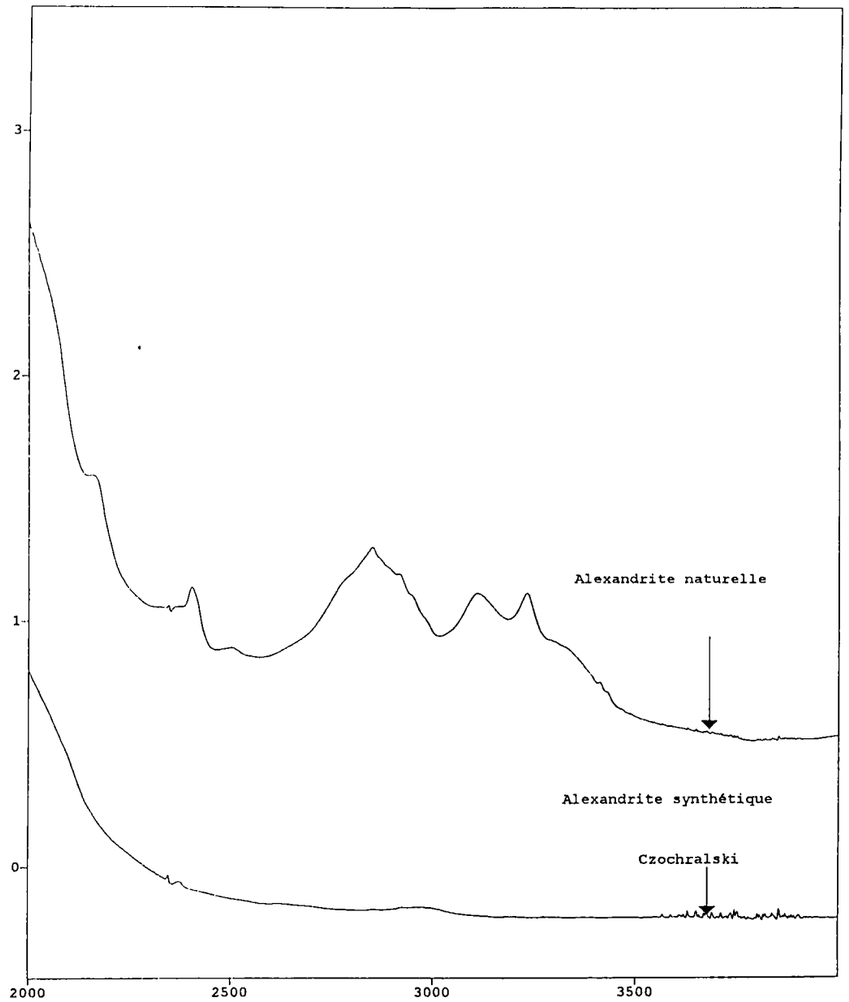



*Figure I.5. : Spectres de référence d'alexandrite naturelle (C.R.G.) et d'alexandrite synthétique, procédé Czochralski (OK20).*

Une autre pierre synthétique identifiée aux IR est l'améthyste synthétique hydrothermale faite avec une solution de $K_2 CO_3$ la plus courante qui a une absorption vers 3540 cm-1 tandis que dans la plupart des améthystes naturelles cette absorption est absente (Fritsch et Koivula, 1987).

Parfois il faut utiliser d'autres moyens comme l'observation en lumière polarisée (figure I.6.).

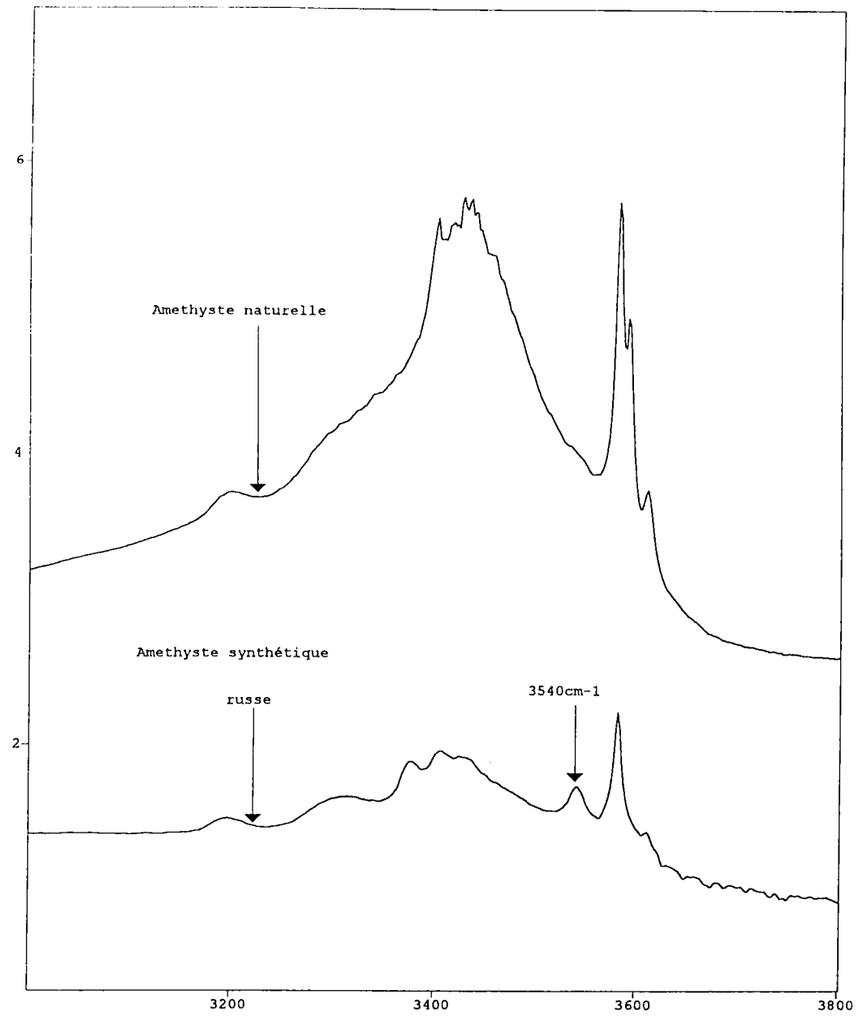



*Figure I.6. : Spectres de référence d'améthyste naturelle (C.R.G.) et d'amethyste synthétique (OK18).*

La différenciation entre la turquoise naturelle et ses imitations est basée sur les différences dans leurs compositions chimiques. On arrive même à distinguer la turquoise naturelle de la turquoise synthétique qui donne un spectre avec des bandes plus larges (figure I.7.) à cause de la plus petite taille des cristallites dans le matériau synthétique (Arnould et Poirot, 1975) (Rossman, 1981).

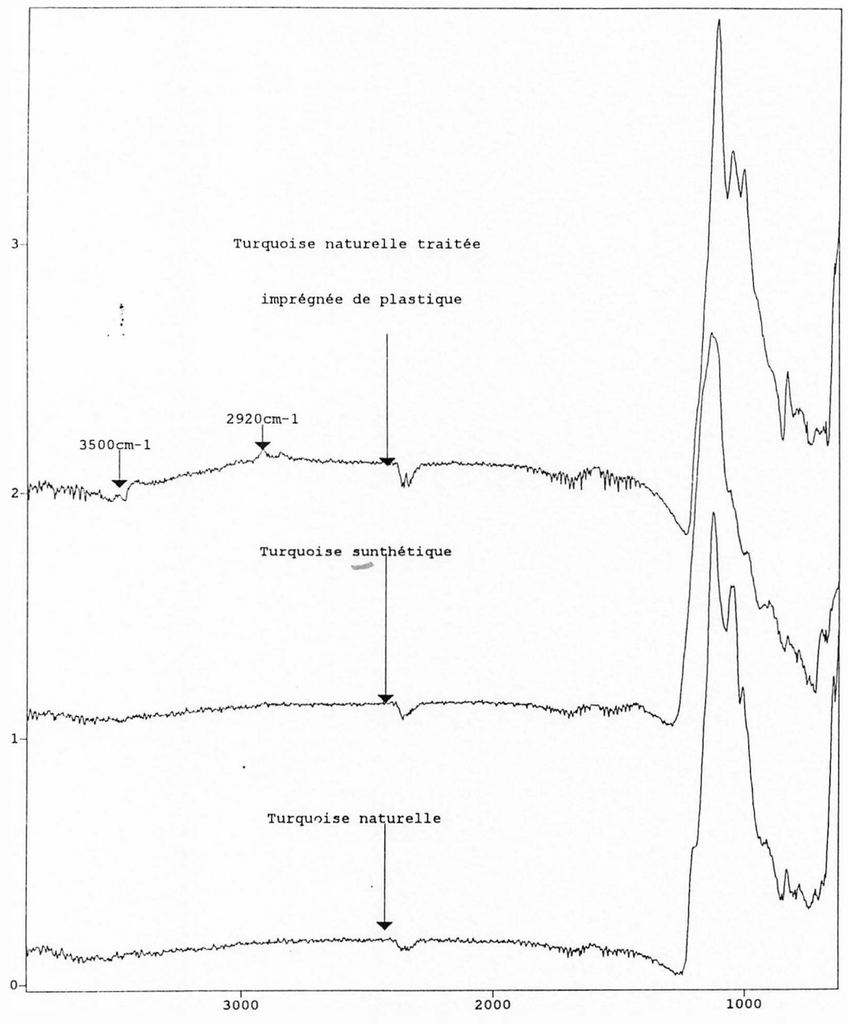



*Figure I.7. : Spectres de référence de la turquoise naturelle (OK22), la turquoise synthétique (OK23) et la turquoise naturelle traitée (OK24) imprégnée de plastique.*

Différence essentielle ?

Une autre application du spectromètre IR est l'identification de quelques traitements, comme la détection des polymères dans l'opale. La présence de pics liés aux polymères et d'autres matériaux plastiques est la preuve du traitement.

Il faut noter que les opales traitées "Zacharie" n'ont pas de différences avec les opales non traitées dans la région 4000-9000 cm-1 et que leur identification est faite au microscope (Fritsch et Stockton, 1987).

La détection de la turquoise plastifiée est basée sur le même principe (figure I.7.).

La présence des matériaux plastiques est mise en évidence par les pics aux environs 3000 cm-1 absents dans les turquoises non traitées (Dontenville et al., 1985) Les turquoises traitées "Zacharie" ne sont pas identifiables aux IR, et le spectromètre de fluorescence X reste le seul appareil qui puisse nous aider.

La distinction entre le Jade B (blanchi et imprégné d'un produit organique) et le Jade A (légèrement frotté avec de la cire mais accepté) est faite aux IR, basée sur le même principe. Plusieurs matériaux organiques sont identifiés par cette méthode: cire, phtalate, polymère 4 (proche d'une cire), opticon, polystyrène (polymère 5). Ils ont tous des pics différents autour de 3000 cm-1 (figure I.3.). On peut même dans une certaine mesure quantifier l'importance du traitement (Fritsch, et al., 1999).

Une autre application très importante est la détection du traitement par irradiation, suivie par un traitement thermique dans le diamant de couleur jaune à brun (Woods et Collins, 1986) (Fritsch et al., 1988). Dans le diamant jaune-brun, la présence des bandes H1b et H1c à 4930 cm-1 et 5160 cm-1, prouve que la couleur est produite artificiellement (figure I.8.).

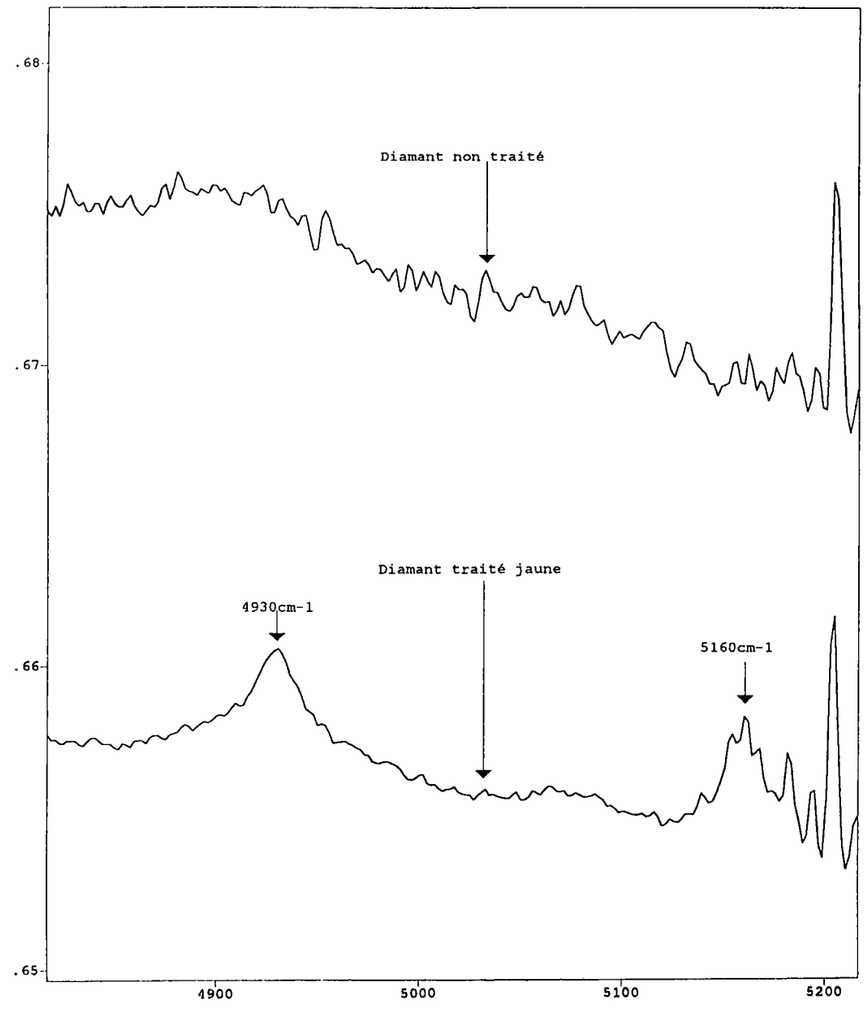



*Figure 1.8. : Spectres de référence de diamant naturel (OK04) et diamant naturel traité jaune (OK07).*

La spectrométrie IR est aussi utilisée pour différencier les types de diamant (Ia-Ib-IIa-IIb) à cause des impuretés liées à l'azote et au bore présentes dans les diamants, et qui donnent un spectre caractéristique (Fritsch et Stockton, 1987) (figure I.9.).

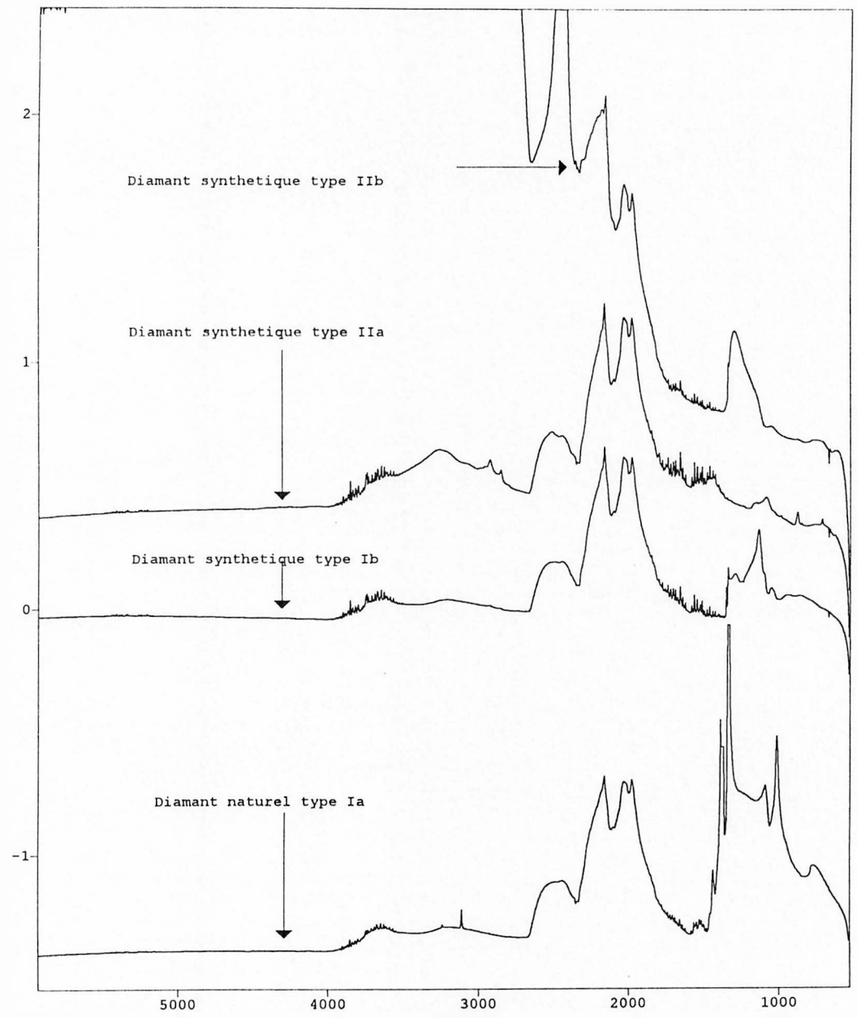



***Figure I.9. : Spectres de référence des différents types de diamants. Type Ia (OK07) et types Ib-IIa-IIb aimable communication d'Eric Capisano.***

# II - SPECTROMETRIE UV - VIS - PIR

La spectrométrie ultraviolet-visible-proche infrarouge est une technique éprouvée en gemmologie. Son caractère non destructif, son principe et son mécanisme simple et facile à manipuler et sa rapidité, sont les raisons pour lesquelles elle est utilisée pour identifier les gemmes. Parfois elle est nécessaire pour des cas compliqués et difficiles à mettre en évidence, comme le diamant jaune traité.

Cette méthode nous donne des informations sur l'absorption de la lumière par les gemmes. Les pics dans un spectre UV-VIS-PIR sont liés essentiellement aux éléments de transition, 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.

## II.1. - PRINCIPE DU SPECTROMETRE UV-VIS-PIR

Cette méthode relativement simple implique le principe du spectromètre dispersif (une longueur d'onde à la fois) contrairement au spectromètre à Transformée de Fourier.

Le rayon transmis par l'échantillon (I) est comparé au rayon incident (Io). Le rapport entre I et Io est la transmittance exprimée en pourcentage (T%=I/Io x 100). Elle est inversement et logarithmiquement liée à l'absorbance (A=log Io/I=log T/100) qui apparaît sur le spectre (Bosshart G. 1984). Tout simplement, on mesure l'intensité qui passe dans le faisceau de référence (Io) et à travers l'échantillon (I).

On l'appelle un spectromètre UV-VIS-PIR "double faisceau"(Io-I). Le trajet optique commence par le porte lampe (figure II.1). Il y a deux sources lumineuses, une pour l'UV et une pour le VIS-PIR.

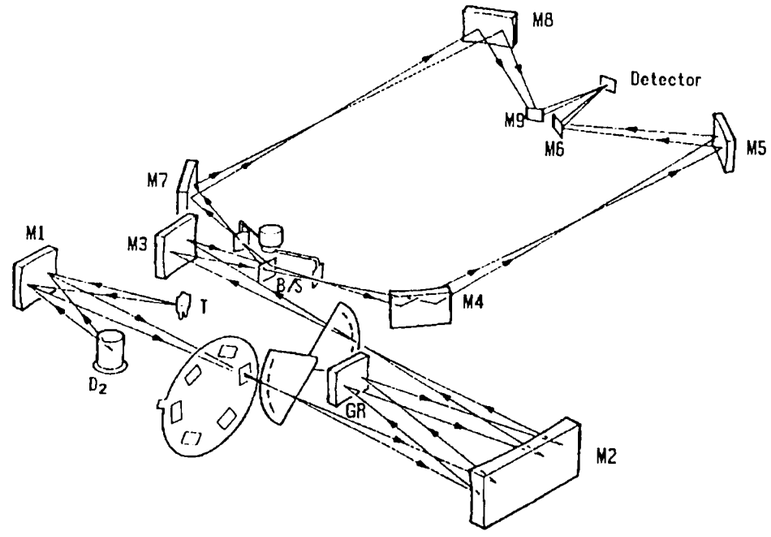



*Figure II.1. : Trajet optique d'un spectromètre UV-VIS d'après le manuel d'Unicam.*

On utilise une lampe au deutérium pour produire la radiation UV et une lampe à filament de tungstène couvrant le VIS et le PIR. Un miroir (M1) contrôlé par l'ordinateur sélectionne la lampe qu'on va utiliser.

Ensuite, la radiation passe à travers des filtres divers, des miroirs et des fentes et à travers le monochromateur à réseaux holographiques (holographic Grating -Gr-).

Après, la radiation se dirige vers le séparateur du faisceau (Beam Splitter - BS-) qui la sépare en deux parties pour produire le faisceau de référence et le faisceau qui passe à travers l'échantillon. Une fois passés par le compartiment échantillon, les rayons se dirigent vers le détecteur, qui est un photomultiplicateur (Unicam, 1995).

## II.2. - RAPPEL SUR UV-VIS-PIR

1. L'analyse du diamant nécessite un refroidissement à la température de l'azote liquide. Il faut alors construire une unité cryogénique qui coûte cher, avec une pompe à vide pour évacuer l'air si on ne veut pas avoir de givre sur la pierre. En refroidissant, les bandes d'absorption deviennent plus fines et certains pics peu intenses, invisibles à la température ambiante, apparaissent.

**2.** La saturation de l'absorption dépend des dimensions de la pierre (Bosshar G., 1984). Plus un échantillon absorbant est épais plus il va absorber.
En plus, les effets de la diffusion et de la réflexion du faisceau dues aux inclusions, à la taille et au mauvais poli perturbent souvent l'absorption de la couleur.

**3.** L'orientation cristallographique des gemmes anisotropes influe sur les spectres, qui peuvent varier suivant l'orientation du cristal. Il y a trois types de spectres:

- spectre d'orientation quelconque.
  spectre directionnel: ici la direction de propagation est prise en
- compte (figure II.2.). Quelquefois les dimensions, la forme, les proportions et l'orientation de la taille de la pierre empêchent de travailler parallèlement (//) ou perpendiculairement (⊥) à l'axe optique (C).
- spectre polarisé : en possédant un équipement coûteux de polarisation (polariseur en calcite) on peut faire un spectre avec E//C et un avec E⊥C. (E=champ électrique pour une pierre uniaxe).

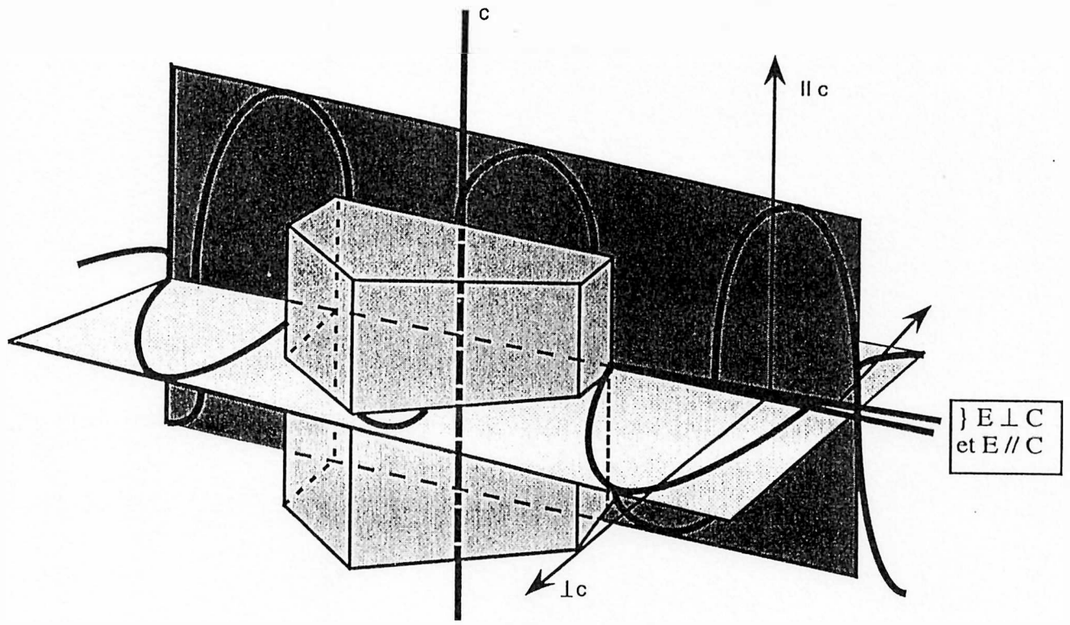



*Figure II.2. : Schéma représentant les différents plans de vibration des rayons de la lumière traversant un cristal hexagonal (d'après le D.U.G. de Grenier de Cardenal L. 1996)*

4. Il faut se rappeler que l'absorption de la lumière est directement reliée à la couleur d'une gemme. La "fenêtre de transmission", c'est-à-dire la zone de plus faible absorption sur les spectres donne la couleur dominante de l'échantillon.

5. Dans les spectromètres UV-VIS-PIR le faisceau utilisé est polarisé par les optiques de l'instrument. Une première polarisation majeure de la lumière est effectuée par le monochromateur (dans le cas d'un réseau) et ensuite par les miroirs, les fentes et finalement le détecteur. Cette polarisation va géner l'obtention de bons résultats pour un échantillon anisotrope. Elle sera présente dans les spectres sous forme de pics artefacts associés avec l'anomalie de Wood.
   Il existe deux possibilités pour éliminer cette anomalie.
   En premier on peut utiliser un polariseur. En le tournant cette anomalie disparaît, mais on a aussi une perte d'énergie qui influe sur les résultats. On a donc également une augmentation du bruit.
   Une deuxième possibilité plus pratique est d'éliminer la polarisation instrumentale déjà existante avec un dépolariseur, en cristal de silice qui coûte cher. Il est situé à l'intérieur de l'instrument dans le compartiment de l'échantillon peu avant l'interaction entre le faisceau et l'échantillon. Il faut considérer que tous les composants optiques introduisent une polarisation additionnelle (Taylor, J.L. 1998).

## II.3 - APPLICATION A LA GEMMOLOGIE

1. La spectrométrie UV-VIS-PIR est utilisée pour établir l'origine de la couleur dans les gemmes. Elle est particulièrement nécessaire pour les nouvelles gemmes de couleur qui arrivent sur le marché.
   Un exemple récent est celui des tourmalines elbaite de Paraïba, Brésil. Cette pierre de couleur bleue à vert "électrique" était considérée comme synthétique et la cause de sa couleur vive était liée aux terres rares qui colorent plusieurs pierres de synthèse. Finalement, des analyses effectuées ont montré que la couleur est due au cuivre et que la tourmaline de Paraiba est totalement naturelle (Rossman et al. 1991).

2. Certains traitements de gemmes sont effectués pour améliorer ou créer leur couleur. La spectrométrie UV-VIS-PIR est utilisée pour mettre en évidence ces traitements. L'exemple le plus connu est celui du diamant traité par irradiation suivie du traitement thermique.
   La raie à 595 nm dans le spectre (visible surtout à la température de l'azote liquide) du diamant jaune à brun et rose prouve l'origine artificielle de la couleur.
   Par contre, la même raie (à 595 nm) dans le spectre du diamant vert à bleu, ainsi que les raies H3 à 503 nm, H4 à 496 nm et la finesse de la raie GR1 à 741 nm, prouvent l'origine naturelle de la couleur dans certaines conditions (Fritsch E., 1995).

3. La détermination de l'origine géographique des saphirs bleus est possible par la spectrométrie UV-VIS-PIR. La position du "Cut off" dans l'UV varie entre les différentes origines. Pour les saphirs du Cachemire elle est aux environs de 330 nm, 295 nm pour les saphirs de Ceylan, 305 nm pour les Birmans et 340 nm aux saphirs de Pailin (Hanni H., 1994).

4. Quelques pierres synthétiques sont aussi identifiées par cette méthode, notamment le diamant synthétique russe. Pour ce dernier, les absorptions à 658 nm et 792 nm sont liées au Ni et sont caractéristiques de cette synthèse, (Shigley J.E. et al. 1993)

5. L'alexandrite synthétique élaborée par le procédé Czochralski est aussi facilement identifiée. La plupart des alexandrites naturelles ont une absorption vers 376 nm, liée au $Fe^{3+}$, tandis que dans les synthétiques Czochralski il n'y a pas de Fe. Par contre, les alexandrites synthétiques anhydres russes contiennent du Fe et elles ont les mêmes absorptions que les naturelles (Fritsch E. cours de D.U.G., 1998).

6. Plus récemment, la spectrométrie UV-VIS-PIR en réflectance est utilisée pour mesurer la couleur dans les gemmes taillées. Cette application est encore en cours de développement mais elle est prouvée nécessaire pour étudier le changement de couleur dans les gemmes à effet alexandrite (Fritsch E., 1995).

## II.4 - RESULTATS

L'instrument utilisé est un spectromètre UNICAM UV4 dont le domaine spectral va de 190 nm à 900 nm.

L'avantage de cet appareil est qu'il élimine totalement l'anomalie de Wood car son faisceau n'est pas partiellement polarisé. Une unité cryogénique avec une pompe à vide est utilisée pour faire sortir les pics très faibles, dans le diamant.

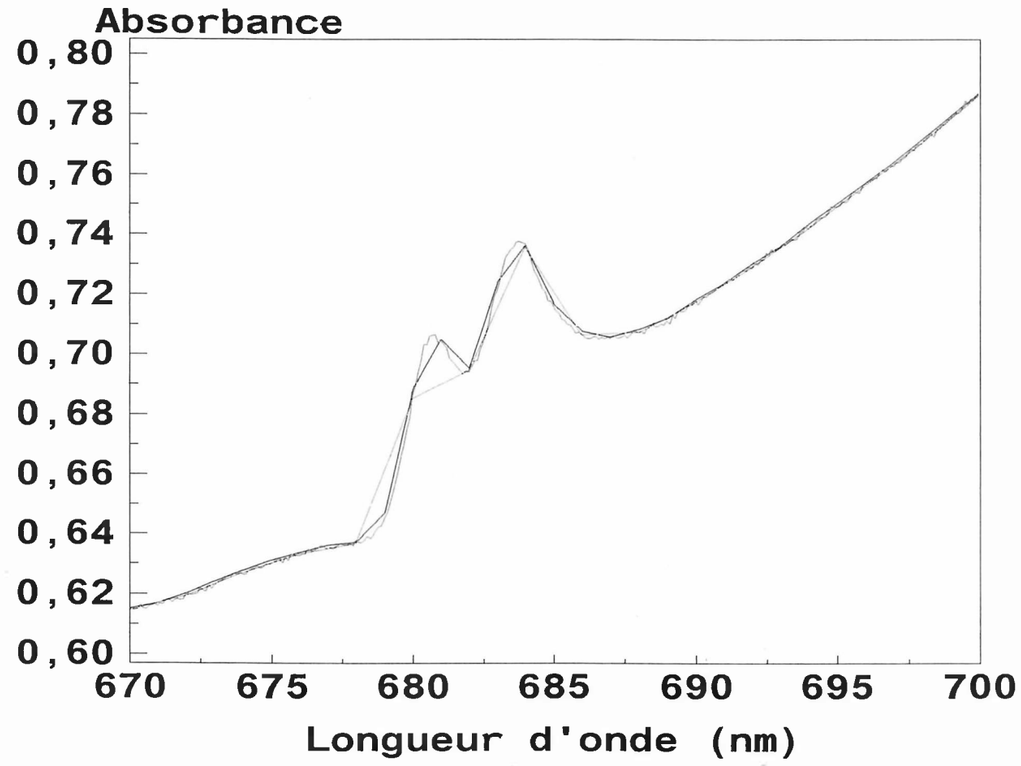
Pour obtenir des spectres comparables et surtout pour voir les faibles absorptions de la gemme, c'est à dire les pics très fins, on a travaillé avec différentes conditions instrumentales en changeant une condition à la fois.

- Résolution : 1°) fréquence d'échantillonage "résolution"
  2°) largeur de bande spectrale "fentes"
- Vitesse de balayage

L'échantillon utilisé était une émeraude synthétique hydrothermale (OK11) et le domaine spectral étudié était de 670 nm à 700 nm (absorptions du Cr).

*Figure II.3.*

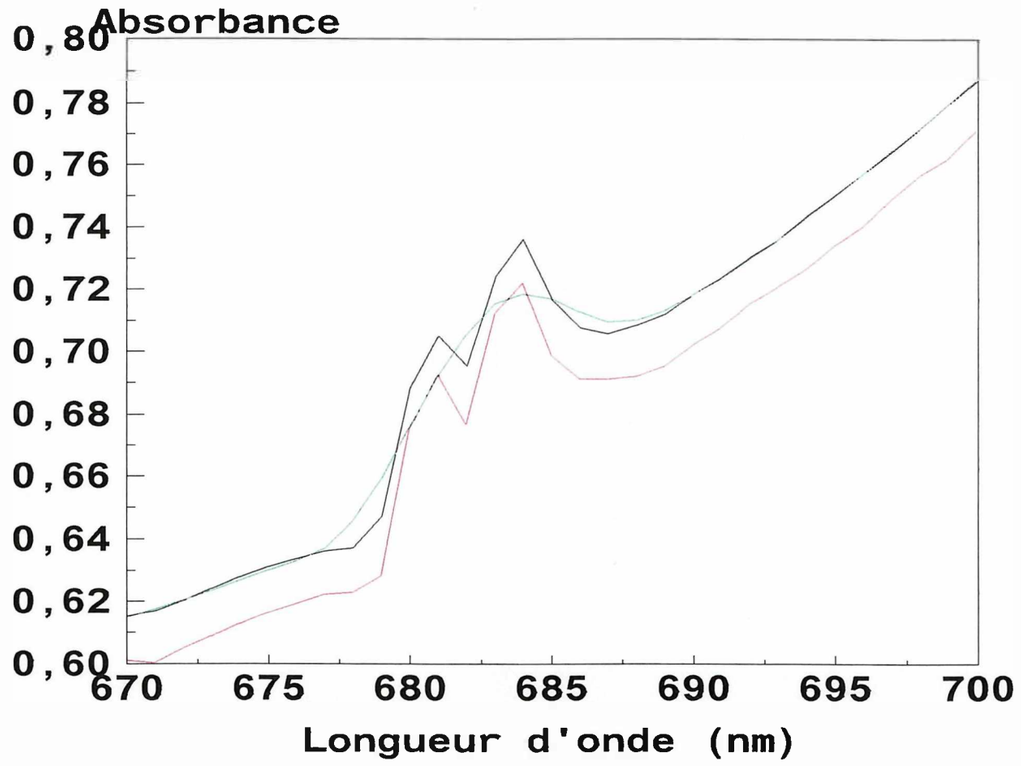
| SPECTRE | ROUGE | NOIR | VERT |
|---|---|---|---|
| VITESSE | 120 nm/mn | 120 nm/mn | 120 nm/mn |
| RESOLUTION | 0.1 nm | 1.0 nm | 2.0 nm |
| FENTE | 1.0 nm | 1.0 nm | 1.0 nm |




En faisant varier le paramètre résolution et en gardant constantes la vitesse et les fentes on remarque qu'avec une résolution faible (2.0 nm) le pic à 681 nm a disparu et que le résultat n'est pas satisfaisant.

*Figure II.4.*

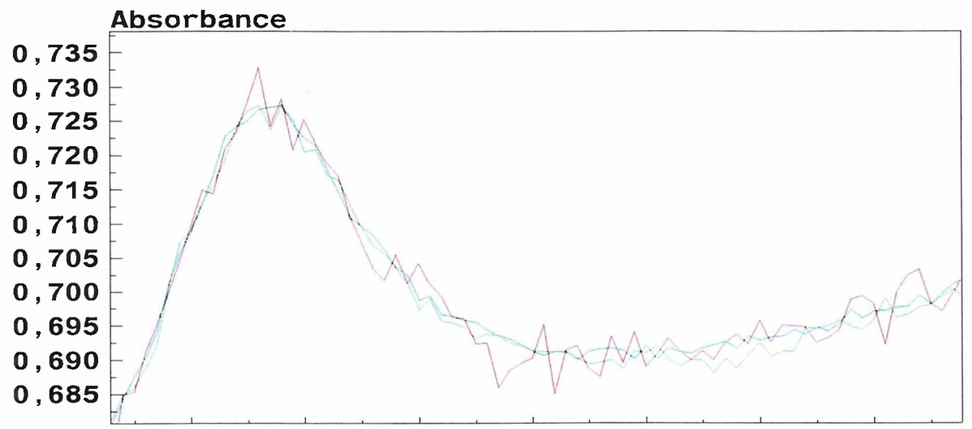
| SPECTRE | ROUGE | NOIR | VERT |
|---|---|---|---|
| VITESSE | 120 nm/mn | 120 nm/mn | 120 nm/mn |
| RESOLUTION | 1.0 nm | 1.0 nm | 2.0 nm |
| FENTE | 0.2 nm | 1.0 nm | 4.0 nm |




En faisant varier le paramètre fente et en gardant constantes la vitesse et la résolution on remarque que le doublet du Cr devient un pic simple lorsqu'on augmente les fentes de 1 nm à 4 nm.

*Figure II.5.*

| SPECTRE | NOIR | VERT | ROUGE |
|---|---|---|---|
| VITESSE | 10 nm/mn | 30 nm/mn | 120 nm/mn |
| RESOLUTION | 0.1 nm | 0.1 nm | 0.1 nm |
| FENTE | 0.2 nm | 0.2 nm | 0.2 nm |




En faisant varier la vitesse avec les deux autres paramètres constants on remarque qu'avec une vitesse rapide on a une augmentation du bruit, cependant la forme du pic à 684 nm ne change pas.Il a fallu dilater cette région du spectre pour que le bruit soit d'importance suffisante pour être clairement visible. C'est donc cela une variation mineure du spectre.

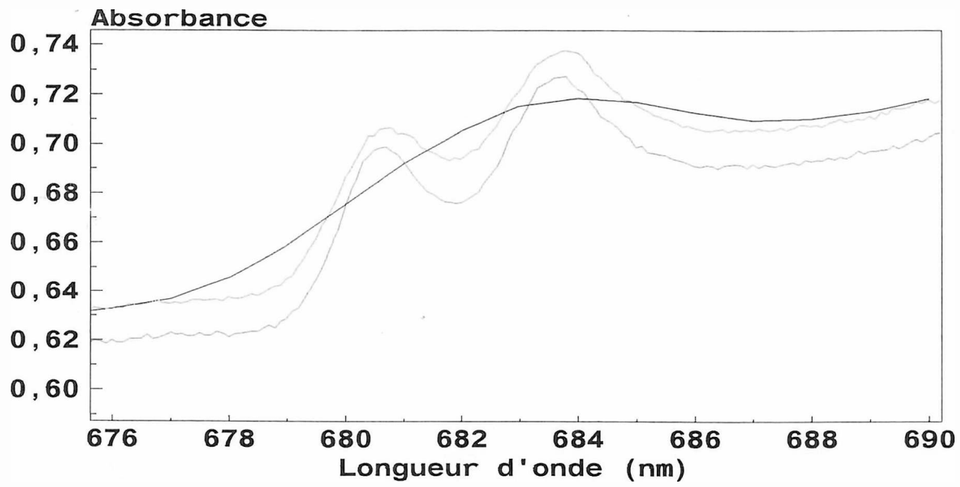
Les conditions instrumentales suivantes ont été prouvées les meilleures (figure II.6., spectre rouge).

- vitesse de déroulement lente mais encore réaliste (10 nm/mn pour notre expérience)
- largeur de bande spectrale (fentes) la plus étroite possible (0.2 nm).
- échantillonage le plus fréquent possible (0.1 nm)

Pour parvenir plus rapidement à la forme propre du spectre, on peut faire varier les trois paramètres spectraux à la fois.

*Figure II.6.*

| SPECTRE | NOIR | VERT | ROUGE |
|---|---|---|---|
| VITESSE | 120 nm/mn | 120 nm/mn | 10 nm/mn |
| RESOLUTION | 1.1 nm | 0.1 nm | 0.1 nm |
| FENTE | 4.0 nm | 1.0 nm | 0.2 nm |




Pour le spectre noir, on ne distingue pas de doublet. Avec le spectre vert, il apparaît, mais il est peu "creusé" entre les deux pics. Sur le spectre rouge, fait dans des conditions à la fois réalistes et les meilleures possibles, on constate une amélioration par rapport à toutes les autres combinaisons essayées. Ceci veut dire qu'avec ces paramères spectraux déjà un peu extrêmes, l'on n'atteint pas encore la forme propre du spectre. Ceci indique que les transitions interdites du Cr dans l'émeraude sont particulièrement fines.

# III - RAPPEL GENERAL SUR LES SPECTROMETRIES D'ABSORPTION

Comme toutes les techniques de laboratoire, les spectrométries d'absorption présentent des limitations techniques et il y a donc quelques précautions à prendre.

Une première limitation importante est le fait que la plupart des spectromètres ne sont pas faits pour la gemmologie. Il faut donc les adapter, comme par exemple fabriquer un porte échantillon spécialement conçu pour les gemmes taillées.

Deuxièmement, il faut savoir monter l'échantillon sur le "porte échantillon". On ne peut pas faire pénétrer le faisceau par la table parce qu'il ressortirait par la même facette à cause de la taille et de la réflexion totale, qui cause aussi la brillance et le feu. Il faut le plus souvent faire pénétrer le faisceau par deux faces parallèles et l'endroit idéal est le rondiste ou une facette de la couronne, parfois la facette de culasse si elle existe (vieilles tailles) (figure III. 1.) Pour les cabochons il n'y a pas de problèmes puisqu'il n'y a pas de facette pour réfléchir le faisceau.

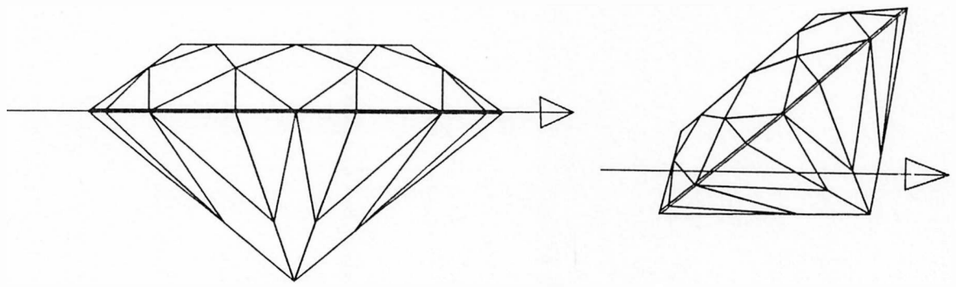


*Figure III.1. : Faces parallèles pour faire pénétrer le faisceau.*

Il faut bien nettoyer l'échantillon et le placer dans le faisceau pour y faire entrer le maximum d'énergie. Pour le spectromètre IR le faisceau est couplé avec un faisceau laser rouge pour le visualiser et faire le calibrage en longueur d'onde. On fait tenir l'échantillon avec du "Blu Tac" ou de la "pâte Rodico" ou toute autre matière opaque pour bien boucher les trous autour de la pierre.

Dans un spectre on ne cherche pas à analyser chaque pic, mais on regarde l'aspect général tout en gardant une bonne résolution.

Il faut penser aussi aux "pics tronqués" du spectre (figure III.2.).

Lorsque l'échantillon est trop grand ou les absorptions trop fortes, les pics sont tellement grands qu'il finissent par se tronquer et s'inverser. Il faut faire attention alors à l'interprétation du spectre sinon on risque de prendre un "pic tronqué" pour deux pics différents.

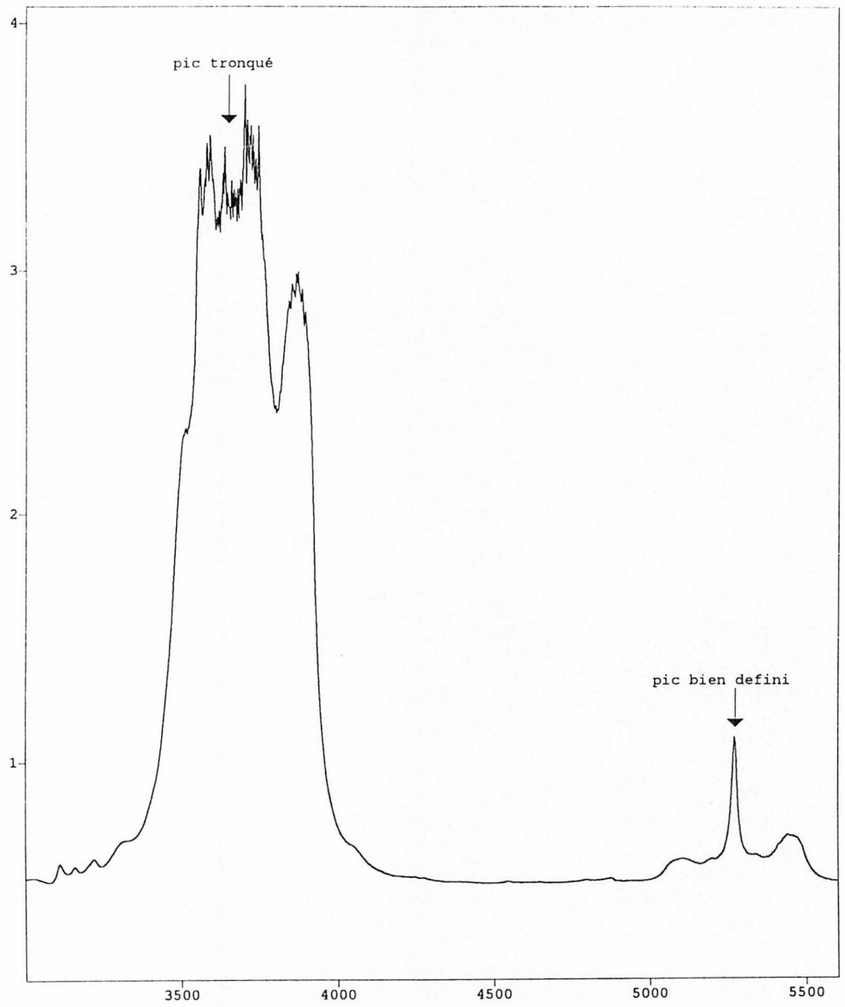



*Figure III.2. : Pic tronqué aux environs de 3.25 unités d'absorption d'une émeraude synthétique (OK10).*

## III.1. LES AVANTAGES ET LES INCONVENIENTS DES DIFFERENTES SPECTROMETRIES

| Méthode | Avantages | Inconvénients |
|---|---|---|
| **Spectrométries d'absorption** | - aucune préparation nécessaire pour l'échantillon<br>- mécaniquement simple<br>- rapidité d'analyse<br>- moins chère | - l'orientation cristallographique est à mentionner sur les spectres<br>- anomalie de Wood et autres sur certains spectromètres UV-VIS-PIR |
| **Spectrométrie Raman** | - aucune préparation nécessaire<br>- rapidité d'analyse<br>- détermine la nature des inclusions<br>- détermine la nature des gemmes bruts où taillées (montées ou non) | - la fluorescence de l'échantillon peut masquer les raies Raman<br>- les matériaux gemmes "ramanisent" plus ou moins bien |
| **Microscope électronique à balayage** | - imagerie en 3D<br>- grandissement supérieur au microscope optique<br>- analyse chimique ponctuelle qualitative ou quantitative<br>- cathodoluminescence | - préparation d'échantillon nécessaire<br>- généralement pas de détection pour les éléments plus légers que le B<br>- plus cher<br>- difficile à manipuler<br>- on étudie uniquement la surface |

# IV - SPECTROMETRIE RAMAN

Technique récemment appliquée en gemmologie, la spectrométrie Raman fournit des informations sur les vibrations des atomes dans un réseau cristallin (Pinet, Smith et Lasnier, 1992). Comme on a déjà dit, seules certaines vibrations sont permises qui sont caractéristiques de certaines molécules et structures. Ainsi, toutes les gemmes ont un spectre Raman caractéristique. Pour une gemme inconnue, une simple comparaison de son spectre avec ceux qui figurent dans le catalogue Raman des gemmes fait par Roland Maestrati (1989) permet de l'identifier. Il s'agit donc comme d'un "code barre" trés important dans la gemmologie.

C'est une méthode non destructive permettant de déterminer la nature d'un matériau solide, liquide ou gazeux en une seconde au microncube et à la précision du nombre d'onde. Elle correspond parfaitement aux besoins des gemmologues, puisq'elle nous permet de:

- déterminer de manière non destructive la nature des matériaux gemmes bruts, taillés, montés, sans préparation particulière (comme une métallisation sous vide).
- déterminer la nature de leurs inclusions solides et fluides lorsqu'elles sont présentes pour contribuer à la qualification de naturelle, naturelle traitée, synthétique ou encore imitation (Lasnier B., 1995).

## IV.1. - L'EFFET RAMAN

Lorsqu'une lumière monochromatique puissante pénètre une gemme, elle peut l'exciter suffisament pour donner naissance à l'effet Raman. Cet effet porte le nom du physicien indien (Prix Nobel 1930) qui l'a découvert en 1928 à Cambridge où il travaillait avec Lord Rayleigh. L'effet Raman est très subtil, de l'ordre du centmillionième ($10^{-8}$) de l'intensité de lumière incidente, très difficile à détecter et c'est pourquoi il est resté une curiosité de laboratoire pendant des années. Vers 1970, des nouvelles technologies comme le laser et les analyseurs de lumière ont permis de développer l'application de cet effet.

Pour mieux comprendre l'effet Raman le schéma suivant montre ce qui se passe lorsqu' un rayon lumineux arrive sur des molécules (figure IV.1.).

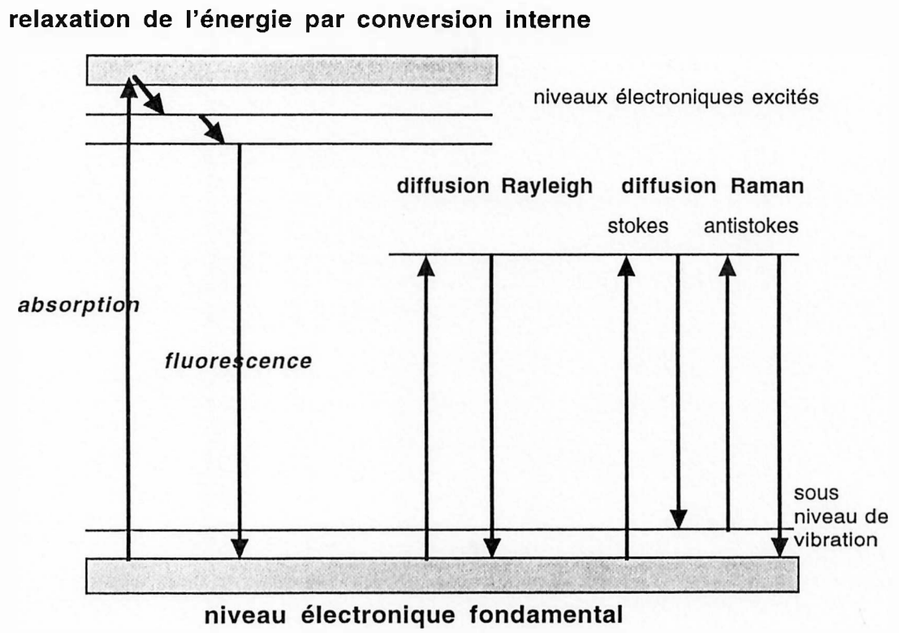



*Figure IV.1. : Principe de l'effet Raman*

Il y a une absorption d'énergie qui produit une excitation des électrons à un niveau d'énergie supérieur, et puis une réémission de lumière après une relaxation progressive qu'on appelle la fluorescence. Une deuxième possibilité est une excitation à un niveau supérieur et une réémission instantanée de lumière avec la même quantité d'énergie que l'absorption. C'est la diffusion Rayleigh qui correspond à 99.9999% de la lumière sur la matière. La diffusion Raman est le petit pourcentage qui reste et qui correspond à une transition vers un niveau d'énergie vibratoire et une chute sur le niveau fondamental. Cette réémission de lumière se fait en majeure partie avec moins d'énergie que la lumière absorbée. Ce sont les radiations stokes. Les radiations antistokes sont de même nature et correspondent à l'énergie qui part du sous niveau de vibration excité en dessous du niveau fondamental jusqu'au niveau intermédiaire, et réémission vers le niveau fondamental, qui a plus d'énergie que la lumière absorbée. Il suffit d'avoir la possibilité de mesurer cette différence d'énergie pour la différencier de la diffusion Rayleigh.

Plus simplement, l'effet Raman est une modulation de fréquence de la lumière incidente qui est caractéristique du niveau vibratoire des molécules (Maestrati, 1989).

## IV.2. - PRINCIPE DU SPECTROMETRE RAMAN

A partir des années 1970 deux nouvelles technologies ont relancé la diffusion Raman: les sources monochromatiques laser et les analyseurs de lumière très performants (les réseaux holographiques) qui permettent d'éliminer plus de lumière diffusée.

L'organisation d'une microsonde laser Raman et du spectromètre Raman à Transformée de Fourier (FT Raman) qui est moins volumineux et moins cher, est illustrée par le schéma suivant (figure IV.2.). Un système laser (à argon ionisé par ex) avec plusieurs fréquences dans le visible parmi lesquelles on choisit la raie verte à 514.53 nm. Le faisceau laser va illuminer l'échantillon à l'aide d'un microscope optique qui va focaliser le faisceau laser de dimension de l'ordre du micron sur l'échantillon.

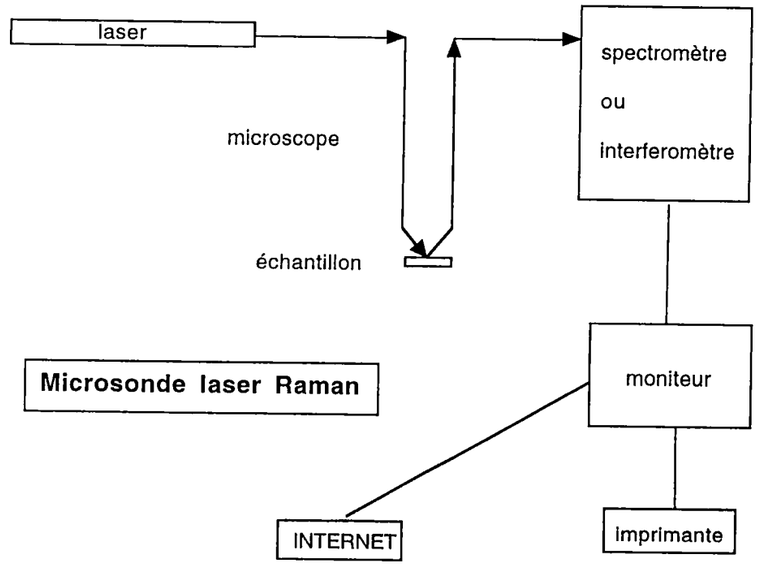



*Figure IV.2. : Principe de fonctionnement de la microsonde laser Raman.*

La lumière diffusée sera analysée par un spectromètre muni de réseaux holographiques très performants. La lumière filtrée sera envoyée sur le détecteur en barette de photodiodes, refroidi à l'azote liquide ou plus récemment de HCCD refroidi par l'effet Peltier (-60°C). Ensuite, le signal sera enregistré par un logiciel qui permet de manipuler le spectre Raman (Lasnier B., 1995). Ainsi, on peut le comparer avec le spectre étalon dans le catalogue de spectres Raman ou sur Internet.

L'unité utilisée est le "nombre d'onde", c'est à dire les cm-1 qui sont l'inverse de la longueur d'onde exprimée en centimètres.

## IV.3. - LIMITATIONS D'EMPLOIS ET PRÉCAUTIONS A PRENDRE

1. Un nombre de gemmes naturelles et synthétiques "ramanisent" mal (ne donnent pas un bon spectre Raman). En général, ceux qui "marchent mal" au Raman marchent bien en spectrométrie IR et inversement. Le diamant est une exception, il donne un bon spectre au Raman et aux IR.

2. Les inclusions solides ou fluides de petites dimensions ne sont pas faciles à identifier, voire parfois impossibles.

3. Il existe des matériaux tendres comme les matériaux organiques (l'ambre par ex.). Il est prudent de faire un spectre Raman avec une puissance laser basse si on ne veut pas les trouer avec le faisceau.

4. La spectrométrie Raman est plus facile pour l'étude de minéraux peu absorbants dans la lumière visible (donc pas trop colorés ni opaques et peu réfléchissants), ce qui élimine les métaux.

5. L'échelle d'un spectre Raman commence à zéro cm-1. En routine on enregistre les spectres dans la fourchette 100-1300 cm-1 évitant 0-10 cm-1 qui sont perturbés par les raies Rayleigh (Pinet et al. 1992) et les "résidus" de l'excitatrice.

6. L'orientation cristallographique d'une gemme anisotrope influe sur le spectre Raman, mais on constate que les pics restent à la même position. S'il y a disparition, apparition ou atténuation des pics, il reste suffisamment d'informations pour caractériser la gemme quelque soit son orientation (Maestrati, 1989).

7. Le spectre Raman d'une gemme donne des informations sur la famille minérale (molécules caractéristiques) et non pas sur la qualification de naturelle, synthétique (figure IV.3 a-b).

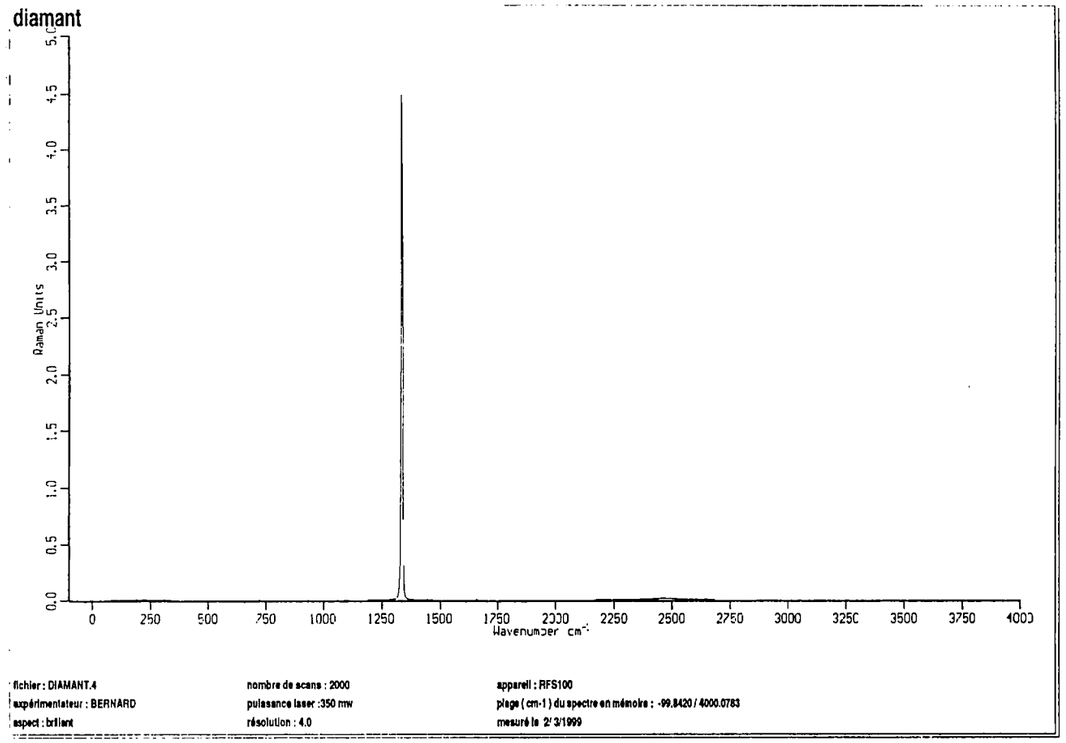



*Figure IV.3.a : Spectre de diamant (OK04) avec le pic principal à 1332 cm-1*

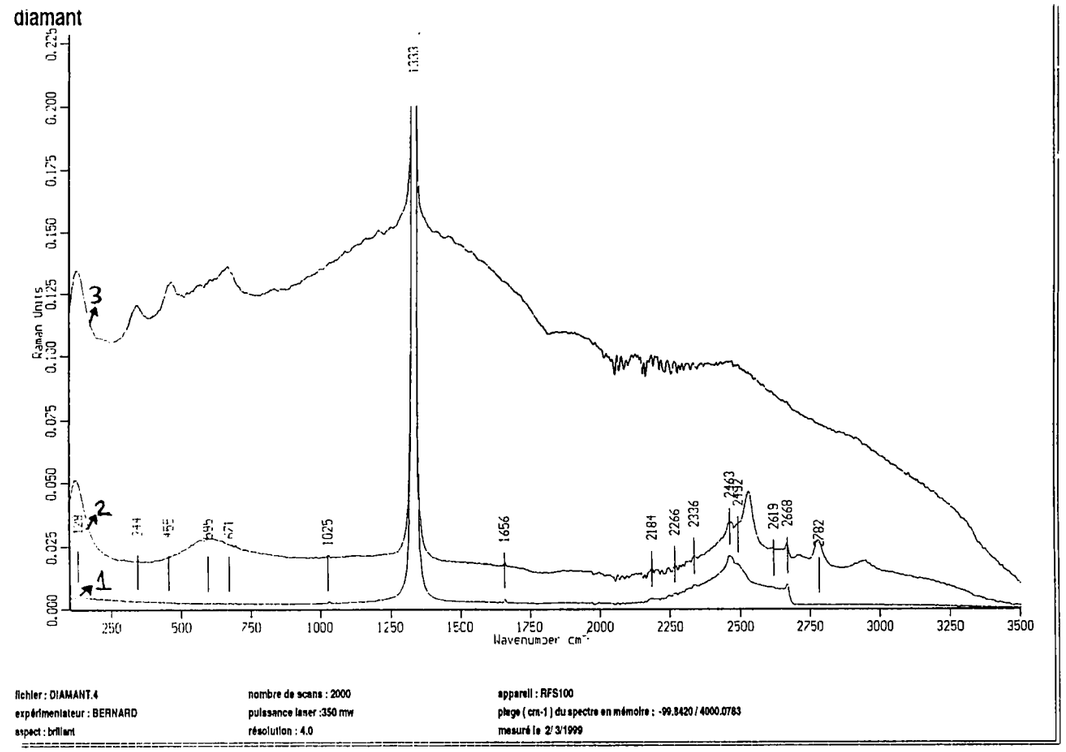



***Figure IV.3.b : Spectres de diamant naturel (OK04, N°1) et diamants de couleur traités (OK06 Bleu, N°2 et OK08 Cognac, N°3)***
***On remarque que dans les régions avant 1000 cm-1 et après 2000 cm-1 (Raman deuxième ordre) il y a d'autres pics qui ne sont pas encore étudiés.***

**8.** La principale limitation d'emploi est la fluorescence éventuelle de l'échantillon, qui peut masquer par son intensité les raies Raman. Il existe plusieurs solutions. On peut diminuer l'intensité du faisceau laser (mais on réduit d'autant les raies Raman) ou changer la longueur d'onde de l'excitatrice. On peut utiliser une des autres raies du laser argon puisque les raies Raman suivent l'excitatrice alors que la fluorescence reste dans sa zone de spectre. On pourrait encore utiliser des lasers pulsés femtoseconde déclenchant l'effet Raman mais pas la fluorescence (Lasnier B., 1995). Il est fréquent que des échantillons trop fluorescents soient identifiables en spectrométrie infrarouge (Chalain J.P., 1992).

## IV.4. - APPLICATIONS A LA GEMMOLOGIE

Les applications de la spectrométrie Raman en gemmologie couvrent des domaines assez différents mais très importants car c'est une technique non destructive. Chaque gemme a son propre "code vibratoire" c'est à dire un "code barre" qui permettra sa reconnaissance.

Les deux principales applications sont les suivantes :

Déterminer de manière non destructive la nature des matériaux gemmes bruts ou taillés, quelles que soient leurs dimensions. La spectrométrie Raman permet d'y avoir accès puisque le spot est de l'ordre du micron.

Par conséquent, les petites pierres montées sur les bijoux de dimensions insuffisantes pour être déterminées par les moyens traditionnels du gemmologue sont accessibles à l'identification. Et tout cela assez rapidement sans préparation particulière. Les bijoux et les pierres de grande valeur qui appartiennent aux musées ou à des collections privées et qu'on ne peut pas désertir où déplacer sont maintenant accessibles à identifier et même sur place, à l'aide du spectromètre portable et mobile qui est en cours de fabrication.

Déterminer et étudier la nature des inclusions solides et fluides dans les gemmes. Tout ce que l'on peut voir au microscope, peut maintenant être analysé avec toutefois les nuances citées plus haut. Les inclusions sont accessibles au faisceau laser, on peut donc les exciter et analyser l'effet Raman. C'est une possibilité extraordinaire parce qu' avant le seul moyen de les identifier était l'observation.

Une autre application scientifique qui n'est pas utilisée en gemmologie est l'étude de gemmes en modifiant la température et la pression, à l'aide de cellules chauffantes et réfrigérantes ou de cellules haute pression (enclume de saphir ou du diamant) adaptables sous le microscope (Lasnier B., 1995).

# V-LE MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE

La microscopie électronique est une technique utilisée pour la caractérisation de matériaux naturels et synthétiques. Il y a deux techniques de microscopie électronique. La plus ancienne est la Microscopie Electronique à Transmission (MET) qui est rarement utilisée en gemmologie parce qu'elle a un caractère destructif. Par contre, le MET permet d'atteindre des grandissements jusqu'à 2 millions de fois et il est donc nécessaire pour détecter et caractériser des nano-microinclusions inaccessibles par les autres moyens.

La deuxième est la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) qui est la plus utile en gemmologie et que l'on va analyser. Cette technique n'est pas destructive et on verra quelques applications remarquables pour les gemmes.

## V.1. - PRINCIPE DU MEB

Cette technique utilise un faisceau d'électrons qui pénètre une très faible épaisseur de matière (de quelques centièmes de microns jusqu'à 8 microns). On fait alors une analyse de la surface. Il est nécessaire de comprendre ce qui se passe au niveau de l'interaction entre faisceau d'électrons et matière (minéral bombardé). Il y a plusieurs phénomènes qui se déclenchent (figureV.1).

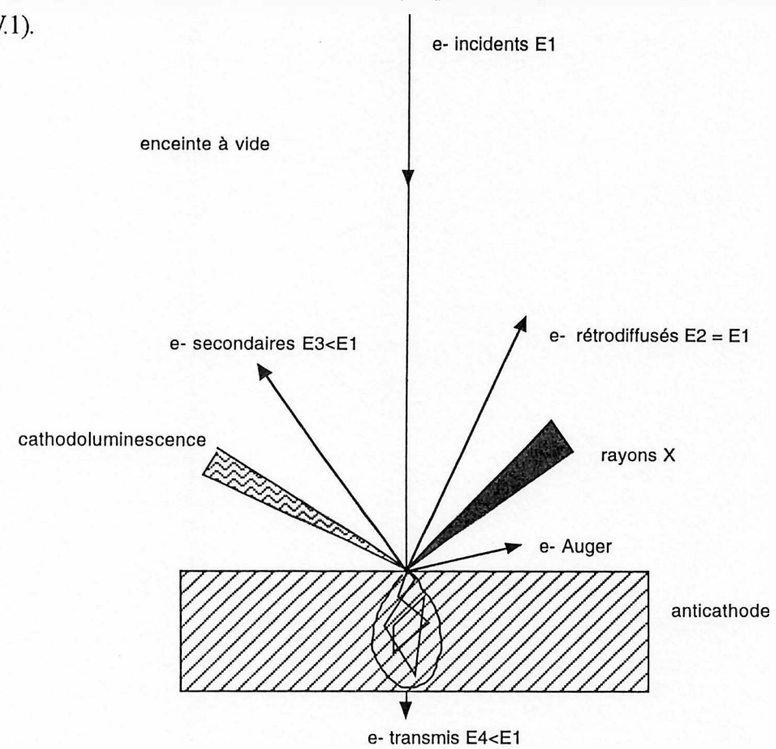



*Figure V.1. : Interactions entre matière et électrons*

Un faisceau d'électrons incidents sur la matière cristalline sous vide très poussé, provoque une réémission des électrons rétrodiffusés d'énergie identique à celle des électrons incidents. Ils sont utilisés pour faire de l'imagerie de la matière bombardée. Il y a également les électrons "secondaires" émis par l'échantillon qui sont d'énergie plus faible que celle des électrons incidents et qui servent à faire de l'imagerie électronique dite secondaire. Un autre type d'électrons qui n'est pas intéressant pour l'instant en gemmologie, sont les électrons "Auger". Par contre, il y a production de photons de différentes natures. Les photons X, extrêmement énergétiques qui proviennent de la pénétration des électrons dans les couches électroniques des atomes de la matière et qui sont les rayons X caractéristiques des élements bombardés. Ces photons X sont utilisés pour faire de l'analyse chimique ponctuelle au MEB. Un deuxième type de photons très intéressants pour la gemmologie sont les photons visibles de cathodoluminescence. Il y a donc trois principales utilisations du MEB :

- imagerie
- analyse chimique de la surface
- et observation du phénomène de cathodoluminescence, qui est très important surtout pour faire la distinction entre le diamant naturel et le diamant synthétique.

## V.2. - LE MEB, COMPARAISON AVEC MICROSCOPE OPTIQUE (MO)

Le MEB est constitué de quatre parties différentes (figure V.2.).

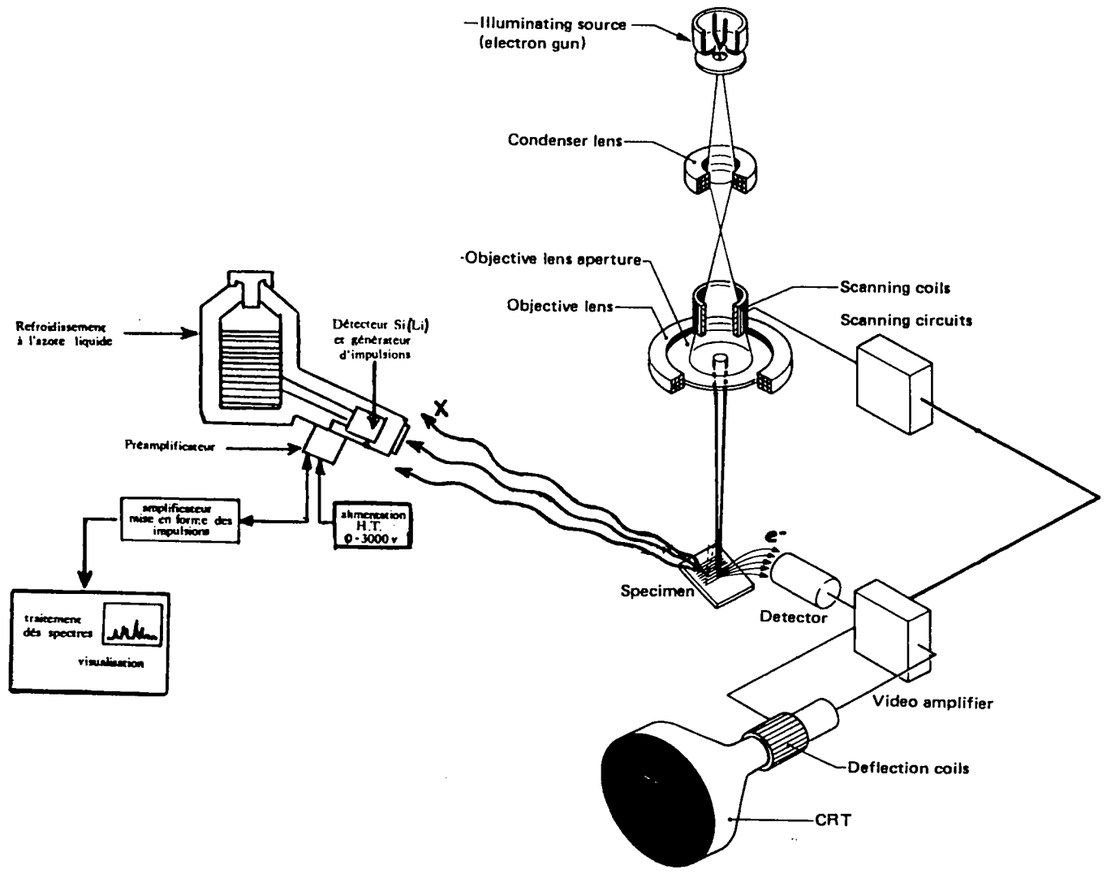
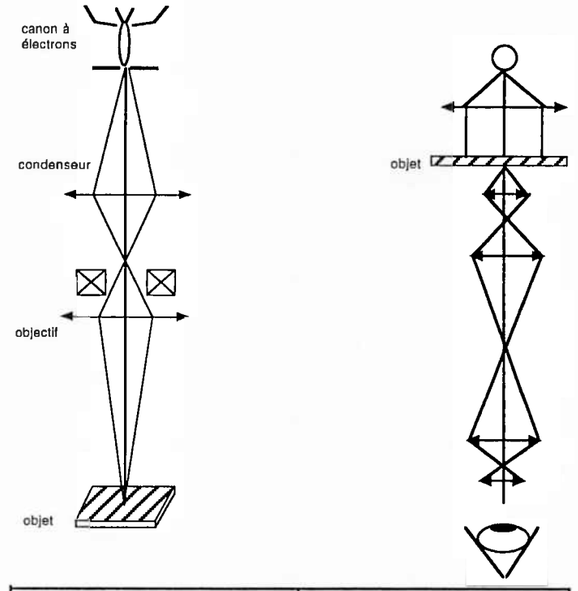



*Figure V.2. : Principe du fonctionnement du MEB*

Un canon à électrons, une enceinte à vide, un porte échantillon et différents détecteurs (pour les photons dans le visible et photon X, et pour les électrons, secondaires et rétrodiffusés).

Les électrons dans le vide très poussé vont être focalisés par différentes lentilles sur une cible. Donc le faisceau d'électrons est directement focalisé sur l'objet (figure V.3.).




| Résolution | 5nm | 200 nm |
|---|---|---|
| grandissements | 200.000 | 1.000 |
| profondeur de champ selon le grandissement | | |
| 100 | 700µ | 15µ |
| 300 | 250µ | 2µ |
| 500 | 120µ | 1,5µ |
| 1 000 | 80µ | 1µ |
| 10 000 | 6µ | |
| MEB | | MO |

*Figure V.3. : Comparaison du MEB avec MO.*

En comparant avec le microscope optique traditionnel, il a une source lumineuse qui traverse l'objet et ensuite un objectif récupère les photons et les envoie à l'oeil à l'aide d'un oculaire qui grandit l'image. Pour voir la différence entre les deux types de microscopes on va comparer trois caractéristiques. La résolution d'abord, pour le MEB est de l'ordre de 5 nm et pour le MO 200 nm !

Au niveau des grandissements maintenant: le MEB grossit jusqu'à 200.000 X et le Mo 1.000 X seulement. Et la troisième, la profondeur de champ selon le grandissement. Au MEB, celle-ci est nettement plus grande. Pour un grandissement de 100 X, la profondeur de champ est de 700 nm et pour le MO 15 nm seulement.

Pour 1.000 X, 80 nm encore pour le MEB et juste 1 nm pour le MO, et encore au MEB 6 nm de profondeur de champ pour un agrandissement de 10.000 X. C'est quelque chose de capital qui nous permet d'obtenir l'imagerie en 3D, ce qui serait impossible au MO. Ainsi on aperçoit les possibilités du MEB pour la gemmologie.

### V.3. - PREPARATION DES ECHANTILLONS

La plupart des gemmes et minéraux sont isolants. Donc il faut absolument rendre leur surface (qu'on va analyser) conductrice de l'électricité. Il faut évacuer les électrons, si on ne veut pas déformer les échantillons ou créer des trous indésirables par le faisceau d'électrons.

D'abord on peut monter les échantillons bruts ou taillés sur des cylindres en laiton et le collage se fait par une goutte de colle conductrice: la laque d'argent.

Ensuite on pose les cylindres de laiton sur un support métallique que l'on va placer dans une enceinte à vide. Dans cette dernière on va disposer les substances qui vont rendre la surface des échantillons conductrice. Il s'agit du carbone ou encore d'un alliage d'or et de palladium que l'on va pulvériser sous vide et déposer sur les échantillons (l'épaisseur du dépôt est de l'ordre de quelques microns).

L'ensemble échantillon et cylindre métallisés, est placé dans l'enceinte à vide du MEB à l'aide d'un support métallique qui va nous permettre de les déplacer dans les trois dimensions pour les mettre sous le faisceau d'électrons. Il est important que la distance entre l'échantillon et les pièces polaires du faisceau d'électrons soit maintenue à un minimum pour éviter les collisions.

Après l'analyse la mince couche métallique que l'on a déposée sur l'échantillon est facilement enlevée par simple frottement sur un tissu à l'aide d'alcool ou d'acétone.

## V.4. - LES INCONVENIENTS DE LA METHODE

Le MEB est un appareillage qui coûte cher, difficile à manipuler nécessitant en permanence un ingénieur responsable de son fonctionnement. C'est la principale raison pour laquelle le MEB ne fait pas souvent partie des appareils de laboratoire de gemmologie. La plupart des laboratoires ont accès au MEB des universités ou des musées.

Il est nécessaire de préparer les échantillons pour éviter qu'ils soient endommagées par le faisceau. C'est un traitement facile mais assez long.

L'analyse chimique au MEB est ponctuelle, nécessitant plusieurs points d'analyses pour avoir une composition chimique moyenne, tandis que la méthode de fluorescence X, expliquée par Bosso de Souza (1997) donne la composition chimique de la surface de l'échantillon exposé aux rayons X.

Une autre limite de l'analyse chimique au MEB est la détection des élements légers. En principe le MEB ne peut pas détecter des éléments plus légers que le carbone ou le bore.

L'interprétation d'un spectre est très importante et parfois complexe. En effet la présence de certains pics peut être interprétée de multiples façons expliquée par Bosso de Souza (1997). Un exemple est le "pic somme". Lorsqu'il y a beaucoup de photons X (émis par un élément) qui arrivent sur le détecteur, il arrive que ce dernier n'arrive pas à séparer deux photons très proches et il les additionne. On voit donc apparaître un "pic somme", correspondant à deux fois l'énergie du pic normal de cet élément.

Il faut alors faire attention à ne pas traduire ce "pic somme" par un autre élément (figure V.4.).

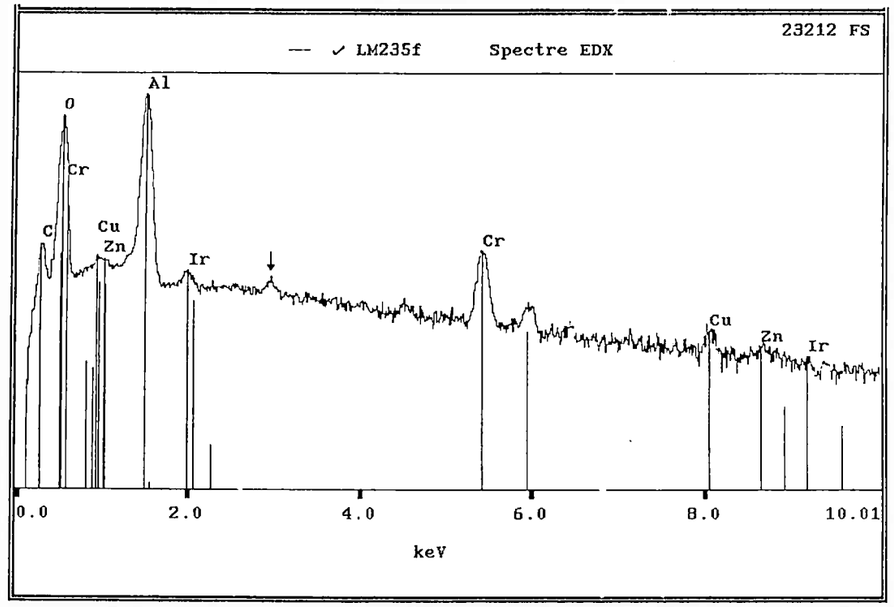



*Figure V.4. : Analyse chimique d'un saphir diffusé au Cr. La flèche indique le pic somme d'Al. Aimable communication de Laurent Massi.*

## V.5. - APPLICATIONS A LA GEMMOLOGIE

Dans les gemmes il existe des caractéristiques visibles à l'oeil nu ou à la loupe mais il existe aussi des caractéristiques non visibles même au microscope optique, comme certaines structures internes qui peuvent provoquer certains effets optiques.

Leur mise en évidence se fait au MEB (Casseiro J. et Gauthier J.P., 1995).

Donc l'une des principales utilisations du MEB en gemmologie est l'imagerie électronique de surface (rétrodiffusés et secondaires).

La meilleure imagerie est faite par le MEB à effet de champ qui utilise un fin faisceau d'électrons, donc moins d'énergie, moins de pénétration, moins de métallisation et donc une meilleure résolution. Cet avantage permet d'atteindre des grandissements jusqu'à 200.000 X, et en accumulant les images par confocalisation nous permet d'avoir la reconstitution des images avec profondeurs de champs importants (Chalain J.P., 1992).

L'imagerie à haute résolution au MEB était utilisée pour étudier l'effet optique dans la perle et l'opale (orient-iridescence) et aussi leurs structures internes (figure V.5,6).

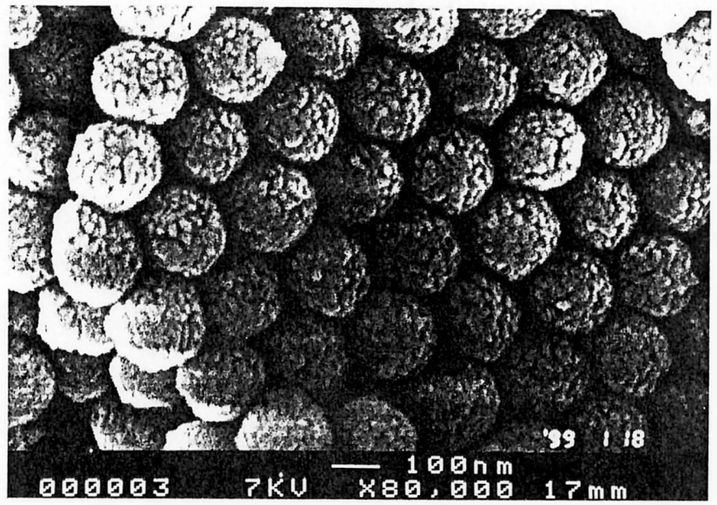



*Figure V.5. : Structure interne de l'opale*

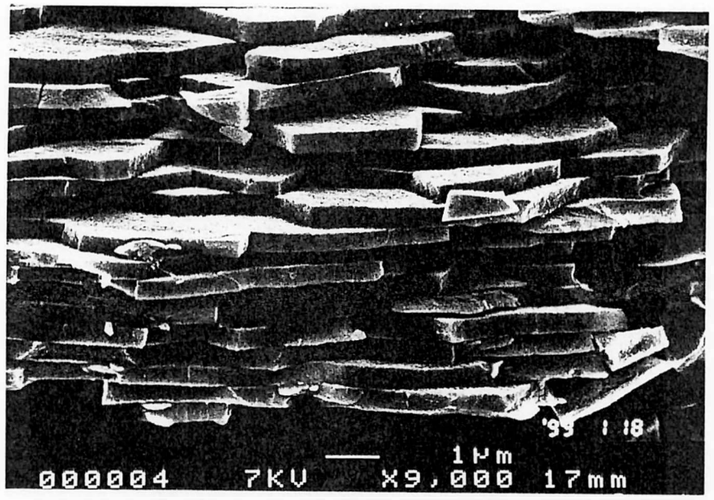



*Figure V.6. : Structure interne de la nacre perlière*

Un autre emploi pour la gemmologie est l'étude des pierres traitées. Avec les images uniques du MEB on arrive à comprendre les caractéristiques de ces traitements et chercher des moyens pour les identifier (figure V.7.)

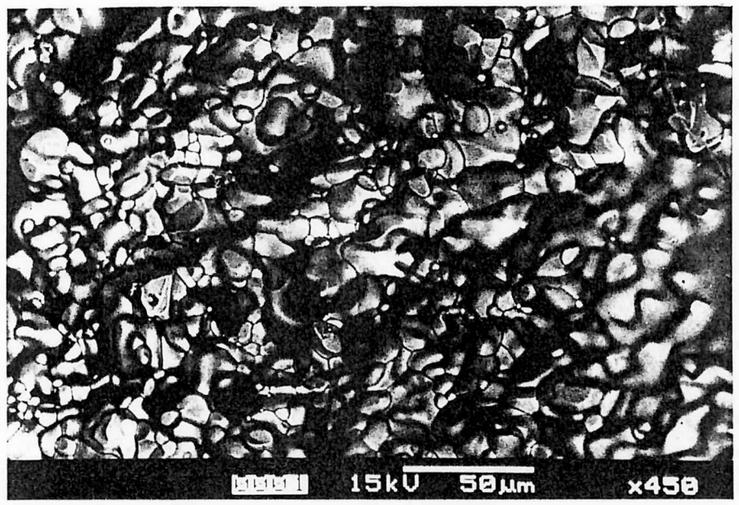



*Figure V.7. : Résidu à la surface d'un saphir diffusé au Fe et Ti non repoli (Massi L. 1999)*

Une autre utilisation du MEB est l'observation de la cathodoluminescence . Les électrons qui arrivent sur l'échantillon peuvent parfois déclencher un phénomène lumineux (émission des photons) dans le visible qu'on va récupérer par une caméra de télévision.

L'utilisation de la cathodoluminescence est très importante aujourd'hui pour différencier le diamant naturel du synthétique (figure V.8-9).

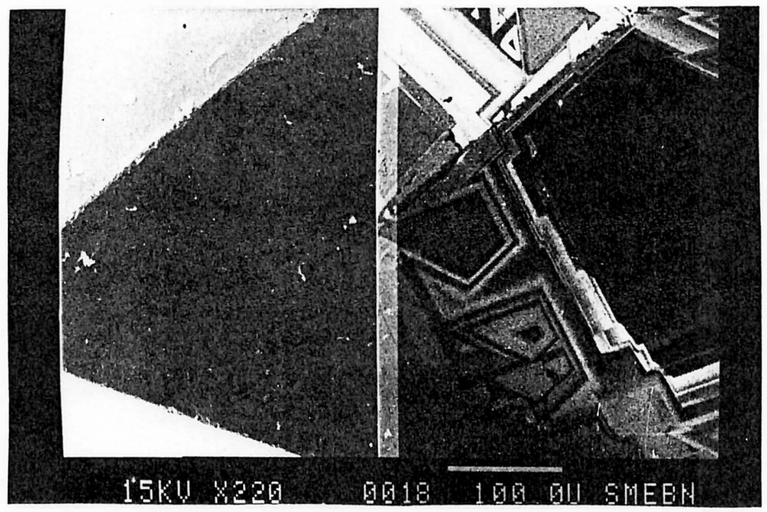



*Figure V.8. : Cathodoluminescence d'un diamant naturel. Aimable communication de Bernard Lasnier.*

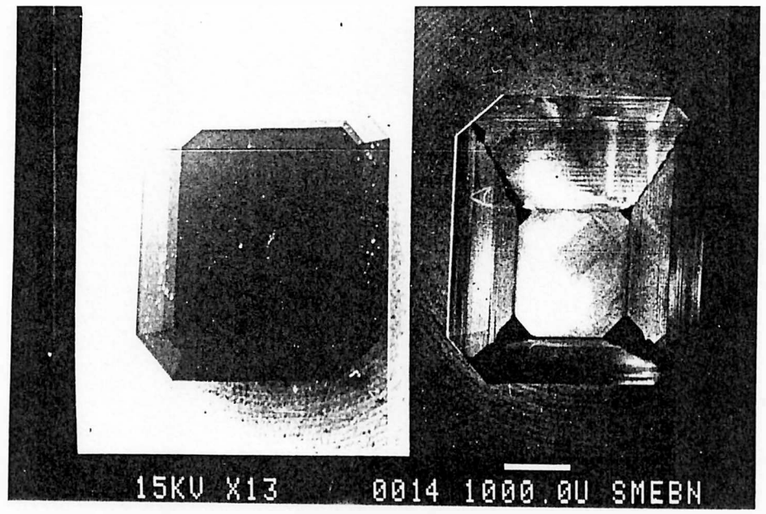



*Figure V.9. : Cathodoluminescence d'un diamant synthétique. Aimable communication de Bernard Lasnier.*

Dans le diamant synthétique on observe plusieurs secteurs de croissance caractéristiques de la croissance artificielle. Les secteurs majeurs sont l'octaèdrique (111) et le cuboïde (100) et les secteurs mineurs sont le dodécaèdrique (110) et le trapèzoèdrique (113) ou (115). Au contraire, dans la plupart des diamants naturels on observe un seul type de secteur de croissance (4 secteurs octaedriques (111)) et parfois des secteurs cuboïdes à zone de croissance flexueuse.

Une dernière utilisation très importante en gemmologie est l'analyse chimique de surface (figure V.4.). Sur le schéma interaction entre matière (gemme) et faisceau d'électrons on a évoqué la production de rayons X, qui sont récupérés par un détecteur constitué d'un cristal de germanium ou d'un cristal de silicium dopé au lithium, en forme d'une petite aiguille refroidie en permanence à l'azote liquide.

Cette petite aiguille va récupérer un cône de rayons X, et elle va les trier, analyser de manière multicanale en dispersion d'énergie.

Ces analyses sont présentées sous forme de spectres et leur interprétation donne les proportions respectives des éléments majeurs constituants l'échantillon, ainsi que quelques impuretés. Il s'agit donc d'une analyse chimique ponctuelle qualitative de la surface (Lasnier B., 1997) (figure V.10.).

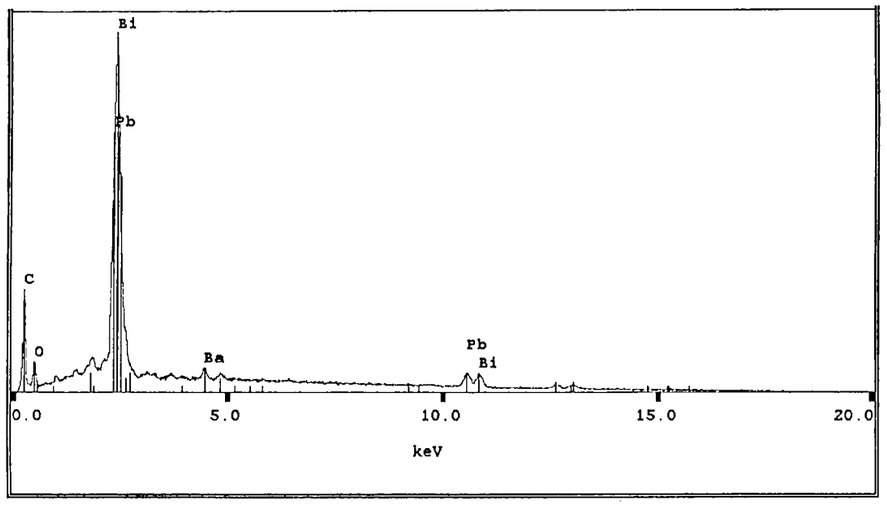



*Figure V.10. : Analyse chimique d'une fissure d'un diamant traité "Glass filled" (OK02).*

# BIBLIOGRAPHIE


- ARNOULD M., POIROT J.P. (1975) Spectrographie infrarouge pour réflexion de la turquoise et de quelques-uns de ses substituts. *Bulletin de l'association française de Gemmologie*, N° 44, pp. 9-10.

- BOSSHART G. (1984) Distinction entre rubis naturels et synthétiques pour spectrophotométrie ultraviolette. *Revue de Gemmologie A.F.G.*, N°79, pp. 14-19.

- BOSSO DE SOUZA N. (1997) Application de la spectrométrie de fluorescence X en Gemmologie. Mémoire de Diplôme d'Université de Gemmologie, *Université de Nantes*, Nantes, France, 63 pages.

- CHALAIN J.P. (1992) "Vers une gemmologie de laboratoire". Cours de gemmologie pour la préparation du D.U.G. de Nantes. Mémoire de Diplôme d'Université de Gemmologie, *Université de Nantes*, Nantes, France, 228 pages.

- CASEIRO J., GAUTHIER J.P. (1995) Microscopie électronique et Gemmologie. *Analusis Magazine*, Vol. 23, N°1, pp.18-25.

- CASSETTE VIDEO LE GEMMOLOGUE, La microscopie électronique, auteur: LASNIER B., réalisation : LASNIER E., production: U-Média Production , *Université de Nantes, formation continue* (1997).

- DONTENVILLE S., CALAS G., CERVELLE B. (1985) Etude spectroscopique des turquoises naturelles et traitées. *Revue de Gemmologie A.F.G.*, N°85, pp. 8-10.

- FRITSCH E. ROSSMAN G.R. (1990) New Technologies of the 1980's: Their Impact in Gemology. *Gems and Gemology*, vol. 26, N° 1, pp. 64-75.

- FRITSCH E. (1995) Spectroscopies commonly applied to gem identification. *Analusis Magazine*, vol. 23, N° 1, pp. 37-38.

- FRITSCH E., STOCKTON C.M. (1987) Infrared Spectroscopy in Gem Identification. *Gems and Gemology*, vol. 23, N°1, pp. 18-26.

- FRITSCH E., KOIVULA J.I. (1987) How to tell if this amethyst is natural. Jeweler's *Circular Keystone*, vol. 23, N°1, pp.332-324

- FRITSCH E., CARRERE P., MOSES T. (1999) La détection du Jade B: Comparaison de différentes méthodes de laboratoire. *Revue de Gemmologie A.F.G.*, N°136, pp. 14-18.

- FRITSCH E., SHIGLEY J.E., STOCKTON C.M., KOIVULA J.I. (1988) Detection of a treatment in two unusual green diamonds. *Gems and Gemology*, vol. 24, N°3, pp. 165-168.

- GRENIER DE CARDENAL L. (1996), Gemmes expertisées, Minéraux analysés par spectres dans la zone de l'ultra violet à l'infrarouge lointain. Mémoire de Diplôme d'Université de Gemmologie, *Université de Nantes*, Nantes, France, 108 pages.

- HÄNNI H.A. (1994) Origin determination for Gemstones: possibilities, restriction and reliability. *The Journal of Gemmology*, vol. 24, N°3, pp. 139-148.

- LEUNG C.S., MERIGOUX 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.*, vol.75, pp. 14-15.

- LASNIER B. (1995) Utilisation de la spectrométrie Raman en gemmologie. *Analusis Magazine*, vol. 23, N°1, pp. 16-18.

- MAESTRATI R. (1989) Contribution à l'édification du catalogue Raman des gemmes. Mémoire de Diplôme d'Université de Gemmologie, *Université de Nantes*, Nantes, France, 117 pages.

- MASSI L. (1999) Université de Nantes, D.U.G. *en préparation.*

- PINET M., SMITH D.C., LASNIER B. (1992) La microsonde Raman en gemmologie. *Revue de gemmologie A.F.G.*, N° hors série.

- ROSSMAN G.R. (1981) Color in gems: the new technologies. *Gems and Gemology*, vol.17, N°2, pp. 60-72.

- ROSSMAN G.R., FRITSCH E., SHIGLEY J.E. (1991) *American Mineralogist*, vol. 76, pp. 1479-1484.

- SHIGLEY J.E., FRITSCH E., KOIVULA J.I., SOBOLEV N.V., MALINOVSKY I.Y., PAL YANOV Y.N. (1993) The gemological properties of Russian gem-quality synthetic yellow diamonds. *Gems and Gemology*, vol. 23, N°4, pp. 228-248.

- STOCKTON C.M. (1987) The separation of natural from synthetic emerald on the basis of infrared spectroscopy. *Gems and Gemology*, vol. 23, N°2, pp. 96-99.

- STOCKTON C.M., KANE R.E. (1988) The distinction of natural from synthetic alexandrite by infrared spectroscopy. *Gems and Gemology*, vol.24, N°1, pp.44-46.

- TAYLOR J.L. Eliminating the inherent polarization artifact in UV-VIS-NIR spectrometers. *http://www.perkin-elmer.com/uv/uv01023.html*. Consulté le 21.07.98.

- TRETYAKOVA L.I., RESHETNYAK N.B., TRETYAKOVA Yu. V. (1997) A combined spectroscopic method for non-destructive gem identification. *The Journal of Gemmology*, vol. 25, N°8, pp. 532-539.

- Manuel du spectromètre UNICAM (1995) UV *Series Installation and maintenance*, pp.53-58.

- WOOD D.L., NASSAU K. (1968) The characterization of beryl and emerald by visible and infrared absorption spectroscopy. *American Mineralogist*, vol.53, N°5-6, pp. 777-800.

- WOODS G.S., COLLINS A.T. (1986) New developments in spectroscopic methods for detecting artificially coloured diamonds. *The Journal of Gemmology*, vol. 20, N°2, pp. 75-82

# ANNEXE

## Tableau synoptique des échantillons

| Espèce ou variété | REF POIDS (ct) | TAILLE | COULEUR | SIGNE OPTIQUE |
|---|---|---|---|---|
| Diamants synth. Russe | OK01 0.21ct | brillant | jaune/brun | isotrope |
| Diamant traité "glass filled" | OK02 0.33 ct | brillant | incolore | isotrope |
| Diamant traité au laser | OK04 0.22 ct | brillant | incolore | isotrope |
| Diamant traité-irradié | OK06 0.18 ct | brillant | bleu | isotrope |
| Diamant traité-irradié | OK07 0.18 ct | brillant | jaune | isotrope |
| Diamant traité-irradié | OK08 0.18 ct | brillant | brun/cognac | isotrope |
| Emeraude Chivor | OK09 0.81 ct | brut | vert | anisotrope UN- |
| Emerau. synt hydro russe | OK10 0.11 ct | carré | vert | anisotrope UN- |
| Emerau. synt. hydro russe | OK11 4.97 ct | tranche | vert | anisotrope UN- |
| Emerau. synt. hydro russe | OK12 1.07ct | ovale | vert | anisotrope UN- |
| Emerau. synt. anhydre Chatham | OK13 0.81 ct | émeraude | vert | anisotrope UN- |
| Emerau. synt hydro chinois | OK14 15.62 ct | tranche | rouge/orange | anisotrope UN- |
| Emer. synt. anhydre Chatham | OK15 0.65 ct | ovale | rouge | anisotrope UN- |
| Corindon rubis birman | OK16 0.17 ct | marquise | rouge | anisotrope UN- |
| Améthyste synth. hydro.russe | OK18 0.57 ct | ovale | violet | anisotrope UN+ |
| Quartz synth. hydro.russe | OK19 2.01 ct | brillant | rose | anisotrope UN+ |
| Alexandrite synth. Czochralski | OK20 0.42 ct | carré | rouge/vert | anisotrope BI+ |
| Corindon synth. padparadscha anhydre Chatham | OK21 1.01 ct | ovale | rose/orange | anisotrope UN- |
| Turquoise naturelle | OK22 52.84 ct | brut | bleu | |
| Turquoise synthétique | OK23 0.69 ct | brut | bleu | |
| Turquoise traitée plastifiée | OK24 13,30 ct | brut | bleu | |

190

189

177

*177. Περόνη με θυσανωτό εξάρτημα, δεύτερο μισό 2ου αιώνα π.Χ. Αγία Πετρούπολη, Μουσείο Ερμιτάζ.*

168

*105. Σκουλαρίκια με εξαρτήματα στη μορφή περιστεριού, δεύτερο μισό 2ου αιώνα π.Χ. Αγία Πετρούπολη, Μουσείο Ερμιτάζ.*

101

*101. Σκουλαρίκια με Ερωτιδέα, τέλος 4ου - αρχές 3ου αιώνα π.Χ.*
*Λονδίνο, British Museum.*

*102. Σκουλαρίκια με αμφορόσχημα εξαρτήματα, δεύτερο μισό 2ου αιώνα π.Χ.*
*Λονδίνο, British Museum.*

102

← 5-6

*4. Στεφάνι βελανιδιάς, τρίτο τέταρτο 4ου αιώνα π.Χ. Θεσσαλονίκη, Αρχαιολογικό Μουσείο.*

4

8

*Στεφάνι καρποφόρου μυρτιάς, π. 320 π.Χ. Θεσσαλονίκη, Αρχαιολογικό Μουσείο.*

*Στεφάνι ελιάς, δεύτερο μισό 3ου αιώνα π.Χ. Καβάλα, Αρχαιολογικό Μουσείο.*

*207. Δαχτυλίδι με παράσταση Κουροτρόφου, τρίτο τέταρτο 4ου αιώνα π.Χ. Θεσσαλονίκη, Αρχαιολογικό Μουσείο.*

*208. Δαχτυλίδι με παράσταση Αφροδίτης και Έρωτα, τελευταίο τρίτο 4ου αιώνα π.Χ. Βερολίνο, Antikenmuseum.*

*209. Δαχτυλίδι με παράσταση κεφαλής γενειοφόρου, τελευταίο τέταρτο 5ου αιώνα π.Χ. Βερολίνο, Antikenmuseum.*

209

5-6
Couronne de myrte fleurie. Epoque Hellenistique 330BC, diametre 19.2cm. Trouvee a Derveni, Salonique . Se trouve au Musee archeologique de Salonique.

7.
Couronne de myrte fructifiee . Epoque Hellenistique 320BC, diametre 21cm. Trouvee a Derveni, Salonique. Se trouve au Musee archeologique de Salonique.

8.
Couronne avec feuilles d olivier. Epoque Hellenistique 250BC, diametre 18cm. Trouvee a Amphipolis dans un tombeau Macedonien. Se trouve au Musee archeologique de Kavala.

32.
Diademe en forme de noeud d Hercule avec sardonyx, grenat et email (vert et blue). Epoque Hellenistique 3eme siecle BC, 51cm. Trouvee peut-etre a Thessalie. Se trouve au Musee Benaki, Athenes.

102.
Boucles d oreilles avec grenats; corail et jaspe; hauteur 7cm et chaine 43.3cm. Epoque Hellenistique 2eme siecle BC. Provenance inconue. Se trouvent au British Museum.

101.
Boucles d oreilles avec 'Eros'. Epoque Hellenistique 3eme siecle BC, 4.2cm. Techniques de granulation et cire perdue. Trouvees a Aiolide, se trouvent au British Museum.

105.
Boucles d oreilles en forme de pigeon avec grenats et email (pigeons), 2eme sicle BC, 6.5 cm , trouvees dans la peninsule de Taman en mer noir, se trouvent au Musee de l Hermitage.

107.
Collier avec quartz et ambres (disparues). Epoque Archaique 800BC, 36cm. Trouve a Knossos en Crete et se trouve au Musee archeologique d Heraklion.

168.
Collier avec emeraudes et grenats et agates, 45cm , 2eme siecle BC.
Trouve dans la peninsule de Taman en mer noir ,se trouve au Musee de l Hermitage.

177.
Epingle avec email, onyx, cornalines, grenats et emeraudes, H 8cm, 2eme siecle BC, trouvee dans la peninsule de Taman en mer noir et se trouve au Musee de l Hermitage.

189.
Bracelets en forme de serpin, 470-460BC (epoque Classique), se trouvent au Musee de Salonique.

190.
Bracelets en forme de serpin avec grenats, 2-3eme siecle BC(epoque Hellenistique) , trouves en Thessalie, se trouvent au Musee archelogique d Athenes.

207.
Baque avec 'Kourotrophos' (femme qui nourit le Kouros), 4eme siecle BC, trouve a Salonique, se trouve au Musee archaiologique de Salonique.

208.
Baque avec Aphrodite et Eros. Elle lui montre comment tirer les fleches d amour. Trouve sur l isle de Kalymnos , 4eme siecle BC, se trouve a Antikenmuseum a Berlin.

209.
Baque avec 'Geniophoros' (homme avec barbe, philosophe peut-etre). Epoque Classique , 5eme siecle BC, provenance inconnue, se trouve a Antikenmuseum a Berlin.