



Article www.geminterest.com :
Site Internet dédié à la gemmologie et à
l'étude des pierres.

Microscopie spectroscopie Raman Renishaw Mars 1995

Traduction par J.-M. Arlabosse.¹

-INTRODUCTION

Le microscope de Raman est maintenant un outil puissant dans de nombreux domaines de la science des matériaux, de la physique et de la physico-chimie. Une application particulière réside dans l'étude des gemmes où, la spectroscopie Raman complète les techniques plus traditionnelles du laboratoire. Les microscopes Raman sont maintenant utilisés dans beaucoup de laboratoires majeurs de recherche en gemmologie de par le monde.

Cette fiche technique couvre trois zones spécifiques d'intérêt en gemmologie, démontrant comment la microscopie Raman peut souvent donner de nouvelles informations sur des échantillons de taille inférieure à 1 μ m, ce qui n'est accessible par aucune autre technique.

1 ° LES INCLUSIONS

L'utilisation de la spectroscopie Raman et de l'imagerie est unique pour déterminer de façon non destructive la composition, moléculaire d'inclusions de tailles allant jusqu'à 1 μ m, qui sont incrustées dans les gemmes. Utilisant ces informations, il est possible de localiser la mine précise d'où la pierre est originaire. Ceci n'est pas possible avec aucune autre technique. Cette technique devient un argument commercial en vogue et une pratique valable pour attribuer l'origine minière des gemmes quand il s'agit d'émettre un certificat de qualité pour les pierres taillées.

Pour exemple si l'on fait un spectre de Raman avec un saphir et que l'on regarde ensuite les données obtenues sur une inclusion de 5 μ m incrustée au cœur de la pierre, que l'on effectue un spectre de la différence (soustraction) et que l'on compare le résultat obtenu à un spectre normalisé de référence, on pourrait s'apercevoir que cette inclusion n'est autre qu'une spinelle. Avant cela, utilisant la méthode classique dite " best guess " (" meilleur invité "), et le savoir des experts, on aurait suggéré pour cette inclusion particulière un minéral de Rutile (TiO₂). Alors que le microscope Raman est capable de donner une caractérisation sans équivoque de cette structure, révélant cette dernière comme étant celle d'une spinelle plutôt que le supposé rutile. Cette information unique est fournie en utilisant la spectroscopie Raman.

Une application supplémentaire réside dans l'identification de matériaux étrangers additionnels dans les gemmes. L'apparence des émeraudes est souvent améliorée par le remplissage des fissures et craquelures avec des huiles et des résines. La microscopie Raman est souvent capable de désigner exactement l'huile ou la résine et permet non seulement de juger de l'étendue de leur présence mais aussi de déterminer l'origine de ces dernières.

2° EXEMPLE DES SPINELLES ROUGES

Une tâche fâcheuse et incertaine en gemmologie réside dans la distinction entre les spinelles rouges naturelles et leurs contreparties synthétiques. Les deux ont la composition de l'aluminat de magnésium et contiennent environ 0.5 à 1.0 pourcent massique d'oxyde de chrome (Cr_2O_3). L'ion chrome donne sa couleur rouge vif à une spinelle incolore. Il fournit aussi le moyen d'un diagnostic vital par le biais de sa bande d'émission spectrale fluorescente dans la partie rouge du spectre visible.

Les cristaux de spinelles rouges synthétiques sont développés par deux méthodes très différentes.

Le plus connu et bien établi des procédés de fusion à la flamme (Verneuil) a été commercialement favorisé jusqu'à aujourd'hui en dépit des difficultés rencontrées pour faire de grosses gemmes facettées. Ce qui donne lieu maintenant à la méthode Russe dite de "flux". Dans cette méthode, les spinelles sont faites par le lent refroidissement d'un mélange à haute température des différents composants, le principal étant le fluorure de plomb (PbF_2).

Les spinelles naturelles quel que soit leur pays d'origine, donnent toujours une série identique et bien structurée d'étroites bandes fluorescentes. Leurs consoeurs synthétiques montrent une série moins organisée avec trois bandes empiétant fortement sur le rouge lointain.

D'habitudes, les gemmologistes étudient la structure des pierres naturelles et faites par la main de l'homme, au moyen d'un petit spectrographe de main à vision directe. Ils peuvent être de type prisme ou réseau diffractant, et fournissent un spectre moyennant que la source lumineuse d'excitation soit suffisamment forte. Si c'est une source de lumière blanche (lampe à incandescence au tungstène), alors on doit utiliser un filtre en verre bleu-vert résistant à la chaleur, ou un filtre liquide d'excitation, pour exclure toutes les raies spectrales au dessus de 620 nm.

La sensibilité de la vision humaine décroît quand elle approche du rouge lointain et des longueurs d'ondes supérieures à environ 695-700 nm. Cette région spectrale critique pour le diagnostic des spinelles rouges devient alors difficile à utiliser, tant que l'on ne se pas

d'intense rayons de radiations bleu-vert focalisées pour exciter la fluorescence.

De telles sources lumineuses ne sont pas communément usitées par la majorité des gemmologistes. La détection des bandes fortes dans le rouge proche peut être possible, celle des trois bandes décalées ne l'ai pas.

Aussi bien les cristaux "Verneuil" et les "nouvelles croissances par flux" montrent un spectre presque identique qui, à leur tour, sont totalement différents de ceux de toutes les spinelles naturelles. Les spectres de fluorescence normalisés enregistrés en utilisant le microscope Raman sont comparés dans la figure 2 (spinnelle de Birmanie) et la figure 3 (spinnelle de Verneuil). La figure 2 montre plusieurs lignes satellites proéminentes sur les 5 lignes de base. Elles sont à peine visibles dans la figure 3.

Le microscope Raman peut être utilisé de façon routinière pour étudier cette émission de fluorescence fournissant ainsi une information sur la structure moléculaire. Dans toutes les études Raman il n'y a pas de préparation d'échantillon et l'enregistrement d'un spectre est une question de seconde. Le rayon laser (dans cet exemple venant d'un laser à ions d'argon à 514.5 nm) est simplement focalisé sur n'importe quelle facette de la gemme.

Les anciennes incertitudes associées à l'imposée et conventionnelle (mais fâcheuse) vision sont maintenant éliminées. Ceci est dû à l'acquisition rapide et sans efforts de données très détaillées et reproductibles qui permettent une détermination sûre de l'origine de l'échantillon.

3° L'EXEMPLE ZIRCONS

Le zircon est du silicate de zirconium (ZrSiO_4). Il peut retenir des ions uranium U^{4+} à raison d'à peu près 1% massique en U_3O_8 , où il remplace de façon présumée les ions Zr^{4+} . Quand ils sont présents, les ions U^{4+} subissent une décomposition (décroissance) radioactive spontanée émettant des particules alpha de haute énergie qui peuvent causer des dommages intenses à la structure locale. Les particules alpha déplacent une partie considérable d'ions de leur position normale. De cette façon, l'alignement ordonné du cristal étant détruit on ne peut voir de modèles bien définis de diffraction des rayons X.

L'essentiel de l'intérêt scientifique et gemmologique porté au zircon est basé sur les pierres du Sri Lanka. Avant que les gisements Indo-chinois ne soit découvert, le Sri Lanka était virtuellement la seule source de zircon de haute qualité.

Il a été calculé que 160 MeV d'énergie cinétique sont libérés à chaque événements de fission de l' ^{235}U et ^{238}U . Puisque ce bombardement interne continue pendant quelques 700 millions d'années, il est à peine surprenant que la structure tétragonale originale soit sévèrement endommagée. Il est cependant intéressant de comparer une pierre endommagée de faible densité, avec une autre pierre de concentration similairement élevée en U^{4+} mais d'âge plus récent. De telles pierres appelées " zircon haute densité " sont trouvées en Birmanie, dans les roches du vieux crétacé âgées d'à peu près 70 millions d'années. Les examens de la diffraction des rayons X des deux types de pierre montrent que la structure du plus vieux type est endommagée car elle possède une forme cristalline d'oxyde de zirconium (ZrO_2) (zircon cubique), et une phase de verre de silice. La variété de haute densité ne montre pas de signe d'endommagement structural et ce comparé avec tous zircons de tout âges, mais qui ne possèdent virtuellement pas d'ions U^{4+} dans leur structure.

Trois pierres taillées ont été sélectionnées d'une grande collection de zircons. Toutes les trois ont approximativement le même teneur en U^{4+} (0.4 à 0.5% massique en U_3O_8). Un examen avec un spectroscope gemmologique montrait que chaque une d'elles possédaient des bandes d'absorption différentes et

distinctes dans la région du visible. Deux possédaient des bandes spectrales qui sont familières à la plupart des gemmologistes. La troisième montrait un spectre inhabituel et rarement observé, connu sous le nom de zircon type " A " : zircon anormal.

Les trois zircon ont été observés pour la première fois en utilisant le microscope Raman. Un laser HeNe (633 nm) à été utilisé pour obtenir des données. Cette observation à permis de déterminer quel était le (jeune) zircon Birman de densité normale (4.67g/cm^3 , couleur jaune-vert, poids 4.67 carats), du zircon du Sri Lanka (très vieux) qui avait une structure fortement désordonnée ('metamicté') et de densité faible (2.94g/cm^3). La structure de cette pierre est supposée similaire à celle de la troisième pierre, mais qui a été chauffé de façon subséquente plus tard dans son histoire. On peut voir, en microscopie Raman, que malgré qu'une certaine réorganisation thermique soit parvenue, ce ne fut pas suffisant pour retourner à une structure totalement réorganisée comme dans le cas du jeune zircon Birman.

-CONCLUSION

Le microscope Raman à fourni des solutions rapides et sans ambiguïtés pour plusieurs problèmes important dans l'identification des gemmes.

Les capacités combinées de l'effet Raman et de la fluorescence font du microscope Raman un outil puissant pour les analyses gemmologiques.

Bibliographie :

-RENISHAW (marque), RTS/AN/045 issue 1.1: Renishaw Raman microscope: The renishaw Raman microscope in gemmology

1 : <http://www.geminterest.com> ; geminterest@hotmail.com