

**Décoloration d'une améthyste  
et effet de l'irradiation  
aux rayons X**

Par

**René REISS**

*Laboratoire de Physique*





## R É S U M É

La variation des courbes d'absorption d'une améthyste a été étudiée en fonction du traitement thermique, dans les domaines visible et proche ultra-violet. Le cristal présente un pléochroïsme important et variable au cours du traitement thermique. Les phénomènes observés paraissent dus à la présence de fer, de germanium et d'aluminium substitutifs dans le réseau cristallin, et de métaux alcalins et d'hydrogène interstitiels. Après décoloration, l'irradiation aux rayons X provoque une absorption différente de celle du cristal naturel, mais où néanmoins on retrouve quelques bandes caractéristiques. On observe en outre dans ce cas des cannelures peu contrastées lorsque le cristal est éclairé en lumière polarisée.

\*  
\*\*

Dans le cadre des recherches sur les propriétés optiques des quartz naturels de Madagascar, un échantillon d'améthyste pâle très légèrement enfumé, en provenance d'un gisement de la région du Lac Alaotra, a été étudié. Le cristal ne présentait ni mâcle optique, ni mâcle électrique. Il a été taillé en forme de cube d'environ 12 mm d'épaisseur, l'une des arêtes étant parallèle à l'axe optique du quartz, une autre parallèle à l'un des axes électriques.

La figure 1 représente les spectres d'absorption en lumière naturelle se propageant selon l'axe optique du cristal non traité (courbe supérieure), et du même cristal après blanchiment par traitement thermique à 52°C (courbe inférieure). Le spectre du cristal non traité présente de nombreuses bandes d'absorption, parmi lesquelles on retrouve celles déjà signalées pour une améthyste originaire de la région de Betafo (1).

Le traitement thermique a rendu l'améthyste totalement incolore ; la courbe inférieure montre néanmoins une très faible augmentation de l'absorption à l'extrémité rouge du domaine visible vers 7.000 Å, mais cet accroissement est trop faible pour donner au cristal la teinte verte observée dans le cas d'améthystes du Brésil après chauffage à 510°C (2).

L'absorption du cristal blanchi augmente fortement à partir de 3.000 Å vers les courtes longueurs d'onde et présente un pic vers 2.250 Å, avec vraisemblablement d'autres bandes non résolues de part et d'autre, parmi lesquelles on distingue néanmoins une bande dont le sommet se situe entre 2.150 et 2.200 Å.



Le cristal a été chauffé pendant 24 heures à 200°C, puis refroidi jusqu'à la température ambiante pour l'étude de l'absorption. Il a ensuite été chauffé par paliers successifs, chaque fois pendant 24 heures, en augmentant chaque fois la température de 40°C, et en traçant chaque fois la courbe d'absorption après nouveau refroidissement, et ceci jusqu'à 520°C.

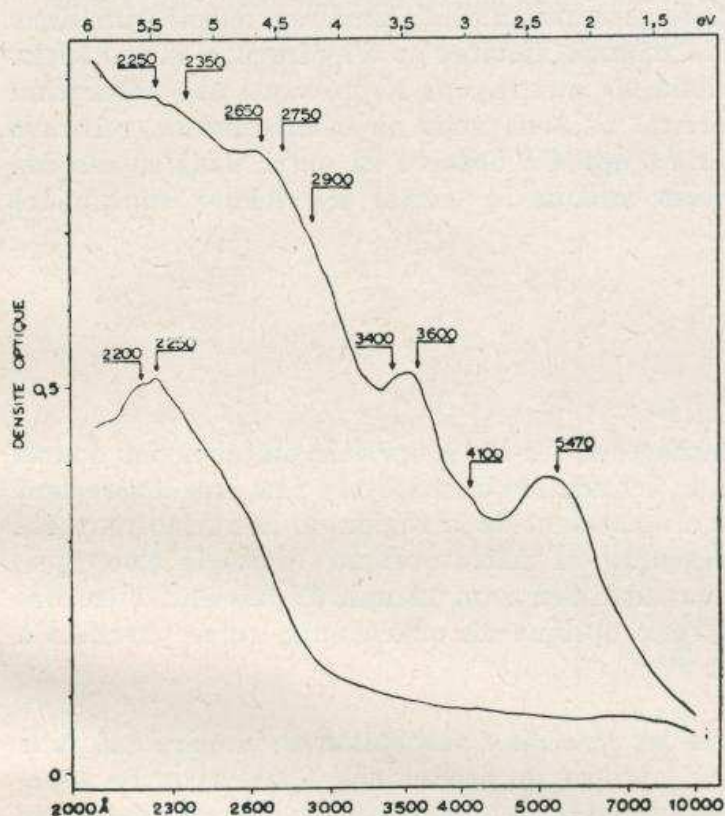


Fig. 1. — Spectre d'absorption de l'améthyste en lumière naturelle selon l'axe optique avant traitement thermique et après blanchiment à 520°C.

La courbe supérieure de la figure 2 représente la différence entre l'absorption du cristal non traité et celle du cristal blanchi à 520°C (différence entre les deux courbes de la figure 1). Les trois autres courbes représentent de même, de haut en bas, les différences entre l'absorption du cristal traité à 320°C, 360°C et 480°C respectivement et celle du cristal blanchi à 520°C.

Les courbes correspondant aux chauffages à 200°C, 240°C, 280°C, ne sont pas représentées ici ; elles se situent à la hauteur des courbes correspondant à 320°C et 360°C et ont à peu près la même allure. La courbe correspondant au chauffage à 400°C est identique à celle obtenue à 360°C. Entre 400°C et 440°C intervient l'effondrement général des bandes d'absorption du domaine visible, et les spectres après chauffages à 440°C et 480°C sont les mêmes que celui obtenu après chauffage à 520°C.



La figure 2 donne ainsi l'absorption réelle due aux centres de couleur du domaine visible responsables de la teinte de l'améthyste et qui sont détruits par traitement thermique, ainsi que l'évolution de cette absorption au cours du traitement.

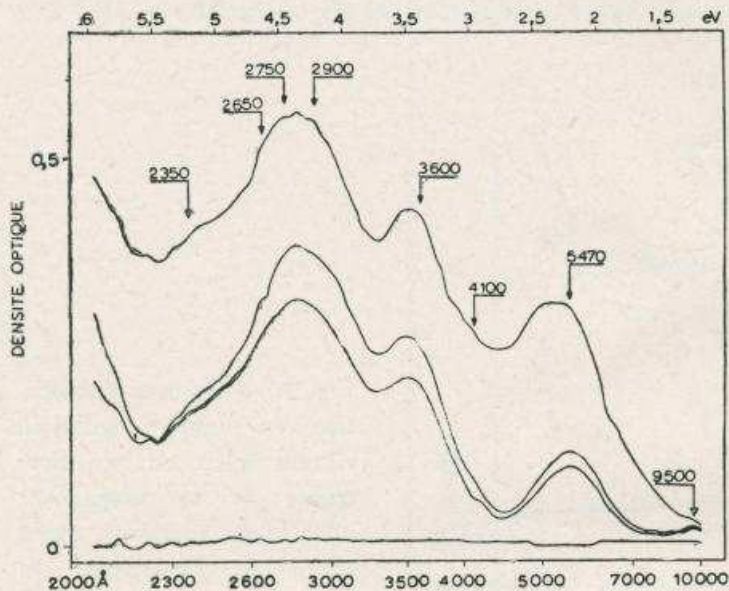


Fig. 2. — Courbes de différences d'absorption avant traitement thermique, et après chauffages à 320°, 360° et 480°, par rapport à la courbe obtenue après blanchiment à 520° (lumière naturelle selon l'axe optique).

Dès le premier chauffage à 200°C, l'absorption subit une forte diminution beaucoup plus importante relativement pour la bande 5.470 que pour les autres. Les deux bandes 3.400-3.600 et 2.750-2.900 présentent après traitement à 200°C des maximums approximativement à la même hauteur que celle indiquée par la courbe correspondant au traitement à 360°C ; l'absorption relative à ces bandes augmente ensuite légèrement jusqu'à la valeur obtenue pour le traitement thermique à 320°C, pour diminuer de nouveau après chauffage à 360°C. Au contraire la bande 5.470 reste stable au cours des chauffages de 200°C à 320°C.

La figure 3 représente les spectres d'absorption du cristal éclairé en lumière polarisée vibrant selon l'un des axes électriques du quartz et se propageant selon l'axe optique. La courbe supérieure correspond au cristal non traité, la courbe inférieure a été obtenue après chauffage à 520°C. Le polariseur de Glan-Thompson utilisé ne permettait pas d'obtenir de mesures au-delà de 2.300 Å vers les plus courtes longueurs d'onde.

La courbe supérieure de la figure 4 représente les différences d'absorption entre les valeurs indiquées par les deux courbes de la figure 3. Les trois autres courbes de la figure 4 correspondent aux spectres en lumière polarisée après chauffages à 320°C, 360°C et 480°C, de haut en bas respectivement. D'une façon générale l'absorption est



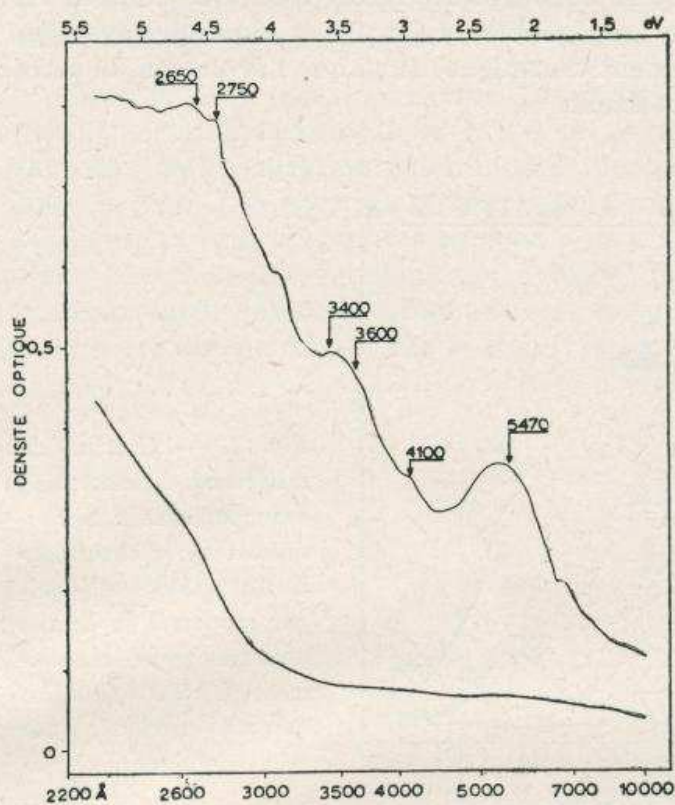


Fig. 3. — Spectre d'absorption en lumière polarisée vibrant selon un axe électrique et se propageant selon l'axe optique, avant traitement thermique et après blanchiment à 520°C.

plus faible qu'en lumière naturelle et en particulier les bandes 2.900 d'une part et 3.400-3.600 d'autre part sont très nettement moins accentuées.

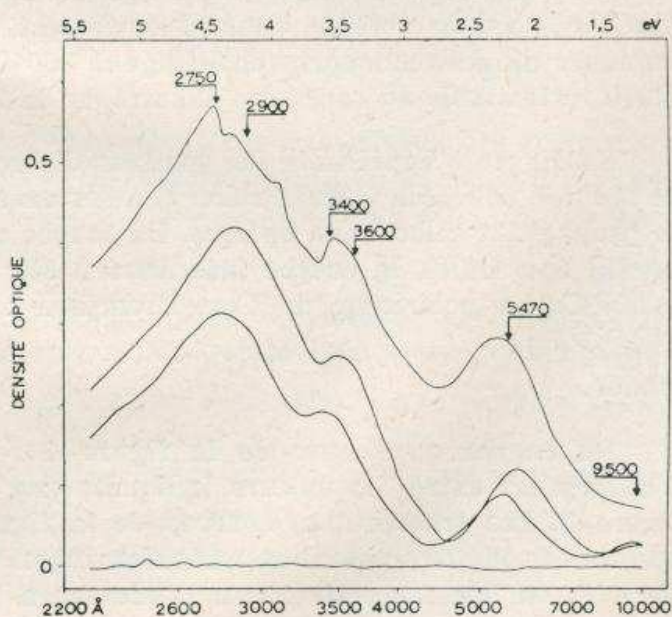


Fig. 4. — Courbes de différences d'absorption correspondant aux mêmes cas que pour la fig. 2, mais en lumière polarisée vibrant selon un axe électrique.



Les mêmes phénomènes qu'en lumière naturelle ont été observés au cours du traitement thermique : en outre un déplacement du maximum de la bande 5.470 vers 5.700 Å a été remarqué après le chauffage à 320°C ; le maximum revenant à 5.470 Å après chauffage à 360°C. Corrélativement le maximum de la bande 2.750-2.900 se déplace de 2.900 à 2.750 Å entre ces deux dernières températures.

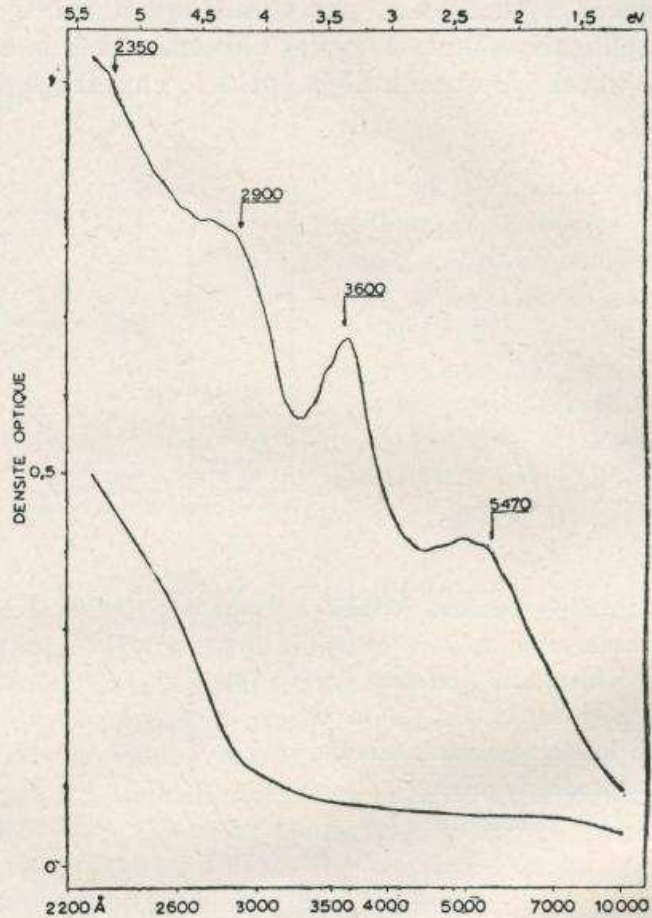


Fig. 5. — Spectre d'absorption en lumière polarisée vibrant perpendiculairement à un axe électrique et se propageant selon l'axe optique, avant traitement thermique et après blanchiment à 520°C.

Les figures 5 et 6 ont été obtenues de la même façon que les courbes des figures 3 et 4 (ou 1 et 2), mais cette fois en lumière polarisée vibrant selon une direction perpendiculaire à l'axe électrique. D'une façon générale l'absorption est plus forte qu'en lumière naturelle pour l'ensemble des spectres dans tous les cas. Les bandes 2.900 d'une part, et 3.400-3.600 d'autre part sont beaucoup plus accentuées qu'en lumière naturelle.

On observe également le déplacement du maximum de la bande 5.470 vers 5.700 Å au cours du chauffage à 320°C et le retour à 5.470 après le chauffage à 360°C. La bande 5.470 paraît présenter une composante de plus courte longueur d'onde vers 5.000 Å qui disparaît au cours du premier chauffage à 200°C. On observe également une bande à 2.350 Å



qui n'est pas décelable dans le spectre obtenu en lumière polarisée vibrant selon l'axe électrique.

Une lame à faces parallèles d'environ 1,2 mm d'épaisseur taillée parallèlement à l'axe optique a été prélevée sur le même cristal. La variation de l'absorption a été étudiée dans les mêmes conditions que pour le cube. Les spectres d'absorption de la lame non traitée étaient analogues à ceux du cristal cubique non traité. Les courbes obtenues après blanchiment par chauffage à 520°C étaient aussi très voisines, qualitativement, de celles obtenues avec le cube blanchi. Le blanchiment a aussi été obtenu déjà après le chauffage à 440°C.

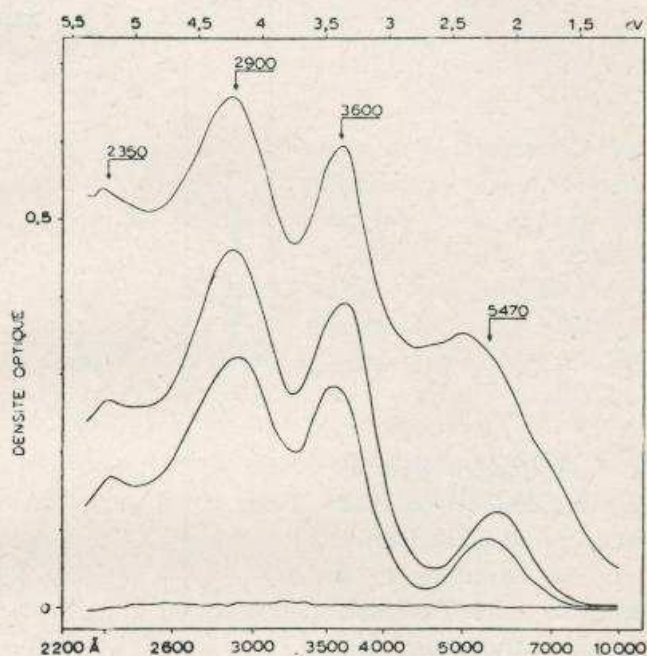


Fig. 6. — Courbes de différences d'absorption, correspondant aux mêmes cas que pour la fig. 2, mais en lumière polarisée vibrant perpendiculairement à l'axe électrique.

Les courbes des figures 7 et 8 montrent la variation des différences de densité optique obtenues après chaque chauffage au cours du traitement thermique (l'échelle en ordonnées est double de celle utilisée pour les figures 1 à 6).

La bande 5.470 décroît régulièrement en lumière polarisée parallèlement à l'axe électrique (fig. 7). Toutefois son maximum se déplace vers 5.000 Å lors du chauffage à 320°C pour revenir à sa position primitive après chauffage à 360°C. En lumière polarisée parallèlement à l'axe optique (fig. 8) on voit la même bande se subdiviser en deux composantes, l'une faible à 5.000 Å, l'autre plus importante à 5.700 Å, lors du chauffage à 280°C. La bande reprend son allure primitive mais très affaiblie au cours du chauffage à 320°C.



Avec la première position du polariseur (fig. 7), la bande 3.400-3.600 est peu accentuée et n'apparaît même plus de façon évidente dans le spectre après le chauffage à 320°C. Par contre des fluctuations importantes apparaissent pour cette bande en lumière vibrant parallèlement à l'axe optique et perpendiculairement à l'axe électrique (fig. 8).

Après le chauffage à 200°C, le maximum est déporté vers 3.750 Å. A 240°C apparaissent les deux composantes 3.400 et 3.600, la première étant la plus importante. A 280°C, la bande présente une importance relative très grande par rapport au reste du spectre, le maximum étant revenu à 3.600 Å. Après chauffage à 320°C, l'absorption tombe à la moitié de sa valeur précédente pour continuer à décroître au cours des chauffages ultérieurs.

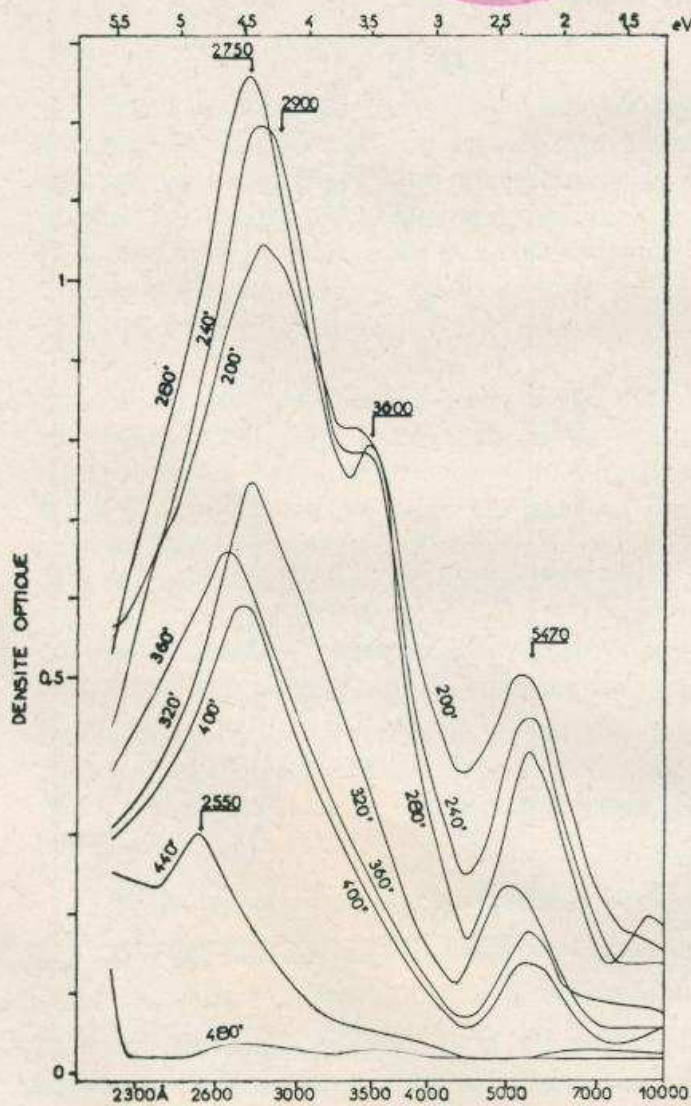


Fig. 7. — Variation des courbes de différences d'absorption en lumière polarisée parallèlement à l'axe électrique, au cours du traitement thermique, pour un échantillon mince taillé perpendiculairement à l'axe optique.



La figure 7 montre que la bande 2.750-2.900 commence par croître en hauteur au cours des chauffages à 240°C et 280°C, son maximum se déplaçant en même temps de 2.900 vers 2.750 Å, avec la première position du polariseur. Dans la deuxième position de celui-ci (fig. 8) on observe au contraire un affaissement de la bande après le chauffage à 280°C, avec mise en évidence d'une composante vers 3.000 Å. Cet affaissement intervient en même temps que la bande 3.600 devient relativement très importante et où la bande faible à 5.000 Å se détache du spectre.

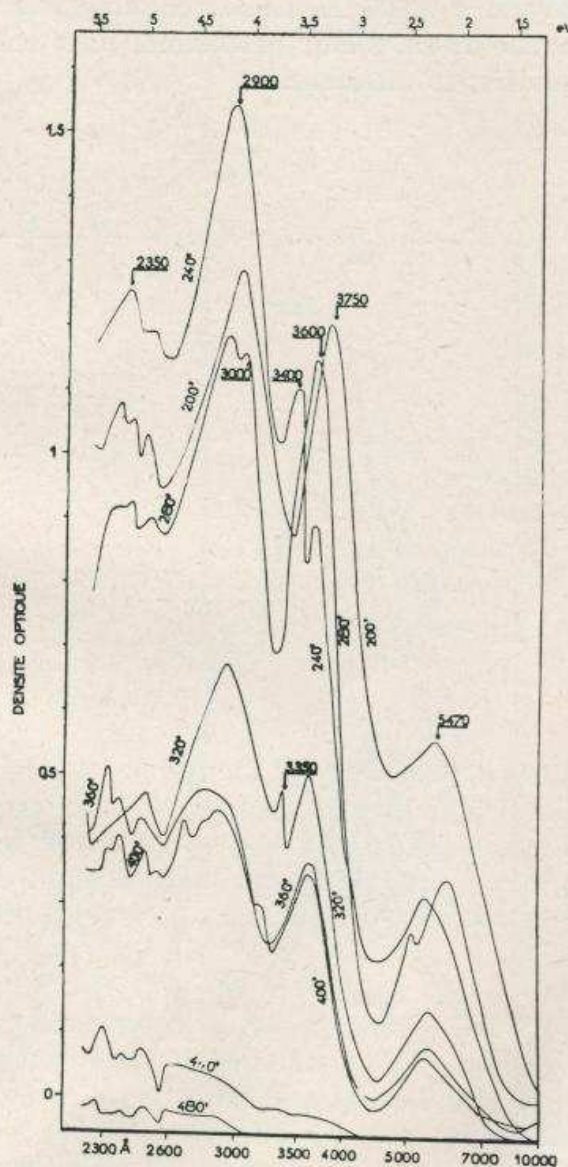


Fig. 8. — Variation des courbes de différences d'absorption en lumière polarisée perpendiculairement à l'axe électrique, au cours du traitement thermique, pour un échantillon mince taillé perpendiculairement à l'axe optique.

Les faibles valeurs négatives de la différence d'absorption apparente (c'est-à-dire non corrigée pour les pertes par réflexion et par



diffusion) obtenues dans le cas de la figure 8 sont attribuées à la diffusion de lumière par l'échantillon décoloré.

L'analyse des impuretés contenues dans le cristal étudié a été effectuée par spectrographie d'émission\*. L'échantillon contenait du cuivre, du chrome, de manganèse, du nickel, de l'aluminium, du magnésium, du germanium, du plomb, du calcium, du sodium et du fer. La présence ou l'absence de lithium n'a pas pu être déterminée. D'autre part l'étude de l'absorption dans l'infrarouge lointain a permis de mettre en évidence des bandes caractéristiques de liaisons O-H.

La bande 5.500 est attribuée d'après KATS et STEVELS (3) à des centres  $FeB$ — d'après la nomenclature des défauts de réseau les plus courants dans le quartz proposée par les mêmes auteurs (4). Ce centre est constitué par une lacune d'oxygène ayant capté un électron, dans un tétraèdre où  $Fe^{3+}$  remplace  $Si^{4+}$ . La bande 3.500-3.600 est attribuée par les mêmes auteurs à des centres  ${}^{2Fe}A_{2+}$ , constitués par deux tétraèdres adjacents ayant chacun un ion  $Fe^{3+}$  substitutif avec un trou positif sur l'oxygène commun.

CHENTSOVA, TSINOBER et SAMOILOVICH (5) ont déduit de leurs expériences de résonance électronique que ces modèles ne convenaient pas et qu'il fallait considérer des ions  $Fe^{3+}$  substitutifs en association avec divers défauts de réseau (métaux alcalins ou hydrogène interstitiels). L'irradiation, naturelle ou artificielle, convertirait les ions  $Fe^{3+}$  en  $Fe^{2+}$ , entraînant l'apparition de bandes d'absorption optique ; le processus inverse aurait lieu lors du chauffage.

Un ensemble de bandes situées dans le domaine spectral de 2.900 à 2.500 Å<sup>0</sup> a été obtenu par HAVEN, KATS et WIERINGEN (6) à l'aide de cristaux de quartz synthétiques contenant de germanium substitutif et du lithium interstitiel, et irradiés aux rayons X. Les cristaux présentent un dichroïsme notable et le pic d'absorption se déplace de 2.900 Å<sup>0</sup> vers des longueurs d'ondes plus courtes selon l'état de polarisation de la lumière et le traitement thermique. COHEN (7) a également obtenu des bandes à 1.900, 2.050, 2.450 et 2.800 Å<sup>0</sup> avec du quartz synthétique contenant du germanium irradié aux rayons X. Il attribue aussi la bande 2.800 à la présence de lithium interstitiel.

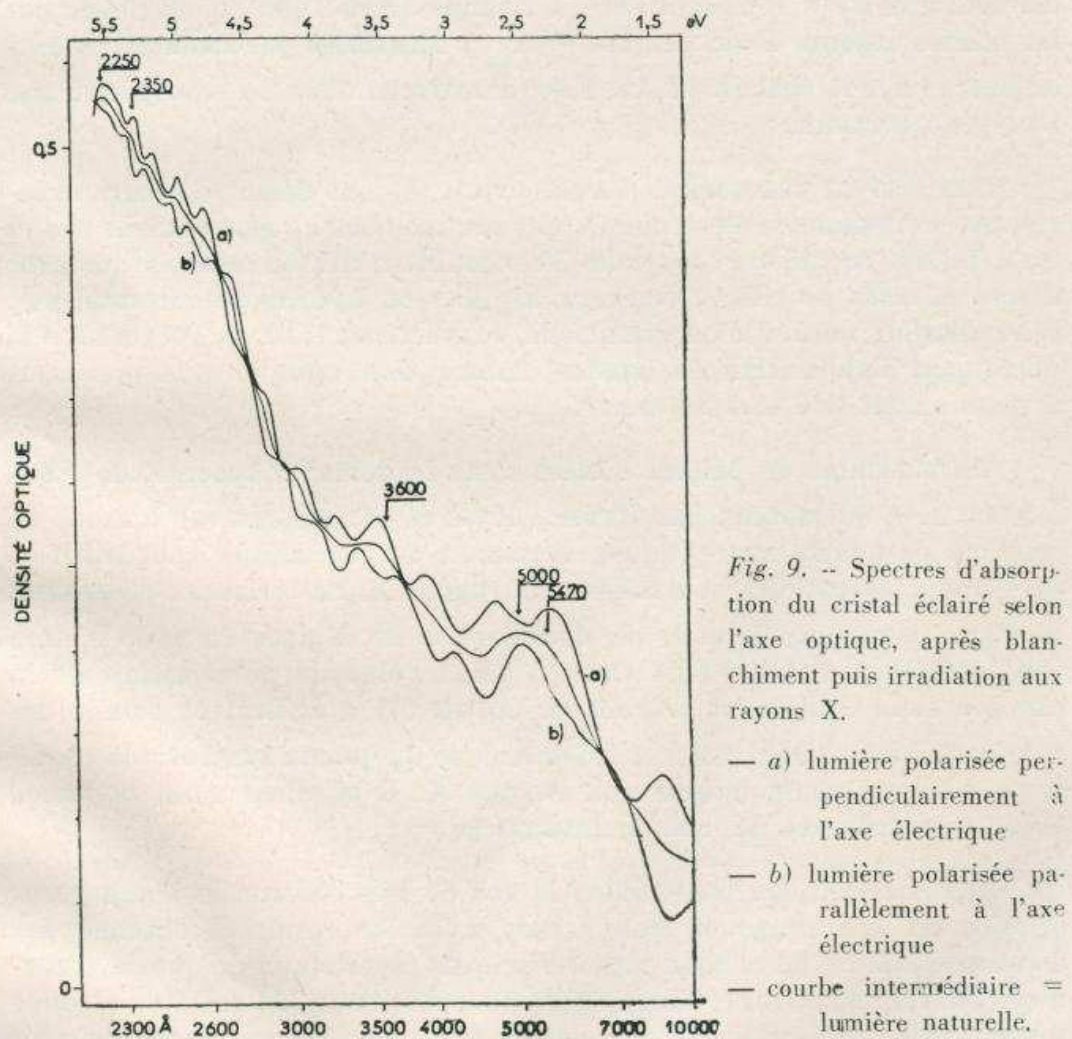
Les observations faites dans le cas de l'améthyste de Madagascar étudiée ici sont donc en bon accord avec les résultats obtenus par d'autres auteurs. Elles sont caractéristiques de cristaux de quartz contenant du fer substitutif, du germanium substitutif, de métaux alcalins interstitiels. La présence, en outre, d'aluminium vraisemblablement

\* Nous remercions M. MIKHAILOFF d'avoir bien voulu effectuer ces mesures au Laboratoire de Géochimie PNUD (O.N.U.) de Tananarive.



substitutif et d'hydrogène, rend encore beaucoup plus complexe l'absorption observée ainsi que la variation au cours du traitement thermique.

Le cube, après décoloration à 520°C, a été soumis à une irradiation aux rayons X pendant 72 heures à l'aide d'un tube à anticathode de tungstène. Après cette irradiation le cristal présentait un aspect gris violacé. Les spectres d'absorption obtenus sont représentés sur la figure 9. La courbe intermédiaire a été obtenue en lumière naturelle, les courbes a) et b) en lumière polarisée perpendiculairement et parallèlement à l'axe électrique respectivement. La bande 5.470-5.000 a réapparu dans le spectre en lumière naturelle, ainsi qu'une faible bande vers 3.600 Å. Une augmentation continue de l'absorption lui fait suite vers les courtes longueurs d'onde, avec un faible maximum vers 2.250 Å.



En lumière polarisée on observe de nombreuses fluctuations de l'absorption apparente. A chaque maximum de l'une des courbes corres-



pond un minimum de l'autre et réciproquement. L'intervalle entre deux maximums successifs tend à diminuer à mesure que l'on se déplace vers les courtes longueurs d'onde. L'allure des courbes fait penser à un spectre cannelé très peu contrasté, que l'on obtiendrait avec un seul polariseur, le cristal dichroïque jouant lui-même le rôle d'un second polariseur partiel. L'absorption véritable en lumière polarisée serait donnée alors par l'enveloppe supérieure des cannelures pour la courbe *a*) et l'enveloppe inférieure des cannelures pour la courbe *b*).

Ces résultats très intéressants, observés ici pour la première fois dans le cas d'un cristal d'améthyste après décoloration thermique et irradiation aux rayons X, ont été observés aussi depuis dans le cas d'une citrine décolorée et dans le cas d'autres cristaux d'améthyste faiblement teintés, mais ni décolorés ni irradiés artificiellement. L'étude détaillée du phénomène est en cours et fera l'objet d'une prochaine publication.

#### RÉFÉRENCES

- (1) R. REISS, *Annales Malgaches*, 2, 39 (1965).
- (2) H. ROSE et J. LIETZ, *Naturwiss*, 41, 19, 448 (1954).
- (3) A. KATS et J.M. STEVELS, *Phil Res Rep*, 11, 115 (1956).
- (4) J. M. STEVELS et A KATS, *Phil Res Rep*, 11, 103 (1956).
- (5) L. G. CHENTSOVA, L. I. TSINOBER et M. I. SAMOILOVICH, *Sov Phys Cryst*, 11, 2, 219 (1966).
- (6) Y. HAVEN, A KATS et J. S. van WIERINGEN, *Phil Res Rep*, 21, 446 (1966).
- (7) A. J. COHEN, *Glastechnische Ber*, 32K, VI, 53 (1959).