

TECHNIQUES ANALYTIQUES

INSTRUMENTS ET MÉHODES

I-1) <u>Techniques gemmologiques standard</u>	2
I-1-1) Lampe UV	2
I-1-2) Réfractomètre	3
I-1-3) Densité	3
I-1-4) Microscopie Uvisio®:	3
I-1-5) Microscopie pétrographique	4
I-2) <u>Techniques de laboratoire</u>	4
I-2-1) Diffraction des rayons X	4
I-2-2) Spectrométrie d'absorption UV-Visible-Proche Infra-Rouge (PIR)	6
I-2-3) Spectrométrie d'absorption Moyen Infra Rouge	8
I-2-4) Spectrométrie Raman	11
I-2-5) Lecture d'une émission de luminescence (en nm) à partir d'un spectre de diffusion Raman (en cm-1)	14
I-2-6) Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	15
I-2-6-a) <i>Analyses chimiques quantitatives</i>	16
I-2-6-b) <i>Imagerie de surface</i>	17
I-2-6-c) <i>Imagerie de cathodoluminescence</i>	17
I-2-7) Analyse chimique des éléments trace par ICPMS-LA	17
I-2-8) Analyse chimique des isotopes de l'oxygène et hydrogène par extraction classique et spectrométrie de masse	20
I-2-9) Analyse chimique isotopique par sonde ionique	24
I-3) <u>Références bibliographiques</u>	25

Toutes les techniques pour l'analyse des gemmes et minéraux utilisées dans les études de ce mémoire sont présentées ici dans leur principe et en détaillant les protocoles expérimentaux. La nature précieuse des échantillons nous a conduit à privilégier les techniques permettant des analyses non destructives ou de micro-analyse sur prélèvement. Les volumes de matériau utilisés sont indiqués quand la mesure est partiellement destructive.

I-1) Techniques gemmologiques standard

Les techniques de routine de gemmologie sont décrites brièvement. Des descriptions complètes de ces techniques sont disponibles dans des ouvrages classiques de gemmologie comme par exemple Liddicoat (1972), Anderson (1975), Tardy & Level (1980) ou Payette (1995).

I-1-1) Lampe UV

* Le *principe* du phénomène de luminescence en général est présenté sur la figure II-1. La fluorescence est une photoluminescence dans le visible excitée par un rayonnement ultraviolet ou visible. La phosphorescence est une luminescence qui se poursuit après extinction de l'excitatrice (Waychunas, 1988).

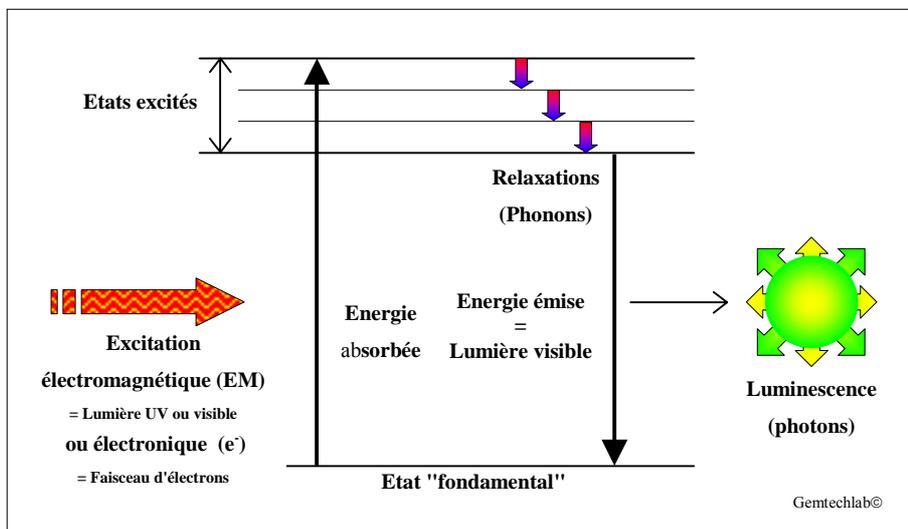


Fig. II-1: Principe général du phénomène de luminescence. L'énergie apportée par l'excitation permet à un électron d'accéder à un niveau d'énergie supérieur. En revenant à son état initial, il restitue cette énergie sous forme non radiative (vibrations = phonons) ou sous forme de lumière (luminescence = photons).

General principle of the luminescence phenomenon. The excitation energy allows an electron to access a higher energy level. By coming down to its initial state, the electron releases this energy, either in a non radiative form (vibrations = phonons), or as light (luminescence = photons).

* La fluorescence et phosphorescence des échantillons sont observées sous lampe ultraviolet avec UV courts ($\lambda=254\text{nm}$) et longs ($\lambda=365\text{nm}$). L'intensité, la couleur, la distribution et la durée de ces deux propriétés sont estimées à l'œil, et dépendent fortement de l'observateur, des conditions d'observations et même de la lampe utilisée : les filtres vieillissent rapidement et différemment selon les marques. Ces informations de fluorescence et phosphorescence sont données à titre indicatif. Les images de fluorescence sont acquises avec un appareil photo numérique, technique très sensible aux très faibles intensités lumineuses comme ici, mais qui alors restitue les couleurs avec une certaine inexactitude : un "blanc-vert" observé à l'œil pourra apparaître bleuté sur l'image numérique. La correction de couleur peut se faire partiellement à l'aide d'un logiciel de traitement d'image comme Adobe Photoshop®.

I-1-2) Réfractomètre

**principe* : la lumière se propage à des vitesses différentes dans l'air, dans le verre et dans une gemme. Le passage entre deux milieux de nature différente s'accompagne d'un changement de direction dans la propagation du rayon lumineux : c'est la réfraction de la lumière. L'angle de réfraction dépend des indices optiques des deux matériaux, de la longueur d'onde du rayon lumineux et de l'angle d'incidence.

* *protocole expérimental* : les indices de réfraction sont mesurés sur un réfractomètre Topcon avec un éclairage monochromatique à vapeur de sodium. La liqueur de contact est d'indice 1,790.

I-1-3) Densité

La densité est mesurée avec un pycnomètre conventionnel en verre et avec de l'eau distillée, à température ambiante.

I-1-4) Microscopie Uvisio®:

* La microscopie Uvisio® permet l'analyse de la luminescence, phénomène dont le *principe* est présenté figure II-1. Uvisio® est un système d'imagerie et d'analyse spectrale mis au point au laboratoire Gemtechlab (Genève, Suisse) en collaboration avec la société Leica Microsystems sur une base de microscope MZFL III : une loupe binoculaire est équipée d'un éclairage puissant conduit par fibre optique, de longueur d'onde variable de l'UV au visible, visant à exciter des luminescences faibles dans le visible. La source utilisée est une lampe au xénon 250W OSRAM. Le filtre utilisé ici centre l'éclairage à 420 nm : 50% de l'intensité

lumineuse se situe entre 405 et 435 nm. La luminescence émise peut être "triée" par différents filtres opaques à des longueurs d'ondes que l'on veut occulter pour observer d'autres luminescences plus discrètes. Ici, le filtre coupe les UV et jusqu'à 460 nm environ. La loupe binoculaire est équipée d'une camera numérique Leica DC100 pour l'acquisition des images (1106 * 839 pixels). L'échantillon est observé sans préparation, à température ambiante.

I-1-5) Microscopie pétrographique

Le microscope optique utilisé est un Olympus équipé de lumière transmise et de lumière réfléchi. Il permet des grossissements jusqu'à 1000 fois (avec des oculaires grossissant 10 fois et des objectifs grossissant de 10 fois à 100 fois) correspondant à un champ d'observation de 100 µm environ. Le mode d'observation le plus classique est en lumière transmise, pour observer en détail les inclusions dans les gemmes, les zonages, etc. La lumière réfléchi peut être utilisée pour observer l'état de surface des échantillons après polissage.

Dans les deux modes, la lumière incidente est polarisée et la lumière sortante peut être analysée avec un second polariseur croisé faisant un angle de 0 à 90° avec le premier polariseur. L'observation entre polariseurs croisés informe sur la biréfringence des cristaux, ou la double réfringence anormale des matières nominellement isotropes (cristaux cubiques ou composés amorphes). Le microscope est équipé d'une caméra numérique pour l'acquisition des images.

I-2) Techniques de laboratoire :

I-2-1) Diffraction des rayons X :

* *principe de mesure* : les solides cristallisés ont la propriété de diffracter les rayons X selon des angles θ qui dépendent de la distance (d) entre deux plans réticulaires du réseau cristallin (c'est-à-dire entre deux plans de densité atomique) et de la longueur d'onde λ du rayonnement X utilisé. Un diffractogramme est la mesure de l'intensité de la diffraction des rayons X en fonction de l'angle d'incidence θ lié à la distance entre les plans inter-réticulaires par la formule de Bragg :

$$n\lambda = 2 d \sin(\theta)$$

Les diffractogrammes de rayons X informent sur la structure cristalline de l'échantillon et sur l'état de cristallinité : plus les raies de diffraction sont fines, plus le réseau cristallin est organisé à grande échelle.

* *protocole expérimental* : le diffractomètre utilisé est un INEL CPS 120 de l'unité de Minéralogie, département Histoire de la Terre du Muséum National d'Histoire Naturelle. Le détecteur multicanal est constitué d'une série de 4096 canaux répartis sur un arc de 120° centré sur l'échantillon (voir figure II-2). Un prélèvement de quelques dizaines de milligrammes est suffisant pour une mesure de diffraction des rayons X.

Le principe de détection (d'après le Manuel d'utilisation CPS 120) est que chacun des 4096 détecteurs est une cathode métallique qui, quand elle est frappée par les rayons X diffractés, transmet une impulsion électrique à un mélange de gaz (Argon-Ethane) réparti autour des 120° d'arc. Un détecteur placé à l'angle zéro reçoit les impulsions électriques transmises par le gaz. Le délai entre l'impulsion reçue par la cathode et la transmission de cette impulsion par le gaz vers le détecteur est directement proportionnel à la distance entre la cathode et le détecteur à l'angle zéro, donc de l'angle de diffraction considéré. L'acquisition se fait simultanément pour tous les angles 2θ de diffraction, la source de rayons X restant immobile. La source utilisée est la raie K_{α} du cuivre ($\lambda = 1,5403\text{\AA}$), obtenue sous une tension de 40 kV et un courant de 20 mA appliqué sur une anticathode de cuivre, raie isolée par un monochromateur et concentrée par un collimateur.

Les échantillons sont préparés en poudre répartie sur lame de verre fixée au centre de l'arc. Le faisceau de rayons X frappe la poudre avec un angle d'incidence faible et les rayons diffractés sont mesurés simultanément sur les 120° d'arc.

Les échantillons bien cristallisés et très petits peuvent être montés sur l'appareillage dit de Gandolfi : le cristal (de préférence le plus sphérique possible et de quelques dixièmes de millimètre) est fixé sur un bâtonnet de verre subissant deux rotations simultanées de façon à exposer l'échantillon aux rayons X dans toutes les directions de l'espace. Les rotations étant régulières dans le temps, les positions sont statistiquement toutes exposées le même temps aux rayons X. Les plans de diffraction seront donc lus par le diffractomètre comme si l'échantillon était préparé en poudre parfaitement homogène.



Fig. II-2 : dispositif expérimental utilisé pour la diffraction des Rayons X : appareil INEL CPS 120. Le faisceau de rayons X, généré à droite, est dirigé sur l'échantillon (au centre de l'arc). Les rayons diffractés sont mesurés simultanément par 4096 détecteurs disposés sur 120° d'arc.
The INEL CPS 120 is used for X-Ray Diffraction measurements. X-Rays are generated (right) and focused on the sample in the center of the arc. Diffracted X-Rays are measured simultaneously by 4096 detectors disposed on the 120° arc.

I-2-2) Spectrométrie d'absorption UV-Visible-Proche Infra-Rouge (PIR)

** principe de mesure :*

Les matériaux absorbent la lumière différemment selon la longueur d'onde de la lumière. Ce phénomène est souvent responsable de la couleur des matériaux quand les absorptions concernent des longueurs d'onde du domaine visible (Fritsch & Rossman, 1987 et 1988).

La spectrométrie d'absorption mesure l'intensité d'un faisceau lumineux ayant traversé l'échantillon (I) par rapport à l'intensité d'un faisceau identique ne traversant pas l'échantillon (I_0). La transmittance (T) est le rapport de ces intensités : $T\% = I/I_0 * 100$. Les spectres sont exprimés en absorbance (A) qui est logarithmique et inverse de la transmittance : $A = \log(I_0/I)$.

Le rapport d'intensité est mesuré pour chaque longueur d'onde dans un domaine spectral choisi, de l'ultraviolet au proche infra-rouge, et le spectre d'absorption est exprimé en absorbance en fonction de la longueur d'onde. La résolution du spectre est contrôlée par le pas d'échantillonnage et par la taille des fentes, ou bande passante spectrale (Clark, 1999 ; Olympios, 1999).

* *protocole expérimental* : deux appareils ont été utilisés, tout deux au laboratoire de physique cristalline de l'Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes. Ce sont des spectromètres dispersifs, c'est à dire qu'ils mesurent le spectre d'absorption en faisant défiler la longueur d'onde du faisceau incident (une seule longueur d'onde à la fois) :

- Spectrophotomètre UV-Vis-PIR Unicam UV4 : domaine spectral de 200 à 900 nm, bande passante spectrale de 0,2 à 10 nm, pas d'échantillonnage variant de 0,01 à 10 nm. La fig. II-3 illustre les trajets optiques dans cet appareil. Les lampes utilisées sont une lampe au deutérium pour les rayonnements UV et une lampe au tungstène pour les longueurs d'onde du visible et du PIR. Cet appareil permet d'acquérir rapidement des spectres de bonne qualité, mais sans possibilité de refroidir l'échantillon.

- Spectrophotomètre UV-Vis-PIR Varian Cary 5G : domaine spectral de 175 à 3300 nm, bande passante spectrale variant de 0.04 à 5 nm, échantillonnage variant de 0.02 à 10 nm, vitesse de défilement de 0.004 à 2000 nm/min, temps d'accumulation de 0.033 à 1000 s par point. Sur cet appareil, l'échantillon peut être refroidi à la température de l'azote liquide pour une meilleure définition du signal.

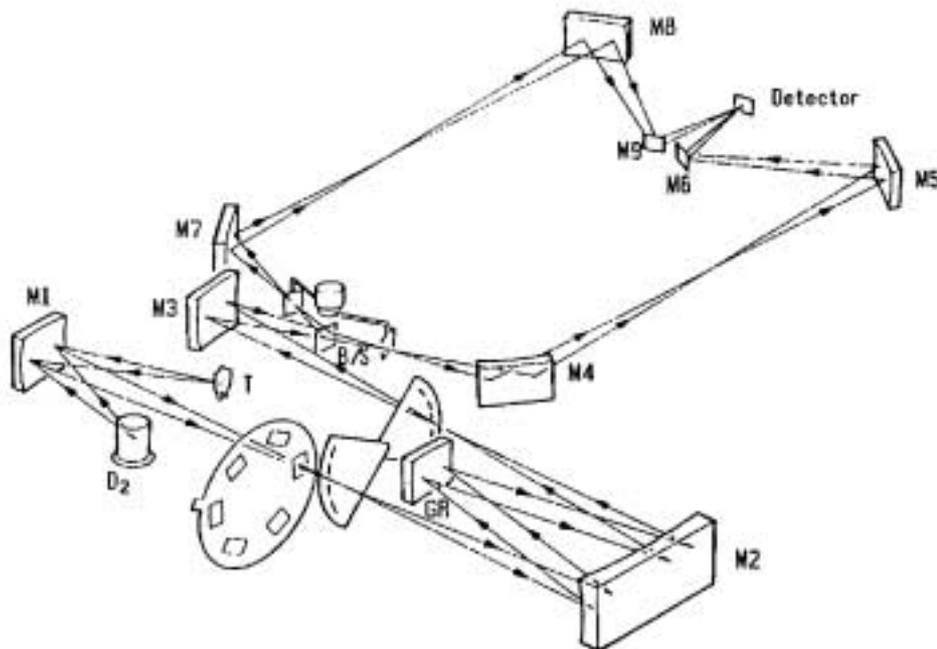


Fig. II-3 : schéma de principe d'un spectrophotomètre d'absorption UV-visible UNICAM UV4 : les longueurs d'onde de la source lumineuse (D2 au deutérium, ou T au tungstène) sont triées par le monochromateur à réseaux holographiques (miroir M2 et réseau GR). Le faisceau incident est partagé par le séparateur de faisceau (BS, Beam Splitter) entre un faisceau référence (trajet par M4, M5 et M6) et un faisceau traversant l'échantillon (trajet par M7, M8 et M9). L'absorption est mesurée par le rapport entre ces deux faisceaux. D'après le manuel d'utilisation (UNICAM, 1995)

Experimental setup of the UV-visible-Near Infra Red UNICAM UV4 spectrophotometer. The source beam (deuterium lamp, D2, or tungsten lamp, T) is filtered by a monochromator (M2) and slits (GR for grating). The Beam Splitter (BS) separates the Reference beam (M4, M5 and M6 trajectory) and the beam that goes through the sample (M7, M8 and M9 trajectory). Absorption is measured by comparison between these two beams. From UNICAM (1995).

I-2-3) Spectrométrie d'absorption Moyen Infra Rouge

* *principe* : comme dans le domaine UV-visible précédemment décrit, les molécules absorbent différemment les radiations de différentes énergies. Les énergies sont exprimées en nombres d'onde (cm^{-1}) ce qui correspond au nombre de vibrations de la lumière incidente quand elle parcourt 1 cm dans le vide. Les nombres d'onde examinés dans le domaine moyen infra-rouge (MIR) vont typiquement de 400 à 6000 cm^{-1} . On examine un spectre d'absorption en fonction de la fréquence incidente, chaque pic d'absorption correspondant à une énergie de transition vibrationnelle, typique de chaque molécule. Le mouvement des molécules peut être décrit par un modèle de mécanique quantique : l'équation d'onde de Schrödinger (voir détails dans McMillan & Hess, 1988) s'écrit en termes d'incrément de déplacements vibrationnels (q_i) ; une fonction d'énergie potentielle $V(q_i)$ est choisie pour fournir un ensemble d'équations différentielles partielles dans l'équation d'onde vibrationnelle. Les solutions de ces équations

différentielles donnent un ensemble de fonctions d'onde vibrationnelles ψ_i , chacune décrivant un mode vibrationnel normal et une série d'énergies vibrationnelles associées. Ces énergies ne peuvent prendre que des valeurs discrètes définies par un nombre quantique vibrationnel ν_i ($i=0, 1, 2, 3\dots$). En spectroscopie vibrationnelle (comme la spectroscopie MIR) on observe pour chaque absorption une transition entre des niveaux vibrationnels ν_i et ν_j de la molécule considérée: la lumière absorbée correspond à l'énergie $\Delta E=h\nu$ correspondant à l'écart entre les deux niveaux.

Chaque spectre vibrationnel caractérise un matériau, la spectroscopie MIR est donc une technique d'analyse quantitative et qualitative (McMillan & Hofmeister, 1988).

L'usage de la spectrométrie d'absorption MIR en gemmologie a grandement été facilité par l'application du calcul de la transformée de Fourier (FT) sur un interférogramme modifié par l'échantillon, ce qui augmente considérablement la résolution des spectres d'absorption MIR (Fritsch & Rossman, 1990). Ce type de mesure est fondé sur le principe de l'interféromètre de Michelson, comme détaillé sur la figure II-4 : le faisceau IR source est séparé par un miroir semi-réfléchissant (IR Beamsplitter) : une partie du faisceau est renvoyée par un miroir fixe, l'autre partie par un miroir mobile. Les deux composantes sont rassemblées par le même miroir semi-réfléchissant, de façon à créer un interférogramme (représenté en intensité en fonction du temps) dépendant des positions des deux miroirs. Quand la source est un faisceau IR comprenant toutes les fréquences du spectre à examiner, l'interférogramme est une combinaison de toutes ces fréquences. L'interférogramme passe ensuite à travers l'échantillon ("sample compartment" sur la figure II-4) qui modifie l'interférogramme en absorbant les fréquences qui le caractérisent. La lecture de l'interférogramme modifié par l'échantillon se fait par le détecteur (DTGS or MCT Detector sur la figure II-4) puis traité par informatique. Au préalable, un interférogramme de référence a été acquis avec la même position des miroirs mais sans échantillon. La reconstitution d'un spectre d'absorption en fonction de la fréquence est calculée par transformée de Fourier sur le rapport entre l'interférogramme modifié et celui de référence.

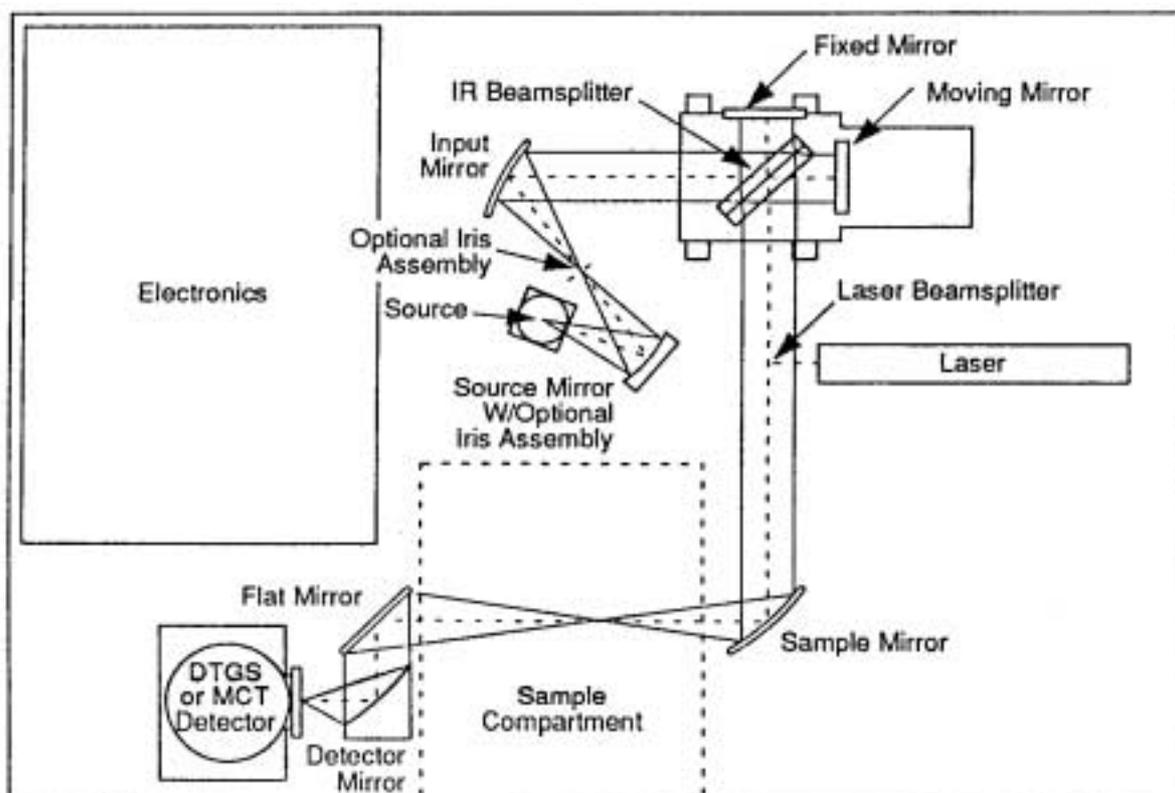


Fig. II-4 : Trajet optique dans un spectromètre FTIR Nicolet 20 SX, d'après le manuel d'utilisation de l'appareil.

Experimental setup for FTIR absorption measurement, after the Nicolet 20 SX User's guide.

* *protocole expérimental* : plusieurs appareils ont été utilisés selon les besoins de chaque analyse.

*Spectromètre d'absorption infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) Nicolet 20 SX de l'Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes : équipé d'un accessoire micro-faisceau, résolution d'acquisition de 4 cm^{-1} , détecteur MCT refroidi à la température de l'azote liquide. Le trajet optique dans cet appareil est décrit figure II-4.

*Spectromètre d'absorption FTIR Bruker IFS 28 du département Dentaire de la Faculté de Médecine de l'Université de Nantes : l'absorption est mesurée sous un microscope équipé d'une platine Microplan Spectratech (l'observation sous microscope permet de focaliser précisément le faisceau donc d'augmenter la résolution spatiale de la mesure de l'ordre de quelques dizaines de μm), sur une plage 400 à 4000 cm^{-1} , résolution de 1 à 4 cm^{-1} .

*Spectromètre d'absorption FTIR Bruker Vector 22 du Centre de Spectrométrie Infrarouge du Département Histoire de la Terre du MNHN : acquisition à $0,5 \text{ cm}^{-1}$ sur une plage de 400 à 6000 cm^{-1} .

I-2-4) Spectrométrie Raman

* *principe* : Le phénomène Raman est une diffusion de lumière. Quand un échantillon est placé sous une source de lumière, il diffuse la lumière de plusieurs façons :

- la diffusion Rayleigh, très intense, se fait à la même énergie E que la lumière incidente (raie excitatrice) : c'est une diffusion élastique de la lumière.

- la diffusion Raman, de faible intensité, se produit à des énergies légèrement différentes de la raie excitatrice : c'est une diffusion inélastique de la lumière. Elle se produit à la fois à des énergies légèrement supérieures $E+e$ (diffusion anti-Stokes) et symétriquement à des énergies inférieures $E-e$ (diffusion Stokes, plus probables que la précédente). La figure II-5 schématise ce phénomène. Le décalage e entre l'énergie de l'excitatrice et l'énergie de diffusion Raman caractérise chaque vibration d'une molécule donnée dans une structure particulière. En révélant toutes ces vibrations, le spectre de diffusion Raman caractérise donc chaque matériau. Les détails théoriques sur le phénomène de diffusion Raman sont donnés dans Long (2002). Les possibilités d'application de la spectrométrie Raman à la minéralogie sont discutées dans McMillan (1985) et McMillan & Hofmeister (1988).

* *protocole expérimental* : plusieurs types de spectromètres ont été utilisés ici.

a) Spectromètre Raman à transformée de Fourier Bruker RFS100 de l'Institut des Matériaux Jean Rouxel. La technique de calcul par transformée de Fourier affine considérablement la résolution du signal. La raie excitatrice est un laser Nd :YAG émettant à 1064 nm. Cette émission dans le proche infra-rouge permet d'analyser des diffusions Raman dans des matériaux connus pour montrer une forte fluorescence dans le domaine visible, qui masque souvent la diffusion Raman comme dans le cas de l'opale (Smallwood *et al.*, 1997). La puissance du laser est de 300 mW, chaque spectre est une accumulation de scans (dont le nombre est choisi selon la qualité de spectre souhaitée et la réponse du matériau) à une résolution de sortie variable entre 2 et 4 cm^{-1} .

b) Spectromètre dispersif de type ISA T64000, de marque Jobin-Yvon-Spex du groupe Horiba. Deux appareils similaires ont été utilisés, l'un à l'Institut de Physique du Globe, Paris, l'autre au laboratoire de Physique Cristalline de l'Institut des Matériaux Jean Rouxel, Nantes. Les détails expérimentaux sont tirés de Neuville (2000).

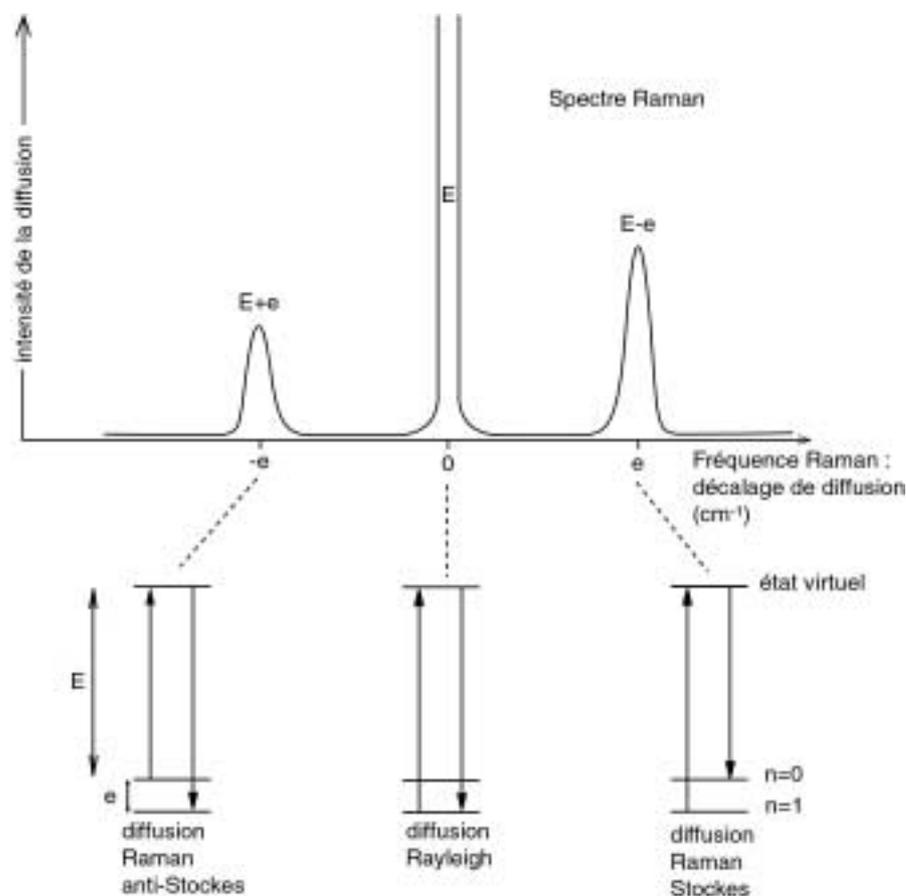


Fig. II-5 : L'effet Raman : sur un spectre d'intensité de diffusion en fonction du décalage en nombre d'onde (cm⁻¹) entre l'excitatrice et la diffusion observée, la raie centrale (décalage = 0) est très intense : c'est la diffusion Rayleigh. La diffusion Raman se fait à des énergies décalées symétriquement par rapport à l'excitatrice, à des énergies E+e (diffusion anti-Stokes) et E-e (diffusion Stokes). D'après McMillan (1985) et McMillan & Hofmeister (1988).

The Raman effect : scattering intensity is drawn as a function of the energy difference between scattered light and laser beam. The incident light energy is minored (Stokes scattering) and majored (anti-Stokes scattering) symmetrically.

From McMillan (1985) and McMillan & Hofmeister (1988).

La source est un laser Argon (la raie la plus souvent utilisée ici est la raie à 514,536 nm) focalisé sur l'échantillon par l'objectif d'un microscope optique Olympus (grossissement jusqu'à 100 fois). Le signal de diffusion Raman est collecté par ce même objectif puis dirigé vers le spectromètre. Le signal est dispersé une première fois dans le pré-monochromateur puis dirigé vers le spectromètre. La fente placée à l'entrée du spectromètre permet d'éliminer les longueurs d'onde parasite (notamment la diffusion Rayleigh) et les réflexions. Dans le spectromètre, le signal est d'abord re-concentré par un réseau (configuration soustractive), nettoyé à nouveau des parasites, puis dispersé par un dernier réseau avant d'être dirigé vers le détecteur. Le trajet optique est équipé d'un système confocal qui permet d'isoler le signal Raman provenant du point d'analyse (point de focalisation du laser dans l'échantillon) de celui de la matrice minérale environnante. Ce système est une série de deux diaphragmes (de 40 à 200 μm d'ouverture)

disposés sur le trajet optique du laser et du signal Raman, sur les deux points confocaux de l'objectif. Ainsi, le laser est focalisé en un point très étroit, et le signal Raman du point d'analyse est "nettoyé" du signal parasite présent dans le plan confocal, c'est à dire provenant de la matrice.

La résolution de sortie peut être descendue jusqu'à $0,8 \text{ cm}^{-1}$.

Le même appareil, dans une configuration similaire quoique plus ancienne, a été utilisé au laboratoire de physique cristalline de l'Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes.

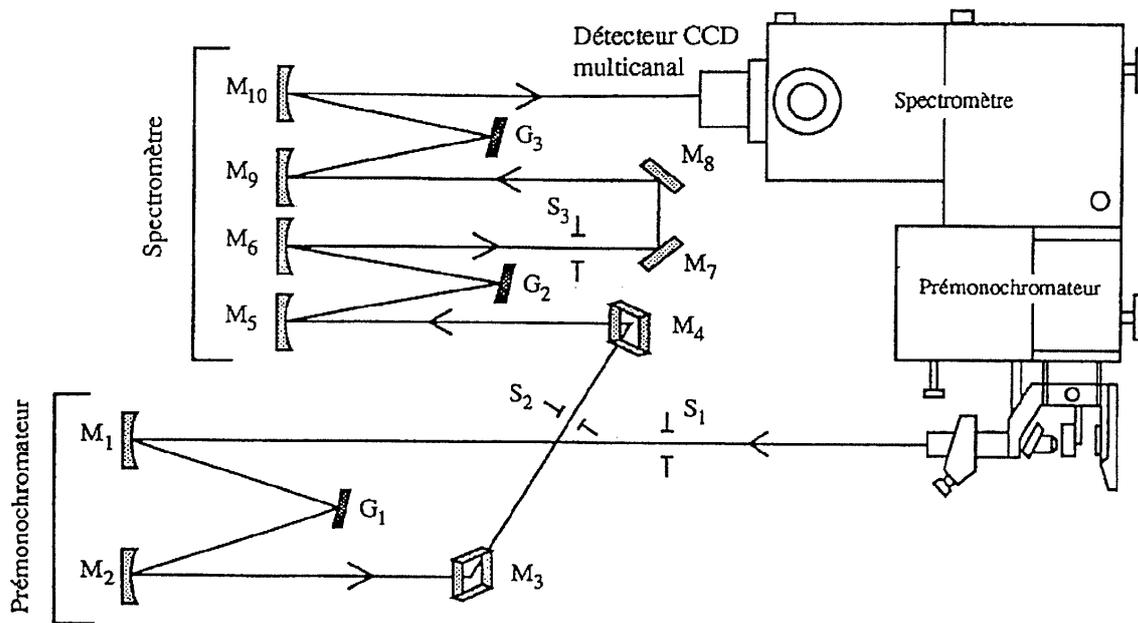


Figure I-6 : trajet optique dans un spectromètre Raman dispersif dans la configuration triple soustractive : la lumière émise est triée une première fois par un réseau holographique (G1) du pré-monochromateur, puis envoyée par des miroirs (M) vers le spectromètre. Le réseau G2 reconcentre le signal qui est à nouveau dispersé par le réseau G3 avant analyse par le détecteur.
Optical layout of a dispersive Raman spectrometer in the triple subtractive configuration. The emitted light is first dispersed by a grating (G1) in the pre-monochromator, and then recomposed in the spectrometer (G2) and dispersed again (G3).

I-2-5) Lecture d'une émission de luminescence (en nm) à partir d'un spectre de diffusion Raman (en cm^{-1})

L'énergie mesurée ν_{Raman} est la différence d'énergie entre l'excitatrice ν_0 et la diffusion ν_1 (diffusion Stokes), comme schématisé sur la figure II-7 :

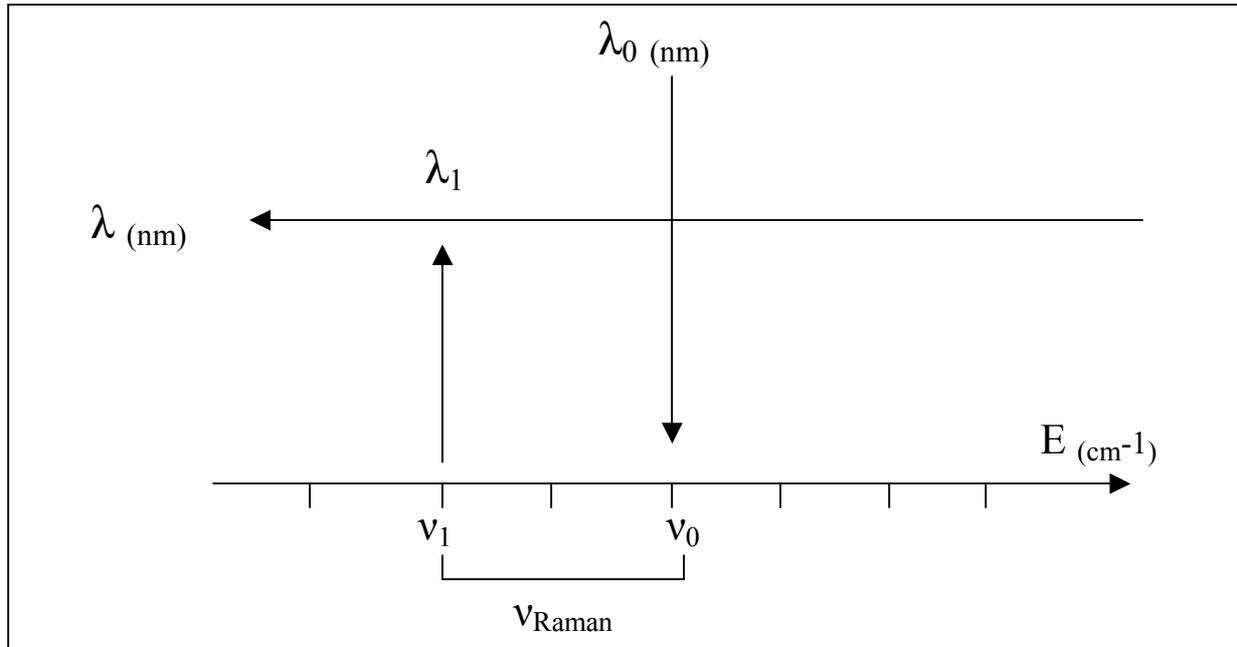


Fig. II-7 : calcul de l'énergie de luminescence à partir d'un spectre Raman exprimé en cm^{-1} .
Calculation of a luminescence energy from a Raman spectra expressed in cm^{-1} .

L'énergie Raman mesurée s'exprime par :

$$\nu_{\text{RAMAN}} = \nu_0 - \nu_1 = \frac{1}{\lambda_0 * 10^{-7}} - \frac{1}{\lambda_1 * 10^{-7}}$$

où les longueurs d'ondes λ s'expriment en nm et les nombres d'onde ν en cm^{-1} . On peut extraire la longueur d'onde λ_1 de la lumière considérée :

$$\lambda_1 = \frac{10^7}{\frac{1}{\lambda_0 * 10^{-7}} - \nu_{\text{RAMAN}}}$$

Cette formule permet de calculer la longueur d'onde en nm de pics de luminescence excitée par le laser et mesurés en cm^{-1} par le spectromètre Raman.

I-2-6) Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

* *principe des mesures :*

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) est une technique d'imagerie qui permet également diverses analyses physiques et chimiques. L'échantillon à observer est placé sous vide sous un faisceau d'électrons qui balaye l'échantillon (voir figure II-8).

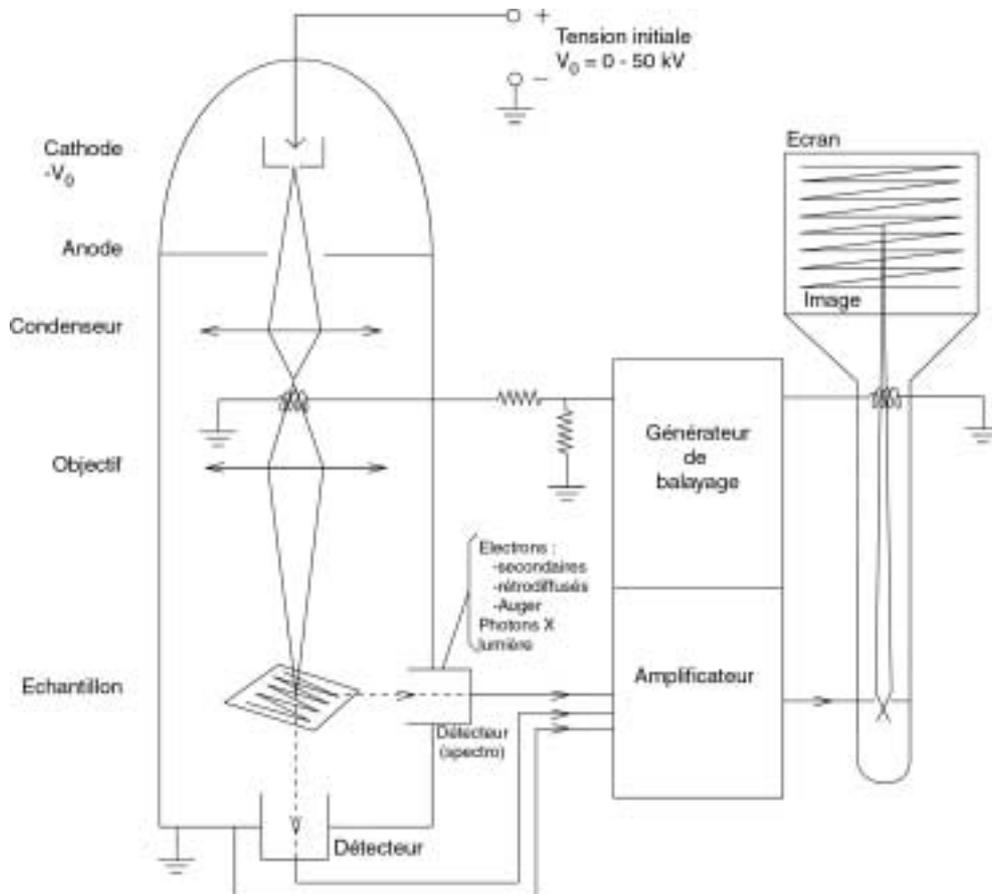


Fig. II-8 Schéma de principe du Microscopie Electronique à Balayage (MEB).
Schematic presentation of the Scanning Electron Microscope (SEM).

Sous l'impact des électrons, l'échantillon émet en réponse plusieurs types de rayonnement correspondant à plusieurs phénomènes :

- les électrons secondaires sont les électrons du faisceau incident qui ont une pénétration très faible, et quasiment rebondissent à la surface de l'échantillon. Ils sont transformés en signal électrique servant à moduler le faisceau d'un tube d'oscilloscope (ou de télévision) dont le balayage est synchrone avec le faisceau incident. L'image est retransmise point par point et ne devient complète qu'après une période de balayage. L'image obtenue est celle de la surface en relief de l'échantillon, jusqu'à des échelles très petites (grossissement possible jusqu'à 100 000 fois).

- les électrons rétrodiffusés sont les électrons du faisceau incident qui ressortent après un court parcours dans l'échantillon. Leur énergie est fonction de la densité atomique de l'échantillon : l'image reconstituée comme pour les électrons secondaires donne alors une idée de la répartition des masses atomiques dans l'échantillon.

- les photons X sont des radiations caractéristiques émises par les atomes constituant l'échantillon. Les photons X présentent un spectre énergétique composé d'un spectre continu et d'un spectre de raies caractéristiques des éléments de l'échantillon placé sous le faisceau. L'épaisseur de la zone d'émission de photons X sous l'impact du faisceau est d'environ 1 μm . Le système de détection, placé près de la zone d'impact, donne un signal proportionnel à l'énergie du photon X détecté. Ce signal, amplifié et digitalisé, est appliqué à l'entrée d'un analyseur multicanal.

- des photons visibles sont émis : c'est la cathodoluminescence, émission de lumière excitée par le faisceau d'électrons : son principe est analogue aux autres luminescences et renvoie à la figure II-1. L'image de cathodoluminescence est acquise selon le même principe de balayage synchrone que l'imagerie par électrons secondaires.

** protocole expérimental :*

Le MEB a été utilisé dans plusieurs buts : technique d'imagerie de surface, technique de micro analyse chimique, et technique d'imagerie en cathodoluminescence.

I-2-6-a) Analyses chimiques quantitatives

Les mesures de composition chimique ont été effectuées sur un MEB Jeol 5800LV , du Centre de Microcaractérisation de l'Institut des Matériaux Jean Rouxel à Nantes, équipé d'un détecteur à dispersion d'énergie PGT(Princeton Gamma Tech) IMIX-PTS. Ce détecteur utilise un cristal de germanium « haute résolution » (115 eV), une fenêtre ultrafine en polymère, et détecte idéalement jusqu'au bore (si celui-ci est un composant majeur du matériau).

Le MEB opère avec une tension d'accélération de 20 kV, un courant de 1 nA, et un angle de vue du détecteur de 37°. La pièce polaire est située à 16 mm de la surface de l'échantillon analysé. Les standards utilisés sont soit des éléments purs, soit des composés simples. Les données expérimentales ont été corrigées en utilisant un programme PGT corrigeant des effets de l'ionisation en fonction de la densité et de la profondeur, d'autant plus sensible que les éléments sont légers (correction dite phi-rho-z). La teneur en oxygène est calculée par stœchiométrie et non à partir du pic de l'oxygène. La précision de la mesure est de l'ordre de 1 à 2%. La mesure est d'autant plus juste que la surface analysée est plane et perpendiculaire au faisceau.

I-2-6-b) Imagerie de surface

Les images de surface ont été acquises sur un MEB Jeol 6400 , du Centre de Micro-caractérisation de l'Institut des Matériaux Jean Rouxel à Nantes, avec source d'électrons à effet de champ. Le détecteur d'électrons secondaires est situé au Nord-Est du point d'impact et à 45 degrés, donc un relief positif (proéminence sur l'échantillon) sera traduit sur l'image par une zone sombre au Sud-Ouest et une zone claire au Nord-Est.

I-2-6-c) Imagerie de cathodoluminescence

La cathodoluminescence est observée sur un MEB Jeol 5800LV avec une caméra noir et blanc (imagerie simple).

I-2-7) Analyse chimique des éléments trace par ICPMS-LA

** principe de la méthode :*

L'analyse chimique par ICPMS-LA (Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry - Laser Ablation, ou en français Spectromètre de Masse à Torche à Plasma à Couplage Inductif et Ablation Laser) est une technique combinant trois étapes : l'ablation de l'échantillon par un faisceau laser, l'ionisation de l'échantillon pulvérisé par torche à plasma, et l'analyse chimique proprement dite des ions par spectrométrie de masse, comme schématisé figure II-9 (Bouhnik-Le Coz *et al.*, 2001).

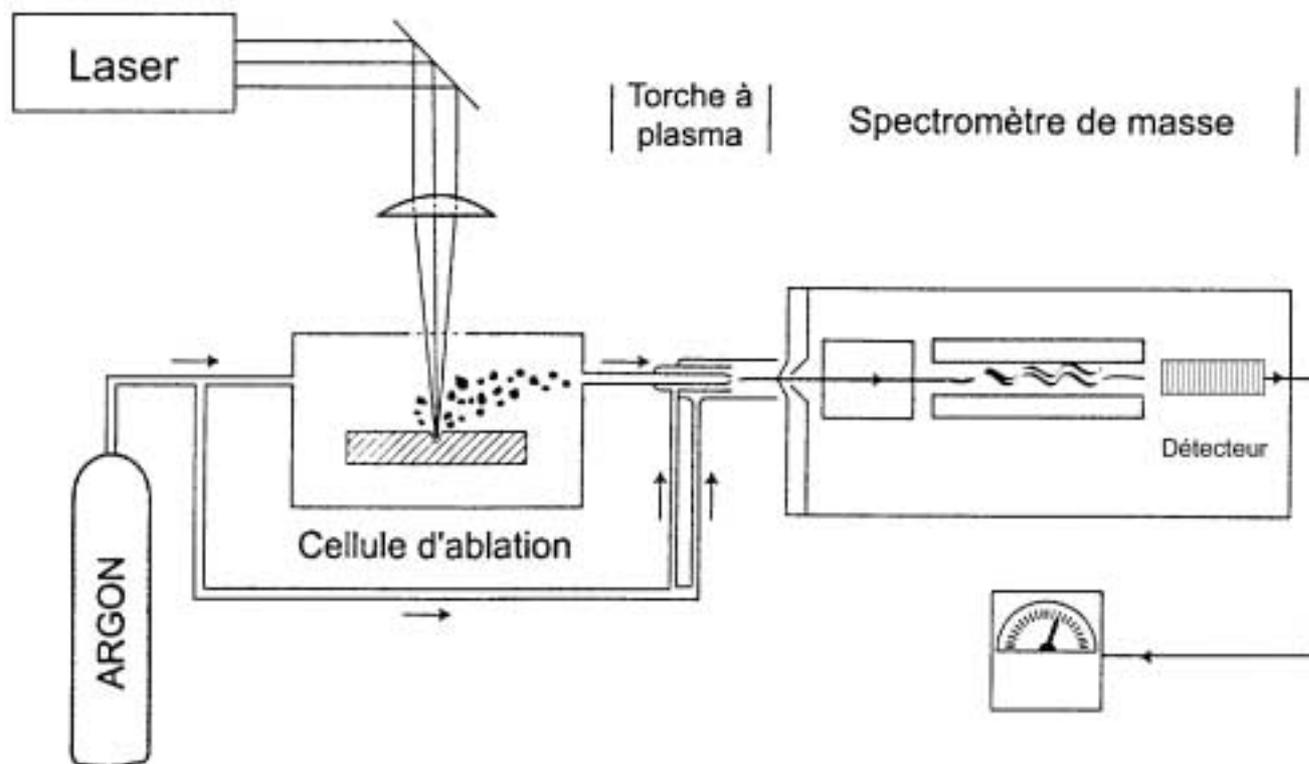


Fig. II-9 Schéma de principe du spectromètre de masse à torche à plasma à couplage inductif et ablation laser. D'après Jackson *et al.* (1992) comme cité dans Poitrasson (2001).
Schematic representation of the Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry - Laser Ablation system. From Jackson et al. (1992) as cited in Poitrasson (2001).

L'ablation laser est réalisée en focalisant un faisceau laser intense à la surface de l'échantillon à analyser, placé dans une chambre à ablation. L'aérosol généré, comprenant tous les éléments constituant l'échantillon, est emporté par un flux de gaz (Argon) qui balaye la chambre d'ablation en permanence. Ce flux chargé de matière à analyser est dirigé sur une torche à plasma générée par un champ magnétique induit par une bobine parcourue d'un courant alternatif de haute fréquence. Les particules à analyser sont atomisées et ionisées dans ce plasma de haute température (6000 à 10 000 K). Ces ions sont entraînés vers le spectromètre de masse, sensible aux différentes masses des éléments et même aux différences de masse des isotopes d'un même élément. L'entrée des éléments dans le spectromètre de masse se fait par une interface conique qui permet le passage de la pression atmosphérique à la faible pression de 10^{-2} Pa régnant dans le spectromètre de masse. Cette interface provoque la perte d'une grande partie des particules, d'autant plus forte que les éléments sont légers. Ce fractionnement doit donc être pris en compte dans le comptage. Le flux d'ions est propulsé dans un analyseur de masse quadripolaire (voir figure II-10) constitué de quatre barreaux parallèles alimentés électriquement par paires opposées.

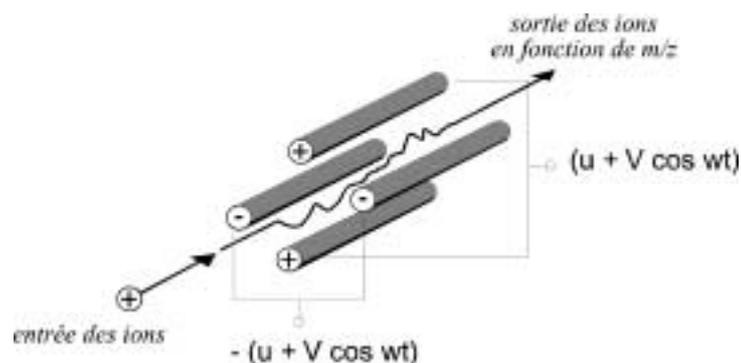


Fig. II-10 : Schéma de principe de l'analyseur de masse quadripolaire. Les quatre barreaux, de section hyperbolique du côté des ions, sont alimentés en courant de façon à ne laisser passer qu'une seule masse pour chaque courant. Tous les autres suivent une trajectoire hélicoïdale et vont s'écraser contre les barreaux.

Principle of the quadrupole mass analyzer. Four parallel bars, of hyperbolic cross-section are disposed around the ion beam. An alternative current is applied to these bars so that only one mass follows a straight trajectory. All others deviate and crash on the bars.

Le courant appliqué comprend une composante continue et une composante alternative : sur le schéma, deux barreaux opposés subissent un courant :

$$-(U + V\cos\omega t)$$

et les deux autres barreaux opposés le courant :

$$+(U + V\cos\omega t).$$

Les ions, caractérisés par leur masse et leur charge, suivent une trajectoire hélicoïdale induite par les barreaux, plus ou moins prononcée en fonction du courant. Seul un type d'ion a une trajectoire rectiligne pour un champ électrostatique donné : les barreaux servent de "piège" pour tous les ions sauf celui choisi à analyser qui va traverser le piège sans encombre et venir percuter le détecteur (multiplicateur d'électrons), alors que tous les autres se seront écrasés sur les barreaux. En faisant varier le champ électrostatique, on change l'ion à analyser. Le changement est très rapide, et en très peu de temps on fait défiler tous les éléments à analyser simplement en variant ce champ électrostatique. Ainsi, tous les éléments de Li à U sont analysables en moins de 100 ms.

* *protocole expérimental :*

Les mesures ICPMS-LA ont été effectuées au laboratoire Géosciences de l'université de Rennes I sur un instrument HP4500. Le système d'ablation est un CETAC LSX 200 utilisant un laser Nd:YAG émettant à 1064nm quadruplé (266nm), pour une puissance de 5 mJ. Le gaz porteur est de l'Argon. Puissance du générateur de la torche : 1360W. Les standards utilisés sont les verres NIST SRM (National Institute of Standards and Technology, Standard Reference Material) n° 610, 612 et 613 (Pearce *et al.*, 1997). La limite de détection (LDD) est très inférieure à 1 ppm pour la plupart des éléments. Certains éléments légers et abondants sont moins bien dosés : K (LDD=3,5 ppm), Ca (LDD=6,5 ppm), P (LDD=1,5 ppm), Si (LDD=60 ppm). Les prélèvements utilisés sont des grains d'environ 1mm² de section englobés dans une préparation en résine puis polis. Les cratères générés par la mesure sous l'impact du faisceau laser ont un diamètre variable selon les mesures.

I-2-8) Analyse chimique des isotopes de l'oxygène et hydrogène par extraction classique et spectrométrie de masse

* *principe de mesure :*

L'analyse des isotopes de l'oxygène et de l'hydrogène par voie classique consiste à séparer chimiquement tous les éléments d'un échantillon et ne récupérer que l'élément dont on cherche à mesurer la composition isotopique. L'extraction de l'oxygène se fait par fluorination (voir protocole expérimental), et l'extraction de l'hydrogène se fait par chauffage progressif, libération de l'eau par paliers, et destruction des molécules d'eau par uranisation (passage sur poudre d'uranium chauffé). Dans les deux cas, les éléments isolés sous forme de gaz sont analysés par spectromètre de masse. Les rapports isotopiques mesurés sont exprimés en notation δ , respectivement $\delta^{18}\text{O}$ et δD pour l'oxygène et l'hydrogène :

$$\delta^{18}\text{O} = \frac{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}}\right)_{\text{ech}} - \left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}}\right)_{\text{standard}}}{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}}\right)_{\text{standard}}}$$

$$\delta\text{D} = \frac{\left(\frac{\text{D}}{\text{H}}\right)_{\text{ech}} - \left(\frac{\text{D}}{\text{H}}\right)_{\text{standard}}}{\left(\frac{\text{D}}{\text{H}}\right)_{\text{standard}}}$$

* *protocole expérimental :*

1- EXTRACTION DE L'OXYGENE PAR FLUORINATION

La ligne d'extraction d'oxygène utilisée est celle du laboratoire de géologie de l'université de Saint-Etienne. Elle est basée sur les réactions de fluorination de l'échantillon pour extraire l'oxygène des silicates en général. 3 étapes de préparation : Réaction, Extraction, Conversion (voir schéma figure II-11).

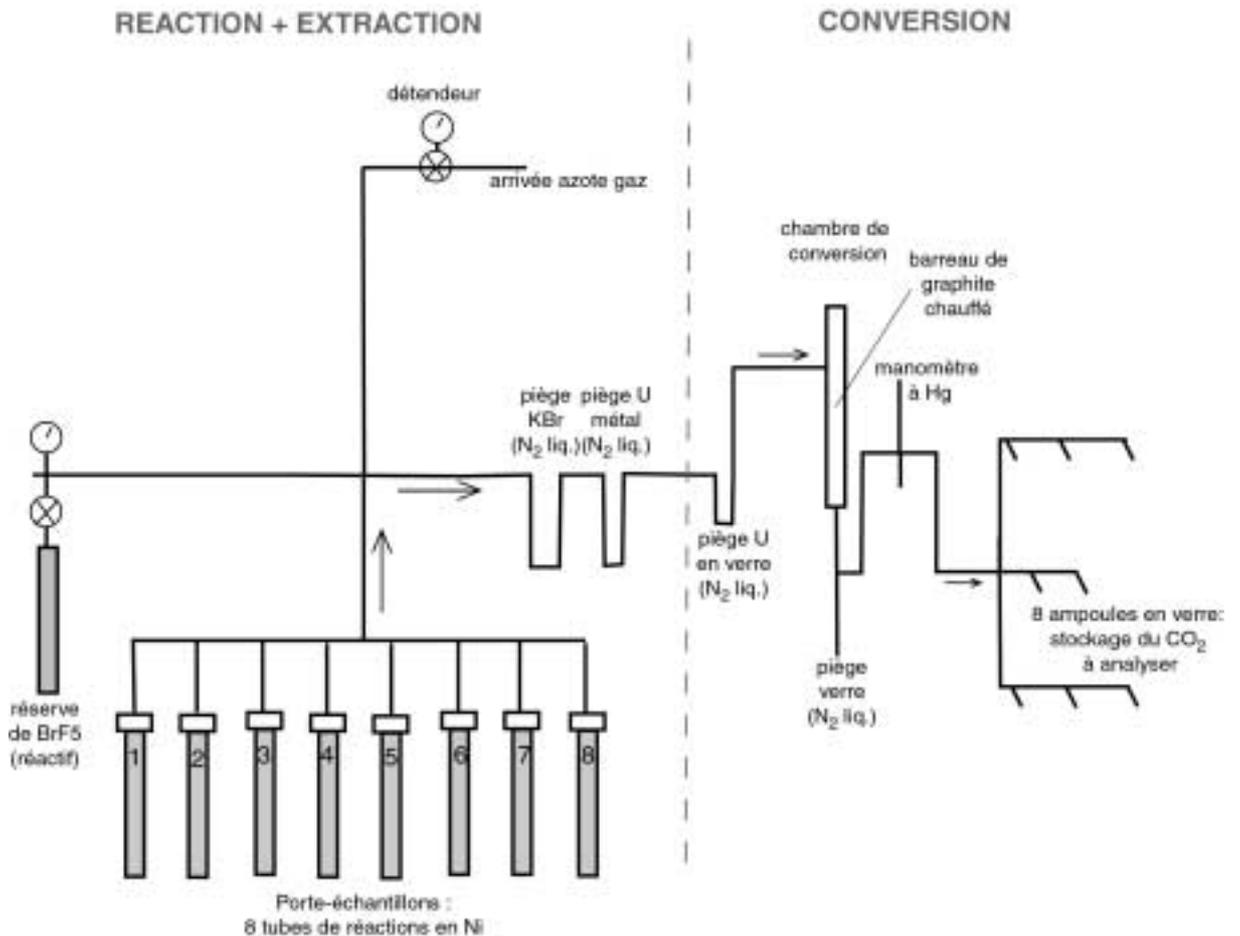


Fig. II-11 : schéma du montage d'extraction de l'oxygène des silicates par fluorination. Laboratoire de géologie de l'université de Saint-Etienne. D'après le manuel d'utilisation établi par Marie Gerbe.

Experimental set-up for oxygen extraction from silicates by fluorination.

L'échantillon est préparé en poudre (100 mg de poudre pour chaque échantillon sont nécessaires) et placé dans un porte-échantillon en nickel (métal inerte vis à vis de l'oxygène qui va être libéré). Le porte échantillon est mis sous vide (2 à $3 \cdot 10^{-5}$ mbar). Le tube est chauffé à température souhaitée pour dégazer l'échantillon. Puis on injecte le réactif BrF_5 pendant que l'échantillon est refroidi à l'azote liquide (N_2 liq) pour permettre le piégeage du réactif sur l'échantillon. Aucun réactif ne reste ainsi dans la ligne sous forme gazeuse.

Réaction : tous les échantillons sont chauffés à 550°C pendant 10 heures pour permettre à la réaction de se faire : toutes les liaisons Si-O vont être remplacées par des liaisons de type Si-F, Si-Br, avec production de nombreux gaz fluorés et bromés, plus O₂, que l'on cherche à extraire.

Extraction : tous ces gaz sont entraînés vers la chambre de conversion. Sur le trajet sont placés des pièges (KBr, N₂liq) qui vont piéger tous les gaz sauf O₂.

Conversion : O₂ passe sur un barreau de graphite chauffé (à 650°C) par un fil de platine pour convertir O₂ en CO₂. (si la température du barreau est trop élevée, du CO est produit, non utilisable ici). Le CO₂ produit est piégé dans un tube refroidi à l'azote liquide (la pression qui diminue alors permet de vérifier qu'aucun autre gaz n'a été produit, et que tout l'oxygène a été converti en CO₂). La mesure du volume de CO₂ gazeux obtenu se fait par un manomètre à mercure (qui en plus va piéger d'éventuels résidus fluorés). Ce CO₂ gazeux est enfin piégé dans une ampoule de manipulation qui permet de l'analyser par spectrométrie de masse.

L'erreur sur le δ¹⁸O est de ±0.3‰, d'après des calculs de reproductibilité sur standards de laboratoire.

L'erreur sur le rendement est estimée à 5% (pesée, introduction dans la ligne, calibration des rendements) mais n'est pas calculée car dépendante de trop de paramètres non contrôlés.

2-EXTRACTION DE L'HYDROGENE

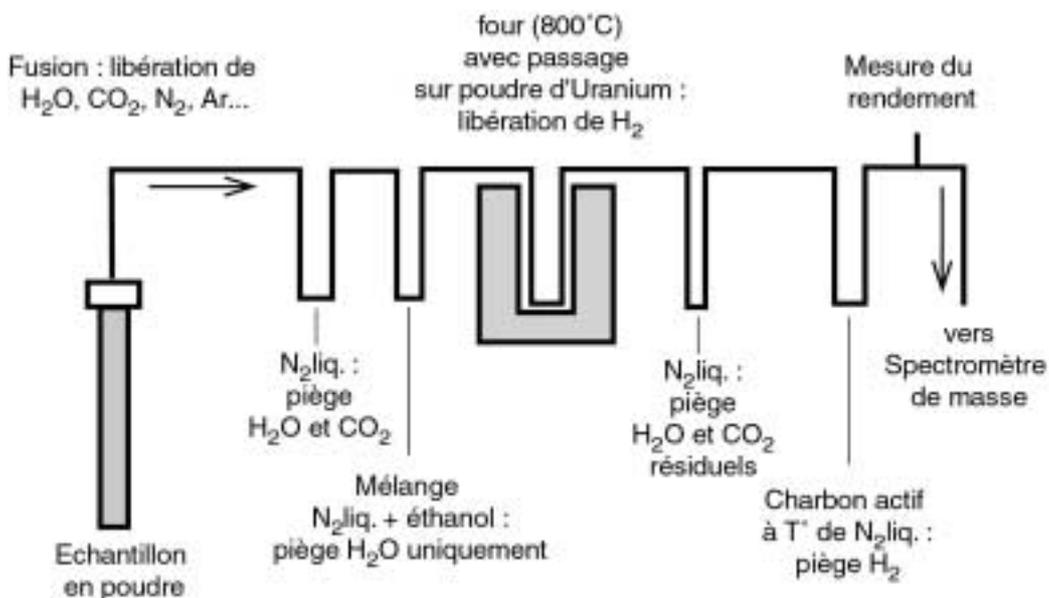


Fig. II-12 : schéma du montage d'extraction de l'hydrogène : chauffage par palier, extraction de l'eau, réduction sur uranium. Laboratoire de géologie de l'université de Saint-Etienne.
Experimental set-up for hydrogen measurement by step-heating water extractions and uranium reduction.

La ligne d'extraction de l'hydrogène est schématisée figure II-12. Les échantillons sont préparés en poudre (jusqu'à 200 mg sont nécessaires), puis chauffés sous vide. Les gaz libérés sont variés : H₂O, CO₂, N₂, Ar... un premier piège à azote liquide (N₂liq) solidifie H₂O et CO₂. Un piège à température moins basse (N₂liq et éthanol) permet de ne retenir que H₂O. Le CO₂ libéré est évacué.

La vapeur d'eau à analyser est passée sur une poudre d'uranium chauffé à 800°C : l'uranium s'oxyde par l'oxygène de l'eau, la réaction libère l'hydrogène sous forme H₂. Ce gaz H₂ passe ensuite dans un piège à azote liquide qui va piéger les éventuels résidus de H₂O n'ayant pas encore réagi. H₂ ainsi purifié est piégé par du charbon actif refroidi à la température de N₂liq. Il est directement analysable par le spectromètre de masse. Le rendement est mesuré en rapportant le volume de H₂ obtenu sur le premier volume de tous les gaz émis par la fusion.

3- MESURE DES MASSES PAR SPECTROMETRIE DE MASSE

Les différences de masse entre les isotopes sont faibles et nécessitent l'emploi d'un spectromètre de masse à haute résolution (résolution 1000 à 10000 fois supérieure à un spectromètre quadripôle).

Le gaz à analyser est placé sous vide et ionisé par un courant de 4 kV. Les ions (éphémères) sont entraînés par une tension de quelques Volts appliquée à des plaques métalliques parallèles. La grande majorité des ions s'écrase sur les plaques, plus attirés par une plaque que l'autre. Une petite partie (2% environ) est propulsée entre les plaques. Ces ions sont déviés de leur trajectoire par un champ magnétique intense généré par une bobine soumise à un courant de 4 A. La déviation est fonction de la masse de l'ion : on place donc un détecteur (multiplicateur d'électrons, sensible aux charges électriques) en face de chaque arrivée prévue. On choisit la position des détecteurs et le champ de déviation pour optimiser la mesure des isotopes choisis (hydrogène, oxygène carbone etc.).

Le spectromètre utilisé est un Micromass ISOPRIME triple collecteur, du laboratoire de géologie de l'université de Saint-Etienne. Les mesures sont effectuées par rapport à des standards internes au laboratoire elles-mêmes calibrées par rapport à des standards internationaux : les standards utilisés sont le verre NIST 28 ($\delta^{18}\text{O}=10.1\pm 0.3\%$ d'après 15 mesures) pour l'oxygène, et le SMOW (sea mean ocean water), SLAP, BOUTA ($\delta\text{D}=-62\%$) et KG1 ($\delta\text{D}=-57\pm 2\%$) pour l'hydrogène.

I-2-9) Analyse chimique isotopique par sonde ionique

* *principe* : analyse les compositions isotopiques des éléments majeurs constituant l'échantillon. Un faisceau d'argon ionisé au Cs^+ (faisceau primaire) bombarde l'échantillon dans une chambre sous vide poussé. L'échantillon est ionisé sous cet impact et ces ions (faisceau secondaire) sont entraînés par champ magnétique vers un spectromètre de masse. Les teneurs respectives en différents isotopes sont mesurées et corrigées par rapport aux standards.

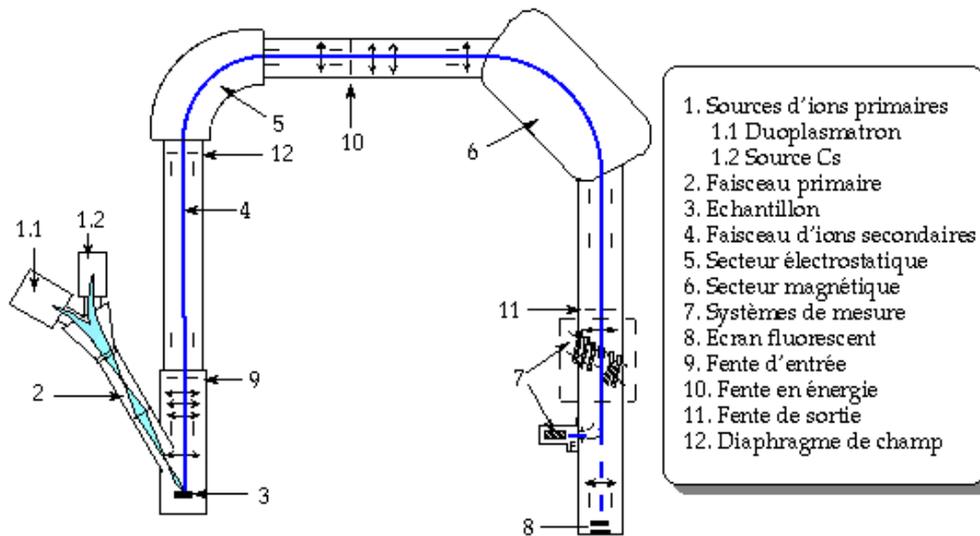


Fig. II-13 : schéma de fonctionnement d'une sonde ionique de type IMS 1270 : ablation de l'échantillon par faisceau ionique puis mesure par spectrométrie de masse.

Shématique layout of a ion microprobe as the IMS 1270 : samples are ionized and chemical compositions are measured by mass spectrometry.

* *protocole expérimental* : l'appareil utilisé est la sonde Cameca IMS 1270 (voir fig. II-13 et II-14) du CNRS - CRPG de Nancy. Le cratère d'impact du faisceau primaire est de 10 à 20 μm de diamètre et quelques angström de profondeur ($2 \cdot 10^{-11}$ g de matière extraite de l'échantillon pour analyse) et est invisible à l'œil ou la loupe 10 fois, ce qui permet de considérer la technique comme quasiment non destructive et utilisable sur des pierres taillées de haute valeur. Les ions secondaires (à analyser) sont accélérés par une tension de 10 kV. Le spectromètre de masse est calibré en fonction des éléments que l'on souhaite analyser. Pour l'émeraude, les standards utilisés ont été mesurés par voie classique de fluorination pour déterminer leur exacte composition isotopique en oxygène. Ces standards sont analysés à la sonde ionique dans différentes orientations cristallographiques. L'analyse est en mode monocollection, la résolution de masse pour les ions secondaires des isotopes de l'oxygène est d'environ 4500. Le rapport des isotopes d'oxygène ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) est mesuré avec une erreur de 0,4% (1σ). Les mesures sont exprimées en $\delta^{18}\text{O}$, en variations pour mille rapportées au SMOW (Standard Mean Ocean Water) dont le rapport $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ est de $2,0052 \cdot 10^{-2}$.

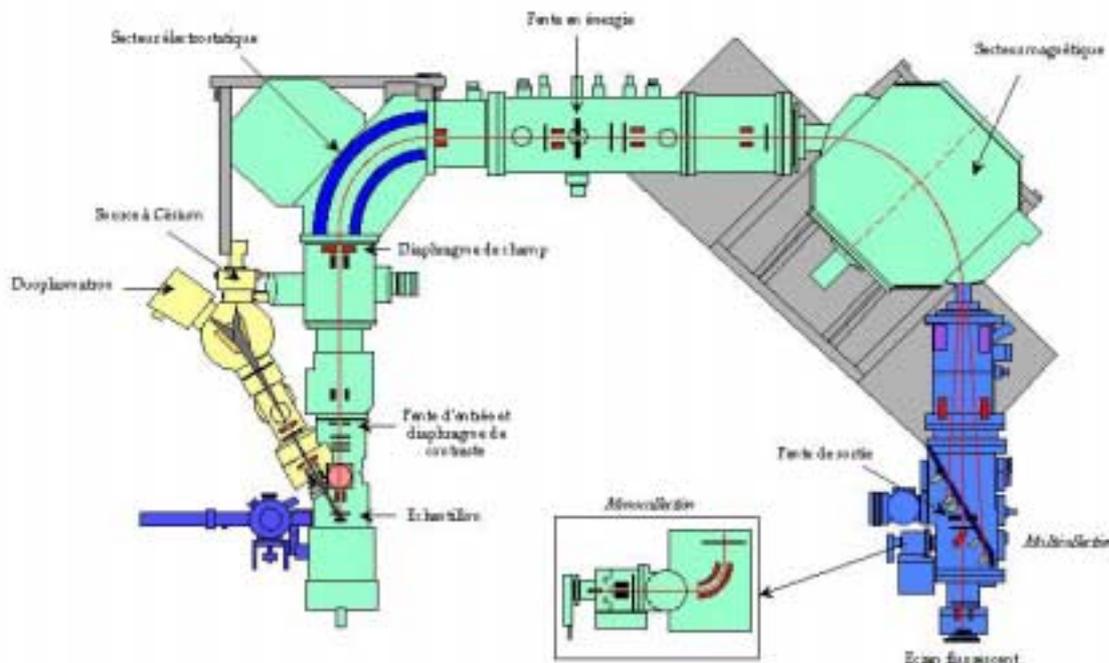


Fig. II-14 : détails de l'appareillage de la sonde ionique IMS 1270 (d'après un document Cameca).

Detailed layout of the IMS 1270 ion microprobe (from Cameca documentation).

I-3) Références bibliographiques

ANDERSON B.W. (1975) *Identification des pierres précieuses*. Ed. Hugo Buchser, Genève. 422 p.

BOUHNİK-LE COZ M., PETITJEAN P., SERRAT E., GRUAU G. (2001) Validation d'un protocole permettant le dosage simultané des cations majeurs et traces dans les eaux douces naturelles par ICP-MS. *Cahiers Techniques de Géosciences Rennes*, Université de Rennes I ed. 84 pages.

CLARK R.N. (1999) Chapter 1: Spectroscopy of Rocks and Minerals, and Principles of Spectroscopy, in *Manual of Remote Sensing, Volume 3, Remote Sensing for the Earth Sciences*, (A.N. Rencz, ed.) John Wiley and Sons, New York, pp. 3- 58.

FRITSCH E., ROSSMAN G.R. (1987) An update on color in gems. Part I : Introduction and colors caused by dispersed metal ions. *Gems and Gemology*, vol. 23 n°3, pp. 126-139.

FRITSCH E., ROSSMAN G.R. (1988) An update on color in gems. Part II : colors involving multiple atoms and color centers. *Gems and Gemology*, vol. 24 n°1, pp. 3-15.

FRITSCH E., ROSSMAN G.R. (1990) New technologies of the 1980's: their impact in gemology. *Gems & Gemology*, vol. 26, n°1, pp. 64-75.

INEL (1990), *Manuel d'utilisation CPS 120*, Inel Instrumentation Electronique.

LIDDICOAT R.T. (1972) *Handbook of gem identification*. G.I.A. Publishers, 440 p.

LONG D.A. (2002) *The Raman effect: a unified treatment of the theory of Raman scattering by molecules*. John Wiley & Sons, Chichester, UK, 250 pages.

McMILLAN P.F. (1985) Vibrational spectroscopy in the mineral science. In *Microscopic to macroscopic - atomic environments to thermodynamic properties*. Reviews in Mineralogy, Mineralogical Society of America, vol. 14, S.W. Kieffer and A. Navrotsky eds., pp. 9-63.

McMILLAN P.F., HOFMEISTER A.M. (1988) Infrared and Raman Spectroscopy. In *Spectroscopic methods in mineralogy and geology*. Reviews in Mineralogy, Mineralogical Society of America, vol. 18, F.C. Hawthorne ed., pp. 99-160.

McMILLAN P.F., HESS A.C. (1988) Symmetry, Group Theory and Quantum Mechanics-. In *Spectroscopic methods in mineralogy and geology*. Reviews in Mineralogy, Mineralogical Society of America, vol. 18, F.C. Hawthorne ed., pp. 11-62.

NEUVILLE D. (2000) *La spectrométrie Raman*. Compte Rendu des Journées de la Société Française de Minéralogie et Cristallographie, 2-3 mai 2000, Paris. 20 pages.

OLYMPIOS K. (1999) *Quelques méthodes de laboratoire en gemmologie*. Mémoire de Diplôme d'Université de Gemmologie, Université de Nantes. 50 pages.

PAYETTE F. (1995) *La gemmologie. Notions, principes, concepts*. 2nde édition, Fischer Presses, Québec, 227 pages.

PEARCE N.J.G., PERKINS W.T., WESTGATE J.A., GORTON M.P., JACKSON S.E., NEAL C.R., CHENERY S.P. (1997) A compilation of new and published major and trace element data for NIST SRM 610 and NIST SRM 612 glass reference materials. *Geostandards Newsletter*, vol. 21 n°1, pp. 115-144.

POITRASSON F. (2001) Principe et utilisation du LA-ICP-MS en Sciences de la Terre. *Bulletin de Liaison de la SFMC*, vol. 13, pp. 9-24.

SMALLWOOD A., THOMAS P.S., RAY A.S. (1997) Characterization of sedimentary opals by Fourier transform Raman spectroscopy. *Spectrochimica Acta, A*, vol. 53, pp. 2341-2345.

TARDY , LEVEL D. (1980) *Les pierres précieuses, les pierres fines et d'ornementation, les perles, l'ambre, le corail, l'écaille, l'ivoire et leurs imitations*. 5^{ème} ed., Tardy ed., Paris. 504 p.

UNICAM (1995) Series installation and maintenance, in *Manuel d'utilisation du spectrophotomètre UNICAM UV4*. pp. 53-58.

WAYCHUNAS G.A. (1988) Luminescence, X-ray emission and new spectroscopies. In *Spectroscopic methods in mineralogy and geology*. Review in Mineralogy, Mineralogical Society of America, vol. 18, F.C. Hawthorne ed., pp. 639-698.