AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

UFR Sci.F.A.

L.S.M.C.L.

THESE

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ
N° inv. 2003054S
Cote S/MZ 03/18
Loc

présentée

A l'UNIVERSITE DE METZ

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE METZ

Spécialité : Chimie-Physique

par

Eric EREL

Etude et caractérisation de silicates et d'aluminosilicates par spectrométrie de masse couplée à l'ablation laser. Application à la différenciation de gemmes naturelles et synthétiques.

Rapporteurs **Gérard Bolbach**, Directeur de Recherche CNRS à l'Université de Paris VI.
Gerhard Huber, Professeur à l'Université de Mayence, Allemagne.

Examinateurs **Etienne Deloule**, Directeur de Recherche CNRS, CRPG de Nancy.
Emmanuel Fritsch, Professeur à l'Université de Nantes.
Renaat Gijbels, Professeur à l'Université de Anvers, Belgique.

Membre invité **António Pires de Matos**, Professeur à l'Université de Lisbonne, Portugal.
Frédéric Aubriet, Maître de Conférence à l'Université de Metz.

Directeur de thèse **Jean-François Muller**, Professeur à l'Université de Metz.

- 2003 -

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE DE METZ
022 486138 6

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Spectrométrie de Masse et de Chimie Laser de l'Université de Metz, sous la direction du Professeur Jean-François Muller.

Je tiens à lui exprimer ma profonde et sincère gratitude pour m'avoir accueilli chaleureusement au sein de son laboratoire, pour la confiance qu'il a placé en moi, pour le dévouement avec lequel il a dirigé mon travail, pour ses encouragements permanents, ses conseils à la fois constructifs et pertinents et pour nos échanges scientifiques lors ces nombreuses discussions, toujours productives et intéressantes qui ont jalonné ces trois années de recherche.

Je tiens également à adresser mes sincères remerciements à Frédéric Aubriet (Maître de Conférences) pour la qualité de son encadrement durant ces années de thèse, pour sa disponibilité et ses conseils toujours pertinents.

Mes remerciements les plus vifs s'adressent également à Messieurs Gerhard Huber, Professeur à l'Université de Mayence et Gérard Bolbach, Directeur de Recherche CNRS à l'Université de Jussieu, pour l'honneur qu'ils m'ont témoignés en acceptant d'être les rapporteurs de ce travail.

Je tiens également à remercier tout particulièrement les examinateurs de cette thèse qui sont Messieurs Renaat Gijbels, Professeur à l'Université d'Anvers, Etienne Deloule Directeur de Recherche CNRS au CRPG à Nancy ainsi que Emmanuel Fritsch, Professeur à l'Université de Nantes qui m'a également accordé de nombreux entretiens téléphoniques et procuré des gemmes naturelles et synthétiques.

Je remercie également Messieurs Emmanuel Esch (Joaillier Créateur à Metz) et Gérard Grospiron (Négociant en pierres précieuses à Paris) pour m'avoir fourni de précieux échantillons nécessaires à mes études.

Je remercie Gisèle Finqueneisel (Laboratoire de Chimie et Applications, Université de Metz) pour avoir réalisé les analyses thermogravimétriques couplées à la spectrométrie de masse.

Je tiens également à exprimer ma gratitude à Messieurs Benoît Maunit (Maître de Conférences), Eric Millon (Professeur) et Jean-Jacques Gaumet (Maître de Conférences) ainsi que Madame Danièle Muller (Maître de Conférences) pour les encouragements et la bonne humeur qu'ils m'ont témoignés.

Je remercie Messieurs Gabriel Krier (Ingénieur de Recherche) et Lionel Vernex-Loset (Ingénieur d'étude) pour leur assistance et leur aide technique tout au long de ces années.

Finalement, j'adresse toute mon amitié à l'équipe du LSMCL pour les années passées ensemble : Anne Roemer, Natacha Lourette, Fidélia Boninségnia (Secrétaire), Rachel Chety-Gimondo, David Ruch, Vincent Carré, Jérôme Bour, Jérémie Castelo, Gille Frache, Marc Dodeller, Benoît Courrier, Marc Angotti et, Celine Schmitt.

Tables des Matières

Introduction 1

Chapitre 1 : Description de la structure, des modes de croissance et des méthodes de caractérisation et de différenciation des gemmes, verres et zéolites 4

I.) Introduction 4
II.) Les différentes variétés de la silice d'intérêt gemmologique 5
A.) Variétés polymorphiques de la silice en relation avec les gemmes étudiées 5
1.) Formes cristallisées de basse pression 5
2.) Formes microcristallines de basse température 6
3.) Variétés du quartz d'intérêt en gemmologie 7
a.) Quartz colorés par des atomes de fer 7
b.) Quartz colorés par des atomes d'aluminium 8
4.) Variétés d'opale d'intérêt en gemmologie 9
a.) Les opales nobles 9
b.) Les opales communes 10
B.) Environnements géologiques des quartz et des opales 11
1.) L'environnement magmatique 11
2.) L'environnement sédimentaire 12
3.) L'environnement métamorphique 12
4.) Les gîtes hydrothermaux 13
5.) Les principaux dépôts de quartz gemme en production aujourd'hui 14
6.) Principaux dépôts d'opales 15
C.) Croissance des quartz synthétiques 16
1.) Le procédé hydrothermal 16
a.) L'autoclave 17
b.) L'hydrothermalisme en laboratoire 18
c.) Croissance cristalline hydrothermale en laboratoire 19
d.) Paramètres influençant la qualité des cristaux 20
2.) Croissance hydrothermale de quartz colorés dans une solution aqueuse de carbonate de potassium 20
a.) Conditions de croissance 21
3.) Croissance hydrothermale d'améthystes dans une solution aqueuse de fluorure d'ammonium 24
D.) Croissance des opales naturelles et artificielles 25
1.) Introduction 25
2.) Synthèse d'opales en laboratoire 25
a.) Obtention des billes de silice calibrées 25
b.) Sédimentation des billes de silice 26
c.) Frittage des billes 26
E.) Caractérisation physico-chimique des gemmes 27
1.) Introduction 27
2.) Techniques analytiques appliquées à l'étude des gemmes 28
a.) Microscopie électronique 28
b.) Spectroscopie d'absorption UV - visible 29
c.) Spectrométrie infrarouge 29
d.) Spectrométrie Raman 31

e.) Spectroscopie de fluorescence X 32
f.) Fluorescence UV-Visible 33
g.) Cathodoluminescence 33
h.) Analyse par faisceaux de protons 34
3.) Spectrométrie de masse appliquée à l'étude des gemmes 35
4.) Conclusion 36
III.) Zéolites et verres 38
A.) Zéolites 38
1.) Introduction 38
2.) Structure cristalline 39
a.) Unité de construction primaire 39
b.) Unité de construction secondaire 39
c.) Unités de construction polyédriques 40
3.) Classification des zéolites 40
4.) Croissance des zéolites naturelles 41
5.) Croissance des zéolites synthétiques 42
6.) Utilisation des zéolites naturelles 43
a.) Echanges d'ions 43
b.) Tamis moléculaires 44
c.) Catalyseurs 45
d.) Autres utilisations 46
B.) Verres 46
1.) Introduction 46
2.) Formation des verres par figeage d'une phase liquide surfondue 47
a.) Composition 47
b.) Elaboration 48
c.) Description de la vitrification 49
d.) Exemples de substances vitrifiables 49
e.) Quelques applications des verres d'oxyde 50
C.) Caractérisation physico chimique des verres et des zéolites 50
IV.) Conclusion 53

Chapitre 2 : Instrumentation, ablation laser et étude des mécanismes de formation des agrégats ionisés. 60
I.) Introduction 60
II.) La microsonde laser 60
A.) Introduction 60
B.) Le spectromètre de masse à transformée de Fourier (FTICRMS) 61
1.) Introduction 61
2.) Principe de la FTMS 62
3.) Mouvement cyclotronique des ions : 62
4.) Excitation du mouvement cyclotronique 64
5.) Détection du mouvement cyclotronique cohérent 64
6.) Descriptif expérimental 68
a.) Le champ magnétique 68
b.) La cellule d'analyse 69
7.) Séquence expérimentale 70
8.) Description des séquences d'analyses utilisées lors de l'analyse des gemmes 73
a.) Introduction 73
b.) Séquence d'analyse 73

c.) Optimisation de la séquence d'analyse et influence des différents paramètres 74
9.) Le dispositif laser 75
10.) Visualisation et déplacement de l'échantillon 76
11.) Performances et limitations de la microsonde laser FTMS 76
a.) Performances de la microsonde FTMS 2000 76
b.) Limitations de la microsonde FTMS 2000 77
12.) Stratégie d'attribution des ions 78
III.) Dispositif instrumental 82
A.) Introduction 82
B.) Couplage du laser à colorant avec la microsonde laser FT-ICR-MS 82
C.) Couplage du laser Nd : YAG avec la microsonde laser FT-ICR-MS 84
D.) Mode d'analyse : protocole expérimental 84
IV.) Ablation et ionisation laser 86
A.) Les lasers 86
B.) L'interaction laser-matière 87
1.) Introduction 87
2.) Les processus thermiques 88
3.) Les processus photochimiques 89
4.) Influence de l'irradiance 89
5.) Description de la formation d'un plasma par ablation/ionisation laser 92
a.) La longueur d'onde 92
b.) Le temps d'interaction 93
c.) Température et degré d'ionisation du plasma 94
d.) L'irradiance du faisceau laser 95
C.) Les mécanismes d'ionisation par ablation/ionisation laser 96
1.) Introduction 96
2.) Processus d'ionisation des cations 96
a.) Ionisation non résonante 96
b.) Ionisation résonante 97
3.) Processus d'ionisation des anions et des agrégats ionisés 98
D.) Analyses de mélanges d'oxydes en mode négatif 100
1.) Introduction 100
2.) Mélanges alumine – oxyde de chrome 101
a.) Introduction 101
b.) Etude de l'absorbance UV – Visible des échantillons 101
c.) Analyse de l'alumine Al_2O_3 102
d.) Analyse de l'oxyde de chrome Cr_2O_3 105
e.) Mélanges alumine – oxyde de chrome 106
i.) Introduction 106
ii.) Analyse des mélanges alumine – oxyde de chrome en fonction du dopage 106
iii.) Evolution de l'irradiance en fonction du dopage 109
iv.) Evolution du rapport S/B en fonction du dopage 112
3.) Mélanges silice – oxyde de fer 113
a.) Introduction 113
b.) Analyse de la silice : SiO_2 113
c.) Analyse de l'oxyde de fer : Fe_2O_3 115
d.) Mélanges silice – oxyde de fer 116
i.) Introduction 116

ii.) Analyse des mélanges silice – oxyde de fer en fonction du dopage 116
iii.) Evolution de l'irradiance en fonction du dopage 118
iv.) Evolution du rapport S/B en fonction du dopage 121
V.) Conclusion 122

Chapitre 3 : Caractérisation et différenciation d'opales naturelles et artificielles. .. 126
I.) Introduction 126
II.) Etude en mode positif d'opales artificielles et naturelles 127
A.) Introduction 127
B.) Analyse des opales artificielles et naturelles 127
1.) L'opale artificielle Gilson 127
2.) Les opales nobles d'Australie 131
a.) Opale n°1 131
b.) Opale n°2 133
c.) Opale n°3 135
3.) L'opale de feu du Mexique 137
C.) Différenciation entre opales naturelles et artificielles 139
1.) Critères de différenciation 139
2.) Analyse de la poudre de polissage 142
a.) Analyse en ions positifs 142
b.) Conclusion 144
3.) Nouvel échantillonnage 144
a.) Nouvelle procédure d'échantillonnage 144
b.) Analyse d'un diamant 145
i.) Analyse en ions positifs 145
ii.) Analyse en ions négatifs 146
c.) Analyse du drap de polissage 147
i.) Analyse en ions positifs 147
ii.) Analyse en ions négatifs 148
d.) Analyse du drap de polissage diamanté 149
i.) Analyse en ions positifs 149
ii.) Analyse en ions négatifs 150
e.) Conclusion 151
4.) Analyse des échantillons après repolissage 152
a.) L'opale artificielle Gilson 152
b.) Les opales nobles d'Australie 154
i.) Opale n°1 154
ii.) Opale n°2 157
iii.) Opale n°3 159
c.) Conclusion 161
5.) Etude d'opales naturelles et synthétiques à 221,67 nm 164
a.) L'opale artificielle Gilson 164
b.) Les opales nobles d'Australie 166
i.) Opale n°1 166
ii.) Opale n°2 168
iii.) Opale n°3 170
c.) L'opale de feu du Mexique 170
d.) Conclusion 171
e.) Critères de caractérisation entre les différentes opales à la longueur d'onde de 221,67 nm 172

III.) Etude en mode négatif d'opales artificielles et naturelles 174
A.) Introduction 174
B.) Analyse des opales artificielles et naturelles 174
1.) L'opale artificielle Gilson 174
2.) Les opales nobles d'Australie 177
a.) Opale n°1 177
b.) Opale n°2 179
c.) Opale n°3 180
3.) L'opale de feu du Mexique 181
C.) Critères de différenciation entre les différentes opales en mode négatif 182
1.) Introduction 182
2.) Récapitulatif des critères de caractérisation, en mode de détection négatif, à la longueur d'onde de 355 nm 185
IV.) Discussion des critères de différenciation 187
A.) Les familles ioniques silicées et silicatées 187
B.) Analyse thermogravimétrique 189
C.) Analyse de l'opale de feu du Mexique après sa déshydratation 190
V.) Conclusion 192

Chapitre 4 : Caractérisation et différenciation de quartz naturels et synthétiques. 195
I.) Introduction 195
II.) Cristal de roche 196
A.) Analyse en ions positifs 196
B.) Analyse en ions négatifs 198
C.) Discussion 198
III.) Améthystes 199
A.) Introduction 199
B.) Echantillonnage 200
1.) Analyse d'une améthyste naturelle nettoyée dans l'éthanol 200
2.) Analyse d'une améthyste naturelle repolie avec la poudre diamantée 201
3.) Analyse d'une améthyste naturelle décapée dans l'acide fluorhydrique 202
4.) Conclusion 203
C.) Analyses d'améthystes naturelles et synthétiques 203
1.) Analyse d'une améthyste de Zambie 204
a.) Analyse en ions positifs 204
b.) Analyse en ions négatifs 206
2.) Analyse d'une améthyste du Nigéria 207
a.) Analyse en ions positifs 207
b.) Analyse en ions négatifs 209
3.) Analyse d'une améthyste du Brésil 209
a.) Analyse en ions positifs 209
b.) Analyse en ions négatifs 211
4.) Analyse d'une améthyste de Bolivie 212
a.) Analyse en ions positifs 212
b.) Analyse en ions négatifs 214
5.) Analyse de l'améthyste naturelle n°1 de provenance inconnue 215
a.) Analyse en ions positifs 215
b.) Analyse en ions négatifs 217
6.) Analyse de l'améthyste naturelle n°2 de provenance inconnue 217
a.) Analyse en ions positifs 217

b.) Analyse en ions négatifs 219
7.) Analyse de l'améthyste synthétique hydrothermale n°1 220
a.) Analyse en ions positifs 220
b.) Analyse en ions négatifs 222
8.) Analyse de l'améthyste synthétique hydrothermale n°2 222
a.) Analyse en ions positifs 222
b.) Analyse en ions négatifs 224
D.) Critères de différenciation 225
1.) Analyse en ions positifs 225
2.) Analyse en ions négatifs 228
IV.) Analyse de citrines naturelles et synthétiques 228
A.) Introduction 228
B.) Analyse de la citrine synthétique hydrothermale n°1 229
1.) Analyse en ions positifs 229
2.) Analyse en ions négatifs 231
C.) Analyse de la citrine synthétique hydrothermale n°2 233
1.) Analyse en ions positifs 233
2.) Analyse en ions négatifs 235
D.) Analyse de la citrine de Bahia (Brésil) 236
1.) Analyse en ions positifs 236
2.) Analyse en ions négatifs 238
E.) Analyse de la citrine naturelle traitée 238
1.) Analyse en ions positifs 239
2.) Analyse en ions négatifs 242
F.) Critères de caractérisation 242
1.) Analyse en ions positifs 243
2.) Analyse en ions négatifs 245
G.) Conclusion 245
V.) Conclusion 247

Chapitre 5 : Caractérisation de silicates et d'aluminosilicates : verres, zéolites et supports de catalyses. 251
I.) Introduction 251
II.) Verres 252
A.) Introduction 252
B.) Analyse des verres 253
1.) Verre B 253
2.) Verre C 254
3.) Verre D 256
4.) Verre DWDF 258
5.) Verre R7T7 (borosilicate) 259
6.) Verre Corning 261
7.) Vidro glass 262
8.) Vetricor glass 264
C.) Corrélation entre les distributions ioniques et la composition des verres 265
D.) Conclusion 269
III.) Zéolites 269
A.) Introduction 269
B.) Analyse en ions positifs 270
1.) Analyse du kaolin 270

2.) Analyse de la zéolite de type sodique 272
3.) Analyses des zéolites de type proton 274
4.) Différenciation entre chaque type d'échantillon 276
C.) Analyse en ions négatifs 278
1.) Analyse du kaolin 278
2.) Analyse de la zéolite de type sodique 281
3.) Analyses des zéolites de type proton 284
4.) Différenciation entre chaque type d'échantillon 284
D.) Mise en évidence des rapports Si/Al des différents échantillons 285
1.) Introduction 285
2.) Etude des rapports Si / Al en mode de détection positif 285
3.) Etude des rapports Si/Al en mode de détection négatif 287
E.) Conclusion 288
IV.) Supports de catalyses 289
A.) Introduction 289
B.) Protocole expérimental et activation du catalyseur de Phillips 289
C.) Etude du catalyseur frais en fonction de l'irradiance 290
D.) Etude de la mise en œuvre du catalyseur de Phillips par LA–FTICRMS 291
E.) Conclusion 293
V.) Conclusion 294

Conclusion 296

Introduction

Depuis l'introduction de l'ablation/ionisation laser, la spectrométrie de masse a connu un essor important. Limité auparavant à l'analyse de composés volatils, ce nouveau mode d'ionisation a permis d'étendre les champs d'investigation de la spectrométrie de masse. En effet, il est à présent possible d'analyser par spectrométrie de masse des composés de nature très différente, qu'ils soient volatils ou non, mais également polaires ou isolants. La spectrométrie de masse a ainsi pu être appliquée à l'analyse de composés organométalliques, polymériques et minéraux.

Le développement de la spectrométrie de masse par ablation/ionisation laser de composés inorganiques s'est déroulé parallèlement au développement de nouveaux instruments d'analyses. En effet, c'est sous la double impulsion de l'ablation/ionisation laser et de la conception des microsondes (microsonde à temps de vol puis à résonance cyclotronique des ions à transformée de Fourier) que la spectrométrie de masse des composés minéraux s'est développée, notamment au sein de notre laboratoire depuis les années 1980.

La spectrométrie de masse par ablation/ionisation de composés inorganiques possède de nombreux champs d'applications. Les analyses élémentaires et moléculaires que l'on peut effectuer grâce à la spectrométrie de masse couplée à l'ablation laser (LA-MS) permettent de différencier les degrés d'oxydation de métaux dans différentes matrices minérales ou biologiques. De plus, il est possible de caractériser des gels de silice. En effet, des travaux réalisés dans notre laboratoire ont permis de mettre en évidence une méthodologie pour déterminer la surface spécifique et de la concentration en groupes hydroxyles de surface de divers gels de silices. L'étude des processus de synthèse des films minces par PLD (Pulsed Laser Deposition) peut également être effectuée par La-MS.

Dans ce cadre, le but de ce travail de thèse est d'évaluer les potentialités de la spectrométrie de masse couplée à l'ablation laser (LA-MS) pour la caractérisation et l'identification de différents matériaux silicatés et aluminosilicatés. Nous nous intéressons plus particulièrement à certaines gemmes (opales et quartz colorés) ainsi qu'à certains verres (silicates, borosilicates, aluminosilicates et sodosilicates) et certaines zéolites. Le terme «gemme» englobe l'ensemble des pierres précieuses et des pierres fines, ainsi que quelques substances d'origine organique telles que le corail ou les perles. Les expressions «pierres précieuses» et «pierres fines» sont liées aux notions de beauté et de rareté. Les pierres précieuses sont au

nombre de quatre : le diamant, l'émeraude, le saphir et le rubis. Les pierres fines sont plus nombreuses. Elles englobent toutes les autres gemmes transparentes (aigue-marine, améthyste, citrine, tourmaline, topaze, zircon, etc.) et les opales.
La gemmologie est la branche de la minéralogie qui consiste à étudier et identifier la nature de chaque gemme.
Notre étude a été motivée par le souci de mettre en place des méthodologies de différenciation entre gemmes naturelles et synthétiques. En effet, depuis les années 1900 des méthodes de production de gemmes synthétiques sont apparues. Afin de préserver la confiance des consommateurs pour cette branche de l'industrie du luxe, il faut pouvoir garantir la nature précise des gemmes mises en vente.
L'examen des silicates et des aluminosilicates d'intérêt industriel (verres, zéolites et supports de catalyse) est quant à lui motivé par l'intérêt évident que porte les industriels sur la mise en place de méthodologies permettant la caractérisation de l'état de surface de tels matériaux.

Ce travail de thèse s'articule ainsi en cinq chapitres.

Le premier chapitre vise à décrire les caractéristiques cristallographiques et physico-chimiques des échantillons que nous étudierons. De plus, les processus de formation des gemmes, des verres et des zéolites, que se soit en milieu naturel ou en laboratoire, seront décrits. Une part importante de ce chapitre présentera également les principales méthodes qui sont utilisées à l'heure actuelle pour caractériser l'ensemble des matériaux silicatés et aluminosilicatés étudiés.

Le second chapitre décrira la technique d'analyse que nous avons mise en œuvre pour analyser les différents échantillons. Les principes généraux de la spectrométrie de masse par résonance cyclotronique des ions à transformée de Fourier (FTICRMS) seront exposés. Nous présenterons également les processus d'interaction laser–matière qui ont trait à la formation des ions, ainsi que les paramètres qui influencent leur existence. Nous nous attacherons en particulier à évaluer les aspects fondamentaux de l'interaction laser-matière de la silice et de l'alumine, notamment en ce qui concerne l'influence de l'absorbance de l'échantillon sur la nature des processus mis en jeu.

Le troisième chapitre sera consacré à la mise en place d'une méthodologie qui permettra d'une part, de différencier les opales naturelles et artificielles, et d'autre part, de définir

l'origine géographique des échantillons naturels d'Australie et du Mexique que nous analyserons. Nous évaluerons notamment l'influence de l'énergie déposée sur l'échantillon (irradiance) en terme de réponse spectrale. Cette étude montrera que les opales taillées possèdent de nombreuses pollutions de surface, ce qui nous conduira à proposer une nouvelle méthode d'échantillonnage par repolissage des échantillons.

Le quatrième chapitre présentera quant à lui une méthode de différenciation des quartz naturels et synthétiques. Comme les améthystes et les citrines sont les deux variétés de quartz les plus utilisées en bijouterie, nous étudierons uniquement ces deux espèces. Après avoir examiné de nombreux échantillons, tant naturels que synthétiques, nous montrerons comme dans le cas des opales que les échantillons analysés comportent de nombreuses pollutions de surface. Comme le quartz a une dureté supérieure à l'opale, le repolissage des améthystes et des citrines ne permettait pas d'éliminer les pollutions de surface. De ce fait ces échantillons seront décapés dans une solution d'acide fluorhydrique.

Le cinquième et dernier chapitre de ce travail sera consacré à l'étude et à la caractérisation par LA-MS de verres de type silicates et borosilicates, ainsi que de zéolites. Nous examinerons également l'évolution des espèces présentes à la surface d'un catalyseur supporté, utilisé pour la polymérisation de l'éthylène, au cours des étapes nécessaires à sa mise en oeuvre.
Le but de ce chapitre sera d'évaluer les performances de la LA–FTICRMS pour la caractérisation et la différenciation de ces matériaux. Les études porteront sur la détection des éléments contenus dans les échantillons, notamment au niveau des traces et sur la mise en évidence de critères permettant d'obtenir des informations semi-quantitatives sur les éléments contenus dans les verres et zéolites. Des informations pseudo moléculaires seront également obtenus par le biais d'agrégats ionisés négatifs. L'étude du catalyseur de Phillips consistera à suivre l'état d'oxydation du chrome présent à sa surface en fonction des différentes étapes de sa mise en œuvre.

Chapitre 1 : Description de la structure, des modes de croissance et des méthodes de caractérisation et de différenciation des gemmes, verres et zéolites.

I.) Introduction

Le but de ce travail de thèse est d'évaluer les potentialités de la spectrométrie de masse couplée à l'ablation laser (LA-MS) en ce qui concerne la caractérisation et l'identification de différents matériaux silicatés et alumino - silicatés. Nous nous intéressons plus particulièrement à certaines gemmes (opales et quartz colorés) ainsi qu'à certains verres (silicates, boro-silicates, alumino-silicates et sodo-silicates) et certaines zéolites.

Avant d'examiner le comportement de tel système par LA-MS dans les chapitres III, IV et V, nous nous attacherons à décrire dans ce premier chapitre les caractéristiques cristallographiques et physico-chimiques de ces matériaux.

Nous détaillerons plus précisément pour les gemmes leur processus de formation, tant en milieu naturel qu'en laboratoire.

Nous présenterons également les différents types de verres étudiés dans le chapitre V, ainsi que leur mode de synthèse.

La connaissance de tous ces critères doit nous permettre d'une part d'orienter nos recherches et d'autre part de d'expliquer les comportements observés lors des analyses LA-MS des gemmes naturelles, synthétiques et artificielles, ainsi due des verres et des zéolites.

Nous présenterons également les principales méthodes qui sont utilisées à l'heure actuelle pour la caractérisation de l'ensemble des matériaux silicatés et aluminosilicatés. Nous nous attacherons plus particulièrement à montrer quels types d'informations peuvent être obtenus à l'aide de ces méthodes et ce que la LA-MS peut apporter en plus par rapport à ces techniques.

Pour plus de clarté, ce chapitre est scindé en deux parties. La première partie est relative aux gemmes (opales, améthystes et citrine) et la seconde concerne les verres et les zéolites.

II.) Les différentes variétés de la silice d'intérêt gemmologique

A.) Variétés polymorphiques de la silice en relation avec les gemmes étudiées

Les variétés polymorphiques de la silice (SiO_2) sont nombreuses **[Cesbron, 2000]**. Il existe des phases à basse pression, d'autres à haute pression ainsi que des formes micro-cristallisées ou amorphes de basse température. Afin de rendre ce paragraphe plus facilement compréhensible, seuls les phases ayant un rapport direct avec les gemmes étudiées (quartz et opales) seront présentées.

1.) Formes cristallisées de basse pression

Il existe différentes formes cristallines de la silice de basse pression. Leur domaine d'existence est fonction de la température de cristallisation. On trouve, par ordre croissant de température, le quartz–α, le quartz-β, la tridymite et la cristobalite.

Le **quartz–α** appartient au système cristallin rhomboédrique. A 25 °C, les paramètres de maille sont les suivants : a = 4,9124 Å et c = 5,4039 Å. La structure de ce tectosilicate peut être décrite comme un enroulement de chaînes de tétraèdres [SiO_4] autour des axes hélicoïdaux 3_1 ou 3_2. Ceci conduit à la formation de canaux présentant une section hexagonale irrégulière. Ces différentes chaînes sont reliées les unes aux autres de façon à obtenir la charpente tridimensionnelle des tectosilicates. Le sens de l'enroulement des chaînes de tétraèdre détermine le pouvoir rotatoire du cristal. Si l'enroulement se fait vers la gauche, le plan de polarisation de la lumière, venant du cristal vers l'observateur, tourne vers la gauche. Le cristal est alors considéré comme structurellement gauche. Par contre si l'enroulement des tétraèdres se fait vers la droite, le cristal est structurellement droit. C'est l'absence de centre de symétrie dans le cristal qui lui confère ses propriétés piézo-électriques.

Le **quartz-β** est la forme stable à haute température du quartz (au-dessus de 573 °C). Il appartient également au système cristallin hexagonal. A 590 °C les paramètres de maille sont a = 4,9977 Å et c = 5,4601 Å. La structure cristalline présente également des chaînes de tétraèdres [SiO_4] s'enroulant autour d'axes hélicoïdaux. La section des grands canaux est cependant parfaitement hexagonale dans ce cas.

La **tridymite** possède de nombreuses formes polymorphiques de basse température. Au-dessus de 867 °C, le quartz -β se transforme en tridymite -HP. Celle-ci est stable jusqu'à 1470 °C, puis se transforme en cristobalite -β. Cependant, il est fréquent que le quartz pur se transforme directement en cristobalite.

La transformation quartz -β en tridymite -HP s'accompagne de modifications structurales importantes. Le système cristallin de la tridymite -HP est hexagonal et les paramètres de maille sont a = 5,052 Å et c = 8,270 Å.

Au-dessus de 1470 °C, la tridymite -HP se transforme en **cristobalite -β** qui est stable jusqu'à son point de fusion à 1728 °C. La cristobalite -β cristallise dans le système cristallin cubique avec comme paramètre de maille a = 7,126 Å. A la suite d'une diminution de température, la cristobalite -β se transforme en cristobalite -α vers 268 °C. Celle-ci cristallise dans le système quadratique (a = 4,969 Å et c = 6,926 Å, à 30 °C).

2.) Formes microcristallines de basse température

Parmi ces formes se trouvent les opales et les verres. Les opales naturelles peuvent être séparées en deux catégories : les opales nanocristallines (opale -CT et opale -C) et les opales amorphes (opale -A). La classification minéralogique officielle des opales est fondée sur la diffraction des rayons X, qui nécessite un broyage des échantillons afin d'obtenir des microcristaux. Cette classification peut également être réalisée en spectrométrie Raman **[Ostrooumov, 1999]**.

Lorsqu'un échantillon ne présente aucune raie de diffraction, il est classé parmi les **opales de type A**, c'est-à-dire les **opales amorphes**. Une partie des opales nobles, variétés les plus prisées en bijouterie, appartiennent à ce groupe. Les opales nobles sont composées de l'association de sphères de silice microscopiques. Leur diamètre est compris entre 150 et 250 nanomètres. L'empilement de ces sphères se fait de manière régulière, en réseau pseudo - cristallin.

Lorsque les échantillons, soumis aux rayons X, présentent des raies de diffraction, il est alors possible d'établir une distinction entre opale -C et opale -CT.

Les opales sont classées parmi les **opales -C** lorsque les spectres en diffraction des rayons X présentent des raies de diffraction de la cristobalite -α. Ces opales se rencontrent rarement parmi les opales gemmes.

Les **opales -CT** sont des opales pour lesquelles des raies de diffraction de la cristobalite -α et de la tridymite sont observées. Les opales communes peuvent appartenir à ce groupe. Elles possèdent différentes structures. Elles peuvent être composées de grains de silice de diamètre compris entre 30 et 50 nanomètres, empilées sans ordre, mais également de microbilles qui coalescent en fibres. Ces microbilles peuvent également s'agglomérer en sphères pouvant atteindre un diamètre de 10 micromètres.

3.) Variétés du quartz d'intérêt en gemmologie

Les différentes variétés du quartz peuvent être regroupées en deux groupes : les variétés cristallines et les variétés cryptocristallines. Ces dernières sont composées d'une multitude de petits cristaux, trop petits pour être individualisés, même sous fort grossissement. Ces espèces, calcédoines et agates, sont principalement employées pour la confection de cabochons et d'objets sculptés.

En milieu naturel, les quartz cristallins peuvent apparaître sous trois variétés colorées principales : l'améthyste (violette), la citrine (jaune à orange) et le quartz fumé (brun à noir). Chacune de ces espèces est colorée par l'intermédiaire de cations métalliques. Ceux-ci se substituent à un ion Si^{4+} du réseau cristallin ou se placent en position interstitielle, entre des atomes du réseau cristallin. Le développement de la couleur peut également nécessiter l'exposition du cristal à des radiations ionisantes ou à des changements de température.

a.) Quartz colorés par des ions du fer

L'améthyste et la citrine sont colorées par l'intermédiaire d'atomes de fer présents dans le cristal. Une faible concentration en fer, de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines de ppm, est suffisante pour colorer un cristal de quartz en violet **[Cortezao, 2001]**.

Dans le quartz, le fer peut occuper des sites de substitution (site S) ou des sites interstitiels (site I). Les sites de substitution correspondent aux sites tétraédriques définis par l'ion Si^{4+} qui se situe au centre du tétraèdre défini par les quatre atomes d'oxygène (O^{2-}) premiers voisins. Il existe deux sites interstitiels. Le premier, appelé I_1, se situe sur l'axe c du cristal, au milieu de l'axe séparant deux atomes de silicium et est coordonné à six oxygènes. Ce site est considéré comme étant de géométrie octaédrique distordue [FeO_6]. Le second site, appelé I_2, se situe sur

l'axe a du cristal. Il est encadré d'un tétraèdre régulier d'atomes d'oxygène $[FeO_4]$. **[Lehmann, 1966 ; Rossman, 1994 ; Cesbron, 2000]**.

Pour assurer l'électroneutralité du cristal, il est possible de distinguer sept sites S et I différents. En effet, ces configurations dépendent du degré d'oxydation du fer (Fe^{II} ou Fe^{III}), du site S ou I qu'il occupe et éventuellement du cation compensateur (Li^+, H^+, Na^+,...). Cependant, peu d'entre eux ont une véritable influence sur la couleur du cristal.

La **coloration de l'améthyste** nécessite deux étapes **[Balitsky, 1999 ; Cesbron, 2000]**. Pendant la croissance, le fer +III est incorporé par le cristal dans des sites S (Fe^{3+} en substitution de Si^{4+}). Le centre $[FeO_4]^-$, centre précurseur de la coloration, est alors formé. Comme il n'interagit pas avec la lumière, le cristal est incolore. La seconde étape consiste à apporter des radiations ionisantes suffisamment énergétiques pour transformer le centre $[Fe^{+III}O_4]^-$ en centre $[Fe^{+IV}O_4]^0$. Cette énergie est apportée par des photons γ. L'énergie des photons γ étant plus élevée que l'énergie de liaison entre un électron et l'ion Fe^{3+}, cet électron est alors arraché. C'est le centre $[Fe^{+IV}O_4]^0$ ainsi formé qui interagit avec la lumière et produit la coloration violette de l'améthyste. Ce processus de coloration a été confirmé lors de premières synthèses d'améthystes. Des doses de radiation comprises entre cinq et six Mrad sont nécessaires pour colorer un cristal synthétique dopé en fer **[Balitsky, 1999]**. Au niveau naturel, cette dose est émise par l'isotope 40 du potassium (^{40}K). Les veines de quartz contenant de l'améthyste sont souvent associées à des argiles potassiques (feldspath). Suivant la quantité de potassium présent, les doses de rayonnement requises sont fournies après quelques millions d'années d'exposition.

La coloration des cristaux d'améthyste n'est pas homogène. En effet, la coloration violette est distribuée en fines bandes qui se situent dans les secteurs de croissance r (faces rhomboédriques majeures) et z (faces rhomboédriques mineures).

La **couleur des citrines** varie du jaune à l'orange et au brun - orangé. Les causes de ces colorations sont nombreuses. La coloration brune – orangée résulte de la présence de particules sub – microscopiques d'un oxyde de fer non identifié, qui sont capturées par les faces en croissance. La coloration jaune à orange est obtenue par traitement thermique d'améthystes. En effet, une améthyste chauffée, entre 235 et 550 °C pendant une période comprise entre 45 minutes et deux heures, passe de la coloration violette à la couleur jaune ou orange **[Epstein, 1988]**. Ce traitement peut être réversible si la citrine obtenue est soumise à des rayonnements ionisants, d'origine naturelle ou artificielle. L'irradiation naturelle provient généralement de la décomposition des atomes de potassium 40 et d'uranium 238.

Il est également possible d'obtenir des citrines grâce à des traitements thermiques de quartz fumés naturels, ainsi que par l'intermédiaire de combinaisons multiples alliant cristaux de quartz divers, irradiation et traitement thermique.

b.) Quartz colorés par des atomes d'aluminium

Lorsque des atomes d'aluminium sont présents, en site S, dans un cristal de quartz, ils sont susceptibles de former un centre précurseur de la couleur **[Hantehzadeh, 1990]**. En effet, si l'association entre la substitution de Si^{4+} par Al^{3+} et l'action d'une radiation ionisante est effectuée, le centre coloré responsable de la couleur brune du quartz fumé est alors créé **[Zecchini, 1999]**.

Avant irradiation, la substitution de Si^{4+} par Al^{3+} est accompagnée de l'incorporation d'un ion alcalin M^+ pour assurer l'électronégativité du cristal. M^+ est piégé, dans un site adjacent à Al^{3+}, par un potentiel d'origine électrostatique qui provient de la charge négative effective développée par Al^{3+} qui remplace Si^{4+}. Pendant l'irradiation, des paires électron-trou sont créés aléatoirement dans le cristal. Certains de ces électrons sont piégés par des défauts non identifiés du cristal, tandis que certains trous sont piégés par le complexe constitué par les ions M^+ et Al^{3+} (complexe M^+-Al^{3+}). La présence de ce trou près d'un oxygène adjacent à Al^{3+} diminue fortement la profondeur du puits de potentiel qui retient M^+. Ainsi, pour des températures supérieures à 200 K, l'énergie thermique est suffisante pour rendre ce cation mobile **[Mondragon, 1988]**.

4.) Variétés d'opale d'intérêt en gemmologie

Le terme opale englobe diverses formes de silices hydratées amorphes. Cependant, seules les opales nobles et les opales de feu présentent un réel intérêt en gemmologie.

a.) Les opales nobles

Les opales nobles (Fig. 1) sont caractérisées par un jeu de couleur multicolore.

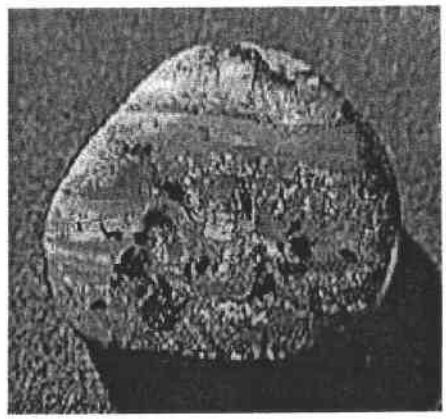


Figure 1 : Opale noble.

Ce jeu de couleur, appelé opalescence, est un phénomène optique de diffraction de la lumière. En effet, la taille des sphères et le réseau périodique qu'elles constituent, diffractent la lumière visible. La taille des sphères siliceuses détermine les paramètres du réseau diffractant qui à son tour établit la gamme de couleurs diffractées par l'opale. Ainsi les zones de l'opale constituées de sphères de grande taille (environ 300 nm) induisent des interférences rouges, et les zones constituées de sphères de petite taille (environ 175 nm) induisent des interférences bleues - violacées.

Si les sphères ont des diamètres inférieurs à 100 nm ou, si les particules de silice sont de taille différente et irrégulière (il n'y a donc pas de réseau), aucune diffraction n'est observée. On se trouve alors en présence d'une opale commune. Notons que l'opale commune est souvent opalescente, c'est-à-dire qu'on observe un voile laiteux sur sa surface.

b.) Les opales communes

L'opale de feu (Fig. 2) est la variété la plus prisée des opales communes. Elle est colorée, dans sa masse, par l'intermédiaire d'inclusions minérales. La couleur rouge à orange de l'opale de feu provient vraisemblablement d'inclusions ferrifères, de type oxydes ou oxy – hydroxydes de fer, sous forme de très fines aiguilles. Leur longueur est comprise entre cent et deux cent nanomètres et leur largeur entre dix et vingt nanomètres **[Fritsch, 1999]**.

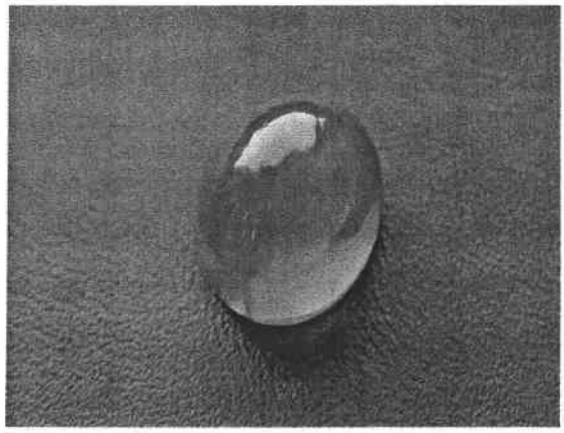


Figure 2 : Opale de feu taillé en cabochon.

B.) Environnements géologiques des quartz et des opales

Les nombreuses variétés minérales du quartz se forment dans différents environnements géologiques **[www.rockhoundiger.com]**. Cela inclut la cristallisation dans des roches magmatiques, en particulier les granites ; dans des roches sédimentaires de type carbonate ; et également dans des roches métamorphiques. Pour plus d'informations sur la formation de ces roches, on pourra se référer à l'annexe **[Annexe n°1]**. La cristallisation des différents quartz peut avoir lieu simultanément à la formation de la roche environnante, mais elle peut également débuter après la formation de celle-ci. Dans ce second cas, les quartz cristallisent dans ces roches hôtes du fait de la précipitation de solution aqueuses chaudes riches en silice, lorsque ces fluides traversent la cavité. Ces dépôts prennent place sur les parois de cavités vides, de brèches et de fissures de la roche. La cristallisation se produit lorsque les conditions thermodynamiques deviennent favorables, le plus souvent lors de variations de température et de pression. Comme le quartz se forme sous différentes conditions géologiques et qu'il possède une résistance chimique élevée, ces variétés constituent les seconds minéraux les plus répandus de la croûte terrestre, après les espèces du feldspath.

1.) L'environnement magmatique

L'environnement magmatique comporte quatre stades de formation. En profondeur, les magmas renferment des éléments volatils à l'état dissout. Il s'agit principalement d'eau, de dioxyde de carbone, de chlorures et de fluorures. Lorsque les magmas se solidifient

(cristallisation fractionnée), ils ne permettent pas (ou peu) aux éléments volatils d'entrer dans la structure des minéraux en cours de formation. Les fluides vont donc se concentrer progressivement dans le liquide magmatique résiduel, jusqu'à atteindre la saturation. Dès lors, le déroulement de la cristallisation du magma est modifié. Cela conduit à la formation des pegmatites. Dans ces gîtes pegmatitiques, les fluides ont permis la formation de minéraux enrichis en éléments comme le bore, le fluor, le béryllium et le lithium. Les éléments typiques des pegmatites granitiques sont les tourmalines et les béryls **[Shigley, 1984]**. Les quartz se forment également grâce à la cristallisation de roches magmatiques. Ils cristallisent à partir d'une solution fondue riche en silice à des températures comprises entre 500 et 700 °C **[Gubelin]**. Ces quartz cristallisent entre des cristaux formés à des températures plus élevées. Leur taille est déterminée par l'espace disponible et par la concentration résiduelle en silice.

2.) L'environnement sédimentaire

Le quartz qui cristallise dans cet environnement se forme en même temps que la roche sédimentaire. La synthèse du quartz débute après le dépôt des sédiments et se poursuit également après les processus de compaction et de cimentation. La silice dissoute est alors précipitée et cristallise en quartz durant ces processus. Les cristaux qui en résultent sont généralement de petites tailles.

3.) L'environnement métamorphique

Les minéraux qui croissent durant une période de métamorphisme de la roche hôte cristallisent dans un milieu essentiellement solide. Des échanges, entre des éléments chimiques présents dans les différents minéraux en présence, sont possibles. Ces migrations s'effectuent via des diffusions cristal - cristal, mais également cristal - fluide, lorsque ces différentes entités sont en contact.

Les processus évoqués ci-dessus ne sont pas les seuls qui permettent la formation de gemmes. En effet, les minéraux peuvent également cristalliser après la formation de ces différentes roches hôtes, notamment lorsque celles-ci sont traversées par des fluides. Le quartz peut ainsi se former à partir de fluides hydrothermaux, lorsqu'une solution aqueuse riche en silice parcourt cavités, fissures et fractures de la roche.

4.) Les gîtes hydrothermaux

On désigne par l'appellation «gîte hydrothermal» toute concentration minérale ou métallifère formée à partir de fluides aqueux de température inférieure au point critique de l'eau (473°C). Ces fluides transportent à l'état dissout et complexé des substances chimiques. La précipitation des minéraux peut survenir lors de la diminution de la température, mais également lors de changements de composition chimique ou de variation de l'acidité du milieu. Ces modifications permettent de provoquer la saturation de la solution vis-à-vis d'éléments chimiques qui cristallisent. Le quartz cristallise à partir d'une phase fluide contenant de la silice dissoute, vraisemblablement sous la forme d'ions SiO_3^{2-} **[Cesbron, 2000]**. Les eaux hydrothermales circulent dans des fractures. La forme d'un gîte hydrothermal est le plus souvent un filon, c'est-à-dire un volume limité par deux plans plus ou moins redressés. Dans ces cavités, de forme plane et longiligne, les cristaux se développent en couches rectilignes. Cette structure porte le nom de druses. Par contre, si la cavité a une forme plus ou moins arrondie, cette structure porte le nom de géode **[www.chez.com]**. Dans les veines hydrothermales, le quartz croit de façon perpendiculaire aux parois des cavités. Les cristaux croissent sur tous les murs de la paroi et poussent vers le centre de la fracture. La taille individuelle des cristaux dans les veines hydrothermales dépend de nombreux facteurs, incluant la taille de la veine ou de la poche et les conditions de croissance. La cristallisation du quartz n'est pas continue, elle s'opère en étapes. En effet, la croissance est souvent interrompue du fait de refracturations de la roche hôte. De plus, les vitesses de circulation de ces fluides sont très lentes. On distingue trois types de fluides hydrothermaux, suivant la provenance de l'eau qu'ils contiennent. Les eaux vadoses proviennent des eaux superficielles, c'est-à-dire de la pluie ou du ruissellement. Ces eaux s'infiltrent dans le sous-sol à la faveur des fractures. Au cours de leur progression, ces eaux se réchauffent et dissolvent des éléments provenant des milieux qu'elles traversent. Les eaux juvéniles résultent quant à elles de l'eau expulsée des magmas en cours de cristallisation et de différenciation dans la croûte terrestre. Quant aux eaux connées, elles résultent d'eau expulsée sous l'effet de la pression pendant le processus de compaction des sédiments **[www.minéraux.free.fr]**. Selon la température de cristallisation des minéraux, on distingue trois types de gîtes hydrothermaux. Les gîtes de hautes températures ou gîtes hypothermaux sont formés entre 300 °C et 473 °C. Les gîtes de moyennes températures ou mésothermaux sont formés entre 150 °C et 300 °C. Quant aux gîtes de basses températures ou épithermaux, ils sont formés entre 50 °C et 150 °C **[www.minéraux.free.fr]**.

5.) Les principaux dépôts de quartz gemme en production aujourd'hui

L'améthyste se trouve essentiellement dans les géodes des roches basaltiques, tels les gisements du Brésil, d'Uruguay et d'Inde **[Mc Laren, 1982 ;Epstein, 1988 ; Vasconcelos, 1994]**. Il existe également des améthystes dans les veines et cavités des pegmatites en Russie, à Madagascar, en Corée et aux Etats-Unis **[www.minéraux.free.fr]**.

Le principal producteur est le Brésil. La production brésilienne est localisée dans quelques zones. Dans chacune de ces zones, l'origine de l'améthyste est différente.

A Marabà, une ville de l'état de Para situé au Nord du Brésil, les améthystes sont extraites dans de larges veines à l'intérieure de quartzites. Les quartzites sont des roches sédimentaires métamorphosées, silicées et dures. Les veines qu'elles contiennent ont la forme de cavités pouvant être ovales ou allongées.

Dans l'état de Rio Grande do Sul situé le plus au sud du pays, les améthystes se trouvent dans des géodes (Fig. 3) à l'intérieur de roches basaltiques. Ces géodes ont vraisemblablement comblé des poches de gaz qui se sont formées pendant le refroidissement de la lave. Elles sont généralement de forme cylindrique et peuvent atteindre, au Brésil, un volume supérieur au mètre cube.

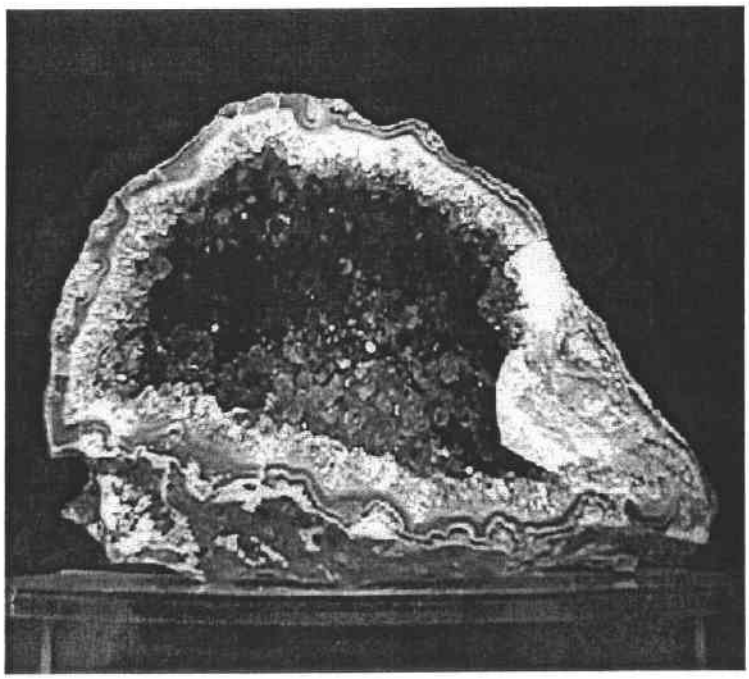


Figure 3 : Géode contenant des cristaux d'améthyste

Leur constitution est généralement conforme à celle observée sur la figure 3. La partie la plus externe de la géode est composée de céladonite. Il s'agit d'un silicate de fer de couleur verte,

généralement révélateur de la présence d'améthyste à l'intérieur de la géode. Sur cette couche minérale peuvent se greffer des couches concentriques d'agates, mais également de cristal de roche. La dernière couche minérale est composée par les cristaux violets d'améthystes. Il arrive cependant que la géode soit uniquement remplie par des couches d'agates concentriques. On ne parle donc plus de géode, mais de nodule.

Les dernières zones importantes de production des améthystes se situent dans l'Est du Brésil. Il s'agit des états voisins du Minas Gerais et de l'Espirito Santo. Les améthystes ont cristallisé dans ces régions durant les derniers stades de la cristallisation à l'intérieur des pegmatites.

En Amérique du Sud, la Bolivie est également réputée pour sa production d'amétrine. Il s'agit d'une variété de quartz qui possède deux couleurs différentes dans le même cristal. En effet, en fonction des zones de croissance, certaines parties du cristal sont de couleur violette, alors que d'autres sont de couleur jaune. Cette variété du quartz a cristallisé dans des brèches hydrothermales. Lorsque la solution hydrothermale riche en silice, formée dans la croûte terrestre, remonte vers la surface du globe à travers des roches poreuses et perméables, ce fluide peut se heurter à une barrière composée de roches moins perméables. La solution est donc emprisonnée par l'obstacle et la pression exercée par le fluide sur cette roche augmente. Quand cette pression devient trop importante, elle conduit à la fracturation de la roche. Les fractures créées dans la roche permettent donc à la solution de poursuivre sa migration. La dépressurisation brutale du fluide hydrothermal dans ces brèches provoque la cristallisation de l'amétrine.

6.) Principaux dépôts d'opales

Les opales se forment grâce à la précipitation, à faible température, de solutions aqueuses riches en silice. La précipitation est suivie par un processus de recuit induit de façon thermique ou par pression. Le mécanisme de précipitation est le plus souvent initialisé parallèlement à la formation de particules de silice colloïdales de dimension nanométrique. Ces particules possèdent à leur surface des groupes silanols qui sont communément ionisés en solution aqueuse. Les surfaces des particules chargées négativement s'agglomèrent en solution, par l'action de cation tels que ceux du fer (Fe^{II} et Fe^{III}) ou de l'aluminium (Al^{III}). Les agglomérats grossissent jusqu'à une taille critique avant de précipiter pour former l'opale. De ce fait, les opales contiennent une proportion significative d'impuretés métalliques **[Smallwood, 1997]**.

La plupart des opales sont formées dans des roches sédimentaires et volcaniques. Leur croissance est rendue possible grâce à l'invasion de solution aqueuse dans les fractures et poches vides de la roche. Plusieurs cycles de dépôts peuvent alors se succéder **[Koivula, 1983]**. Les opales de type volcanique proviennent principalement du Mexique et du Honduras. Les opales sédimentaires proviennent quant à elles essentiellement d'Australie **[Fritsch, 1999]**.

La compréhension des modes de croissance naturels a partiellement permis le développement des techniques de croissance cristalline actuellement employées pour la synthèse en laboratoire des quartz et des opales. La partie suivante est consacrée à la présentation des modes de synthèses qui en lieu en laboratoire.

C.) Croissance des quartz synthétiques

C'est dans les années 50 que l'utilisation du cristal de roche (quartz incolore) synthétique débuta **[Crowningshield, 1986]**. En effet, avant la seconde guerre mondiale, le Brésil fournissait l'essentiel des quartz naturels destinés à des fins technologiques. Ces applications concernaient alors principalement l'utilisation de ses propriétés vibratoires (fabrication d'oscillateurs radio, de filtres radiofréquence) et piézo-électriques.
Au cours de la seconde guerre mondiale, la demande de quartz naturel de bonne qualité s'accrut. C'est pour remédier à cette pénurie que les premiers programmes de recherche en croissance cristalline hydrothermale furent entrepris. Cependant la synthèse des quartz de couleur n'a pas été immédiate. Le principal obstacle à leur synthèse résultait à l'époque de l'incompréhension de la nature de leurs centres colorés.

1.) Le procédé hydrothermal

Bien qu'insoluble dans l'eau dans les conditions standards, le quartz se solubilise sous pression si la température est suffisamment importante. Le procédé hydrothermal en laboratoire, inspiré de la croissance des minéraux en milieu naturel, utilise cette propriété **[Nassau, 1980]**. Ainsi les nutriments sont dissous dans une région de l'autoclave (enceinte de

croissance contenant la solution aqueuse) et reprécipités dans une seconde zone de l'enceinte, là où les conditions de température et de pression le permettent.

a.) L'autoclave

Les techniques de croissance hydrothermale actuelles utilisent un autoclave, dont la paroi interne est généralement recouverte d'un métal noble. L'autoclave est une enceinte de croissance thermostatée robuste pouvant supporter des pressions élevées. La figure 4 ci-dessous présente un type d'autoclave utilisé en Russie.



Figure 4 : Représentation d'un autoclave **[www.minerals.gps.caltech.edu]**.

De forme cylindrique, le diamètre de l'autoclave varie entre trente centimètres et trois mètres et sa hauteur est comprise entre un et douze mètres. Sa masse peut atteindre plusieurs tonnes.

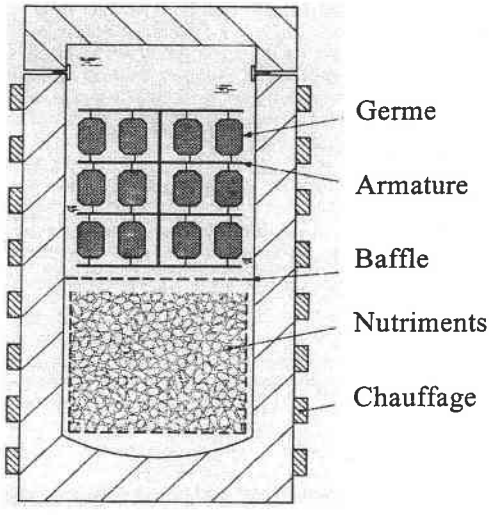


Figure 5 : Représentation schématique du contenu d'un autoclave d'après **[Brice, 1986]**.

Du quartz naturel relativement pur est broyé et placé au fond de l'autoclave (Fig. 5). Il constitue les nutriments.

Dans la partie supérieure de l'autoclave, les germes, cristaux de quartz de dimension définie, sont placés et maintenus à l'aide d'armatures métalliques.

b.) L'hydrothermalisme en laboratoire

Le procédé hydrothermal débute lorsque l'autoclave contenant la solution de croissance et les nutriments est scellé et chauffé graduellement. Le comportement du milieu réactionnel (Fig. 6) est alors influencé par le pourcentage de remplissage de l'autoclave.

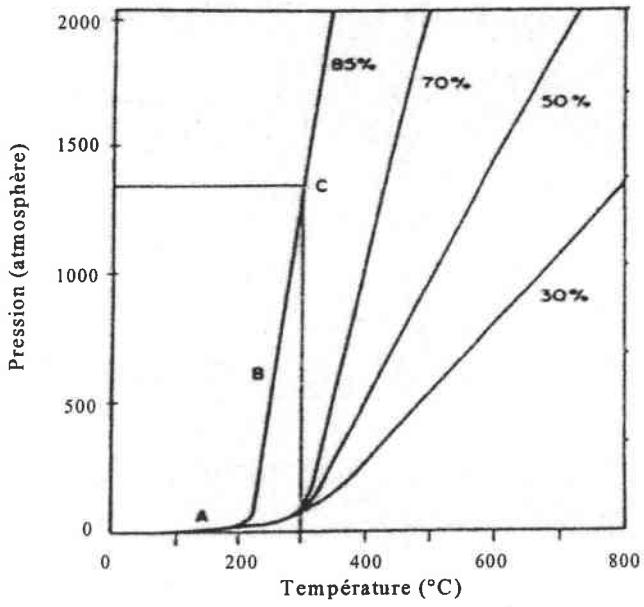


Figure 6 : Diagramme représentant le comportement pression – température de l'eau pour différents taux de remplissage de l'autoclave (30, 50, 70 et 85 %) (extrait de **[Nassau, 1980]**).

Dans un autoclave rempli à 85 %, lorsque la température atteint les 100 °C, on observe une faible expansion de l'eau. L'élévation de pression dans l'autoclave est alors faible. Par contre si la température à l'intérieur de l'enceinte continue à augmenter, une partie de l'eau va entrer en ébullition, ce qui provoque une augmentation de la pression. La température de l'ébullition va également augmenter, ce qui a pour effet de la stopper. Ce phénomène se prolonge tout au long de la ligne A de la figure 6. Lorsque la température atteint 200°C, toute l'eau initialement présente est convertie en vapeur d'eau. Toute nouvelle augmentation de température induit alors une brusque augmentation de pression (ligne B). Pour une

température voisine de 300°C (point C) la pression est supérieure à 1400 atmosphères. A partir de cet instant, une augmentation excessive de la température conduit à l'explosion de l'autoclave. Au point C, la solubilité du quartz dans la solution aqueuse devient significative et permet de dissoudre 0.1% de la masse initiale des nutriments. Cependant cette valeur n'est pas suffisante pour assurer de bonnes conditions de croissance. Ainsi, pour augmenter la solubilité du quartz dans la solution aqueuse (et ainsi atteindre les concentrations de quelques pour - cents nécessaires à la croissance), la composition du milieu réactionnel est enrichie avec un minéraliseur (carbonate de potassium).

c.) Croissance cristalline hydrothermale en laboratoire

La disposition mais également le contenu de l'autoclave influent fortement sur la croissance des cristaux. Eau, nutriments et minéraliseurs constituent le milieu réactionnel, le minéraliseur permettant de saturer la solution en silicates dans la partie chaude (partie inférieure) de l'autoclave. La dissolution des nutriments dans cette zone s'effectue selon deux réactions **[Cesbron, 2000]** :

$$SiO_2 + 2OH^- \rightleftarrows SiO_3^{2-} + H_2O$$

$$3SiO_2 + 2OH^- \rightleftarrows Si_3O_7^{2-} + H_2O$$

Le gradient de température de 5 à 40 °C entre le bas et le sommet de l'autoclave, permet d'amorcer le régime de convection des nutriments à l'intérieur de l'autoclave. Lorsque les nutriments arrivent dans la partie supérieure de l'autoclave, la température moins élevée de cette zone induit une diminution de la solubilité du quartz. L'excès de quartz se dépose alors sur les germes et y cristallise. Le fluide plus froid et appauvri en silicate rejoint, toujours par convection, le fond de l'autoclave pour s'y enrichir à nouveau. Ce cycle se prolonge jusqu'à épuisement des nutriments. Les germes se situant le plus près des nutriments tendent à croître plus rapidement que ceux situés au sommet de l'armature métallique. Pour éviter cela, une plaque percée de trous (baffle) est installée dans l'autoclave. Celle-ci, placée entre les nutriments et les germes, permet de contrôler le courant de convection et assure ainsi une croissance homogène de tous les germes.

d.) Paramètres influençant la qualité des cristaux

Bien qu'un taux de croissance élevé soit commercialement désirable, un compromis entre taux de croissance et qualité du cristal synthétique doit être défini. En effet, une vitesse de croissance trop élevée provoque la détérioration des cristaux. Un taux de croissance de un millimètre par jour apparaît être une limite supérieure convenable. Cependant la maîtrise du taux de croissance dépend de nombreux paramètres **[Furong, 1994]**. Les principales contraintes sont la température de croissance et le pourcentage de remplissage de l'autoclave. En effet, tous deux fixent la pression à l'intérieur de l'autoclave. La valeur du gradient de température, le choix du minéraliseur et de sa concentration, la surface des germes, leur orientation cristallographique et leurs dimensions, ainsi que la taille des nutriments, sont des paramètres importants pour la croissance des quartz synthétiques.

La température de croissance et la nature du minéraliseur jouent un rôle important dans l'apparition des inclusions, notamment cristallines. L'utilisation de minéraliseurs non adaptés (NaOH ou Na_2CO_3), combinée à des variations de température à l'intérieur de l'autoclave, provoque la nucléation spontanée de cristaux. Ces cristaux peuvent alors être emprisonnés dans les quartz en formation ou bien se développer aux détriments des espèces souhaitées.

La croissance en laboratoire du cristal de roche a également permis de mettre au point des techniques de croissance de quartz colorés.

Actuellement il existe deux voies possibles de synthèse hydrothermale des améthystes. La première est effectuée à l'aide d'une solution aqueuse de carbonate de potassium. Cette méthode est la plus utilisée. La seconde voie de synthèse est réalisée à l'aide d'une solution aqueuse de fluorure d'ammonium.

2.) Croissance hydrothermale de quartz colorés dans une solution aqueuse de carbonate de potassium

Bien qu'il soit possible de synthétiser toutes sortes de quartz de couleur, seules l'améthyste, la citrine et l'amétrine ont un réel intérêt du point de vue de la gemmologie. Ces trois quartz ont des conditions de croissance similaires en milieu aqueux basique. Cet environnement permet d'incorporer dans le cristal en formation, le fer dans le degré d'oxydation +III. La nature des sites contenant le Fe^{III} et leur localisation dans le cristal forment alors les espèces à l'origine

des centres colorés de l'améthyste et de la citrine. Il est possible de faire croître des secteurs d'améthyste et de citrine simultanément à l'intérieur d'un même cristal en formation, mais dans des zones cristallographiques différentes. Un quartz, naturel ou synthétique, qui présente ces deux couleurs est nommé amétrine (Fig. 7), contraction d'**amé**thyste et de ci**trine**.
Les conditions thermodynamiques, mais également l'environnement et les conditions de croissance constituent une étape primordiale pour le développement de ces quartz colorés.

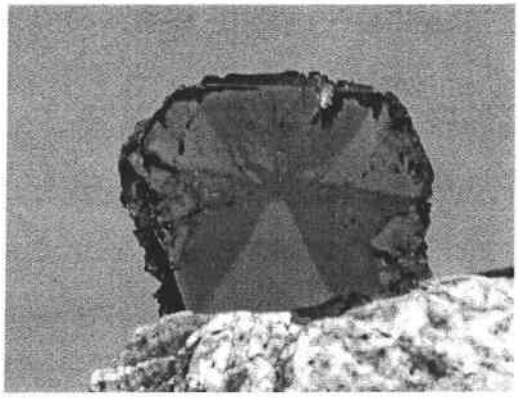


Figure 7 : Amétrine de Bolivie **[www.minerals.gps.caltech.edu]**

a.) Conditions de croissance **[Balitsky, 1999]**

La croissance d'améthyste, de citrine et d'amétrine est actuellement principalement réalisée dans une solution basique.
La figure 8 permet de déterminer l'évolution du potentiel apparent des différents couples d'oxydoréduction faisant intervenir Fe^{III} et Fe^{II} en fonction du pH en solution aqueuse.
Ce diagramme peut se diviser en trois parties. Cependant, seule la partie 1 est favorable au fer dans le degré d'oxydation +III. Ceci indique donc les conditions expérimentales à imposer à la solution de croissance pour développer les centres colorés Fe^{4+} et Fe^{3+}, respectivement de l'améthyste et de la citrine.
Actuellement, la croissance hydrothermale de ces quartz est réalisée dans de grandes autoclaves, de volume compris entre 1000 et 1500 litres, à des températures variant entre 330 et 370 °C et des pressions pouvant atteindre 1500 atmosphères. Les nutriments utilisés sont constitués principalement de quartz naturels ou synthétiques broyés auxquels il faut ajouter du fer. Pour faciliter l'incorporation du fer sous sa forme trivalente dans le cristal, l'ajout de nitrate de manganèse $Mn(NO_3)_2$ en tant qu'oxydant, peut être effectué.

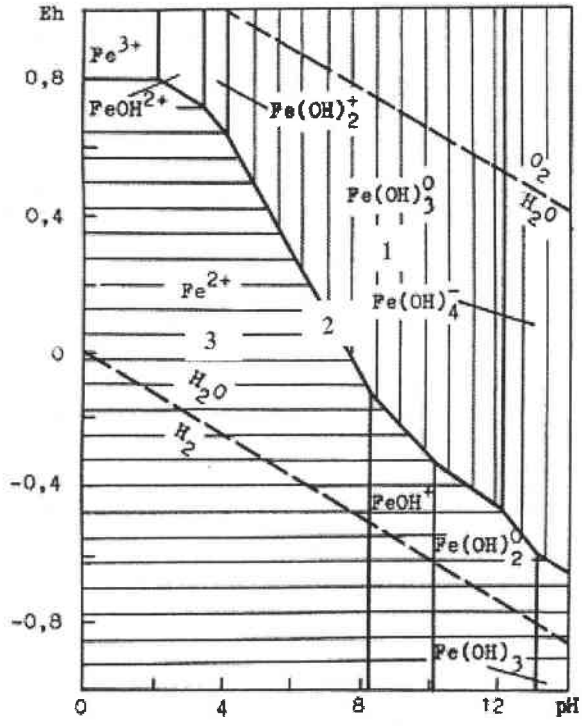


Figure 8 : Diagramme potentiel - pH du fer **[Balitsky, 2000].**

Les germes utilisés ont également une importance particulière pour la croissance. Généralement de forme rectangulaire, ils sont constitués de quartz synthétiques incolores de dimensions variables. De longueurs comprises entre 200 et 300 millimètres, de largeur entre 20 et 50 millimètres et d'épaisseur entre 1.5 et 2 millimètres, ils disposent également d'une orientation cristallographique précise. Celle-ci permet l'incorporation du fer III structural, c'est-à-dire se substituant au silicium IV dans le réseau cristallin, dans des zones précises du cristal en formation. Parmi toutes les orientations cristallographiques possibles des germes, la plus répandue actuellement consiste à couper un cristal de roche synthétique parallèlement au plan basal pinacoïde (perpendiculairement à l'axe c) et à l'allonger dans la direction [1 1 –2 0]. Ce type de germe combiné aux caractéristiques précédemment citées conduit à l'obtention de cristaux dont la masse varie entre 450 et 1200 grammes.

Une fois la croissance achevée (Fig. 9), les cristaux extraits de l'autoclave comportent des secteurs de croissance de couleur différente(Fig. 10). Les faces du rhomboèdre positif (notées r) et du rhomboèdre négatif (notées z) sont incolores ou jaunes très pales, alors que des faces du plan basal pinacoïde (notées c) sont de couleur jaune ou orange **[www.minerals.gps.caltech.edu]**.

Pour obtenir la coloration violette, caractéristique de l'améthyste, le cristal va alors être irradié, pendant environ trois heures, à l'aide d'une dose de 5 Mrad de rayons γ provenant de

la désintégration de l'atome de cobalt 60. Après irradiation, les secteurs r et z ont développé les centres colorés de l'améthyste et sont par conséquent violet. Par contre la coloration des secteurs c n'est pas modifiée.



Figure 9 : Cristaux de quartz en fin de croissance **[www.minerals.gps.caltech.edu]**

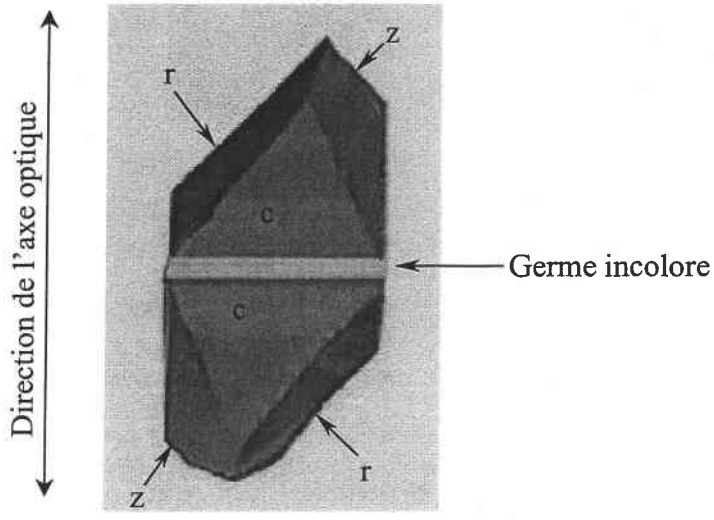


Figure 10 : Zones de couleur présentes dans l'amétrine synthétique après irradiation. Les faces c sont oranges et les faces r et z sont violettes **[Balitsky, 1999 ; www.minerals.gps.caltech.edu]**.

Bien que la croissance des améthystes synthétiques en milieu basique soit la technique la plus répandue, il est également possible de synthétiser les améthystes dans des solutions hydrothermales neutres de fluorure d'ammonium **[Balitsky, 1977]**. Ces deux milieux de croissance permettent en effet l'incorporation du fer III de façon structurelle et évitent également que les impuretés de fer ne cristallisent dans une phase séparée de celle du quartz

[Koivula, 1989 b]. La croissance hydrothermale d'améthystes dans une solution aqueuse de fluorure d'ammonium est présentée ci-dessous.

3.) Croissance hydrothermale d'améthystes dans une solution aqueuse de fluorure d'ammonium

Pour ce type de croissance, le minéraliseur K_2CO_3, utilisé dans la technique précédente, est remplacé par NH_4F **[Balitsky, 1977]**. En milieu aqueux, le fluorure d'ammonium obéit à l'équilibre suivant :

$$2NH_4F \rightleftarrows NH_4^+ + HF_2^- + NH_3$$

En fonction des conditions de croissance, il est possible de déplacer le sens de cet équilibre. Ainsi l'augmentation de la température du milieu de croissance permet de déplacer l'équilibre vers la droite. L'augmentation de la concentration des ions NH_4^+ et HF_2^- permet alors d'augmenter la solubilité du quartz dans la solution par l'intermédiaire des complexes solubles qu'ils forment avec celui-ci. Ces complexes sont de type pentafluorure et hexafluorure de silicium :

$$5NH_4^+ + 5HF_2^- + 2SiO_2 \rightleftarrows 2(NH_4)SiF_5 + 3NH_3 + 4H_2O$$
$$3NH_4^+ + 3HF_2^- + SiO_2 \rightleftarrows (NH_4)_2SiF_6 + NH_3 + 2H_2O$$

La nature réversible de ces équations permet d'utiliser la méthode du gradient de température pour synthétiser ce type de quartz. Pour ce type de croissance, le fer est introduit sous la forme d'oxyde ou d'hydroxyde. La solution de NH_4F dissout, de manière préférentielle, le fer ferreux et ferrique tel que le nombre d'oxydation du fer en solution soit de +III. Cet état d'oxydation est favorable à la formation du centre coloré de l'améthyste. De plus, cette solution de croissance exclut toute possibilité de former des centres fumés et confère ainsi au quartz une couleur plus soutenue que celle obtenue pour des quartz ayant poussés dans la solution basique de K_2CO_3.

La croissance de ce type de cristaux est également réalisée à l'aide d'un autoclave. L'autoclave est rempli entre 68 et 80 % à l'aide d'une solution aqueuse qui contient entre 5 et 15 % de fluorure d'ammonium. La température de croissance varie entre 210 et 400 °C et la

pression entre 20 et 1000 atm. Le gradient de température appliqué entre le sommet et le fond de l'autoclave est compris entre 5 et 30 °C. Les cristaux produits par cette technique pèsent en général plusieurs kilogrammes.

D.) Croissance des opales naturelles et artificielles

1.) Introduction

Parmi les différentes variétés d'opales, seule une faible quantité d'entre elles sont utilisées pour la confection de bijoux. L'opale noble, variété la plus prisée, est la plus susceptible d'être reproduite ou imitée. Cependant la joaillerie n'est pas l'unique domaine dans lequel ce matériau trouve des applications. En effet, l'opale synthétique est de plus en plus étudiées pour leurs applications en optique et en catalyse **[Blanford, 2001 ; Johnson, 2001]**.

La synthèse d'opale à des fins technologiques est abondamment décrite dans la littérature **[Rogach, 1999 ; Meseguer, 2002]**. Par contre les modes d'obtention des opales de laboratoire utilisées en joaillerie, notamment celles fabriquées par la société Gilson, ne sont pas communiqués **[Gauthier, 1986]**. Cependant, la structure des opales Gilson est très différente de la structure des opales naturelles. En effet, ces opales ne sont pas constituées de sphères de silices liées les unes aux autres comme les opales naturelles, mais elles comprennent des sphérules de zircon (ZrO_2) emprisonnées dans une matrice vitrifiée de silice **[Gauthier, 1986]**. Comme en milieu naturel ce type d'opale n'existe pas, ces opales sont qualifiées d'artificielle et non pas de synthétique.

La synthèse des opales en laboratoire repose sur trois grandes étapes : la synthèse, la sédimentation et le frittage des sphères de silice. Les étapes de synthèse et de sédimentation des billes sont vraisemblablement communes aux opales synthétiques et artificielles. Par contre l'étape finale de frittage des sphères de silice est spécifique à chacune d'elles.

2.) Synthèse d'opales en laboratoire

a.) Obtention des billes de silice calibrées

Le calibrage des billes de silice est primordial car il gouverne, conjointement à la différence d'indice de réfraction entre bille et à l'espace interstitiel, la diffraction de la lumière incidente.

La synthèse des billes de silice calibrées peut être réalisées par différentes méthodes telles que le procédé de synthèse Stober-Fink-Bohn **[Stober, 1968]**, mais également par des procédés Stober-Fink-Bohn modifiés **[Ni, 2001]**. L'une des techniques employées actuellement pour fabriquer les billes de silice calibrées, consiste en l'hydrolyse et en la condensation de tétraethoxysilane dans une solution aqueuse contenant de l'ammoniaque et de l'éthanol **[Ni, 2001]** suivant la réaction :

$$(C_2H_5O)_4Si + 2\,H_2O \xrightarrow{NH_3,\ EtOH} SiO_2 + 4\,C_2H_5OH$$

La déviation standard de la distribution en taille des particules obtenues par cette méthode n'excède pas 5 % pour des particules de tailles supérieures à 150 nm.
A la fin de cette première étape, les billes de silices calibrées sont en suspension dans la solution.

b.) Sédimentation des billes de silice

Cette étape consiste à empiler de façon ordonnée les sphères de silice. Ce processus s'effectue naturellement par gravité et s'achève lorsque l'ensemble des billes se sont déposées au fond du récipient. Pour des sphères de petites tailles la vitesse de sédimentation est très lente. En général, cette étape se déroule pendant plusieurs semaines. A la fin de la sédimentation, les billes de silices ne sont pas liées entre elles. Une étape supplémentaire de cimentation doit être réalisée pour rendre la structure obtenue cohérente.

c.) Frittage des billes

L'organisation périodique du réseau de billes, obtenue après sédimentation, est détruite si on touche au récipient avant l'évaporation totale de la solution. Cette périodicité disparaît également si les traitements mécaniques ou thermiques de frittage conduisent à l'obtention d'un verre. Les techniques de frittage actuelles reposent sur des procédés chimiques **[Meseguer, 2002]** ou thermiques **[Rogach, 1999]**. Le frittage a pour objectif de lier les sphères entre elles sans les détruire.
C'est pendant cette étape qu'interviennent les sphérules d'oxyde de zirconium **[Gauthier, 1986]**. Le frittage qui s'opère sans doute à chaud, serait responsable de la vitrification

partielle de la silice. Cette hypothèse est suggérée par la polygonisation des billes, par l'atténuation de leurs contours et par la réduction importante des cavités interstitielles ainsi que par les cisaillements induits lors de la mise en place des «grains» d'opale sous l'effet de compression également opérée pendant cette étape **[Gauthier, 1986]**. Le zirconium est vraisemblablement ajouté à la solution sous forme de sel, notamment de chlorures de zirconium ($ZrCl_4$). Les sphérules de ZrO_2 se développeraient alors par hydrolyse du sel de zirconium sous l'effet de la température, puis cristalliseraient dans l'espace interstitiel réduit lors de la compression. Les billes de silice ayant perdues leur individualité sous l'effet du frittage, et les cavités interstitielles ayant considérablement diminuées de volume, le réseau de sphérules de ZrO_2 permet de conserver le phénomène de diffraction de la lumière.

E.) Caractérisation physico-chimique des gemmes

1.) Introduction

Les analyses classiques des gemmes reposent sur la mesure de leurs propriétés physiques et optiques [**Burelli, 1995.**]. Ces mesures, effectuées à l'aide de réfractomètre, polariscope, dichroscope, binoculaire ou balance hydrostatique, permettent de mettre en évidence le groupe minéral (quartz, corindon, béryl,...) auquel la gemme étudiée appartient. L'identification de l'origine synthétique mais également des traitements appliqués aux gemmes peut être effectuée dans certains cas, à l'aide de ces méthodologies. Cependant dans certains cas, notamment lorsque les gemmes étudiées ne présentent aucune inclusion ou marque caractéristique, il est très difficile d'émettre un diagnostic. Cette difficulté d'identification est à relier à l'amélioration et à la diversification des techniques de croissance et de traitement des gemmes. Ces techniques, notamment celles de croissance cristalline, ont été améliorées depuis les années 80 grâce aux avancées technologiques dans les domaines de l'informatique et de l'électronique **[Fritsch, 1990]**. Le contrôle des paramètres de croissance par ordinateur a permis une meilleure reproductibilité des synthèses. Les cristaux synthétiques produits possèdent les mêmes caractéristiques, notamment structurales, que celles des gemmes naturelles. Ainsi, il devient délicat de réaliser la différenciation entre gemmes naturelles et synthétiques avec les techniques de gemmologie classiques. Ces méthodes d'analyses sont alors suppléées par des méthodes de caractérisation spectrométriques qui permettent d'accéder à des informations structurelles et chimiques, notamment en ce qui

concerne la détection de traces. L'emploi de ces techniques doit permettre de différencier les gemmes naturelles et synthétiques, d'identifier les gemmes qui ont subi un traitement (thermique, radiatif ou par imprégnation de substances), et de mettre en évidence les substituts des gemmes (verres colorés ou matières artificielles) ou bien même d'identifier l'origine géographique des gemmes naturelles. La majorité des techniques employées par les laboratoires de gemmologie sont : les spectroscopies infrarouges, Raman, de fluorescence (X ou luminescence) et d'absorption UV-visible, la microscopie électronique à balayage, ainsi que la cathodoluminescence. Ces techniques seront présentées en détails dans le paragraphe suivant. De plus, les principaux résultats obtenus par chacune de ces techniques seront présentés. L'analyse par faisceau de protons est également employée pour l'étude ponctuelle de gemmes. Les applications les plus marquantes, qui en découlent, feront l'objet d'un paragraphe. La détermination de la localité géographique d'extraction est souvent complexe à réaliser par ces méthodes. Ainsi, l'apparition récente de nouveaux traitements des saphirs rend nécessaire le développement de nouvelles techniques de caractérisation. C'est dans ce contexte que les spectrométries de masse SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) et LA-ICP-MS (Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) ont été employées avec succès en gemmologie.

2.) Techniques analytiques appliquées à l'étude des gemmes

a.) Microscopie électronique

Il existe dans les gemmes des structures internes non observables par microscopie optique qui peuvent permettre d'identifier leur origine naturelle ou synthétique, ainsi que les traitements dont elles ont pu faire l'objet. Leur mise en évidence relève d'une observation plus fine, au moyen de la microscopie électronique. Deux modes sont utilisés : le balayage et/ou pour les échantillons de faible épaisseur, le mode transmission. La microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'obtenir une image de la topologie de surface (électrons secondaires) ou de mettre en évidence des contrastes chimiques (électrons rétrodiffusés). Les études en microscopie électronique à transmission (MET) ne sont possibles que sur des échantillons en lame très mince, d'épaisseur inférieure à 25 microns. Les analyses MEB peuvent parfois être réalisées directement, mais souvent un traitement préalable de la surface, par un dépôt conducteur d'or, doit être réalisé afin de limiter les effets de charge. Seule la

dernière génération de MEB peut fonctionner sans dépôts préalables. Ainsi, il a été possible, de déterminer par MEB, après dépôt d'or sur la surface, le traitement par imprégnation appliqué au jade. En effet, l'utilisation des acides, servant à nettoyer l'échantillon avant imprégnation de la résine polymérique, altèrent sa surface. Ceci est observable en particulier au niveau des joints de grains qui sont plus visibles dans ce cas. La microanalyse X à dispersion d'énergie est souvent couplée au MEB pour effectuer une analyse élémentaire **[Fritsch, 1998 ; Fritsch, 1999a]**. La microscopie électronique, notamment le MEB, a permis de mettre en évidence la structure (taille, forme et agencement des billes de silice) pour les différents types d'opales **[Caseiro, 1995 ; Fritsch, 1999 b]**. Le MET a, quant à lui, permis de montrer que l'oxyde de zirconium ZrO_2, présent dans les opales artificielles Gilson, se trouve sous la forme de sphérules de petites tailles (quelques dizaines de nanomètres), formant un réseau périodique dans une matrice de silice vitrifiée.

b.) Spectroscopie d'absorption UV - visible

La spectroscopie d'absorption UV - visible permet, grâce à l'observation des longueurs d'onde absorbées, de déterminer l'origine de la couleur des gemmes. Ces absorptions doivent être reliées à la présence d'ions isolés ou de centres colorés relatifs aux métaux de transition **[Fritsch, 2001]**. Ainsi, il est possible de différencier les saphirs incolores naturels et synthétiques obtenus par fusion de poudre. En effet, pour des longueurs d'onde inférieures à 290 nm environ, le saphir naturel incolore présente une forte absorption due à des atomes de fer, alors que les échantillons synthétiques absorbent faiblement ces longueurs d'ondes **[Elen, 1999]**. D'autre part, les spectres d'absorption UV-visible ont également permis de déterminer l'origine géographique de différents saphirs. Pour les saphirs d'origine basaltique (Vietnam, Nigeria, Australie, Brésil, et Chine), l'absorbance est principalement due aux ions Fe^{2+} et Fe^{3+}. Par contre, pour les saphirs d'origine non basaltique (Cachemire, Birmanie, Sri Lanka et Etats Unis), l'absorbance est causée par le transfert de charge entre les ions Fe^{2+} et Ti^{4+} **[Burelli, 1995]**.

c.) Spectrométrie infrarouge

Les analyses de spectroscopie infrarouge peuvent être réalisées en mode réflexion et en mode transmission. La spectroscopie infrarouge permet notamment de déterminer rapidement la nature des différents substituts du diamant (zircon naturel ou synthétique, corindon, spinelle,...) **[Ostroumov, 1995]**. Elle permet également de différencier les améthystes des scapolites violettes **[Fritsch, 1990]**. L'identification de ces deux variétés minérales s'avère compliquée par les techniques de gemmologie classiques, car elles possèdent des indices optiques similaires, ce qui rend l'utilisation du réfractomètre délicate. La spectroscopie infrarouge, notamment en transmission, est également d'une grande utilité pour caractériser les émeraudes naturelles et synthétiques, ainsi que les traitements par imprégnation dont elles font l'objet **[Zecchini, 1998]**. Les émeraudes naturelles se caractérisent par une bande d'absorption située entre 3300 et 4000 cm^{-1}, ainsi que par de fins pics à 5275, 2358 et 2292 cm^{-1}. Les deux premiers signaux sont corrélés à la présence d'eau moléculaire et les deux seconds sont corrélés à la présence de dioxyde de carbone. Les bandes situées au-delà de 5000 cm^{-1} sont dues à des combinaisons de fréquence de l'eau avec d'autres vibrations présentes dans le spectre. L'eau et le dioxyde de carbone sont présents dans la structure de l'émeraude au niveau des canaux structuraux hexagonaux. Les émeraudes synthétiques obtenues par dissolution anhydre sont facilement identifiables, car les signaux produits par l'eau moléculaire et le dioxyde de carbone sont absents de leurs spectres infrarouges. Par contre, les émeraudes synthétiques hydrothermales présentent, comme les échantillons naturels, ces absorptions causées par l'eau moléculaire. Elles présentent de plus des absorptions centrées à 5450 et 5095 cm^{-1} environ, également attribuées aux molécules d'eau. Dans certains cas cependant, les spectres infrarouges d'échantillons synthétiques hydrothermaux et naturels peuvent présenter des similitudes. En effet, certaines émeraudes synthétiques russes et australiennes présentent une absorption à 2358 cm^{-1}, et il peut arriver que certaines émeraudes naturelles de Colombie présentent les absorptions à 5450 et 5095 cm^{-1}. Cependant, dans ces deux cas, l'absorption à 2291 cm^{-1} confirme l'origine naturelle de la gemme. La dernière application de l'infrarouge pour les émeraudes concerne la mise en évidence des substances d'imprégnation. Ces substances organiques servent à combler les fractures naturelles de l'émeraude. Ces huiles naturelles ou résines polymériques sont détectées par l'intermédiaire des absorptions infrarouges relatives aux différentes fonctions carbonées entre 400 et 2000 cm^{-1}. La spectroscopie infrarouge permet également de connaître l'état d'hydratation des opales **[Ostrooumov, 1999]**.

La différenciation entre quartz d'origine naturelle et synthétique peut également être effectuée par spectrométrie infrarouge. Les travaux réalisés en spectroscopie infrarouge de transmission **[Zecchini, 1999]** fournissent des critères de caractérisation, notamment entre améthystes et citrines d'origine naturelle et synthétique. Les améthystes naturelles étudiées présentent trois bandes d'absorptions à 3585, 3595 et 3611 cm^{-1}. Cependant leur intensité relative varie énormément, pouvant rendre difficile leur observation simultanée. Les améthystes synthétiques étudiées présentent, de façon non systématique, des absorptions à 3584 et 3612 cm^{-1}, mais jamais à 3595 cm^{-1}. Les citrines de synthèse se différencient des pierres naturelles par une absorption totale du faisceau infrarouge à 3600 cm^{-1}, sans aucune reprise de transmission au-dessous de 3000 cm^{-1} comme pour les échantillons naturels. Il est possible de transposer ces critères de caractérisation des améthystes et des citrines au cas de l'amétrine si la séparation entre zones jaunes et violettes est franche. Il apparaît au travers de cette étude qu'il est possible, dans certains cas, de caractériser les améthystes et citrines naturelles et synthétiques. Cependant, cette étude **doit être confirmée** par un échantillonnage plus important.

Une étude, réalisée dans chacun des deux secteurs colorés de l'amétrine, a montré qu'il est également possible de caractériser les échantillons naturels et synthétiques (milieu K_2CO_3) **[Balitsky, 1999]**. Dans la portion violette, un faible pic d'absorption caractéristique **de la plupart** des échantillons synthétiques est observé à 3543 cm^{-1}. Dans la portion jaune, les échantillons synthétiques se différencient des échantillons naturels grâce à une plus forte absorption, attribuée à de l'eau, dans la zone se situant entre 2500 et 3700 cm^{-1}. De plus, de faibles absorptions sont observées de façon caractéristique à 3555 et 3528 cm^{-1} dans la portion jaune foncé **d'un seul** échantillon synthétique. Néanmoins, cette seconde étude doit également être complétée. L'identification des améthystes et citrines, naturelles et synthétiques, n'est donc pas possible pour l'ensemble des échantillons.

d.) Spectrométrie Raman

Les spectrométries infrarouges et Raman sont deux techniques complémentaires. Elles permettent toutes deux d'accéder à la nature moléculaire des liaisons et à leur configuration structurale **[Lasnier, 1995]**. Ces techniques permettent de caractériser le groupe minéral d'un échantillon, son origine naturelle ou synthétique ainsi que certains des traitements qui lui sont appliqués. En effet, les spectres Raman très différents du diamant et de l'oxyde de zirconium,

l'une de ses principales imitations, permettent de les différencier sans ambiguïté **[Aponick, 1998]**. La spécificité de la spectrométrie Raman réside dans l'analyse d'inclusions solides et fluides à l'intérieur d'un cristal. Ces analyses permettent, lorsque des inclusions sont présentes, de distinguer les gemmes naturelles et synthétiques. En effet, les gemmes synthétiques fabriquées par dissolution anhydre présentent des inclusions solides composées de résidus du fondant utilisé. Des polymolybdates alcalins sont généralement rencontrés dans les rubis et émeraudes de ce type de synthèse. Les émeraudes synthétiques hydrothermales comportent, quant à elles, des microcristaux de phénacite caractéristiques **[Dele-Dubois, 1986]**. Certains rubis synthétiques peuvent également contenir des inclusions composées de différents tungstates **[Dele, 1997]**. L'analyse d'inclusions dans des rubis naturels vietnamiens montre des résultats très différents. En effet, on y détecte la présence de cristaux d'apatite, de calcite, de graphite, de limonite, de muscovite, de pyrite, de rutile, de zircon, ainsi que des inclusions fluides composées de dioxyde de carbone **[Dao, 2000]**. Par ailleurs, les travaux réalisés par **[Ostrooumov, 1999]** ont montré que l'on pouvait utiliser la position du maximum apparent de la bande Raman principale aux faibles nombres d'onde, pour classer les opales en fonction de leur degré de cristallinité. Les opales les plus amorphes (celles d'Australie dans l'étude) montrent un maximum au-delà de 400 cm^{-1}, les mieux cristallisées (celles du Mexique dans l'étude) vers 325 cm^{-1}. Les opales du Brésil occupent une position intermédiaire. Ces deux résultats préliminaires restent cependant à vérifier par un échantillonnage englobant tous les types de gisements d'opales connus. En effet, il semble que la position des différentes bandes du spectre Raman soit caractéristique de l'origine géographique de l'échantillon au sens large (à l'échelle de la province géologique) mais également du type d'origine géologique (volcanique ou sédimentaire).

e.) Spectroscopie de fluorescence X

La spectroscopie XRF (X-ray fluorescence) est également utilisée en gemmologie pour déterminer les éléments chimiques présents dans les gemmes. Des mesures semi - quantitatives réalisées par EDXRF (Energy dispersive X-ray fluorescence), permettent de caractériser différentes gemmes synthétiques, notamment des spinelles synthétiques russes. En effet, ces spinelles synthétiques contiennent des quantités beaucoup plus faibles de zinc, et généralement de titane et de gallium, que les échantillons naturels **[Fritsch, 1995]**.

Cette technique permet également de distinguer les turquoises naturelles et les turquoises naturelles traitées pour améliorer leur couleur par le procédé Zachery. En effet, des quantités beaucoup plus élevées en potassium ont été détectées dans les échantillons traités **[Fritsch, 1999 c]**.

Il est également possible, par EDXRF, de déterminer quantitativement la concentration des éléments chimiques présents à partir de l'intensité de pics de fluorescence **[Fritsch, 1990]**.

Cette technique permet également de séparer les rubis naturels et synthétiques. En effet, la détection des éléments Ni, Mo, Pb, Bi, La, W et Pt est caractéristique des rubis synthétiques. Cependant ces éléments ne sont pas détectés dans tous les rubis synthétiques. Dans ce cas, la mesure des concentrations en Ti, V, Fe et Ga permet de distinguer la grande majorité des rubis naturels et synthétiques. **[Muhlmeister, 1998]**.

Des analyses effectuées sur des amétrines naturelles et synthétiques ont également permis de montrer que les amétrines synthétiques ont des concentrations en zinc, fer, manganèse et potassium, respectivement 2, 2 à 3, 4 à 6 et 4 fois supérieures, à celles mesurées pour les amétrines naturelles **[Balitsky, 1999]**.

f.) Méthode de luminescence

Cette technique permet d'observer la fluorescence induite par des impuretés métalliques présentent dans la structure du cristal. Cette technique permet de réaliser, parallèlement à la méthode EDXRF, la différenciation entre spinelles rouges, naturels et synthétiques russes obtenus par dissolution anhydre. C'est la fluorescence provoquée par le chrome (Cr^{3+}) présents dans les spinelles rouges qui permet de différencier les échantillons naturels et synthétiques. En effet, lorsque les échantillons sont soumis à un rayonnement excitateur de 420 nm, les spectres de fluorescence sont différents pour les spinelles naturels et synthétiques. Dans le cas des spinelles naturels, le chrome émet cinq bandes majeures de fluorescences à 663, 675, 686, 694 et 703 nm. Par contre, dans le cas des échantillons synthétiques, la fluorescence du chrome se manifeste par une seule ligne majeure à 676 nm. La bande à 663 nm devient mineure et les autres bandes s'observent par l'intermédiaire des épaulements qu'elles produisent de part et d'autre du pic majeur **[Notari, 2003]**.

g.) Cathodoluminescence

La cathodoluminescence est basée sur l'émission de lumière visible, lorsque l'échantillon est excité, sous vide, par un faisceau d'électrons. La luminescence peut alors directement être observée à l'œil, mais elle peut également être mesurée de façon quantitative à l'aide de cellules de détection. Cette technique permet de différencier, dans certains cas, des gemmes naturelles et synthétiques comme les diamants, les émeraudes, les rubis et les alexandrites **[Fritsch, 1990 ; Ponahlo, 1995]**.

Ces techniques analytiques composent le panel des méthodologies appliquées quotidiennement en gemmologie. Elles permettent, dans la plupart des cas, de réaliser l'identification des gemmes naturelles, synthétiques et traitées. Cependant la détermination géographique du lieu d'extraction est plus difficile à effectuer avec ces méthodes. L'analyse par faisceau de protons est une technique qui permet d'identifier la provenance géographique de gemmes. Cette technique apparaît donc intéressante pour la gemmologie. Cependant les contraintes instrumentales inhérentes à cette méthodologie la rendent difficilement accessible pour réaliser des analyses gemmologiques de routine.

h.) Analyse par faisceaux de protons

Comme pour les techniques de spectrométrie infrarouge et Raman en reflectance, cette méthode offre l'avantage de pouvoir analyser des bijoux ou des incrustations de grande taille. C'est pourquoi elle est notamment utilisée au niveau archéologique **[Calligaro, 1998]**. Par contre, l'analyse par faisceau d'ions n'est pas utilisée par les laboratoires de gemmologie car elle nécessite un appareillage complexe et encombrant (l'ensemble, linéaire, est de 30 mètres). Cependant des gemmes, notamment naturelles, sont analysées par cette technique afin de fournir des critères de caractérisations qui peuvent ensuite être transposés aux gemmes incrustées sur les objets archéologiques. L'appareil utilisé, par le laboratoire de recherche des Musées de France **[Querré, 1995]**, est composé d'une source à plasma capacitif haute fréquence qui produit des faisceaux variés (protons, particules α, deutérons,...), d'un accélérateur de particules, et de trois lignes de faisceaux. Un ou plusieurs détecteurs spécifiques, placés à proximité de la cible, permettent de recueillir les signaux émis (photons X, électrons, ions, rayons γ,...). En ce qui concerne les gemmes, c'est principalement la

méthode PIXE (Proton Induced X-ray Emission) qui est mise en œuvre. Les particules accélérées sont des protons et les rayons X émis par l'échantillon sont recueillis et analysés.
Les travaux réalisés par **[Calligaro, 1999]** ont montré qu'il est possible de déterminer l'origine géographique des rubis naturels, grâce à la mesure quantitative des éléments fer, chrome, vanadium, titane et gallium qu'ils contiennent. Si l'on détermine de façon quantitative les éléments chrome, vanadium, fer et cuivre, il est également possible de caractériser six districts miniers, sur les neufs choisis, dans la région de Myanmar en Birmanie **[Sanchez, 1997]**.
Des études similaires ont été réalisées avec des émeraudes naturelles et synthétiques **[Yu, 2000]**. A partir de la détermination de la concentration de 33 éléments chimiques, il a été possible de remonter à des critères permettant de différencier les émeraudes naturelles et synthétiques, ainsi que de déterminer l'origine géographique des émeraudes naturelles.

3.) Spectrométrie de masse appliquée à l'étude des gemmes

Deux techniques de spectrométrie de masse sont actuellement appliquées pour l'étude des gemmes, notamment aux émeraudes et aux saphirs : le SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) et la LA-ICP-MS (Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry). Les principaux avantages de ces techniques d'analyses élémentaires résident dans leur sensibilité accrue, notamment par rapport à l'EDXRF, ainsi que dans la possibilité d'analyser les éléments légers **[Guillong, 2001]**. En effet, par ces techniques de spectrométries de masse, il est possible de détecter le lithium **[Fritsch, 2003]**, alors que par EDXRF l'élément accessible le plus léger est le sodium **[Muhlmeister, 1998]**. Ces deux caractéristiques ont permis, par SIMS et LA-ICP-MS, de mettre récemment en évidence le nouveau traitement appliqué aux saphirs. En effet, il existe depuis peu, un traitement qui permet de modifier la couleur des saphirs verts, rouges violacés et roses claires. Ces pierres, difficilement commercialisables, deviennent après traitement jaune à orange. Les analyses effectuées par EDXRF ou microsonde électronique n'ont pas permis de mettre en évidence la cause de ce changement de couleur. Par contre, le SIMS et l'ICP-MS ont permis d'incriminer le béryllium comme chromophore responsable de ce changement de couleur. En effet, les analyses réalisées par SIMS ont permis de mettre en évidence des concentrations en béryllium inférieures à 6 ppm. Les analyses effectuées par LA-ICP-MS ont également permis la détection du béryllium, mais pour des concentrations supérieures, comprise entres 10 et 30

ppm **[Fritsch, 2003]**. De plus, les analyses de coupes ont montré que la teneur en béryllium est plus importante au bord qu'au centre de la pierre. Cette observation permet d'identifier ce nouveau traitement comme étant un processus de diffusion du béryllium.

Grâce à la mesure du rapport isotopique $^{18}O/^{16}O$ d'une émeraude, il est possible d'identifier les émeraudes naturelles et synthétiques, ainsi que la localisation géographique des échantillons naturels. Les variations de composition isotopique observées surviennent lors de réactions chimiques ou lors de changements de phases. Ce fractionnement isotopique obéit à des lois thermodynamiques d'équilibre isotopique qui dépendent essentiellement de la température **[Giuliani, 1998]**. Bien qu'il soit possible de distinguer les émeraudes naturelles et synthétiques notamment par spectrométrie infrarouge, l'émergence de cette technique réside dans le fait qu'il est possible grâce à elle de déterminer l'origine géographique de ces gemmes.

Dans un premier temps, une méthode d'extraction destructive a été utilisée pour mesurer ces rapports isotopiques. Une émeraude était placée sous vide dans un tube à réaction de nickel, puis oxydée à chaud dans un excès gazeux de BrF_5. La totalité de l'oxygène structural est alors libérée, puis transformée en dioxyde de carbone par passage sur un barreau de graphite chauffé à 750 °C. Après purification du gaz, la détermination isotopique est alors réalisée dans un spectromètre de masse dévolu à l'analyse des gaz. Cette extraction a permis de calibrer la microsonde ionique dérivée du SIMS, technique qui offre l'avantage de ne pas être trop destructive. Il a été possible de dresser la carte d'identité isotopique des émeraudes naturelles et synthétiques **[Giuliani, 1998]**.

La mesure du rapport isotopique de l'oxygène a également des applications en archéologie. En effet, cette méthodologie permet de définir l'origine géographique des émeraudes de trésors anciens, et de mettre en évidence le cheminement de ces émeraudes au cours des siècles **[Giuliani, 1999]**. Une étude préliminaire, visant à caractériser l'origine des saphirs naturels, a également été entreprise par LA-ICP-MS. Cette étude a permis de définir les paramètres expérimentaux et de dégager des critères de caractérisation. Ces critères sont basés sur la mise en évidence des éléments chimiques, qui sont répartis de manière homogène dans chaque gemme analysée. La mesure de la concentration de ces éléments doit permettre de définir la localisation de la mine d'extraction du saphir analysé **[Guillong, 2001]**.

4.) Conclusion

Les techniques qui ont été présentées sont celles qui sont actuellement le plus développées pour l'étude de pierres précieuses et pierres fines, que se soit à des fins gemmologiques ou archéologiques. D'autres travaux ont toutefois été réalisés dans ces domaines. Ces derniers ont été développés à titre expérimental, à l'aide d'autres techniques telles que la RMN (Nuclear Magnetic Resonance) **[Dereppe, 1995]**, l'INAA (Instrumental Neutron Activation Analysis) **[Acharya, 2000]** ou la SXRF (Synchrotron Radiation X-Ray Fluorescence) **[Vanko, 1993]**. Ces techniques, lourdes pour la plupart, ne sont cependant pas présentées en détail, car les applications gemmologiques qui en découlent peuvent également être obtenues à l'aide des méthodes précédentes.

L'un des principaux atouts de notre technique est sa sensibilité. En effet, la LA-FT-ICR-MS (Spectrométrie de Masse à Résonance Cyclotronique des Ions par Transformée de Fourrier couplée à l'Ablation Laser) permet de détecter des éléments présents en très faible concentration. Les méthodes qui utilisent la XRF (Fluorescence des Rayons X) ont des seuils de détection qui se situent typiquement entre 50 to 100 ppm **[Potts, 1993]**. Ceux-ci sont bien supérieurs à ceux obtenus par LA-FT-ICR-MS. Bien que les seuils de la détection de la LA-ICP-MS soient plus faibles que ceux atteint en XRF, ils restent cependant supérieurs à ceux atteint avec notre technique. A titre d'exemple, la concentration minimale de chrome détectable par LA-ICP-MS est de 14 ppm **[Guillong, 2001]**. Avec notre technique, si nous travaillons en mode résonant (c'est-à-dire à l'aide d'une longueur d'onde laser qui correspond à une transition électronique donnée pour un élément chimique), le seuil de détection du chrome est de 1 ppm **[Aubriet, 2002]**.

Comme les méthodes actuelles de caractérisation des quartz naturels et synthétiques ne permettent pas de se prononcer avec certitude sur la nature de toutes les améthystes et citrines analysées, l'extrême sensibilité de notre technique peut s'avérer efficace pour caractériser ce type de gemmes. C'est dans ce contexte que nous avons décidé d'utiliser l'ablation laser couplée à la spectrométrie de masse pour étudier différentes gemmes (quartz et opales) ainsi que d'autres espèces silicatées et aluminosilicatées telles que les verres et les zéolites.

III.) Zéolites et verres

Cette partie est dédiée à la présentation d'autres composés silicés ou aluminosilicates (leur étude est détaillée dans les chapitres V et VI).

A.) Zéolites [Cesbron, 1999]

1.) Introduction

Les zéolites sont des espèces minérales qui appartiennent aux tectosilicates. Ces alumino-silicates ont une structure tridimensionnelle. Celle-ci est composée de tétraèdres $[SiO_4]^{4-}$ et $[AlO_4]^{5-}$ qui sont liés par leurs sommets. Un certain nombre d'autres cations métalliques, monovalents (M^+) et bivalents (M^{2+}), peuvent être présents dans la structure des zéolites. Dans les zéolites naturelles, les ions M^+ sont des ions alcalins comme Li^+, Na^+, K^+ et Cs^+, alors que les ions M^{2+} sont des ions alcalino – terreux comme Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+} et Ba^{2+}. Il est également possible de rencontrer des cations trivalents comme La^{3+}, mais uniquement dans les zéolites synthétiques où les cations habituels en position tétraédrique peuvent être substitués par les ions Be^{2+}, P^{5+}, Ga^{4+} et Ge^{4+}.
Différentes formules peuvent décrire les zéolites. L'une d'entre elles, bien que compliquée, distingue les cations monovalents et divalents :

$$(Li, Na, K)_a(Mg, Ca, Sr, Ba)_d[Al_{(a+2d)}Si_{n-(a+2d)}O_{2n}].mH_2O \qquad (m \leq n)$$

La principale caractéristique de ces silicates hydratés est la présence de cavités dans la structure. Celles-ci, plus ou moins volumineuses, sont connectées entre elles par des canaux de diamètres variés. C'est dans ces cavités que se logent les molécules d'eau et les cations M^+ et M^{2+}. L'existence de ces canaux et cavités est à l'origine des propriétés physico – chimiques exploitées par l'industrie. Les dimensions de ces canaux et cavités dépendent de la structure de la zéolite considérée. La famille des zéolites regroupe actuellement une centaine d'espèces naturelles et environ mille variétés de synthèse. L'hydratation des zéolites est variable. Le volume occupé par les molécules d'eau dans la structure cristalline varie de 18 à 47 % suivant l'espèce naturelle considérée. Ce volume peut même atteindre 57 % dans une zéolite de synthèse. L'eau contenue dans la structure cristalline peut également en être expulsée par

chauffage. Ce phénomène étant réversible, la zéolite se ré - hydrate lorsque la température est rabaissée.

2.) Structure cristalline

Pour décrire de façon simple la structure des tectosilicates, il est nécessaire de la décomposer en «unités de construction» qui sont plus faciles à visualiser. Ces unités sont ensuite associées les unes aux autres. Dans le cas des zéolites, il existe trois types d'unités de construction.

a.) Unité de construction primaire

C'est l'unité la plus simple des trois. Elle est représentée par le tétraèdre $[TO_4]$ dont l'ion central est Si^{4+}, Al^{3+} ou exceptionnellement P^{5+}.

b.) Unité de construction secondaire

Ces unités secondaires sont principalement de deux types. Il s'agit soit d'anneaux simples composés de quatre, cinq, six, huit, dix ou douze tétraèdres, soit d'anneaux doubles composés de quatre, six ou huit tétraèdres (Fig. 11). Leur nomenclature est simple : par exemple, S6R et D8R signifient respectivement, single 6-ring et double 8-ring.

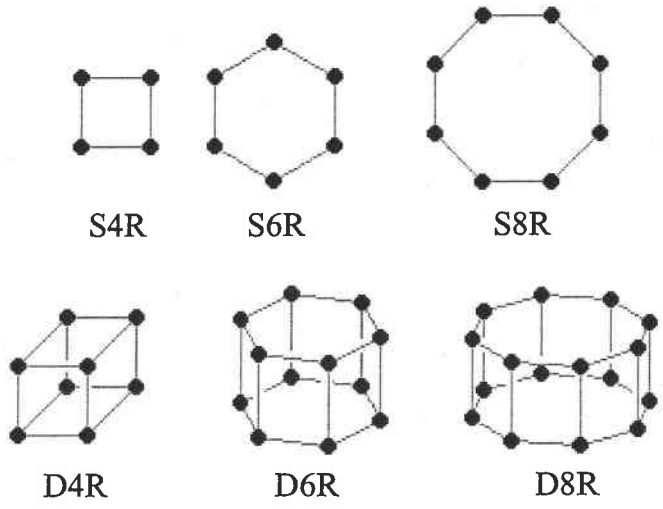


Figure 11 : Unités de construction secondaires.
Anneaux simples de quatre (S4R), six (S6R) et huit (S8R) tétraèdres.
Anneaux doubles de quatre (D4R), six (D6R) et huit (D8R) tétraèdres.

On peut également rencontrer : l'unité secondaire T_5O_{10} (complexe 4-1), qui est formée par la mise en commun, par deux cotés, de deux anneaux de quatre tétraèdres ; l'unité secondaire T_8O_{16} (complexe 5-1), qui comprend huit tétraèdres arrangés en quatre cycles déformés de cinq tétraèdres chacun ; et également l'unité $T_{10}O_{20}$ (complexe 4-4-1), qui est composée de dix tétraèdres formant quatre anneaux de cinq tétraèdres et deux anneaux de quatre tétraèdres.

c.) Unités de construction polyédriques

La charpente tridimensionnelle des zéolites peut également être décomposée en polyèdres de différentes tailles : les unités de construction polyédriques sont appelées cages. Il existe de nombreux types de cages. Deux d'entre elles sont décrites ci-dessous (Fig. 12).

La cage α ou cubo - octaèdre tronqué est composée de vingt six faces. Ce polyèdre possède quarante huit sommets, chacun étant au centre d'un tétraèdre [TO_4], formant des anneaux de quatre, six et huit tétraèdres qui délimitent une grande cavité centrale. Cette cage se rencontre dans des zéolites synthétiques ainsi que dans une variété de zéolite naturelle : la paulingite.

Quant à la cage β ou octaèdre tronqué, elle a la forme d'une unité octaédrique où les sommets sont tronqués. Elle possède quatorze faces et vingt quatre sommets. La cavité centrale est limitée extérieurement par des anneaux de quatre et six tétraèdres.

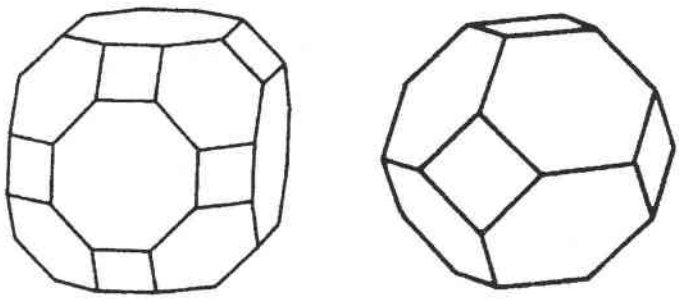


Figure 12 : Représentations schématiques des cages α et β.

3.) Classification des zéolites

Les zéolites peuvent être regroupées en sept groupes différents qui tiennent compte de la topologie de la charpente tridimensionnelle et des unités de construction.

Le groupe n°1 inclut de nombreuses zéolites. Leur structure est uniquement constituée à partir d'anneaux simples de quatre tétraèdres S4R. L'empilement de ce type d'anneaux, dont les tétraèdres peuvent pointer vers le haut ou vers le bas, peut également conduire à l'apparition d'autres cycles. On peut ainsi observer des cycles de six, huit et dix tétraèdres pour certaines zéolites. Notons que certaines cavités et canaux peuvent également être formés.

L'unité de construction commune à toutes les zéolites du groupe n°2 est l'anneau de six tétraèdres (S6R). Les différentes structures qui en découlent sont composées par l'association des cycles, tous parallèles entre eux, et reliés par des anneaux inclinés composés de quatre tétraèdres. L'empilement des cycles peut se faire de façon variée : ABABAB..., ABCABC..., AABAAB... ou AABAAC...

L'unité secondaire de construction de ce groupe n°3 est l'anneau double de quatre tétraèdres D4R. Pour le moment, aucune zéolite naturelle n'appartient à ce groupe. Par contre, la zéolite A, zéolite synthétique la plus importante du point de vue industriel, appartient à ce groupe. La zéolite A contient également des cavités α et β dans sa structure.

Les structures appartenant au groupe n°4 sont caractérisées par la présence de l'anneau double composé de six tétraèdres D6R. Les zéolites de synthèse X et Y appartiennent à ce groupe. Comme dans le cas du groupe 2, on peut établir des séquences d'empilement des anneaux doubles parallèles qui peuvent contenir de grandes cavités.

Les différentes structures qui appartiennent au groupe n°5 sont formées par des chaînes, parallèles à l'axe c, constituées d'unités T_5O_{10}. Ces chaînes sont reliées entre elles latéralement. Comme il existe différentes manières de relier les chaînes entre elles, il existe donc autant de charpentes différentes.

L'unité de construction commune à toutes les zéolites du groupe n°6 est le complexe T_8O_{16} qui comprend quatre anneaux de cinq tétraèdres. Ces tétraèdres forment alors des chaînes qui sont liées entre elles. Dans certains cas, l'arrangement des chaînes peut conduire à la formation d'anneaux composés de douze tétraèdres qui délimitent de larges canaux verticaux.

Le groupe n°7 comporte les zéolites lamellaires. L'unité de construction est $T_{10}O_{20}$. Ces unités s'associent et forment des feuillets.

4.) Croissance des zéolites naturelles

Les zéolites sont des minéraux qui se rencontrent dans des environnements géologiques assez variés. Ces environnements, de température relativement faible, sont cependant tous riches en

eau. Les zéolites naturelles cristallisent dans un domaine de température allant de quelques degrés (conditions régnant dans les sédiments de mers profondes) jusqu'à environ 250 °C (zone d'activité géothermique) et parfois plus. Différents paramètres sont mis en jeu lors de la formation des zéolites. Il s'agit de la composition, la granulométrie, la porosité, de l'âge et de la profondeur d'enfouissement roche hôte ; du pH, de la salinité et de la composition de l'eau interstitielle présente dans les pores de la roche ainsi que des proportions d'ions en solution. Les vitesses de cristallisation sont très variables, elles dépendent de la température. Elles sont lentes à basse température, comme dans les sédiments marins où des périodes de croissance de cent cinquante mille ans à plus d'un million d'années ont été estimées.

5.) Croissance des zéolites synthétiques

La synthèse de zéolite a été entreprise pour remédier à l'insuffisance des gisements naturels d'intérêt économique.

Leur synthèse est réalisée par cristallisation d'un gel aluminosilicaté en condition hydrothermale. Ce gel est produit, par combinaison d'une source d'alumine (aluminate de sodium, $Al(OH)_3$,...) et d'une source de silice, en solution aqueuse alcaline sous pH élevé. Cette méthode sert essentiellement à produire des zéolites à forte teneur en alumine, comme les zéolites de types X, Y et A (Fig. 13). Pour produire des zéolites riches en silice, on introduit, dans la solution aqueuse, des composés cationiques organiques (comme le tétraméthylammonium $[(CH_3)_4N^+]$) à la place des alcalins. Ce type de zéolite est plus stable du point de vue thermique que les précédentes.

Il est possible de modifier la structure cristalline d'une zéolite en modifiant le rapport Si/Al du gel aluminosilicaté. D'autres paramètres interviennent également pour déterminer la structure d'une zéolite, comme la température du milieu de croissance, la durée de synthèse et le pH de la solution de croissance.

Suivant le type de la zéolite, la synthèse est réalisée à des températures comprises entre 25 et 350 °C.

La durée de croissance est le paramètre le plus délicat à contrôler au cours de la synthèse. Comme les zéolites sont des phases métastables, elles peuvent donc changer de structure au cours du temps. Afin d'éviter ce phénomène, un abaissement rapide de la température du milieu de croissance est effectué, pour figer une structure souhaitée.

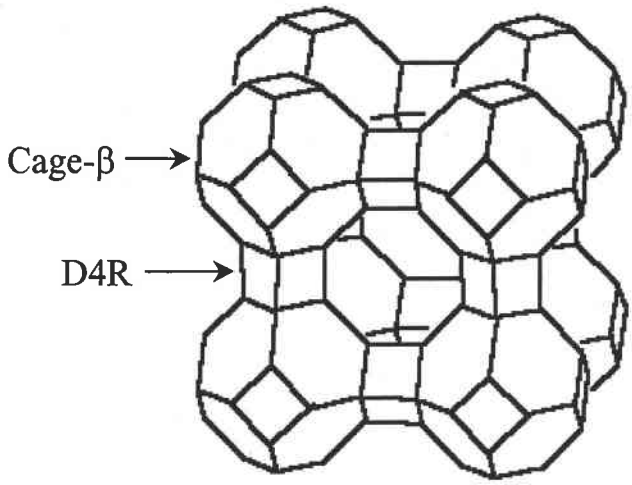


Figure 13 : Structure de la zéolite A.

L'augmentation du pH peut servir à raccourcir le temps de cristallisation. Cependant, une valeur trop élevée de pH conduit à une forte diminution du rendement. A des variations de la valeur du pH peuvent également correspondre des changements dans la forme extérieure des microcristaux, qui peuvent s'avérer défavorable pour certaines utilisations.

6.) Utilisation des zéolites naturelles

Les zéolites naturelles, synthétiques et artificielles, sont employées dans de nombreux domaines industriels. Ces espèces sont principalement utilisées comme tamis moléculaires, catalyseur et pour réaliser des échanges d'ions. Ces applications sont présentées ci-dessous.

a.) Echanges d'ions

Une zéolite qui contient un ion B dans sa structure, et qui est placée dans une solution plus ou moins concentrée en un ion A, est susceptible de capturer ce dernier et de relâcher A dans la solution. Cette réaction d'échange peut s'écrire de façon simplifiée :

$$nA^{m+}_{(sol)} + mB^{n+}_{(zéo)} \quad \Longleftrightarrow \quad nA^{m+}_{(zéo)} + mB^{n+}_{(sol)}$$

où m et n sont les valences des cations A et B. Cet échange dépend bien entendu d'un certain nombre de paramètres tels que les caractéristiques structurales de la zéolite, de la température

de la solution, de la nature de la solution (eau, solvant organique), de la concentration du cation dans la solution, et des rayons ioniques des cations A et B, respectivement entrant et sortant de la zéolite. Par exemple, l'ordre de sélectivité décroissante pour les ions monovalents dans la zéolite A synthétique est :

$$Ag^+ > Tl^+ > Na^+ > K^+ > NH_4^+ > Rb^+ > Li^+ > Cs^+$$

Ainsi, si une zéolite A, saturée au départ par des ions K^+, est plongée dans une solution contenant les ions Ag^+ et Li^+, elle acceptera dans sa structure les ions Ag^+ et non pas les ions Li^+.

Pour les ions divalents, l'ordre de sélectivité décroissante pour la zéolite synthétique A est :

$$Zn^{2+} > Sr^{2+} > Ba^{2+} > Ca^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+} > Cd^{2+} > Hg^{2+} > Mg^{2+}$$

Les applications qui découlent de ces processus d'échange d'ions sont nombreux. Des millions de tonnes de zéolites A, sous la forme sodique, sont synthétisés chaque année pour être utilisées en tant que détergent domestique. Cette zéolite permet d'éliminer des ions Ca^{2+} des eaux de lavage tout en ajustant le pH, de fixer des ions du fer et du manganèse susceptibles de tâcher le linge, ainsi que de fournir une surface sur laquelle vont se déposer les graisses, les matières colorantes et les sels peu solubles. De plus, ces cristaux de zéolites, qui ont une taille comprise entre 4 et 6 µm, traversent aisément les tissus et sont facilement éliminés au rinçage.

D'autre part, les zéolites, qui présentent un coût inférieur à celui des résines échangeuses d'ions, peuvent être plus intéressantes si des cations provoquant des interférences sont présents. On les emploie particulièrement pour éliminer les ions NH_4^+ et les métaux lourds des eaux usées, ainsi que certains isotopes radioactifs des effluents de centrales nucléaires.

b.) Tamis moléculaires

Les cavités et canaux des zéolites sont occupés par des ions ainsi que par des molécules d'eau. Cette eau peut être éliminée de la structure de la zéolite par chauffage modéré. Cependant, ce chauffage ne doit pas dénaturer la zéolite. Une zéolite déshydratée est dite activée. Par contre si la température diminue, l'eau peut à nouveau entrer dans la zéolite. Une

zéolite activée, placée dans un milieu humide, y jouera donc le rôle d'agent desséchant. Une zéolite activée peut également absorber des gaz et des liquides. C'est la taille des canaux d'entrée de la zéolite qui détermine les molécules qui peuvent être absorbées. La taille de ces canaux dépend de la charpente tridimensionnelle ainsi que de la nature et du nombre de cations présents dans ces canaux. Les zéolites fonctionnent donc comme de véritables filtres, d'où le nom de tamis moléculaire.

Le diamètre des canaux d'une zéolite activée peut, par ailleurs, être dilaté par chauffage afin de permettre l'entrée de molécules plus grosses que celles qui pourraient pénétrer si la zéolite était seulement activée. En effet, la structure d'une zéolite activée est stable jusqu'à des températures atteignant plusieurs centaines de degrés. Certaines zéolites peuvent ainsi être chauffées, sans être détruites, jusqu'à 965 °C, alors que d'autres sont dénaturées dès 250 °C. Les molécules qui sont absorbées peuvent ensuite être éliminées de la structure par élévation de température, abaissement de pression, déplacement à l'aide d'autres molécules ou par combinaison de ces processus.

Les tamis moléculaires ont de nombreuses applications. Il est possible de faire pénétrer des vapeurs de mercure dans une zéolite à haute température. Les vapeurs sont alors piégées par abaissement de la température qui provoque un rétrécissement des canaux. Il est également possible d'éliminer l'eau de nombreux composés comme le gaz naturel, le méthane, le benzène ou le kérosène.

c.) Catalyseurs

La présence de nombreux vides dans la structure des zéolites leur confère des grandes surfaces spécifiques qui présentent localement des charges électriques élevées. Ceci donne aux zéolites des propriétés catalytiques. Les zéolites peuvent également être utilisées comme support de catalyseur, si l'on introduit dans leurs structures un métal catalytiquement actif (Pt, Pd, Ni). Ce métal pénètre dans la zéolite sous forme ionique, puis il est réduit pour obtenir la forme métallique. Il est également possible de remplacer les ions monovalents et bivalents par des ions du groupe des terres rares, essentiellement La^{3+}. D'autres éléments, comme le chrome, le cuivre, l'argent ou le tellure, peuvent également être introduits sous forme ionique. Les réactions catalytiques qui découlent de l'insertion de ces différents ions, n'affectent que les molécules qui sont susceptibles de pénétrer dans les canaux. La fonction de tamis moléculaire est par conséquent utilisée parallèlement à la fonction catalytique. Les fonctions

catalytiques peuvent être expliquées par l'intermédiaire du champ électrique interne de la zéolite. Celui-ci réarrange les liaisons atomiques du réactant. Ce champ peut être modifié grâce aux ions substitués et aussi grâce aux défauts dans la structure provoqués par des ions O^{2-} manquants. Il existe trois principaux types de zéolites catalytiques. Les zéolites - TR (Terres Rares) qui sont obtenues par échange d'ions. Les plus utilisées sont les zéolites – La. Le second type est composé des zéolites – H. Elles sont obtenues par hydrolyses ménagées. Le but est de provoquer dans la structure de ces zéolites la formation de groupements hydroxylés susceptibles de fournir des protons lors des réactions de catalyse. Le dernier type englobe les zéolites – Pt. Le platine est introduit dans la zéolite par échange d'ions. Le platine est ensuite déposé dans les pores par réduction dans un courant d'hydrogène.
La grande utilisation des catalyseurs consomme une partie importante des zéolites commerciales. L'industrie des hydrocarbures utilise ces catalyseurs pour de nombreuses applications. Par exemple, l'hydrogénation des hydrocarbures aromatiques ou le craquage des hydrocarbures qui transforment, sous l'action de la chaleur et de la pression, un hydrocarbure lourd en un hydrocarbure léger.

d.) Autres utilisations

Les zéolites peuvent également être utilisées pour la fabrication de céramiques de faible densité et de filtres de cigarettes. De plus, elles peuvent servir comme support de pesticide et comme additif dans l'alimentation animal, où elles contribuent à la réduction des populations bactériennes et à la diminution des odeurs dans les déjections animales. On les rencontre aussi dans les emballages ou le double vitrage comme agent desséchant.

B.) Verres [Zarzycki, 1982]

1.) Introduction

La fabrication d'un verre nécessite un ensemble de matière première constitué en majeure partie de roches naturelles (sable, calcaire) et, en quantité moindre, de produits chimiques industriels (carbonate de sodium). Ce mélange vitrifiable est alors porté à fusion. Les verres sont essentiellement des solides non cristallins obtenus par figeage de liquides surfondus. Le refroidissement d'une phase liquide n'est cependant, pas le seul moyen pour obtenir un verre.

La condensation d'une phase vapeur sur une paroi, portée à une température suffisamment basse pour réduire la mobilité des atomes déposés, peut conduire à la formation d'une structure désordonnée. En général, la structure vitreuse est sous la forme d'une couche mince.
Il est également possible d'obtenir une structure désordonnée en réduisant l'ordre cristallin par un processus d'amorphisation sous l'action de radiations (collisions avec des particules α ou des neutrons rapides) ou d'actions mécaniques (effet de cisaillement au cours de broyage).
Parmi ces trois techniques de vitrification, seule la formation d'un verre à partir d'une phase liquide, composée d'oxydes, sera présentée en détail. En effet, c'est par cette technique, que les verres que nous avons étudiés, ont été synthétisés.

2.) Formation des verres par figeage d'une phase liquide surfondue

a.) Composition

La majorité des verres fabriqués industriellement sont des verres d'oxyde. L'aptitude à la vitrification désigne la tendance que possède une solution liquide à vitrifier au cours du refroidissement. Elle est fonction de la proportion des oxydes formateurs et modificateurs dans la composition.
L'oxyde formateur est l'oxyde qui est le plus abondamment présent. C'est lui qui forme le «réseau» du verre. L'oxyde formateur par excellence est la silice (SiO_2). Elle est abondante en milieu naturel, notamment sous la forme de sable. Le sable utilisé titre à plus de 99 % en silice. L'anhydride borique (B_2O_3) et l'alumine (Al_2O_3) sont souvent associés à la silice pour améliorer les propriétés physico-chimiques des verres (par exemple pour la fabrication du pyrex qui est utilisé pour des applications qui sont réalisées à températures élevées). La vitrification n'est généralement possible que dans certaines limites de composition. Par exemple, dans le système SiO_2-Na_2O, la synthèse de verres n'est possible que pour des pourcentages molaires de Na_2O compris entre 0 et 47 %. En plus de la silice, les oxydes GeO_2, B_2O_3, P_2O_5, As_2O_3 et Sb_2O_3 peuvent également former des verres. Ils peuvent être seuls ou associés avec d'autres oxydes (formateurs ou non).
Les oxydes modificateurs sont ajoutés en faible quantité pour modifier les conditions d'élaboration ou pour modifier les propriétés du verre. Na_2O et K_2O sont les fondants nécessaires pour abaisser de plusieurs centaines de degrés la température d'élaboration et de vitrification de la silice. Ils sont introduits sous forme de carbonates, de sulfates ou de nitrates

dans le mélange initial. De plus, la part de Na_2O qui est issue de la décomposition de sulfate de sodium se décompose thermiquement et facilite ainsi l'affinage. Le nitrate de sodium est, quant à lui, ajouté pour ces propriétés oxydantes. L'oxyde de potassium, plus cher, est utilisé pour la fabrication de verres au plomb (cristal) et pour certains verres colorés.

b.) Elaboration

Le cycle, au cours duquel le mélange vitrifiable est transformé en verre fondu, comprend deux étapes : la fusion et l'affinage / homogénéisation.

Suivant la nature de la composition de départ, la température de fusion est élevée jusqu'à environ 1400 °C. Pendant la montée en température, la composition enfournée subit diverses modifications : déshydratation ; dissociation des carbonates et sulfates avec dégagement de CO_2, SO_2, SO_3 ; frittage général de la masse ; fusion de certains composants et dissolution des composants les plus réfractaires à des températures inférieures à leur point de fusion propre.

Une fois fondu, le verre ne possède pas une composition homogène, et de plus, il contient de nombreuses bulles de gaz issues de la dissociation des composants ou de l'atmosphère du four. Pour éliminer ces inclusions qui se trouvent piégées dans un milieu à forte viscosité, on procède à l'affinage. Cette opération consiste à élever la température du four, entre 1450 et 1550 °C, pour diminuer la viscosité du fluide. La vitesse ascensionnelle des bulles est ainsi augmentée. Outre l'élimination des gaz, l'augmentation de la vitesse ascensionnelle des bulles permet également l'homogénéisation de l'échantillon. Une agitation mécanique et une insufflation d'air ou de vapeur d'eau peuvent aussi contribuer à l'affinage et à l'homogénéisation du verre en formation. Il est également possible d'ajouter des agents affinants comme Na_2SO_4. Cet affinage chimique consiste à libérer, en fin de processus, des quantités importantes de gaz qui se greffent sur les fines bulles déjà formées. La taille des bulles de gaz augmente. Elles sont alors plus rapidement entraînées.
Pour des températures supérieures à 1200 °C, le sulfate de sodium (Na_2SO_4) se décompose en oxyde de sodium (NaO) et en molécules gazeuses de dioxyde de soufre (SO_2).

c.) Description de la vitrification

La grande majorité des éléments et des composés minéraux forment, en fondant, des liquides dont la viscosité est peu élevée (quelques centipoises). Lors du refroidissement, de tels liquides cristallisent rapidement au passage du point de fusion, et ceci même si la vitesse de refroidissement est élevée.

Il existe des substances qui, en fondant, donnent des liquides doués de viscosités élevées (10^5 à 10^7 poises). Si un tel liquide est maintenu légèrement en dessous de son point de fusion, il a tendance à cristalliser lentement (la phase cristalline étant plus stable thermodynamiquement que le liquide surfondu). Cependant, si l'on refroidit progressivement la phase liquide à partir d'une température supérieure à celle du point de fusion, la cristallisation est susceptible de se produire. C'est la vitesse de refroidissement qui détermine si la cristallisation a lieu. Pour une vitesse de refroidissement lente, le liquide peut cristalliser de façon partielle. Par contre, si le refroidissement est rapide, la cristallisation n'a pas lieu. La viscosité croissante du liquide en cours de refroidissement solidifie alors la masse. Lorsqu'un liquide se fige ainsi, sans cristalliser, on dit qu'il forme un verre.

d.) Exemples de substances vitrifiables

En plus des verres d'oxydes, d'autres substances sont également vitrifiables.

Quelques éléments chimiques élémentaires peuvent vitrifier isolément. Il s'agit du phosphore, du soufre et du sélénium.

Les chalcogénures peuvent former des verres dans les systèmes binaires As-S, As-Se, P-Se ou Ge-Se. Des verres plus complexes peuvent également être formés si l'on associe des sulfures et séléniures relatifs aux éléments Si, Ge, Ga, In, Sn, Te, Bi, Pb, Sb, Tl, etc.

Les seuls halogénures qui forment des verres isolément sont BeF_2 et $ZnCl_2$.

Certains polymères organiques, comme le polyéthylène, le chlorure de polyvinyle ou le polystyrène conduisent également à la formation de verres organiques.

Citons également pour achever cette liste, le cas de certains alliages métalliques qui ont été vitrifiés. Les verres métalliques peuvent être rangés dans deux familles principales. Les verres résultant d'alliages métal - métalloïde (Pd-Si, Fe-B, Fe-Ni-P-B) et ceux résultant d'alliages métal - métal (Ni-Nb, Cu-Zn).

e.) Quelques applications des verres d'oxyde

Les verres, en particulier les verres d'oxydes, sont employés dans de nombreux domaines. Le tableau 1 ci-dessous présente certaines applications réalisées avec les verres d'oxydes. Ce tableau donne également la composition en pourcentages pondéraux des oxydes constituants ces verres.

Verre	SiO_2	B_2O_3	Al_2O_3	P_2O_5	Na_2O	K_2O	CaO	BaO	MgO	PbO	ZnO	Fe_2O_3
Plat à glace et à vitre	72,5		1,5		13	0,3	9,3		3			0,1
A bouteille	73		1		15		10					0,05
Pour ampoule électrique	73		1		16	0,6	5,2		3,6			
Pour ampoule à sodium		36	27					27	10			
«Cristal»	55,5					11				33		
D'optique	28				1	1				70		
Pyrex	80,6	12,6	2,2		4,2		0,1		0,05			0,05
Résistant à HF			18	72							10	
Protection contre radiation	29							9		62		

Tableau 1 : Composition (en pourcentages pondéraux) de quelques verres d'oxydes

C.) Caractérisation physico chimique des verres et des zéolites

Les principales techniques d'analyse des verres et zéolites sont présentées ci dessous. Notons que l'ensemble des méthodes présentées sert également à caractériser d'autres espèces de silicates et d'aluminosilicates telles que les gemmes.

La méthode XRD (X-Ray Diffraction) permet de déterminer la structure des zéolites et donne accès aux paramètres de réseau et aux distances interréticulaires **[Di, 2003]**. Les variations de ces deux paramètres permettent de mettre en évidence des effets, qui résultent de

l'incorporation de cations métalliques dans les différents sites structuraux (ions Ti^{4+} en site tétraédrique, par exemple) de la zéolite **[Luo, 2002]**. De plus, cette méthode est employée pour identifier les différentes phases qui ont éventuellement été synthétisées et pour quantifier leur cristallinité, tant au niveau des zéolites **[Yoo, 2003]**, que des verres **[Schrooten, 2003 ; Tang, 2003]**. Cependant, dans le cas des verres, il s'agit de détecter des phases microcristallines.

Les différentes spectroscopies de fluorescence des rayons X contribuent, quant à elles, à déterminer la composition chimique élémentaire des diverses silices et aluminosilicates **[Zarzycki, 1982]**.

La technique SAXS (Small Angle X-Ray Scattering) est une autre méthode qui utilise les rayons X pour sonder la matière. Cette méthode, basée sur la diffusion des rayons X, permet de mesurer la taille des particules. Elle est mise notamment à profit pour mesurer la taille de nanoparticules de monoxyde de zinc emprisonnées dans les cages et cavités de zéolites **[Meneau, 2003]**.

La technique LLS (Laser Light Scattering) fournit également des informations sur la distribution en taille des particules contenues dans une zéolite **[Ramos, 1998]**.

La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier permet de caractériser les unités de constructions présentes dans les verres **[Schrooten, 2003]** et dans les zéolites **[Di, 2003]**. D'autre part, la spectrométrie infrarouge permet également de déterminer les sites occupés par les cations métalliques dans la structure des zéolites **[Luo, 2002]**. Cette technique peut aussi servir à déterminer les nombres de coordinences de certains éléments, comme celui du silicium, dans la silice vitreuse **[Zarzycki, 1982]** ou à mettre en évidence la présence d'eau dans les verres **[Zarzycki, 1982]**.

Récemment, la spectrométrie Raman a été utilisée pour caractériser la structure des zéolites. Les vibrations observées permettent de déterminer la nature des unités de construction contenues dans une zéolite. La longueur d'onde excitatrice, choisie pour mener ces expériences, se situe dans l'ultraviolet (244 nm). L'utilisation d'une courte longueur d'onde est nécessaire, car elle permet de diminuer le bruit de fond qui est trop important dans le cas d'une analyse Raman conventionnelle **[Yu, 2001]**. La géométrie des petites unités structurales dans les verres (BO_3 et BO_2O^-, par exemple) peut également être déterminée par spectroscopie Raman **[Yano T., 2003]**.

La spectroscopie DR-UV-Vis (Diffuse Reflectance Ultraviolet - Visible) **[Luo, 2002]** et la spectrométrie RMN (Nuclear Magnetic Resonance) des atomes ^{27}Al et ^{29}Si **[Yoo, 2003]**

permettent, parallèlement à la spectrométrie infrarouge, de caractériser les sites de coordination occupés par les cations métalliques dans les zéolites.

La spectrométrie RMN permet de plus de déterminer les unités de constructions (tétraédriques ou trigonales) des verres **[Schrooten, 2003]**.

L'aire spécifique et le volume des pores des diverses silices et aluminosilicates sont obtenus par la mesure de l'adsorption isotherme de gaz. Dans le cas des zéolites, le gaz généralement utilisé est l'azote (T = 77 K). La surface spécifique est ensuite estimée par la méthode BET (Brunauer Emmett Teller) **[Yoo, 2003]**.

Les analyses thermogravimétriques (ATG) servent également à caractériser les silices. Pour ce type d'échantillon, la perte en masse observée est souvent attribuée à la perte de molécule d'eau **[Heley, 1995]**.

Les microscopies électroniques contribuent également à la caractérisation des silices et en particulier des zéolites. En effet, le MET (Microscopie Electronique à Transmission) permet d'accéder à des informations structurales, alors que le MEB (Microscopie Electronique à Balayage) fournit des informations morphologiques (forme et tailles des cristaux) **[Yamamoto, 2002]**.

La technique ICP-AES (Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometer) permet de déterminer le rapport Si/Al des zéolites, ainsi que la composition et la quantification de l'ensemble des éléments métalliques présents.

La spectrométrie de masse contribue également à l'étude des différentes silices, aluminosilicates et zéolites. En effet, des études réalisées dans notre laboratoire par LA-FTICRMS (Laser Ablation – Fourier Transform Ion Cyclotronic Resonance – Mass Spectrometry) ont permis de déterminer la concentration des groupements hydroxyles à la surface de gels de silices, ainsi que la surface spécifique des billes qui composent le gel **[Lafargue, 1996 ; Lafargue, 1998]**. L'étude des zéolites a également été réalisée par LA-FTICRMS (Laser Ablation – Fourier Transform Ion Cyclotronic Resonance – Mass Spectrometry) **[Jeong, 1995]**, ainsi que par LA-TOF-MS (Laser Ablation – Time Of Flight – Mass Spectrometry) **[Xu C., 1998]** et SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) **[Groenewold, 2001]**. Ces travaux ont principalement porté sur l'étude des agrégats négatifs générés au cours de l'ablation laser de ces composés.

IV.) Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les différentes propriétés cristallographiques et physico-chimiques, ainsi que les modes de synthèse des gemmes, zéolites et verres que nous étudierons dans les chapitres suivants.

Les méthodes de caractérisation physico – chimiques couramment utilisées pour les caractériser ont également été présentées. On peut constater que la majorité des techniques qui servent à identifier les gemmes naturelles, synthétiques et traitées, servent également à caractériser les verres et les zéolites.

En effet, la spectrométrie de fluorescence X, les spectrométries Raman et infrarouge, la fluorescence UV – Visible, les microscopies électroniques MEB et MET, ainsi que différentes techniques de spectrométrie de masse (ICPMS et SIMS), sont indifféremment employées pour caractériser les différents types de silicates et d'aluminosilicates considérés.

On constate néanmoins que la caractérisation d'améthystes et de citrines est actuellement réalisée par spectrométrie infrarouge et par EDXRF. Cependant, les critères de différenciation proposés ne sont pas caractéristiques de l'intégralité des quartz naturels et synthétiques. En effet, bien que la présence du pic d'absorption infrarouge situé à 3543 cm^{-1} caractérise une améthyste synthétique, son absence ne permet cependant pas, de conclure quant à l'origine naturelle ou synthétique de la gemme.

Les opales naturelles et artificielles disposent de compositions chimiques suffisamment différentes pour pouvoir être identifiées sans équivoque. Bien que la détermination de l'origine géographique des opales mexicaines et australiennes puisse être réalisée par spectrométrie Raman, aucune technique d'analyse élémentaire n'a, à notre connaissance, été employée pour caractériser l'origine géographique des opales. L'avantage d'une telle technique réside dans l'analyse de traces. Celles-ci pourraient, par exemple, permettre de distinguer la province d'origine des opales australiennes.

Les techniques de spectrométrie de masse appliquées dernièrement à l'étude des émeraudes et des saphirs (SIMS et LA-ICP-MS), ont montré une sensibilité accrue par rapport à l'EDXRF qui est la technique généralement employée pour réaliser des analyses élémentaires en gemmologie.

La spectrométrie de masse couplée à l'ablation laser permet de mettre en évidence une vaste gamme d'éléments (à partir du lithium) dont les concentrations sont de l'ordre du ppm.

Outre l'accession à des informations élémentaires, cette technique permet également d'acquérir des informations pseudo moléculaires, grâce notamment à la génération d'agrégats ionisés.

Les différents travaux, déjà effectués dans ce domaine **[Jeong, 1995 ; Lafargue, 1996 ; Lafargue, 1998]**, ont également montré que la spectrométrie de masse et en particulier la FTICRMS couplée à l'ablation laser étaient particulièrement performante pour étudier les silicates et les aluminosilicates. En effet, grâce à cette technique, il est possible de détecter des éléments chimiques à l'état de trace **[Aubriet, 2002]**, de déterminer la surface spécifique de sphères de silice ainsi que de quantifier la concentration de groupement hydroxyle à la surface de silices diverses **[Lafargue, 1996 ; Lafargue, 1998]**. Cette technique permet également de mettre en évidence le dégrée d'oxydation d'éléments chimiques **[Aubriet, 2001]**. De plus, les résultats préliminaires obtenus, en DEA, lors de l'analyse d'améthystes naturelles et synthétiques étaient encourageants.

C'est dans ce contexte que nous avons décidé d'appliquer la FTICRMS (Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry) à l'étude du cristal de roche, des améthystes, citrines, opales, zéolites et verres.

Dans le chapitre suivant, nous préciserons la géométrie, la configuration et les principales caractéristiques de la microsonde laser utilisée au cours de cette étude. Nous rappellerons également les principes généraux de l'ablation laser appliqués à l'étude de composés inorganiques.

Bibliographie

Acharya R.N., Mondal R.K., Burte P.P., Nair A.G.C ., Applied Radiation and Isotopes, 53, 981-986, **2000**.

Aponick A., Marchozzi E., Johnston C., Wigal C.T., Journal of Chemical Education, 4, 465-466, **1998**.

Aubriet F., Maunit B., Muller J.F., International J. of Mass Spectrometry, 209, 5-21, **2001**.

Aubriet F.; Vernex-Loset L.; Maunit B.; Krier G.; Muller J.F. Int. J. Mass Spectrom., 219, 717-727, **2002**.

Balitsky V.S., Journal of Crystal Growth, 41, 100-102, **1977**.

Balitsky V.S., Lu T., Rossman G.R., Makhina I.B., Mar'in A.A., Shigley J.E., Elen S., Dorogovin B.A., Gems&Gemology, 2, 122-134, **1999**.

Balitsky V.S., Makhina I.B., Mar'in A.A., Shigley J.E., Rossman G.R., Lu T., J. of Crystal Growth, 212, 255-260, **2000**.

Blanford C.F., Yan H., Schroden R.C., Al-Daous M., Stein A., Adv. Mater., 6, 401-407, **2001**.

Brice J.C., « Cristal growth processes », Blackie & Son limited, **1986**.

Bureli F., Santoni F., Analusis Magazine, 1, 12-15, **1995**.

Calligaro T., Mossmann A., Poirot J.P., Querré G., Nuclear Instruments and Methodes in Physics Research B, 136-138, 846-850, **1998**.

Calligaro T., Poirot J.P., Querré G., Nuclear Instruments and Methodes in Physics Research B, 150, 628-634, **1999**.

Caseiro J., Gauthier J.P., Analusis Magazine, 1, 18-25, **1995**.

Cesbron F., Lebrun P., Le Cléac'h J.M., Deville J., Minéraux et Fossiles, Hors série n°9, juin **1999**.

Cesbron F., Lebrun P., Le Cléac'h J.M., Deville J., Quartz et autres minéraux de la silice, Minéraux&Fossiles, hors série n°11, juin **2000**.

Cortezao S.U., Blak A.R., Radiat. Eff. Defects Solids, 1, 289-294, **2001**.

Crowningshield R., Hurlburt C., Fryer C.W., Gems&Gemmology, 130-139, Fall **1986**.

Dao N.Q., Delaigue L., Analusis, 1, 34-38, **2000**.

Dele M.L., Dhamilincourt P., Poirot J.P., Dereppe J.M., Moreaux C., Journal of Raman Spectroscopy, 28, 673-676, **1997.**

Dele-Dubois M.L., Poirot J.P., Schubnel H.J., Revue de Gemmologie, 88, 15-17, **1986.**

Dereppe J.M., Moreaux C., Analusis Magazine, 1, 28-30, **1995.**

Di Y., Yu Y., Sun Y., Yang X., Lin S., Zhang M., Li S., Xiao F.S., Microporous and Mesoporous Materials, Article in Press, **2003.**

Elen S., Fristch E., vol35, n°1, Gems&Gemology, 30-41, Spring **1999.**

Epstein D.S., Gems&Gemology, 214-228, Winter **1988.**

Fritsch E., Rossman G.R., Gems&Gemology, 1, 64-75, **1990.**

Fritsch E., Analusis Magazine, 1, 37-38, **1995.**

Fritsch E., Carrere P., Moses T., Revue de gemmologie, 136, 14-18, **1999 a.**

Fritsch E., Rondeau B., Ostroumov M., Revue de gemmologie AFG, n°138/139, 34-40, **1999 b.**

Fritsch E., Mc Clure S.F., Ostroumov M., Andres Y., Moses T., Koivula J.I., Kammerling R.C., Gems & Gemology, 1, 4-16, **1999 c.**

Fritsch E., Rossman G.R., Revue de Gemmologie, 143, 26-37,**2001.**

Fritsch E., Chalain J.P., Hänni H.& al, Revue de Gemmologie AFG, 147, 11-23, **2003.**

Fritsch E., Moon M., Wu T.S.T., Liu Y., Park J.K., L'émeraude, connaissances actuelles et prospectives, Edité par l'AFG, 131-138, **1998.**

Furong C., Prog. Crystal Growth and Charact, 30, 283-294, **1994.**

Gauthier J.P., J. Microsc. Spectrosc. Electron., 11, 37-52, **1986.**

Giuliani G., France-Lanord C., Coget P., ..., L'émeraude. Connaissances actuelles et prospectives, Hors Série de l'AFG, 55-70, **1998.**

Giuliani G., Chaussidon M., France-Lanord C., Rollion C., Mangin D., Coget P., Analusis, 3, 203-206, **1999.**

Guillong M., Günther D., Spectrochimica Acta Part B 56, 1219-1231, **2001.**

Gubelin E.J., Koivula J.I., Photoatlas of inclusions in gemstones, p 298, ABC Edition.

Hantehzadeh M.R., Han C.S., Halliburton L.E., J. Phys. Chem. Solids, 5, 425-429, **1990.**

Heley J.R., Jackson D., James P.F., J. Non Crystalline Solids, 186, 30-36, **1995.**

Groenewold G.S., Kessinger G.F., Scott J.R., Gianotto A.K., Appelhans A.D., Delmore E.J., Anal. Chem., 73, 226-232, **2001**.

Jeong S., Fischer K.J., Howe R.F., Willett G.D., Microporous Materials, 4, 4671-473, **1995**.

Johnson N.P., McComb D.W., Richel A., Treble B.M., De La Rue R.M., Synthetic Metals, 116, 469-473, **2001**.

Koivula J.I., Fryer C., Keller P.C., Gems&Gemmology, 87-96, Summer **1983**.

Koivula J.I., Fritsch E., Gems&Gemmology, 159-164, Fall **1989 b**.

Lafargue P.E., Gaumet J.J., Muller J.F., Labrosse A., J. Mass Spectrom., 31, 623-632, **1996**.

Lafargue P.E., Gaumet J.J., Muller J.F., Chem. Phys. Lett., 288, 494-498, **1998**.

Lasnier B., Analusis Magazine, 1, 16-18, **1995**.

Lehmann G., Moore W.J., The journal of chemical physics, 5, **1966**.

Luo Y., Lu G.Z., Guo Y.L., Wang Y.S., Catalysis Communications, 3, 129-134, **2002**.

Mc Laren A.C., Pitkethly D.R., Phys Chem Minerals, 8, 128-135, **1982**.

Meneau F., Sankar G., Morgante N., Cristol S., Catlow C.R.A, Thomas J.M., Greaves G.N., Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 199, 499-503, **2003**.

Meseguer F., Blanco A., Miguez B., Garcia-Santamaria F., Ibisate M., Lopez C., Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects, 202, 281-290, **2002**.

Mondragon M.A., Chen C.Y., Halliburton L.E., J. Appl. Phys., 63, 4937, **1988**.

Muhlmeister S., Fritsch E., Shigley J.E., Devouard B., Laurs B.M., Gems&Gemology, 2, 80-101, **1998**.

Nassau K., Lapidary Journal, Part I, 718-726, **1980**.

Ni P., Dong P., Cheng B., Li X., Zhang D., Adv. Mater., 6, 437-441, **2001**.

Notari F., Grobon C., Revue de Gemmologie, 147, 24-29, **2003**.

Ostroumov M., Lasnier B., Lefrant S., Analusis Magazine, 1, 39-44, **1995**.

Ostrooumov M., Fritsch E., Lasnier B., Lefrant S., Eur. J. Mineral., 11, 899-908, **1999**.

Ponahlo J., Analusis Magazine, 1, 30-33,**1995**.

Potts P.J., Analysis of geological materials, Riddle, C. Ed., **1993**.

Querré G., Bouquillon A., Analusis Magazine, 1, 25-28, **1995**.

Ramos M.A., Gil M.H., Schacht G., Mondelaers W., Figueiredo M.M., Power Technology, 99, 79-85, **1998**.

Rogach O.E., Kornowski A., Kapitonov A.M., Gaponenko N.V., Gaponenko S.V., Eychmuller A., Rogach A.L., Materials Science and Engineering, B64, 64-67, **1999**.

Rossman G.R., Reviews in Mineralogy, 433-467, **1994**.

Sanchez J.L., Osipowicz T., Tang S.M., Tay T.S., Win T.T., Nuclear Instruments and Methodes in Physics Research B, 130, 682-686, **1997**.

Schrooten J., Meyer B., Martin S.W., J. of Non Crystalline Solids, 318, 27-36, **2003**.

Shigley J.E., Kampf A.R., Gems&Gemology, 64-77, Summer **1984**.

Smallwood A.G., Thomas P.S., Ray A.S., Spectrochimica Acta Part A, 53, 2341-2345, **1997**.

Stober W., Fink A., Bohn E., J. of Colloid & Interface Science, 26, 62-69, **1968**.

Tan XP., Löffler J.F., Johnson W.L., Wu Y., J. of Non Crystalline Solids, 317, 118-122, **2003**.

Vanko D.A., Sutton S.R., Rivers M.L., Bodnar R.J., Chemical Geology, 109, 125-134, **1993**.

Vasconcelos P.M., Wenk H.R., Rossman G.R., Gems&Gemmology, 4-23, Spring **1994**.

www.chez.com - www.chez.com/pgosse/gem/crist.htm

www.minéraux.free.fr - http: //mineraux.free.fr/index3.html

www.minerals.gps.caltech.edu - http: //minerals.gps.caltech.edu

www.rockhoundiger.com - http: rockhoundiger.com/quartz/geology.html

Xu C., Long Y., Zhang R., Zaho L., Qian S., Li Y., Appl. Phys. A, 66, 99-102, **1998**.

Yamamoto K., Plévert J., Uneme M., Tatsumi T., Microporous and Mesoporous Materials, 55, 81-91, **2002**.

Yano T., Kunimime N., Shibata S., Yamane M., J. of Non Crystalline Solids, 321, 137-146, **2003**.

Yoo K., Kashfi R., Gopal S., Smirniotis P.G., Gangoda M., Bose R.N., Microporous and Mesoporous Materials, 60, 57-68, **2003**.

Yu K.N., Tang S.M., Tay T.S., X-Ray Spectrom., 29, 267-278, **2000**.

Yu Y., Xiong G., Li C., F.S. Xiao, Microporous and Mesoporous Materials, 46, 23-34, **2001**.

Zarzycki J., Les Verres et l'Etat Vitreux, Masson, **1982**.

Zecchini P., Smaali M., Revue de gemmologie AFG, n°138/139, 74-83, **1999**.

Zecchini P., Maitrallet P., Revue de gemmologie AFG, 81-96, **1998**.

Chapitre 2 : Instrumentation, ablation laser et étude des mécanismes de formation des agrégats ionisés.

I.) Introduction

Ce second chapitre est consacré à la description de la technique d'analyse mise en œuvre. Outre le spectromètre de masse employé, nous présenterons également les processus qui ont trait à la formation des ions, ainsi que les paramètres qui influencent leur formation. Ce chapitre sera divisé en trois parties.

La première partie décrira la microsonde laser que nous avons utilisée. Nous exposerons les principes généraux de la spectrométrie de masse par résonance cyclotronique des ions à transformée de Fourier (FTICRMS). Les performances et les limites de cette technique seront également énoncées. Le couplage, entre la microsonde FTICRMS du laboratoire et les différents lasers utilisés pour notre étude, sera aussi décrit. Nous exposerons également, dans cette partie, le protocole opératoire utilisé pour réaliser nos analyses.

La seconde partie concerne l'ablation et l'ionisation laser. Nous y présentons tout d'abord, les caractéristiques physiques du laser. Les processus d'interaction laser – matière et les mécanismes d'ionisation qui en découlent, seront également décrits.

La troisième partie traite des aspects fondamentaux de l'interaction laser - matière de la silice et de l'alumine.

II.) La microsonde laser

A.) Introduction

Le couplage de l'ablation/ionisation laser à la spectrométrie de masse **[Muller, 1987]** a permis d'appliquer cette technique, sans aucune restriction, à l'ensemble des composés

thermolabiles ou non volatils dont l'analyse par spectrométrie de masse était jusque là impossible.

La nécessité d'introduire de nouveaux instruments susceptibles d'utiliser les capacités de ce type d'ionisation, a conduit, au développement de la microsonde laser FTMS 2000 **[Muller, 1989 ; Pelletier, 1988 ; Aubriet, 2002]** au sein de notre laboratoire. Ce dispositif offre la possibilité d'analyser des composés organiques, organo - métalliques ou minéraux **[Muller, 1981 ; Muller, 1984b ; Dennemont, 1989 ; Struyf, 1994]**. La microsonde utilisée dans le cadre de ce travail de thèse correspond à :

- la microsonde laser FTICRMS (Fourier Transform-Ion Cyclotron Resonance-Mass Spectrometer) réalisée en partenariat avec la société Extrel FTMS (aujourd'hui Thermoelectron), San José, Etats Unis.

La géométrie en réflexion de cet appareil a été choisie afin de contrôler précisément l'irradiance (puissance laser déposée par unité de surface) du faisceau laser à la surface de l'échantillon.

B.) Le spectromètre de masse à transformée de Fourier (FTICRMS)

1.) Introduction

La FTICRMS est une technique d'analyse dont le principe repose sur la détermination du rapport masse sur charge des ions. Ce rapport est mesuré par l'intermédiaire des fréquences cyclotroniques engendrées par le champ magnétique d'un aimant solénoïde supraconducteur. Ce type de spectromètre a été développé par Marshall et Comisarow **[Comisarow, 1974]**.

Cette technique a connu depuis sa mise au point en 1974, un développement rapide et constant. Plus de 300 instruments équipent désormais les laboratoires de recherche à travers le monde. Les domaines d'utilisation de cette technique sont nombreux et s'étendent de l'analyse du protéome à celle des matériaux **[Marshall, 1990 ; Marshall, 1991 ;Van Vaeck, 1994a ; Van Vaeck, 1994b ; Guan, 1995 ; Dienes, 1996 ; Comisarow, 1996]**.

La microsonde dont nous disposons au laboratoire est un prototype unique, puisque l'instrument initial, le FTMS 2000 qui permettait de travailler en impact électronique a été modifié en microsonde à impact laser. Nous allons brièvement en exposer les caractéristiques techniques **[Pelletier, 1988 ;Muller, 1989 ; Aubriet, 2002]**.

2.) Principe de la FTMS

La représentation schématique d'une des deux cellules d'analyse de la microsonde laser FTMS 2000 est reportée sur la figure 1.

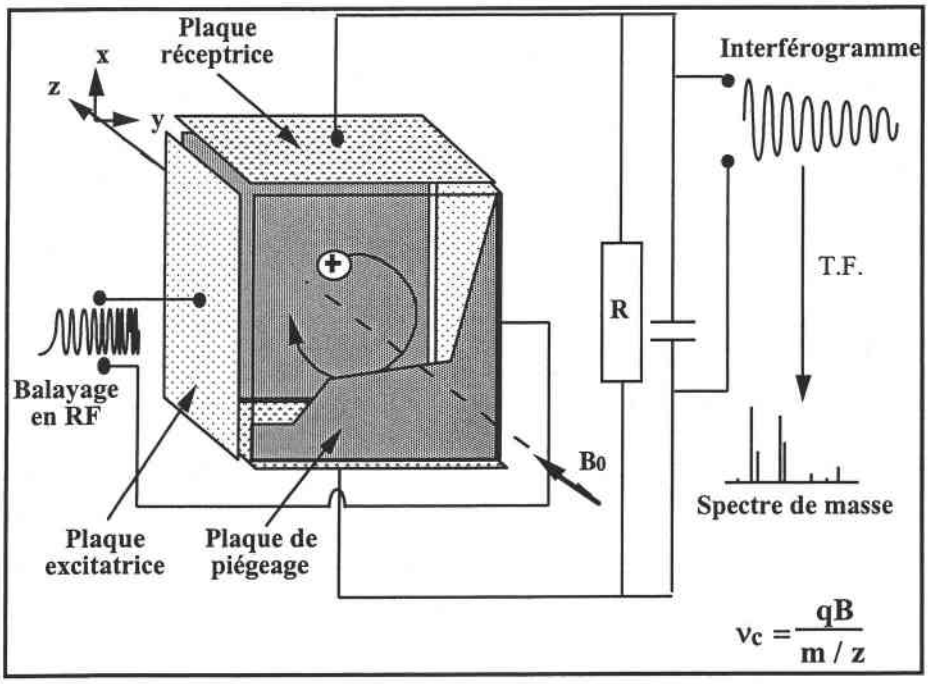


Figure 1 : Schéma éclaté d'une cellule de la microsonde laser FTMS 2000

L'échantillon est placé à l'intérieur d'une cellule cubique centrée dans un champ magnétique homogène de 3,04 T, dans laquelle règne un vide de l'ordre de 10^{-7} pascals. Les ions sont générés par impact laser sur la surface de l'échantillon. Ces ions sont focalisés au centre de la cellule. Ils adoptent une orbite circulaire perpendiculaire au champ magnétique (mouvement cyclotronique) de faible rayon dans le plan xy. Afin de piéger les ions selon l'axe z, un puits de potentiel est établi à l'aide de deux électrodes de polarité appropriée (selon que l'on veut détecter les ions positifs ou négatifs) qui sont placées perpendiculairement à cet axe.

3.) Mouvement cyclotronique des ions :

La présence du champ magnétique et des champs électriques complexifie le mouvement des ions dans la cellule. Il consiste en trois modes d'oscillation différents. Cependant le plus remarquable est le mouvement cyclotronique.

Une particule, de charge q (en coulomb) et de vitesse v (m/s), placée dans un champ magnétique $\mathbf{B_0}$ (en tesla) adopte un mouvement circulaire périodique de rayon r (m), sous l'action de la force de Lorentz **F** (en newtons) :

$$\vec{F} = q\left(\vec{v} \wedge \overrightarrow{B_0}\right)$$

La norme de l'accélération angulaire (en rad/s) est définie par :

$$\frac{\vec{dv}}{dt} = \frac{(v_{xy})^2}{r} = r\omega^2$$

$$\textit{avec } v_{xy} = \sqrt{v_x^2 + v_y^2}$$

Comme le champ magnétique est dirigé suivant l'axe z, la force de Lorentz se trouve dans le plan xy. On peut définir la condition d'équilibre suivante (r = rayon de l'orbite) :

$$\frac{m(v_{xy})^2}{r} = q.v_{xy}.B_0$$

La vitesse angulaire et la fréquence cyclotronique sont donc données par les relations suivantes :

$$\omega_c = \frac{q.B_0}{m}(rad.s^{-1})$$

$$\nu_c = \frac{q.B_0}{2\pi.m}(Hz)$$

Ainsi, à chaque type d'ion de rapport m/z donné, correspond une fréquence cyclotronique unique.

La mesure des fréquences cyclotroniques s'effectue en deux étapes :

- excitation du mouvement cyclotronique,
- détection du mouvement cyclotronique excité.

4.) Excitation du mouvement cyclotronique

Tous les ions soumis à un champ magnétique uniforme se déplacent selon leurs fréquences cyclotroniques. Ce mouvement d'ensemble est un mouvement désordonné (chaque ion a sa propre trajectoire). Pour détecter ces ions, il faut que leur mouvement orbital devienne cohérent de manière à ce que des ions de même masse aient la même trajectoire : ceci est réalisé en appliquant un balayage en fréquence très rapide. Ce balayage en fréquence couvre toutes les fréquences cyclotroniques des ions : il va de quelques kHz à quelques MHz pour un champ magnétique de 3,04 teslas (correspondant à une gamme de masse allant de 17 à 5000 uma). Quand la fréquence appliquée est égale à la fréquence cyclotronique d'un ion de masse donnée, l'ion absorbe de l'énergie. Son énergie cinétique E_c augmente par un processus de transfert d'énergie. Elle a pour expression :

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2 = m.\omega_c^2.R^2$$

Cette augmentation d'énergie cinétique se traduit donc par une augmentation du rayon R de la trajectoire de l'ion. Après un très court temps d'interaction avec la fréquence responsable de ce phénomène, tous les ions d'une même masse sont en phase et ont la même trajectoire : leur mouvement est devenu cohérent et un signal peut alors être détecté. Ce phénomène de transfert d'énergie est appelé Résonance Cyclotronique Ionique (ICR). Il peut être utilisé pour accélérer les ions ou n'importe quelle particule chargée.

5.) Détection du mouvement cyclotronique cohérent

Les ions, animés d'un mouvement circulaire cohérent après excitation, possèdent une trajectoire qui les amènent au voisinage des plaques de détection, ce qui va leur permettre d'induire un courant image.

Par exemple, les ions positifs qui approchent de façon alternative les deux plaques attirent les électrons, ce qui induit un courant alternatif ou courant image (Fig. 2).

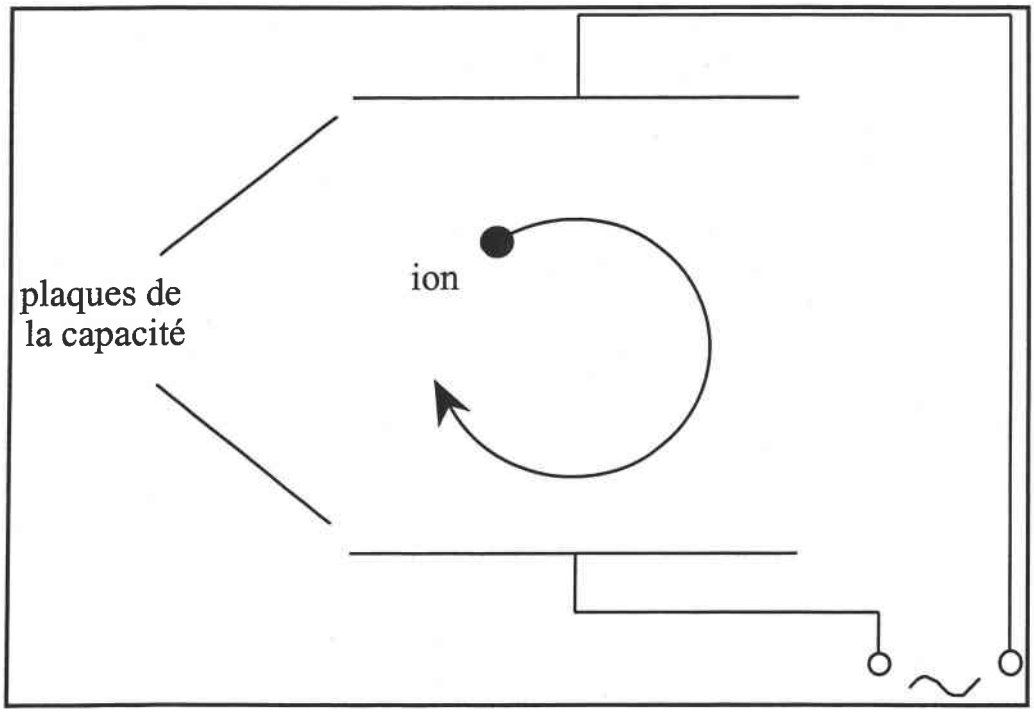


Figure 2 : Principe de la détection des ions. Deux plaques sont connectées à un circuit électrique qui permet la détection d'un courant alternatif sous forme temporelle.

Dans la pratique, le courant alternatif détecté au travers d'un circuit RLC est converti en tension alternative V(t) selon la relation :

$$V(t) = \frac{N.q.R}{d.C.\cos(\omega_c t)}$$

N = nombre d'ions de masse m détectés

q = charge des ions (C)

R = rayon de l'orbite circulaire des ions (m)

d = distance séparant les deux plaques de la capacité (m)

C = valeur de la capacité (μF)

ω_c = vitesse angulaire des ions ($rad.s^{-1}$)

t = temps de mesure (s)

Pour chaque groupe d'ions de masse m donné, une tension alternative $V_m(t)$ est induite. Un signal composite, résultant de la superposition de toutes les tensions images $V_m(t)$ est ainsi obtenue, et a pour expression :

$$V(t) = \sum_m V_m(t).\cos(\omega_c t)$$

Le signal obtenu, Fig. 3a, subit un certain nombre de traitements mathématiques :

- L'apodisation consiste à combiner le signal temporel obtenu avec une fonction définie. Dans notre cas, cette opération s'effectue à l'aide de la fonction de Blackman-Harris à trois termes (Fig. 3b).

$$f(t) = 0{,}42323 - 0{,}49755\cos\left(\frac{2\pi t}{T}\right) + 0{,}49755\cos\left(\frac{4\pi t}{T}\right)$$ Fonction de Blakmann-Harris

Avec T qui correspond au temps (en seconde) d'acquisition du signal.

Le but de l'apodisation est de réduire les oscillations de la ligne de base du spectre à proximité des pics. L'aspect visuel du spectre est alors amélioré.

- Le remplissage de la mémoire par des zéros (zero filling)(Fig. 3c).

Cette technique permet d'obtenir d'avantages d'informations à partir d'un interférogramme. En ajoutant en mémoire, à la suite du signal détecté, un certain nombre de fois autant de zéros qu'il y a de points de mesure, on augmente artificiellement le nombre de point du spectre dans le domaine des fréquences. Ceci permet d'augmenter la précision en masse et en intensité des pics car ils sont constitués à l'aide d'un plus grand nombre de points.

- L'application de l'algorithme FFT (Fast Fourier Transform) (Fig. 3d).

Cet algorithme permet de transformer l'interférogramme obtenu dans le domaine des temps en signaux dans le domaine des fréquences.

- La correction de phase (Fig. 3e). Comme la transformée de Fourier s'opère dans le corps des nombres complexes, elle génère des fréquences positives et négatives. La correction de phase permet alors de corriger les fréquences négatives en fréquences positives.

Chaque fréquence est ensuite associée à une masse. Le résultat obtenu est un spectre de masse qui porte en ordonnée l'intensité du signal et en abscisse la masse des ions détectés.
Ce type d'analyse est appelé mode direct ou large bande. Il permet une résolution en masse de 100 à 10000 environ.

Pour augmenter considérablement cette résolution, il faut utiliser le mode hétérodyne : l'analyse s'effectue alors sur une plage réduite de masses. Grâce à l'addition et à la soustraction d'un signal sinusoïdal de référence ayant une fréquence proche de celle de la plage de masse étudiée, et après un filtrage adéquat et une transformée de Fourier, on obtient des résolutions en masse allant de 10^4 à 10^6 **[Marshall, 1990]**.

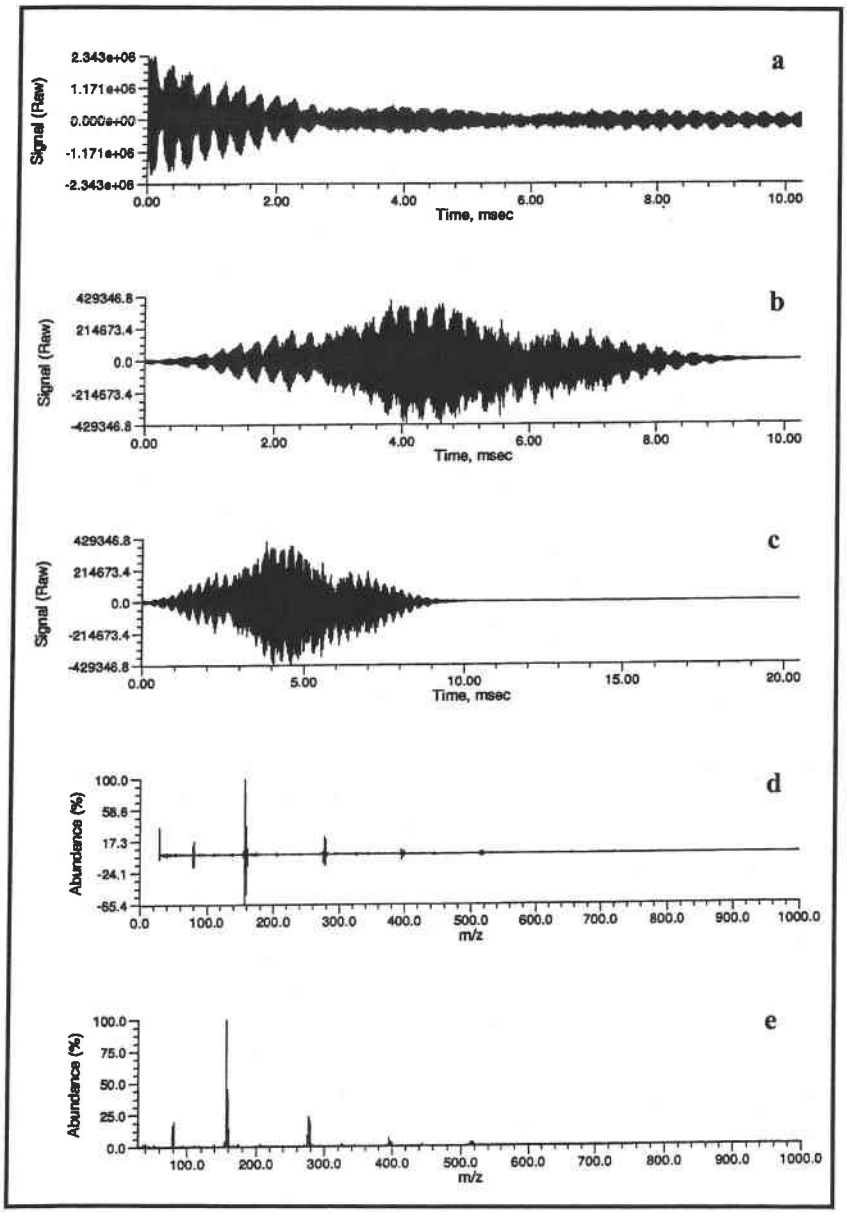


Figure 3 : De l'interférogramme (a) au spectre de masse (b), signal observé après apodization (b), zero filling (c), application de l'algoritme FFT (d) et correction de phase.

6.) Descriptif expérimental

La microsonde laser FTMS dont nous disposons au laboratoire est un prototype conçu et réalisé à l'Université de Metz en liaison avec la société NICOLET (désormais Thermoelectron) à partir d'un spectromètre FTMS 2000 à double cellule. Outre l'aimant cryogénique, l'électronique et l'ordinateur de traitement du signal commercial, ce prototype comporte les éléments originaux suivants (Fig. 4) :

- Une platine optique ;
- Une optique de focalisation et de visualisation ;
- Une double cellule modifiée ;
- Des micromanipulateurs motorisés en x, y et z insensibles au champ magnétique.

Nous allons détailler brièvement ces différents éléments.

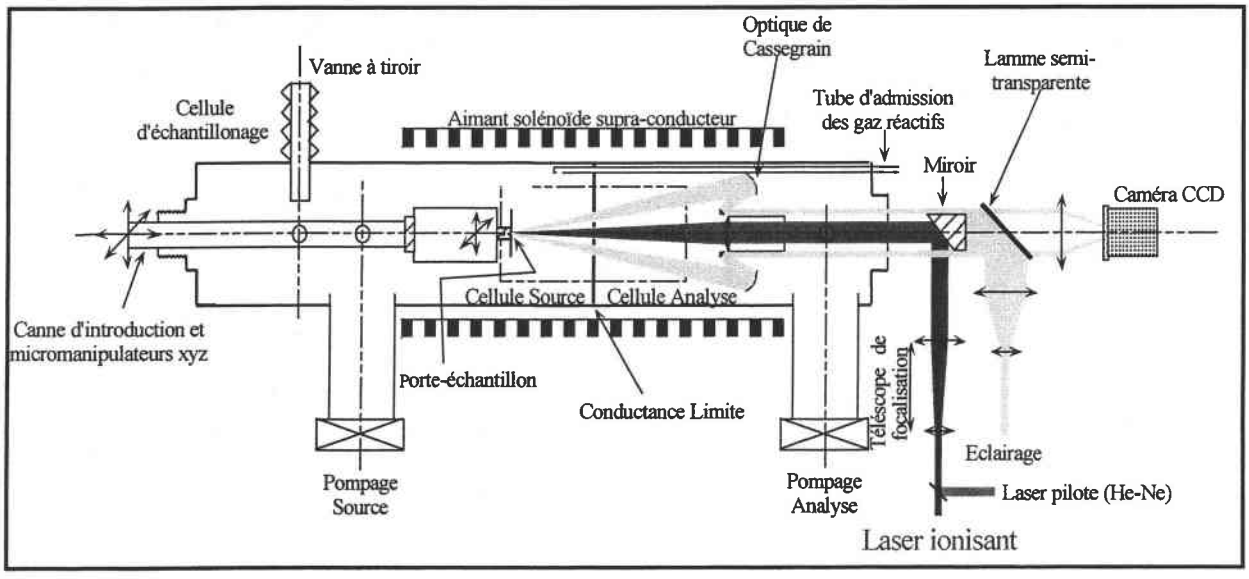


Figure 4 : Schéma descriptif de la microsonde FTMS 2000 développée au LSMCL adapté de **[Masselon, 1997]**.

a.) Le champ magnétique

La double cellule «source - analyse» est placée dans une enceinte sous vide (10^{-7} Pa). L'ensemble est situé dans le champ magnétique d'un aimant supraconducteur. Le bobinage de l'aimant est maintenu à 4 K par trois enceintes cryogéniques : la première contient de l'hélium

liquide, et les deux autres de l'azote liquide. Ceci permet d'obtenir un champ magnétique uniforme et homogène qui, dans notre cas, est égal à 3,04 teslas.

b.) La cellule d'analyse

La cellule est constituée de deux parties : une cellule source et une cellule analyse (Fig. 5). Elles sont séparées par une plaque appelée «conductance limite» qui permet de maintenir un vide différentiel entre celles-ci et le passage des faisceaux optiques (laser et visualisation de l'échantillon). Notons que, si avant l'excitation des ions le potentiel de la conductance limite est porté à 0 volt, les ions peuvent alors passer de la cellule source à la cellule analyse.
Ces deux régions indépendantes ont chacune leur propre système de pompage. La pression côté source est obligatoirement plus élevée car celle-ci communique directement avec la chambre d'échantillonnage. Le volume à pomper est donc plus important.

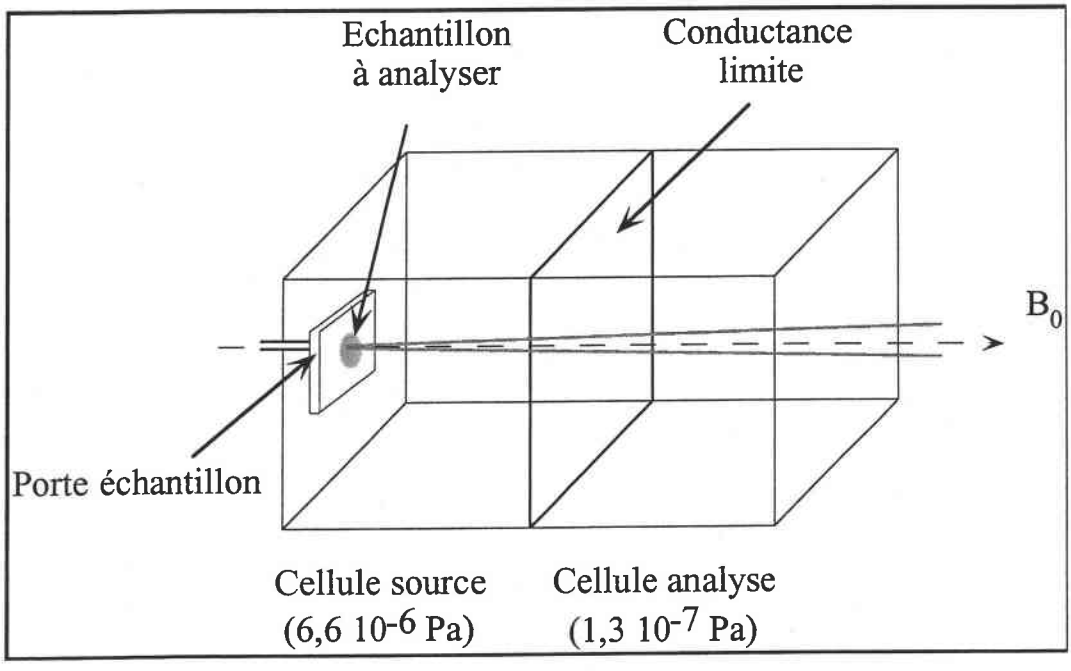


Figure 5 : Schéma de principe de la double cellule FTMS

La cellule est un parallélépipède rectangle délimité par trois paires de plaques isolées électriquement les unes des autres. Chaque paire a une fonction particulière :

- Piégeage des ions, par application d'un potentiel,
- Excitation des ions par transmission d'une radiofréquence,
- Réception du courant image.

7.) Séquence expérimentale

Les événements suivants constituent la séquence expérimentale Fig. 6.

Dans un premier temps, la cellule est purgée de tous les ions résiduels qu'elle pourrait contenir en appliquant un potentiel de 10 V aux plaques de piégeage (Quenching). Puis les ions sont formés par l'interaction du laser avec l'échantillon dans la cellule source.

Pendant cette étape, la conductance limite est soit maintenue à la même valeur que le potentiel de piégeage (V_{trap}) afin de confiner les ions du côté source de la cellule, soit au contraire mise à la masse pour obtenir une répartition homogène des ions entre les deux cellules (source et analyse).

Une période d'attente variable (notée DL3) peut être définie entre l'ionisation et l'excitation des ions. Elle permet de réaliser des réactions ion - molécule. Préalablement, des balayages à des fréquences appropriées permettent, si besoin, d'éjecter certains ions qui peuvent perturber la détection des ions minoritaires. Dans certains cas, on a préféré ne pas exciter les ions majoritaires de façon à limiter les désagréments qu'ils peuvent générer, notamment ceux liés aux effets de charges d'espace.

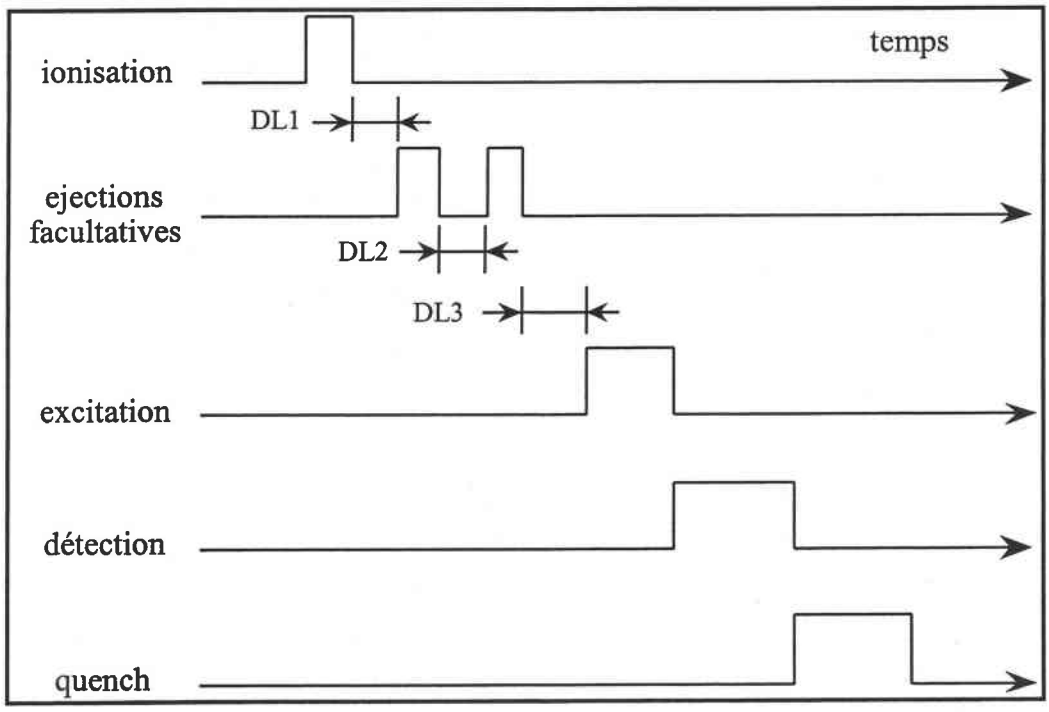


Figure 6 : Séquence d'analyse.

DL1 = délai entre la fin de l'ionisation et le début de l'éjection
DL2 = délai entre deux éjections successives
DL3= délai entre la fin des éjections et le début de l'excitation.

On peut améliorer la sélectivité des éjections ou des excitations à l'aide de la technique dite "SWIFT" : Stored Waveform Inverse Fourier Transform **[Masselon, 1997]**.

La génération d'un signal ICR nécessite que les ions soient excités de façon cohérente jusqu'à un rayon cyclotron suffisamment grand (environ 2 cm) dans un temps très court, en comparaison avec à la fréquence de collision ion/neutre (environ 10 à 100 ms à 10^{-7} Pa).

Initialement, les expériences FTMS étaient réalisées avec une impulsion radiofréquence rectangulaire. L'amplitude de l'excitation n'était alors pas constante sur l'ensemble de la gamme de fréquence notamment dans le domaine des hautes fréquences (basses masses).

De plus, la couverture d'une large gamme de masse nécessite une impulsion très courte d'une amplitude très forte, et l'excitation n'est pas sélective. Il peut être utile de changer la forme de la fonction d'excitation, mais la plupart des utilisateurs ont, jusqu'à récemment, préféré l'excitation par balayage de fréquence (Sweep) en raison de son effet plus uniforme et sélectif.

En 1985, Marshall *et al.* ont introduit une nouvelle forme d'onde d'excitation plus générale basée sur la transformée de Fourier inverse d'une forme d'onde prédéfinie appelée SWIFT **[Marshall, 1990]**.

L'excitation SWIFT permet une excitation uniforme optimale, avec une très haute sélectivité en masse sur une large gamme, la forme d'onde est générée avec précision par conversion analogique - digitale de 12 bits par mot.

L'excitation SWIFT peut être utilisée pour élargir la gamme dynamique du FTMS par éjection sélective d'ions abondants de rapport masse sur charge différent ou encore par éjection hautement sélective pour les expériences de spectrométrie de masse en tandem. L'amélioration majeure de l'excitation SWIFT est l'utilisation de la modulation de phase quadratique qui permet de réduire l'amplitude de la forme d'onde d'excitation temporelle **[Masselon, 1997]**.

La figure 7 adaptée de **[Marshall, 1990]** illustre les différentes applications de la méthode SWIFT :

- Le suivi de multiples ions
- Les éjections multiples,
- L'éjection de certains ions et détection simultanée d'autres ions,
- La meilleure précision des mesures d'abondances relatives,
- La possibilité d'une analyse MS/MS avec haute résolution sur les deux niveaux.

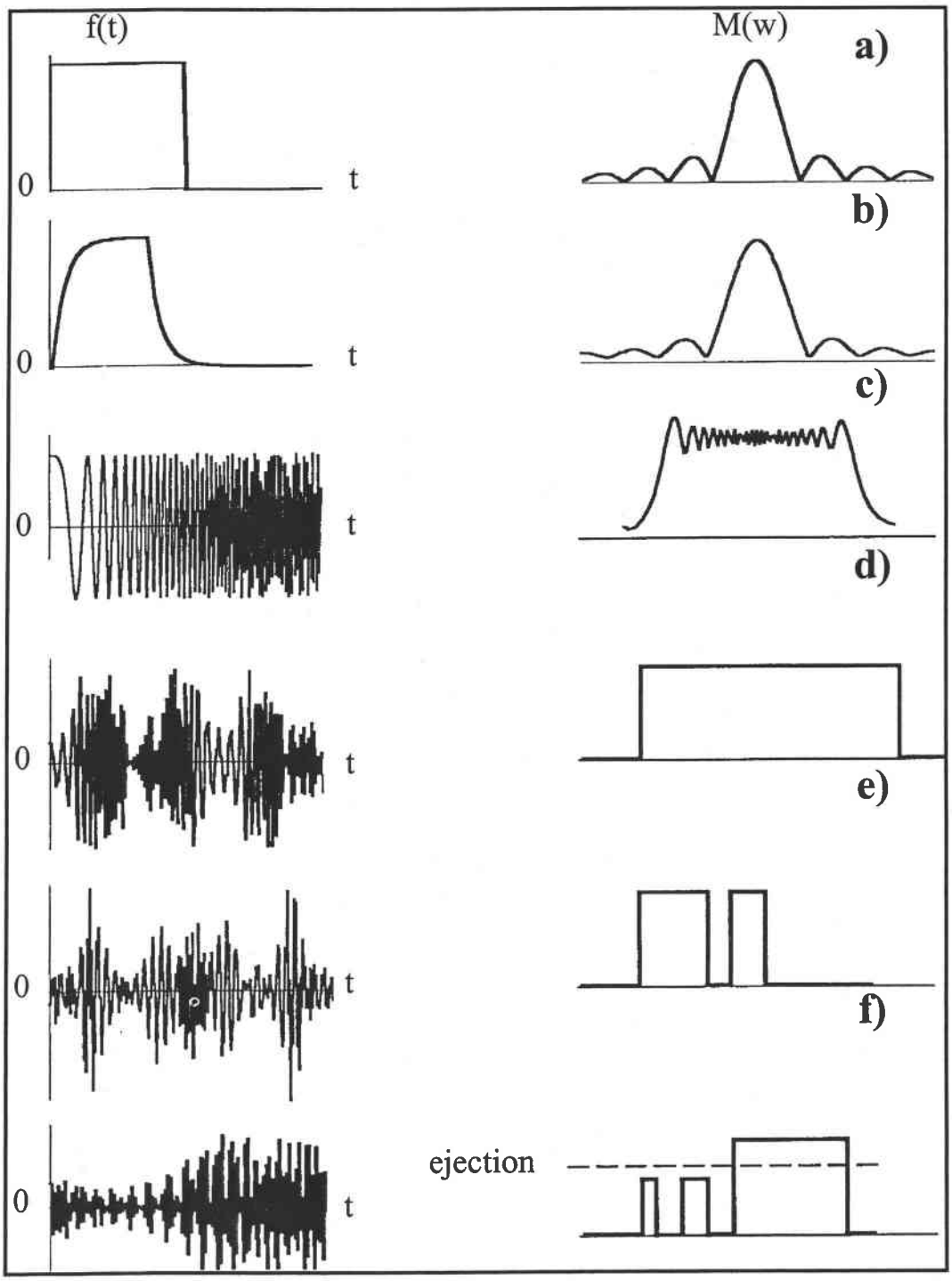


Figure 7 : Applications de la technique SWIFT **[Marshall, 1990]** a) impulsion rectangulaire; b) impulsion rectangulaire avec montée et descente exponentielles; c) balayage en fréquences; d) SWIFT pour une excitation large bande; e) SWIFT pour une excitation ou éjection simultanées d'ions; f) SWIFT pour la MS/MS

8.) Description des séquences d'analyses utilisées lors de l'analyse des gemmes

a.) Introduction

Le choix de la séquence expérimentale est primordial. En effet, une séquence non adaptée conduit à la détection d'un signal fortement détérioré. C'est pour cela qu'avant d'obtenir une empreinte spectrale représentative de l'échantillon, les différents paramètres des séquences d'analyse, en ions positifs et négatifs, doivent être optimisés à partir d'une séquence standard.

b.) Séquence d'analyse

Les séquences expérimentales, positives et négatives, utilisées pour analyser les quartz et les opales sont présentées en fonction de la polarité des ions.

- Séquence expérimentale d'analyse des quartz et des opales en mode de détection positif
  - Potentiel de piégeage : 1,5 V
  - Séquence d'ionisation
    - temps d'ionisation : 1 ms
    - Délai 1 : 0 s
  - Séquence d'éjection : aucune
  - Séquence d'excitation :
    - plage de masse : 17 à 1000
    - vitesse de balayage : 1300 Hz/µs
    - atténuation en excitation : 0 dB
  - Séquence de détection :
    - fréquence d'échantillonnage: 5333 Hz
    - atténuation en détection 10 dB
  - nombre de point : 32 ko

- Séquence expérimentale d'analyse des quartz et des opales en mode de détection négatif
  - Potentiel de piégeage : -2,5 V
  - Séquence d'ionisation
    - temps d'ionisation : 0,5 ms
    - Délai 1 : 0 s
  - Séquence d'éjection : aucune
  - Séquence d'excitation :
    - plage de masse : 20 à 2000
    - vitesse de balayage : 1580 Hz/µs
    - atténuation en excitation : 0 dB

- Séquence de détection :
  - fréquence d'échantillonnage: 4000 Hz
  - atténuation en détection : 10 dB
- nombre de point : 32 ko

c.) Optimisation de la séquence d'analyse et influence des différents paramètres

L'optimisation d'une séquence nécessite de faire des compromis entre la résolution et la sensibilité. En général, l'amélioration de l'une se fait au détriment de l'autre.

Le choix des différents paramètres de chaque séquence influence la qualité des empreintes spectrales.

Le potentiel de **piégeage** est généralement compris entre 0,5 et 3 volts. Plus ce potentiel est faible et moins la quantité d'ions piégés dans la cellule est importante. Les effets de charges d'espace sont alors atténués et cela contribue généralement à augmenter la résolution des pics de masse du spectre.

Le **délai 1** de la séquence d'ionisation est généralement fixé à zéro. C'est au cours de ce délai que les réactions ions/molécules prennent place. Dans nos études ces réactions peuvent conduire à modifier l'empreinte spectrale des échantillons analysés. C'est pourquoi il sera systématiquement pris égale à zéro.

Lors de nos analyses, aucune séquence d'**éjection** n'a été utilisée. Notons cependant que cette séquence permet d'éjecter, grâce à un balayage en radiofréquence, les ions qui sont présents en très forte abondance et qui «saturent» la cellule d'analyse. De plus ces ions provoquent des charges d'espace. Après leur éjection, il devient possible d'observer des espèces de faible abondance qui sont difficilement détectées autrement. A la suite de l'éjection on définit un délai, compris entre 0,5 et 1 ms, qui permet de dissiper les perturbations induites par l'éjection.

A ce stade, les ions piégés dans la cellule sont excités afin d'être détectés. On commence par définir la plage de masse que l'on souhaite exciter. Puis, on optimise la vitesse de balayage de la fréquence d'**excitation** Si la vitesse de balayage est trop rapide, les ions ne seront pas correctement excités. Ils n'atteindront pas une orbite suffisante pour être détectée. Par contre si la vitesse de balayage est trop lente, le transfert de l'énergie aux ions est trop important. Cela conduit à leur éjection. Ils ne pourront alors pas être détectés. La détermination de la vitesse de balayage est sûrement le paramètre le plus important à maîtriser lors d'une expérience FTICRMS.

Une fois excités, les ions sont **détectés**. Le signal image qui est induit sur les plaques de détections correspond à une sinusoïde amortie temporellement. Pour acquérir ce signal, on définit une fréquence d'échantillonnage. Pour acquérir correctement ce signal, il faut prélever au moins un point toutes les demi-périodes (Théorème de Shannon). En cas contraire, un effet de sous échantillonnage se produit. Par exemple, pour une fréquence d'acquisition de 5333 Hz, les ions seront correctement détectés à partir de m/z 17,5. Les ions présents dans la cellule qui ont une masse inférieure à m/z 17,5 ne seront pas détectés à leur masse réelle (voir exemple Fig. 8). Un phénomène de repliement aura lieu

Pour un nombre de points de détection fixé (32 ko par exemple), plus on diminue la fréquence d'acquisition et plus la résolution augmente.

Remarquons également que l'on peut augmenter la résolution des empreintes spectrales en augmentant le nombre de points de détection à 64 ko, voir à 128 ko.

Bien que les séquences d'analyses positives et négatives des gemmes soient communes aux quartz et opales, ces séquences ne sont cependant pas applicables aux autres échantillons que nous analyserons. En effet, la diversité de composition des verres que nous avons analysés a nécessité que les séquences soient adaptées, notamment lorsqu'il s'agissait de silicates ou de borosilicates. De même, la séquence d'analyse négative des zéolites n'était pas applicable au kaolin.

9.) Le dispositif laser

Quatre types de lasers sont couplés au laboratoire sur la microsonde FTMS 2000 :

- Trois lasers ionisants :
  - Un laser excimère : 193 nm (mélange gazeux : ArF) et 248 nm (mélange gazeux : KrF) ;
  - Un laser Nd-Yag : 266 nm (Nd-Yag quadruplé) et 355 nm (Nd-Yag triplé) ;
  - Un laser à colorant (de 220 à 400 nm).

- Un laser pilote He-Ne pour aligner les lasers de puissance sur la zone d'échantillon à analyser.

Le laser est focalisé perpendiculairement à la surface de l'échantillon (le diamètre minimum au plan focal n'est que de quelques micromètres). Il fonctionne en mode impulsionnel (la durée de l'impulsion laser est de 23 ns pour le laser excimère ArF, 34 ns pour le laser excimère KrF et 4,3 de ns pour les lasers Nd-Yag et à colorant). L'irradiance peut varier entre 10^5 W.cm^{-2} et 4×10^{10} W.cm^{-2}, par focalisation - défocalisation à l'aide d'un télescope situé à l'entrée du spectromètre. La valeur de l'irradiance est obtenue par la mesure de l'énergie déposée sur l'échantillon et la comparaison à des abaques.

10.) Visualisation et déplacement de l'échantillon

La visualisation de l'échantillon est réalisée par l'intermédiaire d'une optique Cassegrain, d'un télescope, d'une caméra CCD, d'un moniteur noir et blanc et d'un dispositif d'éclairage. Un grossissement de 300 fois est atteint.
La focalisation du faisceau laser est réalisée par une lentille de focale 120 mm. L'exploration complète de la surface de l'échantillon est assurée par des micromanipulateurs motorisés dans les trois directions de l'espace pilotées par un ordinateur de type PC. Les déplacements en x et y ont un débattement de plus ou moins 6 mm avec un pas de 5 µm.

11.) Performances et limitations de la microsonde laser FTMS

a.) Performances de la microsonde FTMS 2000

Les performances des microsondes laser FTICRMS sont nombreuses. Il s'agit en particulier de :

- La très haute résolution : en mode hétérodyne, une résolution supérieure à 1.000.000 permet la séparation d'ions isobariques,
- La FTMS est une technique parfaitement adaptée à l'étude des réactions ion - molécule,
- La possibilité d'analyser des échantillons massifs solides.

b.) Limitations de la microsonde FTMS 2000

Certaines limitations ou contraintes sont cependant inhérentes à l'emploi de la spectrométrie de masse FTICR :

- L'analyse FTMS demande la maîtrise de nombreux paramètres ayant une influence sur la formation et la détection des ions,
- La maintenance de l'aimant supraconducteur à 4K nécessite l'utilisation de fluides cryogéniques (hélium et azote liquide) onéreux,
- Les produits présentant une tension de vapeur trop faible se vaporisent dans l'enceinte du spectromètre sous ultravide (10^{-4} Pa). La formation de complexes donneur - accepteur permet néanmoins dans le cadre de l'analyse d'hydrocarbures aromatiques polycycliques de s'affranchir de cette limitation **[Schmitt, 1999]**.
- La très forte abondance de certains ions entraînent dans de nombreux cas la présence d'harmonique en fréquence, ce qui conduit à l'apparition de signaux à des masses correspondant à des fractions entières du pic de base. On ne peut alors distinguer facilement ces signaux et ceux relatifs aux espèces polychargées (figure II-15). Marshall *et al.* ont démontré **[Jackson, 1999]** qu'il était possible de supprimer ces harmoniques à l'aide d'une cellule cubique particulière. Chacune des six plaques constitutives de la cellule est découpée en 25 éléments (soit 125 pour les six plaques) sur chacun desquels est appliqué un potentiel qui lui est propre.
- Le non - respect du critère de Nyquist ou effet de sous échantillonnage, conduit à l'observation de pics à des fréquences (et donc des masses) qui ne leurs correspondent pas dans la réalité : phénomène de repliement en fréquence. Cet effet apparaît dès que la fréquence d'acquisition (c'est-à-dire l'intervalle de fréquence entre deux points échantillonnés par le convertisseur analogique numérique) est inférieure au double de la fréquence la plus haute à détecter. Il est cependant possible de déterminer la fréquence vraie F_v en connaissant la fréquence d'échantillonnage $F_{échant}$ et la fréquence observée $F_{observée}$. Elle est donnée par la relation suivante :

$$F_v = 2F_{échant} - F_{observée}$$

Si l'on étudie le cas de l'isotope 7 du lithium, le rapport masse sur charge de l'ion $^7Li^+$ est de 7,015454. Ceci correspond à une fréquence vraie de 6.660.913 Hz. La fréquence d'échantillonnage utilisée dans notre cas étant de 4.000.000 Hz, un effet de sous

échantillonnage et donc de repliement a lieu. En appliquant la formule précédente, on trouve une fréquence apparente de 1.339.087 Hz ce qui correspond à une masse de 34,8948. L'analyse du chromate de lithium conduit à l'observation de l'isotope 7 du lithium à la masse 34,8959 (Fig. 8).

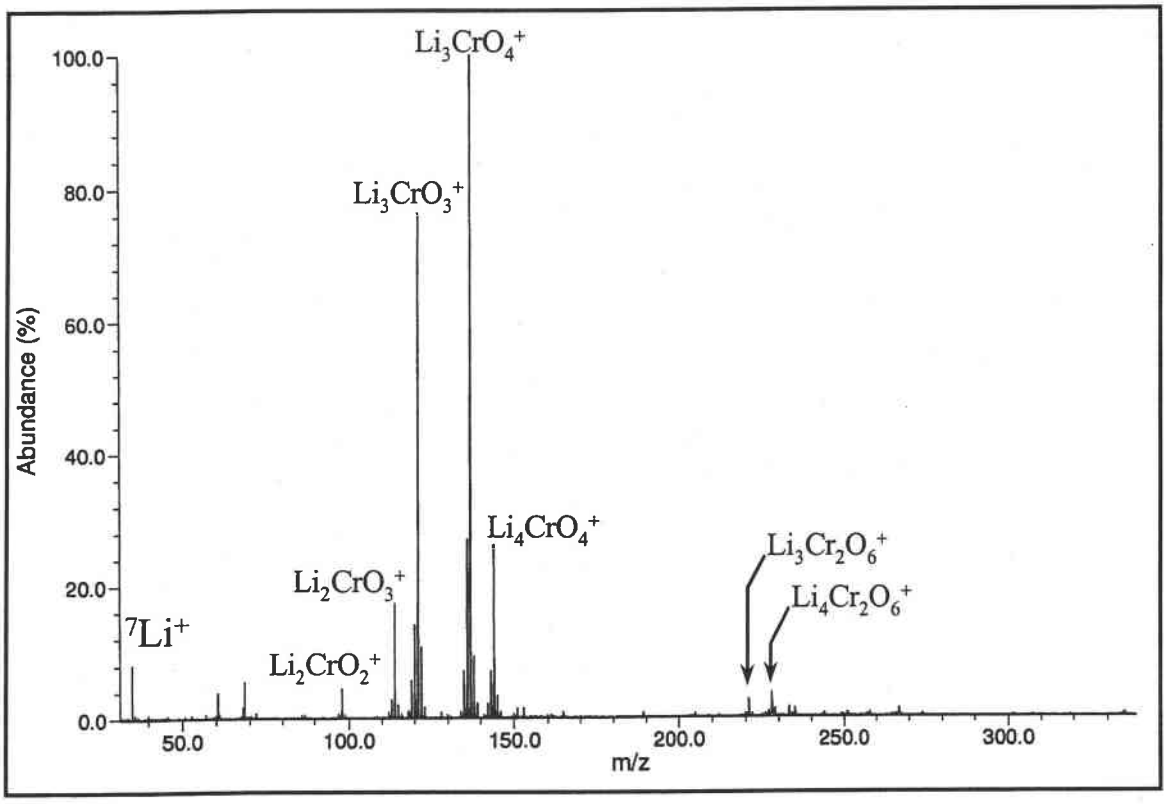


Figure 8 : Empreinte spectrale FTICRMS du chromate de lithium à 355 nm **[Aubriet, 1999]**.

12.) Stratégie d'attribution des ions

L'attribution des ions repose sur deux caractéristiques principales du spectre de masse : la mesure exacte des masses expérimentales et l'observation des distributions isotopiques. La mesure des masses expérimentales de l'ion et éventuellement de ses isotopes est confrontée aux masses théoriques correspondantes. En calcule l'erreur de mesure qu'il y a entre ces deux masses. Par commodité, cette erreur est exprimée en ppm. Elle est déterminée par la formule suivante :

$$\frac{\text{masse}_{\text{expérimentale}} - \text{masse}_{\text{théorique}}}{\text{masse}_{\text{théorique}}} \times 10^6$$

Cette erreur doit être la plus faible possible pour que l'identification puisse être validée. Si l'espèce ionique n'est pas monoisotopique la vérification de la distribution isotopique expérimentale sert à confirmer l'attribution, dans le cas ou elle coïncide avec la distribution

théorique. L'observation de la distribution isotopique est très importante car elle permet également de mettre en évidence des superpositions de signaux qui peuvent être causées par l'interférence isobarique de plusieurs ions (voir Tab. 1 la superposition des ions $^{54}Cr^{+}/^{54}Fe^{+}$ et $^{57}Fe^{+}/^{40}Ca^{16}O^{1}H^{+}$). Comme les spectres de masses sont généralement obtenus sur une gamme de masse étendue, pouvant comporter plusieurs centaines d'unités de masse, nous ne possédons pas toujours la résolution nécessaire pour séparer des ions isobariques.

Avant de débuter les opérations de calibration il faut définir, parmi l'ensemble des pics présents et notamment ceux de faible intensité, lesquels sont significatifs. Il faut séparer les signaux résultant de la présence d'ions et ceux qui correspondent à des pics parasites. En effet, il peut arriver que certains signaux provenant du bruit de fond aient localement des intensités légèrement supérieures. Il s'avère que la prise en compte des pics qui ont une intensité supérieure ou égale à 2,5 fois la valeur moyenne du bruit de fond est un bon compromis. Le rapport m/z des ions est ensuite entré dans une table de calibration.

On commence toujours par identifier les massifs isotopiques des ions les plus intenses car ce sont les espèces les faciles à identifier. A partir de l'identification de ces ions, l'ensemble des masses expérimentales qui ont été entrées dans la table de calibration va être corrigé à partir de la courbe de calibration définies à l'aide des espèces majoritaires. L'attribution des espèces se poursuit ainsi jusqu'aux ions les moins intenses. Pour ces derniers, il n'est généralement plus possible de s'appuyer sur leur distribution isotopique pour confirmer l'attribution. En général, seul un isotope est encore visible. Les autres se confondent avec le bruit de fond. Ainsi, ils ne pourront être identifiés que par comparaison entre l'erreur de mesure de l'espèce pressentie et l'erreur moyenne calculée à partir de l'ensemble des autres ions déjà identifiés. Dans nos conditions, on réalise l'identification des espèces de faible abondance (dont l'intensité est inférieure à 5% par rapport à l'intensité du pic de masse majoritaire) si l'erreur moyenne obtenues est inférieure à 20 ppm. Si ce n'est pas le cas, la calibration d'un autre spectre de masse sera effectuée pour attribuer avec certitude une identité à ces ions. On considère que l'attribution des ions de faible abondance est correcte si l'erreur expérimentale calculés pour l'ion pressenti n'excède pas 20 ppm.

Pour les ions qui n'ont pas été attribués du fait de la difformité de certains pics de masse ou pour lesquels subsistent des doutes, d'autres calibrations, à l'aide d'autres spectres de masse, seront réalisées.

La figure 9 nous permet d'illustrer nos propos grâce à un exemple. Cette empreinte spectrale positive présente des pics de masses de faible abondance détectés entre les masses m/z 50,5 et 60,5 lors de l'analyse d'une opale.

A ce stade de la calibration, l'ensemble des espèces majoritaires du spectre de masse, ainsi que les ions $^{56}Fe^+$ et $^{59}Co^+$ ont été identifiés. L'erreur moyenne obtenue est de 9,1 ppm. Il reste encore à identifier les espèces de faible abondance aux masses m/z 51, 52 (2 signaux), 53, 54, 55, 57 (2 signaux), 58 et 60 (les masses expérimentales exactes sont reportées dans la première ligne du tableau 1).

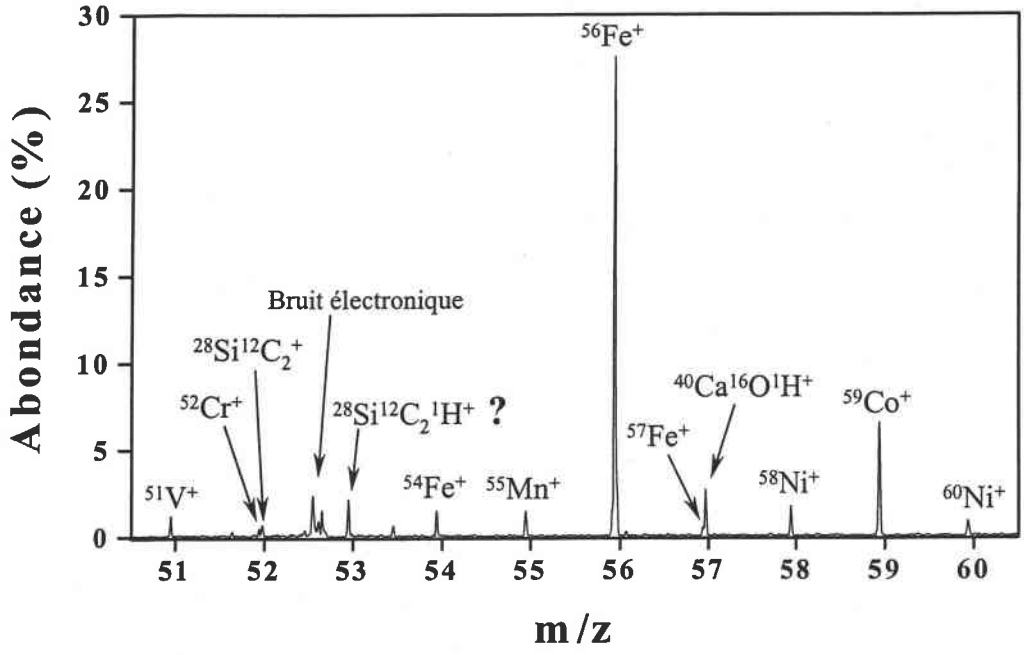


Figure 9 : Agrandissement, entre les masses m/z 50,5 et 60,5 du spectre de masse en mode de détection positif de l'opale australienne n°3 à une longueur d'onde de 355nm et pour une irradiance de $1,2\times10^8$ W.cm^{-2}. (Le spectre complet est visible Fig. 6, chapitre III)

Masses expérimentales	50,943121	51,940184	51,975492	52,946587	53,937503	54,936669	55,934194	56,933779	56,964592	57,934793	58,932788	59,930460
Attributions proposées	$^{51}V^+$	$^{52}Cr^+$	$^{28}Si^{12}C_2^+$	$^{28}Si^{12}C_2{}^1H^+$	$^{54}Fe^+$	$^{55}Mn^+$	$^{56}Fe^+$	$^{57}Fe^+$	$^{40}Ca^{16}O^1H^+$	$^{58}Ni^+$	$^{59}Co^+$	$^{60}Ni^+$
Masses théoriques	50,943413	51,939960	51,976378	52,984203	53,939063	54,937498	55,934390	56,934847	56,964782	57,934797	58,932649	59,930239
Erreur sur la mesure (ppm)	-5,7	4,3	-17	-709,5	-28,9	15,1	-3,5	-18,7	-3,3	-0.07	2,3	3,7
Distributions isotopiques expérimentales					5,5 %		100 %	2 %		100 %		50 %
Distributions isotopiques théoriques					6,4 %		100 %	2,3 %		100 %		38 %

Tableau 1 : Mise en évidence des critères pris en compte pour réaliser la calibration d'un spectre de masse. Les masses expérimentales sont confrontées aux masses théoriques. De plus, en ce qui concerne les ions (Fe^+ et Ni^+) qui présentent une distribution isotopique visible sur l'empreinte spectrale, la confrontation entre les valeurs expérimentales et théoriques est également effectués.

Hormis l'attribution de l'ion à la masse m/z 52,946587, pour lequel l'erreur sur la mesure est de 710 ppm environ si on lui attribue l'ion SiC_2H^+, l'attribution des autres ions est correcte. De plus, les distributions isotopiques expérimentales de Fe^+ et Ni^+ sont en accord en leur distribution théorique. Bien que l'erreur sur la mesure pour l'isotope 54 du fer soit supérieure à 20 ppm, son attribution est cependant validée car la distribution isotopique du fer est correcte.

III.) Dispositif instrumental

A.) Introduction

Deux types de laser ont été employés pour effectuer les analyses : un laser à colorant et un laser Nd : YAG. Ces sources laser se situent à l'extérieur du spectromètre. De ce fait un dispositif de couplage est réalisé pour faire pénétrer chacun des faisceaux lasers jusque sur l'échantillon.

B.) Couplage du laser à colorant avec la microsonde laser FT-ICR-MS

Le dispositif expérimental (Fig. 10) est constitué de quatre éléments bien distincts :

- Le laser de pompage ;
- Le laser à colorant ;
- Le banc optique ;
- Le spectromètre de masse à résonance cyclotronique des ions par transformée de Fourier (FTICRMS).

Le pompage est assuré par un laser Brilliant B de la société Quantel. Il s'agit d'un laser Nd :Yag délivrant une énergie nominale de 400 mJ à la longueur d'onde de 532 nm. Une séquence d'analyse FTICRMS étant d'une durée minimum d'une seconde, le pompage est optimisé à un hertz (un coup par seconde) afin d'être dans les conditions d'analyses idéales.

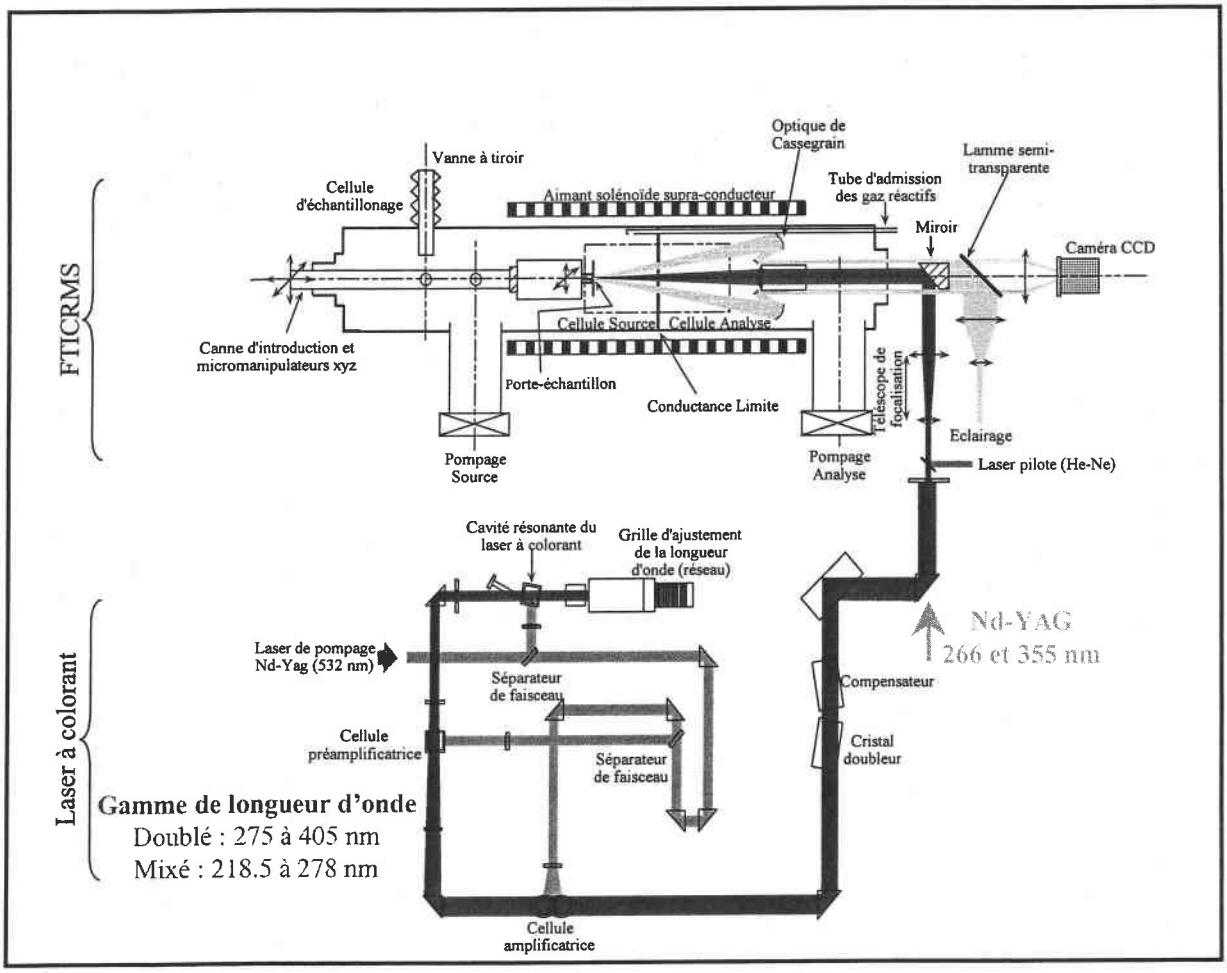


Figure 10 : Couplage du laser à colorant TDL 90 à la microsonde laser FTICRMS.

Le laser à colorant est un laser TDL 90 de la société Quantel. Dans nos conditions, le colorant utilisé est la Rhodamine 590. Ceci permet de générer une longueur d'onde de 560 nm. L'utilisation d'un cristal doubleur de fréquence permet d'obtenir une longueur d'onde de 280 nm. Cette longueur d'onde est alors mixée avec la longueur d'onde 1064 nm qui est délivrée par le laser de pompage. La longueur d'onde résultante (λ_r) est de 221,67 nm. Elle servira à réaliser une partie des analyses.

$$\frac{1}{\lambda_r} = \frac{1}{1064} + \frac{1}{280}$$

La partie couplage proprement dit est constituée d'un prisme de renvoi qui permet de diriger le faisceau émergent du laser à colorant vers le banc optique de la microsonde laser FTICRMS. Ce banc optique conduit alors le faisceau laser vers un télescope qui assure, par focalisation ou défocalisation, la variation de l'irradiance sur l'échantillon. Enfin, un miroir permet de diriger le faisceau laser ionisant à l'intérieur de la microsonde laser.

L'emploi d'une lentille de très faible distance focale, présente au sein de notre dispositif permet d'atteindre des irradiances pouvant atteindre quelques dizaines de gigawatts par centimètre carré.

Les caractéristiques du faisceau laser obtenues à partir de la rhodamine 590, solubilisée dans l'éthanol, sont reportées dans le tableau 2.

Colorant	Rhodamine 590
Mode direct	560 nm : 105 mJ
Mode doublé	280 nm : 22 mJ
Mode mixé	221,7 nm : 4 mJ

Tableau 2 : Energie du faisceau laser obtenue, avec le colorant Rhodamine 590, en fonction du mode employé.

Les dispositifs optiques absorbent près de 90% de l'énergie du faisceau laser. Seule une faible part de l'énergie laser est donc réellement déposée sur l'échantillon. Néanmoins, les énergies typiques utilisées ne sont que de l'ordre de quelques dixièmes de millijoules, ce qui est tout à fait dans la gamme des énergies laser obtenues à l'aide du laser TDL 90.

C.) Couplage du laser Nd : YAG avec la microsonde laser FT-ICR-MS

Le laser Nd-Yag utilisé, pour délivrer la longueur d'onde d'analyse de 355 nm, est de type Brillant A (Société Quantel). Des cristaux tripleurs de fréquences permettent à partir de la longueur fondamentale de ce laser (1064 nm) de délivrer la longueur d'onde de 355 nm. Ce laser est annoté en bleu sur la figure 10. Ce faisceau pénètre également dans le spectromètre grâce au banc optique situé devant l'appareil.

D.) Mode d'analyse : protocole expérimental

Cette partie est dédiée à la présentation du déroulement des analyses.
L'échantillon est tout d'abord fixé sur la canne d'introduction, dans la chambre d'échantillonnage (Fig. 10). Une fois que la pression dans la chambre d'échantillonnage est proche de celle dans la chambre d'analyse, la vanne à tiroir est ouverte pour transférer

l'échantillon de cette chambre jusqu'au centre du spectromètre. Avant de débuter les analyses, la focalisation du faisceau laser sur la surface de l'échantillon est effectuée. L'irradiance est alors maximale. Afin de modifier l'irradiance, on fait varier la taille du spot laser. Un télescope de focalisation, placé à l'extérieur du spectromètre (Fig. 10), permet d'augmenter la taille de la surface irradiée. Ceci contribue à diminuer la valeur de l'irradiance. Les analyses débutent toujours à l'irradiance la plus forte et se prolongent tant que l'on observe du signal. Les gammes d'irradiance accessibles pour chacune des longueurs d'onde de travail utilisées sont reportées dans le tableau 3 :

Longueur d'onde	**Irradiance maximale**	**Irradiance minimale**
355 nm	$2,5\times10^{10}$ W.cm^{-2}	10^{6} W.cm^{-2}
221,67 nm	$8,2\times10^{9}$ W.cm^{-2}	10^{6} W.cm^{-2}

Tableau 3 : Gamme d'irradiance accessible à 355 nm et 221,67 nm

Les gammes d'irradiance accessibles sont fonctions de l'énergie de sortie du laser utilisé ainsi que des coefficients d'absorption des optiques qui dirigent et focalisent le faisceau laser dans le spectromètre.

L'acquisition des empreintes spectrales, à chacune des irradiances, est obtenue après l'accumulation de cent spectres de masses.

Des modifications d'empreintes spectrales, consécutives à la modification de la structure locale de l'échantillon, surviennent lorsque l'ablation laser est réalisée au même endroit **[Xu, 1997]**. En effet, la zone qui est affectée par l'interaction laser–matière voit sa conductivité thermique augmenter avec le nombre d'impulsion laser. On assiste alors à des phénomènes de recuit qui modifient les propriétés de la nouvelle surface à analyser.

L'empreinte spectrale résultant de l'accumulation de cent tirs laser, au même endroit, n'est donc pas représentative de la nature de l'échantillon. De ce fait, notre échantillon est soumis à des déplacements de 40 micromètres avant chaque tir laser.

Notons également que, les empreintes spectrales, positives et négatives qui sont présentées, sont choisies afin de souligner les modifications observées en fonction de l'irradiance.

IV.) Ablation et ionisation laser

La désorption/ionisation laser a, depuis son introduction au début des années 1970 **[Vastola, 1970]**, suscité un intérêt croissant pour la communauté de la spectrométrie de masse. Contrairement aux méthodes classiques d'ionisation (impact électronique, ionisation chimique, thermoionisation, ...), la désorption/ionisation laser offre la possibilité d'analyser des échantillons non volatils, thermolabiles et isolants. De plus, la focalisation des rayonnements lasers permet d'accéder à la microanalyse. Enfin, la diversité des sources laser (du laser CO_2 à 10600 nm au laser excimère ArF à 193 nm) contribue à faire varier les paramètres expérimentaux, et permet ainsi d'analyser des composés aux propriétés très variées.

En fonction des caractéristiques du faisceau laser (longueur d'onde, fluence, temps d'impulsion) et des caractéristiques du matériau (absorbance, conductivité thermique, énergie de réseau pour les composés cristallins), les processus de photoablation sont complexes. C'est pourquoi, aucune description générale des caractéristiques de ces processus n'a pu être clairement énoncée.

A.) Les lasers [Eloy, 1985]

Les travaux fondamentaux de Einstein, Brossel et Kastler ont permis, en 1950, la mise au point d'un dispositif de pompage optique. Ce dispositif, nécessaire à l'obtention de l'inversion de population, est la condition *sine qua none* à l'émission d'un rayonnement laser. La multiplication des longueurs d'onde accessibles et les progrès réalisés sur les lasers de puissance, ont permis de diversifier les applications réalisées à l'aide de lasers.

L'importance des rayonnements lasers en recherche, en médecine ou dans l'industrie est liée a ces propriétés et en particulier à :

- Sa cohérence : les propriétés de l'émission stimulée et la présence d'une cavité résonante ont pour conséquence l'identité de phase et de longueur d'onde des photons émis. On parle ainsi de cohérence spatiale et temporelle.

- Sa directivité : une propriété fondamentale du rayonnement laser et sa faible divergence permettant en particulier l'utilisation de fibres optiques. Sa directivité n'est limitée que par la diffraction due à la taille du faisceau. Pour un laser de longueur d'onde 500 nm possédant une surface de sortie de 5 mm^2, elle n'est que de l'ordre de 0,1 mrad, ce qui correspond grossièrement à une augmentation du diamètre du faisceau laser de 20 μm par mètre.

- Sa monochromacité : les lasers sont capables de donner des couleurs très pures, ce qui leur confèrent une importante sélectivité.

- Sa puissance : les lasers peuvent être classés en deux catégories selon qu'ils fonctionnent en régime continu ou impulsionnel. Si les premiers ne délivrent que des puissances de l'ordre du milliwatt (laser He-Ne, diodes semi-conductrices) voire de la dizaine de kilowatts pour les lasers industriels à CO_2, les seconds peuvent délivrer des puissances supérieures au gigawatt.

- Son accordabilité en fréquence : l'introduction de lasers à colorant et plus récemment de lasers solides accordables en fréquence permet désormais de balayer l'ensemble du domaine spectral compris entre l'ultraviolet et le rayonnement infrarouge, ce qui permet d'accroître de façon importante la sélectivité de ces sources, en particulier dans le cadre de l'ionisation résonante.

B.) L'interaction laser-matière

1.) Introduction

L'interaction laser – matière est complexe. Elle est initiée par l'absorption, de l'énergie laser, par l'échantillon. Ceci peut conduire à l'ablation d'une partie du matériau. Suivant l'énergie du faisceau laser et les caractéristiques de l'échantillon, l'ablation peut être composée de différents processus : l'échauffement ; la fusion ; la vaporisation ; l'initiation de plasma (éjection d'atomes, d'ions et molécules) et l'expansion du plasma **[Zeng, 2003]**.
Deux types de processus sont distingués pour décrire l'interaction d'un faisceau laser avec un matériau : les processus thermiques d'une part et les processus photochimiques **[Catherinot,**

1996] d'autre part. Dépendant de la longueur d'onde du faisceau laser et du matériau analysé, les mécanismes d'ablation peuvent se révéler différents. Il est couramment admis que les processus thermiques sont favorisés dans le domaine infrarouge alors que les processus photochimiques rendraient mieux compte des effets de l'ablation laser dans le domaine ultraviolet des courtes longueurs d'onde.

2.) Les processus thermiques

L'énergie apportée par le rayonnement laser est dissipée dans le matériau par conduction thermique. La chaleur générée par l'absorption des photons provoque la fusion puis la vaporisation du matériau. Ce phénomène est prépondérant lors de l'interaction d'un rayonnement infrarouge avec un métal. Les électrons libres du métal absorbent l'énergie du rayonnement qu'ils retransmettent au réseau par couplage électron – phonon sous forme de chaleur redistribuée dans le réseau.

D'autre part, l'absorption du rayonnement par le matériau peut se déduire classiquement à l'aide de la loi de Berr–Lambert :

$$I_Z = I_0 e^{-\alpha(\lambda)Z}$$

I_z représente l'intensité du rayonnement à la profondeur Z, I_0 l'intensité du rayonnement incident et $\alpha(\lambda)$ le coefficient d'absorption du matériau à la longueur d'onde λ. Le coefficient d'absorption peut être lié à la longueur efficace d'absorption δ, par la relation :

$$\alpha(\lambda) = 1/\delta$$

La profondeur L_{th} du matériau affectée par ces processus est quant à elle donnée par la relation :

$$L_{th} = 2\sqrt{k\tau}$$

τ est la durée de l'impulsion laser et k est la diffusivité thermique du matériau. Celle-ci peut être reliée à la conductivité thermique K, à la masse volumique ρ et à la capacité calorique c du matériau par la relation :

$$k = K/\rho c$$

A titre d'exemple, avec une longueur d'onde de 1064 nm et un temps d'interaction de 10 ns, L_{th} vaut 0,5 µm pour le titane et 2 µm pour l'aluminium alors que δ ne vaut que quelques dizaines de nanomètres **[Andre, 1992]**. Les profondeurs affectées thermiquement d'une part et par l'interaction laser matière d'autre part sont donc du même ordre de grandeur.

A l'inverse, pour des matériaux diélectriques (polymères, céramiques,...) pour lesquels la diffusivité thermique est très faible mais qui sont par contre relativement transparent, le front thermique n'aura pratiquement pas le temps de se propager pendant la durée de l'impulsion laser. A ce titre, les processus thermiques ne peuvent rendre compte de l'ablation de ce type de composés. Les processus intervenant alors sont mieux décrits par les processus photochimiques, si néanmoins l'irradiance et la longueur d'onde ne sont pas trop élevées.

3.) Les processus photochimiques

Ce mécanisme se distingue de celui précédemment décrit par le fait que le mode initial d'interaction ne consiste plus en un transfert direct de l'énergie du laser aux électrons de conduction suivi d'une redistribution quasi immédiate au réseau **[Srinivan, 1994]**, mais procède lorsque l'énergie des photons du faisceau laser et supérieure à l'énergie de liaison de deux atomes voisins **[Russo, 2002]**. La radiation laser peut alors détruire le réseau atomique et conduire à l'éjection de matière.

Si le nombre de liaisons brisées par l'ensemble de ces processus est suffisant, on assiste à une augmentation brutale de la pression locale conduisant à une éjection de matière. L'excès d'énergie apporté par le faisceau laser se dissipe en énergie de translation (formation d'un microplasma).

4.) Influence de l'irradiance

La plupart des ions (négatifs ou positifs) qui donnent des informations sur la nature du

matériau analysé sont formés lors de la phase d'expansion du nuage gazeux, induit par l'impact laser. La nature de ce nuage gazeux est différente selon l'irradiance laser. De plus, il apparaît que le rapport ions/neutres formés lors de l'interaction laser matière dépend directement de l'irradiance laser. En effet, pour des irradiances supérieures à 10^9 W/cm^2, il peut atteindre des valeurs comprises entre 10^{-1} et 10^{-2}, alors qu'il ne serait plus que de 10^{-5} pour des irradiances inférieures à 10^8 W/cm^2 **[Hercules, 1984]**.

On peut distinguer trois processus d'ablation/ionisation en fonction de l'irradiance sur l'échantillon :

- A irradiance supérieure à 10^{10}W/cm^2: le plasma formé possède une température très élevée et les ions élémentaires sont majoritaires.
- A irradiance moyenne comprise entre 10^8 et $10^{9\text{-}10}$W/cm^2: l'interaction laser - matière s'accompagne de toute une succession de phénomènes complexes dont il n'est pas aisé de séparer les effets respectifs durant le temps d'impulsion. En premier lieu, il y a absorption du rayonnement laser à la surface du solide durant un intervalle de temps très court (10^{-12} à 10^{-13}s). Au cours de cette étape, une variation très brutale de la température électronique et de la réflectivité de l'interface a lieu **[Gaumet, 1996]**. Les paramètres optiques de la surface solide comme les coefficients de réflexion et de transmission sont également modifiés. Le changement de la réflectivité provoque une diminution de l'énergie laser transmise à la surface de l'échantillon (effet d'écran).

  Cette première phase de l'interaction aboutit à la création d'un plasmon constitué de paires "électron-trou". Celui-ci peut être soit un plasmon de surface localisé à l'extrême surface ou encore sur une épaisseur de une à deux couches atomiques, soit un plasmon de volume localisé dans des couches plus profondes de l'échantillon. Cette création de plasmon de volume correspond à une interaction photon - électron et se traduit par le saut d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction. On assiste alors à la création de paires "électron - trou" de grande énergie. Suivant les propriétés du matériau utilisé, le type de plasmon généré diffère : pour les isolants, seule l'induction d'un plasmon de surface est à envisager, tandis que pour les échantillons métalliques, les deux types de plasmon doivent être considérés **[Eloy, 1985]**.

Après leur création, les paires "électron - trou" constituant les différents plasmons échangent de l'énergie avec le réseau en induisant l'émission de particules et de photons par expansion du plasma. A partir de ce moment, plusieurs espèces peuvent être émises à partir de la surface :

- Des électrons ;
- Des photons U.V. et visibles (en général, les photons sont émis par le plasma si celui-ci est suffisamment chaud) : phénomène d'ignition ;
- Des atomes neutres, excités ou ionisés ;
- Des agrégats ionisés.

- A faible irradiance (10^{6-7} W/cm^2) : les processus dits de "désorption laser" prédominent. Ils permettent en général, la caractérisation des molécules organiques adsorbées en surface et ce, par détection de pics caractéristiques. Un des modèles développé est la désorption laser assistée par matrice **[Hillenkamp, 1993]** : la matrice absorbe le rayonnement laser (UV ou IR) et transfert son énergie à la molécule cible M qui est alors désorbée intacte. Il y a formation d'ions quasi - moléculaires détectés sous forme d'ions de protonation $(M+H)^+$ ou de déprotonation $(M-H)^-$, ou encore d'ions cationisés $(M+K)^+$, $(M+Na)^+$. Cette technique permet la désorption/ionisation des molécules fragiles, de haut poids moléculaire ou de complexes à liaisons faibles.

Finalement, les processus de désorption/ionisation laser des matériaux, quelque soit leur type, sont fort complexes et très difficiles à modéliser car, entre le moment où les premiers photons de l'impulsion laser sont absorbés par la surface et l'instant où les derniers ions détectables se sont formés, un très grand nombre de phénomènes ultra - rapides se sont succédés :

a) $t < 0,01$ ns	Absorption non linéaire des photons	Emission de photoélectrons
b) $t < 0,1$ ns	Formation d'excitons Emission thermo - ionique	Apparition de charges en surface
c) $t < 1$ ns	Ionisation de la surface	Emission d'ions secondaires

d) t = 2 ns	Formation du plasma	Emission d'ions, de radicaux, d'atomes et de molécules neutres, émission de photons
e) t = 5 ns > 100 µs	Expansion du nuage gazeux ou du plasma s'il y a ignition	Réactions ion molécule

Malgré cette complexité apparente, la plupart des ions positifs ou négatifs donnant le maximum d'informations sur la nature du matériau analysé sont, en général, formés dans la phase qui correspond à l'expansion du nuage gazeux dans le vide.

5.) Description de la formation d'un plasma par ablation/ionisation laser

Consécutivement à l'ablation laser, deux régions peuvent être identifiées. La première correspond à la surface de l'échantillon et la seconde se situe au-dessus de la surface et est délimitée par le plasma. Les caractéristiques physico-chimiques de ces deux régions sont susceptibles d'évoluer très rapidement durant l'interaction laser/matière.
Il est donc important de comprendre les mécanismes d'absorption de rayonnement laser par le matériau en étudiant successivement l'influence des paramètres suivants :

- La longueur d'onde du faisceau laser ;
- Le temps d'interaction (durée d'impulsion et durée totale d'exposition) ;
- La température du plasma ;
- L'énergie photonique (ou irradiance).

a.) La longueur d'onde

Le rôle de la longueur d'onde du faisceau laser, s'il est prépondérant dans tous les processus de photo - ionisation en phase gazeuse, l'est beaucoup moins en phase solide. En effet, l'absorption multiphotonique par le matériau étant la première étape et l'expansion du plasma la dernière, l'influence de la longueur d'onde (absorption sélective du rayonnement laser) est

très souvent masquée par les caractéristiques du plasma lui-même (réactions ion molécule) **[Muller, 1987]**.

Aussi, pourrait-on penser que le type de laser importe peu pour aboutir à l'ionisation des solides. De nombreuses études ont montré l'intérêt d'utiliser une source laser bien définie par sa longueur d'onde, tant sur le plan de la spécificité que sur celui des seuils de détection qui, peuvent ainsi s'en trouver améliorés **[Muller, 1984 ;Hachimi, 1993 ; Verdun, 1987 ; Aubriet, 2002]**.

La longueur d'onde joue cependant un rôle important lorsque l'irradiance laser est de l'ordre de 10^6 W/cm^2. En effet, les mécanismes d'ionisation laser sont gouvernés par la nature, les niveaux d'énergie et la durée de vie des états électroniques mis en jeu, et donc, par les sections efficaces des transitions d'absorption ou d'émission, ainsi que par celles des autres processus de relaxation.

A irradiance très élevée, le rôle de la longueur d'onde est moindre puisque dans ce cas, l'absorption va dépendre essentiellement de la densité électronique du plasma formé et par conséquent, de sa température.

b.) Le temps d'interaction

Il est déterminé essentiellement par la durée de l'impulsion laser. Dans notre cas elle est de 4,3 ns. Le temps d'interaction est également fonction de la géométrie du point d'impact (diamètre, profondeur) et du temps de transformation. Ce dernier est lié aux caractéristiques physiques du matériau analysé : énergie de réseau, conductibilité, coefficient d'absorption molaire ou de la nature des changements de phase durant l'irradiation (importance de paramètres thermodynamiques tels que les chaleurs latentes de fusion ou de vaporisation).

Notons qu'une impulsion laser longue (quelques nanosecondes) permet aux derniers photons du train d'onde d'interagir avec les particules contenues dans le plasma en expansion. Le coefficient d'absorption du faisceau laser par le plasma dépend en partie de l'irradiance utilisée.

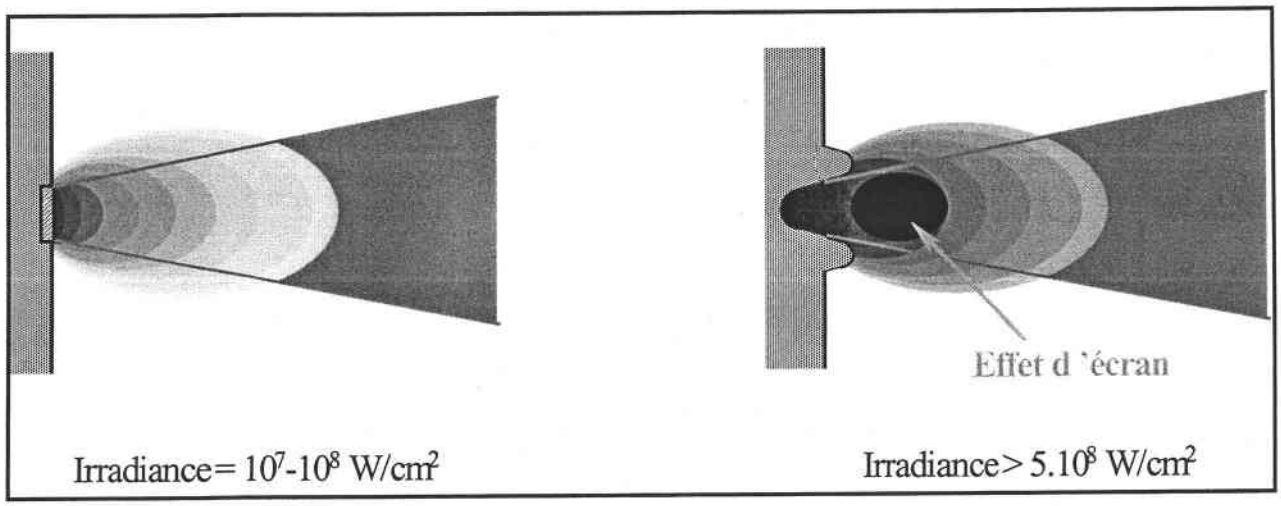


Figure 11 : Comparaison des processus ablatifs à forte et à moyenne irradiance.

A faible irradiance le plasma formé est relativement froid et transparent, ce qui favorise les processus d'absorption multiphotoniques (Fig. 11). A irradiance élevée, les fortes températures atteintes au sein du plasma favorisent l'apparition de l'effet d'écran. Celui-ci a pour conséquence d'entraîner une réflexion importante des photons en fin d'impulsion laser et donc de limiter leur interaction au niveau des atomes excités.

c.) Température et degré d'ionisation du plasma

Le temps d'interaction étant inférieur à la microseconde, la situation au point d'impact correspond, dans un plasma chaud, à celle d'un Equilibre Thermodynamique Local (L.T.E. Local Thermodynamic Equilibrium) **[Moenke-Blankenburg, 1989]**. Théoriquement, dans une enceinte en équilibre thermodynamique, il existe une seule température qui fixe toutes les fonctions de distribution (Maxwell, Boltzmann, Planck, Saha). Il y a alors microréversibilité des processus ce qui se traduit par la réabsorption immédiate de tous les photons émis. Le rayonnement dans l'enceinte étant un rayonnement de corps noir, le flux d'énergie sortant doit être nul. Toutefois dans les plasmas créés en laboratoire, l'analyse du rayonnement sortant montre que la répartition de l'énergie est discontinue et présente des raies d'absorption ou d'émission. Ce rayonnement sortant ne suit donc pas la loi du corps noir (loi de Planck) et le flux d'énergie sortant n'est pas nul, compte tenu probablement de l'existence de gradient de température dans l'enceinte. La notion d'Equilibre Thermodynamique Local (L.T.E.) a été ainsi introduite afin de permettre une étude plus précise du rayonnement du plasma. Dans un

tel système, on définit la situation par une série de sous systèmes ayant chacun des températures différentes (Température d'atomisation, température d'ionisation, etc...).

De fortes densités électroniques sont nécessaires pour la production rapide d'un équilibre thermique. Pour les plasmas issus de l'interaction laser/matière, les densités électroniques sont importantes (10^{17} à 10^{22} e^-/cm^{-3}) avec un temps de collision électron - ion pouvant être inférieur à 10^{-9} seconde. Ainsi, par l'utilisation de lasers pulsés, il est possible que le plasma formé soit en équilibre thermodynamique local. Dans le cas d'une température de plasma suffisamment élevée, la densité ionique α_x peut être calculée à l'aide de la relation de SAHA EGGERT :

$$\alpha_x = \frac{n_e \times n_i}{n_0} = \frac{2Z_+}{Z_0} \frac{(2\pi m_e kT)^{3/2}}{h^3} \exp\left(-\frac{I - \Delta I}{kT}\right)$$

avec :

- n_e, n_i et n_0 : concentration des atomes, des ions et des électrons (en nombre d'entités par m^3) ;
- Z_+ et Z_0 : les fonctions de partition des atomes et des ions ;
- h et k : les constantes de Planck h = 1,38 10^{-23} J/K et de Boltzmann k = 6,63 10^{-34} J.s ;
- m_e : masse de l'électron en kg ;
- T : température absolue en K ;
- I : énergie d'ionisation en J ;
- ΔI : dépression coulombienne (interaction répulsion) en J.

La connaissance de la densité ionique α_x permet d'évaluer la température du plasma qui, selon l'irradiance, le type de laser et les caractéristiques physiques du matériau, peut varier entre 6000 et 15000 K.

d.) L'irradiance du faisceau laser

L'irradiance est un paramètre fondamental lors de l'interaction entre un faisceau laser et un matériau. Afin de faire varier l'irradiance, nous modifions l'énergie apportée par

focalisation/défocalisation du faisceau laser ou par variation de l'énergie E de sortie du laser. Plus l'énergie est élevée, plus l'irradiance I est importante :

$$I = \frac{a.E}{\tau.S}$$

- a : coefficient d'atténuation optique (absorption des optiques du système) ;
- E : énergie exprimée en joule délivrée lors de l'impulsion laser ;
- τ : durée de l'impulsion laser en seconde ;
- S : surface irradiée en cm^2.

C.) Les mécanismes d'ionisation par ablation/ionisation laser

1.) Introduction

Après l'ablation laser du composé, des atomes et des molécules se trouvent sous forme gazeuse. C'est à ce niveau que se produit leur ionisation.

La compréhension des mécanismes de formation des ions par ablation ionisation laser est de première importance du point de vue de la mise en place d'un protocole d'analyse par spectrométrie de masse. En effet, pour interpréter les résultats obtenus sur le spectre de masse, il est nécessaire de connaître et de comprendre les processus qui prévalent sur la formation des ions observés. On évite ainsi des erreurs d'interprétations.

L'étude des processus de formation des ions après ablation laser de composés inorganiques est délicate. C'est la raison pour laquelle, jusqu'à présent, aucun modèle n'a encore été proposé. On peut cependant distinguer les modes de formation des cations et des anions, ainsi que les modes de genèses des agrégats ionisés.

2.) Processus d'ionisation des cations

a.) Ionisation non résonante

En phase gazeuse, un atome peut être ionisé par l'absorption simultanée d'un ou de plusieurs photons d'énergie hν. Pour qu'il s'agisse d'une ionisation monophotonique, l'énergie qu'apporte le photon doit être supérieure à l'énergie d'ionisation de cet atome. Cette transition

est caractérisée par le nombre N d'excitation par seconde (en s^{-1}) qui est donné par la relation :

$$N = \sigma\left(\frac{I}{h\nu}\right)$$

Où, σ correspond à la section efficace de photoionisation exprimée en cm^2, I à l'irradiance en W/cm^2, h à la constante de Planck (en J/K) et ν à la fréquence du rayonnement laser (en Hz).
Dans le cadre de l'absorption simultanée de n photons, la relation précédente se généralise et conduit à la relation suivante :

$$N_n = \sigma_n\left(\frac{I}{h\nu}\right)^n$$

La section efficace σ_n (section efficace de photoionisation multiphotoniques) est très faible par rapport à la section efficace σ (section efficace de photoionisation monophotonique) ce qui conduit à utiliser des irradiances très importantes pour que l'ionisation puisse se produire.

b.) Ionisation résonante

Dans certains cas particuliers, il arrive que l'ionisation multiphotoniques s'effectue via une ou plusieurs étapes intermédiaires. Dans le cas le plus simple, un photon de longueur d'onde $h\nu=E_1-E_0$ est absorbé par un atome A qui passe alors du niveau fondamental à un niveau d'énergie excité possédant classiquement une durée de vie de plusieurs dizaines de nanosecondes.
A partir de ce dernier état, un deuxième photon va ioniser l'atome. Les photons sont produits par des lasers accordés en fréquence sur une (des) raie(s) intense(s) de l'atome en question : on parlera alors d'ionisation résonante **[Hurst, 1979]**. L'atome va alors alternativement s'exciter et se désexciter à une fréquence appelée fréquence de Rabi. L'énergie du laser ainsi que la durée de l'impulsion doivent répondre aux conditions de "saturation". On entend par "saturation" le fait que chaque atome soit converti en un ion et un électron. Il est nécessaire avant tout que la durée de l'impulsion laser soit très supérieure à la période de Rabi.
D'autre part, durant l'impulsion laser, la population du niveau excité augmente jusqu'à un seuil où elle est égale à celle du niveau fondamental. Un équilibre persiste tant que l'intensité du

laser est assez élevée. Les atomes vont être photoionisés si la densité photonique (nombre de photons par unité de surface) est assez élevée et si le taux de photoionisation qui dépend de la densité de photons (nombre de photon par unité de surface et unité de temps) est supérieure au taux de recombinaison du niveau excité par des processus concurrentiels **[Hurst, 1979]**. Si ces deux conditions sont remplies, le processus est dit saturant. En pratique cette condition est obtenue en augmentant graduellement la fluence du laser d'excitation, jusqu'à atteindre un plateau au niveau de l'intensité du signal détecté.

Les dispositifs classiques de résonance mettent en jeu plusieurs lasers accordés en fréquence. Ils excitent et ionisent les atomes contenus dans la phase gazeuse selon certaines transitions électroniques de l'élément d'intérêt (cinq schémas de base ont été proposés pour conduire à l'ionisation sélective de presque la totalité des éléments de la classification périodique **[Hurst, 1979]**). Le passage des atomes de la phase solide à la phase gazeuse peut être effectué par de nombreuses méthodes. Notre groupe **[Muller, 1984 ;Verdun, 1987 ; Aubriet, 2002]** a montré qu'il était possible, dans certains cas, d'utiliser les photons d'une même impulsion laser pour non seulement vaporiser mais aussi ioniser de manière résonante.

3.) Processus d'ionisation des anions et des agrégats ionisés

Consécutivement à l'interaction laser – matière, la structure cristalline de la matière ablatée est détruite. Une plume composée d'atomes, de petites molécules, d'électrons et d'agrégats neutres ou ioniques est alors en expansion au-dessus de la surface. Les espèces anioniques détectées sont soit directement générées lors de l'ablation laser de la cible, soit elles sont créées plus tard, par différents processus ayant lieu dans la plume **[Jeong, 1995]**. En effet, les différentes espèces, présentes dans la plume, peuvent coalescer pendant l'expansion de celle-ci. Ces espèces peuvent également réagir entre elles sous l'effet de collisions. Les ions et notamment les agrégats ionisés, que nous détectons sur les empreintes spectrales, constituent les ions les plus stables qui ont été formés dans la plume. Le plus souvent les agrégats ionisés les plus stables sont ceux qui possèdent une composition stœchiométrique.

Les captures électroniques par les atomes, les molécules ou les agrégats de diverses tailles peuvent être considérées comme l'étape fondamentale de la génération des clusters négatifs.

Durant les processus de capture électronique, une compétition s'instaure entre les différentes entités présentes dans la plume. Les particules neutres, qui possèdent les affinités électroniques les plus élevées, sont celles qui sont le plus susceptible de former des ions en

plus grand nombre. Les espèces AlO_2, SiO_2, et les agrégats neutres préformés $(SiO_2)_2$ et $(SiO_2)_3$ possèdent, respectivement, des affinités électroniques de 4,0 eV ; 2,76 eV ; 3,63 eV et 3,5 eV. Les ions AlO_2^- sont donc susceptibles d'être les plus nombreux dans la plume. Cependant, ces ions ne sont pas forcément les plus abondants sur le spectre de masse. En effet, il faut également tenir compte de la stabilité de cet ion, de la proportion relative d'aluminium et de silicium dans l'échantillon et des réactions d'agrégations qui peuvent être initiées par cet ion.

En effet, une particule ou un ensemble préformé de particules neutres stœchiométriques, telles que (SiO_2) peuvent se greffer sur l'ion AlO_2^- et ainsi former des ions de plus grande taille, au détriment de l'ion AlO_2^-.

$$AlO_2^- + (SiO_2)_n \rightarrow (SiO_2)_n AlO_2^- \quad \text{avec } n = 1, 2, 3, \ldots$$

Des travaux, réalisés par **[Xu, 1997 ; Xu, 2000]** sur des silices et des aluminosilicates, explicitent ces propos.

Parallèlement à ces processus d'agrégation sur les ions négatifs, il faut également envisager l'existence de processus dissociatifs qui contribuent également à la formation des agrégats ionisés. Il peut s'agir de la dissociation d'un ion instable, mais également de la dissociation hétérolytique d'un agrégat neutre, suivant le schéma ci dessous :

$$(SiO_2)_n \rightarrow (SiO_2)_p^+ + (SiO_2)_q^- + (SiO_2)_r \quad \text{avec } n = p + q + r$$
$$\text{et } p \geq 0, q \geq 0, r \geq 0,$$

En plus de ces réactions de capture électronique, suivie ou pas, par des processus d'agrégation et de dissociation, les réactions de transfert de charge contribuent également à la génération d'anions **[Jeong, 1995]**.

La formation des agrégats ioniques positifs s'opère de manière similaire à celles qui est décrite pour les ions négatifs.

D.) Analyses de mélanges d'oxydes en mode négatif

1.) Introduction

Pour mettre en évidence le rôle de la composition chimique et celui des propriétés d'absorbance des échantillons vis-à-vis de l'ablation laser, nous avons élaboré différents mélanges d'oxydes.

Les premiers mélanges sont obtenus à partir des oxydes Al_2O_3 et Cr_2O_3. Les seconds sont réalisés à l'aide des oxydes SiO_2 et Fe_2O_3. Le choix de ces oxydes a été dicté par la volonté de simuler le rôle des chromophores de certaines gemmes, lors de l'interaction laser – matière. Le fer et le chrome, sont respectivement, les chromophores des améthystes (variété de la silice SiO_2) et des rubis (variété de corindon Al_2O_3). D'autre part, l'alumine et la silice ne possèdent pas d'absorbance significative à la longueur d'onde de 355 nm. Hors, les oxydes de chrome et de fer trivalents absorbent fortement les longueurs d'ondes entre 300 et 900 nm. Les absorbances de Cr_2O_3 et Al_2O_3 sont reportées sur a figure 12.

	Mélange Al_2O_3 / Cr_2O_3	Mélange SiO_2 / Fe_2O_3
Pourcentages pondéraux	100 – 0	100 – 0
	99 – 1	99,99 – 0.01
	98 – 2	99,9 – 0,1
	97 – 3	99 – 1
	96 – 4	0-100
	95 – 5	
	90-10	
	0 - 100	

UNIVERSITÉ DE METZ S.C.D.

Tableau 4 : Oxydes analysés.

Pour simuler au mieux la composition des rubis et améthystes, les pourcentages pondéraux les plus bas atteints, dans chaque cas, se conforment aux quantités de chrome et de fer que l'on trouve dans chacune de ces gemmes. Le tableau 4 reporte les différents mélanges que nous avons analysés.

Les différents mélanges sont pastillés à l'aide d'une presse à main Beckmann. La pression appliquée varie entre 1,5 et 3,5 tonnes suivant les oxydes. Le temps de pastillage est de 15 minutes. Les pastilles possèdent les caractéristiques suivantes : masse = 200 mg, épaisseur = 2 mm et diamètre = 1,2 cm)

L'étude des effets de l'interaction laser – matière sur les empreintes spectrales de ces différents échantillons est réalisée à une longueur d'onde de 355 nm.

Nous ne présentons que les analyses effectuées en mode de détection négatif. En effet, les empreintes positives sont moins affectées par les changements de composition des échantillons.

2.) Mélanges alumine – oxyde de chrome

a.) Introduction

Afin d'étudier une éventuelle corrélation entre l'absorbance des échantillons et leur comportement lors de l'ablation laser, les échantillons sont préalablement analysés par spectrophotométrie UV – Visible.

Les analyses par spectrométrie de masse sont ensuite réalisées. Tout d'abord les oxydes purs (Al_2O_3 et Cr_2O_3) sont étudiés, puis l'analyse des différents mélanges est effectuée.

b.) Etude de l'absorbance UV – Visible des échantillons

La figure 12 montre que l'alumine n'absorbe pas les longueurs d'onde entre 300 et 900 nm. Une absorbance égale à zéro est observée pour cet échantillon quelque soit la longueur d'onde. A l'inverse, l'oxyde de chrome Cr_2O_3 absorbe fortement les longueurs d'ondes situées entre 300 et 900 nm. On note une absorbance d'environ 0,5 à 355 nm, longueur d'onde de travail.

On constate également que les mélanges composés d'oxyde de chrome et d'alumine absorbent ces longueurs d'onde. Plus le dopage en Cr_2O_3 est important et plus l'absorbance croit.

L'absorbance de l'échantillon est un paramètre fondamental au niveau de l'ablation laser. Des différences de comportements sont donc attendues lors de l'analyse des échantillons en LA-MS.

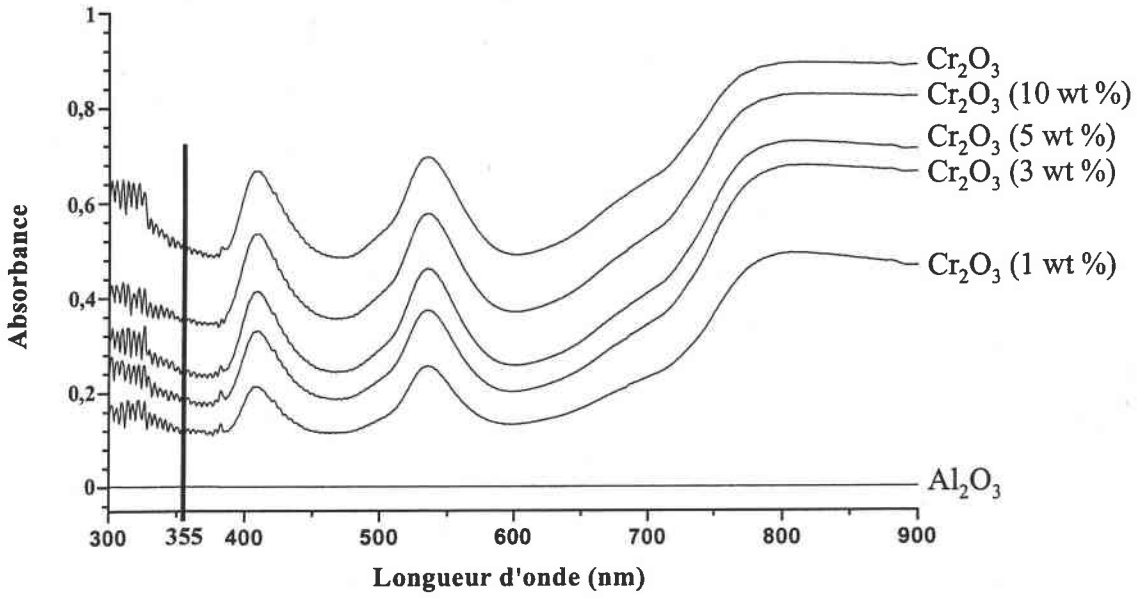


Figure 12 : Spectre d'absorption UV - Visible des pastilles composées d'Al_2O_3, de Cr_2O_3, et des mélanges Al_2O_3 - Cr_2O_3 contenant 1, 3, 5 et 10 % pondéral en Cr_2O_3.

c.) Analyse de l'alumine Al_2O_3

Des empreintes spectrales, en mode de détection négatif, sont obtenues pour l'alumine à des irradiances comprises entre $2{,}5\times10^{10}$ et $3{,}9\times10^{8}$ W.cm^{-2}. Les spectres de masse reportés sur la figure 13 sont obtenus aux irradiances de $1{,}5\times10^{9}$ W.cm^{-2} (Fig. 13a) et $1{,}7\times10^{8}$ W.cm^{-2} (Fig. 13b). On constate pour cette dernière irradiance une forte détérioration de l'empreinte spectrale. De plus, le rapport Signal/Bruit (S/B) est très faible.

Les nombreux agrégats oxygénés $Al_xO_yH_z^-$ détectés peuvent contenir plus d'une centaine d'atomes. En effet, x peut varier de 1 à 53, y de 2 à 80 et z de 0 à 1. Nous constatons que l'intensité de ces agrégats ionisés varie suivant le nombre d'atomes d'aluminium qu'ils contiennent. En effet, les agrégats ionisés qui possèdent un nombre impair d'atomes d'aluminium sont plus intensément détectés que ceux qui en contiennent un nombre pair. Ce phénomène est appelé «odd/even effect» **[Ma, 1996 ; Gold, 1990]**. Cette alternance paire/impaire peut-être expliquée si l'on considère que les agrégats oxygénés $Al_xO_yH_z^-$ peuvent être regroupés en deux familles d'agrégats ionisés. La première et la plus intense correspond aux ions $(Al_2O_3)_{3\text{-}26}AlO_2^-$, la seconde aux agrégats ionisés $(Al_2O_3)_{3\text{-}24}OH^-$.

Une différence de stabilité entre ces deux familles explique l'alternance observée.

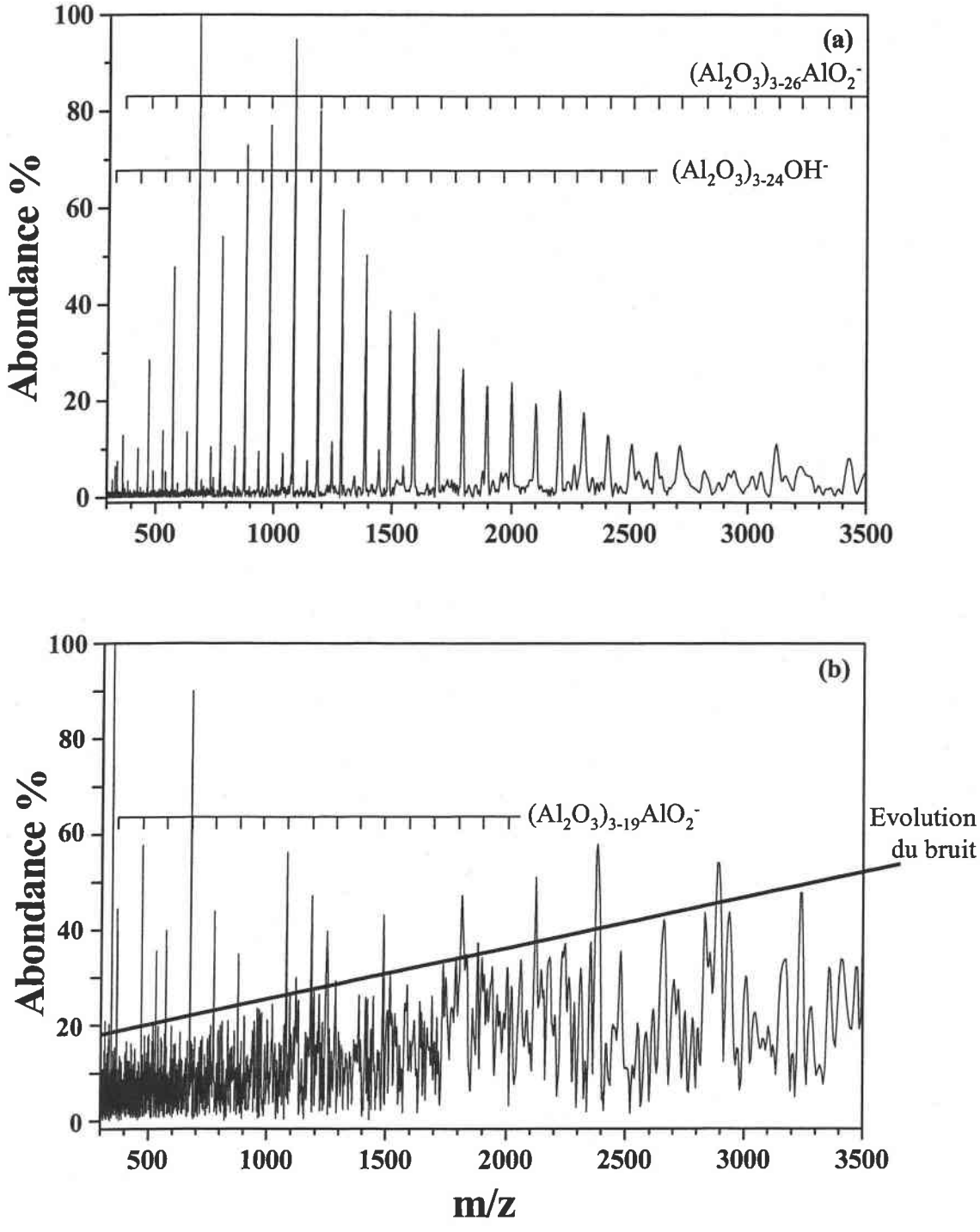


Figure 13 : Spectre de masse en mode de détection négatif de l'alumine à une longueur d'onde de 355nm et pour des irradiances de (a) $1,5\times10^9$ et (b) $1,7\times10^8$ W.cm^{-2}.

Si l'on s'attache de façon plus particulière aux ions $(Al_2O_3)_{3\text{-}26}AlO_2^-$, nous remarquons que l'intensité des différents agrégats ionisés adopte une distribution de Poisson. En effet l'abondance de ces agrégats augmente jusqu'à l'ion $(Al_2O_3)_{10}AlO_2^-$, puis diminue.

Selon **[Zhang, 1997a]**, ce type de distribution est la manifestation de processus compétitifs au sein du nuage gazeux.

La figure 14 montre les différentes enveloppes de Poisson théoriques que l'on peut observer

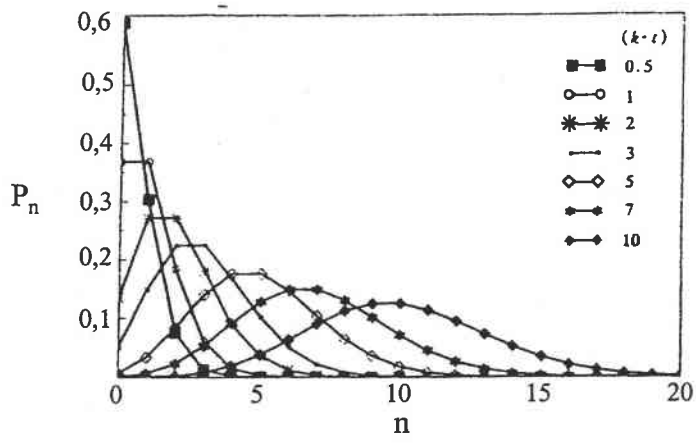


Figure 14 : Distributions de Poisson théoriques pour différentes valeurs de kt **[Zhang, 1997a].**

Ces différentes enveloppes peuvent être modélisées à l'aide de la formule suivante :

$$P_n = P_0 \frac{kt^n}{n!} e^{(-kt)}$$

avec :

n : nombre d'entités neutres contenues dans l'agrégat

P_n : abondance de l'ion comportant n entités neutres

P_0 : abondance de l'espèce précurseur

k : constante de vitesse globale de réaction.

t : temps de réaction

D'après ces enveloppes théoriques, il doit être associé à la famille $(Al_2O_3)_{3\text{-}26}AlO_2^-$ une valeur de kt de l'ordre de 10.

Des mécanismes d'agrégation correspondent dans notre cas à l'adduit de neutres Al_2O_3 ou d'oligomères $(Al_2O_3)_n$ sur les espèces $(Al_2O_3)_nAlO_2^-$. Les mécanismes de dissociation conduisent à la fragmentation de ces espèces, en des agrégats plus petits, par perte successive

de neutres Al_2O_3 ou d'oligomères $(Al_2O_3)_n$. De façon similaire, les ions $(Al_2O_3)_{2\text{-}23}Al_2O_4H^-$ sont le résultat de processus d'agrégation et d'élimination à partir des espèces $(Al_2O_3)_nOH^-$.
Ces processus peuvent également avoir lieu entre espèces neutres. Des dissociations hétérolytiques de liaisons conduisent dans ce cas à la formation d'ions.
On constate cependant pour les agrégats $(Al_2O_3)_{3\text{-}26}AlO_2^-$, que l'intensité de l'ion $(Al_2O_3)_6AlO_2^-$ dévie fortement de la distribution de Poisson. En effet, il possède une intensité anormalement élevée par rapport à ses voisins. La valeur n = 6, associée à ce cluster, est appelée combinaison à nombre magique **[Zhang, 1997b]**. Ceci indique que cet agrégat est particulièrement stable. Son intensité élevée est la conséquence d'une part, d'une plus faible fragmentation comparée à celle de ces voisins, et d'autre part du fait que les ions $(Al_2O_3)_nAlO_2^-$, avec n > 6, peuvent se fragmenter pour donner cette entité. Cette forte stabilité peut s'expliquer par une structure tridimensionnelle de l'ion particulièrement compacte ou, par une configuration électronique à couche fermée. Il apparaît également pour les familles $(Al_2O_3)_{3\text{-}26}AlO_2^-$ et $(Al_2O_3)_{3\text{-}24}OH^-$ que les premiers agrégats (n = 1 à 2) ne sont pas détectés. Cela peut s'expliquer par leur forte instabilité ou leur forte réactivité.

d.) Analyse de l'oxyde de chrome Cr_2O_3

En mode de détection négatif, nous observons des ions pour des irradiances comprises entre $2{,}5\times10^{10}$ et $1{,}1\times10^{7}$ W.cm^{-2}. Cette gamme d'irradiances est plus importante que celle observée pour Al_2O_3. Elle est à mettre en relation avec la forte absorbance de Cr_2O_3 à la longueur d'onde de travail.
C'est pour des faibles irradiances comprises entre $3{,}2\times10^{7}$ et $1{,}1\times10^{7}$ W.cm^{-2} que nous observons les ions de plus haut poids moléculaire. En effet, pour cette gamme d'irradiances, les ions $CrO_{2\text{-}4}^-$, $Cr_2O_{3\text{-}6}^-$et $Cr_3O_{5\text{-}7}^-$ sont détectés. Nous pouvons regrouper ces ions en quatre familles : $(CrO_2)_{0\text{-}2}CrO_2^-$, $(CrO_2)_{0\text{-}2}CrO_3^-$, $(CrO_2)_{0\text{-}1}CrO_4^-$ et $(CrO_2)_{0\text{-}1}Cr_2O_3^-$.
L'intégralité de ces espèces n'est pas présente à toutes les irradiances. En effet, la figure 15, obtenue à l'irradiance de $1{,}7\times10^{8}$ W.cm^{-2}, met en évidence les ions $(CrO_2)_{0\text{-}1}CrO_2^-$, $(CrO_2)_{0\text{-}1}CrO_3^-$ et $Cr_2O_3^-$, de plus basse masse.

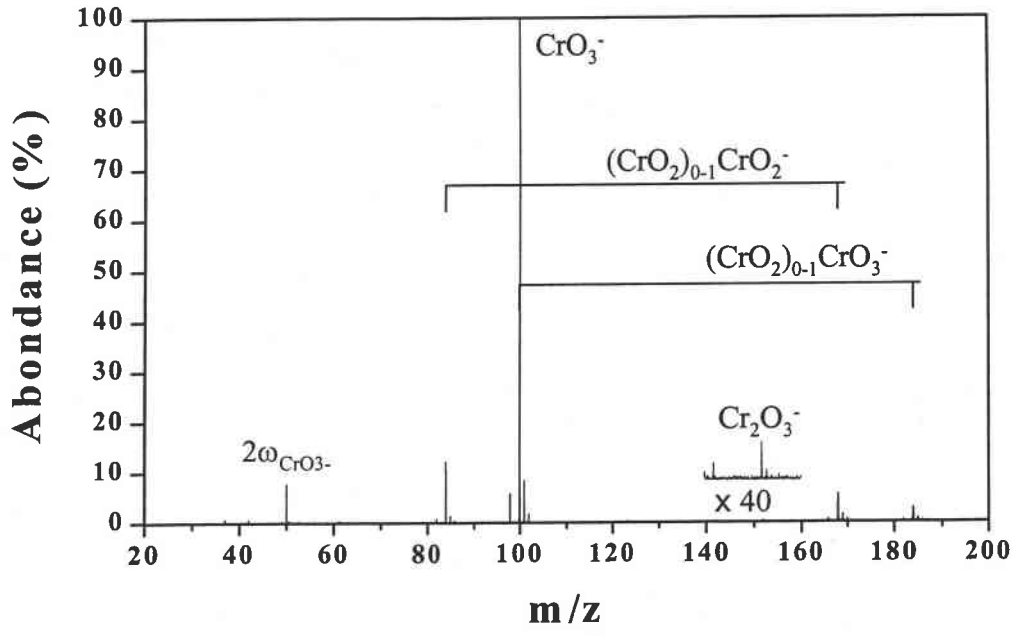


Figure 15 : Spectre de masse en mode de détection négatif de l'oxyde de chrome trivalent à une longueur d'onde de 355nm et pour une irradiance de $1,7\times10^8$ W.cm^{-2}.

e.) Mélanges alumine – oxyde de chrome

i.) Introduction

Après avoir présenté les résultats relatifs aux analyses des différents mélanges, nous tenterons de corréler les observations réalisées lors de l'analyse des oxydes purs et celles qui découlent de l'analyse de ces mélanges. On peut remarquer des évolutions qui concernent l'irradiance minimale qui permet d'observer la formation d'agrégats ionisés, et le rapport S/B.

ii.) Analyse des mélanges alumine – oxyde de chrome en fonction du dopage

Les analyses des différents mélanges d'oxydes Al_2O_3 et Cr_2O_3 sont réalisées en mode de détection négatif. La gamme d'irradiance qui permet d'obtenir des empreintes spectrales se situe entre $2,5\times10^{10}$ et $1,1\times10^7$ W.cm^{-2}.

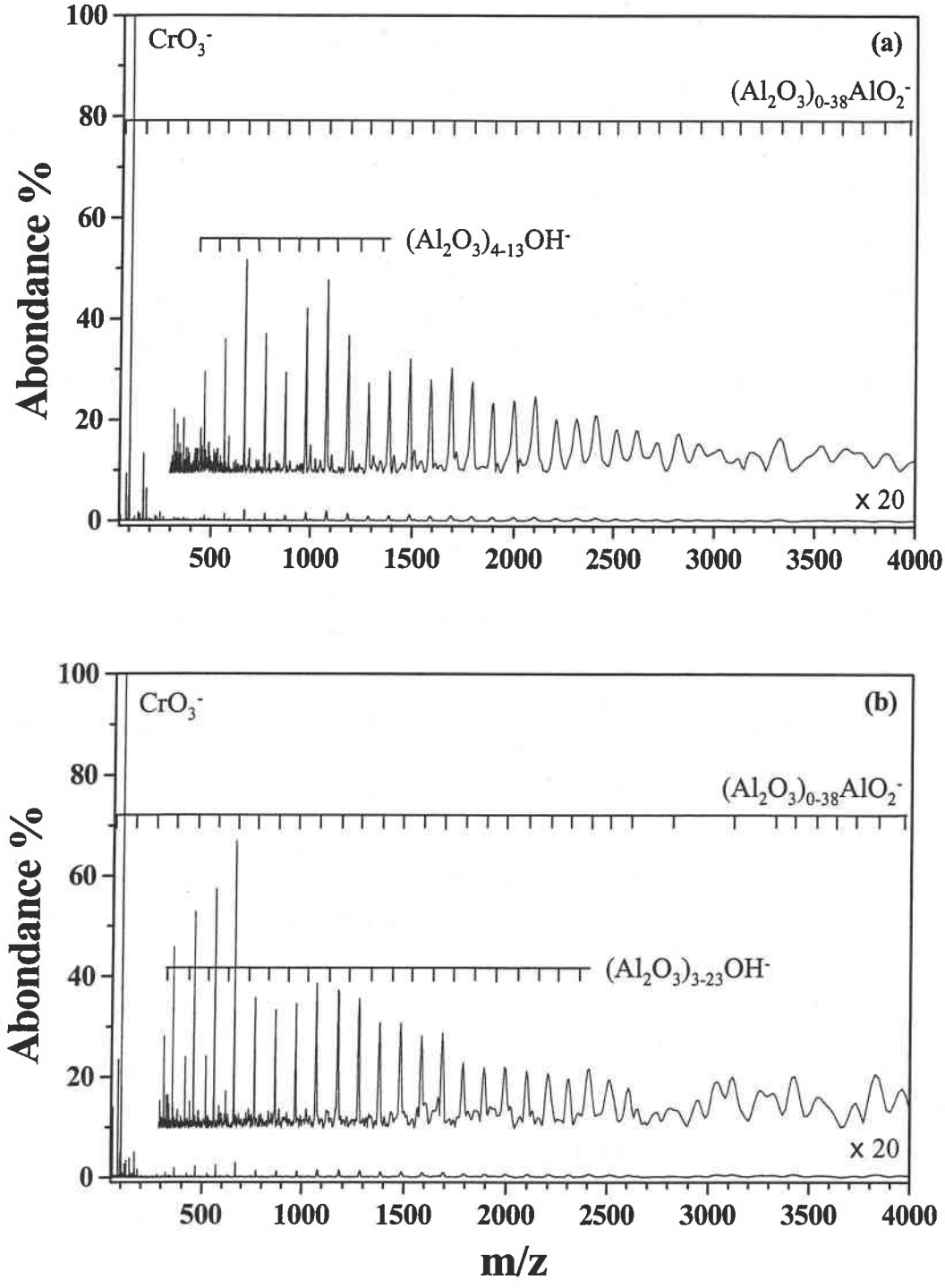


Figure 16 : Spectre de masse en mode de détection négatif des mélanges Al_2O_3 et Cr_2O_3 en proportion (90 : 10) (a) et (99 : 1) (b), à une longueur d'onde de 355nm et pour une irradiance de $1,7\times10^8$ W.cm^{-2}.

La figure 16 met en évidence les empreintes spectrales obtenues à l'irradiance de $1,7\times10^8$ $W.cm^{-2}$ pour les mélanges (Al_2O_3 : Cr_2O_3) de proportion, en pourcentages pondéraux, (90:10) (Fig. 16a) et (99:1) (Fig. 16b). Les ions détectés peuvent être regroupés en plusieurs familles qui sont reportées dans le tableau 5.

La seconde colonne de ce tableau reporte, indépendamment de la valeur d'irradiance, les familles ioniques détectées, ainsi que le nombre maximum de sous unités Al_2O_3 ou CrO_2 contenues dans chacune d'entre elles. Les familles, qui figurent dans ce tableau, ont également été mises en évidence lors de l'analyse des oxydes purs.

Les familles $(Al_2O_3)_nCrO_2^-$, $(CrO_2)_nAlO^-$ et $(CrO_2)_nAlO_2^-$, sont également détectées lors de l'analyse de chaque mélange. A irradiance fixée, le nombre de sous unités Al_2O_3 et CrO_2 impliquées dans chaque famille varie. Pour le mélange le plus riche en oxyde de chrome (90 : 10), à l'irradiance de $1,7\times10^8$ $W.cm^{-2}$, les valeurs de n sont comprises entre 4 et 19, 0 et 2, 0 et 3, respectivement, pour les trois familles citées précédemment.

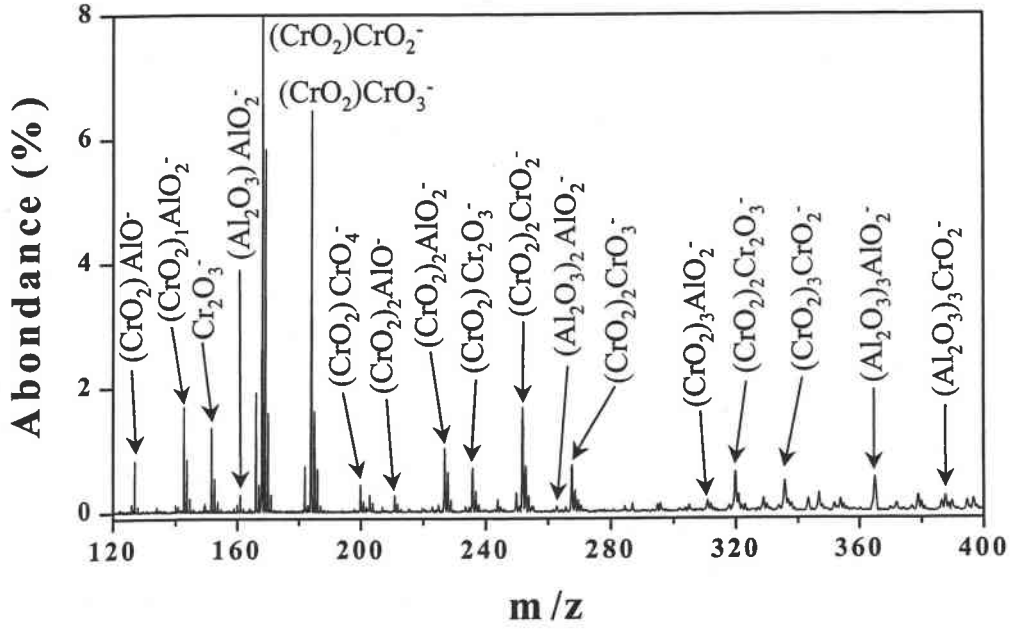


Figure 17 : Agrandissement du spectre de masse en mode de détection négatif du mélange Al_2O_3 et Cr_2O_3 de proportion (90 : 10) entre les masses m/z 120 et 400, à une longueur d'onde de 355nm et pour une irradiance de $1,7\times10^8$ $W.cm^{-2}$.

La figure 17 est un agrandissement de la figure 16a. Elle met notamment en évidence les espèces $(Al_2O_3)_nCrO_2^-$, $(CrO_2)_nAlO^-$ et $(CrO_2)_nAlO_2^-$ entre les masses m/z 120 et 400.

C'est pour le mélange (90 : 10) que les valeurs de n, de chacune de ces trois familles, sont les plus importantes. Lors de l'analyse de ces mélanges, l'irradiance la plus faible qui permet de détecter ces familles est de $6{,}2\times10^{7}$ W.cm^{-2}.

iii.) Evolution de l'irradiance en fonction du dopage

Le tableau 4 reporte également, pour chaque oxyde et mélange d'oxydes, les irradiances minimales nécessaires à la détection des ions $Al_xO_yH_z^-$ et $Cr_xO_y^-$, ainsi que la composition de ces ions.

Concernant l'analyse de l'alumine, l'irradiance minimale pour détecter des ions $Al_xO_yH_z^-$ est de $1{,}7\times10^{8}$ W.cm^{-2}. Les espèces détectées sont $(Al_2O_3)_{3\text{-}19}AlO_2^-$.

L'analyse du mélange d'oxyde (Al_2O_3 : Cr_2O_3) de proportion, (99 : 1) montre qu'il est possible de détecter les ions $(Al_2O_3)_{4\text{-}23}AlO_2^-$ jusqu'à l'irradiance de $6{,}2\times10^{7}$ W.cm^{-2}. L'augmentation de la proportion d'oxyde de chrome dans la pastille, de 2 à 10 %, permet également de détecter les espèces $(Al_2O_3)_nAlO_2^-$ jusqu'à une irradiance de $6{,}2\times10^{7}$ W.cm^{-2}. La limite basse de l'irradiance de détection des espèces $(Al_2O_3)_nAlO_2^-$ n'est donc pas influencée par les différents taux de dopage. On constate une différence entre les pastilles enrichies en oxyde de chrome et celles uniquement constituées d'alumine. **La présence d'oxyde de chrome dans les pastilles permet de diminuer la valeur de l'irradiance à laquelle il est possible d'observer les espèces $(Al_2O_3)_nAlO_2^-$.**

Les espèces $(CrO_2)_nCrO_{2\text{-}4}^-$ sont observées lors des analyses de l'oxyde de chrome, jusqu'à une irradiance de $1{,}1\times10^{7}$ W.cm^{-2}.

Si l'on diminue la proportion d'oxyde de chrome dans les pastilles entre 10 et 3 % pondéraux, la limite d'irradiance pour la détection des ions $(CrO_2)_nCrO_{2\text{-}4}^-$ n'est pas modifiée. Par contre pour les mélanges composés de 2 et 1 % en oxyde de chrome, la valeur de l'irradiance nécessaire à la détection des espèces $(CrO_2)_nCrO_{2\text{-}4}^-$ est augmentée jusqu'à une valeur de $1{,}8\times10^{7}$ W.cm^{-2}. On constate qu'**une diminution de la quantité d'oxyde de chrome dans la pastille, à des quantités inférieures ou égales à 2% en masse, diminue la gamme d'irradiance qui permet de détecter les ions $(CrO_2)_nCrO_{2\text{-}4}^-$.**

La composition de l'échantillon joue donc un rôle important vis-à-vis des processus qui ont trait à l'interaction laser / matière. En effet, **la proportion d'oxyde de chrome est au centre des observations que nous avons réalisées, tant en ce qui concerne les espèces $(Al_2O_3)_nAlO_2^-$ que $(CrO_2)_nCrO_{2\text{-}4}^-$.**

Composition de l'échantillon $x^* Al_2O_3 + y^* Cr_2O_3$	Espèces ioniques détectées	Irradiance minimale pour détecter les ions $Al_xO_yH_z^-$	Espèces ioniques $Al_xO_yH_z^-$ détectées	Irradiance minimale pour détecter les ions $Cr_xO_y^-$	Espèces ioniques $Cr_xO_y^-$ détectées
100 : 0	$(Al_2O_3)_{3\text{-}26}AlO_2^-$ $(Al_2O_3)_{3\text{-}24}OH^-$	$1,7\times10^8$ W.cm^{-2}	$(Al_2O_3)_{3\text{-}19}AlO_2^-$		
99 : 1	$(Al_2O_3)_{0\text{-}25}AlO_2^-$ $(Al_2O_3)_{3\text{-}23}OH^-$ $(CrO_2)_{0\text{-}2}CrO_2^-$ $(CrO_2)_{0\text{-}1}CrO_3^-$ $(CrO_2)_{0\text{-}1}Cr_2O_3^-$	$6,2\times10^7$ W.cm^{-2}	$(Al_2O_3)_{4\text{-}23}AlO_2^-$	$1,8\times10^7$ W.cm^{-2}	$(CrO_2)_{0\text{-}1}CrO_2^-$ $(CrO_2)_{0\text{-}1}CrO_3^-$
98 : 2	$(Al_2O_3)_{0\text{-}32}AlO_2^-$ $(Al_2O_3)_{3\text{-}19}OH^-$ $(CrO_2)_{0\text{-}2}CrO_2^-$ $(CrO_2)_{0\text{-}2}CrO_3^-$ $(CrO_2)_{0\text{-}1}Cr_2O_3^-$	$6,2\times10^7$ W.cm^{-2}	$(Al_2O_3)_{3\text{-}22}AlO_2^-$	$1,8\times10^7$ W.cm^{-2}	$(CrO_2)_{0\text{-}1}CrO_2^-$ $(CrO_2)_{0\text{-}1}CrO_3^-$
97 : 3	$(Al_2O_3)_{0\text{-}39}AlO_2^-$ $(Al_2O_3)_{4\text{-}16}OH^-$ $(CrO_2)_{0\text{-}2}CrO_2^-$ $(CrO_2)_{0\text{-}2}CrO_3^-$ $(CrO_2)_{0\text{-}1}Cr_2O_3^-$ $Cr_2O_6^-$	$6,2\times10^7$ W.cm^{-2}	$(Al_2O_3)_{3\text{-}24}AlO_2^-$	$1,1\times10^7$ W.cm^{-2}	$(CrO_2)_{0\text{-}1}CrO_2^-$ $(CrO_2)_{0\text{-}1}CrO_3^-$
96 : 4	$(Al_2O_3)_{3\text{-}15}AlO_2^-$ $(Al_2O_3)_{0\text{-}31}OH^-$ $(CrO_2)_{0\text{-}2}CrO_2^-$ $(CrO_2)_{0\text{-}2}CrO_3^-$ $(CrO_2)_{0\text{-}1}Cr_2O_3^-$ $Cr_2O_6^-$	$6,2\times10^7$ W.cm^{-2}	$(Al_2O_3)_{3\text{-}23}AlO_2^-$	$1,1\times10^7$ W.cm^{-2}	$(CrO_2)_{0\text{-}2}CrO_2^-$ $(CrO_2)_{0\text{-}1}CrO_3^-$

95 : 5	$(Al_2O_3)_{3\text{-}28}AlO_2^-$ $(Al_2O_3)_{4\text{-}21}OH^-$ $(CrO_2)_{0\text{-}2}CrO_2^-$ $(CrO_2)_{0\text{-}2}CrO_3^-$ $(CrO_2)_{0\text{-}1}Cr_2O_3^-$ $Cr_2O_6^-$	$6{,}2\times10^7$ W.cm^{-2}	$(Al_2O_3)_{3\text{-}20}AlO_2^-$	$1{,}1\times10^7$ W.cm^{-2}	$(CrO_2)_{0\text{-}2}CrO_2^-$ $(CrO_2)_{0\text{-}2}CrO_3^-$
90 : 10	$(Al_2O_3)_{0\text{-}38}AlO_2^-$ $(Al_2O_3)_{4\text{-}13}OH^-$ $(CrO_2)_{0\text{-}3}CrO_2^-$ $(CrO_2)_{0\text{-}2}CrO_3^-$ $(CrO_2)_{0\text{-}2}Cr_2O_3^-$ $(CrO_2)_{0\text{-}1}CrO_4^-$	$6{,}2\times10^7$ W.cm^{-2}	$(Al_2O_3)_{3\text{-}11}AlO_2^-$	$1{,}1\times10^7$ W.cm^{-2}	$(CrO_2)_{0\text{-}2}CrO_2^-$ $(CrO_2)_{0\text{-}1}CrO_3^-$ $(CrO_2)_{0\text{-}1}CrO_4^-$
0 : 100	$(CrO_2)_{0\text{-}2}CrO_2^-$ $(CrO_2)_{0\text{-}2}CrO_3^-$ $(CrO_2)_{0\text{-}1}Cr_2O_3^-$ $(CrO_2)_{0\text{-}1}CrO_4^-$			$1{,}1\times10^7$ W.cm^{-2}	$(CrO_2)_{0\text{-}2}CrO_2^-$ $(CrO_2)_{0\text{-}2}CrO_3^-$ $Cr_2O_6^-$

* : en pourcentages pondéraux

Tableau 5 : Mise en évidence des familles ioniques détectées lors de l'analyse des différents mélanges composés de Al_2O_3 et de Cr_2O_3, ainsi que de seuils d'irradiance nécessaires à la leur détection.

L'absorption de la longueur d'onde laser en présence de Cr_2O_3, par la pastille, permet d'expliquer la diminution de l'irradiance seuil à laquelle on observe les espèces $(Al_2O_3)_nAlO_2^-$. En effet, les processus thermiques ou d'onde de choc, qui donnent naissance aux espèces $(Al_2O_3)_nAlO_2^-$ jusqu'à une irradiance de $1,7\times10^8$ W.cm^{-2} pour le cas de l'alumine pur, peuvent être suppléés par un processus lié à l'absorbance de l'oxyde de chrome.

De plus, la diminution de la quantité d'oxyde de chrome à des valeurs inférieures ou égales à 2%, provoque une augmentation de l'irradiance minimale nécessaire pour détecter les espèces $(CrO_2)_nCrO_{2-4}^-$. Ceci peut également être expliqué par la modification de l'absorbance des échantillons. En effet, il semblerait que lorsque l'oxyde de chrome est trop dilué dans la matrice d'alumine, l'absorbance de la longueur d'onde laser par les échantillons ne soit plus suffisante. A faible irradiance, l'énergie déposée n'est plus suffisante pour ioniser, et peut être même vaporiser, une partie de l'échantillon.

iv.) Evolution du rapport S/B en fonction du dopage

Une dernière caractéristique, à laquelle nous nous sommes intéressés, est l'évolution du rapport S/B en fonction des dopages effectués. Pour suivre cette évolution nous choisissons d'étudier le rapport S/B relatifs aux ions $(Al_2O_3)_6AlO_2^-$ et $(Al_2O_3)_{10}AlO_2^-$. La valeur du bruit de fond a été relevée à proximité de chaque pic considéré.

Le tableau 6 ci dessous reporte les différentes valeurs des rapports S/B calculés pour l'irradiance de $1,7\times10^8$ W.cm^{-2}.

Composition de l'échantillon x^* Al_2O_3 + y^* Cr_2O_3	I($(Al_2O_3)_6AlO_2^-$) / bruit	I($(Al_2O_3)_{10}AlO_2^-$)) / bruit
100 : 0	5	3
99 : 1	20	9
98 : 2	42	25
97 : 3	44	33
96 : 4	47	35
95 : 5	50	55
90 : 10	28	25

* : en pourcentages pondéraux

Tableau 6 : Rapport S/B réalisé à l'irradiance de $1,7\times10^8$ W.cm^{-2}.

On constate que les rapports S/B, obtenus avec chacun des ions sélectionnés, augmentent en fonction de la quantité d'oxyde de chrome dans l'échantillon. En effet, pour les analyses effectuées avec la pastille d'alumine, le rapport S/B est minimal. Puis, il augmente, au fur et à mesure que la quantité d'oxyde de chrome contenu dans la pastille croit, jusqu'au mélange (95 : 5). Cette augmentation du rapport S/B doit être reliée à la quantité d'espèces ablatées. En effet, l'augmentation de l'absorbance des échantillons contenant de 0 à 5 % de Cr_2O_3 permet d'augmenter le rendement de vaporisation et d'ionisation, et ainsi augmenter l'abondance des espèces ioniques détectées.

Notons que la diminution du rapport S/B pour le mélange (90 : 10) peut correspondre à la génération de nombreux ions ou familles ioniques de types $Al_wO_xCr_yH_z^-$, de très faible abondance, qui contribuent alors à augmenter l'intensité du bruit de fond.

3.) Mélanges silice – oxyde de fer

a.) Introduction

Les analyses effectuées par spectrophotométrie UV – Visible, montrent des évolutions de l'absorbance des mélanges silice – oxyde de fer identiques à celles reportées pour les mélanges alumine – oxyde de chrome. En l'absence d'oxyde de fer, la silice n'absorbe pas ou peu les longueurs d'onde entre 300 et 900 nm. Par contre, au fur et à mesure de l'augmentation de la quantité d'oxyde de fer dans les mélanges, l'augmentation de l'absorbance par l'échantillon se produit également.

Comme pour les analyses précédentes, l'étude a d'abord porté sur les oxydes purs (SiO_2 et Fe_2O_3). Puis, l'étude des différents mélanges a été entreprise.

b.) Analyse de la silice : SiO_2

Les empreintes spectrales de la silice, en mode de détection négatif, sont obtenues pour des irradiances élevées comprises entre $2,5\times10^{10}$ et $6,2\times10^{9}$ $W.cm^{-2}$.

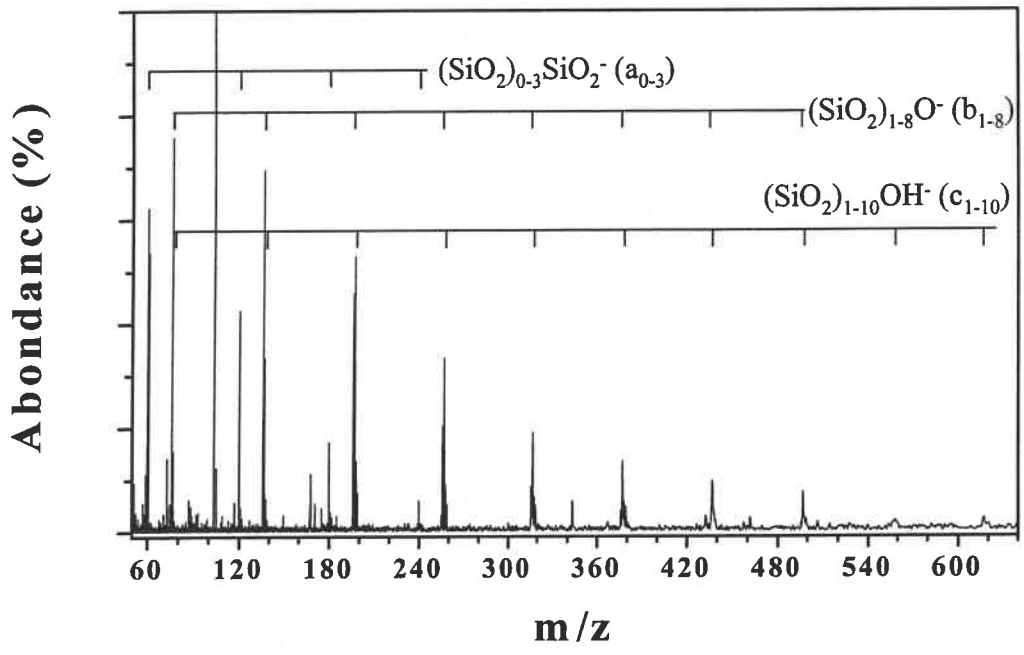


Figure 18 : Spectre de masse en mode de détection négatif de la silice à une longueur d'onde de 355nm et pour une irradiance de $6,2\times10^9$ W.cm^{-2}.

Le spectre de masse de la silice, présenté sur la figure 18, est obtenu à une irradiance de $6,2\times10^9$ W.cm^{-2}. Sur ce spectre nous distinguons des ions de formule générale $Si_xO_yH_z^-$, x variant de 1 à 10, y de 2 à 21 et z de 0 à 1. Ces agrégats peuvent être regroupés en trois familles : a_{0-3} : $(SiO_2)_{0-3}SiO_2^-$, b_{1-8} : $(SiO_2)_{1-8}O^-$ et c_{1-10} : $(SiO_2)_{1-10}OH^-$.

L'intensité des ions formant ces familles adopte différentes distributions de Poisson. L'abondance des agrégats ionisés de la famille $(SiO_2)_{0-3}SiO_2^-$ reflète une décroissance exponentielle et celle de la famille $(SiO_2)_{1-8}O^-$ une décroissance quasi - exponentielle. Quant aux ions $(SiO_2)_{1-10}OH^-$, un profil identique à celui décrit pour la famille $(Al_2O_3)_nAlO_2^-$ est observé. L'intensité de ses pics est maximum pour n = 3.

Ces différents types d'enveloppe de Poisson révèlent des cinétiques d'agrégation et de dissociation différentes. Pour les ions $(SiO_2)_{0-3}SiO_2^-$ celles-ci sont très voisines, ce qui explique le faible nombre d'agrégats ionisés observés. A l'inverse, pour les ions $(SiO_2)_{1-10}OH^-$ la cinétique d'agrégation est beaucoup plus rapide que celle de dissociation. Ceci conduit à l'observation d'ions de plus haute masse.

Ces différences sont à mettre en relation avec la stabilité relative des espèces considérées. La présence d'un électron non apparié pour les ions $(SiO_2)_nSiO_2^-$ est moins favorable à la

stabilité de l'agrégat que l'appariement de tous les électrons des ions de la famille $(SiO_2)_nOH^-$ **[Gold, 1990]**.

c.) Analyse de l'oxyde de fer : Fe_2O_3

Les empreintes spectrales négatives de l'oxyde de fer Fe_2O_3 sont obtenues pour des irradiances comprises entre $2,5\times10^{10}$ et $1,1\times10^{7}$ W.cm^{-2}.

A l'irradiance de $2,5\times10^{10}$ W.cm^{-2}, seules les espèces FeO^-, FeO_2^- et FeO_3^-, $Fe_2O_3^-$ et $Fe_2O_4^-$ sont détectées.

Pour les irradiances inférieures, le nombre des ions mis en évidence est plus important et, est peu affecté par les changements d'irradiances. En effet, pour les irradiances comprises entre $6,2\times10^{9}$ (Fig. 19) et $1,1\times10^{7}$ W.cm^{-2}, les familles ioniques $u_{0,2,3}$: $(FeO)_{0,2,3}FeO^-$, $v_{0\text{-}5}$: $(FeO)_{0\text{-}5}FeO_2^-$ et $w_{0\text{-}3,5}(FeO)_{0\text{-}3,5}FeO_3^-$ sont détectées. Notons que pour la famille w_n, l'ion avec w_4 n'est pas détecté. De même, la famille u_n ne possède pas l'ion u_1. Une forte réactivité ou, plus vraisemblablement une forte instabilité de ces espèces explique le comportement observé.

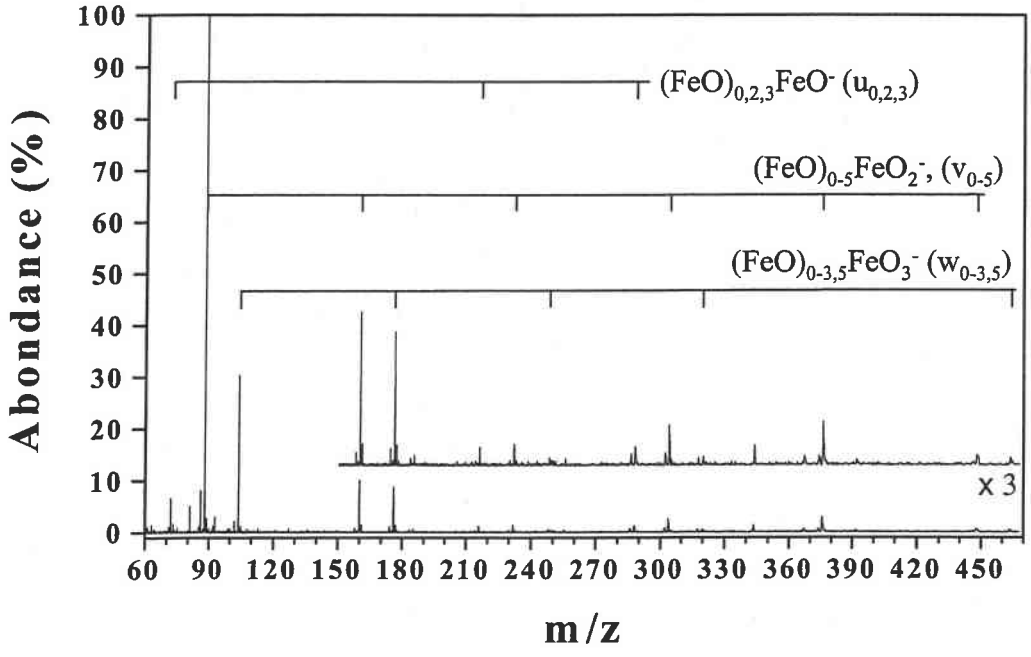


Figure 19 : Spectre de masse en mode de détection négatif de l'oxyde de fer trivalent à une longueur d'onde de 355nm et pour une irradiance de $6,2\times10^{9}$ W.cm^{-2}.

d.) Mélanges silice – oxyde de fer

i.) Introduction

L'analyse des différents mélanges est tout d'abord réalisée.
Comme dans le cas des mélanges composés d'alumine et d'oxyde de chrome, la combinaison entre les observations réalisées lors de l'analyse de ces oxydes purs et celles qui découlent de l'analyse de ces mélanges, permet de remarquer des évolutions qui touchent l'irradiance seuil à partir de laquelle la détection des agrégats ionisés débute, et le rapport S/B.

ii.) Analyse des mélanges silice – oxyde de fer en fonction du dopage

Les analyses des différents mélanges d'oxydes SiO_2 et Fe_2O_3 sont réalisées en mode de détection négatif. La gamme d'irradiance qui permet d'obtenir des empreintes spectrales se situe entre $2,5\times10^{10}$ et $8,7\times10^{6}$ $W.cm^{-2}$ (Tab. 7).
La figure 20 met en évidence les empreintes spectrales obtenues à l'irradiance de $6,2\times10^{9}$ $W.cm^{-2}$ pour les mélanges (SiO_2 : Fe_2O_3) de proportion, en pourcentages pondéraux, (99 : 1) (Fig. 20a), (99,9 : 0,1) (Fig. 20b) et (99,99 : 0,01) (Fig. 20c). Les ions détectés sont regroupés en plusieurs familles.
La seconde colonne du tableau 7 reporte, indépendamment de la valeur d'irradiance, les familles ioniques détectées, ainsi que le nombre maximum de sous unités SiO_2 et FeO contenu dans chacune d'entre elles. Hormis la famille k_n : $(SiO_2)_nFeO_2^-$, les autres familles détectées ont déjà été mises en évidence lors de l'analyse des oxydes purs.
Notons que, pour les mélanges (99 , 1) et (0 ; 100), des ions des familles u_n : $(FeO)_nFeO^-$, v_n : $(FeO)_nFeO_2^-$ et w_n : $(FeO)_nFeO_3^-$, sont détectés, mais en quantités différentes. L'absence de ces familles pour les mélanges plus dilués en Fe_2O_3 doit souligner la nécessité de disposer d'une concentration seuil au-delà de laquelle ces espèces chimiques pourront être générées, contrairement aux espèces $k_{0\text{-}2}$ qui sont détectées quelques soient les dopages réalisés.
Comme les familles k_n et v_n contiennent le motif FeO_2^-, la différence de comportement observée entre ces familles ne peut lui être imputé. Comme les familles u_n, v_n et w_n ont été abondamment détectées sur une très large gamme d'irradiance, lors de l'analyse de Fe_2O_3 pur, ces ions sont à priori stables. De ce fait, le seul élément qui peut expliquer l'absence de ces

familles doit être mis en relation avec l'absence d'espèces FeO ou d'oligomères $(FeO)_n$ dans le nuage gazeux.

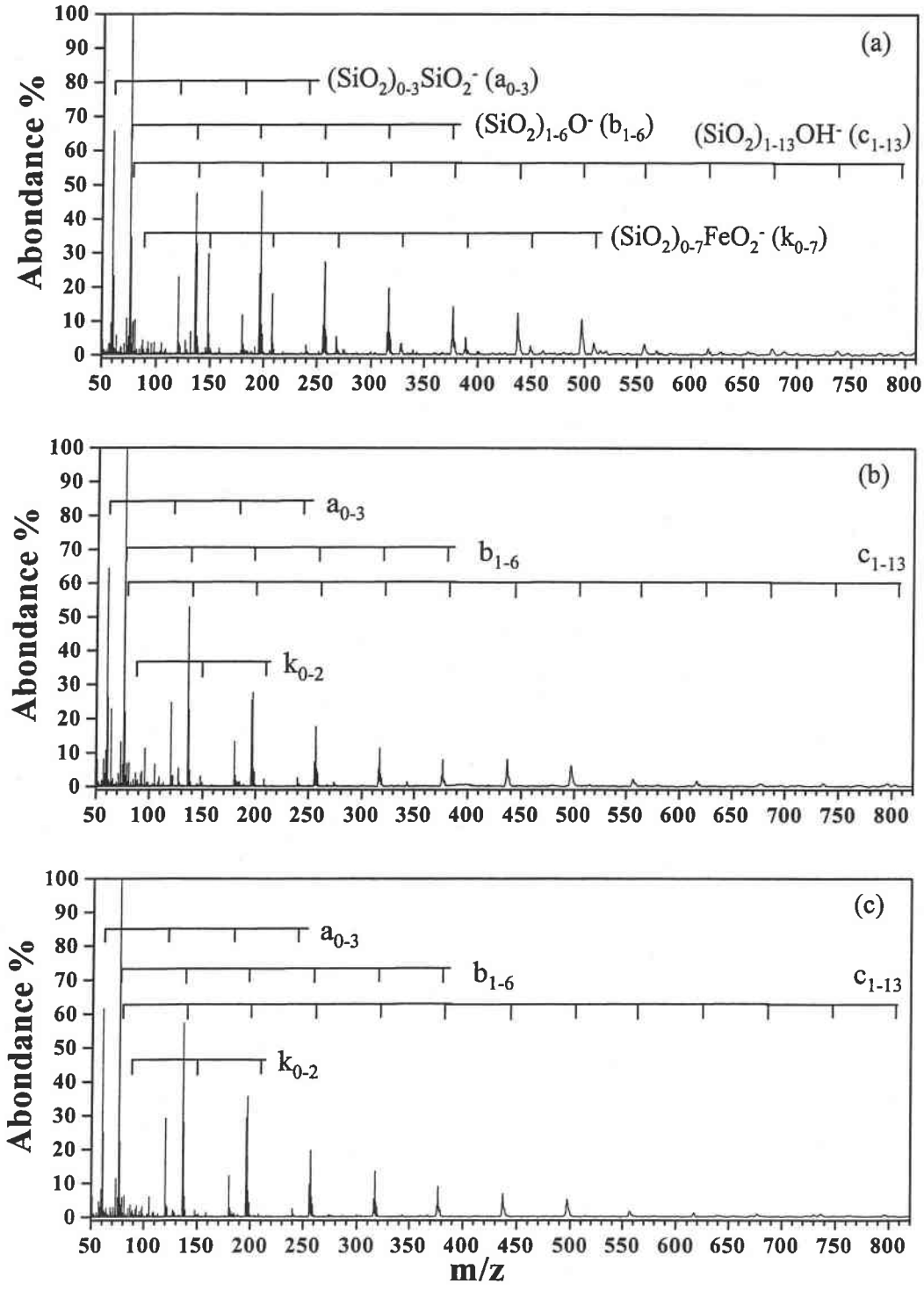


Figure 20 : Spectre de masse en mode de détection négatif des mélanges SiO_2 et Fe_2O_3 en proportion (99 : 1) (a), (99,9 : 0,1) (b) et (99,99 : 0,01) (c), à une longueur d'onde de 355nm et pour une irradiance de $6,2\times10^9$ $W.cm^{-2}$.

En effet, il n'est pas à exclure compte tenu de la faiblesse des dopages, que les entités à base de fer entrent en collision avec des espèces de la silice. Ainsi la quantité des espèces neutres du fer (comme FeO) est fortement abaissée. Ce qui expliquerait l'absence des familles u_n, v_n et w_n pour les dopages inférieurs à 1 %.

iii.) Evolution de l'irradiance en fonction du dopage

Le tableau 7 reporte également, pour chaque oxyde et mélange d'oxydes, les irradiances minimales nécessaires à la détection des ions $Si_xO_yH_z^-$ et $Si_xO_yFe_z^-$, ainsi que la composition de ces ions.

Lors de l'analyse de la silice, l'irradiance minimale pour détecter des ions $Si_xO_yH_z^-$ est de $6{,}2\times10^9$ W.cm^{-2}. Les espèces détectées sont $(SiO_2)_{0\text{-}3}SiO_2^-$, $(SiO_2)_{1\text{-}8}O^-$ et $(SiO_2)_{1\text{-}10}OH^-$.

L'analyse du mélange (99,99 : 0,01) montre qu'il est possible de détecter les ions $(SiO_2)_{0\text{-}3}SiO_2^-$, $(SiO_2)_{1\text{-}6}O^-$ et $(SiO_2)_{1\text{-}13}OH^-$ jusqu'à une irradiance de $6{,}2\times10^9$ W.cm^{-2}. Par ailleurs, les espèces $(SiO_2)_{0\text{-}2}FeO_2^-$, appartenant au groupe $Si_xO_yFe_z^-$, sont également mises en évidence jusqu'à l'irradiance de $6{,}2\times10^9$ W.cm^{-2}.

Si l'on augmente la quantité d'oxyde de fer dans les pastilles, l'irradiance minimale, à laquelle on détectera les espèces $(SiO_2)_nSiO_2^-$, $(SiO_2)_nO^-$ et $(SiO_2)_nOH^-$, diminuera également. Pour le mélange (99 : 1), mélange le plus concentré, cette valeur minimale d'irradiance est de $6{,}2 \times 10^7$ W.cm^{-2}. Parallèlement aux observations effectuées pour les ions de type $Si_xO_yH_z^-$, l'augmentation de la quantité d'oxyde de fer dans les pastilles contribue également à diminuer, dans les mêmes proportions, les valeurs minimales d'irradiance à laquelle des espèces de type $Si_xO_yFe_z^-$ sont détectées.

Ainsi, il apparaît que, pour les mélanges contenant plus de 0,01 % de Fe_2O_3, **l'augmentation de la quantité d'oxyde de fer contribue à augmenter la gamme d'irradiance permettant d'observer les espèces $Si_xO_yH_z^-$.**

D'autre part, **l'augmentation de la quantité d'oxyde de fer contribue également à augmenter la gamme d'irradiance permettant d'observer les espèces $Si_xO_yFe_z^-$.** Dans les deux cas, une baisse de l'irradiance minimale nécessaire à la détection de ces espèces est observée.

Ces observations sont cohérentes avec celles effectuées lors de l'analyses des différentes pastilles composées d'alumine et d'oxyde de chrome.

Comme pour les échantillons à base d'alumine et d'oxyde de chrome, la composition chimique de ces échantillons joue un rôle important vis-à-vis des processus qui ont trait à l'interaction laser / matière. En effet, **la proportion d'oxyde de fer est au centre des observations que nous avons réalisés, tant en ce qui concerne les espèces $Si_xO_yH_z^-$ que $Si_xO_yFe_z^-$.**

Composition de l'échantillon $x^* SiO_2 + y^* Fe_2O_3$	Familles ioniques détectées	Irradiance minimale pour détecter les ions $Si_xO_yH_z^-$	Espèces ioniques $Si_xO_yH_z^-$ détectées	Irradiance minimale pour détecter les ions $Si_xO_yFe_z^-$	Espèces ioniques $Si_xO_yFe_z^-$ détectées
100 : 0	a_{0-3}, b_{1-8}, c_{1-10}	$6,2 \times 10^9$ W.cm^{-2}	a_{0-3}, b_{1-8}, c_{1-10}		
99,99 : 0,01	a_{0-3}, b_{1-6}, c_{1-13} k_{0-2}	$6,2 \times 10^9$ W.cm^{-2}	a_{0-3}, b_{1-6}, c_{1-13}	$6,2 \times 10^9$ W.cm^{-2}	k_{0-2}
99,9 : 0,1	a_{0-3}, b_{1-6}, c_{1-13} k_{0-2}	$1,5 \times 10^9$ W.cm^{-2}	a_{0-1}, b_{1-5}, c_{1-7}	$1,5 \times 10^9$ W.cm^{-2}	k_{1-2}
99 : 1	a_{0-3}, b_{1-6}, c_{1-13} k_{0-7}, u_o, v_{0-1}, w_0	$6,2 \times 10^7$ W.cm^{-2}	a_0, b_1, c_1	$6,2 \times 10^7$ W.cm^{-2}	k_{0-2}, v_{0-1}, w_0
0 : 100	u_{0-3}, v_{0-6}, w_{0-6}			$8,7 \times 10^6$ W.cm^{-2}	u_{2-3}, v_{0-3}, w_{0-2}

* : en pourcentages pondéraux

Tableau 7 : Mise en évidence des familles ioniques détectées lors de l'analyse des différents mélanges composés de SiO_2 et de Fe_2O_3, ainsi que de seuils d'irradiance nécessaires à leur détection.

iv.) Evolution du rapport S/B en fonction du dopage

Parallèlement à la démarche précédente, nous allons étudier l'évolution du bruit de fond en fonction des dopages effectués. Pour suivre cette évolution, nous choisissons d'étudier le rapport signal/bruit (S/B) des ions $(SiO_2)_4OH^-$ et $(SiO_2)_5OH^-$. La valeur du bruit de fond a été relevée à proximité de chaque pic considéré.

Le tableau 8 ci dessous reporte les différentes valeurs des rapports S/B calculés pour l'irradiance de $6,2\times10^9$ W.cm^{-2}.

Composition de l'échantillon x^* SiO_2 + y^* Fe_2O_3	$I((SiO_2)_4OH^-)$ / bruit	$I((SiO_2)_5OH^-)$ / bruit
100 : 0	29	16
99,99 : 0,01	82	56
99,9 : 0,1	63	41
99 : 1	55	39

* : en pourcentages pondéraux

Tableau 8 : Rapport S/B réalisé à l'irradiance de $6,2\times10^9$ W.cm^{-2}.

On constate que les échantillons de silice dopés en Fe_2O_3 possèdent un rapport S/B plus important que celui de la silice pure. Ce comportement est en accord avec ce qui a été observé lors de l'analyse des échantillons à base d'alumine et d'oxyde de chrome. Il souligne l'influence exercée par l'augmentation de l'absorbance des échantillons sur la quantité de matière ablatée.

Cependant, on observe une diminution des rapports S/B au fur et à mesure que le dopage en oxyde de fer dans la silice augmente. Ce comportement a été observé lors des analyses précédentes, mais pour d'une concentration en Cr_2O_3 dans l'alumine de 10 % pondéraux. Dans le cas présent, ce comportement débute dès que la quantité en Fe_2O_3 atteint 0,1 % pondéraux. Ce phénomène peut être attribué à la génération de nombreux ions ou familles ioniques de types $Si_wO_xFe_yH_z^-$, de très faible abondance, qui se confondent avec le bruit de fond et contribuent à son augmentation.

V.) Conclusion

Ce chapitre avait pour objet de présenter la microsonde FT-ICR-MS utilisée au cours de ce travail ainsi que les mécanismes liés à l'interaction laser matière, notamment en ce qui concerne l'interaction entre un laser UV à 355nm et des poudres d'alumine et de silice.

Ce second chapitre est un point central de notre étude. En effet, nous avons spécifiquement détaillé les séquences d'analyse FTICRMS utilisées, la méthodologie suivie pour obtenir les spectres de masse positifs et négatifs, ainsi que la démarche nécessaire à une interprétation correcte des spectres de masse.

Les études bibliographiques et expérimentales de l'interaction d'un laser avec un matériau silicaté ou aluminé nous a ensuite permis de donner les principes qui régissent la formation des espèces ionisées tant positives que négatives.

L'examen de l'influence de chromophores (Cr_2O_3 et Fe_2O_3) sur les processus qui régissent l'interaction laser/matière de l'alumine et de la silice a montré l'importance de l'absorbance des échantillons en ce qui concerne la nature et la distribution des agrégats ionisés détectés. L'influence de l'irradiance a également été soulignée.

L'ensemble de ces résultats nous permet de prévoir les principaux résultats auxquels on peut s'attendre lorsque l'on étudiera les gemmes et les différents alumino-silicates.

Une information élémentaire (atomique) sera principalement obtenue en ions positifs, alors qu'une information moléculaire (agrégats ionisés) sera généralement caractéristique du mode de détection négatif.

Les analyses des gemmes (opales et quartz colorés) sont présentées dans les chapitres III et IV. Le chapitre V traitera de l'analyse des verres et des zéolites.

Bibliographie

Andre J.C., Vannes A.B., Planche R., Godin P., "Techniques d'utilisation des photons – Principes et applications", DOPEE 85, Impression Melun, **1992**.

Aubriet F., Thèse de l'université de Metz, **1999**.

Aubriet F., Vernex-Loset L., Maunit B., Krier G., Muller J.F., International Journal of Mass Spectrometry, 219, 717-727, **2002**.

Catherinot A., Ecole sur l'ablation laser, Garchy, **1996**.

Comisarow M.B., Marshall A.G., J. Mass Spectrom., 31, 581, **1996**.

Comisarow M. G., Marshall A.G., Chem. Phys. Lett., 25, 282, **1974**.

Dennemont J., Landry J.C., Chevalley J.Y., Jaccard J., Analusis, 17, 139, **1989**.

Dienes T., Pastor S. J., Schürch S., Scott J.R., Yao J., Cui S., Wilkins C.L., Mass Spectrom. Rev., 15, 163, **1996**.

Eloy J.F., "Les lasers de puissance – Applications", Ed. Masson, Paris, **1985**.

Gaumet J.J., Membrey F., Chambaudet A., C. R. Acad. Sci., Paris, t. 322, Série IIb, 507, **1996**.

Gold A.R., Bemish R.J., Freiser B.S., International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, 102, 115, **1990**.

Guan S., Marshall A.G., Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes, 146/147, 261, **1995**.

Hachimi A., Poitevin E., Krier G., Muller J.F., Pironon J., Klein F., Analusis, 21, 77, **1993**.

Hercules D.M., Day R.J., Balasanmugam K., Dang T.A., Li D.C.P., Anal. Chem., 54, 280, **1984**.

Hillenkamp F., Karas M., Beavis R.C., Chait B.T., Anal. Chem., 63, 1193A, **1993**.

Hurst G.S., Payne M.G., Kramer S.D., Young J.P., Rev. Mod. Phys., 51, 767, **1979**.

Jackson G.S., White F.M., Guan S., Marshall A.G., J. Am. Soc. Mass Spectrom., 10, 759, **1999**.

Jeong S., Fischer K.J., Howe R.F., Willett G.D., Microporous Materials, 4, 4671-473, **1995**.

Ma C., Li H., Zhang X., Bai J., Wang X., Wang L., Zhang G., He G., Lou N., Progress in Natural Science, 6, 159-164, **1996**.

Marshall A.G., Verdun F.R., Fourier transforms in NMR, optical, and mass spectrometry, Elsevier Scientific. Amsterdam, **1990**.

Marshall A.G., Grosshans P.B., Anal. Chem., 63, 215A, **1991**.

Masselon C., Thèse de l'Université de Metz, **1997**.

Moenke-Blankenburg L., Laser microanalysis. A Wiley-Interscience publication, chapitre 3, p 21, **1989**.

Muller J.F., Berthe C., Magar J.M., Fresenius Z. Anal. Chem., 308, 312, **1981**.

Muller J.F., Verdun F., Krier G., Lamboulé M., Gondouin S., Tourmann J.L., Muller D., Lorek S., C. R. Acad. Sci., t. 299, série II 16, 1113, **1984**.

Muller J.F., Richard A., Ricard M., Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes, 62, 125,**1984b**.

Muller J.F., Spectra 2000, 15, 23, **1987**.

Muller J.F., Tolitte F., Krier G., Pelletier M., Brevet Français n° 8809438, **1989**.

Pelletier M., Krier G., Muller J.F., Weil D., Johnston M., Rapid Commun. Mass Spectrom., 2, 146, **1988**.

Schmitt C., Thèse de l'université de Metz, **1999**.

Srinivan R., Laser ablation : Principle and Application, Ed J.C. Miller Springer Verlag, Berlin, **1994**.

Struyf H., Van Roy W., Van Vaeck L., Van Grieken R.E., Caravatti P., Rapid Commun. Mass Spectrom., 8, 32, **1994**.

Russo, R.E., Mao X., Liu H., Gonzalez J., Mao S.S., Talanta, 57, 425-451, **2002**.

Van Vaeck L., Struyf H., Van Roy W., Adams F., Mass Spectrom. Rev., 13, 189, **1994a**.

Van Vaeck L., Struyf H., Van Roy W., Adams F., Mass Spectrom. Rev., 13, 209, **1994b**.

Vastola F.J., Mumma R.O., Pirone A.J., Org. Mass Spectrom., 3, 101, **1970**.

Verdun F.R., Krier G, Muller J.F., Anal. Chem., 59, 1383, **1987**.

Xu C., Wang L., Qian S., Zhao L., Wang Z., Li Y., Chemical Physics Letters, 281, 426-430, **1997**.

Xu C., Long Y., Qian S., Li Y., Microporous and Mesoporous Materials, 39, 351-358, **2000**.

Zhang X., Wang X., Lou N., Progress in Natural Science, 7, 129-137, **1997a**.

Zhang X., Li H., Ma C., Wang X., Bai, J., He G., Lou N., Chemical Physics Letters, 274, 115-119, **1997b**.

Zeng X., Mao S.S., Liu C., Mao X., Greif R., Russo R.E., Spectrochimica Acta Part B, 58, 867-877, **2003**.

Chapitre 3 : Caractérisation et différenciation d'opales naturelles et artificielles.

I.) Introduction

Les travaux effectués concernent une opale artificielle Gilson, trois opales nobles d'Australie et une opale de feu du Mexique.

Les opales australiennes et l'opale artificielle sont des échantillons taillés en forme de cabochon. La forme de ces cabochons est ovale. La partie inférieure est plane, et la partie supérieure est légèrement bombée. L'opale mexicaine nous a été fournie brute. En raison de sa grande dimension, son analyse a été effectuée après diminution de son volume. De ce fait l'opale a été cassée en plusieurs morceaux.

Le but de ce chapitre est de mettre en évidence des critères qui permettent d'une part, de différencier les opales naturelles et artificielles, et d'autre part, de définir l'origine géographique des échantillons naturels.

Pour caractériser les opales naturelles et l'opale artificielle, les analyses sont réalisées à deux longueurs d'onde différentes, en mode de détection positif et négatif.

La première longueur d'onde utilisée est 355 nm. Des travaux réalisés au laboratoire **[Lafargue 1996 ; Lafargue 1998]** ont montré que cette longueur d'onde était adaptée à l'étude des gels de silice dont la structure est proche de celle des opales.

Avant chaque analyse, les échantillons ont été nettoyés dans deux bains successifs, l'un d'éthanol et l'autre d'eau distillée. Chaque bain est réalisé dans une cuve à ultra son pendant 15 minutes.

Nos premières analyses montrent que ce type de préparation n'est pas suffisant pour nettoyer les échantillons taillés en forme de cabochon. En effet, on détecte à leur surface des espèces que nous avons reliées à la poudre de polissage utilisée. Une partie importante de ce chapitre est donc consacrée à la mise au point d'une méthode d'échantillonnage qui permet d'éliminer l'ensemble des pollutions à la surface des échantillons taillés. Une fois correctement échantillonnées, les opales seront ré-analysées à 355 nm ($h\nu$ = 3,5 eV), pour mettre en évidence des critères de différenciation entre chaque gemme.

La seconde longueur d'onde utilisée est 221,67 nm (hν = 5,6 eV). Cette longueur d'onde plus énergétique peut s'avérer intéressante, notamment lorsqu'on souhaite obtenir des informations élémentaires sur la composition chimique des échantillons.

II.) Etude en mode positif d'opales artificielles et naturelles

A.) Introduction

Les analyses ont débutées à la longueur d'onde de 355 nm. Les résultats ont montré que le mode d'échantillonnage adopté présentait des inconvénients, notamment pour la caractérisation des éléments traces présents dans les opales taillées en cabochon. De ce fait, un second mode d'échantillonnage a été mis en place. Il consiste à repolir les échantillons taillés en cabochon, à l'aide d'une poudre diamantée. L'analyse de la poudre diamantée et du drap de polissage a été réalisée afin de contrôler l'introduction d'éventuelles nouvelles pollutions de surface.

Les analyses des échantillons, vierges de toutes pollutions de surface, sont ensuite réalisées aux longueurs d'onde 355 puis à 221,67 nm.

Nous débuterons notre étude par l'examen de l'opale artificielle Gilson avant d'entreprendre l'examen des opales naturelles d'Australie et du Mexique.

Nous allons montrer, dans ce paragraphe, l'influence de l'irradiance sur la nature des espèces détectées lors de l'analyse, par LA-MS, d'opales artificielles et naturelles. Ces résultats nous permettrons en particulier de mettre en évidence les pollutions de surface des opales taillées en cabochon (Gilson et australienne)

B.) Analyse des opales artificielles et naturelles

1.) L'opale artificielle Gilson

Les espèces observées en mode de détection positif sont nombreuses. Leur étude nécessite l'acquisition de spectres de masse à trois irradiances (élevée, moyenne et plus faible).

A forte irradiance ($\mathbf{2{,}5\times10^{10}\ W.cm^{-2}}$), le spectre de masse de l'opale artificielle (Fig. 1a) montre la forte abondance des ions élémentaires Si^+ et Zr^+. Des espèces comme K^+, Ca^+,

SiO^+, $SiOH^+$, ZrO^+et Hf^+ sont également détectées, mais en plus faible intensité. En complément de ces espèces peu intenses, les ions détectés aux masses m/z 44, 88, 104 et 164 peuvent être regroupés en deux séries d'ions. Compte tenu de la valence du silicium dans la silice, qui est la base de l'opale, la différence de masse de 60 unités est attribuée au motif SiO_2. L'examen des masses exactes par calibration permet de valider cette attribution. La première de ces familles résulte de l'association de l'ion Si^+ et d'un motif SiO_2 et conduit à l'ion $(SiO_2)Si^+$ de masse 88. La seconde famille débute par l'ion SiO^+ à la masse 44 et se prolonge jusqu'aux ions de masse m/z 104 et 164. Ces ions sont attribués à $(SiO_2)SiO^+$ et $(SiO_2)_2SiO^+$, respectivement.

Une diminution de l'irradiance à **$1{,}5\times10^9$ W.cm^{-2}** modifie la distribution relative et la nature des ions détectés. En effet, l'intensité des ions majoritaires à forte irradiance (Si^+ et Zr^+) a chuté au profit de celle de l'ion ZrO^+ devenu majoritaire. L'ion hafnium (Hf^+) n'est plus détecté. Par contre, les ions $(SiO_2)_{0\text{-}1}Si^+$, K^+, Ca^+, Zr^+ et ZrO^+ sont toujours présents sur le spectre de masse. Les familles ioniques sont également affectées par cette diminution d'irradiance. En effet, la famille $(SiO_2)_nSiO^+$ n'est plus constituée que des membres n = 0 et 1 (m/z 44 et 104). De plus une nouvelle famille est observée. Elle comporte deux ions : $SiOH^+$ et $(SiO_2)SiOH^+$.

Parallèlement à ce comportement, l'abaissement de l'irradiance à $1{,}5\times10^9$ W.cm^{-2} (Fig. 1b) permet de mettre en évidence de nouveaux ions caractéristiques de l'échantillon. Ces ions sont de deux types : ions élémentaires et agrégats ionisés résultant de la combinaison de deux, trois ou quatre éléments différents. Il s'agit des espèces Ti^+, Cr^+, Fe^+, TiO^+, Si_2O^+, ZrO_2^+, ZrO_2H^+, $(SiO_2)Zr^+$, $(SiO_2)ZrO^+$, $(SiO_2)ZrOH^+$ et $(SiO_2)ZrO_2H^+$. Certains de ces ions peuvent également être regroupés, sur le modèle précédent, en différentes familles ioniques : $(SiO_2)_{0\text{-}1}Zr^+$, $(SiO_2)_{0\text{-}1}ZrO^+$ et $(SiO_2)_{0\text{-}1}ZrO_2H^+$. La composition chimique des opales artificielles (SiO_2/ZrO_2) permet de mettre en relation les espèces chimiques majoritaires avec la nature des ions détectés. Ceux-ci correspondent à des combinaisons entre un motif SiO_2 et divers cations. Les agrégats ionisés détectés sont en effet principalement composés de silicium, de zirconium et d'oxygène. On constate que les éléments "traces" tels que le potassium, le calcium ou bien le fer ne conduisent pas à l'observation de telles combinaisons.

La poursuite de la baisse de l'irradiance, à une valeur de **$1{,}2\times10^8$ W.cm^{-2}**, conduit à de nouveaux changements dans le profil de distribution de certains ions (Fig. 1c). En effet, l'ion majoritaire est Fe^+. De plus, les ions Ti^+, Cr^+, Ni^+, TiO^+, Zr^+ et ZrO^+, de faible intensité, sont observés.

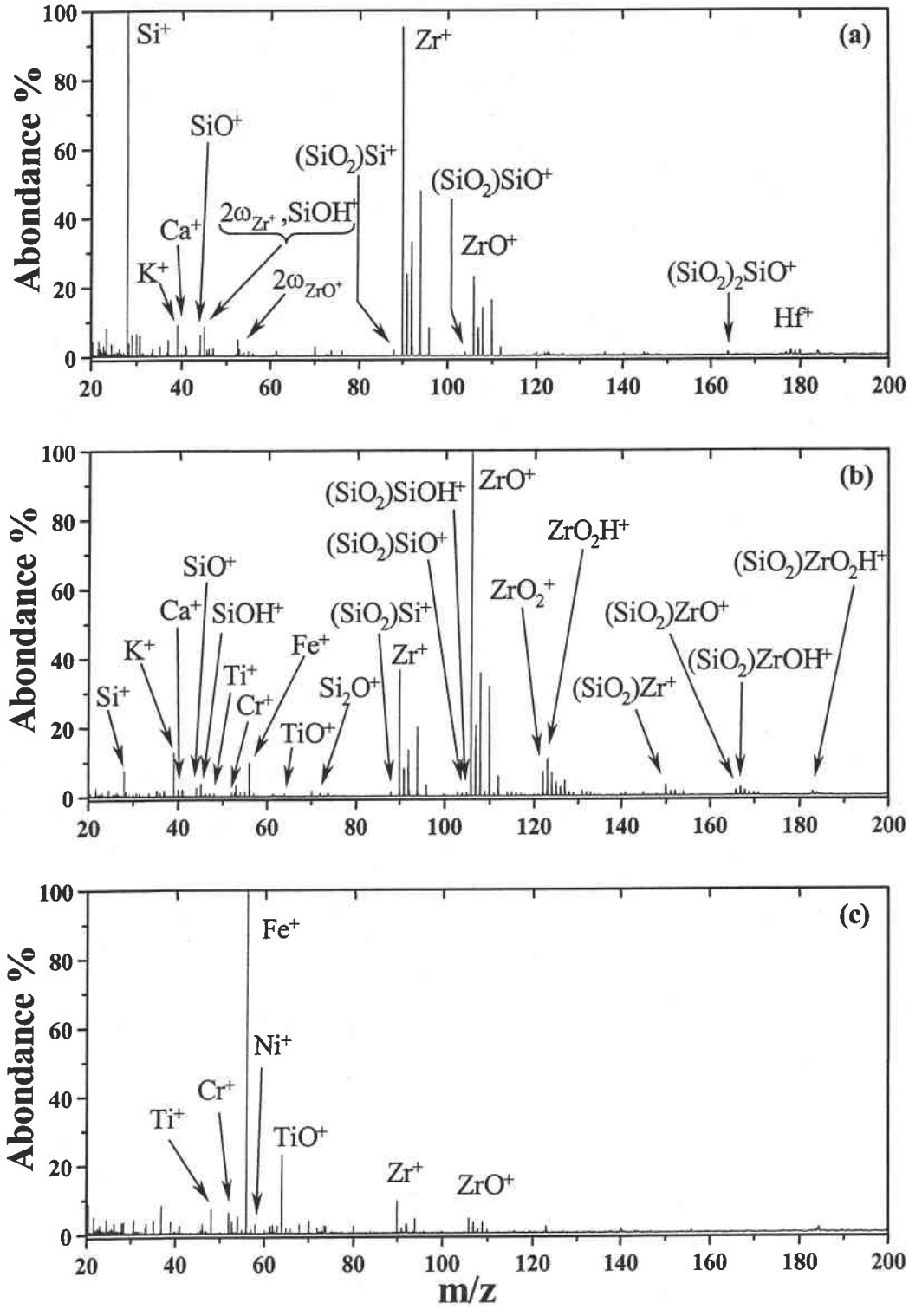


Figure 1 : Spectre de masse en mode de détection positif de l'opale Gilson à une longueur d'onde de 355nm et pour des irradiances de (a) $2,5\times10^{10}$, (b) $1,5\times10^{9}$ et (c) $1,2\times10^{8}$ W.cm^{-2}.

A ce niveau, nous pouvons remarquer que l'ion Fe^+ est uniquement détecté à moyenne et faible irradiance. Son absence à forte irradiance peut provenir de la densité de plasma trop élevée. En effet, les nombreuses collisions qui y ont lieu peuvent conduire à des pertes de charge.

Les comportements décrits, quelque soit l'irradiance laser utilisée, sont généralement invariants de la zone analysée. Ceci traduit l'homogénéité de la répartition des différents éléments de l'échantillon. Cependant une légère variation du nombre d'ions dans chacune des familles ioniques peut, dans certains cas, avoir lieu.

Parallèlement à la détection de pics relatifs aux ions caractéristiques de l'échantillon, il est également possible de détecter certains signaux que nous qualifions de parasites. Une très forte abondance en ions de même masse conduit à l'observation d'harmoniques de fréquence. Celles-ci se caractérisent par l'apparition de signaux sur le spectre de masse à des masses correspondants à des fractions entières de certains ions. Sur le spectre de masse présenté sur la Fig. 1a, ces pics correspondent aux harmoniques des ions Zr^+ et ZrO^+.

La figure 2 reporte les différentes harmoniques du massif isotopique de l'ion Zr^+. Celles-ci sont notées $2\omega^{90}{}_{Zr}{}^+$, $2\omega^{91}{}_{Zr}{}^+$, $2\omega^{92}{}_{Zr}{}^+$, $2\omega^{94}{}_{Zr}{}^+$ et $2\omega^{96}{}_{Zr}{}^+$. On constate que l'ion $^{28}SiOH^+$ et l'harmonique $2\omega^{90}{}_{Zr}{}^+$, mais également l'ion $^{29}SiOH^+$ et l'harmonique $2\omega^{92}{}_{Zr}{}^+$, sont isobariques. Leur attribution après calibration est effectuée sans ambiguïté.

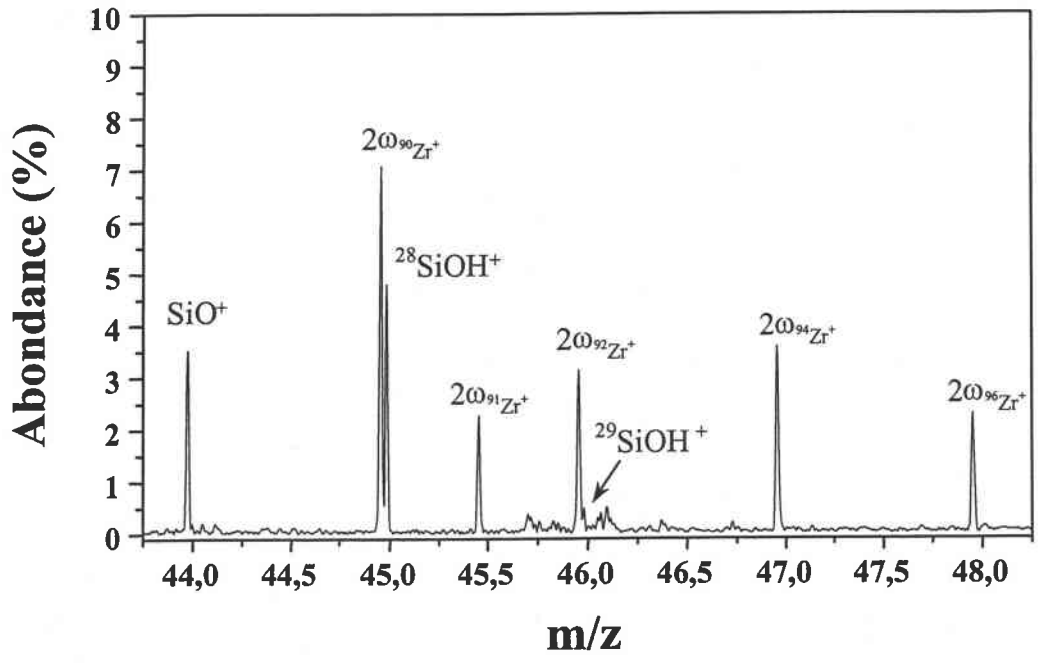


Figure 2 : Spectre de masse en mode de détection positif de l'opale Gilson à une longueur d'onde de 355 nm et pour une irradiance de $2,5\times10^{10}$ W.cm^{-2}.

2.) Les opales nobles d'Australie

a.) Opale n°1

Comme pour l'opale artificielle, la mise en évidence de tous les éléments caractéristiques de l'échantillon nécessite de faire varier l'irradiance. A forte irradiance (**$2{,}5\times10^{10}$ W.cm^{-2}**), l'empreinte spectrale est dominée, comme dans le cas de l'opale artificielle, par l'ion Si^+ (Fig. 3a). Les espèces élémentaires K^+, Ca^+, Fe^+, et Zr^+, l'ion mixte Si_2O^+ ainsi que les familles ioniques $(SiO_2)_{0\text{-}1}Si^+$, $(SiO_2)_{0\text{-}2}SiO^+$ et $(SiO_2)_{0\text{-}2}SiOH^+$ détectées pour l'opale artificielle, sont également présentes. Le spectre de masse de cette opale à forte irradiance met également en évidence les ions Al^+, Rb^+ et Ba^+.

En abaissant l'irradiance à **$1{,}5\times10^{9}$ W.cm^{-2}**, l'empreinte spectrale est modifiée (Fig. 3b). L'ion majoritaire est K^+ et de nouveaux éléments sont détectés. Hormis les ions Al^+, Rb^+ et Ba^+ observés à l'irradiance de $2{,}5\times10^{10}$ W.cm^{-2} et les ions Si^+, K^+, Ca^+, Ti^+, Fe^+, TiO^+ Si_2O^+, Zr^+, et ZrO^+ commun à l'opale artificielle, les ions $CaOH^+$, Sr^+, Cs^+, Pr^+, La^+, Ce^+, LaO^+, CeO^+ et PrO^+ sont détectés. Cet abaissement de l'irradiance entraîne également une diminution des ions des deux familles $(SiO_2)_{0\text{-}1}SiO^+$ et $(SiO_2)_{0\text{-}1}SiOH^+$.

Lorsque l'irradiance atteint **$1{,}2\times10^{8}$ W.cm^{-2}**, une forte augmentation de l'intensité des ions LaO^+, CeO^+ et PrO^+ est observée. De plus, les harmoniques $2\omega_{CeO+}$, $3\omega_{CeO+}$, $4\omega_{CeO+}$ et $5\omega_{CeO+}$, qui résultent de l'intensité très élevée de l'ion CeO^+, apparaissent (Fig. 3c). L'harmonique $4\omega_{CeO+}$ est localisée à la masse de 39. Ce signal interfère avec l'isotope 39 du potassium. Parallèlement aux espèces oxydées, les espèces élémentaires La^+, Ce^+ et Pr^+ sont détectées, ainsi que la seconde harmonique, $2\omega_{Ce+}$, de l'ion Ce^+. D'autres éléments, en faible abondance, comme Al^+, K^+, Ca^+, Ti^+, Fe^+ et TiO^+ sont encore présents.

La distribution des ions élémentaires à la surface de cet échantillon reste constante dans chaque zone analysée, à une irradiance fixée. Cette opale australienne possède donc une composition homogène sur la surface analysée.

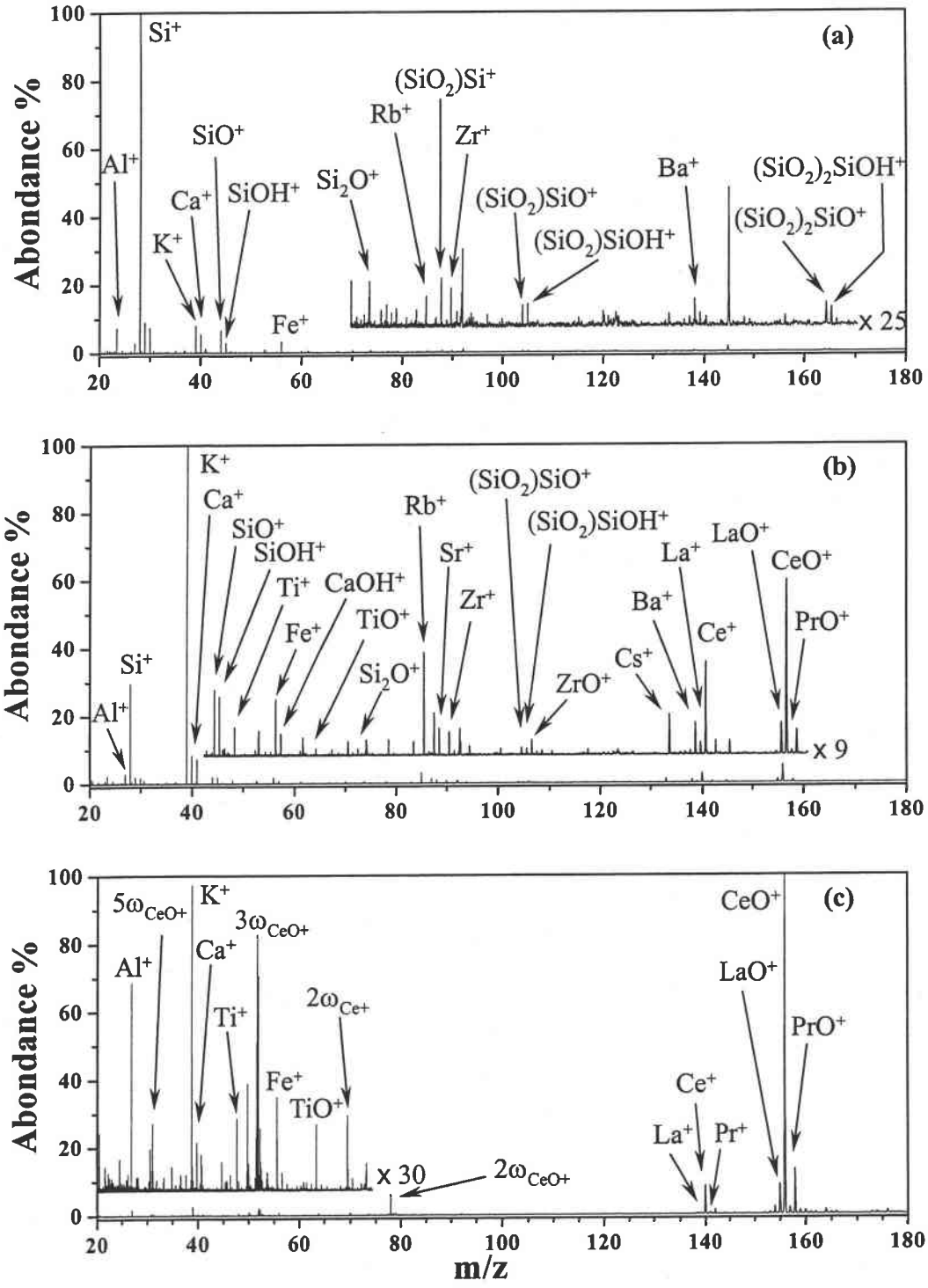


Figure 3 : Spectre de masse en mode de détection positif de l'opale australienne n°1 à une longueur d'onde de 355nm et pour des irradiances de (a) $2,5\times10^{10}$, (b) $1,5\times10^{9}$ et (c) $1,2\times10^{8}$ W.cm^{-2}.

b.) Opale n°2

Les spectres de masses, obtenus en mode de détection positif dans le cas de l'opale australienne n°2 (Fig. 4), apparaissent très similaires à ceux obtenus pour l'opale d'Australie n°1.

A forte irradiance (**$2{,}5\times10^{10}$ W.cm^{-2}**), les ions Al^+, Si^+, K^+, Ca^+, Fe^+, Rb^+, Sr^+, Zr^+, Ba^+, $(SiO_2)_{0\text{-}1}SiO^+$ et $(SiO_2)_{0\text{-}1}SiOH^+$ sont détectés pour les deux échantillons. Cependant pour cette seconde opale, l'ion Si_2O^+ n'est pas détecté à forte irradiance.

En abaissant l'irradiance, le profil du spectre de masse évolue de façon identique à celui de l'opale n°1, l'ion K^+ devenant majoritaire. Les ions Al^+, Si^+, Ca^+, Fe^+, Rb^+, Sr^+, Zr^+, Ba^+, $(SiO_2)_{0\text{-}1}SiO^+$ et $(SiO_2)_{0\text{-}1}SiOH^+$ détectés à forte irradiance sont toujours présents à l'irradiance de **$1{,}5\times10^{9}$ W.cm^{-2}** (Fig. 4b). Dans ces conditions expérimentales, les ions Na^+, $CaOH^+$, Si_2O^+, ZrO^+, Cs^+, BaO^+ et $BaOH^+$ apparaissent.

Une diminution supplémentaire de l'irradiance jusqu'à une valeur de **$1{,}2\times10^{8}$ W.cm^{-2}** permet de mettre en évidence les ions Ti^+, TiO^+, $(SiO_2)CaOH^+$, Ce^+, LaO^+, CeO^+ et PrO^+ (Fig. 4c), ainsi que les ions Cr^+, SiC_2^+, SiC_2H^+ de plus faible intensité (Fig. 5). La figure 5 met également en évidence des bruits électroniques centrés autour des masses m/z 52,2 ; 52,6 et 53,6. Contrairement aux deux échantillons précédents, une forte disparité des empreintes spectrales est observée. En effet, le chrome (Cr^+), les espèces mixtes SiC_2^+ et SiC_2H^+, ainsi que les lanthanides (Ce^+, LaO^+, CeO^+ et PrO^+) ne sont pas répartis de façon homogène à la surface de cet échantillon.

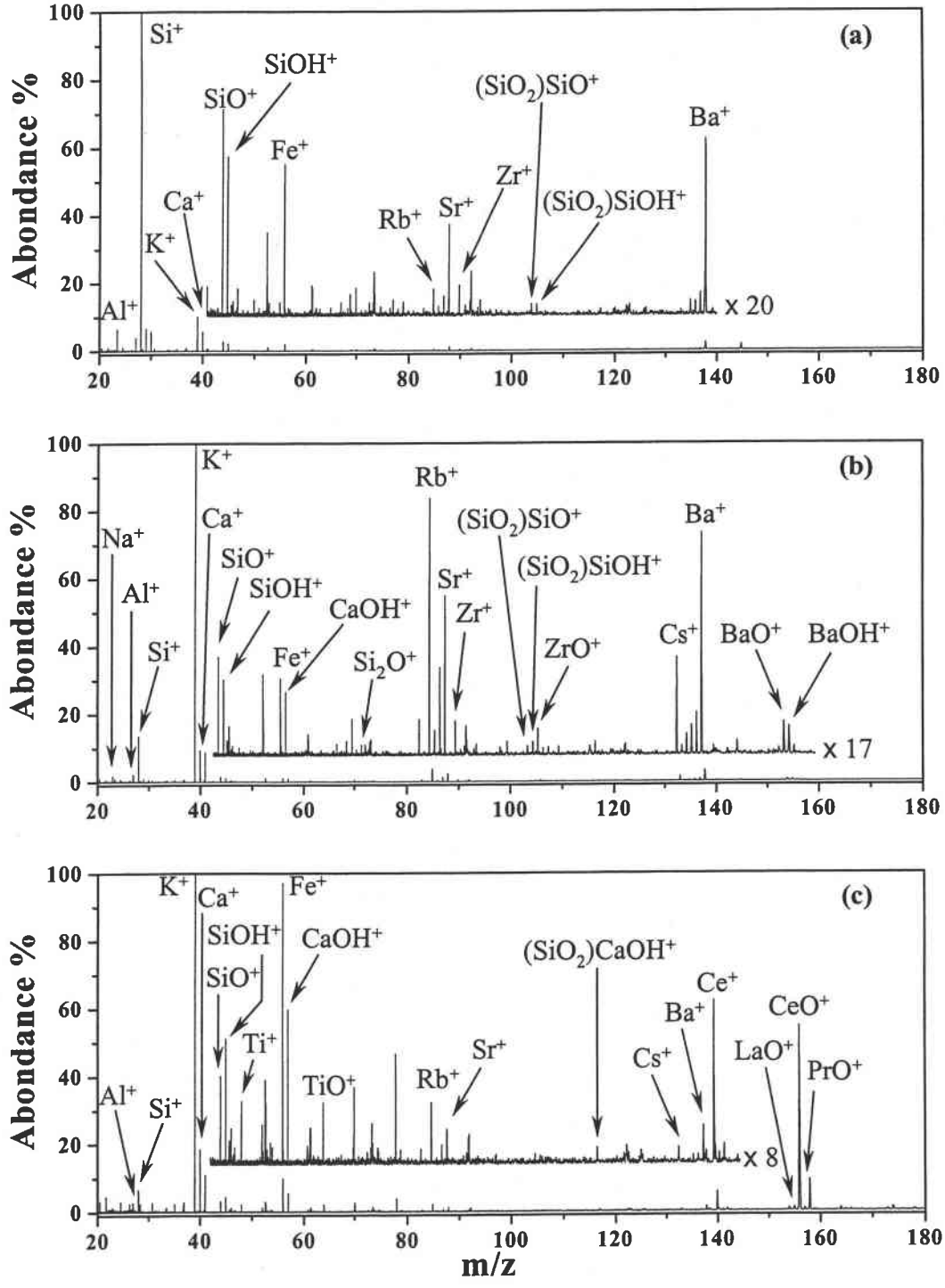


Figure 4 : Spectre de masse en mode de détection positif de l'opale australienne n°2 à une longueur d'onde de 355nm pour des irradiances de (a) $2,5\times10^{10}$, (b) $1,5\times10^{9}$ et (c) $1,2\times10^{8}$ W.cm^{-2}.

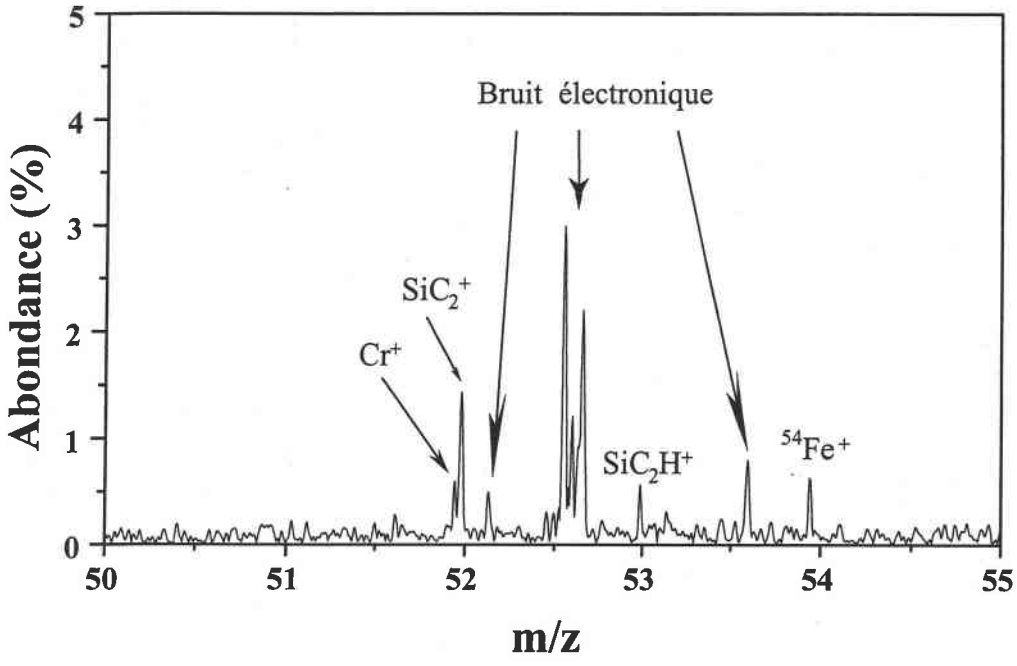


Figure 5 : Agrandissement, entre les masses m/z 50 et 55, du spectre de masse en mode de détection positif de l'opale australienne n°2 à une longueur d'onde de 355 nm et pour une irradiance de $1,2\times10^8$ W.cm^{-2}.

c.) Opale n°3

Le spectre de masse en mode de détection positif de l'opale d'Australie n°3 contient peu d'ions à forte irradiance (**$2,5\times10^{10}$ W.cm^{-2}**), contrairement aux trois échantillons précédents. Cependant le profil de distribution des ions reste conservé et l'ion Si^+ est toujours majoritaire. D'autres ions d'intensité moins élevée tels que Al^+, K^+, Ca^+, SiO^+, $SiOH^+$, Ti^+ et Fe^+ sont aussi détectés (Fig. 6a).

Une diminution de l'irradiance permet de mettre en évidence des ions supplémentaires. Ainsi pour une irradiance de **$1,5\times10^9$ W.cm^{-2}**, les ions $CaOH^+$, TiO^+, Rb^+, ZrO^+, Ce^+, LaO^+, CeO^+ et PrO^+ sont également détectés (Fig. 6b).

Une diminution supplémentaire de l'irradiance jusqu'à une valeur de **$1,2\times10^8$ W.cm^{-2}** conduit à l'exaltation des ions Ti^+, TiO^+, LaO^+ et CeO^+ (Fig. 6c). De plus, un certain nombre de nouveaux éléments sont détectés. Ces espèces sont les ions Na^+, V^+, Cr^+, SiC_2^+, Mn^+, Ni^+ et Co^+ représentés sur la figure 7 d'une part, ainsi que les ions Si_2O^+, Sr^+, Y^+, Zr^+, YO^+, Cs^+, Ba^+, La^+, Pr^+, BaO^+ et NdO^+ d'autre part (Fig. 6c).

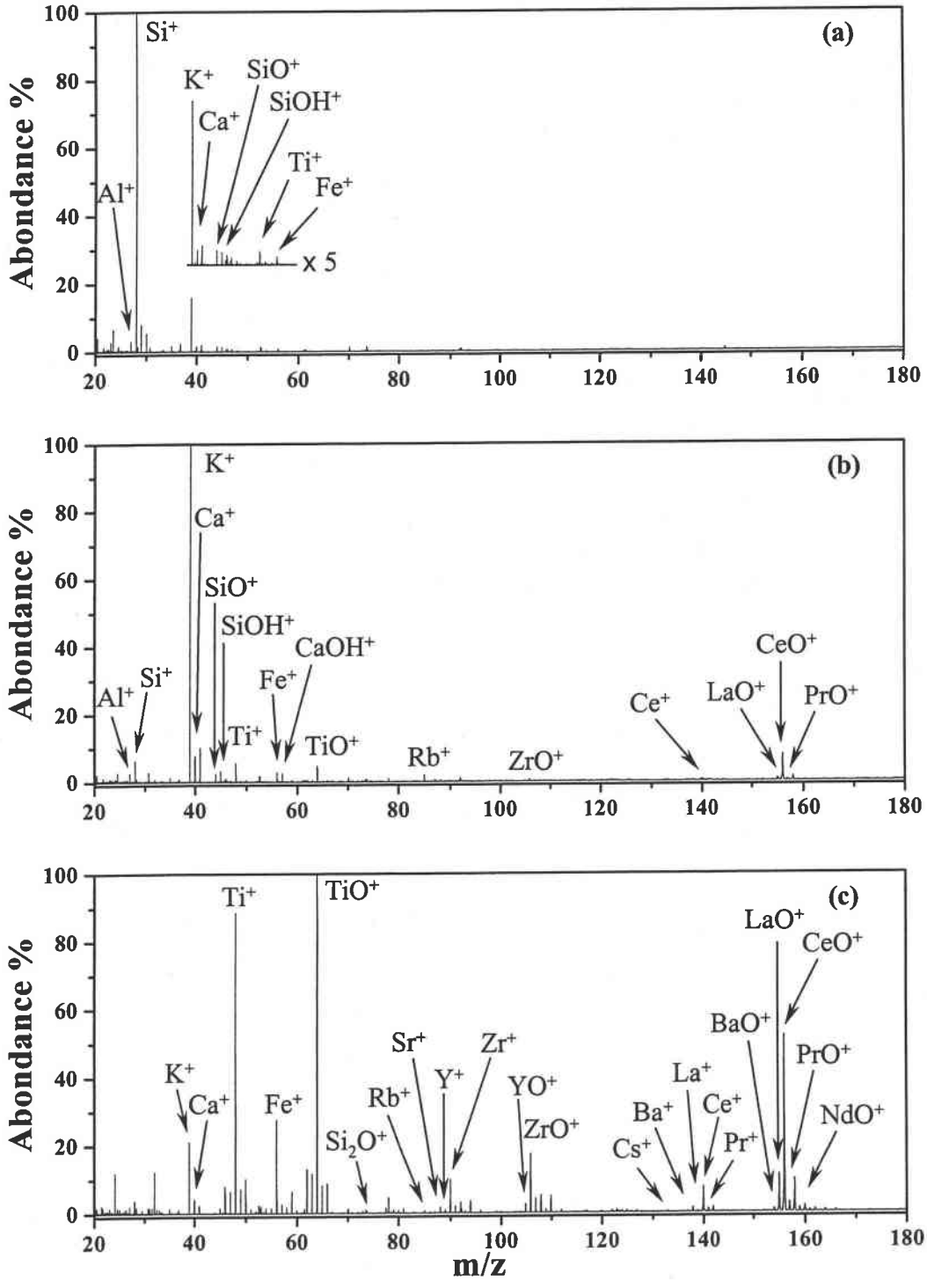


Figure 6 : Spectre de masse en mode de détection positif de l'opale australienne n°3 à une longueur d'onde de 355nm et pour des irradiances de (a) $2,5\times10^{10}$, (b) $1,5\times10^{9}$ et (c) $1,2\times10^{8}$ W.cm^{-2}.

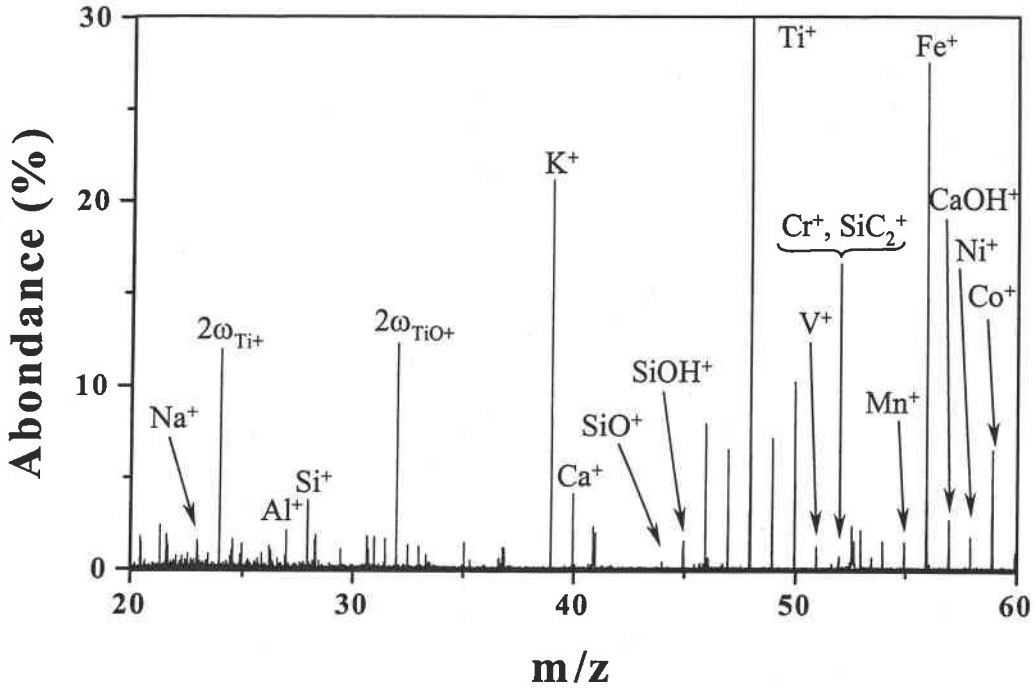


Figure 7 : Agrandissement, entre les masses m/z 20 et 60, du spectre de masse en mode de détection positif de l'opale australienne n°3 à une longueur d'onde de 355nm et pour une irradiance de $1,2\times10^{8}$ W.cm^{-2}.

En plus des ions caractéristiques de l'opale, la figure 7 met en évidence les secondes harmoniques $2\omega_{Ti+}$ et $2\omega_{TiO+}$ des ions intenses Ti^+ et TiO^+. Notons que le bruit électronique centré à la masse 52,6 ; déjà mis en évidence sur la figure 5, est également présent sur la figure 7.

Comme pour l'opale australienne n°2, de nombreuses inhomogénéités à la surface de l'échantillon conduisent à une forte variabilité des résultats, notamment en ce qui concerne la détection de l'yttrium, du vanadium, du chrome, du manganèse, du nickel et du cobalt.

3.) L'opale de feu du Mexique

Contrairement aux quatre échantillons précédents, cette opale n'a pas été taillée en forme de cabochon. Etant donné qu'elle nous a été fournie brute, l'échantillonnage de cette opale est différent de celui adopté pour les quatre échantillons précédents. La partie analysée à été obtenue en cassant l'opale à l'aide d'un marteau. La surface analysée provient du cœur de l'opale brute. Il n'y a donc pas eu de polissage de la surface que l'on analyse.

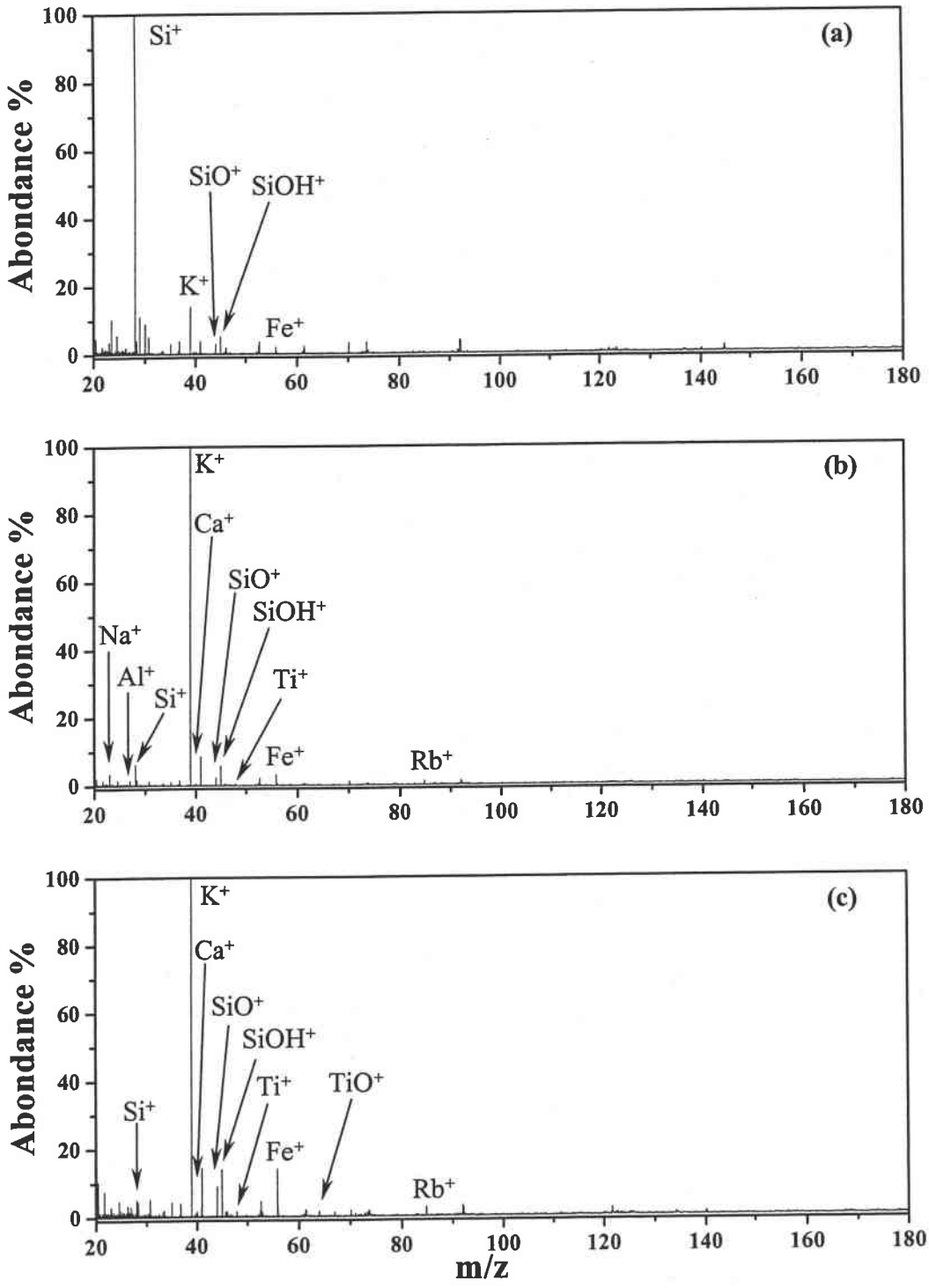


Figure 8 : Spectre de masse en mode de détection positif de l'opale de feu du Mexique à une longueur d'onde de 355nm et pour des irradiances de (a) $2,5\times10^{10}$, (b) $1,5\times10^{9}$ et (c) $1,2\times10^{8}$ W.cm^{-2}.

Les spectres de masses, obtenus en mode de détection positif dans l'étude de l'opale de feu, présentent peu d'ions.

A forte irradiance, **$2{,}5\times10^{10}$ W.cm^{-2}**, l'ion Si^+ est majoritaire. Cet ion est accompagné des espèces K^+, SiO^+, $SiOH^+$ et Fe^+ (Fig. 8a).

Une baisse de l'irradiance jusqu'à la valeur de **$1{,}5\times10^{9}$ W.cm^{-2}** permet de mettre en évidence des ions supplémentaires (Fig. 8b). Ceux-ci indiquent la présence de sodium (Na^+), d'aluminium (Al^+), de calcium (Ca^+), de titane (Ti^+) et de rubidium (Rb^+).

La poursuite de la diminution de l'irradiance à une valeur **$1{,}2\times10^{8}$ W.cm^{-2}** (Fig. 8c) ne modifie pas la distribution relative de ces espèces. Les seules variations observées proviennent de la disparition des ions Na^+ et Al^+, et de l'apparition de l'ion TiO^+.

Pour cette opale naturelle, l'ensemble des éléments détectés est identique quelque soit les zones analysées pour une valeur d'irradiance déterminée.

C.) Différenciation entre opales naturelles et artificielles

1.) Critères de différenciation

Il apparaît que de nombreux ions sont susceptibles de fournir des critères de différenciation, tant par leur présence que part leur distribution. Afin d'établir une méthode pour différencier les différents types d'opales, nous allons établir une méthodologie se basant, dans la mesure du possible, sur les ions de fortes abondances. L'ensemble des espèces détectées, pour les trois types d'échantillons analysés, est reporté dans le tableau 1.

Les éléments chimiques élémentaires communs aux différents échantillons, comme le silicium, le potassium, le calcium, le titane et le fer, ne seront pas pris en compte pour la différenciation. Il en est de même pour tous les agrégats ionisés de faibles intensité tels que $(SiO_2)_nSi^+$, $(SiO_2)_nSiO^+$, $(SiO_2)_{0\text{-}1}CaOH^+$, TiO^+ et Si_2O^+. En effet, ils peuvent être formés au cours de processus réactionnels dans le nuage gazeux pendant et après l'ablation laser **[Jeong 1995]**. Leur présence ou leur absence ne résulte donc pas exclusivement de leur existence au sein de l'échantillon. La variation de l'irradiance modifie la nature des espèces ioniques détectées d'une part, et leur profil de distribution relative d'autre part. En effet, à forte irradiance (**$2{,}5\times10^{10}$ W.cm^{-2}**), le spectre de masse de l'opale artificielle (Fig. 1a) laisse apparaître la présence des ions majoritaires Si^+, Zr^+ et ZrO^+. Par contre, en ce qui concerne les échantillons naturels, seul l'ion Si^+ est présent de façon intense.

Irradiance ($W.cm^{-2}$)	Opale Gilson	Opales d'Australie			Opale de Mexique
		Opale n°1	Opale n°2	Opale n°3	
$2,5\times10^{10}$	**Si^+**, K^+, Ca^+, **Zr^+**, Hf^+, $(SiO_2)Si^+$, $(SiO_2)_{0-2}SiO^+$, $SiOH^+$, ZrO^+.	Al^+, **Si^+**, K^+, Ca^+, Fe^+, Rb^+, Zr^+, Ba^+, Si_2O^+, $(SiO_2)_{0-1}Si^+$, $(SiO_2)_{0-2}SiO^+$, $(SiO_2)_{0-2}SiOH^+$.	Al^+, **Si^+**, K^+, Ca^+, Fe^+, Rb^+, Zr^+, Ba^+, $(SiO_2)_{0-1}SiO^+$, $(SiO_2)_{0-1}SiOH^+$.	Al^+, **Si^+**, K^+, Ca^+, Ti^+, Fe^+, SiO^+, $SiOH^+$.	**Si^+**, K^+, SiO^+, $SiOH^+$, Fe^+.
$1,5\times10^{9}$	Si^+, K^+, Ca^+, Ti^+, Cr^+, Fe^+, Zr^+, TiO^+, **ZrO^+**, ZrO_2^+, $(SiO_2)_{0-1}ZrO^+$, $(SiO_2)ZrOH^+$: $(SiO_2)_{0-1}Zr^+$, $(SiO_2)_{0-1}ZrO_2H^+$, Si_2O^+, $(SiO_2)_{0-1}Si^+$, $(SiO_2)_{0-1}SiO^+$ $(SiO_2)_{0-1}SiOH^+$.	Al^+, Si^+, **K^+**, Ca^+, Ti^+, Fe^+, Rb^+, Sr^+, Zr^+, Cs^+, Ba^+, Pr^+, La^+, Ce^+, TiO^+, Si_2O^+, ZrO^+, $CaOH^+$, LaO^+, CeO^+, PrO^+ $(SiO_2)_{0-1}SiO^+$, $(SiO_2)_{0-1}SiOH^+$.	Na^+, Al^+, Si^+, **K^+**, Ca^+, Fe^+, Rb^+, Sr^+, Zr^+, Cs^+, Ba^+, ZrO^+, BaO^+, $BaOH^+$, $(SiO_2)_{0-1}SiO^+$, $(SiO_2)_{0-1}SiOH^+$, Si_2O^+, $CaOH^+$.	Al^+, Si^+, **K^+**, Ca^+, Ti^+, Fe^+, Rb^+, Ce^+, ZrO^+, LaO^+, CeO^+, PrO^+, SiO^+, $SiOH^+$, $CaOH^+$, TiO^+.	Na^+, Al^+, Si^+, **K^+**, Ca^+, Ti^+, Fe^+, Rb^+, SiO^+, $SiOH^+$.
$1,2\times10^{8}$	Ti^+, Cr^+, **Fe^+**, Ni^+, TiO^+, Zr^+, ZrO^+.	Al^+, K^+, Ca^+, Ti^+, Fe^+, TiO^+, La^+, Ce^+, Pr^+, LaO^+, **CeO^+**, PrO^+.	Al^+, Si^+, **K^+**, Ca^+, Ti^+, Cr^+, Fe^+, Rb^+, Sr^+, Cs^+, Ba^+, Ce^+, TiO^+, $(SiO_2)_{0-1}CaOH^+$, LaO^+, **CeO^+**, PrO^+, SiC_2^+, SiC_2H^+.	Na^+, K^+, Ca^+, **Ti^+**, V^+, Cr^+, SiC_2^+, Mn^+, Fe^+, Ni^+, Co^+, **TiO^+**, Si_2O^+, Rb^+, Sr^+, Y^+, Zr^+, YO^+, ZrO^+, Cs^+, Ba^+, La^+, Ce^+, Pr^+, BaO^+, LaO^+, **CeO^+**, PrO^+, NdO^+.	Si^+, **K^+**, Ca^+, Ti^+, Fe^+, Rb^+, SiO^+, $SiOH^+$, TiO^+.

En gras : Espèces majoritaires.

Tableau 1 : Mise en évidence des espèces ioniques positives détectées lors de l'analyse des différents échantillons, avant repolissage, à la longueur d'onde de 355 nm et pour différentes irradiances.

D'autre part, la présence d'hafnium constitue également une caractéristique de l'opale artificielle. Par contre, la présence, à forte irradiance, d'aluminium, de rubidium, de strontium et de baryum est spécifique aux opales australiennes analysées. L'opale mexicaine ne présente quant à elle aucun élément chimique caractéristique.

A irradiance modérée (**$1{,}5\times10^{9}$ W.cm^{-2}**), l'ion majoritaire du spectre de masse de l'opale artificielle (Fig. 1b) est l'ion ZrO^+. Le profil du spectre de masse obtenu est une nouvelle fois suffisamment différent de celui des opales naturelles pour permettre à cette irradiance, une différenciation. En effet, sur le spectre de masse des échantillons naturels, l'ion K^+ est le seul ion intense. De plus, la présence des ions ZrO_2^+, $(SiO_2)_{0\text{-}1}ZrO_2H^+$, $(SiO_2)Zr^+$, $(SiO_2)ZrO^+$ et $(SiO_2)ZrOH^+$ est caractéristique de l'empreinte spectrale de l'opale artificielle. Les spectres de masse des gemmes naturelles à cette irradiance contiennent également des ions caractéristiques.

En effet, le sodium, l'aluminium et le rubidium sont détectés pour les opales naturelles quelle que soit leur origine géographique. Cependant la présence de strontium, de zirconium, de césium, de baryum ainsi que des lanthanides (La, Ce et Pr) est spécifique aux opales d'Australie.

A faible irradiance (**$1{,}2\times10^{8}$ W.cm^{-2}**), l'empreinte spectrale des opales diffère fortement selon leur origine. Pour l'opale artificielle, on détecte une quantité importante de fer, alors que les opales naturelles d'Australie sont caractérisées par la forte abondance des lanthanides et des oxydes de lanthanides. L'empreinte spectrale de l'opale de feu, ne subit pas de modifications importantes lorsque l'irradiance est abaissée de $1{,}5\times10^{9}$ à $1{,}2\times10^{8}$ W.cm^{-2}. Lors de cet abaissement d'irradiance, le comportement de l'opale artificielle et des opales d'Australie d'une part, et de l'opale du Mexique d'autre part, est différent. Ceci laisse à penser qu'une modification importante de la composition chimique de ces opales, taillées en cabochon, a lieu au niveau de la surface. En effet, la diminution de l'irradiance conduit progressivement à une diminution de la profondeur d'ablation. De ce fait, la détection des éléments chimiques les plus proches de la surface est favorisée. Cette différence de comportement peut être attribuée à des pollutions de surface introduites lors de l'étape de polissage des opales de forme cabochon. De ce fait, l'analyse d'une poudre de polissage, classiquement utilisée par les lapidaires pour le façonnage des opales, a été effectuée.

2.) Analyse de la poudre de polissage

a.) Analyse en ions positifs

Afin d'obtenir le maximum d'information concernant la composition de la poudre abrasive de polissage, les analyses en mode de détection positif ont été réalisées aux trois mêmes irradiances que celles utilisées dans le paragraphe précédent ($2,5\times10^{10}$, $1,5\times10^{9}$ et $1,2\times10^{8}$ $W.cm^{-2}$).

A forte irradiance (**$2,5\times10^{10}$ $W.cm^{-2}$**), l'empreinte spectrale (Fig. 9a) est exclusivement composée d'éléments appartenant au groupe des lanthanides. Leur présence se manifeste par les ions élémentaires Ce^+, Pr^+ et Nd^+, ainsi que par les ions oxydés LaO^+, CeO^+, PrO^+ et NdO^+. L'analyse de cette poudre à forte irradiance montre donc qu'elle se compose de lanthane, cérium, praséodyme et néodyme. Compte tenu de l'abondance élevée des ions Ce^+, Nd^+, CeO^+ et NdO^+, des harmoniques de fréquence sont également observées.

Lorsque les analyses sont effectuées à une irradiance de **$1,5\times10^{9}$ $W.cm^{-2}$**, aucun nouvel élément chimique n'est mis en évidence. Cependant, le profil de distribution des ions est modifié (Fig. 9b). L'abondance des espèces élémentaires Ce^+ et Nd^+ est abaissée.

Si l'irradiance est encore diminuée (**$1,2\times10^{8}$ $W.cm^{-2}$**), les espèces élémentaires disparaissent totalement de l'empreinte spectrale de la poudre de polissage (Fig. 9c). Les espèces mixtes LaO^+, CeO^+, PrO^+ et NdO^+ sont, quant à elles, toujours détectées. De plus, des ions mixtes de masse plus élevée apparaissent, mais avec de plus faibles intensités. Il s'agit des ions CeO_2^+, CeO_2H^+, $CeO_2H_2^+$, $CeOF^+$, CeF_2^+, $Ce_2O_3^+$ et $Ce_2O_2F^+$.

L'analyse en mode de détection positif montre donc la détection d'ions élémentaires du groupe des lanthanides d'une part, et celle d'ions mixtes, d'autre part. Ces ions mixtes correspondent à des combinaisons d'atomes de terres rares et d'oxygène ainsi qu'à des combinaisons faisant intervenir des atomes de cérium, d'oxygène, d'hydrogène et de fluor. La présence d'ions oxygénés et fluorés nous renseigne sur la nature de cette poudre de polissage. Il s'agit vraisemblablement d'un mélange d'oxydes et de fluorures de lanthane, de cérium, de praséodyme et de néodyme.

L'analyse de cette poudre de polissage en mode de détection négatif ne permet pas, quelque soit les conditions expérimentales utilisées, de mettre en évidence le moindre ion.

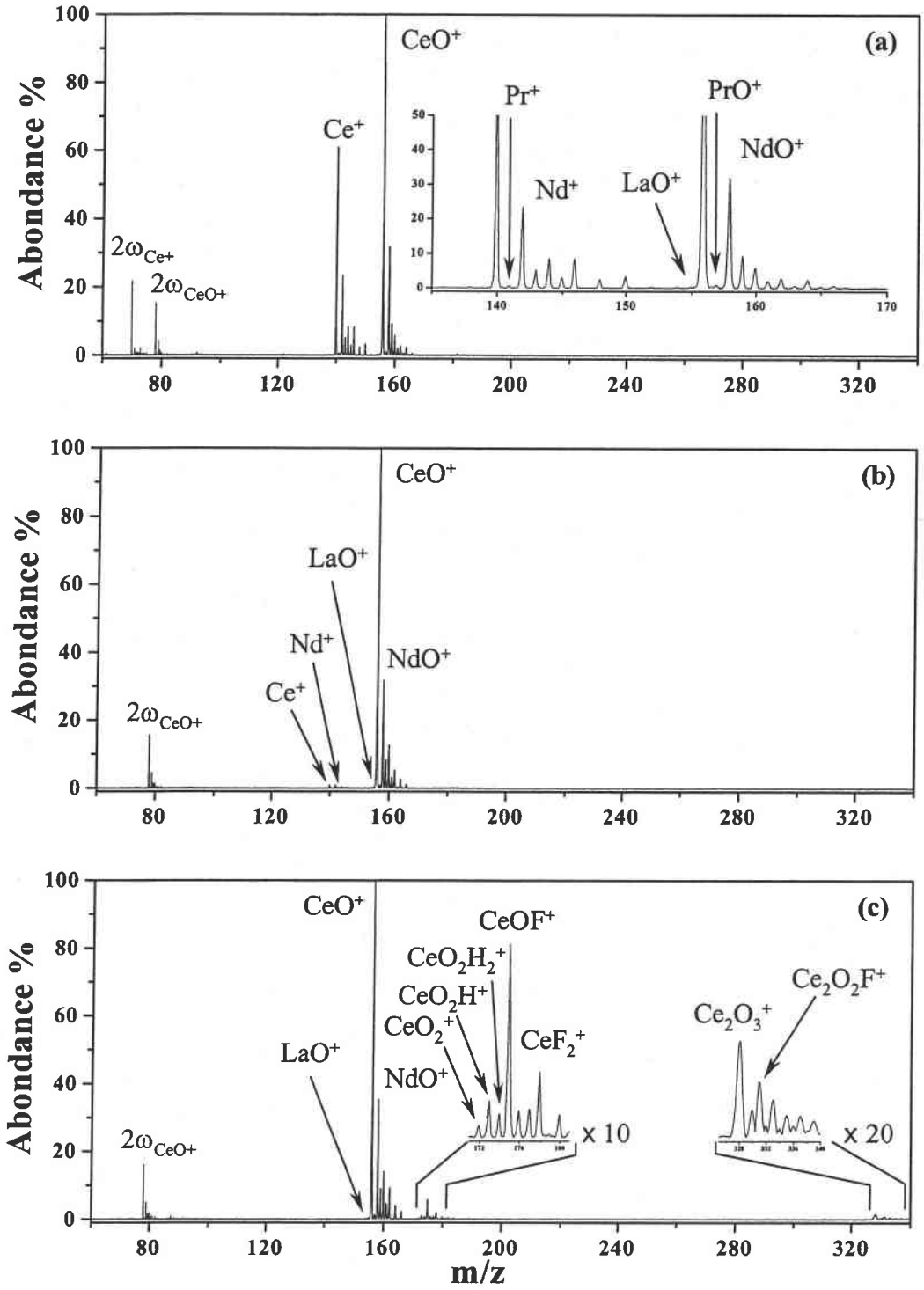


Figure 9 : Spectre de masse en mode de détection positif de la poudre de polissage pour une longueur d'onde de 355nm et pour des irradiances de (a) $2{,}5\times10^{10}$, (b) $1{,}5\times10^{9}$ et (c) $1{,}2\times10^{8}$ W.cm^{-2}.

b.) Conclusion

Les résultats obtenus lors de l'analyse de la poudre de polissage, laissent clairement présager une contamination de surface pour les opales naturelles d'Australie. De même, la brusque modification de l'empreinte spectrale de l'opale artificielle à faible irradiance, nous laisse également penser qu'une pollution de sa surface a lieu lors du polissage. Par transposition des observations effectuées dans le cas des opales australiennes, il pourrait s'agir d'une poudre de polissage composée entre autre des éléments fer et nickel. En effet, à l'irradiance de $1{,}2\times10^{8}$ $W.cm^{-2}$ (irradiance permettant d'accéder à une information de surface), l'ion Fe^{+} a une intensité très élevée, et l'ion Ni^{+} apparaît (Fig. 1c).
Afin de s'affranchir des éventuelles pollutions de surface qui pourraient fausser les analyses, notamment pour des analyses effectuées à des irradiances inférieures à $2{,}5\times10^{10}$ $W.cm^{-2}$, un nouveau protocole de nettoyage de la surface doit être défini.
Comme les éléments métalliques constituant les polluants de surface ne sont jamais détectés à forte irradiance, un nettoyage de la surface peut s'avérer être inutile pour différencier les gemmes naturelles et artificielles à l'irradiance de $2{,}5\times10^{10}$ $W.cm^{-2}$. Cependant, pour caractériser l'ensemble des espèces chimiques présentes dans les échantillons et compte tenu que tous les éléments chimiques ne sont pas observables à forte irradiance, le nettoyage de surface se révèle être nécessaire.

3.) Nouvel échantillonnage

Compte tenu de la valeur marchande des opales naturelles d'Australie, le nouvel échantillonnage ne doit pas détruire ou abîmer les gemmes. Cependant, il doit permettre une élimination totale des pollutions ou bien assurer le contrôle de leur nature. Pour satisfaire à ces contraintes, un repolissage des échantillons dans des conditions strictes a été effectué.

a.) Nouvelle procédure d'échantillonnage

Le nouvel échantillonnage est réalisé à l'aide d'une poudre diamantée en spray et d'un disque rotatif, sur lequel est fixé un drap de polissage. La poudre de polissage est composée de

diamants synthétiques polycristallins possédant une taille moyenne de trois micromètres. L'utilisation de diamants synthétiques doit permettre de s'affranchir des pollutions inhérentes à l'utilisation de poudres abrasives d'oxydes ou de fluorures métalliques.

Afin de vérifier si ce nouveau mode d'échantillonnage n'apporte pas de pollution de surface, hormis éventuellement celle du carbone, les analyses du drap de polissage et du contenu du spray diamant ont été réalisées. Pour faciliter l'attribution des pics de masse caractéristiques des particules de diamant vaporisées sur le drap de polissage, l'analyse d'un diamant naturel est réalisée dans un premier temps, en mode de détection positif et négatif.

b.) Analyse d'un diamant

i.) Analyse en ions positifs

L'analyse du diamant naturel taillé est réalisée à différentes irradiances.

A forte irradiance (**$2{,}5\times10^{10}$ et $6{,}2\times10^{9}$ W.cm^{-2}**) seul l'ion C^+ est détecté. Pour des irradiances plus faibles, comprises entre $1{,}5\times10^{9}$ à $3{,}2\times10^{7}$ W.cm^{-2}, l'ion C^+ disparaît au profit des ions $C_{2\text{-}17}^{+}$ et de divers ions métalliques. Part le nettoyage sommaire dont ce diamant à fait l'objet (bain d'éthanol), la présence de ces ions métalliques peut résulter de pollutions de surface. Par contre, les ions $C_{2\text{-}17}^{+}$ sont caractéristiques de l'échantillon. Le spectre reporté sur la figure 10 est obtenu à une irradiance de **$1{,}5\times10^{9}$ W.cm^{-2}**. Les ions carbonés détectés sont nombreux et les espèces métalliques mise en évidence correspondent à Na^+, Al^+, K^+, Ca^+, et Fe^+.

Les ions métalliques détectés sont soit caractéristiques du diamant, soit ils proviennent de pollutions déposées en surface. Cependant il ne s'agit en aucun cas de résidus d'une poudre de polissage composée d'oxydes métalliques. En effet, seul de la poudre composée de fins cristaux de diamants permet de polir un diamant. On ne peut cependant pas exclure que la poudre diamantée contienne des impuretés qui se dépose à la surface du diamant pendant son polissage.

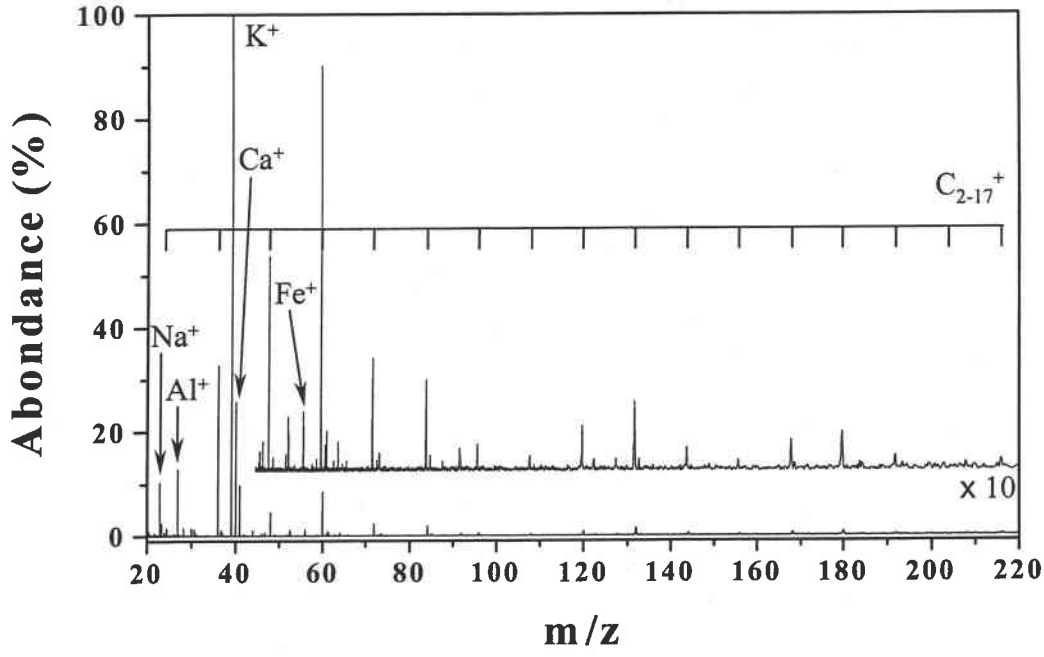


Figure 10 : Spectre de masse en mode de détection positif du diamant naturel à une longueur d'onde de 355nm et pour une irradiance de $1,5\times10^{9}$ W.cm^{-2}.

ii.) Analyse en ions négatifs

L'analyse du diamant en mode de détection négatif conduit à l'observation de nombreux ions aux irradiances comprises entre **$2,5\times10^{10}$ W.cm^{-2} et $8,7\times10^{6}$ W.cm^{-2}**. Une modification de l'irradiance ne conduit pas à un changement significatif de l'empreinte spectrale. La seule différence correspond à la variation de l'intensité relative des ions carbonés C_n^- et C_nH^-. C'est à une irradiance de **$2,5\times10^{10}$ W.cm^{-2}**, que le spectre de masse fournit un maximum d'informations (Fig. 11). En effet, les ions O^-, OH^-, C_2O^-, C_2OH^-, CNO^-, AlO^-, $C_2OH_3^-$, et AlO_2^- ne sont détectés qu'à cette irradiance. Les ions CN^-, Cl^-, $C_{2\text{-}12}^-$ et $C_{2m}H^-$ (m = 1-6), sont quant à eux détectés de façon intense. Il faut cependant noter que le comportement des ions $C_{2m}H^-$, est dépendant de l'irradiance. Leur intensité, si elle est comparée à celle des ions C_n^-, décroît avec l'irradiance.

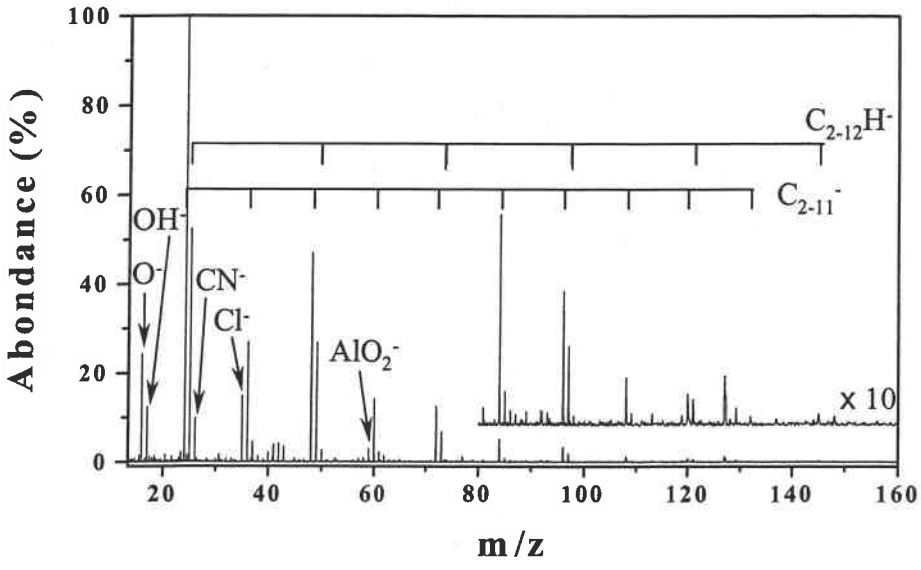


Figure 11 : Spectre de masse en mode de détection négatif du diamant naturel à la longueur d'onde de 355nm et pour une irradiance de $2,5\times10^{10}$ W.cm^{-2}.

c.) Analyse du drap de polissage

Le drap de polissage utilisé est un drap neuf. Cependant, il peut comporter des impuretés qui contamineront le cas échéant la surface des échantillons qui seront repolis. Pour évaluer la nature et l'importance de cet effet, l'analyse du drap de polissage a été effectuée.

i.) Analyse en ions positifs

L'empreinte spectrale en mode de détection positif du drap de polissage laisse apparaître la présence de contaminants métalliques. La figure 12 reporte le spectre de masse obtenu à une irradiance de **$1,5\times10^{9}$ W.cm^{-2}**. Il met en évidence la présence de sodium, de potassium, de calcium et de titane. Cependant, il apparaît également que le rapport signal sur bruit est plus faible que ce que nous observons habituellement. Ceci laisse penser que ces contaminants sont présents en faible abondance sur le drap de polissage.

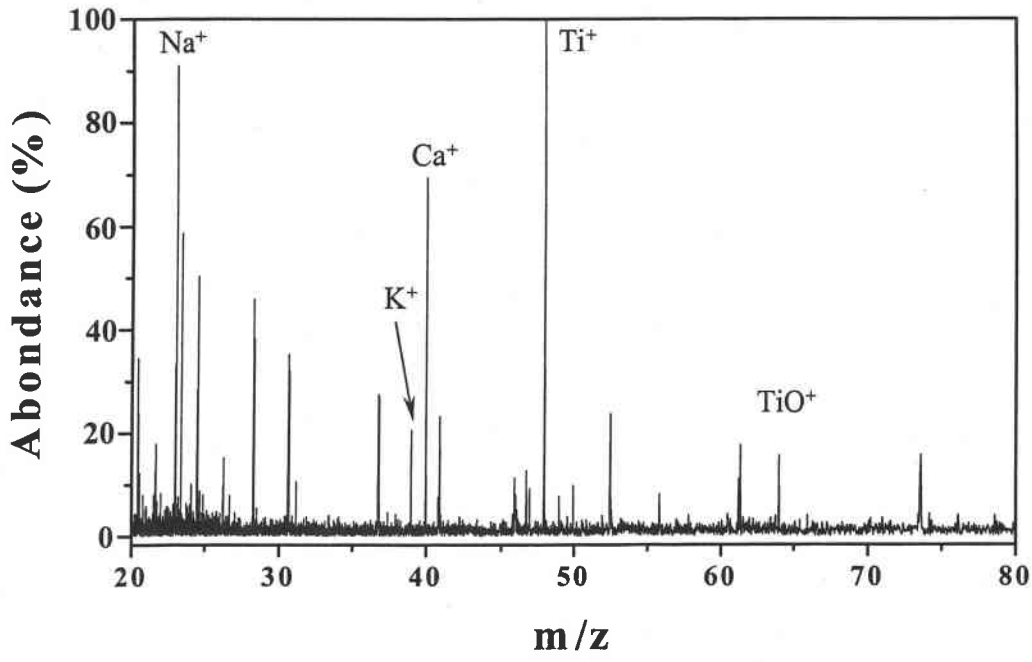


Figure 12 : Spectre de masse en mode de détection positif du drap de polissage non usagé à une longueur d'onde de 355nm et pour une irradiance de $1,5\times10^{9}$ W.cm^{-2}.

ii.) Analyse en ions négatifs

L'analyse en mode de détection négatif du drap de polissage conduit, comme en mode de détection positif, à l'observation d'un faible nombre d'ion (ceci uniquement à des irradiances élevées). Les ions CN^-, CNO^-, C_4^-, C_4H^-, CNC_2^- et CNS^- sont ainsi détectés à l'irradiance de **$2,5\times10^{10}$ W.cm^{-2}** (Fig. 13). Il se compose donc essentiellement d'atomes de carbone et en aucun cas d'atomes métalliques.

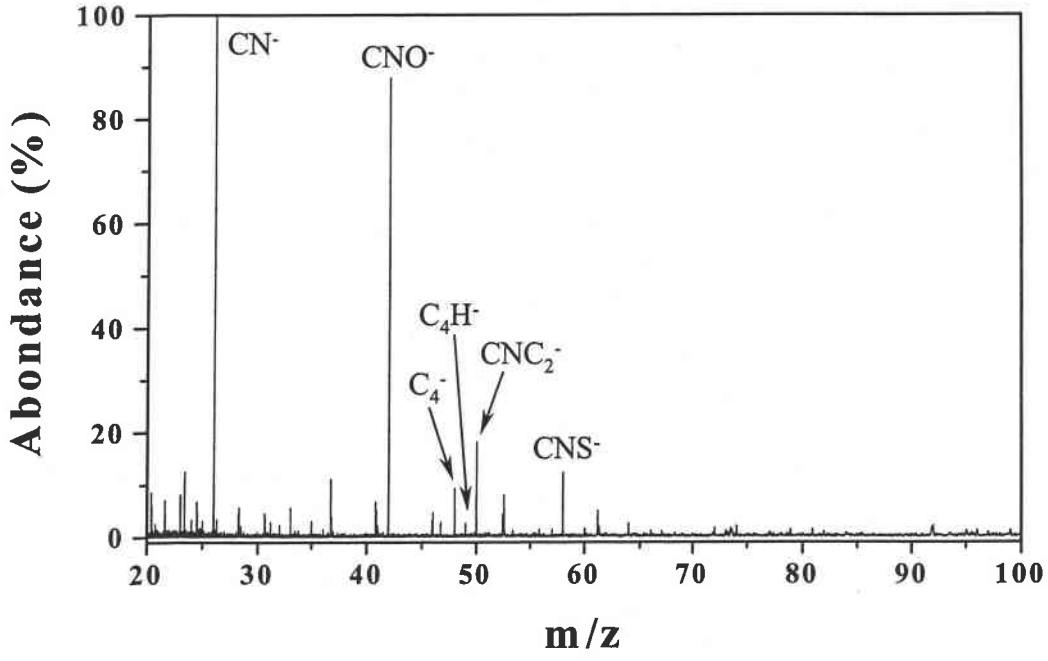


Figure 13 : Spectre de masse en mode de détection négatif du drap de polissage à une longueur d'onde de 355nm et pour une irradiance de $2,5\times10^{10}$ W.cm^{-2}.

d.) Analyse du drap de polissage diamanté

Afin de déterminer si le spray diamant apporte des impuretés, notamment métalliques, l'analyse de son contenu doit être réalisée. Pour cela, une partie du contenu du spray est vaporisée sur le drap de polissage non usagé.

i.) Analyse en ions positifs

L'analyse du drap de polissage diamanté aux différentes irradiances dénote la présence d'éléments métalliques. La figure 14 montre le spectre de masse obtenu à une irradiance de **$1,5\times10^{9}$ W.cm^{-2}**. Ce spectre met en évidence la présence des ions Na^+, K^+, Ca^+, Ti^+, Fe^+, $CaOH^+$, Cu^+ et TiO^+. Certains de ces ions (Na^+, K^+, Ca^+, Ti^+ et TiO^+) étaient déjà détectés dans le cas de l'analyse du drap de polissage non usagé. Cependant aucun des ions caractéristiques du spectre de masse du diamant naturel (ions carbonés) ne sont détectés dans ce cas. La présence de fer et de cuivre doit être imputée au spray diamant.

Preuve de l'existence de l'ion Cu^+ :

Données théoriques : $^{63}Cu^+$: masse = 62,929044, abondance = 100 %

$^{65}Cu^+$: masse = 64,927244, abondance = 44,5 %

Données expérimentales : $^{63}Cu^+$: masse = 62,928056, abondance = 100 %

$^{65}Cu^+$: masse = 64,927828, abondance = 47,9 %

$^{63}Cu^+$: incertitude sur la mesure = -15,7 ppm

$^{65}Cu^+$: incertitude sur la mesure = -9 ppm

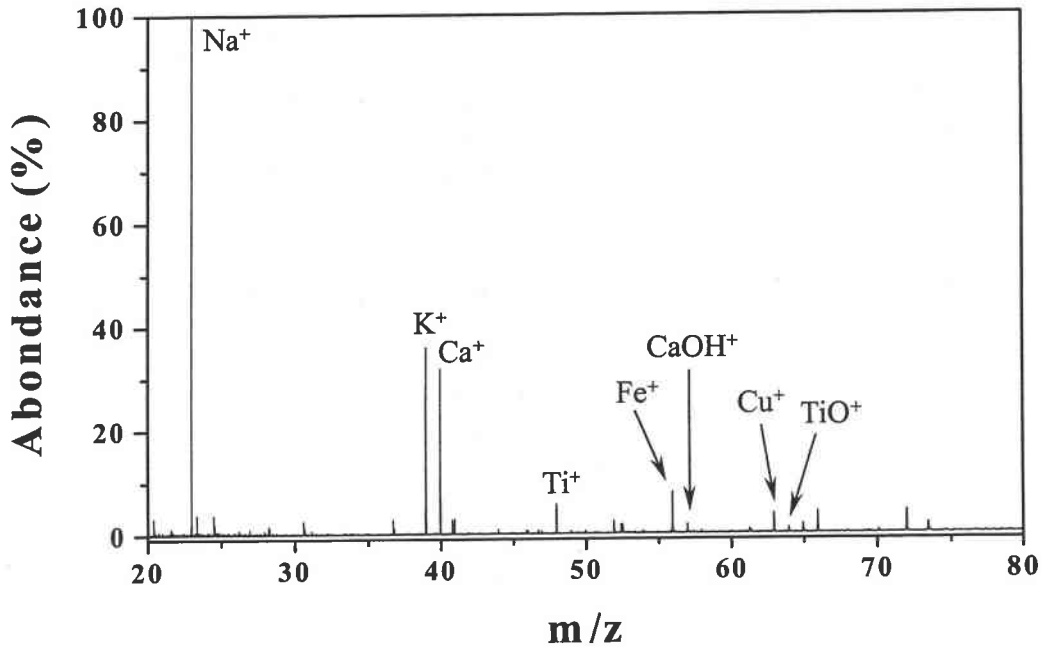


Figure 14 : Spectre de masse en mode de détection positif du drap de polissage diamanté à la longueur d'onde de 355nm et pour l'irradiance de $1,5\times10^9$ W.cm^{-2}.

ii.) Analyse en ions négatifs

L'analyse du drap de polissage en mode de détection négatif ne permet l'observation d'ions qu'à des irradiances élevées. La figure 15 obtenue à une irradiance de **$2,5\times10^{10}$ W.cm^{-2}** met en évidence ces espèces. Les ions CN^-, CNO^-, CNC_2^- et CNS^- détectés se rapportent à l'empreinte spectrale du drap de polissage non usagé. Quant aux ions $C_{2\text{-}8}^-$, C_2H^- et C_4H^- détectés, ils sont à mettre en relation avec l'empreinte spectrale obtenue lors de l'analyse du diamant naturel. Cependant, aux vues de l'analyse du drap vierge (Fig. 13), les ions C_4^- et C_4H^- doivent également être imputés à l'ablation laser de celui-ci. Notons également que cette

empreinte spectrale comporte des bruits électroniques, notamment celui centré à la masse m/z 52,6 et qui à déjà était mis en évidence en mode de détection positif sur les figures 5 et 7.

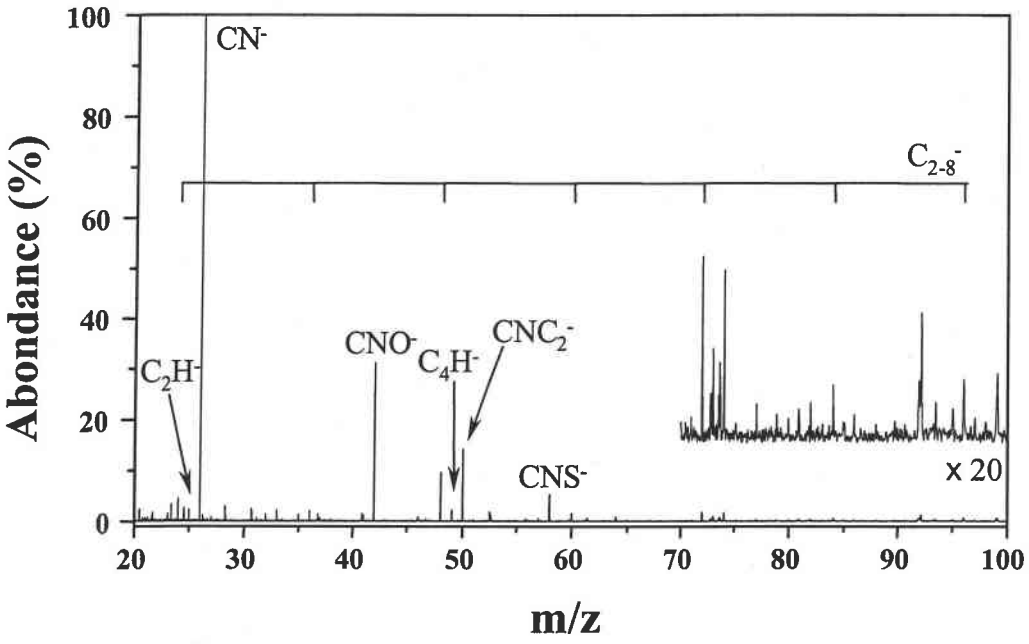


Figure 15: Spectre de masse en mode de détection négatif du drap de polissage diamanté à une longueur d'onde de 355nm et pour une irradiance de $2,5\times10^{10}$ W.cm^{-2}.

e.) Conclusion

Les analyses réalisées en mode de détection positif montrent que notre nouvelle méthode d'échantillonnage est susceptible de transférer des impuretés métalliques aux échantillons traités. En effet, les ions Na^+, K^+, Ca^+, Ti^+, Fe^+, $CaOH^+$, Cu^+ et TiO^+ nous renseignent sur une éventuelle contamination des échantillons par du sodium, du potassium, du calcium, du titane, du fer et du cuivre. Ces éléments ne peuvent donc pas constituer des critères de caractérisation pour les opales échantillonnées par cette méthode. (Remarquons cependant que le potassium est généralement détecté sur l'ensemble des composés minéraux et organiques)

Les analyses réalisées en mode de détection négatif démontrent quant à elles qu'il est possible d'envisager des contaminations par des espèces carbonées provenant de petits diamants mais en aucun cas par des espèces métalliques ou inorganiques.

4.) Analyse des échantillons après repolissage

Etant donné que la surface de l'opale mexicaine analysée provenait du cœur du cristal brut, aucune pollution de surface n'a pu venir interférer avec les résultats obtenus en première analyse. Ainsi, cet échantillon ne sera ni repoli, ni réanalysé. Seule l'opale Gilson et les opales australiennes ont été repolies.

a.) L'opale artificielle Gilson

L'analyse à forte irradiance (**$2{,}5\times10^{10}$ W.cm^{-2}**) de l'opale artificielle, après repolissage, fournit un spectre de masse qui comporte peu d'ions. Il s'agit des espèces Si^+, SiO^+, $SiOH^+$, Zr^+, ZrO^+ et Hf^+ (Fig. 16a).

Pour une irradiance de **$1{,}5\times10^{9}$ W.cm^{-2}**, le nombre des ions détectés est plus important. Il s'agit principalement d'ions mixtes pouvant comporter du silicium, du zirconium, de l'oxygène et de l'hydrogène. Ces ions sont : Si_2O^+, $(SiO_2)_{0\text{-}1}Zr^+$, $(SiO_2)_{0\text{-}1}ZrO^+$, $(SiO_2)_{0\text{-}2}Si^+$, $(SiO_2)_{0\text{-}2}SiO^+$, $(SiO_2)_{0\text{-}1}SiOH^+$, ZrO_2^+ et ZrO_2H^+. En plus de ces ions, les espèces K^+, Ca^+ et Hf^+ sont également détectées (Fig. 16b).

Les analyses effectuées à l'irradiance de **$1{,}2\times10^{8}$ W.cm^{-2}** ne permettent pas de mettre en évidence d'autres ions. Seuls les ions $(SiO_2)_{0\text{-}1}Zr^+$, $(SiO_2)_{0\text{-}1}ZrO^+$, $(SiO_2)_{0\text{-}1}SiO^+$, $(SiO_2)_{0\text{-}1}SiOH^+$, ZrO_2^+ et ZrO_2H^+ sont détectés (Fig. 16c).

L'analyse comparative des empreintes spectrales de cette opale avant et après repolissage, aux trois irradiances utilisées, est reportée dans le tableau 2.

Les analyses effectuées après le repolissage ne mettent plus en évidence les ions Ti^+, Cr^+, Fe^+ et Ni^+ détectés précédemment. Leur détection résultait donc vraisemblablement de la présence de pollutions de surface.

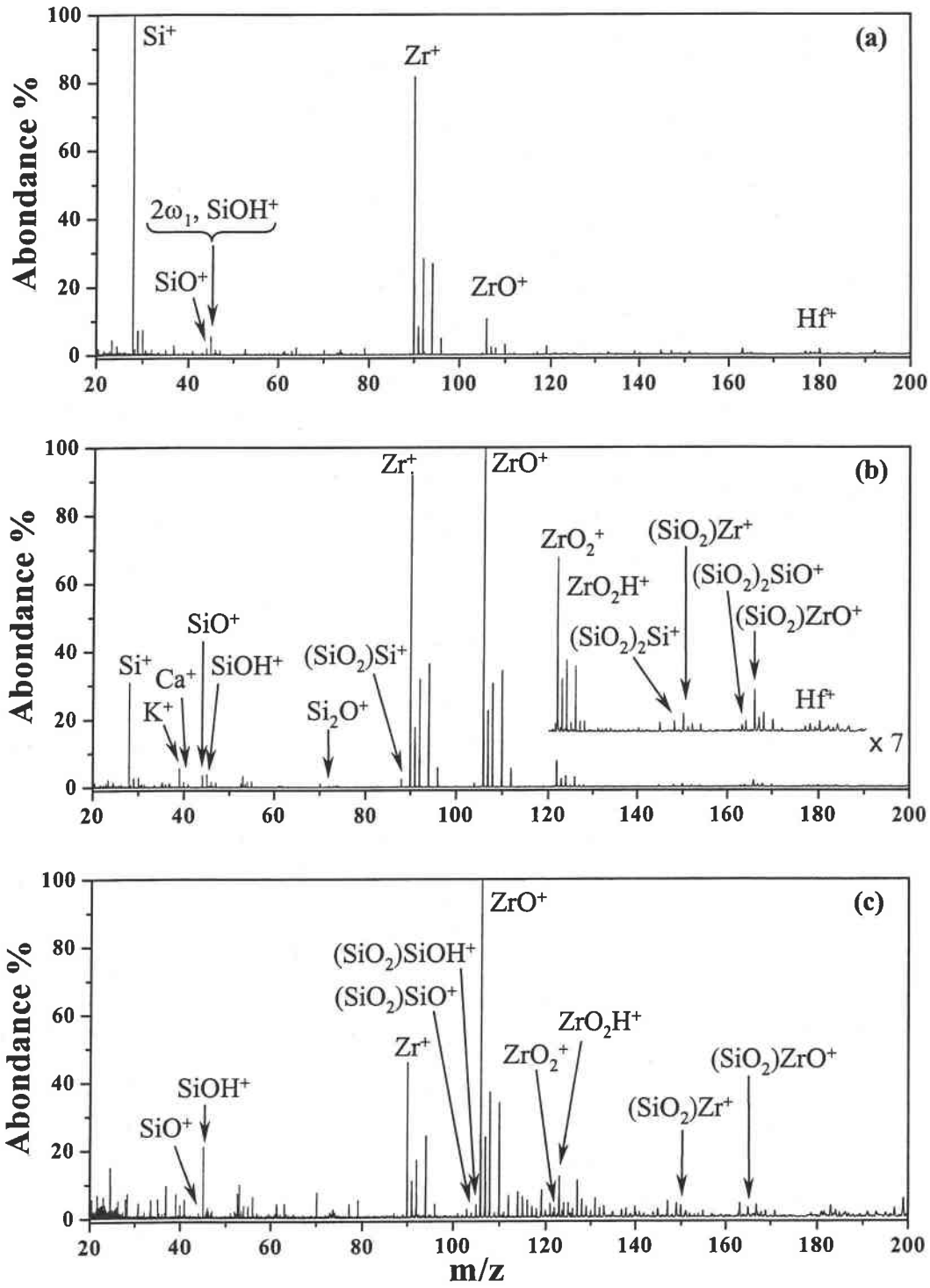


Figure 16: Spectre de masse en mode de détection positif de l'opale artificielle après repolissage à une longueur d'onde de 355nm et pour des irradiances de $2,5\times10^{10}$, (b) $1,5\times10^{9}$ et (c) $1,2\times10^{8}$ W.cm^{-2}.

Irradiance ($W.cm^{-2}$)	Opale Gilson	
	Avant repolissage	Après repolissage
$2,5\times10^{10}$	**Si^+**, K^+, Ca^+, **Zr^+**, Hf^+, $(SiO_2)Si^+$, $(SiO_2)_{0-2}SiO^+$, $SiOH^+$, ZrO^+.	**Si^+**, SiO^+, $SiOH^+$, **Zr^+**, ZrO^+, Hf^+.
$1,5\times10^9$	Si^+, K^+, Ca^+, Ti^+, Cr^+, Fe^+, TiO^+, **ZrO^+**, ZrO_2^+, $(SiO_2)_{0-1}ZrO^+$, $(SiO_2)ZrOH^+$: $(SiO_2)_{0-1}Zr^+$, $(SiO_2)_{0-1}ZrO_2H^+$, Si_2O^+, $(SiO_2)_{0-1}Si^+$, $(SiO_2)_{0-1}SiO^+$, $(SiO_2)_{0-1}SiOH^+$.	Si^+, K^+, Ca^+, **Zr^+**, **ZrO^+**, Hf^+, Si_2O^+, $(SiO_2)Zr^+$, $(SiO_2)ZrO^+$, $(SiO_2)_{0-2}Si^+$, $(SiO_2)_{0-2}SiO^+$, $(SiO_2)_{0-1}SiOH^+$, ZrO_2^+, ZrO_2H^+.
$1,2\times10^8$	**Fe^+** Ti^+, Cr^+, Ni^+, Zr^+, TiO^+, ZrO^+.	**Zr^+**, **ZrO^+**, $(SiO_2)Zr^+$, $(SiO_2)ZrO^+$, $(SiO_2)_{0-1}SiO^+$, $(SiO_2)_{0-1}SiOH^+$, ZrO_2^+, ZrO_2H^+

En gras : Espèces majoritaires.

Tableau 2 : Mise en évidence des espèces ioniques positives détectées lors de l'analyse de l'opale Gilson à la longueur d'onde de 355 nm et pour différentes irradiances.

b.) Les opales nobles d'Australie

i.) Opale n°1

L'analyse en mode de détection positif de cette opale permet de mettre en évidence de nombreux ions. Leur présence et leur distribution sont fortement dépendantes de l'irradiance utilisée.

A forte irradiance (**$2,5\times10^{10}$ W.cm^{-2}**), le spectre de masse comporte peu d'ions (Fig. 17a). Cette empreinte spectrale est dominée par l'ion Si^+. Elle comporte également, mais en plus faible abondance, les ions Al^+, K^+, Ca^+, SiO^+, $SiOH^+$ et Fe^+.

Une diminution de la valeur de l'irradiance permet d'assurer la détection d'espèces caractéristiques de l'échantillon. Ainsi, à l'irradiance de **$1,5\times10^9$ W.cm^{-2}**, le nombre des ions mis en évidence est plus important. L'ion majoritaire est l'espèce K^+. En plus des ions précédents, le spectre de masse montre également la présence des ions Ti^+, Mn^+, TiO^+, Si_2O^+, Rb^+, Sr^+, Zr^+, ZrO^+, Cs^+, Ba^+, $(SiO_2)_{0-1}Si^+$, $(SiO_2)_{0-1}SiO^+$,$(SiO_2)_{0-1}SiOH^+$ et $(SiO_2)_{0-1}CaOH^+$.

Une diminution supplémentaire de l'irradiance à une valeur de **$1,2\times10^8$ W.cm^{-2}** ne permet

plus de mettre en évidence de nouvelles espèces. Seules les espèces précédemment détectées sont observables sur le spectre de masse.

L'analyse comparative des empreintes spectrales de cette opale avant et après repolissage, aux trois irradiances utilisées, est reportée dans le tableau 3.

Les analyses effectuées en mode de détection positif, avant et après polissage, présentent donc de très fortes similitudes à forte et moyenne irradiances. En effet, aux irradiances de $2,5\times10^{10}$ $W.cm^{-2}$ et $1,5\times10^{9}$ $W.cm^{-2}$, les ions majoritaires sont respectivement Si^+ et K^+, et cela indépendamment du type d'échantillonnage. Les profils de distribution relative des ions sont identiques à ces irradiances. Cependant, une première différence est à signaler pour une irradiance de $1,5\times10^{9}$ $W.cm^{-2}$. Les ions La^+, Ce^+, LaO^+, CeO^+ et PrO^+ ne sont observables que sur le spectre de masse réalisé avec l'échantillon non repoli. Cette différence se renforce lorsque l'irradiance est abaissée à $1,2\times10^{8}$ $W.cm^{-2}$. Ceci confirme le fait que les espèces du groupe des lanthanides correspondent à une pollution de surface attribuable à la poudre de polissage utilisée pour façonner la gemme.

De plus, l'absence de l'ion Mn^+ sur les empreintes spectrales obtenues avant polissage montre que cet échantillon ne possède pas une composition chimique homogène en ce qui concerne notamment cet élément trace.

Irradiance ($W.cm^{-2}$)	Opale d'Australie n°1	
	Avant repolissage	Après repolissage
$2,5\times10^{10}$	Al^+, **Si^+**, K^+, Ca^+, Fe^+, Rb^+, Zr^+, Ba^+, Si_2O^+, $(SiO_2)_{0-1}Si^+$, $(SiO_2)_{0-2}SiO^+$, $(SiO_2)_{0-2}SiOH^+$.	Al^+, **Si^+**, K^+, Ca^+, Fe^+, SiO^+, $SiOH^+$.
$1,5\times10^{9}$	Al^+, Si^+, **K^+**, Ca^+, Ti^+, Fe^+, Rb^+, Sr^+, Zr^+, Cs^+, Ba^+, Pr^+, La^+, Ce^+, TiO^+, Si_2O^+, ZrO^+, $CaOH^+$, LaO^+, CeO^+, PrO^+ $(SiO_2)_{0-1}SiO^+$, $(SiO_2)_{0-1}SiOH^+$.	Al^+, Si^+, **K^+**, Ca^+, Ti^+, Mn^+, Fe^+, Rb^+, Sr^+, Zr^+, Cs^+, Ba^+, TiO^+, Si_2O^+, $(SiO_2)Si^+$, ZrO^+, $(SiO_2)_{0-1}SiO^+$,$(SiO_2)_{0-1}SiOH^+$, $(SiO_2)_{0-1}CaOH^+$.
$1,2\times10^{8}$	Al^+, K^+, Ca^+, Ti^+, Fe^+, TiO^+, La^+, Ce^+, Pr^+, LaO^+, **CeO^+**, PrO^+.	Si^+, **K^+**, Ca^+, Ti^+, Mn^+, Fe^+, Rb^+, Sr^+, Zr^+, Cs^+, Ba^+, SiO^+, $SiOH^+$, TiO^+, Si_2O^+, ZrO^+, $(SiO_2)_{0-1}CaOH^+$.

En gras : Espèces majoritaires.

Tableau 3 : Mise en évidence des espèces ioniques positives détectées lors de l'analyse de l'opale d'Australie n°1 à la longueur d'onde de 355 nm et pour différentes irradiances.

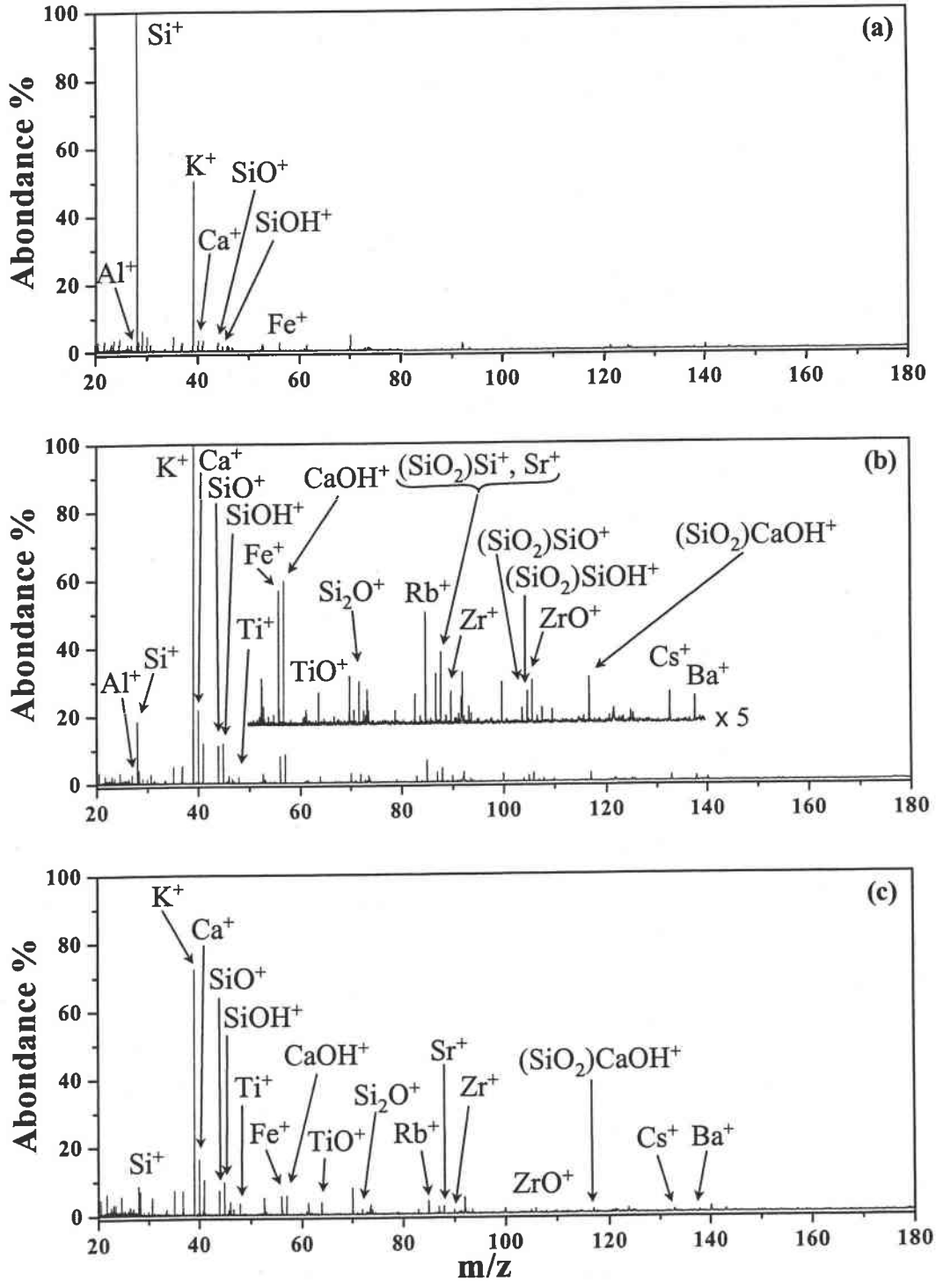


Figure 17: Spectre de masse en mode de détection positif de l'opale australienne n°1 après repolissage, à une longueur d'onde de 355 nm et pour des irradiances de (a) $2,5\times10^{10}$, (b) $1,5\times10^{9}$ et (c) $1,2\times10^{8}$ W.cm^{-2}.

ii.) Opale n°2

A forte irradiance (**$2,5\times10^{10}$ W.cm^{-2}**), le spectre de masse de cette opale met en exergue l'ion Si^+ de façon importante. Les ions Al^+, K^+, Ca^+, SiO^+, $SiOH^+$, Fe^+, Rb^+, Sr^+, Zr^+, Cs^+ et Ba^+, de faible intensité, sont également détectés (Fig. 18a).

La diminution de l'irradiance conduit à l'observation de nouvelles espèces sur le spectre de masse. A une irradiance de **$1,5\times10^{9}$ W.cm^{-2}**, les ions Na^+, $CaOH^+$, Si_2O^+, ZrO^+, BaO^+ et $BaOH^+$ sont détectés, en plus des ions observés à plus forte irradiance (Fig. 18b).

Une diminution de l'irradiance à la valeur de **$1,2\times10^{8}$ W.cm^{-2}** permet de mettre en évidence les ions Ti^+, Cr^+, SiC_2H^+ et TiO^+ dans ce second échantillon (Fig. 18c).

L'analyse comparative des empreintes spectrales de cette opale avant et après repolissage, aux trois irradiances utilisées, est reportée dans le tableau 4.

On constate que les spectres de masse obtenus aux irradiances $2,5\times10^{10}$ et de $1,5\times10^{9}$ W.cm^{-2}, mettent en évidence les mêmes espèces ioniques avant et après repolissage. Cependant, à l'irradiance de $1,2\times10^{8}$ W.cm^{-2}, les empreintes spectrales obtenues sont différentes. En effet, les espèces Ce^+, CeO^+, PrO^+ et LaO^+ ne sont détectées qu'avant repolissage. Ceci démontre, comme pour l'opale n°1, que ces espèces résultent de pollutions introduites par la poudre de polissage utilisée pour façonner ce cabochon.

Irradiance (W.cm^{-2})	Opale d'Australie n°2	
	Avant repolissage	Après repolissage
$2,5\times10^{10}$	Al^+, **Si^+**, K^+, Ca^+, Fe^+, Rb^+, Zr^+, Ba^+, $(SiO_2)_{0-1}SiO^+$, $(SiO_2)_{0-1}SiOH^+$	Al^+, **Si^+**,K^+, Ca^+, SiO^+, $SiOH^+$, Fe^+, Rb^+, Sr^+, Zr^+, Cs^+, Ba^+.
$1,5\times10^{9}$	Na^+, Al^+, Si^+, **K^+**, Ca^+, Fe^+, Rb^+, Sr^+, Zr^+, Cs^+, Ba^+, $CaOH^+$, Si_2O^+, ZrO^+, BaO^+, $BaOH^+$, $(SiO_2)_{0-1}SiO^+$,$(SiO_2)_{0-1}SiOH^+$.	Na^+, Al^+, Si^+, **K^+**, Ca^+, SiO^+, $SiOH^+$, Fe^+, Rb^+, Sr^+, Zr^+, Cs^+, Ba^+, $CaOH^+$, Si_2O^+, ZrO^+, BaO^+, $BaOH^+$.
$1,2\times10^{8}$	Al^+, Si^+, **K^+**, Ca^+, Ti^+, Cr^+, Fe^+, Rb^+, Sr^+, Cs^+, Ba^+, Ce^+, TiO^+, $(SiO_2)_{0-1}CaOH^+$, LaO^+, **CeO^+**, PrO^+, SiC_2^+, SiC_2H^+.	Al^+, Si^+, **K^+**, Ca^+, Ti^+, Cr^+, Fe^+, Rb^+, Sr^+, Cs^+, SiO^+, $SiOH^+$, $CaOH^+$, TiO^+, SiC_2H^+.

En gras : Espèces majoritaires.

Tableau 4 : Mise en évidence des espèces ioniques positives détectées lors de l'analyse de l'opale d'Australie n°2 à la longueur d'onde de 355 nm et pour différentes irradiances.

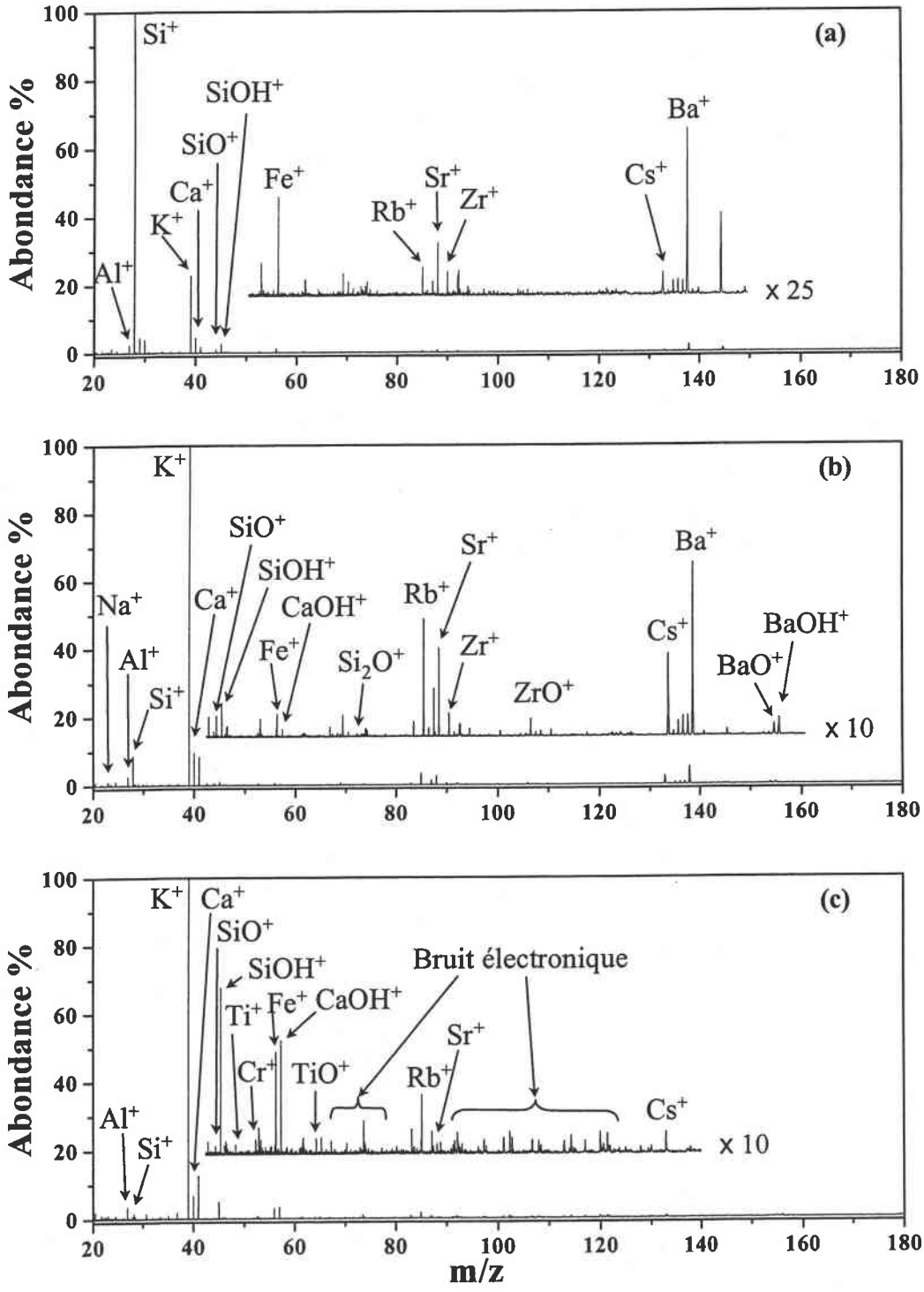


Figure 18: Spectre de masse en mode de détection positif de l'opale australienne n°2 après repolissage, à une longueur d'onde de 355nm et pour des irradiances de (a) $2,5\times10^{10}$, (b) $1,5\times10^{9}$ et (c) $1,2\times10^{8}$ $W.cm^{-2}$.

iii.) Opale n°3

A une irradiance de **$2,5\times10^{10}$ W.cm^{-2}**, l'empreinte spectrale de cette troisième opale australienne est dominée par l'ion Si^+. Les ions Al^+, K^+, Ca^+, SiO^+, $SiOH^+$, Ti^+, Fe^+, TiO^+, Rb^+, Sr^+ et Zr^+ (Fig. 19a) ont quant à eux une abondance plus faible.

L'évolution de l'empreinte spectrale lorsque l'irradiance est abaissée de $2,5\times10^{10}$ à **$1,5\times10^{9}$ W.cm^{-2}** est identique à celle observée sur l'échantillon non repoli (Fig. 19b). En effet l'ion majoritaire lors de la diminution de l'irradiance est l'espèce K^+. Cette diminution d'irradiance permet également de détecter les ions $CaOH^+$, Si_2O^+, ZrO^+, Cs^+, Ba^+, $(SiO_2)_{0\text{-}2}Si^+$, $(SiO_2)_{0\text{-}1}SiO^+$ et $(SiO_2)_{0\text{-}1}SiOH^+$.

A plus faible irradiance (**$1,2\times10^{8}$ W.cm^{-2}**) le spectre de masse de cette opale laisse apparaître de nouveaux ions. Ce sont les cations Na^+, Cr^+, SiC_2H^+, Ni^+, Co^+ et $(SiO_2)CaOH^+$ (Fig. 19c).

L'analyse comparative des empreintes spectrales de cette opale avant et après repolissage, aux trois irradiances utilisées, est reportée dans le tableau 5.

Conformément aux résultats obtenus pour les deux opales australiennes précédentes, les espèces relatives aux lanthanides détectées avant polissage, ne sont plus détectées lors des analyses effectuées après polissage. Les ions La^+, Ce^+, Pr^+, LaO^+, CeO^+, PrO^+ et NdO^+ sont donc des espèces qui résultent de l'utilisation de la poudre qui a servi à façonner les cabochons. Cependant la détection, uniquement avant repolissage, des ions Y^+ et YO^+ (non annotés sur la figure 19) ne doit pas résulter de pollutions de surface. Ces ions doivent être répartis de façon non homogène dans la gemme. En effet, l'yttrium est un élément qui est détecté conjointement au zirconium, en milieu naturel **[Helal, 2002]**.

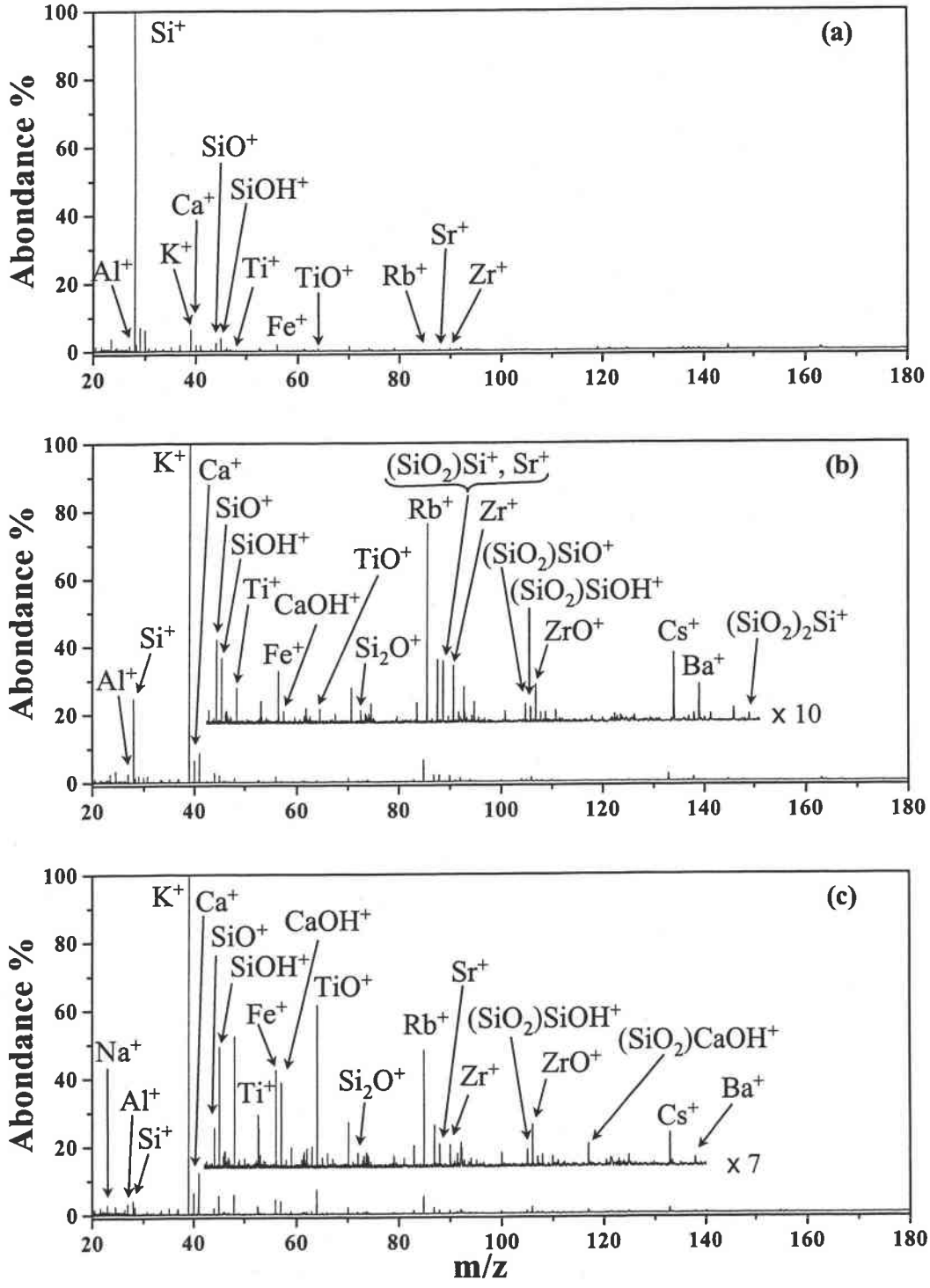


Figure 19: Spectre de masse en mode de détection positif de l'opale australienne n°3 après repolissage à une longueur d'onde de 355nm et pour des irradiances de (a) $2,5\times10^{10}$, (b) $1,5\times10^{9}$ et (c) $1,2\times10^{8}$ W.cm^{-2}.

Irradiance ($W.cm^{-2}$)	Opale d'Australie n°3	
	Avant repolissage	Après repolissage
$2,5\times10^{10}$	Al^+, **Si^+**, K^+, Ca^+, Ti^+, Fe^+, SiO^+, SiOH	Al^+, **Si^+**, K^+, Ca^+, Ti^+, Fe^+, Rb^+, Sr^+, Zr^+, SiO^+, $SiOH^+$, TiO^+.
$1,5\times10^{9}$	Al^+, Si^+, **K^+**, Ca^+, Ti^+, Fe^+, Rb^+, Ce^+, SiO^+, $SiOH^+$,$CaOH^+$,TiO^+, ZrO^+, LaO^+, CeO^+, PrO^+.	Al^+, Si^+, **K^+**, Ca^+, Ti^+, Fe^+, Rb^+, Sr^+, Zr^+, Cs^+, Ba^+, $CaOH^+$, TiO^+, Si_2O^+, ZrO^+, $(SiO_2)_{0\text{-}2}Si^+$, $(SiO_2)_{0\text{-}1}SiO^+$, $(SiO_2)_{0\text{-}1}SiOH^+$.
$1,2\times10^{8}$	Na^+, K^+, Ca^+, **Ti^+**, V^+, Cr^+, Mn^+, Fe^+, Ni^+, Co^+, Rb^+, Sr^+, Y^+, Zr^+, Cs^+, Ba^+, La^+, Ce^+, Pr^+, **TiO^+**, Si_2O^+, YO^+, ZrO^+, BaO^+, LaO^+, **CeO^+**, PrO^+, NdO^+, SiC_2^+.	Na^+, Al^+, Si^+, **K^+**, Ca^+, Ti^+, Cr^+, Fe^+, Ni^+, Co^+, Rb^+, Sr^+, Zr^+, Cs^+, Ba^+, $CaOH^+$, TiO^+, Si_2O^+, ZrO^+, SiO^+, $(SiO_2)_{0\text{-}1}SiOH^+$, $(SiO_2)CaOH^+$, SiC_2H^+.

En gras : Espèces majoritaires.

Tableau 5 : Mise en évidence des espèces ioniques positives détectées lors de l'analyse de l'opale d'Australie n°3 à la longueur d'onde de 355 nm et pour différentes irradiances.

c.) Conclusion

Les résultats des analyses effectuées, après repolissage (Tab. 6), sur les différentes opales naturelles d'Australie sont cohérents. En effet, les ions relatifs à la présence d'éléments du groupe des lanthanides ne sont détectés que lorsque les analyses sont effectuées avant repolissage avec la poudre diamantée. Il apparaît ainsi clairement que ces espèces (La^+, Ce^+, Pr^+, LaO^+, CeO^+, PrO^+ et NdO^+), sont des pollutions de surface des opales australiennes. Concernant l'opale Gilson, les analyses effectuées après repolissage permettent de montrer que la présence des espèces Ti^+, Cr^+, Fe^+ et Ni^+ résultent également de pollutions de surface.
Des critères de caractérisation définitifs, en mode de détection positif, peuvent désormais être proposés. Les différentes analyses effectuées soulignent que les critères de caractérisation obtenus précédemment à forte irradiance ($2,5\times10^{10}W.cm^{-2}$) ne sont pas affectés par la présence de pollutions de surface. Une étude des échantillons à cette irradiance est donc suffisante pour définir l'origine naturelle ou artificielle d'une opale. Cependant, des analyses effectuées à irradiance élevée ne sont pas toujours suffisantes pour caractériser l'ensemble des éléments chimiques présents dans l'échantillon et obtenir ainsi une identification de l'origine géographique de la gemme.

Irradiance ($W.cm^{-2}$)	Opale Gilson	Opales d'Australie			Opale de Mexique
		Opale n°1	Opale n°2	Opale n°3	
$2,5\times10^{10}$	**Si^+**, SiO^+, $SiOH^+$, **Zr^+**, ZrO^+, Hf^+.	Al^+, **Si^+**, K^+, Ca^+, Fe^+, SiO^+, $SiOH^+$.	Al^+, **Si^+**,K^+, Ca^+, SiO^+, $SiOH^+$, Fe^+, Rb^+, Sr^+, Zr^+, Cs^+, Ba^+.	Al^+, **Si^+**, K^+, Ca^+, Ti^+, Fe^+, Rb^+, Sr^+, Zr^+, SiO^+, $SiOH^+$, TiO^+.	**Si^+**, K^+, SiO^+, $SiOH^+$, Fe^+.
$1,5\times10^{9}$	K^+, Ca^+, **Zr^+**, **ZrO^+**, Hf^+, Si_2O^+, $(SiO_2)Zr^+$, $(SiO_2)ZrO^+$, $(SiO_2)_{0\text{-}2}Si^+$, $(SiO_2)_{0\text{-}2}SiO^+$, $(SiO_2)_{0\text{-}1}SiOH^+$, ZrO_2^+, ZrO_2H^+.	Al^+, Si^+, **K^+**, Ca^+, Ti^+, Mn^+, Fe^+, Rb^+, Sr^+, Zr^+, Cs^+, Ba^+, TiO^+, Si_2O^+, $(SiO_2)Si^+$, ZrO^+, $(SiO_2)_{0\text{-}1}SiO^+$,$(SiO_2)_{0\text{-}1}SiOH^+$, $(SiO_2)_{0\text{-}1}CaOH^+$.	Na^+, Al^+, Si^+, **K^+**, Ca^+, SiO^+, $SiOH^+$, Fe^+, Rb^+, Sr^+, Zr^+, Cs^+, Ba^+, $CaOH^+$, Si_2O^+, ZrO^+, BaO^+, $BaOH^+$.	Al^+, Si^+, **K^+**, Ca^+, Ti^+, Fe^+, Rb^+, Sr^+, Zr^+, Cs^+, Ba^+, $CaOH^+$, TiO^+, Si_2O^+, ZrO^+, $(SiO_2)_{0\text{-}2}Si^+$, $(SiO_2)_{0\text{-}1}SiO^+$, $(SiO_2)_{0\text{-}1}SiOH^+$.	Na^+, Al^+, Si^+, **K^+**, Ca^+, Ti^+, Fe^+, Rb^+, SiO^+, $SiOH^+$.
$1,2\times10^{8}$	**Zr^+**, **ZrO^+**, $(SiO_2)Zr^+$, $(SiO_2)ZrO^+$, $(SiO_2)_{0\text{-}1}SiO^+$, $(SiO_2)_{0\text{-}1}SiOH^+$, ZrO_2^+, ZrO_2H^+	Si^+, **K^+**, Ca^+, Ti^+, Mn^+, Rb^+, Sr^+, Zr^+, Cs^+, Ba^+, SiO^+, $SiOH^+$, TiO^+, Si_2O^+, ZrO^+, $(SiO_2)_{0\text{-}1}CaOH^+$.	Al^+, Si^+, **K^+**, Ca^+, Ti^+, Cr^+, Fe^+, Rb^+, Sr^+, SiO^+, $SiOH^+$, $CaOH^+$, TiO^+, SiC_2H^+.	Na^+, Al^+, Si^+, **K^+**, Ca^+, Ti^+, Cr^+, Fe^+, Ni^+, Co^+, Rb^+, Sr^+, Zr^+, Cs^+, Ba^+,$CaOH^+$, TiO^+, Si_2O^+, ZrO^+, SiO^+, $(SiO_2)_{0\text{-}1}SiOH^+$, $(SiO_2)CaOH^+$, SiC_2H^+.	Si^+, **K^+**, Ca^+, Ti^+, Fe^+, Rb^+, SiO^+, $SiOH^+$, TiO^+.

Tableau 6 : Mise en évidence des espèces ioniques positives détectées lors de l'analyse des différents échantillons, après repolissage des opales australiennes et de l'opale Gilson, à la longueur d'onde de 355 nm et pour différentes irradiances.

L'opale artificielle est caractérisée par une très forte abondance des ions Zr^+ et ZrO^+, ainsi que par la présence des ions Hf^+, $(SiO_2)Zr^+$, $(SiO_2)ZrO^+$ et $(SiO_2)_{0-1}ZrO_2H^+$. La présence d'aluminium, de titane, de fer et de rubidium est caractéristique des opales naturelles australiennes et mexicaines. La distinction géographique entre ces échantillons est possible grâce aux ions Sr^+, Zr^+, ZrO^+, Cs^+ et Ba^+ qui sont caractéristiques des opales d'Australie.

La détection d'ions élémentaires constitue donc un critère privilégié pour distinguer opales naturelles d'Australie, opales naturelles du Mexique et opales artificielles Gilson. L'énergie apportée par photon à la longueur d'onde de 355 nm est de 3,5 eV. Or, l'utilisation d'une longueur d'onde plus courte permet d'augmenter l'énergie apportée par photon. Ceci conduit à modifier les densités de plasma. De ce fait, on espère augmenter la sensibilité des espèces qui permettent notamment de caractériser l'opale artificielle, ainsi que les opales australiennes et mexicaines. Le tableau 7 met en évidence les éléments chimiques en question et leurs énergies de premières ionisations. On constate que pour la plupart des énergies de première ionisation de ces éléments est élevée.

Elément chimique	Energie de première ionisation (eV)
Ti	6,83
Fe	7,9
Rb	4,18
Sr	5,69
Zr	6,63
Cs	3,89
Ba	5,21
Hf	6,83

Tableau 7 : Energie de première ionisation des différents éléments caractéristiques des opales.

Une étude à la longueur d'onde de **221,67 nm** (énergie apportée par photon : 5,6 eV) a donc été menée. Cette longueur d'onde est obtenue à l'aide d'un laser à colorant (se référer aux Chapitre II).

Cette longueur d'onde peut aussi s'avérer efficace pour observer les espèces ioniques SiC_2^+ et SiC_2H^+, qui ont été détectées en faible abondance à 355 nm. L'énergie d'ionisation de SiC_2 est élevée (10,3 eV **[Guido, 1973]**).

De plus, l'emploi d'une longueur d'onde courte permet d'augmenter l'énergie interne des ions, ce qui peut conduire à la dissociation des espèces ioniques les moins stables. On est alors susceptible d'obtenir une proportion plus importante d'ions élémentaires sur les empreintes spectrales.

5.) Etude d'opales naturelles et synthétiques à 221,67 nm

L'ensemble des analyses a été réalisé après repolissage, à l'aide de la poudre diamantée, des échantillons naturels d'Australie et de l'échantillon artificiel. Par contre, l'échantillon du Mexique n'a pas subi de repolissage, étant donné son mode d'échantillonnage.

a.) L'opale artificielle Gilson

A la longueur d'onde de 221,67 nm les irradiances permettant d'obtenir une empreinte spectrale sont comprises entre $8,2\times10^{9}$ et 2×10^{9} $W.cm^{-2}$.

A forte irradiance ($8,2\times10^{9}$ $W.cm^{-2}$) le spectre de masse de l'opale synthétique Gilson (Fig. 20a) montre la présence des ions Si^{+}, Zr^{+} et ZrO^{+}, en forte abondance. Les ions K^{+}, Ca^{+}, Hf^{+}, $(SiO_2)_{0-1}SiO^{+}$, $(SiO_2)Si^{+}$ et $SiOH^{+}$, de plus faible abondance, sont également détectés.

La diminution de l'irradiance à 2×10^{9} $W.cm^{-2}$ (Fig. 20b) conduit à la détection des ions ZrO_2^{+}, ZrO_2H^{+} et HfO^{+}, ainsi qu'aux familles $(SiO_2)_{0-1}Zr^{+}$ et $(SiO_2)_{0-1}ZrO^{+}$. La similitude entre les empreintes spectrales obtenues à 355 nm (Fig. 16) et 221,67 nm (Fig. 20) montrent que l'effet de la longueur d'onde n'est pas très sensible pour cet échantillon. En effet, les spectres de masse sont sensiblement identiques quand le faisceau laser est focalisé sur la surface de l'échantillon.

La comparaison des empreintes spectrales obtenues avant et après repolissage de l'opale à l'aide de la poudre diamantée, confirme, les résultats obtenus à la longueur d'onde de 355 nm. A savoir que le titane, le chrome, le fer et le nickel proviennent de la présence de pollutions de surface.

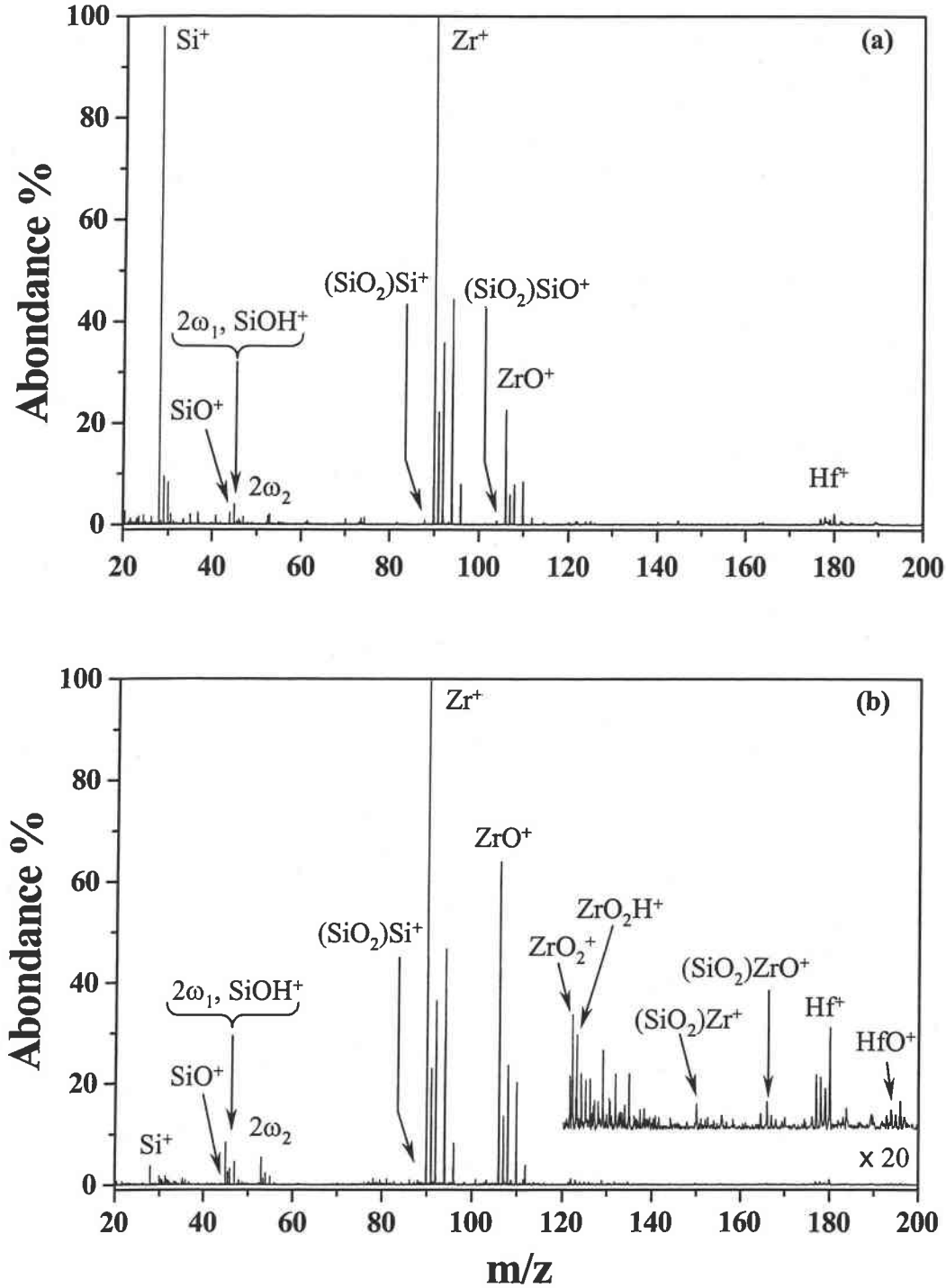


Figure 20: Spectre de masse en mode de détection positif de l'opale Gilson à une longueur d'onde de 221,67 nm, après repolissage, pour des irradiances de (a) $8{,}2\times10^{9}$ et (b) 2×10^{9} W.cm^{-2}.

b.) Les opales nobles d'Australie

i.) Opale n°1

Comme dans le cas de l'opale synthétique, la gamme d'irradiance utile se situe entre $8,2\times10^9$ et 2×10^9 $W.cm^{-2}$. Aucune variation significative de la distribution de l'intensité des ions détectés n'est observée lors de la diminution de l'irradiance. En effet, le spectre de masse obtenu à l'irradiance de $8,2\times10^9$ $W.cm^{-2}$ (Fig. 21a) et celui obtenu à l'irradiance de 2×10^9 $W.cm^{-2}$ (Fig. 21b) comportent tous deux l'ion majoritaire Si^+.

A forte irradiance, le spectre de masse de cet échantillon met en évidence les ions Al^+, K^+, Ca^+, Ti^+, Cr^+, Fe^+, $CaOH^+$, Cu^+, Rb^+, Y^+, Zr^+, Cs^+, Ba^+, ainsi que les familles ioniques $(SiO_2)_{0-1}SiO^+$ et $(SiO_2)_{0-1}SiOH^+$.

La diminution de l'irradiance à la valeur de 2×10^9 $W.cm^{-2}$ conduit à la disparition des familles ioniques $(SiO_2)_1SiO^+$ et $(SiO_2)_1SiOH^+$ du spectre de masse, mais permet de détecter les ions SiC_2H^+, Mn^+ et Ni^+. Des analyses complémentaires réalisées dans différentes zones permettent également de mettre en évidence l'ion Pb^+. Les analyses effectuées à la longueur d'onde de 221,67 nm sur cette opale permettent de mettre en évidence les espèces SiC_2H^+, Cr^+, Mn^+, Ni^+, Cu^+, Y^+, Pb^+. Bien que l'ion Cu^+ soit détecté lors de l'analyse du drap de polissage diamanté, il doit cependant être caractéristique de l'échantillon. En effet, cet ion est détecté sur cet échantillon avant et après repolissage. De plus, il n'a jamais été mis en évidence sur les spectres de l'opale synthétique à 221,67 nm, opale qui a été échantillonnée dans les mêmes conditions que les opales australiennes.

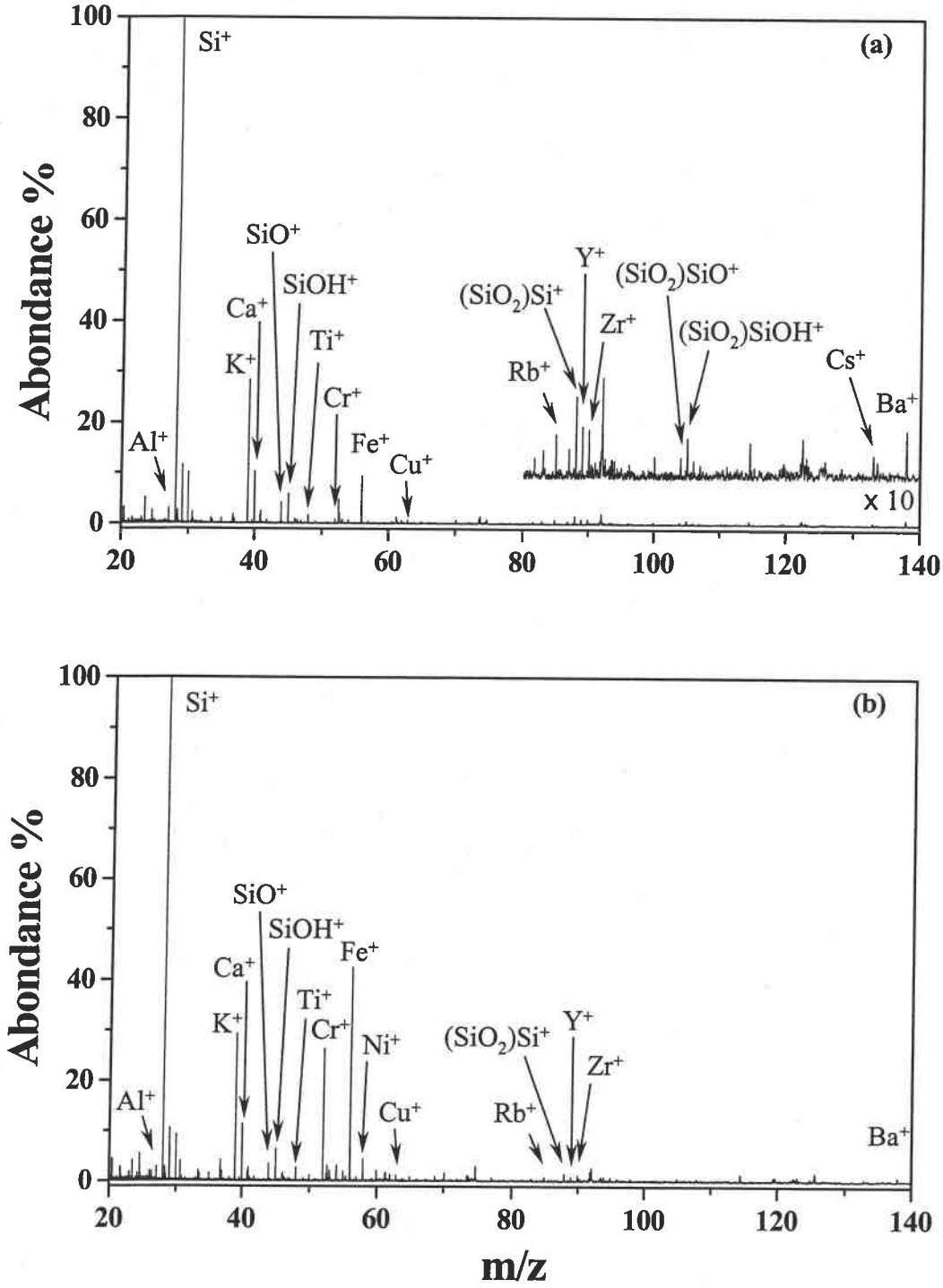


Figure 21: Spectre de masse en mode de détection positif de l'opale d'Australie n°1, après repolissage, à une longueur d'onde de 221,67 nm, et pour des irradiances de (a) $8{,}2.10^9$ et (b) 2.10^9 W.cm^{-2}.

ii.) Opale n°2

La figure 22a réalisée à l'irradiance de $8,2\times10^{9}$ $W.cm^{-2}$ comporte de nombreux ions. Le spectre de masse est dominé par l'ion Si^{+}. Les ions Al^{+}, K^{+}, Ca^{+}, Fe^{+}, Rb^{+}, Sr^{+}, Zr^{+}, Cs^{+} et Ba^{+}, ainsi que les familles ioniques $(SiO_2)_{0-1}SiO^{+}$ et $(SiO_2)_{0-1}SiOH^{+}$ sont également détectées. La diminution de l'irradiance à la valeur de 2×10^{9} $W.cm^{-2}$ (Fig. 22b) ne provoque aucun changement dans le profil de distribution des ions détectés. En effet, l'ion Si^{+} est toujours majoritaire. Cependant, de nouveaux ions sont détectés. Il s'agit des espèces Ti^{+}, Cu^{+}, Pb^{+}, SiC_2^{+} et de la famille $SiC_{2(1-4)}H^{+}$. Bien que l'ion SiC_2H^{+} ait déjà été détecté lors d'analyses effectuées à la longueur d'onde de 355 nm, la détection des ions $SiC_{2(1-4)}H_{0-1}^{+}$ est beaucoup plus intense pour la longueur d'onde de 221,67 nm. Ces résultats confirment la très forte influence de la longueur d'onde sur la détection de ces espèces mixtes carbone - silicium. Néanmoins, on ne peut pas exclure la possibilité que la zone analysée soit plus riche en carbure de silicium, que celles étudiées lors des manipulations à 355 nm.

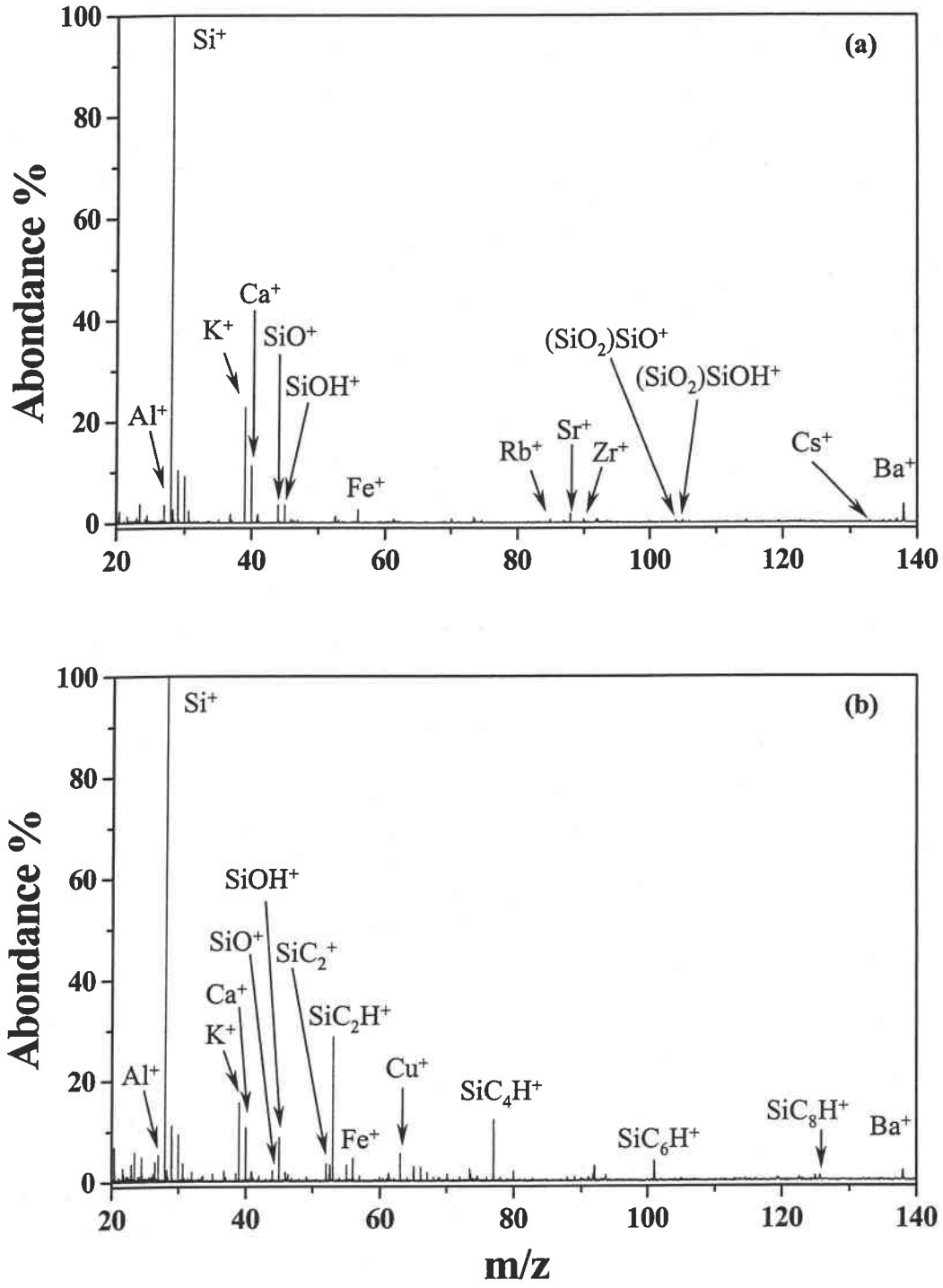


Figure 22 : Spectre de masse en mode de détection positif de l'opale d'Australie n°2, après repolissage, à une longueur d'onde de 221,67 nm, et pour des irradiances de (a) $8{,}2\times10^{9}$ et (b) 2×10^{9} W.cm^{-2}.

iii.) Opale n°3

La figure 23 présente les résultats obtenus dans l'analyse de la dernière opale d'Australie pour une irradiance de $8,2\times10^9$ W.cm^{-2}. Les ions majoritaires sont Si^+ et K^+. Les autres ions détectés sont Al^+, Ca^+, Ti^+, Cr^+, Mn^+, Fe^+, Ni^+, Co^+, Cu^+, Rb^+, Sr^+, Zr^+, Cs^+, Ba^+, Pb^+, SiC_2^+, $SiC_{2n}H^+$ (n = 1-2), $CaOH^+$, Si_2O^+, $(SiO_2)_{0-1}SiO^+$ et $(SiO_2)_{0-1}SiOH^+$.

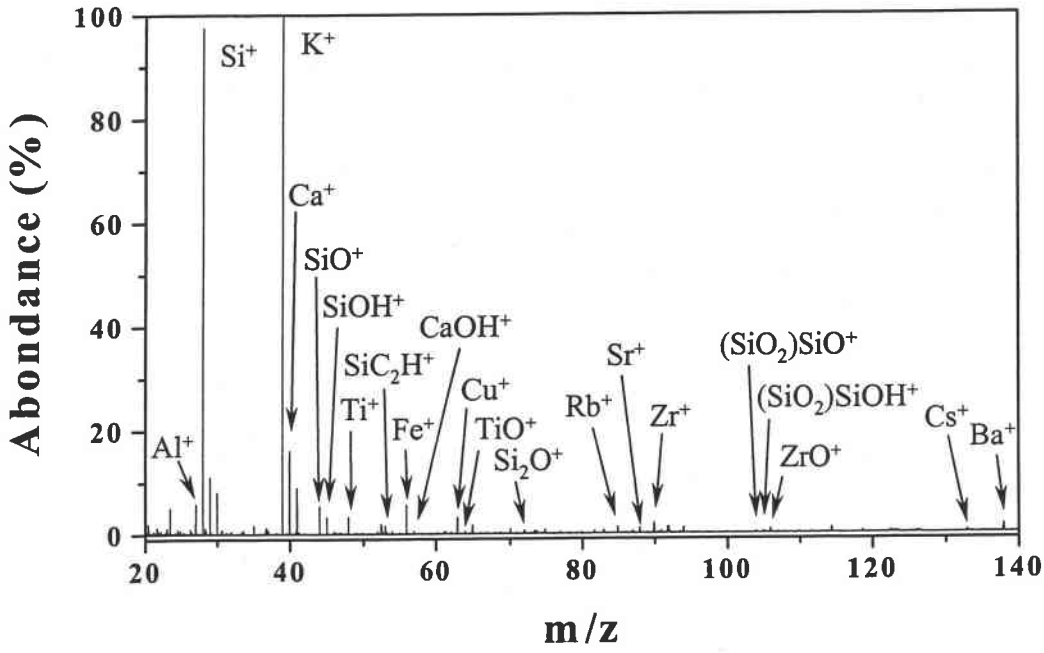


Figure 23: Spectre de masse en mode de détection positif de l'opale d'Australie n°3, après repolissage, à une longueur d'onde de 221,67nm et pour une irradiance de $8,2\times10^9$ W.cm^{-2}.

c.) L'opale de feu du Mexique

La figure 24 met en évidence l'empreinte spectrale obtenue à l'irradiance de 2×10^9 W.cm^{-2}. Cette empreinte est composée des ions élémentaires Al^+, Si^+, K^+, Ca^+, Ti^+, Fe^+, Cu^+, Rb^+ et Pb^+ ainsi que des ions mixtes SiC_2^+, $SiC_{2(1-3)}H^+$ et Si_2O^+. A une irradiance de $8,2\times10^9$ W.cm^{-2}, les familles $(SiO_2)_{0-2}Si^+$, $(SiO_2)_{0-2}SiO^+$ et $(SiO_2)_{0-2}SiOH^+$ sont également détectées.

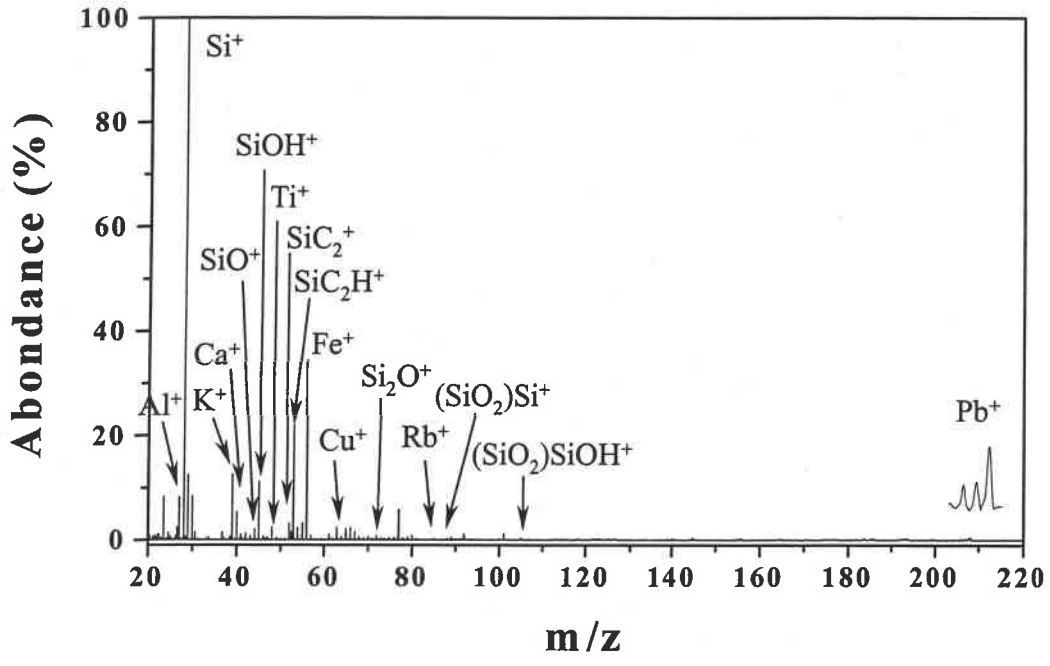


Figure 24 : Spectre de masse en mode de détection positif de l'opale du Mexique à une longueur d'onde de 221,67 nm et pour une irradiance de 2×10^{9} W.cm^{-2}

d.) Conclusion

Les analyses effectuées à la longueur d'onde de 221,67 nm, en mode de détection positif, ont permis de détecter des ions supplémentaires et complémentaires de ceux observés à la longueur d'onde de 355 nm. En effet, les ions élémentaires cuivre et plomb sont uniquement détecté à 221,67 nm. De plus, l'abondance des ions $SiC_{2(1-4)}H_{0-1}^{+}$ est plus importante à cette longueur d'onde. Ces ions soulignent la présence de carbone dans les échantillons naturels. Etant donné que ces ions sont détectés pour l'opale du Mexique et pour les opales d'Australie, avant et après leur repolissage, le carbone détecté n'est pas un résidu de la poudre diamantée. Ceci est confirmé par le fait que l'opale synthétique, qui a bénéficié des mêmes conditions d'échantillonnages que les opales australiennes, ne contienne pas ce type d'ions sur son spectre de masse. Le carbone impliqué dans ces ions est donc caractéristique de l'échantillon. Il pourrait donc s'y trouver sous la forme d'inclusions minérales, organiques ou gazeuses.

e.) Critères de caractérisation entre les différentes opales à la longueur d'onde de 221,67 nm

Le tableau 8 ci comporte l'ensemble des espèces détectées lors de l'analyse de l'opale du Mexique, ainsi que lors de l'analyse des échantillons d'Australie et Gilson, après leur repolissage.

Les analyses de l'opale synthétique révèlent que la détection en forte abondance des ions Zr^+ et ZrO^+, ainsi que les ions de plus faible abondance ZrO_2^+, ZrO_2H^+, $(SiO_2)Zr^+$, $(SiO_2)ZrO^+$, Hf^+ et HfO^+ sont caractéristiques de cette opale. Ces observations réalisées sur les spectres de masse obtenus après repolissage sont également valides si les analyses sont effectuées directement sur l'échantillon taillé qui n'a subit aucun traitement de surface préalable.

Les analyses effectuées après le repolissage des différentes opales d'Australie, ainsi que celles réalisées pour le cas de l'opale du Mexique, montrent que la présence des ions Al^+, $SiC_{2(1-4)}H_{0-1}^+$, Ti^+, Fe^+, Cu^+, Rb^+ et Pb^+ est caractéristique des gemmes naturelles. De plus, la distinction entre opales australiennes et mexicaines peut également être réalisée grâce à la détection des ions Sr^+, Zr^+, Cs^+ et Ba^+ dans le cas des trois opales d'Australie.

Irradiance ($W.cm^{-2}$)	Opale Gilson	Opales d'Australie			Opale de Mexique
		Opale n°1	Opale n°2	Opale n°3	
$8,2\times10^{9}$	**Si^+**, K^+, Ca^+, **Zr^+**, Hf^+, $SiOH^+$, ZrO^+, $(SiO_2)_{0-1}SiO^+$, $(SiO_2)Si^+$.	Al^+, **Si^+**, K^+, Ca^+, Ti^+, Cr^+, Fe^+, Cu^+, Rb^+, Y^+, Zr^+, Cs^+, Ba^+, $(SiO_2)_{0-1}SiO^+$, $(SiO_2)_{0-1}SiOH^+$, $(SiO_2)Si^+$, $CaOH^+$,	Al^+, **Si^+**, K^+, Ca^+, Fe^+, Rb^+, Sr^+, Zr^+, Cr^+, Ba^+, $(SiO_2)_{0-1}SiO^+$, $(SiO_2)_{0-1}SiOH^+$.	Al^+, **Si^+**, **K^+**, Ca^+, Ti^+, Cr^+, Mn^+, Fe^+, Ni^+, Co^+, Cu^+, Rb^+, Sr^+, Zr^+, Cs^+, Ba^+, Pb^+, SiC_2^+, $SiC_{2(1-2)}H^+$, $CaOH^+$, Si_2O^+, $(SiO_2)_{0-1}SiO^+$, $(SiO_2)_{0-1}SiOH^+$.	Al^+, **Si^+**, K^+, Ca^+, Ti^+, Fe^+, Cu^+, Rb^+, Pb^+, SiC_2^+, $SiC_{2(1-3)}H^+$, Si_2O^+.
2×10^{9}	Si^+, **Zr^+**, Hf^+, **ZrO^+**, ZrO_2^+, ZrO_2H^+, SiO^+, $SiOH^+$, $(SiO_2)Si^+$, $(SiO_2)Zr^+$, $(SiO_2)ZrO^+$, HfO^+.	Al^+, **Si^+**, K^+, Ca^+, Ti^+, Cr^+, Mn^+, Fe^+, Ni^+, Cu^+, Rb^+, Y^+, Zr^+, Ba^+, Pb^+, SiO^+, $SiOH^+$, $(SiO_2)Si^+$, SiC_2H^+.	Al^+, **Si^+**, K^+, Ca^+, Ti^+, Fe^+, Cu^+,Rb^+, Sr^+, Zr^+, Cr^+, Ba^+, Pb^+, SiO^+, $SiOH^+$, $SiC_{2(1-4)}H_{(0-1)}^+$.	Al^+, **Si^+**, K^+, Ca^+, Ti^+, Cr^+, Mn^+, Fe^+, Ni^+, Co^+, Cu^+, Rb^+, Sr^+, Zr^+, Cs^+, Ba^+, Pb^+, SiC_2^+, $SiC_{2(1-4)}H^+$, $CaOH^+$, Si_2O^+, SiO^+, $SiOH^+$.	Al^+, **Si^+**, K^+, Ca^+, Ti^+, Fe^+, Cu^+, Rb^+, Pb^+, SiC_2^+, $SiC_{2(1-3)}H^+$, Si_2O^+, $(SiO_2)_{0-2}SiO^+$, $(SiO_2)_{0-2}SiOH^+$, $(SiO_2)_{1-2}Si^+$.

En gras : Espèces majoritaires.

Tableau 8 : Mise en évidence des espèces ioniques positives détectées lors de l'analyse des différents échantillons, après repolissage des opales australiennes et de l'opale Gilson, à la longueur d'onde de 221,67 nm et pour différentes irradiances

III.) Etude en mode négatif d'opales artificielles et naturelles

A.) Introduction

Les analyses effectuées en mode de détection positif, aux longueurs d'onde de 355 et 221,67 nm, ont montré que la présence de pollution de surface influence énormément la nature des ions détectés. Afin de constater l'influence de ces pollutions de surface sur les empreintes spectrale en ions négatifs, les analyses des échantillons ont également été effectuées avant et après leur repolissage à l'aide de la poudre diamantée. Contrairement au mode de détection positif, la présence de pollution de surface n'a aucune répercussion sur les empreintes spectrales négatives des opales analysées, que ce soit aux longueurs d'onde de 355 ou de 221,67 nm. Ceci est notamment provoqué par les irradiances utilisées. En effet, seules de fortes irradiances (résultats faiblement influencés par les pollutions de surface) conduisent à la détection d'agrégats ionisés négatifs. C'est pourquoi, seuls les résultats obtenus avant repolissage seront présentés.

B.) Analyse des opales artificielles et naturelles

1.) L'opale artificielle Gilson

Comme en mode de détection positif, les ions détectés en mode de détection négatif sont nombreux. Cependant, la gamme d'irradiance utile pour les analyses est plus restreinte. En effet, pour des irradiances inférieures à $6{,}2\times10^{9}$ W.cm^{-2} aucun signal exploitable n'est obtenu. Aux fortes irradiances, $2{,}5\times10^{10}$ W.cm^{-2} (Fig. 25a) et $6{,}2\times10^{9}$ W.cm^{-2} (Fig. 25b), une différence de masse de 60 est observée entre certains ions. Cette différence de masse est attribuée, comme en mode de détection positif, au motif SiO_2. Les ions observés peuvent être regroupés en diverses familles. Deux d'entre elles sont à relier directement à la composition de la silice. Elles sont constituées uniquement par la combinaison d'atomes de silicium et d'oxygène : **$(SiO_2)_{0\text{-}7}SiO_2^-$ et $(SiO_2)_{1\text{-}12}O^-$ annotées respectivement $a_{0\text{-}7}$ et $b_{1\text{-}12}$**. Les deux familles supplémentaires permettent de rendre compte, quant à elles, de la présence de zirconium dans l'opale artificielle. Ces familles sont $(SiO_2)_{2\text{-}7}ZrO_2^-$ et $(SiO_2)_{2\text{-}10}ZrO_3^-$. Les ions Cl^- et $(SiO_2)_{1\text{-}2}AlO_2^-$ sont également détectés pour une irradiance de $2{,}5\times10^{10}$ W.cm^{-2}.

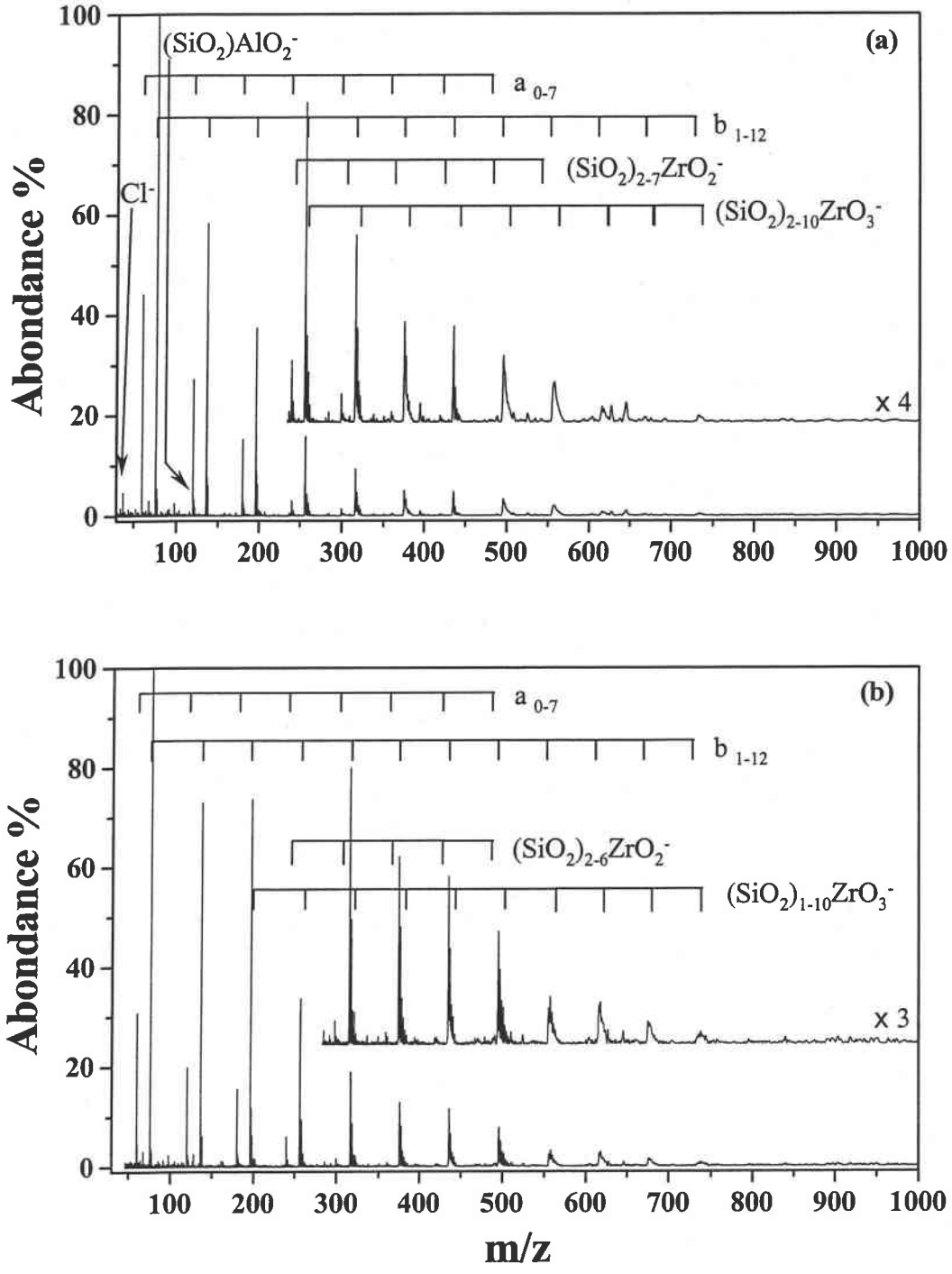


Figure 25 : Spectre de masse en mode de détection négatif de l'opale Gilson à une longueur d'onde de 355nm et pour des irradiances de (a) $2{,}5\times10^{10}$ et (b) $6{,}2\times10^{9}$ W.cm^{-2}.
Pour l'attribution des familles d'agrégats négatifs, se reporter au tableau 9 p186.

La détection des ions $(SiO_2)AlO_2^-$ et $(SiO_2)_2AlO_2^-$ est moins systématique que celle des espèces précédemment décrites. En effet, leur présence est fortement dépendante de la zone de l'échantillon analysée. L'absence des ions de type $(SiO_2)_{1-2}AlO_2^-$ à l'irradiance de $6,2\times10^9$ $W.cm^{-2}$ est à mettre en relation avec l'inhomogénéïté de l'échantillon, plutôt qu'à l'effet de la diminution de l'irradiance. Ceci est d'autant plus probable, qu'aucun ion Al^+ n'a été observé quelque que soit l'irradiance utilisée. La disparition du chlore à l'irradiance de $6,2\times10^9$ $W.cm^{-2}$ sur le spectre de la figure 25b, résulte d'une modification de la séquence d'analyse. En effet, afin d'augmenter la résolution des pics du spectre de masse, la séquence de détection utilisée pour acquérir ce spectre nécessite, entre autre, que la plage de détection débute à la masse m/z = 47 (se référer au Chapitre II pour obtenir des explications concernant le rôle des paramètres de la séquence d'analyse). Cette modification de la séquence d'analyse permet de séparer les interférences isotopiques des ions des familles a_{3-7} et $(SiO_2)_{2-6}ZrO_2^-$, d'une part et les interférences isotopiques des ions des familles b_{4-12} et $(SiO_2)_{2-10}ZrO_3^-$ d'autre part. La figure 26 met en évidence les interférences isotopiques des ions b_4 : $(SiO_2)_4O^-$ et $(SiO_2)_2ZrO_3^-$. On constate que l'intensité des pics de masse centrés à m/z 258 et 259 résulte de la superposition du massif isotopique de ces deux ions.

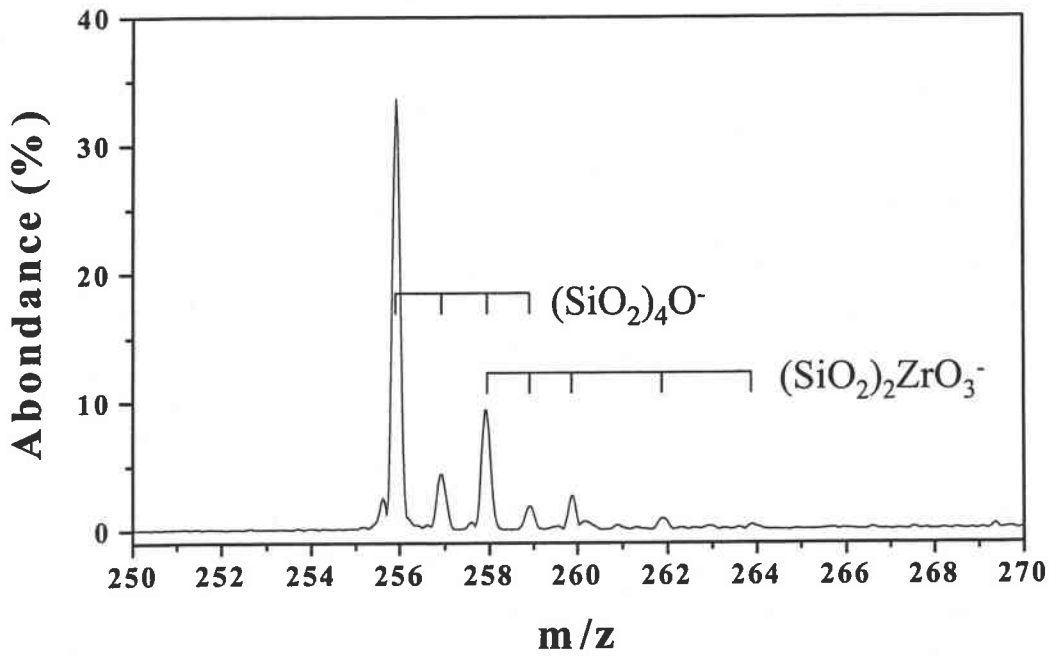


Figure 26 : Agrandissement entre les masses m/z 250 et 270 du spectre de masse en mode de détection négatif de l'opale Gilson à une longueur d'onde de 355nm et pour une irradiance de $1,5\times10^9$ $W.cm^{-2}$.

Les spectres de masses obtenus à l'aide de cette nouvelle séquence rendent donc possible l'attribution sans équivoque des familles incluant des atomes de zirconium (ceci pour des irradiances de $2{,}5\times10^{10}$ et $6{,}2\times10^{9}$ $W.cm^{-2}$). Les différentes séquences d'analyse utilisées montrent d'une part, que les irradiances doivent être élevées pour acquérir un spectre de masse exploitable, et que, d'autre part, la distribution des ions sur l'empreinte spectrale est peu influencée par la modification de l'irradiance et de la séquence d'analyse. En effet, le nombre des ions de chaque famille est peu ou pas affecté par le changement d'irradiance.

2.) Les opales nobles d'Australie

a.) Opale n°1

Tout comme les analyses effectuées pour l'opale artificielle, l'acquisition de spectres de masse exploitables, en mode de détection négatif, pour l'opale australienne n°1 n'est possible qu'à des irradiances comprises entre $2{,}5\times10^{10}$ et $6{,}2\times10^{9}$ $W.cm^{-2}$. Certaines des familles, détectées dans le cas de l'opale artificielle, sont également détectées lors de l'analyse de cette opale naturelle. En effet, elles rendent compte de la structure de la silice. Ce sont les familles $a_{0\text{-}3}$ et $b_{1\text{-}7}$ (Fig. 27). Excepté l'ion Cl^-, les autres ions détectés peuvent être regroupés en familles. La majorité de ces nouvelles familles sont bâties sur le même modèle. Celui-ci consiste en l'addition de motifs de répétition SiO_2 sur un ion. Une de ces familles correspond à la structure **$(SiO_2)_nOH^-$, avec n variant de 1 à 13. Elle est notée $c_{1\text{-}13}$**. Contrairement à l'étude de l'opale artificielle où la détection des ions $(SiO_2)AlO_2^-$ et $(SiO_2)_2AlO_2^-$ fluctuait en fonction de la zone analysée, il est possible de détecter, dans le cas de l'opale australienne n°1, de nombreux ions de la famille **$(SiO_2)_nAlO_2^-$, notée d_n**, avec n variant de 0 à 10. Outre la famille d_n, on observe les ions **$(SiO_2)_{1\text{-}2}AlO^-$, notés $g_{1\text{-}2}$**. Deux familles présentent, par rapport aux familles b_n et c_n, une différence de masse de 18 unités. Après calibration, cette différence de masse est attribuée à un motif H_2O. Ces deux familles sont **$(H_2O)(SiO_2)_nO^-$ et $(H_2O)(SiO_2)_nOH^-$, elles sont respectivement notées e_n et f_n**. La famille e_n est peu intense et ne contient que les ions pour lesquels n = 4 et 5. Par contre, la famille f_n est plus riche car n est compris entre 2 et 9. La détection de familles d'ions mettant en évidence la présence de potassium est également effective. Deux familles relatives à cet élément sont observables. La première est constituée par l'association de motifs SiO_2 et de l'ion KO^-. Elle est notée **h_n :** $(SiO_2)_nKO^-$ avec n variant de 3 à 9. La seconde résulte de l'association de certains ions de la

famille h_n avec une molécule H_2O. Cette famille, peu importante, est notée $\mathbf{i_n}$: $\mathbf{(H_2O)(SiO_2)_nKO^-}$, avec n variant de 4 à 5. Deux autres familles ioniques sont encore détectées sur le spectre de masse de la figure 27 réalisée à une irradiance de $2,5\times10^{10}$ W.cm^{-2}. Cependant leur intensité est très faible. Ces deux familles sont $\mathbf{(SiO_2)_nNaO^-}$ **et** $\mathbf{(SiO_2)_nFeO_2^-}$. **Elles sont notées** $\mathbf{j_n}$ **et** $\mathbf{k_n}$**, respectivement**, n variant pour la première de 2 à 5 et pour la seconde de 1 à 2. Une dernière famille $\mathbf{l_n}$: $\mathbf{(Al_2O_3)(SiO_2)_{4\text{-}5}AlO_2^-}$ est également observée sur certains spectres de masse de cette opale, mais de façon peu intense et fortement dépendante de la zone analysée.

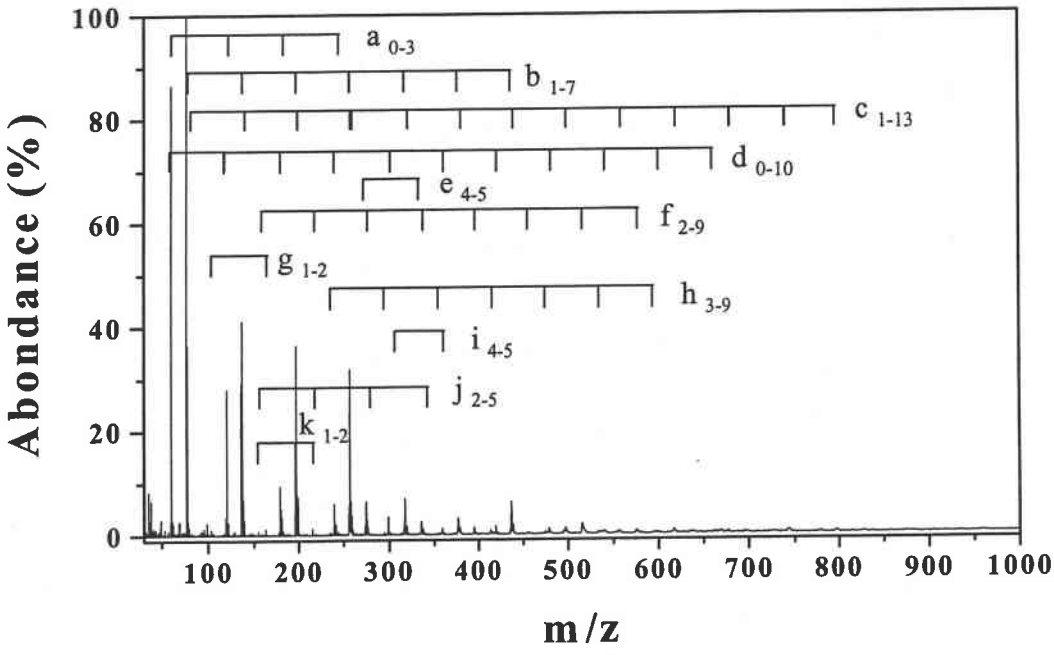


Figure 27: Spectre de masse en mode de détection négatif de l'opale d'Australie n°1 à une longueur d'onde de 355nm et pour une irradiance de $2,5\times10^{10}$ W.cm^{-2}.
Pour l'attribution des familles d'agrégats négatifs, se reporter au tableau 9 p186.

Pour mettre en évidence de façon plus précise les différentes familles ioniques détectées, la figure 28 montre un agrandissement de la plage de masse de la figure 27 se situant entre les masses m/z 200 et 600.

Une diminution de l'irradiance jusqu'à la valeur $6,2\times10^{9}$ W.cm^{-2}, ne permet pas de mettre en évidence des ions supplémentaires. La modification de l'irradiance en mode de détection négatif n'a pas les mêmes conséquences sur l'empreinte spectrale, contrairement à ce qui a été observé en mode de détection positif.

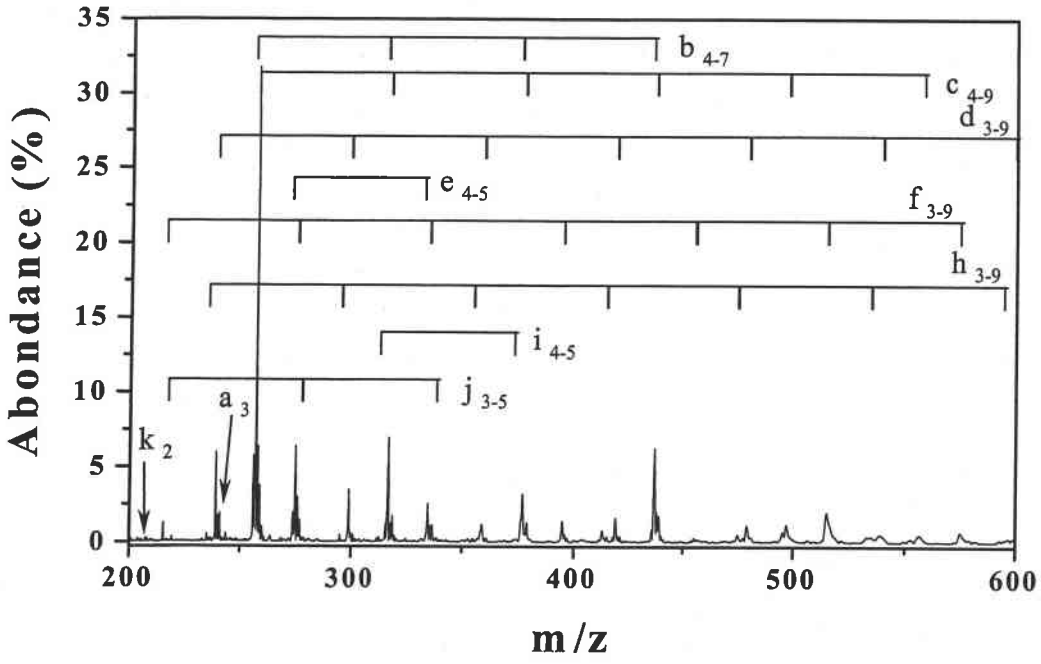


Figure 28 : Agrandissement entre les masses m/z 200 et 600 du spectre de masse en mode de détection négatif de l'opale d'Australie n°1 à une longueur d'onde de 355nm et pour une irradiances de $2,5\times10^{10}$ W.cm^{-2}.

Pour l'attribution des familles d'agrégats négatifs, se reporter au tableau 9 p186.

b.) Opale n°2

L'acquisition de spectres de masse exploitables en mode de détection négatif n'est effective qu'aux irradiances de $2,5\times10^{10}$ W.cm^{-2} et $6,2\times10^{9}$ W.cm^{-2}. Comme pour les échantillons précédents, la modification de l'irradiance n'affecte pas la nature des ions présents sur les spectres de masse. La figure 29 présente l'empreinte spectrale de l'opale d'Australie n°2 à une irradiance de $2,5\times10^{10}$ W.cm^{-2}. La majorité des ions détectés correspondent aux ions des familles mises en évidence dans l'étude de l'opale d'Australie n°1. Cependant le nombre des ions à l'intérieur de chaque famille est modifié. Ainsi les familles a_{0-3}, b_{1-5}, c_{1-15}, d_{0-14}, e_{4-5}, f_{3-10}, g_{1-3}, h_{3-11}, i_{4-11}, j_{3-7}, k_{2-3} et l_{2-12} sont mise en évidence. L'ion Cl^- est également détecté.

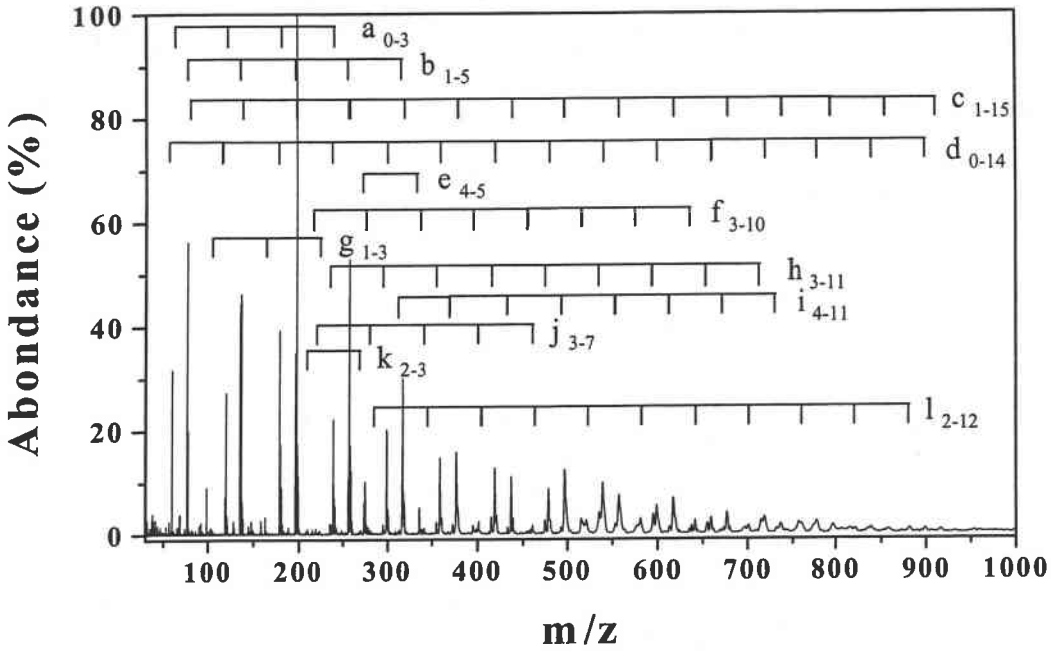


Figure 29 : Spectre de masse en mode de détection négatif de l'opale d'Australie n°2 à une longueur d'onde de 355nm et pour une irradiances de $2,5\times10^{10}$ W.cm^{-2}.

Pour l'attribution des familles d'agrégats négatifs, se reporter au tableau 9 p186.

c.) Opale n°3

Les résultats des analyses en mode de détection négatif, portant sur la troisième opale australienne, sont cohérents avec les observations réalisées pour les deux premières. Le spectre de masse de la figure 30, réalisé à l'irradiance de $6,2\times10^{9}$ W.cm^{-2} permet de mettre en évidence les différentes familles qui composent l'empreinte spectrale de cette opale. Le nombre de motifs SiO_2 varie cependant pour chacune de ces familles. Ainsi les familles $a_{0\text{-}4}$, $b_{1\text{-}4}$, $c_{1\text{-}16}$, $d_{1\text{-}15}$, e_4, $f_{2\text{-}14}$, $g_{1\text{-}4}$, $h_{3\text{-}10}$, $i_{4\text{-}8}$, $j_{2\text{-}7}$, $k_{1\text{-}2}$ et $l_{3\text{-}11}$ sont détectées. Quant à la famille e_n, elle est représentée par l'unique ion $(H_2O)(SiO_2)_4O^-$. De plus, la présence de l'ion Cl^- à la masse m/z = 35 est également mise en évidence.

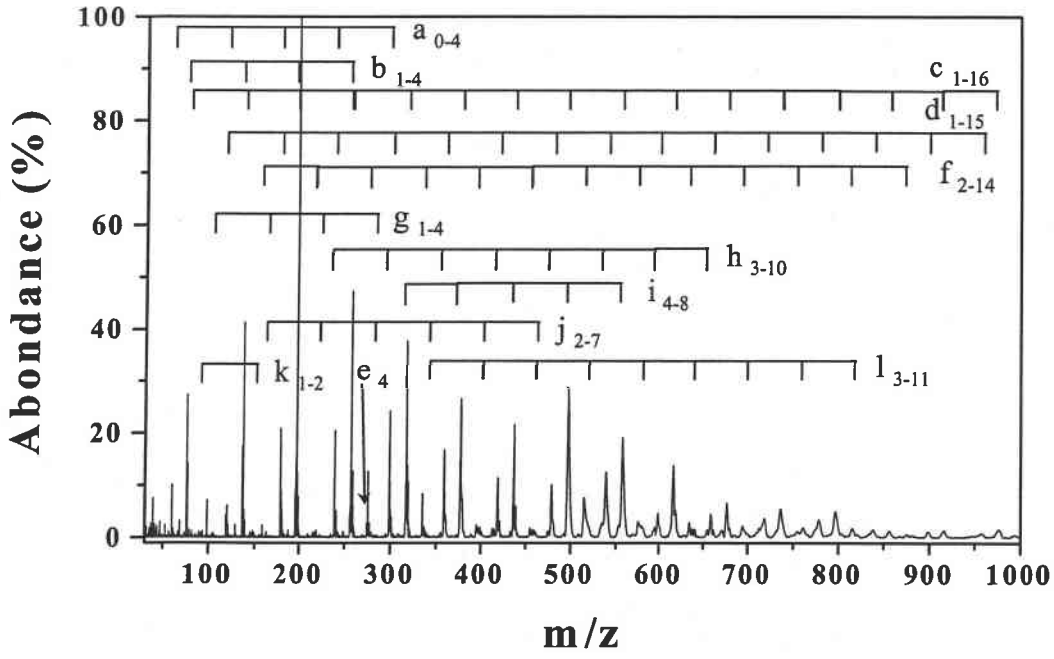


Figure 30 : Spectre de masse en mode de détection négatif de l'opale d'Australie n°3 à une longueur d'onde de 355nm et pour une irradiance de $6,2\times10^9$ W.cm^{-2}.

Pour l'attribution des familles d'agrégats négatifs, se reporter au tableau 9 p186.

3.) L'opale de feu du Mexique

Comme pour les échantillons précédents, l'analyse de l'opale de feu, en mode de détection négatif, ne conduit à la détection d'ions qu'aux fortes irradiances. La figure 31 présente les résultats obtenus lors de l'analyse effectuée à une irradiance de $6,2\times10^9$ W.cm^{-2}. Cette empreinte spectrale laisse apparaître certaines familles déjà détectées pour les opales précédemment analysées. Cependant, l'empreinte spectrale de l'opale de feu apparaît moins riche que celles des opales australiennes. En effet, le nombre de familles ioniques est limité à huit. Les familles a_{0-3}, b_{1-7}, c_{1-15}, d_{1-10}, e_{4-6}, f_{1-11} et k_{1-2} sont observées. Quant à la famille g_n, elle ne comporte qu'un seul membre : l'ion $(SiO_2)_2AlO^-$. L'ion Cl^- est également détecté.

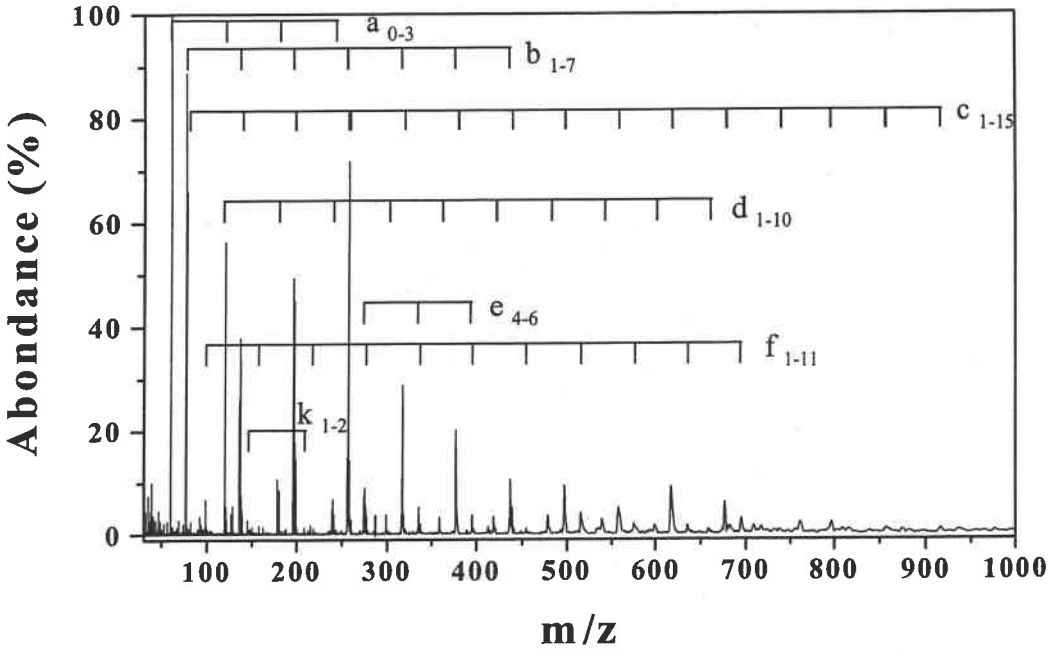


Figure 31 : Spectre de masse en mode de détection négatif de l'opale de feu du Mexique à une longueur d'onde de 355nm et pour une irradiance de $6,2\times10^{9}$ W.cm^{-2}.

Pour l'attribution des familles d'agrégats négatifs, se reporter au tableau 9 p186.

D'autres familles sont également mises en évidence sur l'ensemble des spectres de masse obtenus dans le cadre de l'étude de cet échantillon. Leur présence est toutefois fortement influencée par la zone analysée. Il s'agit des familles $h_{2\text{-}13}$, $j_{2\text{-}14}$ et $l_{3\text{-}5}$. Quant à la famille i_n, elle n'a pas été détectée.

C.) Critères de différenciation entre les différentes opales en mode négatif

1.) Introduction

La détection des nombreuses familles ioniques en mode de détection négatif a également été mise à profit pour rechercher des critères de différenciation entre opales naturelles et artificielles. Certaines de ces familles sont communes aux trois différents types d'opales. Ainsi, les opales naturelles et l'opale artificielle contiennent toutes sur leur spectre de masse des ions des familles a_n : $(SiO_2)_nSiO_2^-$, b_n : $(SiO_2)_nO^-$) et d_n : $(SiO_2)_nAlO_2^-$). Cependant, la détection en grand nombre, d'ions de la famille d_n, qui peut contenir entre 10 et 15 sous unités

SiO_2, est caractéristique des opales naturelles. Chacune des opales naturelles et artificielles possèdent d'autres familles ioniques qui leur sont spécifiques. La détection des familles $(SiO_2)_nZrO_2^-$ et $(SiO_2)_nZrO_3^-$ n'est effective que lors de l'analyse de l'opale artificielle, alors que les familles c_n : $(SiO_2)_nOH^-$, e_n : $(H_2O)(SiO_2)_nO^-$, f_n : $(H_2O)(SiO_2)_nOH^-$, g_n : $(SiO_2)_nAlO^-$, h_n : $(SiO_2)_nKO^-$, i_n : $(H_2O)(SiO_2)_nKO^-$, j_n : $(SiO_2)_nNaO^-$, k_n : $(SiO_2)_nFeO_2^-$) et l_n : $(Al_2O_3)(SiO_2)_nAlO_2^-$ sont détectées sur chacune des empreintes spectrales des opales naturelles. Bien que les ions de la famille c_n soient clairement identifiée dans le cas des opales naturelles (en raison de leur forte abondance), leur présence est plus délicate à mettre en évidence dans le cas des opales artificielles du fait de l'interférence avec les massifs isotopiques des ions b_n et des ions $(SiO_2)_nZrO_3^-$. L'examen plus précis de la distribution isotopique des ions de la famille b_n, permet de mettre en évidence de légères variations, par rapport à la distribution isotopique théorique. La figure 32 met en évidence trois spectres de masses différents. Les deux premiers (Fig. 32a et Fig. 32b) représentent les distributions isotopiques théoriques des ions $(SiO_2)_5O^-$ et $(SiO_2)_3ZrO_3^-$ respectivement. Compte tenu de la faible abondance du deutérium par rapport à l'hydrogène, la distribution isotopique théorique de l'ion $(SiO_2)_5OH^-$ est identique à celle de l'ion $(SiO_2)_5O^-$. Le spectre de masse de la figure 32c, qui présente un agrandissement du spectre de masse de l'opale artificielle (figure 25a) entre les masses m/z 314 et 328, met en évidence les distributions isotopiques expérimentales des ions $(SiO_2)_5O^-$ et $(SiO_2)_3ZrO_3^-$. On constate cependant que l'isotope à la masse m/z 317, dont l'intensité ne dépend que de la contribution $(^{28}SiO_2)_4(^{29}SiO_2)O^-$ dans le cas où l'on ne considère pas de contribution de l'ion c_5, possède une abondance supérieure à celle prévue par la théorie. En effet, la théorie prévoit, pour cet isotope, une intensité relative par rapport à l'isotope de masse m/ z 316, de 25,9 %. En réalité, son intensité relative, après déconvolution des pics (courbes bleues, Fig. 32c) est de 36,6 %. Une variation de la distribution isotopique est donc observée. Cette déviation peut être induite par la présence en faible quantité d'ions de la famille c_n, famille séparée par une unité de masse de la famille b_n. La superposition des deux massifs isotopiques des familles b_n et c_n serait dans ce cas responsable de la variation observée. Ces variations peuvent également être attribuées à un rendement d'excitation différent pour les ions appartenant au massif isotopique de $(SiO_2)_5O^-$. Une étude plus fine a été réalisée et a confirmé la faible implication d'ions de la famille c_n pour $n>5$ dans la distribution isotopique des ions b_n pour l'opale artificielle.

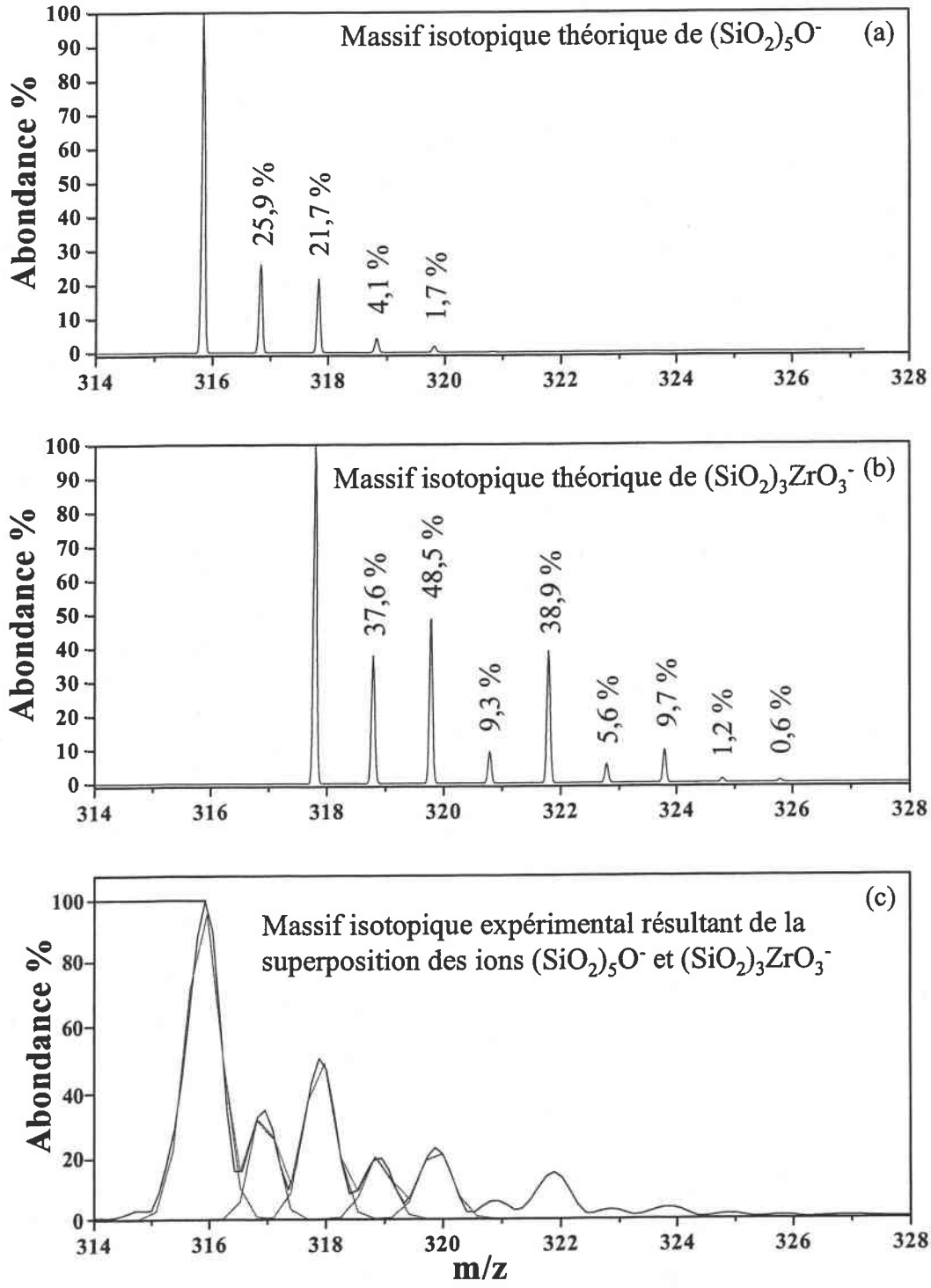


Figure 32 : Massif isotopique théorique des ions (a) $(SiO_2)_5O^-$ et (b) $(SiO_2)_3ZrO_3^-$, (c) Agrandissement, entre les masses m/z 314 et 328, du spectre de masse en mode de détection négatif de l'opale Gilson à une longueur d'onde de 355nm et pour une irradiance de $2,5\times10^{10}$ W.cm^{-2} (figure 25a).

2.) Récapitulatif des critères de caractérisation, en mode de détection négatif, à la longueur d'onde de 355 nm

Opales naturelles et artificielles possèdent toutes deux des familles qui leurs sont spécifiques. Les familles $(SiO_2)_nZrO_2^-$ et $(SiO_2)_nZrO_3^-$ sont caractéristiques de l'opale artificielle. La présence, en grand nombre et en forte intensité, des ions des familles c_n et d_n, ainsi que la présence des familles e_n : $(H_2O)(SiO_2)_nO^-$, f_n : $(H_2O)(SiO_2)_nOH^-$, g_n : $(SiO_2)_nAlO^-$, h_n : $(SiO_2)_nKO^-$, i_n : $(H_2O)(SiO_2)_nKO^-$, j_n : $(SiO_2)_nNaO^-$, k_n : $(SiO_2)_nFeO_2^-$ et l_n : $(Al_2O_3)(SiO_2)_nAlO_2^-$ sont quant à elles propre aux opales naturelles.

La modification de la longueur d'onde en mode de détection positif a permis de mettre en évidence des différences concernant les critères de caractérisation des échantillons naturels et artificiels. Le passage à 221,67 nm pourrait également avoir des répercussions sur les empreintes spectrales négatives. Pour cela, une étude a également été entreprise à la longueur d'onde de 221,67 nm. Aucune modification concernant la nature des familles ioniques n'a pu être mise en évidence. Seule une modification de la distribution des espèces au sein d'une même famille est observable (Tab. 9). En général, des agrégats de moindre rapport m/z sont observés.

Ions	Opale d'Australie n°1		Opale d'Australie n°2		Opale d'Australie n°3		Opale du Mexique		Opale Gilson	
	221.67 nm	355 nm	221.67 nm	355 nm	221,67 nm	355 nm	221,67 nm	355 nm	221,67 nm	355 nm
$a_n : (SiO_2)_nSiO_2^-$	0-2	0-3	0-2	0-3	0-3	0-4	0-3	0-3	0-5	0-7
$b_n : (SiO_2)_nO^-$	1-4	1-7	1-4	1-5	1-4	1-4	1-4	1-7	1-7	1-12
$c_n : (SiO_2)_nOH^-$	1-12	1-13	1-10	1-15	1-13	1-16	1-16	1-15	3-7	2-5
$d_n : (SiO_2)_nAlO_2^-$	0-11	0-10	0-8	0-14	0-12	1-15	1-12	1-10	nd	1-2
$e_n : (H_2O)(SiO_2)_nO^-$	4	4-5	4	4-5	4	4	4	4-6	nd	nd
$f_n : (H_2O)(SiO_2)_nOH^-$	1-5	2-9	4	3-10	3-10	2-14	1-14	1-11	nd	nd
$g_n : (SiO_2)_nAlO^-$	1-2	1-2	1-2	1-3	1-3	1-4	2	2	nd	nd
$h_n : (SiO_2)_nKO^-$	3-9	3-9	3-9	3-11	2-10	3-10	5-6	2-13	nd	nd
$i_n : (H_2O)(SiO_2)_nKO^-$	4-5	4-5	nd	4-11	4-7	4-8	5-6	nd	nd	nd
$j_n : (SiO_2)_nNaO^-$	3-7	2-5	3	3-7	2-10	2-7	4-9	2-14	nd	nd
$k_n : (SiO_2)_nFeO_2^-$	1-2	1-2	1-2	2-3	2-3	1-2	1-3	1-2	nd	nd
$l_n : (Al_2O_3)(SiO_2)_nAlO_2^-$	3-5	4-5	3-8	2-12	1-6	3-11	nd	3-5	nd	nd
$(SiO_2)_nZrO_2^-$	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	2-6
$(SiO_2)_nZrO_3^-$	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	1-10

nd : non détecté

Tableau 9 : Familles ioniques détectées pour les opales naturelles aux longueurs d'onde de 355 et 221,67 nm.

IV.) Discussion des critères de différenciation

Les empreintes spectrales négatives des différents échantillons sont constituées d'ions qui ont été regroupés en familles. Celles-ci sont, dans certains cas, communes aux différentes opales. Les similitudes, mais également les différences de composition et de structure qui existent entre les différents échantillons, vont nous permettre d'expliquer l'origine des différentes familles ioniques détectées. Cependant, la justification de l'origine de certaines de ces familles nécessite la réalisation d'analyses complémentaires.

A.) Les familles ioniques silicées et silicatées

Les familles a_n $(SiO_2)_nSiO_2^-$, b_n $(SiO_2)_nO^-$ et dans une moindre mesure c_n $(SiO_2)_nOH^-$ sont communes à tous les échantillons. Leurs formules chimiques respectives rendent compte de la nature de ces échantillons. En effet, opales naturelles et artificielles sont des espèces amorphes de la silice. Ces trois familles sont également caractéristiques d'autres espèces, comme la silice pulvérulente **[Xu, 1997]**, ou les gels de silice **[Lafargue, 1996 ; Lafargue, 1998]**. La famille d_n $(SiO_2)_nAlO_2^-$ également commune aux divers échantillons naturels et artificiels permet, quant à elle, de mettre en évidence la présence d'aluminium, au sein des échantillons. Il faut cependant noter que la présence de cette famille d_n est très faible pour l'opale artificielle. Ces quatre familles sont également observées lors de l'analyse de silice contenant de l'alumine ou des zéolites **[Jeong, 1995 : Xu, 2000]**.

Les familles $(SiO_2)_nZrO_2^-$ et $(SiO_2)_nZrO_3^-$ sont par contre caractéristiques de l'opale artificielle. D'une part, les motifs SiO_2 rendent compte de la présence de silice dans l'échantillon. D'autre part, les espèces ZrO_2^- et ZrO_3^- sont à mettre en relation avec l'utilisation de zirconium lors de la synthèse des opales artificielles Gilson. Parallèlement à la présence d'atome de zirconium, la présence de l'ion Cl^- peut conforter l'hypothèse émise dans la partie traitant de la croissance des opales artificielles. Le zirconium pourrait être ajouté à la solution de croissance sous forme de chlorures. Les spectres de masse, en mode de détection négatif, des opales naturelles laissent quant à elles apparaître d'autres familles ioniques, qui leur sont caractéristiques. Plusieurs d'entre elles permettent de mettre en évidence des éléments métalliques déjà observés en mode de détection positif. Ainsi les familles g_n $(SiO_2)_nAlO^-$, h_n $(SiO_2)_nKO^-$, j_n $(SiO_2)_nNaO^-$, k_n $(SiO_2)_nFeO_2^-$ et l_n $(Al_2O_3)(SiO_2)_nAlO^-$

soulignent la présence d'aluminium, de potassium, de sodium et de fer dans les opales australiennes et dans l'opale mexicaine. Les éléments métalliques provenant de pollutions de surface ne conduisent pas à la formation de familles d'ions en négatif. La présence des familles g_n, h_n, j_n, k_n et l_n doit être mise en relation avec une concentration importante en aluminium, potassium, sodium et fer dans les échantillons. En plus de ces familles ioniques, certaines familles apportent des informations complémentaires sur la composition chimique des échantillons. En effet, ces familles ne sont plus uniquement composées par l'association de motifs SiO_2 et d'espèces décrites précédemment (ZrO_2^-, ZrO_3^-, AlO^-, AlO_2^-, ...). La famille c_n, ainsi que les familles e_n, f_n et i_n mettent également en évidence la présence d'atomes d'hydrogène dans l'échantillon. Cet élément chimique peut avoir plusieurs origines. En effet, il pourrait s'agir des protons qui ont pénétré dans l'édifice amorphe pour neutraliser les déficits en charges relatifs à la substitution de cation Si^{4+} par des cations trivalents. Par exemple, la substitution d'un atome de silicium tétravalent par un atome de fer trivalent conduit à l'incorporation de protons, mais également de cations sodium ou potassium afin d'assurer l'électroneutralité de l'édifice **[Neumann, 1984]**. Ces protons s'associent avec un atome d'oxygène du tétraèdre de coordination de l'ion Si^{IV} et se retrouvent alors sous forme d'entités hydroxyles dans l'échantillon. De plus les protons peuvent également se fixer sur les atomes d'oxygène (O^-) lorsque celui-ci est à proximité d'une lacune cationique. Une seconde hypothèse pourrait impliquer la présence de groupements hydroxyles, observés généralement à la surface de matériaux silicatés **[Iler, 1979]**. Il est possible de distinguer les groupes silanols (un groupement hydroxyle fixé sur un atome de silicium de la surface) et les groupes géminols (deux groupements hydroxyle fixés sur le même atome de silicium de la surface) **[Iler, 1979]**. De plus, des molécules d'eau peuvent être absorbées sur ces groupements hydroxyles de surface **[Young, 1958]**. La troisième source d'hydrogène de l'échantillon peut être reliée à la présence de molécules d'eau captives de la structure de l'opale. Etant donné que seules les opales naturelles sont hydratées, seules les premières et secondes hypothèses émises sont en mesure de fournir les atomes d'hydrogènes nécessaires pour générer les ions de la famille c_n sur le spectre de masse de l'opale artificielle. La faible abondance des ions de la famille c_n peut s'expliquer par l'appauvrissement en atome d'hydrogène à la surface de l'opale artificielle lors de son élaboration. En effet, si l'opération de frittage s'opère bien à chaud, comme cela a été suggéré, deux groupes silanols voisins peuvent alors se condenser dès que la température atteint 180 à 350 °C **[Sindorf, 1983]** pour former un pont siloxane. La forte abondance des ions de la famille c_n pour les opales naturelles démontre la forte contribution de l'eau moléculaire, en plus des deux autres sources d'hydrogène, pour la

génération de ces ions. Les familles e_n, f_n et i_n laissent apparaître un motif H_2O dans leur structure, ce qui semble impliquer l'eau moléculaire dans leur formation. Ceci est souligné par leur absence sur les spectres de masse de l'opale artificielle. Afin de confirmer cette hypothèse, une opale naturelle du Mexique a été déshydratée, puis analysée.

B.) Analyse thermogravimétrique

Afin de connaître la température à utiliser pour déshydrater l'échantillon, une analyse thermogravimétrique (ATG) a été réalisée et présentée en figure 33.

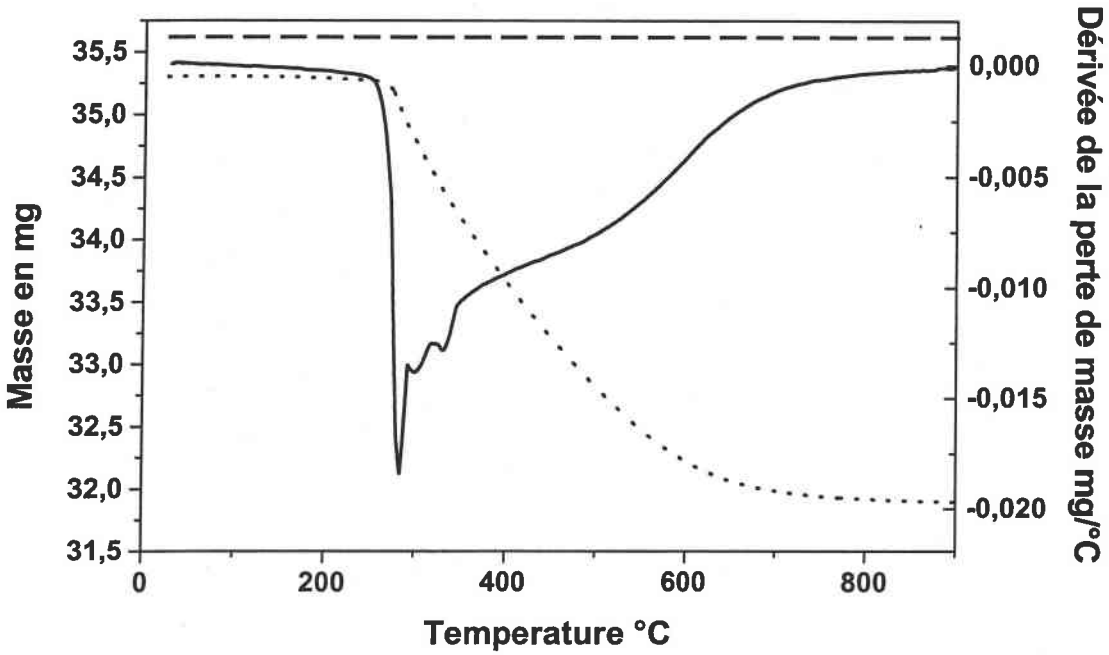


Figure 33 : Analyses ATG réalisées sur une opale naturelle du Mexique et sur l'opale artificielle Gilson entre 25 et 900 °C.

Trait en pointillé (···) : perte de masse observée pour l'opale du Mexique
Trait plein : dérivée de la perte de masse de l'opale du Mexique par rapport à la température
Trait horizontal hachurés (---) : perte de masse observée pour l'opale artificielle Gilson.

Simultanément à l'analyse ATG, un couplage avec un spectromètre de masse de type quadripôle (IE, 70 eV), a été effectué afin de permettre la détection des gaz libérés par les échantillons. En plus de la détection des ions provenant du gaz vecteur (Argon/air), les ions aux masses m/z 17, 18 et 44 sont détectés. Leur intensité décroît au fur et à mesure que la température de l'échantillon augmente. Après calibration, il s'avère qu'il s'agit des ions OH^+,

$H_2O^{\cdot+}$ et $CO_2^{\cdot+}$. Les deux premières espèces résultent de l'interaction du faisceau d'électron avec les molécules d'eau qui s'échappent de l'échantillon. Quant à l'ion $CO_2^{\cdot+}$, il met en évidence la présence de dioxyde de carbone dans l'échantillon. Celui-ci peut être mêlé aux molécules d'eau dans la structure des opales naturelles, mais également se situer dans des cavités. Notons que le dioxyde de carbone détecté peut également provenir de la calcination de carbonates alcalins et alcalino-terreux présents dans l'échantillon sous forme d'inclusions.
L'analyse thermogravimétrique a également été effectuée sur l'opale artificielle. Ceci confirme que l'opale artificielle est anhydre. Aucune perte de masse n'a pu être observée. Par contre, l'analyse ATG de l'opale mexicaine met en évidence une perte en masse plus importante. La gamme de température utilisée pour l'analyse s'étend de 25 à 900 °C. La courbe dérivée (trait plein) permet de montrer qu'une température de 300°C environ provoque un brusque changement de l'allure de la courbe. En effet, entre 25 et 300 °C, la perte en masse est peu importante. Elle peut traduire la perte en eau induite par la condensation de groupes silanols en ponts siloxanes. Par contre, au-delà de 300 °C, la cinétique de perte de masse s'accélère et atteint 10 % de la masse initiale à 900 °C. Cette perte en masse correspond à l'hydratation généralement observée pour les opales naturelles. Ceci souligne que le début de la déshydratation de l'opale commence vers 300 °C. Cette valeur élevée correspond à la valeur de température nécessaire pour induire des micros - fractures dans la structure de l'opale. L'eau moléculaire contenue dans l'opale peut alors s'en échapper. Ce concept de fracturation proposé est à rapprocher de celui mis en évidence dans le cas de l'analyse de l'eau moléculaire contenu dans les canaux structuraux de l'émeraude **[Zimmer, 1997)]**. En plus de l'élimination de l'eau moléculaire contenue dans l'échantillon, une condensation des groupements silanols n'est pas à exclure au-delà de 300 °C. Bien que l'analyse ATG préconise une température de déshydratation d'au moins 800 °C, la déshydratation de l'opale, avant son analyse en FTICRMS, est réalisée à 500 °C. En effet, pour des températures dépassant 500 °C, on observe la désagrégation de l'opale par implosion. La durée du traitement thermique a été fixée à deux heures.

C.) Analyse de l'opale de feu du Mexique après sa déshydratation

Après déshydratation, l'échantillon a été analysé par LA-FTICR-MS. Les spectres de masse de cette opale en mode de détection négatif comporte les familles suivantes : $a_n\ (SiO_2)_{0\text{-}4}SiO_2^-$, $b_n\ (SiO_2)_{1\text{-}7}OH^-$, $c_n\ (SiO_2)_{2\text{-}16}OH^-$, $d_n\ (SiO_2)_{1\text{-}14}AlO_2^-$, $gn\ (SiO_2)_{1\text{-}3}AlO^-$, $h_n\ (SiO_2)_{3\text{-}11}KO^-$, j_n

($(SiO_2)_{3\text{-}13}NaO^-$, k_n $(SiO_2)_{2\text{-}5}FeO_2^-$ et l_n $(SiO_2)_{3\text{-}5}(Al_2O_3)AlO_2^-$. De plus, on constate que les familles e_n, f_n et i_n sont absentes des différentes empreintes spectrales de cet échantillon. Comme ces trois familles ioniques sont uniquement présentes sur le spectre de masse d'opales naturelles hydratées, elles sont à mettre en relation avec l'eau moléculaire contenue dans la structure des échantillons.

Lors de l'analyse en mode de détection négative, la gamme d'irradiance accessible pour l'acquisition est plus vaste après traitement thermique. Avant traitement thermique, la gamme d'irradiance se situait entre $2,5\times10^{10}$ et $6,2\times10^{9}$ $W.cm^{-2}$. Par contre après traitement, elle s'échelonne de $2,5\times10^{10}$ à $1,7\times10^{8}$ $W.cm^{-2}$. Cette modification de gamme d'irradiance accessible résulte vraisemblablement de la modification de l'état de surface consécutive au traitement thermique. L'augmentation de la porosité de la surface pourrait favoriser la détection des familles ioniques à de plus faibles irradiances.

La présence d'eau moléculaire dans l'échantillon influence grandement la production des ions de la famille c_n. La figure 34 représente l'évolution du rapport R entre l'intensité des ions c_n et b_n, pour des valeurs de n comprises entre 1 et 5, lors de l'analyse de l'opale du Mexique, avant et après traitement thermique.

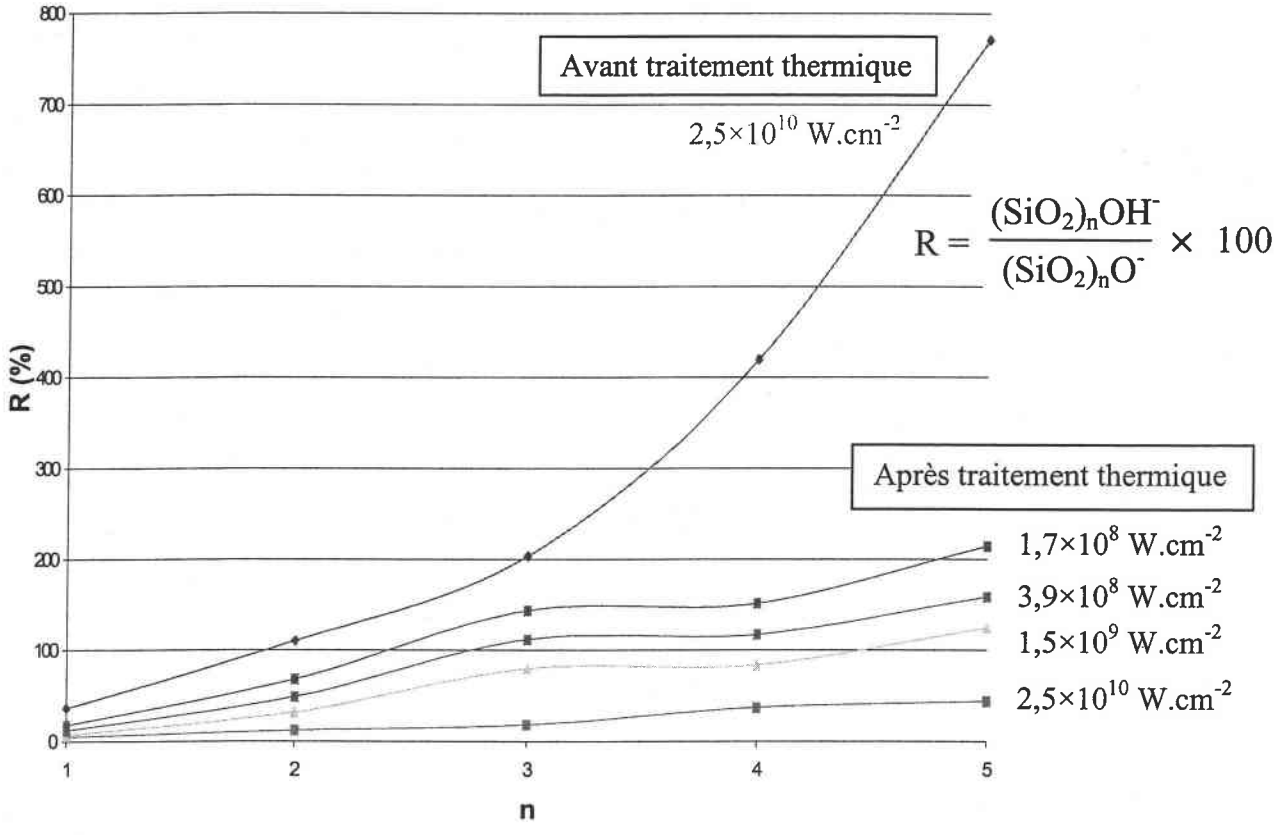


Figure 34 : Evolution du rapport R entre l'intensité des ions c_n et b_n, pour l'opale du Mexique, avant et après traitement thermique, à la longueur d'onde de 355 nm et pour différentes irradiances.

Les analyses effectuées avant et après traitement thermique conduisent à des valeurs de R très différentes suivant le traitement considéré. En effet, pour une valeur d'irradiance de $2,5\times10^{10}W.cm^{-2}$, les valeurs de R sont nettement supérieures pour les analyses effectuées avant le traitement thermique. Ceci démontre bien que l'eau moléculaire contribue de façon importante à la génération des ions de la famille c_n pour les opales hydratées.

On constate, d'après la figure 34 qu'il est possible d'exalter l'intensité des ions de la famille c_n par rapport aux ions de la famille b_n. En effet, la diminution de l'irradiance, à des valeurs de $1,5\times10^{9}$; $3,9\times10^{8}$ et $1,7\times10^{8}$ $W.cm^{-2}$, entraîne une augmentation progressive de la valeur des rapports R dans chacun des cas. Ce comportement peut s'expliquer par des phénomènes se produisant en surface. En effet, le traitement thermique élimine l'eau moléculaire présente dans l'échantillon. Or cette eau contribue à la formation des ions de la famille c_n. Donc, en absence d'eau moléculaire, l'intensité de ces ions est nettement diminuée, conformément à nos observations. Ainsi, seuls les atomes d'hydrogène fixés à la surface de l'échantillon contribueront à la formation des ions hydrogénés de la famille c_n. Or, plus l'irradiance est élevée, plus la quantité de matière ablatée (profondeur d'ablation) est importante et plus la surface en interaction avec le faisceau laser est petite. Ainsi, plus l'irradiance est élevée, plus la proportion relative d'hydrogène dans la plume est faible. Inversement, plus l'irradiance est faible, plus la proportion relative d'hydrogène et de groupes hydroxyles dans la plume est grande. De ce fait, la quantité d'ion de la famille c_n croit avec la diminution de l'irradiance, ce qui entraîne une augmentation de la valeur des rapports R.

V.) Conclusion

Les analyses effectuées aux longueurs d'onde de 355 et 221,67 nm ont permis de mettre en évidence de nombreux critères de caractérisation, tant en mode de détection positif que négatif.

Indépendamment du mode d'échantillonnage, il est possible en mode de détection positif, de différencier opales naturelles et artificielles à forte irradiance, pour chacune des longueurs d'onde. En effet, les spectres de masse de l'opale artificielle comportent deux ions intenses (Si^+ et Zr^+), alors que sur les spectres de masse des opales naturelles seul l'ion Si^+ possède une abondance importante. Etant donné que les espèces provenant des pollutions de surface interfèrent avec les ions caractéristiques des opales, les analyses effectuées à faible irradiance nécessitent que l'on repolisse les échantillons de forme cabochon. Cette normalisation de la

surface permet de mettre en évidence, aux longueurs d'onde de 355 et 221,67 nm, les ions $(SiO_2)_{0-1}ZrO_{0-2}H_{0-1}^+$ et Hf^+ caractéristiques de l'opale artificielle, et les ions Al^+, Ti^+, Fe^+ et Rb^+, caractéristiques des opales naturelles. De faibles quantités d'ions Sr^+, Zr^+, Cs^+ et Ba^+ sont également caractéristiques des opales naturelles d'Australie. D'autre part, l'utilisation de la longueur d'onde de 221,67 nm permet de montrer que les espèces $Si(C_2)_{1-4}H_{0-1}^+$, Cu^+ et Pb^+ sont également caractéristiques des opales naturelles.

En mode de détection négatif, le mode d'échantillonnage n'est pas affecté par la présence de pollutions de surface. La détection en grand nombre et forte intensité des ions des familles c_n : $(SiO_2)_nOH^-$ et d_n : $(SiO_2)_nAlO_2^-$, ainsi que la présence des familles e_n : $(H_2O)(SiO_2)_nO^-$, f_n : $(H_2O)(SiO_2)_nOH^-$, g_n : $(SiO_2)_nAlO^-$, h_n : $(SiO_2)_nKO^-$, i_n : $(H_2O)(SiO_2)_nKO^-$, j_n : $(SiO_2)_nNaO^-$, k_n : $(SiO_2)_nFeO_2^-$ et l_n : $(Al_2O_3)(SiO_2)_nAlO_2^-$, s'avèrent être caractéristique des opales naturelles, quelque soit la longueur d'onde d'analyse (355 ou 221,67 nm). De plus, la mise en évidence des ions $(SiO_2)_nZrO_2^-$ et $(SiO_2)_nZrO_3^-$, à la longueur d'onde de 355 nm, est caractéristique de l'opale artificielle.

Bibliographie

Helal A.I., Zahran N.F., Mohamed R.A., Mohsen H.T., Becker J.S., Kobzec A.P., Hashad A.H., Int. J. of Mass Spectrom., 221, 139-146, 2002.

Iler R.K., The chemistry of silica, Wiley, New-York, **1979**.

Jeong S., Fisher K.J., Howe R.F., Willett G.D., Microporous Materials, 4, 467-473, **1995**.

Lafargue P.E., Gaumet J.J., Muller J.F., Labrosse A. J., Mass Spectrom., 31, 623-632,**1996**.

Lafargue P.E., Gaumet J.J., Muller J.F., Chem. Phys. Lett., 288, 494-498, **1998**.

Guido M., Gigli G., J. Chem. Phys., 59, 3437, **1973**.

Neumann E., Schmetzer H., N. Jb. Miner. Mh., 6, 272-282, **1984**.

Sindorf D.W., Maciel G.E., J. Phys. Chem., 87, 5516-5521, **1983**.

Xu C., Wang L., Qian S., Zhao L., Wang Z., Li Y., Chem. Phys. Lett., 281, 426-430, **1997**.

Xu C., Long Y., Qian S., Li Y., Microporous and Mesoporous Materials, 39, 351-358, **2000**.

Young G.J., J. Colloid Sci, 13, 67-85, **1958**.

Zimmer J.L., Giuliani G., Cheilletz A., Arboleda C., Inter. Geol. Rev., 39, 425-437, **1997**.

Chapitre 4 : Caractérisation et différenciation de quartz naturels et synthétiques.

I.) Introduction

Les principales variétés de quartz utilisées en bijouterie sont les améthystes et les citrines. En l'absence d'inclusion, leur caractérisation peut s'avérer délicate. En effet, les techniques de caractérisation classiquement utilisées en gemmologie ne permettent pas toujours de déterminer avec certitude l'origine naturelle ou synthétique de ces gemmes. Nous avons mis à profit la très grande sensibilité de la FTICRMS pour tenter de proposer une méthode de différenciation des quartz naturels et synthétiques.

Des améthystes et des citrines, naturelles et synthétiques, ont donc été étudiées à une longueur d'onde de 355 nm. Pour définir les empreintes spectrales positives et négatives caractéristiques du quartz, indépendamment de sa couleur, un cristal de roche (variété de quartz incolore et transparent) a, au préalable, été étudié.

Les améthystes naturelles provenant de Zambie, du Nigeria et du Brésil, ainsi que le cristal de roche, ont été fournis sous la forme de monocristaux bruts. Afin de les analyser, il a fallu diminuer leur taille. De ce fait, les cristaux ont été cassés à l'aide d'un marteau. Cet échantillonnage offre l'avantage d'obtenir des fragments provenant du cœur du cristal et donc vierge de toutes pollutions de surface. Par ailleurs, les analyses réalisées pour les opales ont montré qu'un nettoyage des échantillons à l'aide d'ultrasons n'était pas suffisant pour éliminer les pollutions présentes à la surface des échantillons façonnés par le lapidaire. Pour cela, un échantillonnage des cristaux facettés de quartz doit être effectué. Pour respecter l'intégrité des échantillons facettés, la destruction de ces échantillons est donc exclue.

Ainsi, avant d'effectuer la caractérisation des différents échantillons facettés, il faudra déterminer si l'échantillonnage adopté dans le cas des opales peut être transposé aux quartz facettés. Pour cela, une améthyste facettée sera tout d'abord analysée après un simple nettoyage dans l'éthanol aux ultrasons. Puis, le repolissage de l'échantillon, à l'aide de la poudre diamantée, sera effectué. Un nouveau mode d'échantillonnage sera si nécessaire proposé, évalué et utilisé.

II.) Cristal de roche

Comme la surface de l'échantillon provient du cœur du cristal brut, aucune pollution inhérente au façonnage de la gemme, par le lapidaire, ne peut donc perturber les analyses. De ce fait, cet échantillon a uniquement été soniqué dans un bain d'éthanol avant d'être analysé.

A.) Analyse en ions positifs

Les analyses du cristal de roche naturel ont été réalisées à différentes irradiances. A forte irradiance (**$2{,}5\times10^{10}$ W.cm^{-2}**, Fig. 1a), l'empreinte spectrale présente l'ion Si^+ en forte abondance. De plus, les ions élémentaires K^+ et Cs^+, ainsi que l'ion $SiOH^+$ sont détectés. Les deux familles d'ions $(SiO_2)_{0\text{-}2}Si^+$ et $(SiO_2)_{0\text{-}2}SiO^+$ sont également observées.
La diminution de l'irradiance à la valeur de **$1{,}5\times10^{9}$ W.cm^{-2}** (Fig. 1b) permet d'augmenter le nombre de sous unité SiO_2 dans chacune des familles ioniques citées précédemment. En effet, à cette irradiance, n varie de 0 à 3. De plus, la détection des ions Ca^+, Ti^+, Si_2O^+ et Rb^+ est réalisée.
A l'irradiance de **$3{,}9\times10^{8}$ W.cm^{-2}** (Fig. 1c), il est également possible de mettre en évidence les ions Al^+, Fe^+, SiC_2^+, $CaOH^+$, ainsi que la famille ionique $SiC_{2(1\text{-}3)}H^+$.

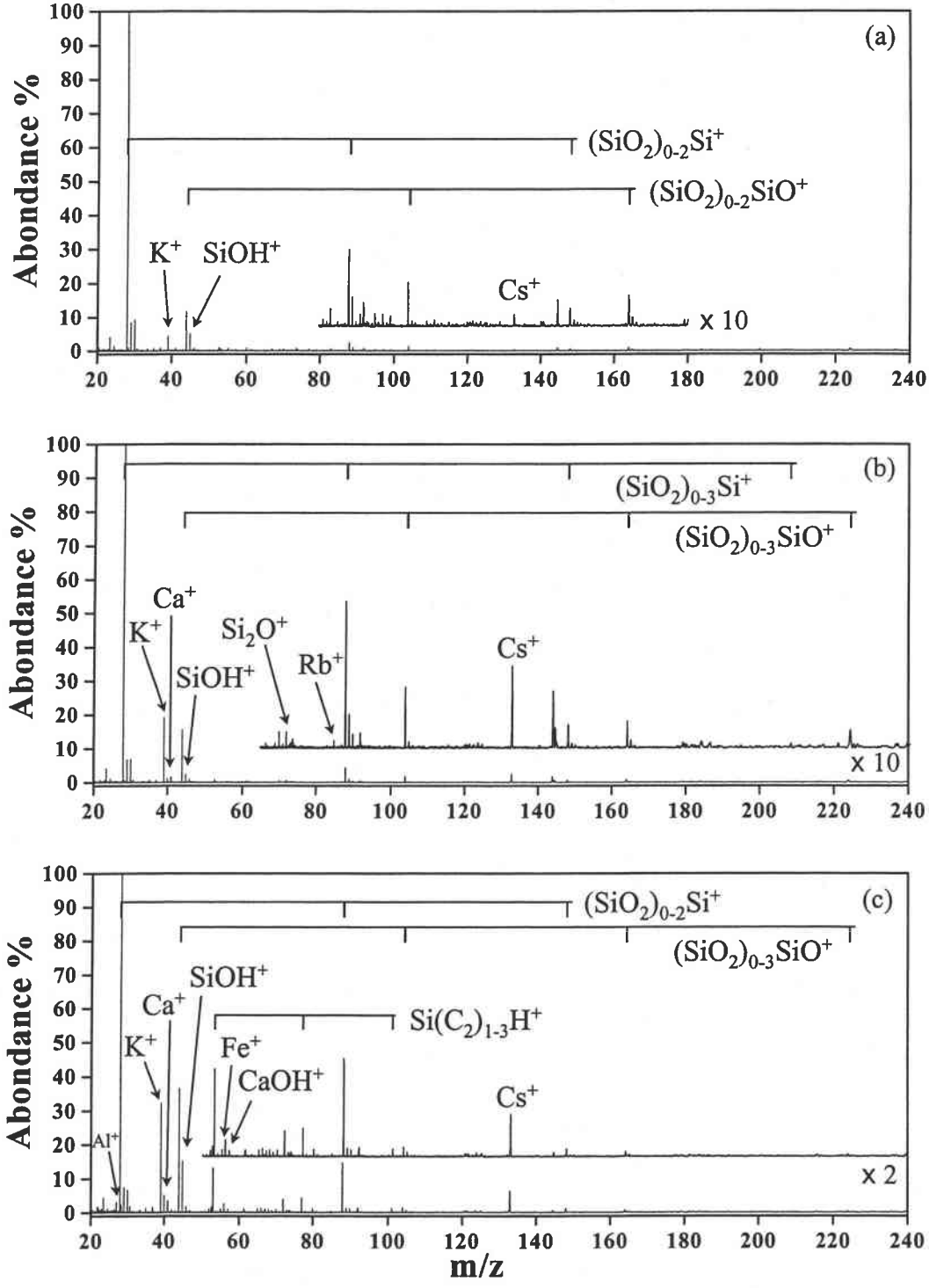


Figure 1 : Spectre de masse en mode de détection positif du cristal de roche naturel à une longueur d'onde de 355 nm et pour des irradiances de (a) $2,5\times10^{10}$, (b) $1,5\times10^{9}$ et (c) $3,9\times10^{8}$ W.cm^{-2}.

B.) Analyse en ions négatifs

Les analyses effectuées en mode de détection négatif ont été effectuées aux irradiances de **$2{,}5\times10^{10}$ W.cm^{-2} et $6{,}2\times10^{9}$ W.cm^{-2}**. Très peu de modifications sont observées entre ces deux spectres de masse. La figure 2 reporte le spectre de masse négatif du cristal de roche obtenu à l'irradiance de $6{,}2\times10^{9}$ W.cm^{-2}. Sur l'empreinte spectrale, les ions peuvent être regroupés en deux familles ioniques $a_{0\text{-}4}$: $(SiO_2)_{0\text{-}4}SiO_2^-$ et $b_{1\text{-}8}$: $(SiO_2)_{1\text{-}8}O^-$, respectivement. La famille c_n : $(SiO_2)_nOH^-$ n'a jamais été mise en évidence. Sur un nombre restreint de spectre de masse, il est également possible de détecter les ions C_4^-, C_4H^- et I^-.

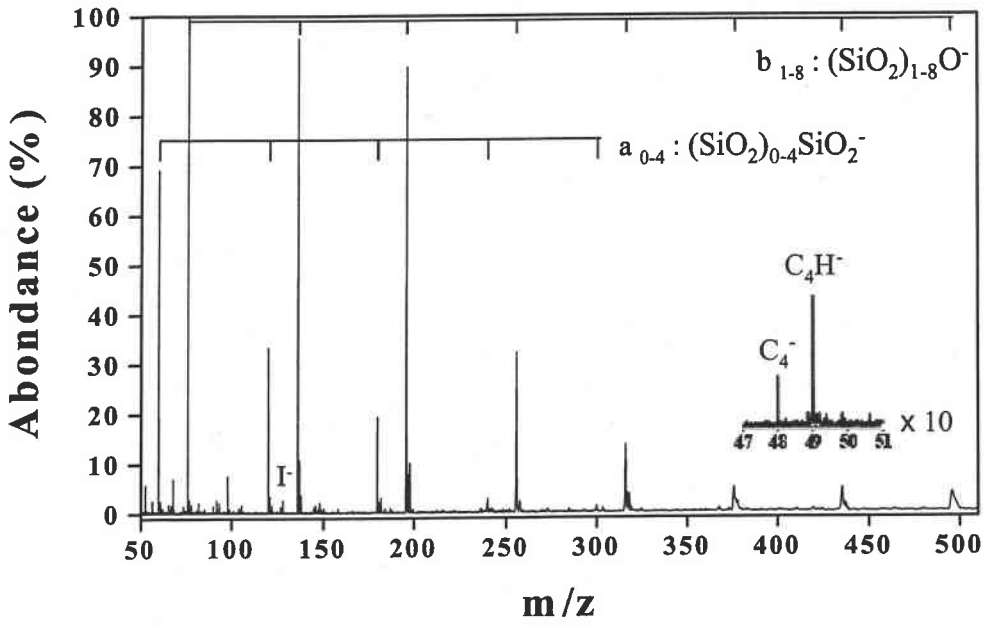


Figure 2 : Spectre de masse en mode de détection négatif du cristal de roche naturel à une longueur d'onde de 355 nm et pour une irradiance de $6{,}2\times10^{9}$ W.cm^{-2}.

C.) Discussion

Les analyses effectuées en mode de détection positif permettent de mettre en évidence les éléments aluminium et fer. De tels métaux sont cependant connus pour interagir avec la lumière visible lorsqu'ils sont présents dans la structure cristalline du quartz (cf. Chap. I). En effet, l'aluminium et le fer sont responsables de la coloration brune du quartz fumé, violette de l'améthyste et jaune de la citrine. Etant donné que cet échantillon est incolore, ces éléments

n'interagissent donc pas avec lumière visible. Ceci montre que ces éléments se situent dans un environnement chimique ou électronique défavorable à l'absorption de la lumière visible. Une concentration trop faible de ces chromophores (de l'ordre de quelques ppm), peut également expliquer l'absence de couleur dans ces échantillons. La présence des éléments chimiques du groupe des alcalins et alcalino-terreux résulte vraisemblablement des phénomènes de compensation de charge pour assurer l'électroneutralité du cristal. En effet, lors des substitutions atomiques des atomes de silicium par les atomes d'aluminium et de fer, l'électroneutralité des cristaux de quartz est assurée par l'incorporation d'hydrogène et de cations alcalins ou alcalino – terreux. On ne peut cependant pas exclure qu'une partie au moins des ions K^+, Ca^+, Rb^+ et Cs^+ détectés proviennent de micro inclusions contenant ces éléments dans le cristal. La détection des ions $SiC_{2(1-4)}H_{(0-1)}^+$ est cependant plus étonnante. La présence de carbone est également mise en évidence en mode de détection négatif à l'aide des ions $C_4H_{0-1}^-$. Ces ions positifs et négatifs mettent en évidence la présence de carbone dans le cristal. Des micro-inclusions de graphite, par exemple, pourraient être à l'origine de la détection de carbone dans le cristal de roche. Outre la détection d'iode qui est caractéristique de l'échantillon, le mode de détection négatif n'apporte aucune information sur la présence d'autres espèces chimiques élémentaires.

III.) Améthystes

A.) Introduction

Comme les échantillons obtenus à partir des cristaux bruts ne présentent aucune pollution de surface, ils sont donc analysés après avoir été rincés dans un bain d'éthanol. Par contre, les résultats obtenus lors de l'analyse des opales ont montré la possible incorporation de pollutions de surface lors du polissage. Il a également été établi que seules les empreintes spectrales positives étaient affectées par les pollutions de surface. Afin de mettre en évidence, sur les empreintes **spectrales positives**, la nature des éléments chimiques résultant de l'étape de facettage, une améthyste naturelle facettée est analysée de trois façons différentes. Tout d'abord, elle est analysée après avoir été soniquée dans un bain d'éthanol. Ensuite l'échantillon est repoli à l'aide de la poudre diamantée. Et finalement, l'améthyste est décapée chimiquement dans l'acide fluorhydrique. Cette dernière méthode permet d'éliminer efficacement toutes les pollutions qui peuvent être fixées en surface. C'est donc cette dernière

étape qui permettra, le cas échéant, de transposer l'échantillonnage adopté pour les opales aux différents quartz facettés.

La mise au point de la méthode d'échantillonnage permettra alors de caractériser, d'une part des gemmes naturelles d'origine géographique connue et inconnue, et d'autres part, les gemmes synthétiques étudiées.

B.) Echantillonnage

1.) Analyse d'une améthyste naturelle nettoyée dans l'éthanol

Les analyses effectuées avec cette améthyste, nettoyée uniquement dans l'éthanol, ont été réalisées à des irradiances comprises entre **$2{,}5\times10^{10}$ et $1{,}7\times10^{8}$ W.cm^{-2}**. La figure 3 reporte l'empreinte spectrale obtenue à l'irradiance de $1{,}5\times10^{9}$ W.cm^{-2}.

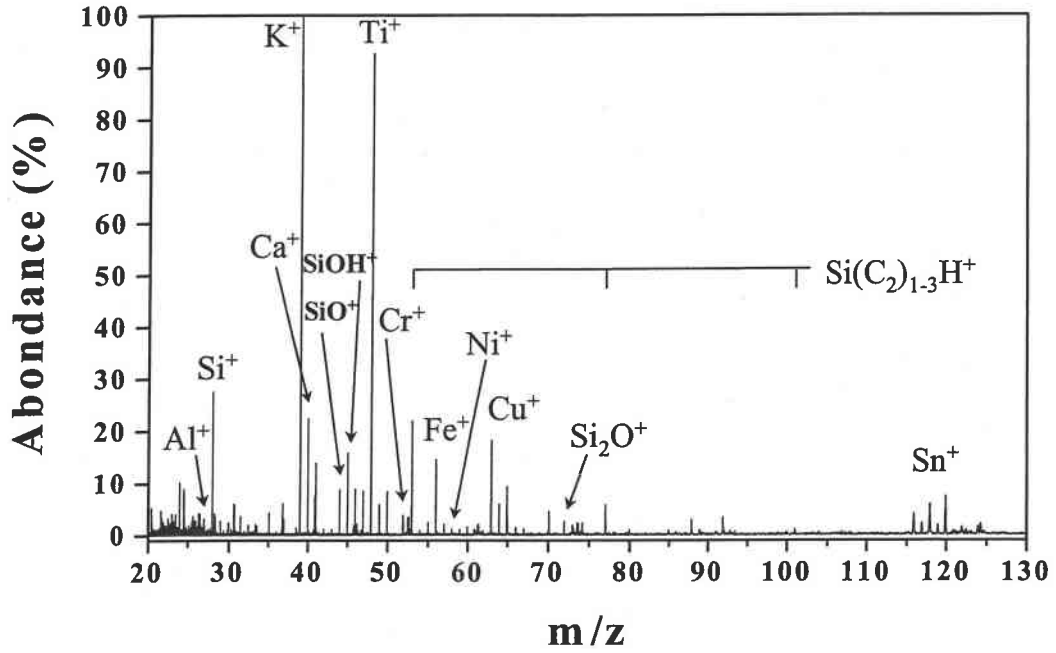


Figure 3: Spectre de masse en mode de détection positif d'une améthyste naturelle nettoyée dans de l'éthanol à une longueur d'onde de 355nm et pour une irradiance de $1{,}5\times10^{9}$ W.cm^{-2}.
Erreur sur la mesure de masse de l'isotope $^{58}Ni^{+}$ = 14 ppm.

A toutes les irradiances, les ions Al^{+}, Si^{+}, K^{+}, Ca^{+}, SiO^{+}, $SiOH^{+}$, Ti^{+}, Fe^{+}, Si_2O^{+} et $Si(C_2)_{1\text{-}3}H^{+}$ sont détectées. Cependant les espèces Cr^{+}, Ni^{+}, Cu^{+} et Sn^{+} sont uniquement mis en évidence

pour des irradiances inférieures ou égales à $1,5\times10^{9}$ W.cm^{-2} (Fig. 3). La transposition des observations concernant la contamination des empreintes spectrales des opales, par des contaminants de surface, laisse supposer que les ions Cr^{+}, Ni^{+}, Cu^{+} et Sn^{+} résultent de pollutions.

Conformément à la méthodologie adoptée pour l'échantillonnage des opales, afin d'éliminer ces pollutions de surfaces, cette améthyste est repolie à l'aide de la poudre diamantée.

2.) Analyse d'une améthyste naturelle repolie avec la poudre diamantée

Les analyses effectuées après le polissage sont réalisées à des irradiances comprises entre **$2,5\times10^{10}$ et $1,7\times10^{8}$ W.cm^{-2}**. L'ion Sn^{+} n'est plus détecté sur ces empreintes spectrales. Cependant les ions Cr^{+}, Ni^{+} et Cu^{+} (Fig. 4) sont toujours mis en évidence pour des irradiances inférieures ou égales à $1,5\times10^{9}$ W.cm^{-2}.

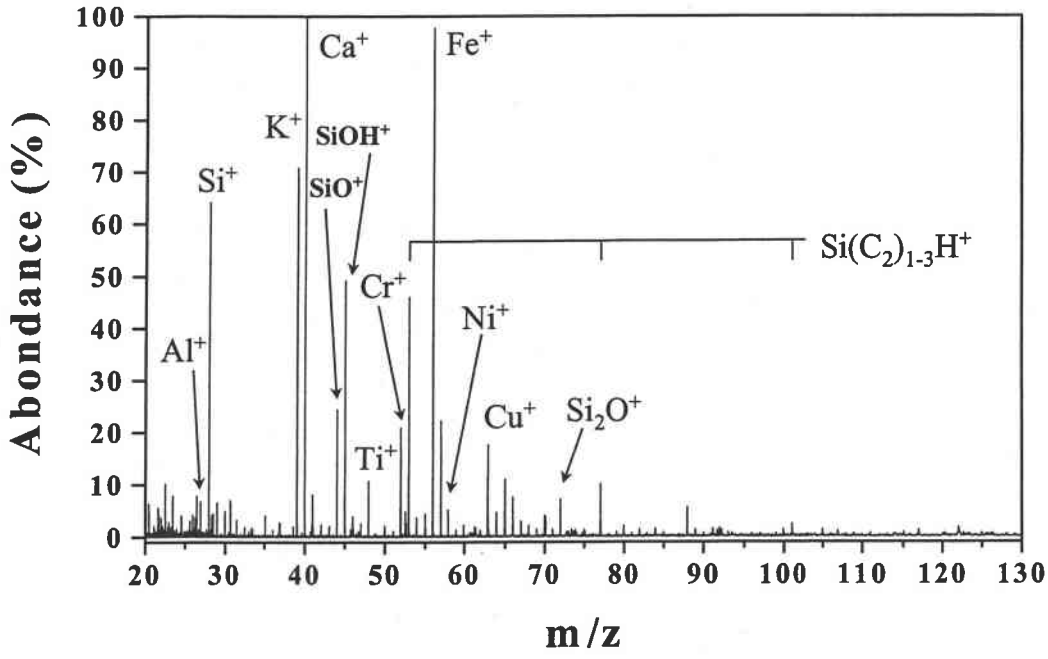


Figure 4: Spectre de masse en mode de détection positif d'une améthyste naturelle repolie avec la poudre diamantée, à une longueur d'onde de 355nm et pour une irradiance de $1,5\times10^{9}$ W.cm^{-2}.

La disparition de l'étain des empreintes spectrale confirme que sa présence résulte d'une pollution de surface. Cependant, on observe toujours les ions Cr^{+}, Ni^{+} et Cu^{+}. Leur détection

étant fonction de l'irradiance, il est possible que subsiste des pollutions à la surface de l'améthyste, malgré le repolissage avec la poudre diamantée. Afin de s'en affranchir, un décapage chimique de la surface à l'acide fluorhydrique est réalisé.

3.) Analyse d'une améthyste naturelle décapée dans l'acide fluorhydrique

Les analyses effectuées après le décapage dans l'acide fluorhydrique sont effectuées à des valeurs d'irradiance comprises entre **$2{,}5\times10^{10}$ et $1{,}7\times10^{8}$ W.cm^{-2}**. La figure 5, réalisée à une irradiance de $1{,}5\times10^{9}$ W.cm^{-2}, met en évidence l'ensemble des ions détectés pour cet échantillon. On peut remarquer que les espèces Cr^+, Ni^+ et Cu^+ ne sont plus présentes sur les empreintes spectrales. La disparition de ces espèces sur les empreintes spectrales montre que la détection du chrome, du nickel et du cuivre est bien le résultat de pollutions de surface, vraisemblablement introduites pendant l'opération de polissage de la gemme.

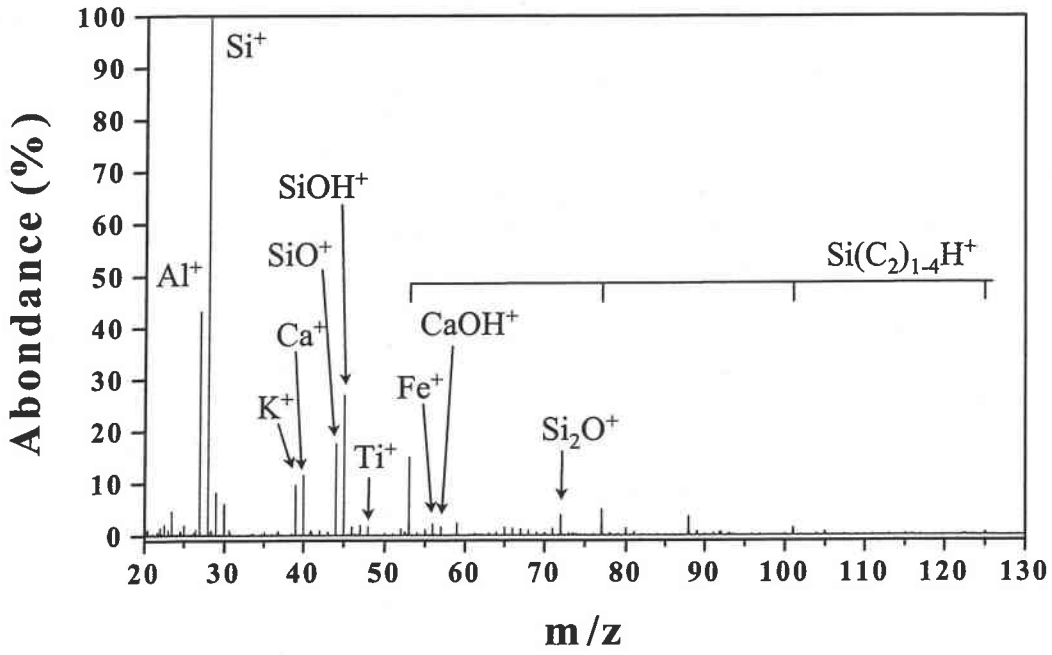


Figure 5: Spectre de masse en mode de détection positif d'une améthyste naturelle décapée dans l'acide fluorhydrique, à une longueur d'onde de 355nm et pour une irradiance de $1{,}5\times10^{9}$ W.cm^{-2}.

4.) Conclusion

Ces différentes analyses montrent que, conformément au cas des opales, le polissage des échantillons facettés est responsable de pollutions de surface. En effet, l'analyse de cet échantillon, ainsi que celle d'autres échantillons naturels facettés, montrent que les ions métalliques Cr^+, Ni^+, Cu^+ et Sn^+ proviennent de particules incorporées à la surface des gemmes. Cependant, contrairement au cas des opales, un repolissage des échantillons n'est pas suffisant pour éliminer la totalité des pollutions de surface. Le maintien des pollutions de surface après repolissage doit vraisemblablement être liée à la différence de dureté entre l'opale et le quartz. En effet, l'opale a une dureté de 6 sur l'échelle de Mohs (échelle qui compte 10 graduations) et le quartz possède une dureté égale à 7. Les échantillons les plus tendres sont donc plus efficacement repolis par l'intermédiaire de la poudre diamantée (dureté 10). Un décapage efficace de la surface des échantillons de quartz est cependant réalisé grâce à l'immersion des échantillons dans une solution d'acide fluorhydrique. Afin de s'affranchir des pollutions de surfaces, l'ensemble des échantillons facettés a été nettoyé dans une solution d'acide fluorhydrique avant analyse. Quant aux échantillons qui nous ont été fournis bruts, leur mode d'échantillonnage (cassé au marteau suivi de l'analyse de la surface d'un fragment provenant du cœur de l'échantillon brut) exclut toute contamination de surface. Ils sont donc analysés directement après nettoyage dans un bain d'éthanol.

C.) Analyses d'améthystes naturelles et synthétiques

Les échantillons provenant de Zambie, du Nigeria et du Brésil ont été fournis brut. Leur échantillonnage, réalisé à l'aide du marteau, exclut donc toute contamination par des pollutions de surface. Par contre, l'échantillon de Bolivie, les échantillons naturelles n°1 et n°2 (de provenance inconnue) et les échantillons synthétiques n°1 et n°2, ont été décapés à l'acide fluorhydrique.

Ces différents échantillons sont analysés en mode de détection positif et négatif, afin d'essayer, d'une part, de mettre en évidence des critères de caractérisation entre gemmes naturelles et synthétiques, et d'autre part, de dégager des critères les liant à leur origine géographique.

1.) Analyse d'une améthyste de Zambie

a.) Analyse en ions positifs

Les analyses effectuées en mode de détection positif sont réalisées à différentes irradiances.

A forte irradiance (**$2{,}5\times10^{10}$ W.cm^{-2}**, Fig. 6a), le spectre de masse met en évidence l'ion majoritaire Si^+ ainsi que les ions K^+, $SiOH^+$, $(SiO_2)_{1\text{-}3}Si^+$ et $(SiO_2)_{0\text{-}3}SiO^+$ en plus faible abondance.

La diminution de l'irradiance à la valeur de **$1{,}5\times10^{9}$ W.cm^{-2}** (Fig. 6b) ne modifie pas la distribution relative des espèces. L'ion Si^+ possède toujours la plus forte abondance. Cette irradiance permet de mettre de nouveaux ions élémentaires en évidence. Ces espèces Al^+, Ca^+, Ti^+, Cr^+, Mn^+, Fe^+, Ni^+, Ga^+ possèdent cependant une faible intensité. Les espèces mixtes SiC_2^+, $Si(C_2)_{1\text{-}2}H^+$, $CaOH^+$ et Si_2O^+ sont également détectées.

Un abaissement de l'irradiance à la valeur de **$1{,}7\times10^{8}$ W.cm^{-2}** (Fig. 6c) conduit à la disparition des ions Ti^+, Cr^+, Mn^+, Ni^+, SiC_2^+ et $CaOH^+$, mais ne modifie pas le profil de l'empreinte spectrale.

Notons que la détection des ions Cr^+, Mn^+, Ni^+ et Ga^+ aux irradiances de $1{,}5\times10^{9}$ et $1{,}7\times10^{8}$ W.cm^{-2} est fortement dépendant de la zone analysée. Ces espèces ne sont pas réparties de façon homogène dans cette améthyste.

Le tableau 1 montre les valeurs de calibration obtenues pour les ions SiC_2^+, Cr^+, Mn^+, Ni^+ et Ga^+ de faible intensité. Dans ce tableau ne figure que les isotopes les plus intenses de chaque ion. Remarquant que tous les ions énoncés, qu'ils soient intenses ou non, ont fait l'objet de calibration.

	$^{28}Si^{12}C_2^+$	$^{52}Cr^+$	$^{55}Mn^+$	$^{58}Ni^+$	$^{60}Ni^+$	$^{69}Ga^+$	$^{71}Ga^+$
Masse théorique	51,976378	51,939960	54,937498	57,934797	59,930239	68,925031	70,924151
Masse mesurée	51.976451	51,939380	54,936942	57,935099	59,930956	68,924935	70,922891
Ecart de masse (en ppm)	1,4	-11,2	-10,1	5,2	11,9	-1,4	-17,8

Tableau 1 : Mise en évidence des écarts de masse entre masses théoriques et masses mesurés après calibration d'ions de faible intensités détectés dans le cas de l'améthyste de Zombie.

Ce tableau montre que l'on peut séparer les ions SiC_2^+ et Cr^+ sans difficulté. De plus, les faibles écarts de masse observés permet d'assigner les ions sans équivoque.

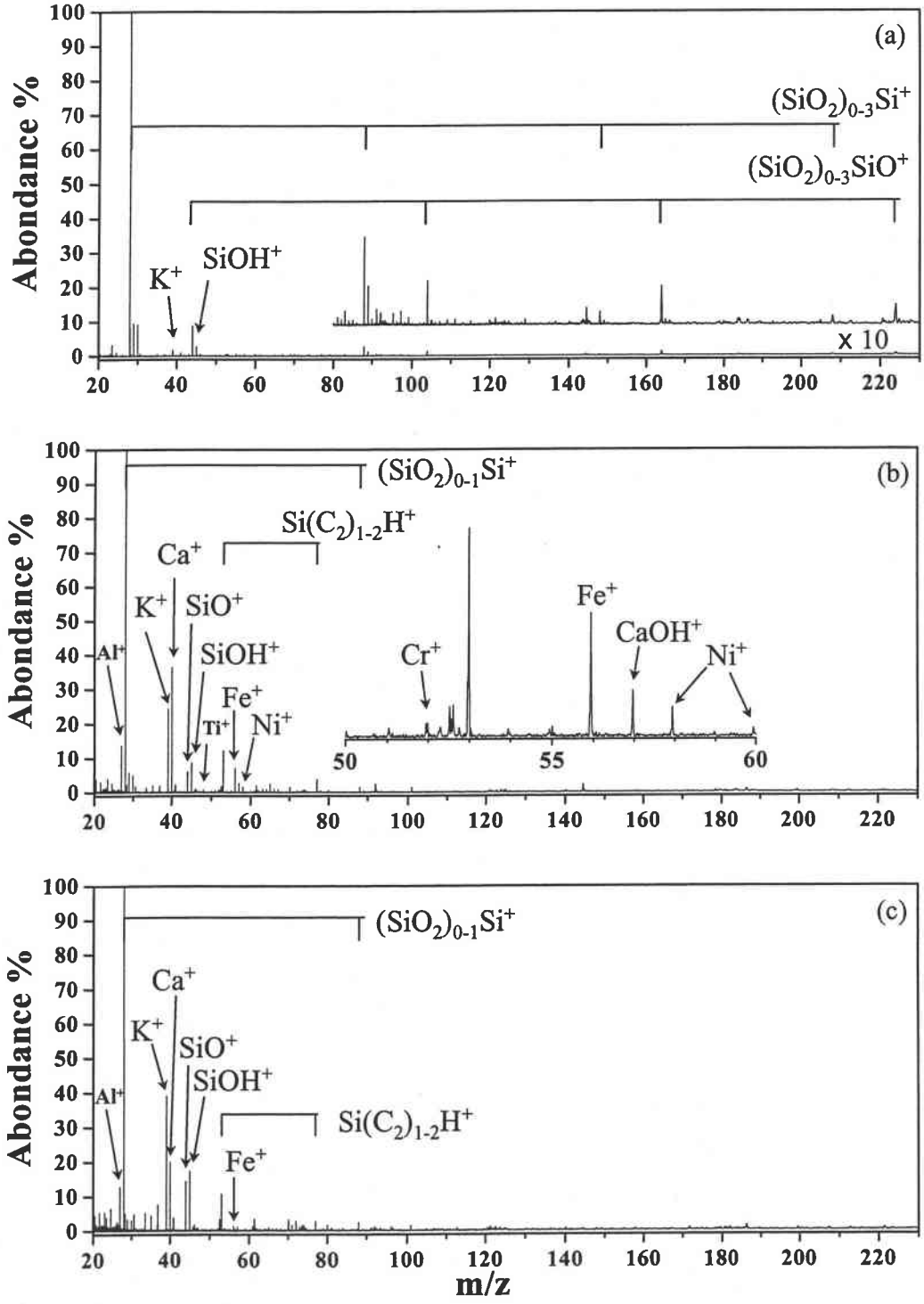


Figure 6: Spectre de masse en mode de détection positif de l'améthyste de Zambie à une longueur d'onde de 355nm et pour des irradiances de (a) $2,5\times10^{10}$, (b) $1,5\times10^{9}$ et (c) $1,7\times10^{8}$ $W.cm^{-2}$.

b.) Analyse en ions négatifs

En mode de détection négatif, les analyses ne sont effectuées qu'aux irradiances élevées.

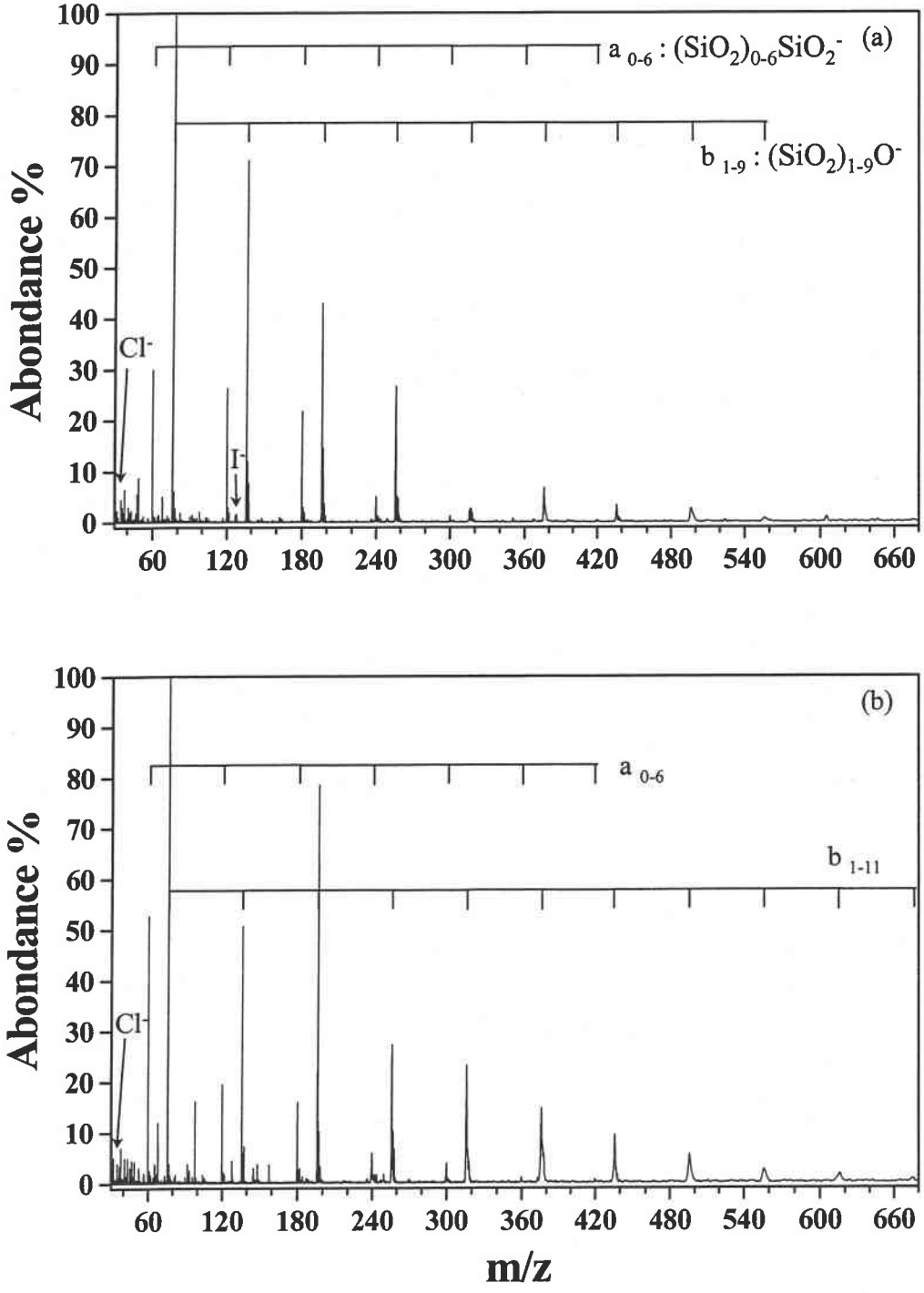


Figure 7: Spectre de masse en mode de détection négatif de l'améthyste de Zambie à une longueur d'onde de 355nm et pour des irradiances de (a) $2,5\times10^{10}$ et (b) $6,2\times10^{9}$ W.cm^{-2}.

A **$2{,}5\times10^{10}$** (Fig. 7a) et **$6{,}2\times10^{9}$ W.cm^{-2}** (Fig. 7b) les empreintes spectrales obtenues sont très proches. La famille $(SiO_2)_{0\text{-}6}SiO_2^-$ ($a_{0\text{-}6}$) est commune aux deux spectres de masse. Par contre, la famille $(SiO_2)_nO^-$ (b_n) comporte neuf ions dans le premier cas ($b_{1\text{-}9}$) et onze ions dans le second ($b_{1\text{-}11}$). Les ions élémentaires Cl^- et I^- sont également détectés. Parallèlement à la détection d'ions carbonés en mode de détection positif, les analyses effectuées en mode de détection négatif soulignent la présence des ions C_2H^-, C_3^-, C_4^-, C_4H^- et C_6^-. Certains spectres laissent également apparaître de façon plus aléatoire les ions $(SiO_2)_{2\text{-}3}AlOH^-$.

2.) Analyse d'une améthyste du Nigéria

a.) Analyse en ions positifs

A forte irradiance (**$2{,}5\times10^{10}$ W.cm^{-2}**, Fig. 8a), l'empreinte spectrale comporte les familles ioniques $(SiO_2)_{0\text{-}1}Si^+$ et $Si(C_2)_{1\text{-}4}H^+$. Les ions élémentaires Al^+, K^+, Ca^+ et Fe^+, ainsi que les ions mixtes SiO^+, $SiOH^+$ et KO_2^+ sont également détectés.
Un abaissement de l'irradiance à la valeur **$1{,}5\times10^{9}$ W.cm^{-2}** (Fig. 8b) permet de mettre la famille ionique $(SiO_2)_{0\text{-}2}SiO^+$ et les ions Ti^+, Ni^+, Cu^+, SiC_2^+, $CaOH^+$ et Si_2O^+ en évidence. Pour ces deux irradiances, l'ion Si^+ est l'espèce la plus abondante.
Par contre, si on abaisse l'irradiance jusqu'à **$1{,}7\times10^{8}$ W.cm^{-2}** (Fig. 8c), le profil de la distribution en intensité des ions est modifié. En effet, l'ion majoritaire est l'espèce K^+. La majorité des espèces détectées à cette irradiance est identique aux espèces détectées aux irradiances supérieures. Cependant, l'ion Cr^+ n'apparaît qu'à cette irradiance. La mise en évidence du chrome ne semble pas résulter d'un quelconque effet de l'irradiance, mais plutôt de la répartition non homogène des éléments chimiques présents dans l'échantillon.

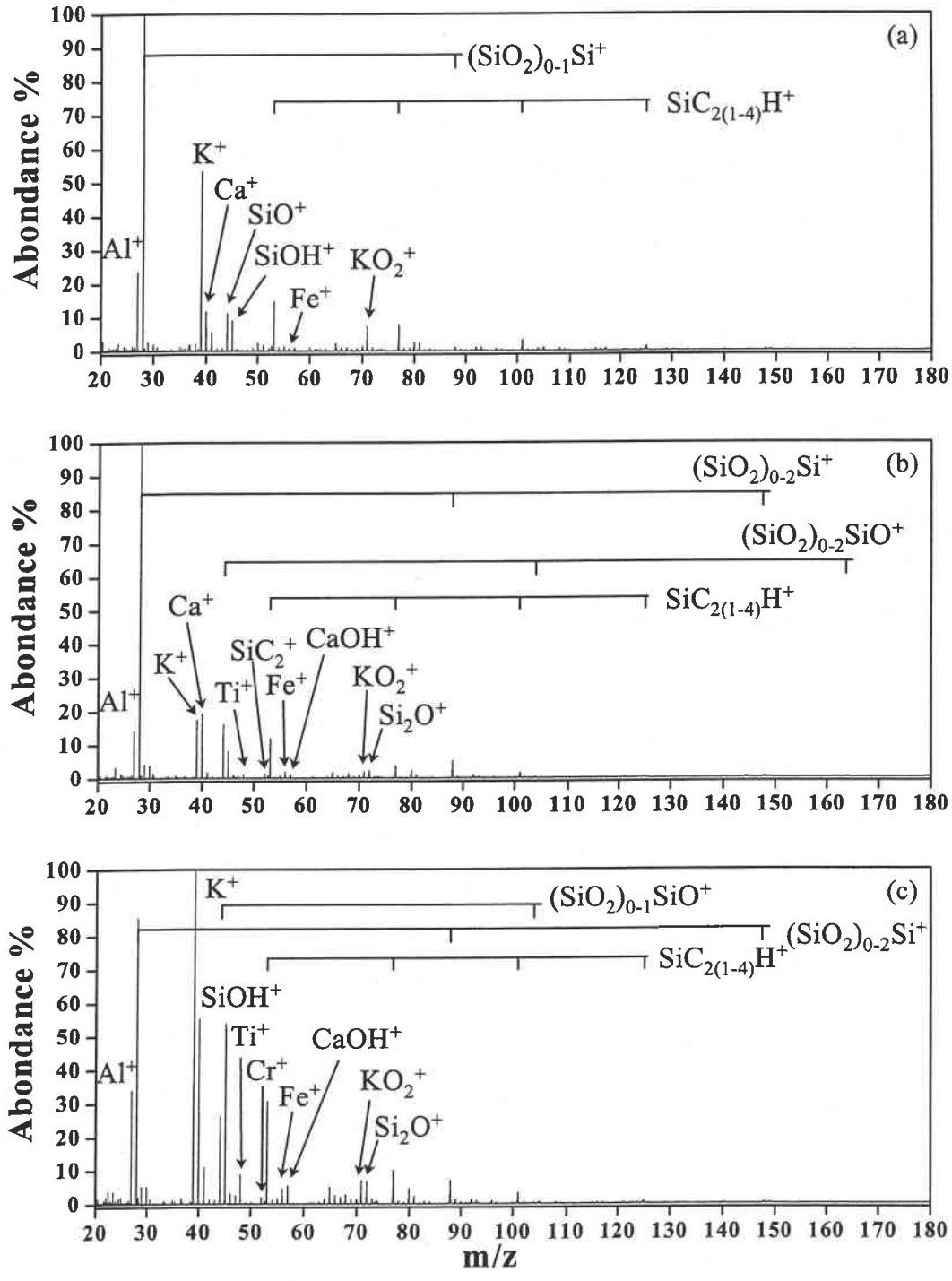


Figure 8: Spectre de masse en mode de détection positif de l'améthyste du Nigeria à une longueur d'onde de 355nm et pour des irradiances de (a) $2,5\times10^{10}$, (b) $1,5\times10^{9}$ et (c) $1,7\times10^{8}$ W.cm^{-2}.

b.) Analyse en ions négatifs

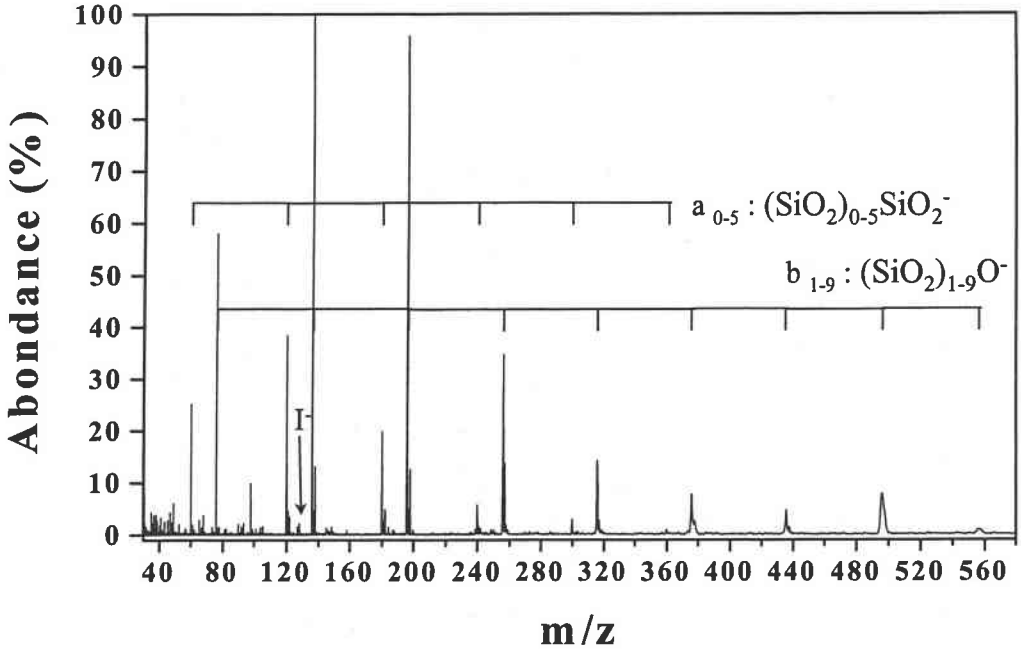


Figure 9: Spectre de masse en mode de détection négatif de l'améthyste du Nigeria à une longueur d'onde de 355nm et pour une irradiance de $6,2\times10^{9}$ W.cm^{-2}.

Les analyses réalisées en mode de détection négatif montrent que les empreintes spectrales obtenues aux irradiances de **$2,5\times10^{10}$ et $6,2\times10^{9}$ W.cm^{-2}** (Fig.9) sont similaires. Les familles ioniques $(SiO_2)_{0\text{-}5}SiO_2^-$ ($a_{0\text{-}5}$) et $(SiO_2)_{1\text{-}9}O^-$ ($b_{1\text{-}9}$) sont détectées. De plus, les ions C_3^-, C_4^-, C_4H^-, Cl^- et I^-, de faible abondance, sont également mis en évidence.

3.) Analyse d'une améthyste du Brésil

a.) Analyse en ions positifs

La figure 10 ci-dessous présente les empreintes spectrales obtenues aux irradiances de $2,5\times10^{10}$ (Fig.10a), $1,5\times10^{9}$ (Fig.10b) et $1,7\times10^{8}$ W.cm^{-2} (Fig.5c). Quelque soit la valeur de l'irradiance, l'ion Si^+ possède toujours l'intensité la plus élevée. Cependant, la nature des autres ions détectés peut varier suivant la valeur de l'irradiance.

A forte irradiance (**$2,5\times10^{10}$ W.cm^{-2}**), l'ensemble des ions détectés sont regroupés en familles ioniques. Ces familles sont $(SiO_2)_{0\text{-}5}Si^+$ et $(SiO_2)_{0\text{-}5}SiO^+$.

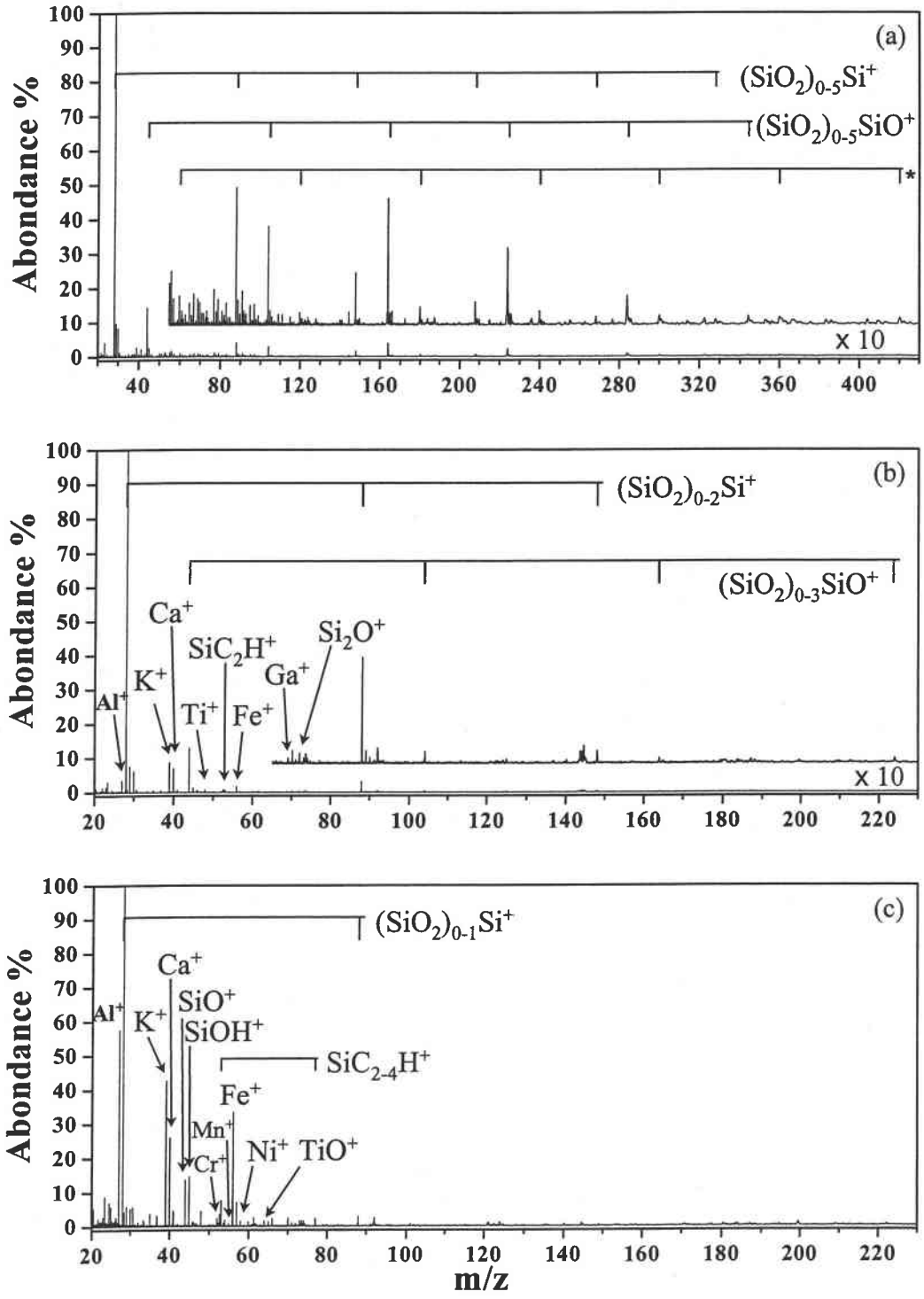


Figure 10 : Spectre de masse en mode de détection positif de l'améthyste du Brésil à une longueur d'onde de 355nm et pour des irradiances de (a) $2,5\times10^{10}$, (b) $1,5\times10^{9}$ et (c) $1,7\times10^{8}$ W.cm^{-2}.

Une famille annotée * est également mise en évidence. Cette famille possède des ions aux masses m/z 60, 120, 180, 240, 300, 360 et 420. Bien que la différence de masse de 60 unités entre deux ions successifs soit reliée au motif SiO_2, l'identification précise des ions de cette famille est plus délicate. En effet, ni l'observation de la distribution isotopique de ces ions présentant une très faible abondance, ni la mesure de masse exacte après calibration, n'ont permis de proposer une attribution certaine à ces ions. Il pourrait néanmoins s'agir de la famille $(SiO_2)_{0\text{-}6}SiO_2^+$. Cependant, aucun travaux à notre connaissance n'a jamais mentionné cette famille.

Pour des irradiances inférieures à **$1{,}5\times10^9$ W.cm^{-2}**, la nature des ions détectés est modifiée. Des familles ioniques sont encore détectées, mais elles possèdent un nombre plus restreint d'ions. Les ions mixtes SiC_2^+ et $SiC_{2\text{-}4}H^+$, $SiOH^+$, $CaOH^+$, TiO^+ et Si_2O^+ sont également observés. Cependant, la principale différence résulte de la détection d'ions élémentaires. En effet, les ions Al^+, K^+, Ca^+, Ti^+, Cr^+, Mn^+, Fe^+, Ni^+ et Ga^+ sont présents sur les empreintes spectrales obtenues à **$1{,}5\times10^9$ et $1{,}7\times10^8$ W.cm^{-2}**. Cependant, les espèces Cr^+, Mn^+, Ni^+ et Ga^+ ne sont pas observées sur toutes les empreintes spectrales obtenues à ces irradiances. Ces espèces ne sont donc vraisemblablement pas réparties de façon homogène dans cette améthyste.

b.) Analyse en ions négatifs

Les empreintes spectrales négatives comportent les familles ioniques $(SiO_2)_{0\text{-}5}SiO_2^-$ ($a_{0\text{-}5}$) et $(SiO_2)_{1\text{-}9}O^-$ ($b_{1\text{-}9}$) à **$2{,}5\times10^{10}$** (Fig. 11) et **$6{,}2\times10^9$ W.cm^{-2}**, quelque soit la zone analysée.

Cependant les familles $(SiO_2)_{2\text{-}5}AlO_2^-$ ($d_{2\text{-}5}$) et $(SiO_2)_{2\text{-}3}AlOH^-$ ne sont pas détectées de façon homogène à la surface de l'échantillon. Les espèces C_2H^-, C_4^-, C_4H^- et Cl^- sont également mises en évidence.

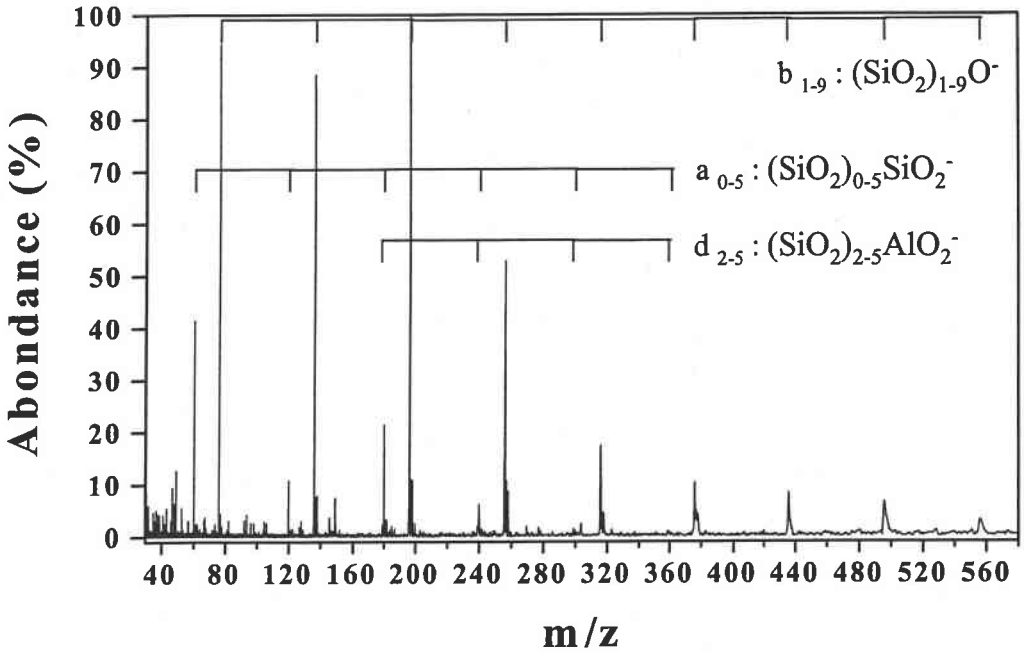


Figure 11 : Spectre de masse en mode de détection négatif de l'améthyste du Brésil à une longueur d'onde de 355nm et pour une irradiance de $2,5\times10^{10}$ W.cm^{-2}.

4.) Analyse d'une améthyste de Bolivie

a.) Analyse en ions positifs

Les analyses effectuées à différentes irradiances (Fig. 12) montrent que les empreintes spectrales issues de cet échantillon comportent peu d'ions. Les familles $(SiO_2)_{0\text{-}2}Si^+$, $(SiO_2)_{0\text{-}2}SiO^+$ et $SiC_{2(1\text{-}3)}H^+$ sont mise en évidence. Les espèces Na^+, Al^+, K^+, $SiOH^+$, Fe^+, Si_2O^+ et SiC_2^+ sont également détectées quelque soit la zone analysée, lorsque l'irradiance est favorable.

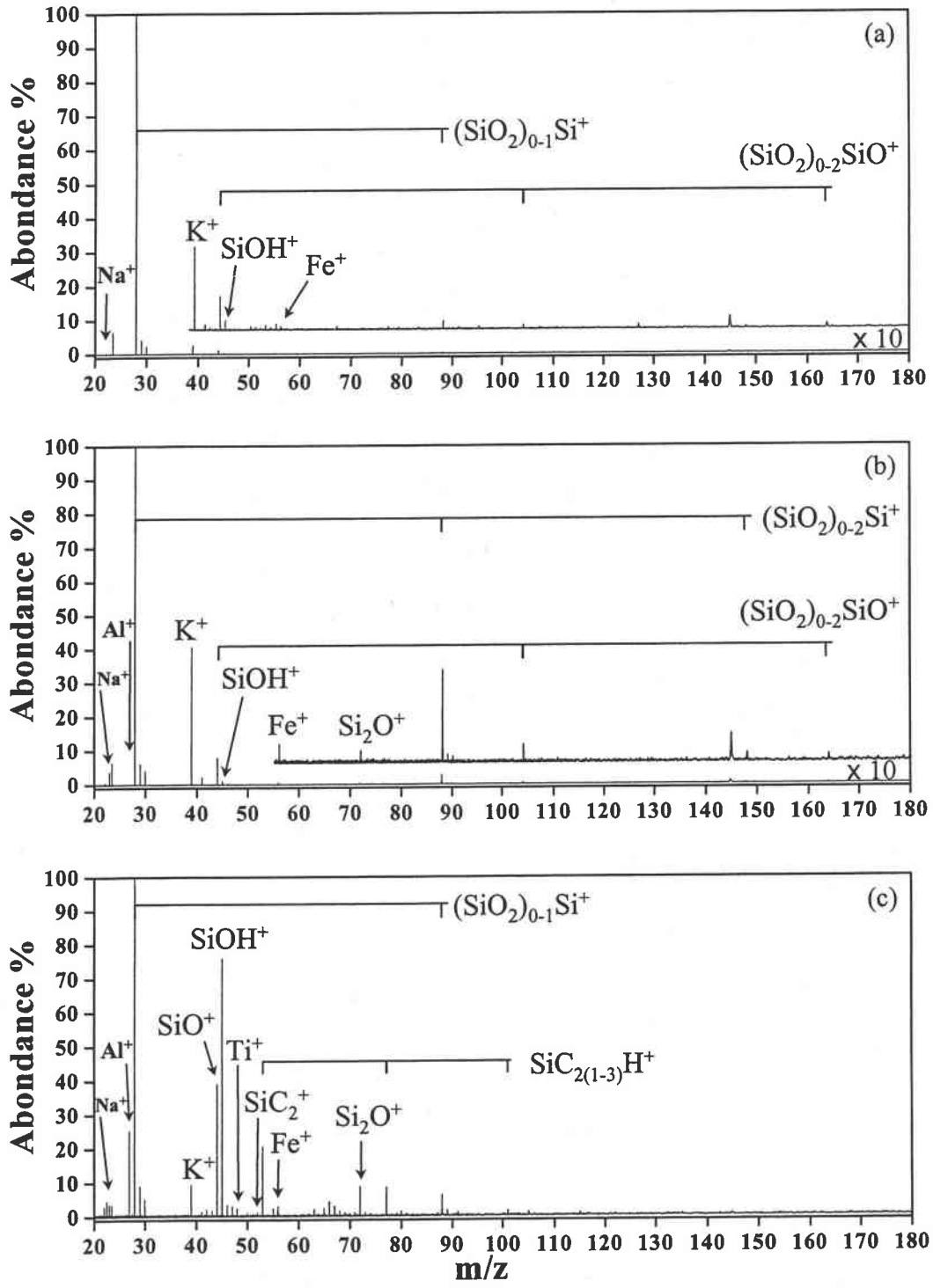


Figure 12 : Spectre de masse en mode de détection positif de l'améthyste de Bolivie à une longueur d'onde de 355nm et pour des irradiances de (a) $2,5\times10^{10}$, (b) $1,5\times10^{9}$ et (c) $1,7\times10^{8}$ $W.cm^{-2}$.

En effet, la détection des espèces mixtes silicium, carbone contenant ou non un atome d'hydrogène est préférentiellement réalisée à des irradiances faibles, de l'ordre de $1,7\times10^{8}$ $W.cm^{-2}$ (Fig.12). En plus de ces espèces, il est également possible de détecter les ions Ca^{+} et Ti^{+}. Cependant, leur mise en évidence ne s'opèrant pas de façon systématique, elle dépend fortement de la zone analysée.

b.) Analyse en ions négatifs

La détection des espèces $(SiO_2)_{0\text{-}5}SiO_2^-$ ($a_{0\text{-}5}$), $(SiO_2)_{1\text{-}11}O^-$ ($b_{1\text{-}11}$), Cl^-, I^-, C_2^-, C_2H^-, C_3^-, C_4^- et C_4H^- est réalisée de façon systématique, aux irradiances de $2,5\times10^{10}$ (Fig. 13) et $6,2\times10^{9}$ $W.cm^{-2}$. Par contre la mise en évidence des familles $(SiO_2)_{1\text{-}2}AlO_2^-$ ($d_{1\text{-}2}$) et $(SiO_2)_{2\text{-}3}SiO^-$ s'opère de manière peu intense et leur présence est fonction de la zone analysée.

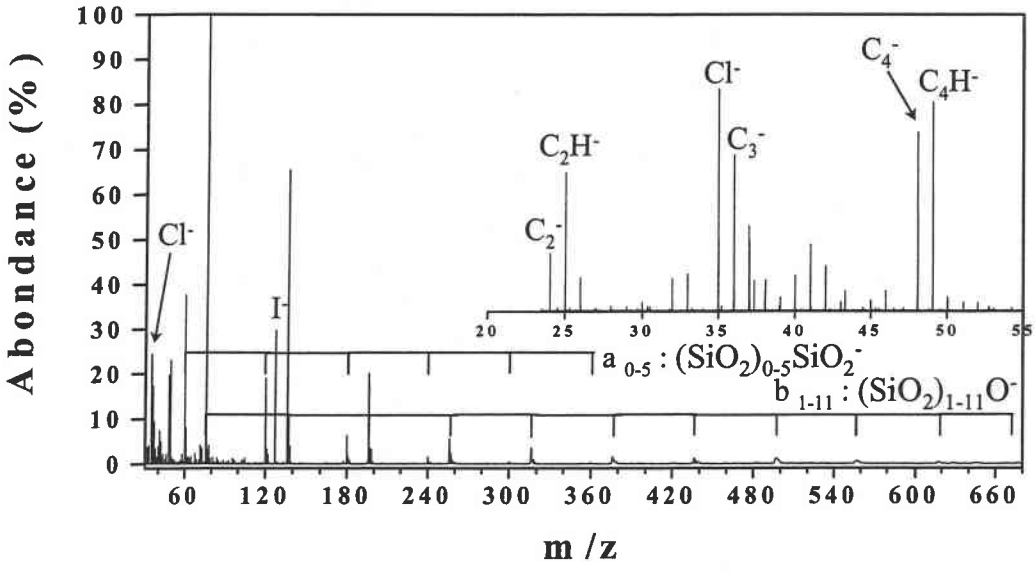


Figure 13 : Spectre de masse en mode de détection négatif de l'améthyste de Bolivie à une longueur d'onde de 355nm et pour une irradiance de $2,5\times10^{10}$ $W.cm^{-2}$.

5.) Analyse de l'améthyste naturelle n°1 de provenance inconnue

a.) Analyse en ions positifs

A forte irradiance (**$2{,}5\times10^{10}$ W.cm^{-2}**, Fig. 14a) l'empreinte spectrale est dominée par l'ion Si^+. De plus, les familles $(SiO_2)_{0\text{-}2}Si^+$ et $(SiO_2)_{0\text{-}3}SiO^+$, ainsi que les ions $SiOH^+$ et K^+ sont détectés en faible abondance.

Un abaissement de l'irradiance à **$1{,}5\times10^{9}$ W.cm^{-2}** (Fig. 14c), modifie la nature des espèces détectées. En effet, on détecte de façon intense, en plus des ions Si^+ et $SiOH^+$ précédemment mis en évidence, les ions Al^+, Ca^+ et SiC_2H^+. De plus les ions peu intenses Na^+, Ti^+, SiC_2^+, Fe^+, $CaOH^+$, CaF^+, TiO^+, Al_2O^+, $AlSiO^+$, Si_2O^+, $Si(C_2)_{2\text{-}4}H^+$, Ba^+, $BaOH^+$, BaF^+, BaC_2H^+ et $BaC_2H_2^+$ sont également observés pour cette irradiance.

Si l'irradiance est abaissée à **$1{,}7\times10^{8}$ W.cm^{-2}** (Fig. 14c), la distribution relative des espèces est modifiée. Seul l'ion Al^+ est majoritaire. De plus, cette irradiance permet de détecter les ions Cr^+ et Rb^+.

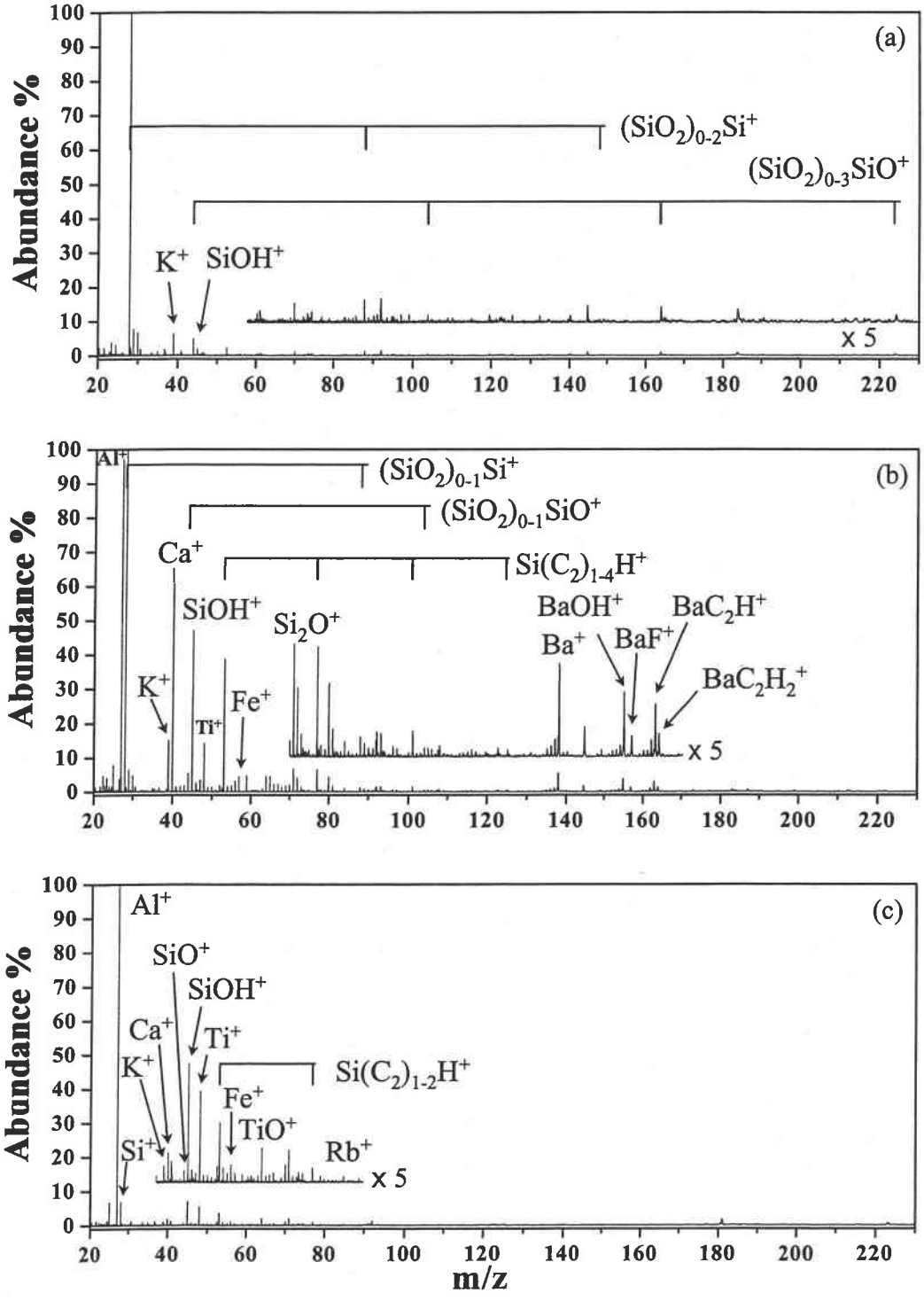


Figure 14 : Spectre de masse en mode de détection positif de l'améthyste naturelle n°1 à une longueur d'onde de 355nm et pour des irradiances de (a) $2,5\times10^{10}$, (b) $1,5\times10^{9}$ et (c) $1,7\times10^{8}$ W.cm^{-2}.

b.) Analyse en ions négatifs

Cette empreinte spectrale, obtenue à une irradiance de **$2{,}5\times10^{10}$ W.cm^{-2}** (Fig. 15) met en évidence les familles ioniques $a_{0\text{-}5}$ $(SiO_2)_{0\text{-}5}SiO_2^-$ et $b_{1\text{-}9}$ $(SiO_2)_{1\text{-}9}O^-$. Les espèces ioniques Cl^-, I^-, C_2H^-, C_3^-, C_4^- et C_4H^- sont également détectés.

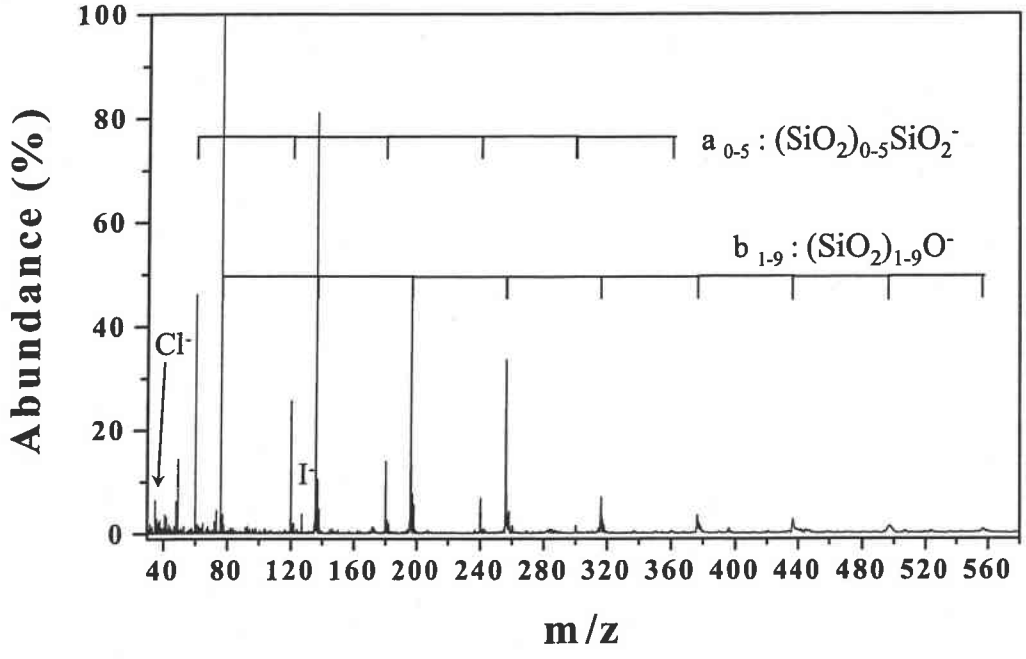


Figure 15 : Spectre de masse en mode de détection négatif de l'améthyste naturelle n°1 à une longueur d'onde de 355nm et pour une irradiance de $2{,}5\times10^{10}$ W.cm^{-2}.

6.) Analyse de l'améthyste naturelle n°2 de provenance inconnue

a.) Analyse en ions positifs

A forte, moyenne et faible irradiance, respectivement **$2{,}5\times10^{10}$** (Fig. 16a), **$1{,}5\times10^{9}$** (Fig. 16b) et **$1{,}7\times10^{8}$ W.cm^{-2}** (Fig. 16c) le profil des empreintes spectrales est peu modifié. L'ion Si^+ possède toujours l'abondance la plus élevée. Les ions $(SiO_2)_{0\text{-}3}Si^+$, $(SiO_2)_{0\text{-}3}SiO^+$, $SiOH^+$, Si_2O^+, K^+ et Fe^+ sont également détectés en plus faible abondance. Il est également possible de détecter d'autres ions de faible abondance, à certaines valeurs d'irradiance. Ainsi les ions Na^+, Al^+, Ca^+, Ti^+, Ga^+, Rb^+, Cs^+ SiC_2^+ et SiC_2H^+ sont mis en évidence.

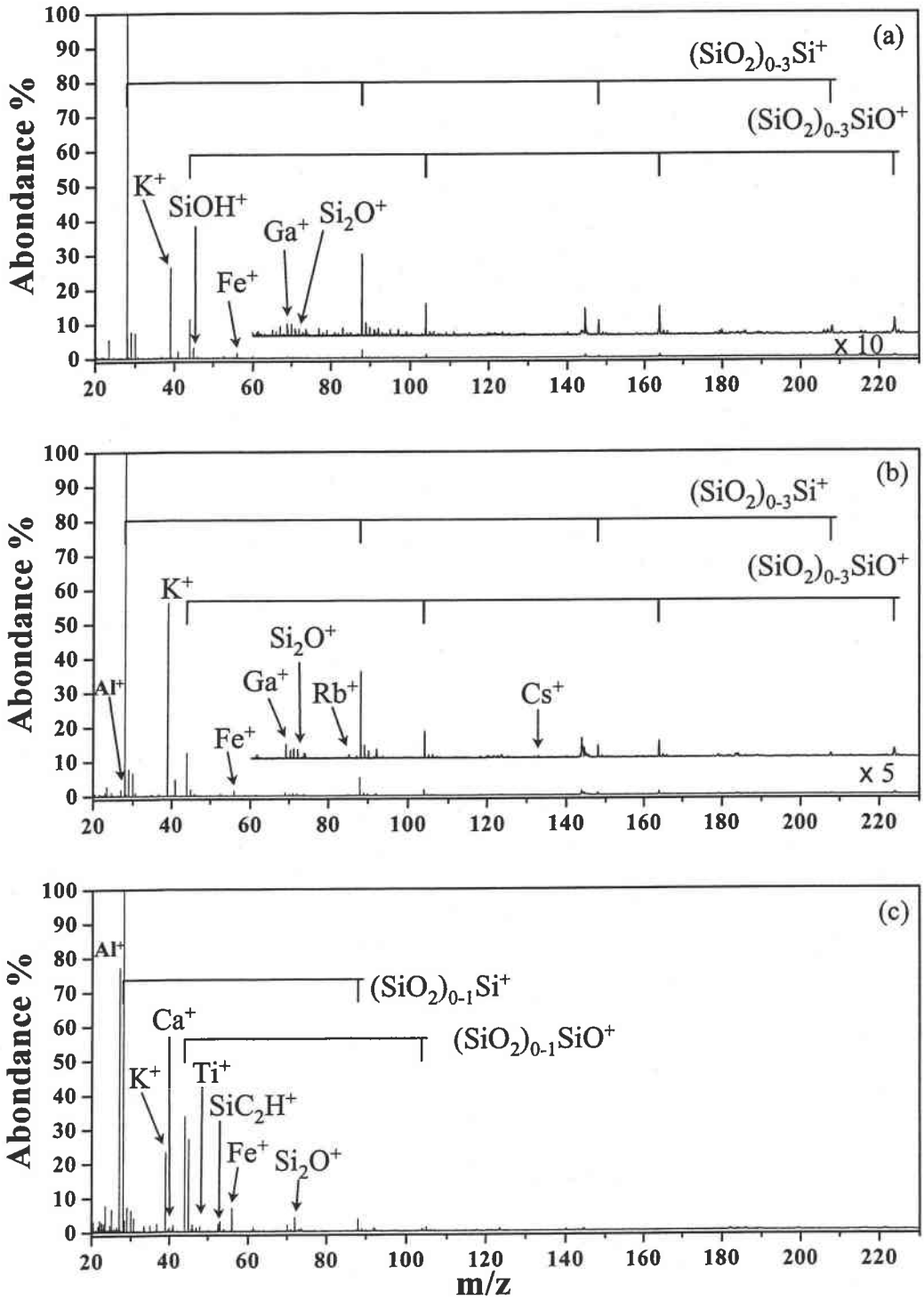


Figure 16 : Spectre de masse en mode de détection positif de l'améthyste naturelle n°2 à une longueur d'onde de 355nm et pour des irradiances de (a) $2,5\times10^{10}$, (b) $1,5\times10^{9}$ et (c) $1,7\times10^{8}$ W.cm^{-2}.

b.) Analyse en ions négatifs

Les spectres de masse sont obtenus à des irradiances de **$2{,}5\times10^{10}$** (Fig. 17a) et **$6{,}2\times10^{9}$ W.cm^{-2}** (Fig. 17b). Les empreintes spectrales obtenues sont semblables.

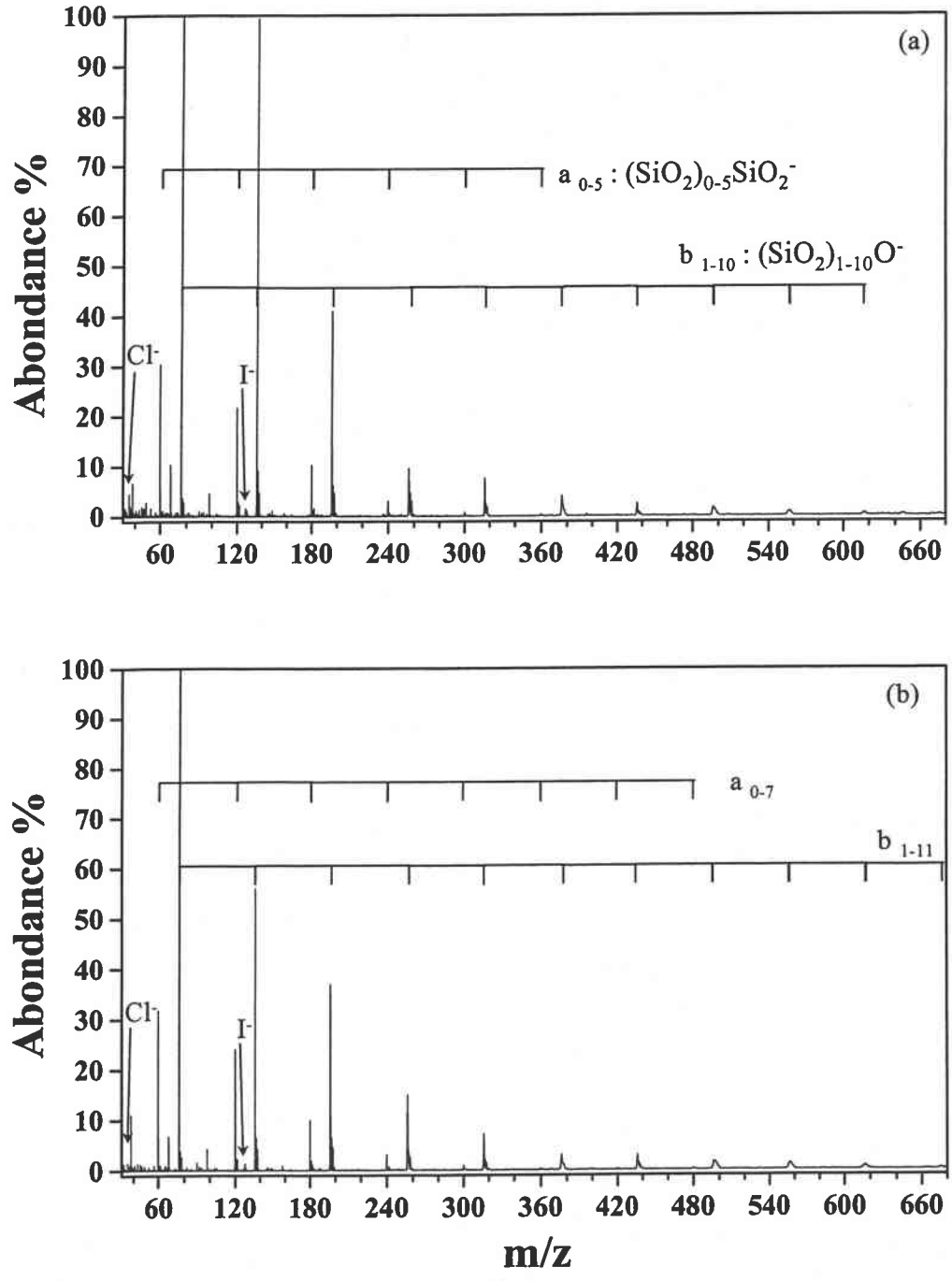


Figure 17 : Spectre de masse en mode de détection négatif de l'améthyste naturelle n°2 à une longueur d'onde de 355 nm et pour des irradiances de (a) $2{,}5\times10^{10}$ et (b)) $6{,}2\times10^{9}$ W.cm^{-2}.

Les familles a_n $(SiO_2)_{0-7}SiO_2^-$ et b_n $(SiO_2)_{1-11}O^-$ y sont détectées. De plus les ions Cl^- et I^- sont également mis en évidence de façon systématique. Quant à la famille $(SiO_2)_{1-3}AlOH^-$, sa détection est dépendante de la zone d'analyse.

7.) Analyse de l'améthyste synthétique hydrothermale n°1

a.) Analyse en ions positifs

A forte irradiance (**$2{,}5\times10^{10}$ W.cm^{-2}**, Fig. 18a), l'empreinte spectrale est dominée par l'ion Si^+. Les ions $(SiO_2)_{0-3}Si^+$, $(SiO_2)_{0-4}SiO^+$, $SiOH^+$, K^+, Fe^+ et $SiC_{2(1-2)}H^+$, de plus faible abondance, sont également détectés. La famille *, mise en évidence lors de l'analyse de l'améthyste du Brésil, est également présente sur cette empreinte spectrale.
Un abaissement de l'irradiance jusqu'à la valeur de **$1{,}7\times10^{8}$ W.cm^{-2}** (Fig. 18b) ne modifie pas le profil des l'empreintes spectrales. En effet, seul l'ion Si^+ possède une intensité élevée. Les analyses effectuées à différentes irradiances permettent également de mettre les ions Al^+, Ca^+, Ti^+, SiF^+, CaF^+ et Si_2O^+ en évidence.

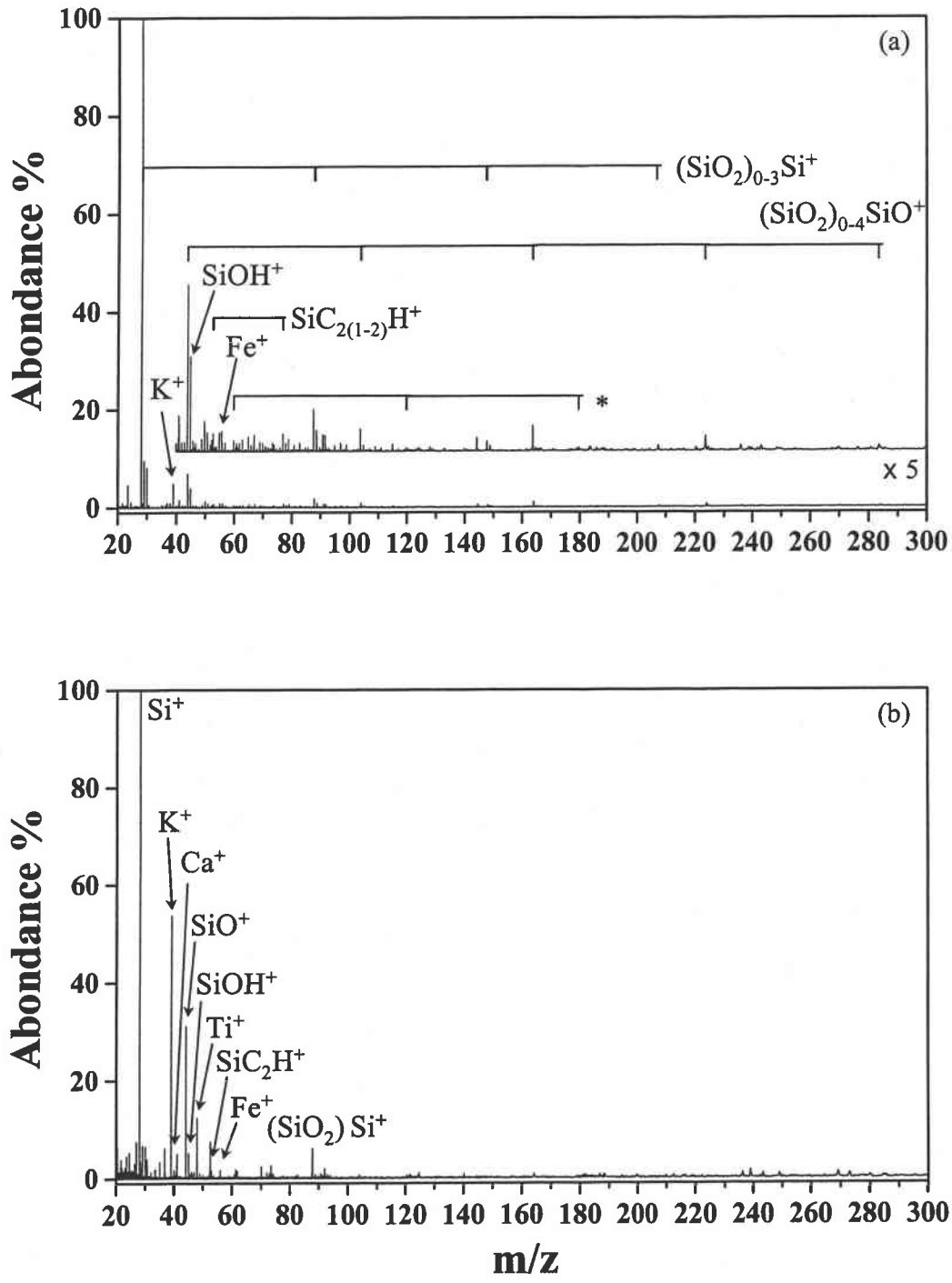


Figure 18 : Spectre de masse en mode de détection positif de l'améthyste synthétique n°1 à une longueur d'onde de 355nm et pour des irradiances de (a) $2,5\times10^{10}$ et (b) $1,7\times10^{8}$ W.cm^{-2}.

b.) Analyse en ions négatifs

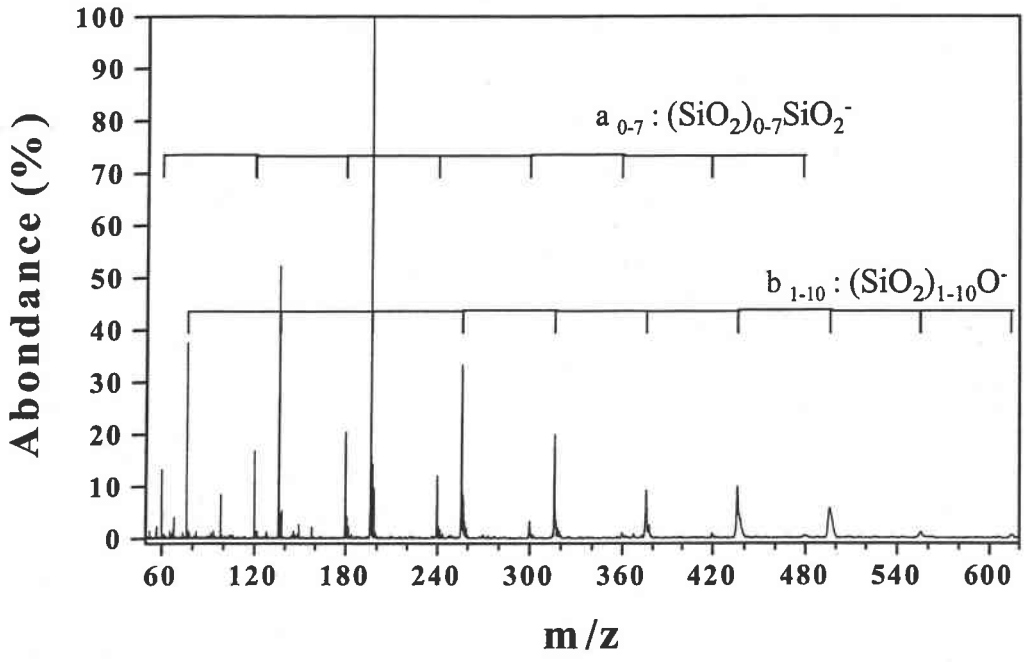


Figure 19 : Spectre de masse en mode de détection négatif de l'améthyste synthétique n°1 à une longueur d'onde de 355nm et pour une irradiance de $6,2\times10^9$ W.cm^{-2}.

L'empreinte spectrale de la figure 19 (**Ir = $6,2\times10^9$ W.cm^{-2}**) met en évidence les familles a_{0-7} $(SiO_2)_{0-7}SiO_2^-$, b_{1-10} $(SiO_2)_{1-10}O^-$ et $(SiO_2)_{1-2}AlOH^-$. Des signaux, de très faible intensité, sont également localisés aux masses m/z 24, 25, 35, 36, 48, 49, 72, 73 et 127. Ils sont attribués aux ions $C_{(2-5)}H_{0-1}^-$, Cl^- et I^-.

8.) Analyse de l'améthyste synthétique hydrothermale n°2

a.) Analyse en ions positifs

Le spectre de masse obtenu à forte irradiance (**Ir = $2,5\times10^{10}$ W.cm^{-2}**, Fig. 20a) est composé de l'ion majoritaire Si^+ et des ions Na^+, Al^+, K^+, Ca^+, $(SiO_2)_{1-2}Si^+$, $(SiO_2)_{0-2}SiO^+$ et $SiOH^+$ de plus faible abondance.

Les analyses effectuées à des irradiances de **$1,5\times10^9$** (Fig. 20b) et **$1,7\times10^8$ W.cm^{-2}** (Fig. 20c) conduisent à la modification du profil des empreintes spectrales. L'ion K^+ est majoritaire, au détriment de l'ion Si^+. De plus, à l'irradiance de $1,5\times10^9$ W.cm^{-2} les ions Fe^+, $SiC_{2(1-2)}H^+$ et

Cs^+ sont mis en évidence. Le spectre de masse obtenu à l'irradiance de $1,7\times10^8$ $W.cm^{-2}$ permet de détecter, de façon caractéristique, les ions Ti^+, $CaOH^+$, CaF^+, Na_2Cl^+, Rb^+, $NaKCl^+$ et K_2Cl^+.

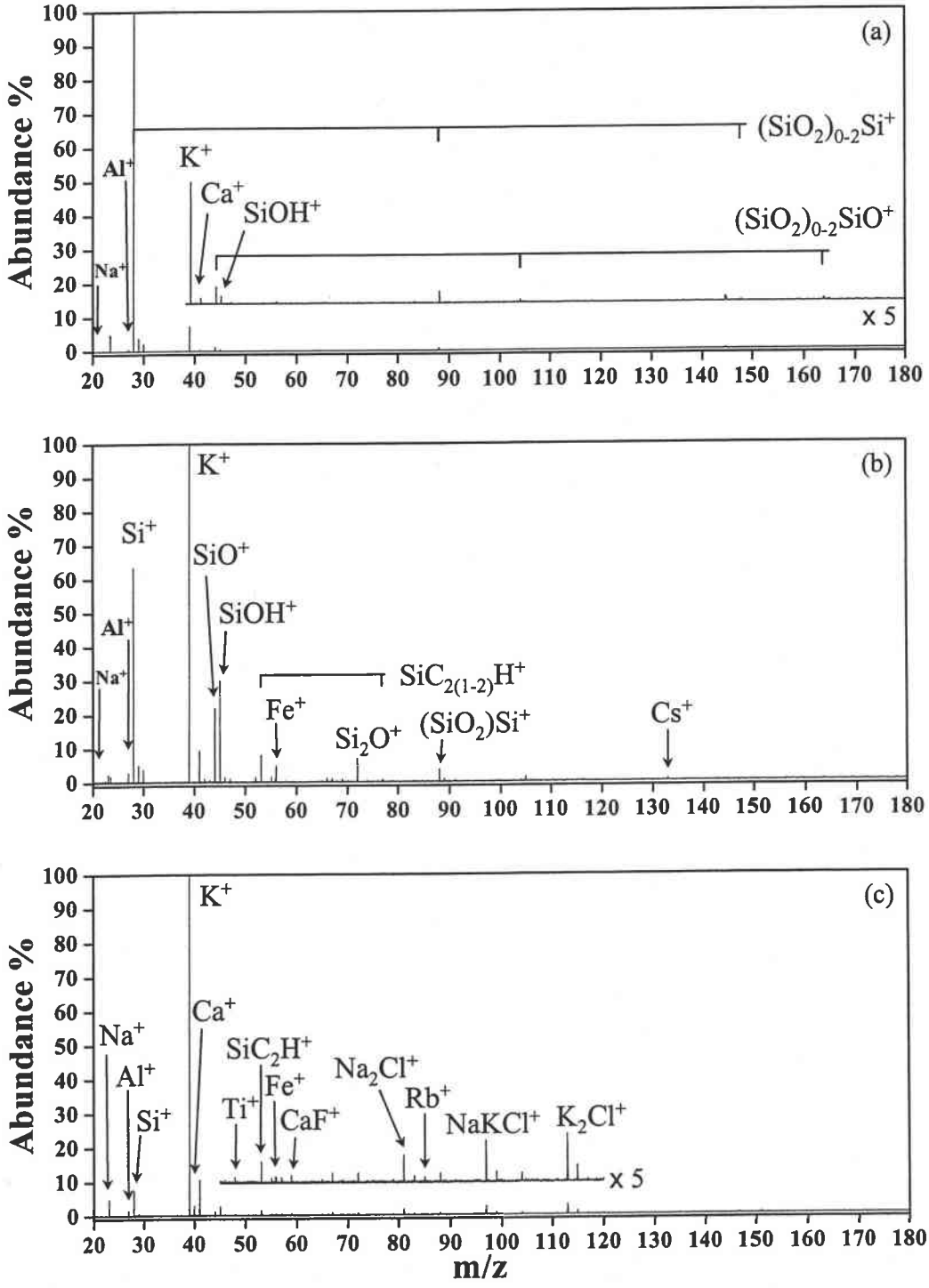


Figure 20 : Spectre de masse en mode de détection positif de l'améthyste synthétique n°2 à une longueur d'onde de 355nm et pour des irradiances de (a) $2,5\times10^{10}$, (b) $1,5\times10^9$ et (c) $1,7\times10^8$ $W.cm^{-2}$.

b.) Analyse en ions négatifs

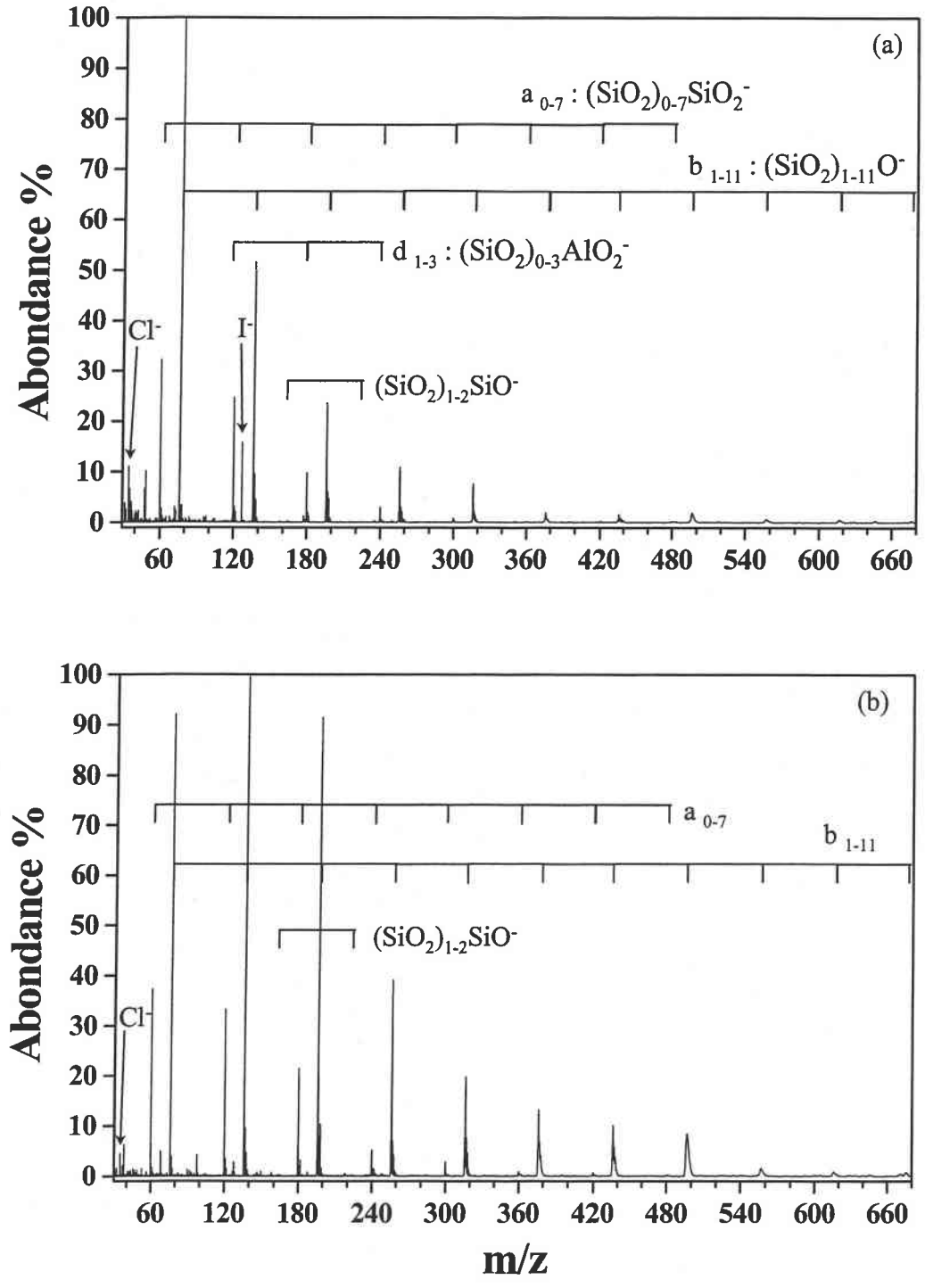


Figure 21 : Spectre de masse en mode de détection négatif de l'améthyste synthétique n°2 à une longueur d'onde de 355nm et pour des irradiances de (a) $2,5\times10^{10}$ et (b) $6,2\times10^{9}$ W.cm^{-2}.

Les empreintes spectrales obtenues aux irradiances **$2,5\times10^{10}$** (Fig. 21a) et **$6,2\times10^{9}$** $W.cm^{-2}$ (Fig. 21b) mettent en évidence les familles a_{0-7} $(SiO_2)_{0-7}SiO_2^-$, b_{1-11} $(SiO_2)_{1-11}O^-$ et $(SiO_2)_{2-3}SiO^-$, ainsi que les ions $C_{(2-4)}H_{0-1}^-$, CN^-, Cl^- et I^-. Par contre la famille d_{1-3} $(SiO_2)_{1-3}AlO_2^-$ est uniquement détectée sur l'empreinte spectrale obtenue à l'irradiance de $2,5\times10^{10}$ $W.cm^{-2}$.

D.) Critères de différenciation

1.) Analyse en ions positifs

Le tableau 2 met en évidence les ions détectés lors de l'analyse des différents échantillons, en fonction de l'irradiance.

La différenciation entre améthystes naturelles et synthétiques peut se révéler complexe en mode de détection positif. En effet, les empreintes spectrales de l'améthyste de Bolivie et de l'améthyste synthétique n°1 sont identiques. Le profil de distribution des ions majoritaires et les espèces détectées (Al^+, K^+, Ca^+, Ti^+, Fe^+, $(SiO_2)_{0-3}Si^+$, $(SiO_2)_{0-5}SiO^+$, $SiOH^+$, Si_2O^+ et $Si(C_2)_{1-2}H_{0-1}^+$), sont semblables pour chacun de ces échantillons. De plus, ces ions sont communs à l'ensemble des autres améthystes analysées, qu'elles soient naturelles ou synthétiques.

Cependant, pour certains échantillons, il est possible de détecter des ions supplémentaires qui peuvent leur être caractéristiques. En effet, **l'améthyste de Zambie contient les éléments chrome, manganèse, nickel et gallium ; l'améthyste du Nigeria comporte les éléments chrome, nickel et cuivre ; l'améthyste du Brésil contient les éléments chrome, manganèse, nickel et gallium ; l'améthyste naturelle n°1 contient du chrome et du baryum et l'améthyste naturelle n°2 contient du gallium.** Les éléments chrome, manganèse, nickel ou gallium apparaissent sur la majorité des empreintes spectrales des échantillons naturels, indépendamment de leur origine géographique. Notons cependant que la détection simultanée de ces quatre éléments est caractéristique des échantillons de Zambie et du Brésil analysés. La détection de chrome, de nickel et de cuivre est par contre uniquement effectuée pour l'échantillon du Nigeria. En dépit de la faible quantité d'échantillons analysés, il apparaît que l'identification géographique du lieu d'extraction est difficile à mettre en œuvre.

Echantillon	Irradiance ($W.cm^{-2}$)		
	$2,5\times10^{10}$	$1,5\times10^{9}$	$1,7\times10^{8}$
Améthyste de Zambie	**Si^+**, K^+, $SiOH^+$, $(SiO_2)_{2-3}Si^+$, $(SiO_2)_{0-3}SiO^+$.	Al^+, **Si^+**, K^+, Ca^+, Ti^+, Cr^+, Mn^+, Fe^+, Ni^+, Ga^+, SiO^+, $SiOH^+$, Si_2O^+, SiC_2^+, $Si(C_2)_{1-2}H^+$, $CaOH^+$.	Al^+, **Si^+**, K^+, Ca^+, Fe^+, Ga^+, SiO^+, $SiOH^+$, Si_2O^+, $Si(C_2)_{1-2}H^+$.
Améthyste du Nigeria	Al^+, **Si^+**, K^+, Ca^+, Fe^+, SiO^+, $SiOH^+$, $(SiO_2)Si^+$, $Si(C_2)_{1-4}H^+$, KO_2^+.	Al^+, **Si^+**, K^+, Ca^+, Ti^+, Fe^+, Ni^+, Cu^+, $CaOH^+$, $(SiO_2)_{0-2}SiO^+$, $SiOH^+$, $(SiO_2)_{1-2}Si^+$, SiC_2^+,$Si(C_2)_{1-4}H^+$, KO_2^+, Si_2O^+.	Al^+, **Si^+**, **K^+**, Ca^+, Ti^+, Cr^+, Fe^+, $CaOH^+$, $(SiO_2)_{0-1}SiO^+$, $SiOH^+$, $(SiO_2)_{1-2}Si^+$, SiC_2^+,$Si(C_2)_{1-4}H^+$, KO_2^+, Si_2O^+.
Améthyste du Brésil	**Si^+**, $(SiO_2)_{1-5}Si^+$, $(SiO_2)_{0-5}SiO^+$.	Al^+, **Si^+**, K^+, Ca^+, Ti^+, Cr^+, Mn^+, Fe^+, Ni^+, Ga^+, $(SiO_2)_{1-2}Si^+$, $(SiO_2)_{0-3}SiO^+$, SiC_2^+, $SiC_{2(1-2)}H^+$, $SiOH^+$, $CaOH^+$, TiO^+, Si_2O^+.	**Al^+**, **Si^+**, K^+, Ca^+, Ti^+, Cr^+, Mn^+, Fe^+, Ni^+, Ga^+, $(SiO_2)Si^+$, SiC_2^+, $SiC_{2(1-2)}H^+$, $SiOH^+$, $CaOH^+$, TiO^+, Si_2O^+.
Améthyste de Bolivie	Na^+, **Si^+**, K^+, Fe^+, $(SiO_2)Si^+$, $(SiO_2)_{0-2}SiO^+$, $SiOH^+$.	Na^+, Al^+, **Si^+**, K^+, Fe^+, $(SiO_2)_{1-2}Si^+$, $(SiO_2)_{0-2}SiO^+$, $SiOH^+$, Si_2O^+.	Na^+, Al^+, **Si^+**, K^+, Ti^+, Fe^+, $(SiO_2)Si^+$, SiO^+, $SiOH^+$, Si_2O^+, SiC_2^+, $SiC_{2(1-3)}H^+$.
Améthyste naturelle n°1	**Si^+**, K^+, $SiOH^+$,$(SiO_2)_{1-2}Si^+$, $(SiO_2)_{0-3}SiO^+$.	Na^+, **Al^+**, **Si^+**, K^+, **Ca^+**, Ti^+, Fe^+, Ba^+, $SiOH^+$, $(SiO_2)_{0-1}SiO^+$, $CaOH^+$, CaF^+, TiO^+, Al_2O^+, $AlSiO^+$, Si_2O^+, SiC_2^+, $Si(C_2)_{1-4}H^+$, $BaOH^+$, BaF^+, BaC_2H^+, $BaC_2H_2^+$.	**Al^+**, Si^+, K^+, Ca^+, Ti^+, Cr^+, Fe^+, Rb^+, SiO^+, $SiOH^+$, $Si(C_2)_{1-2}H^+$.

Améthyste naturelle n°2	**Si^+**, K^+, Fe^+, Ga^+, $SiOH^+$, $(SiO_2)_{0-3}SiO^+$, $(SiO_2)_{1-3}Si^+$, Si_2O^+.	Al^+, **Si^+**, **K^+**, Fe^+, Ga^+, Rb^+, Cs^+, $(SiO_2)_{1-3}Si^+$, $(SiO_2)_{0-3}SiO^+$, $SiOH^+$, Si_2O^+.	Na^+, **Al^+**, **Si^+**, K^+, Ca^+, Ti^+, Fe^+, $(SiO_2)Si^+$, $(SiO_2)_{0-1}SiO^+$, $SiOH^+$, Si_2O^+, SiC_2H^+.
Améthyste synthétique n°1	**Si^+**, K^+, Fe^+, $(SiO_2)_{1-3}Si^+$, $(SiO_2)_{0-4}SiO^+$, $SiOH^+$, $SiC_{2(1-2)}H^+$.	Al^+, **Si^+**, K^+, Ca^+, Ti^+, Fe^+, $(SiO_2)_{2-3}Si^+$, $(SiO_2)_{0-4}SiO^+$, $SiOH^+$, Si_2O^+.	Al^+, **Si^+**, **K^+**, Ca^+, Ti^+, Fe^+, SiO^+, $SiOH^+$, $(SiO_2)Si^+$, Si_2O^+, SiF^+, CaF^+.
Améthyste synthétique n°2	Na^+, Al^+, **Si^+**, K^+, Ca^+, $(SiO_2)_{1-2}Si^+$, $(SiO_2)_{0-2}SiO^+$, $SiOH^+$.	Na^+, Al^+, **Si^+**, **K^+**, Fe^+, Cs^+, SiO^+, $SiOH^+$, $(SiO_2)Si^+$, Si_2O^+, $SiC_{2(1-2)}H^+$.	Na^+, Al^+, Si^+, **K^+**, Ca^+, Ti^+, Fe^+, Rb^+, SiO^+, $SiOH^+$, Si_2O^+, CaF^+ SiC_2H^+, Na_2Cl^+, $NaKCl^+$, K_2Cl^+.

En gras : ions majoritaires

Tableau 2 : Mise en évidence des espèces ioniques positives détectées lors de l'analyse des différents échantillons, à la longueur d'onde de 355 nm et pour différentes irradiances.

Les analyses de la seconde améthyste synthétique mettent en évidence de façon caractéristique les ions Na_2Cl^+, $NaKCl^+$ et K_2Cl^+. Notons que les ions Rb^+ et Cs^+ détectés pour cet échantillon synthétique peuvent provenir de l'emploi du minéraliseur, composé de carbonate de potassium K_2CO_3, impur. Il pourrait, en effet, contenir des espèces Rb_2CO_3 et Cs_2CO_3.

La différenciation entre améthystes naturelles et synthétiques n'est pas réalisable pour tous les échantillons. Cependant, des critères de caractérisation pour certaines améthystes naturelles et synthétiques, ont été mis en évidence.

2.) Analyse en ions négatifs

Les empreintes spectrales négatives des différents échantillons naturels et synthétiques sont semblables. En effet les familles a_n $(SiO_2)_{0-7}SiO_2^-$ et b_n $(SiO_2)_{1-12}O^-$ ainsi que l'ion Cl^- sont communs à toutes les empreintes spectrales. De plus, les ions $C_{(2-4)}H_{0-1}^-$ et I^- sont détectés sur la majorité des spectres de masses des échantillons naturels et synthétiques. Seul l'améthyste naturelle n°2 ne présente pas d'espèces carbonées et l'améthyste de Brésil ne contient pas d'iode dans les zones analysées. Les trois familles d_n $(SiO_2)_{1-3}AlO_2^-$, $(SiO_2)_{2-3}SiO^-$ et $(SiO_2)_{2-3}AlOH^-$,sont également détectées pour des échantillons naturels et synthétiques.

Le mode de détection négatif n'apporte donc aucune contribution pour la caractérisation des améthystes naturelles et synthétiques.

IV.) Analyse de citrines naturelles et synthétiques

A.) Introduction

L'échantillonnage des citrines, naturelles et synthétiques, a été effectué dans une solution d'acide fluorhydrique. Cette préparation permet, comme nous l'avons démontré, d'éliminer les pollutions de surface introduite pendant les étapes de mise en forme des échantillons. Les échantillons analysés sont au nombre de quatre : deux citrines synthétiques hydrothermales et deux citrines naturelles. Le but de ce chapitre est de mettre en évidence des critères de caractérisations entre gemmes naturelles et synthétiques.

B.) Analyse de la citrine synthétique hydrothermale n°1

1.) Analyse en ions positifs

A forte irradiance (**$2{,}5\times10^{10}$ W.cm^{-2}**, Fig. 22a) le spectre de masse de la citrine synthétique est constitué majoritairement des ions Si^+ et K^+. Les ions élémentaires Al^+, Ca^+, Mn^+, Fe^+, Ni^+ et Zn^+, de faibles intensités, sont détectés. De plus, les ions $SiOH^+$, SiF^+, SiC_2H^+, CaF^+, Si_2O^+ et $CaCl^+$ sont également présents sur l'empreinte spectrale. Les autres espèces observées peuvent être regroupées, comme précédemment, en familles ioniques. Les familles ioniques $(SiO_2)_{0\text{-}5}Si^+$ et $(SiO_2)_{0\text{-}5}SiO^+$ sont clairement identifiées. On détecte également aux masses m/z 60, 120, 180, 240, 300, 360 et 420, les ions de la famille annotée *, mise précédemment en évidence sur les empreintes spectrales de certaines améthystes naturelles et synthétiques. Les familles ioniques $(SiO_2)_{0\text{-}1}Ca^+$, $(SiO_2)_{0\text{-}1}CaO^+$, $(SiO_2)_{0\text{-}1}CaF^+$ sont également mises en évidence.

Une diminution de l'irradiance jusqu'à la valeur **$1{,}7\times10^{8}$ W.cm^{-2}** conduit à un changement de l'intensité relative des ions et à une modification des familles ioniques détectées (Fig. 22b). En effet, à cette irradiance, le spectre de masse est dominé par les ions K^+, Ca^+ et CaF^+. De plus, de nouvelles familles ioniques sont détectées. Ces familles sont les suivantes : $(CaO)_{0\text{-}1}SiF^+$, $(SiO_2)_{0\text{-}1}CaOH^+$, $(CaF_2)_{0\text{-}1}CaF^+$ et $(SiO_2)(CaO)CaF^+$. L'ion élémentaire Na^+ et l'ion $SiOK^+$ sont également présents sur l'empreinte spectrale à cette irradiance.

A plus faible irradiance (**$6{,}2\times10^{7}$ W.cm^{-2}**, Fig. 22c) la distribution relative des ions est à nouveau modifiée. En effet, seul l'ion K^+ reste intense. De plus, la quasi-totalité des ions détectés précédemment a disparu de l'empreinte spectrale, à l'exception des ions Ca^+ et CaF^+.

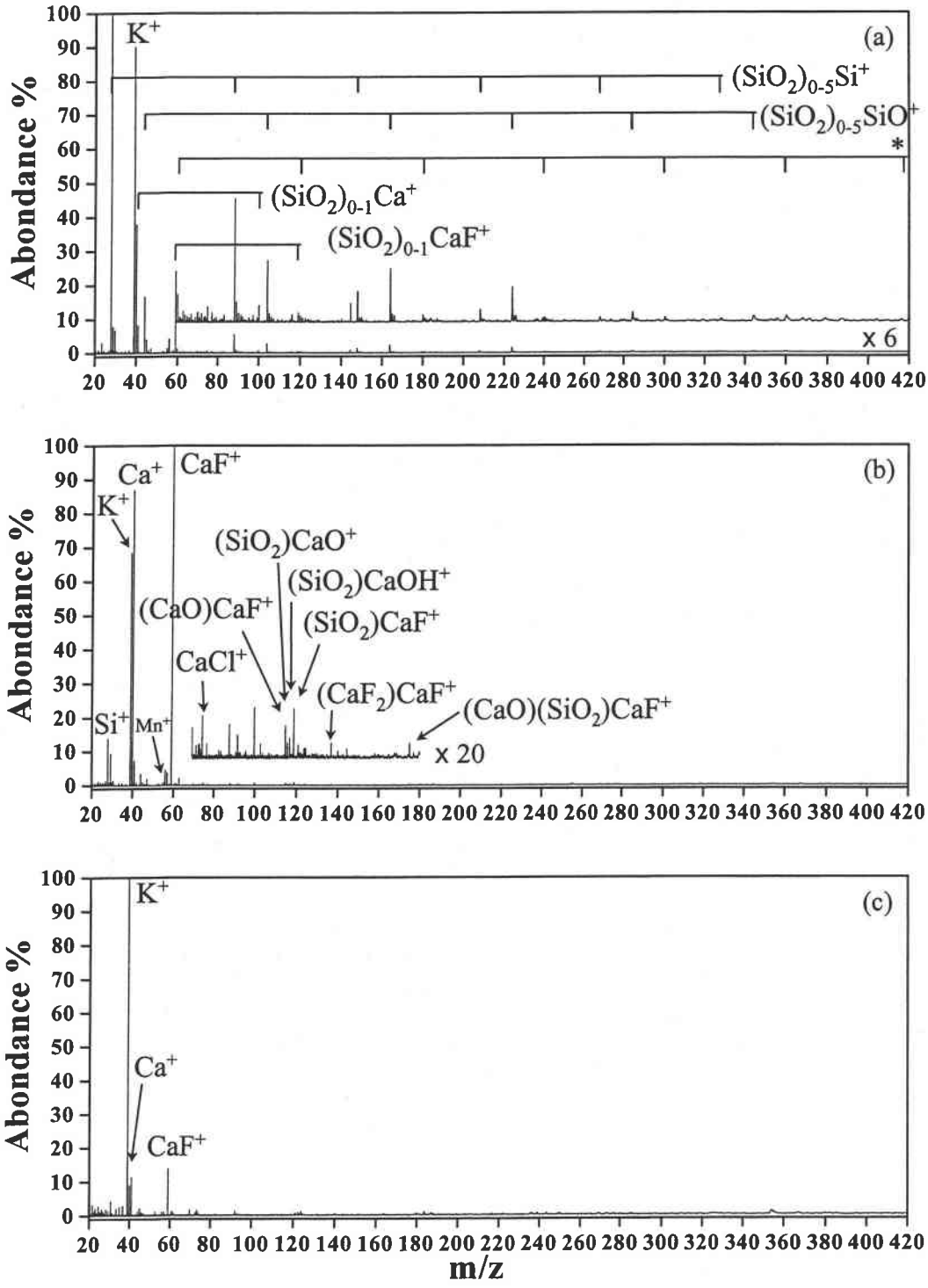


Figure 22 : Spectre de masse en mode de détection positif de la citrine synthétique hydrothermale n°1 à une longueur d'onde de 355 nm et pour des irradiances de (a) $2,5\times10^{10}$, (b) $1,7\times10^{8}$ et (c) $6,2\times10^{7}$ W.cm^{-2}.

2.) Analyse en ions négatifs

Les spectres de masse de la citrine synthétique sont obtenus à des valeurs d'irradiance élevées, comprise entre **$2{,}5\times10^{10}$** et **$6{,}2\times10^{9}$ W.cm^{-2}** (Fig. 23a et 23b, respectivement). Ce comportement a déjà été observé lors de l'analyse du cristal de roche et des améthystes.
Ces empreintes spectrales laissent apparaître les familles ioniques a_n : $(SiO_2)_nSiO_2^-$, b_n : $(SiO_2)_nO^-$et h_n : $(SiO_2)_nKO^-$. Cependant le nombre de sous unité SiO_2 varie pour chacune des familles suivant l'irradiance utilisée. D'autres ions apparaissent néanmoins de façon plus aléatoire. En effet, la détection des ions Cl^-, I^- et $(SiO_2)FeO_2^-$ (k_1) ainsi que la détection des familles ioniques $c_{4\text{-}6}$ $(SiO_2)_{4\text{-}6}OH^-$, $d_{0\text{-}2}$ $(SiO_2)_{0\text{-}2}AlO_2^-$et $(SiO_2)_{2\text{-}3}AlOH^-$ n'est pas obtenue pour l'ensemble des zones analysées. Ceci traduit une composition chimique non homogène de l'échantillon. Des ions de masse m/z 25, 48 et 49 sont également mis en évidence, mais de manière peu intense. Ces espèces sont respectivement attribuées aux ions : C_2H^-, C_4^- et C_4H^-.
L'absence de l'ion F^- sur les empreintes spectrales est cependant à relever. Etant donné que la présence de fluor a été mise en évidence en mode de détection positif au travers des espèces mixtes avec le calcium et le silicium, et que l'affinité électronique du fluor (AE = 3,05 eV) est voisine de celle du chlore (AE = 3,61 eV) et de l'iode (AE = 3,40 eV), deux espèces dont les anions sont détectés. La détection de l'ion F^- est quant à lui attendu en mode de détection négatif. L'absence de fluor résulte en réalité de la séquence d'acquisition choisie. En effet, afin d'obtenir des spectres de masse possédant une bonne résolution, la détection des espèces ioniques débute à la masse m/z 23,37.

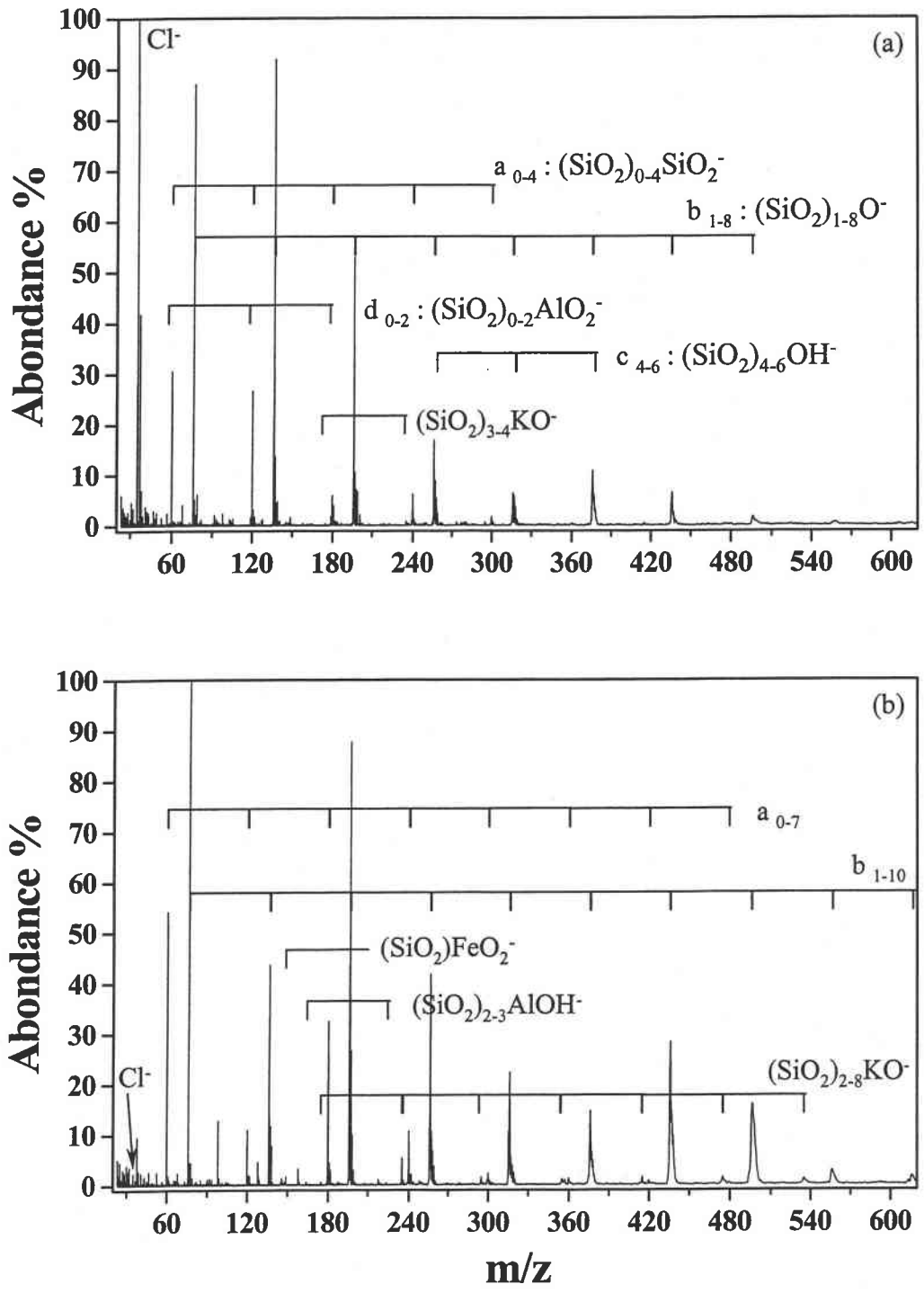


Figure 23 : Spectre de masse en mode de détection négatif de la citrine synthétique hydrothermale n°1, à une longueur d'onde de 355 nm et pour des irradiances de (a) $2,5\times10^{10}$ et (b) $6,2\times10^{9}$ W.cm^{-2}.

C.) Analyse de la citrine synthétique hydrothermale n°2

1.) Analyse en ions positifs

La figure 3 met en évidence les différents ions détectés, en mode de détection positif, pour trois valeurs d'irradiances.

A l'irradiance de **$2{,}5\times10^{10}$ W.cm^{-2}** (Fig. 24a), l'empreinte spectrale est dominée par l'ion Si^+. Les ions K^+, SiO^+, $SiOH^+$, SiC_2H^+ et Fe^+, de plus faible intensité, sont également détectés. Une diminution de l'irradiance à des valeurs de **$1{,}7\times10^{8}$** ou **$6{,}2\times10^{7}$ W.cm^{-2}** conduit à une modification de la distribution relative de ces ions. En effet, l'ion K^+ devient majoritaire (Fig. 24b et 24c). La diminution de l'irradiance à $1{,}7\times10^{8}$ W.cm^{-2}, permet de plus, la mise en évidence de nouvelles espèces ioniques telles que Al^+, Ca^+, Cr^+, Mn^+, Co^+, Al_2O^+, $AlSiO^+$, Si_2O^+, SiC_4H^+, $SiOK^+$, $(SiO_2)Si^+$ et $(SiO_2)SiOH^+$. Bien qu'absente de l'empreinte spectrale de la figure 3b, les ions Ti^+, $(SiO_2)_{0\text{-}2}Si^+$, $(SiO_2)_{0\text{-}2}SiO^+$ et $SiC_{2n}H^+$ (n = 1 à 3), sont également détectés pour cette même valeur d'irradiance. Remarquons cependant, qu'aucune espèce ionique contenant du fluor n'a été mise en évidence, bien que l'échantillon ait été placé dans HF comme l'échantillon synthétique n°1 où l'on détectait des espèces fluorées.

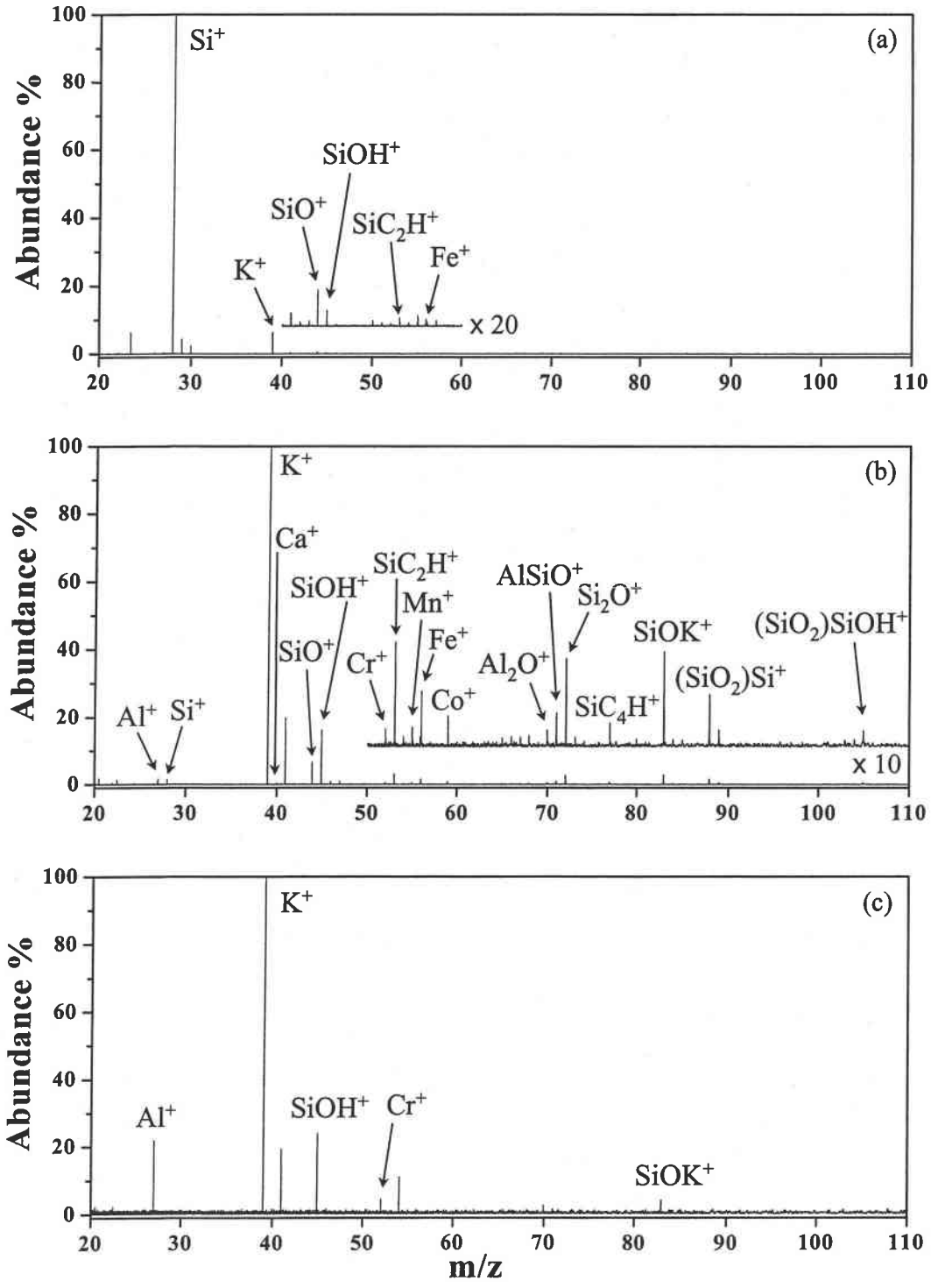


Figure 24 : Spectre de masse en mode de détection positif de la citrine synthétique hydrothermale n°2 à une longueur d'onde de 355 nm et pour des irradiances de (a) $2,5\times10^{10}$, (b) $1,7\times10^{8}$ et (c) $6,2\times10^{7}$ W.cm^{-2}.

2.) Analyse en ions négatifs

Les analyses effectuées en mode de détection négatif sont réalisées à des irradiances de **$2{,}5\times10^{10}$ W.cm^{-2}** et **$6{,}2\times10^{9}$ W.cm^{-2}**. La figure 25 reporte un spectre de masse obtenu pour une irradiance de $6{,}2\times10^{9}$ W.cm^{-2}. Les différentes espèces mises en évidence sont regroupées en familles ioniques. Les familles $a_{0\text{-}7}$: $(SiO_2)_{0\text{-}7}SiO_2^-$, $b_{1\text{-}13}$: $(SiO_2)_{1\text{-}13}O^-$, $c_{2\text{-}7}$: $(SiO_2)_{2\text{-}7}OH^-$, $d_{1\text{-}4}$: $(SiO_2)_{1\text{-}4}AlO_2^-$et $h_{2\text{-}12}$: $(SiO_2)_{2\text{-}12}KO^-$, ainsi que l'ion $(SiO_2)_2FeO_2^-$ (k_2) sont détectés. Les familles ioniques a_n, b_n et h_n sont détectées dans toutes les zones analysées, alors que la détection des familles c_n, d_n et k_n est fortement influencée par la zone d'analyse. Il en est de même de la détection des ions de très faible intensité Cl^-, C_2H^-, C_3^-, C_4^-, C_4H^-, C_6^-,C_6H^- et I^-. Le pic de masse localisé à la masse m/z 164 est pour cet échantillon, attribué après calibration du spectre, à l'ion $(SiO_2)_2SiO^-$ plutôt qu'à l'ion $(SiO_2)_2AlOH^-$.

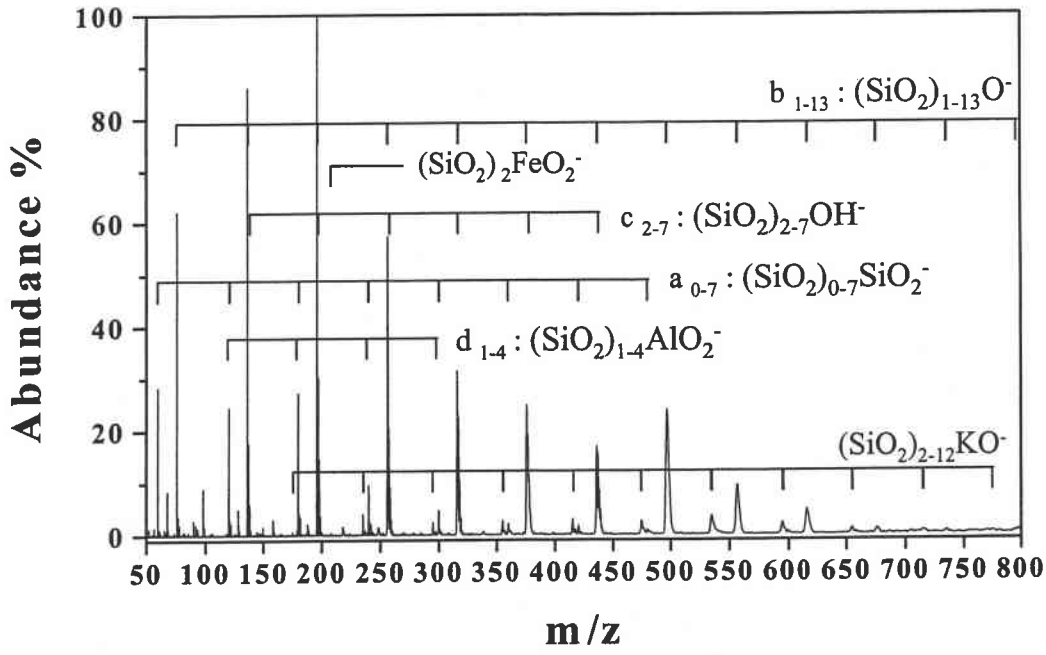


Figure 25 : Spectre de masse en mode de détection négatif de la citrine synthétique hydrothermale n°2 à une longueur d'onde de 355 nm et pour une irradiance $6{,}2\times10^{9}$ W.cm^{-2}.

D.) Analyse de la citrine de Bahia (Brésil)

1.) Analyse en ions positifs

Les analyses effectuées en mode de détection positif mettent en évidence de nombreux ions. Cependant, seul l'ion Si^+ possède une intensité élevée.

A forte irradiance (**$2{,}5\times10^{10}$W.cm^{-2}**, Fig. 26a) la majorité des ions détectés peuvent être regroupés en familles ioniques. Outre les deux familles $(SiO_2)_{0\text{-}5}Si^+$ et $(SiO_2)_{0\text{-}6}SiO^+$, on observe également (la famille annotée *) à m/z 60, 120, 180, 240, 300, 360, 420 et 480, les mêmes espèces que celles observées dans le cadre de l'analyse de la citrine hydrothermale 1, ainsi que lors de l'analyse d'améthystes naturelles et synthétiques. Dans ce cas également, aucune attribution définitive pour ces ions n'a pu être proposée. A une irradiance de $2{,}5\times10^{10}$W.cm^{-2}, les ions K^+, Ca^+, $SiOH^+$, SiF^+, Ti^+, SiC_2^+, SiC_2H^+ et Si_2O^+ sont également détectés.

Si l'irradiance est abaissée jusqu'à **$1{,}7\times10^{8}$W.cm^{-2}** (Fig. 26b), le profil de distribution de l'intensité des ions n'est pas modifié. L'ion Si^+ reste majoritaire. La diminution de l'irradiance permet tout de même de mettre les ions Al^+, Fe^+, CaO^+, CaF^+ et TiO^+, en évidence. La diminution de l'irradiance conduit cependant, pour des irradiances inférieures à $6{,}2\times10^{9}$W.cm^{-2}, à la disparition de la famille annotée * et à la diminution du nombre de motif SiO_2 impliqués dans les familles $(SiO_2)_nSi^+$ et $(SiO_2)_nSiO^+$.

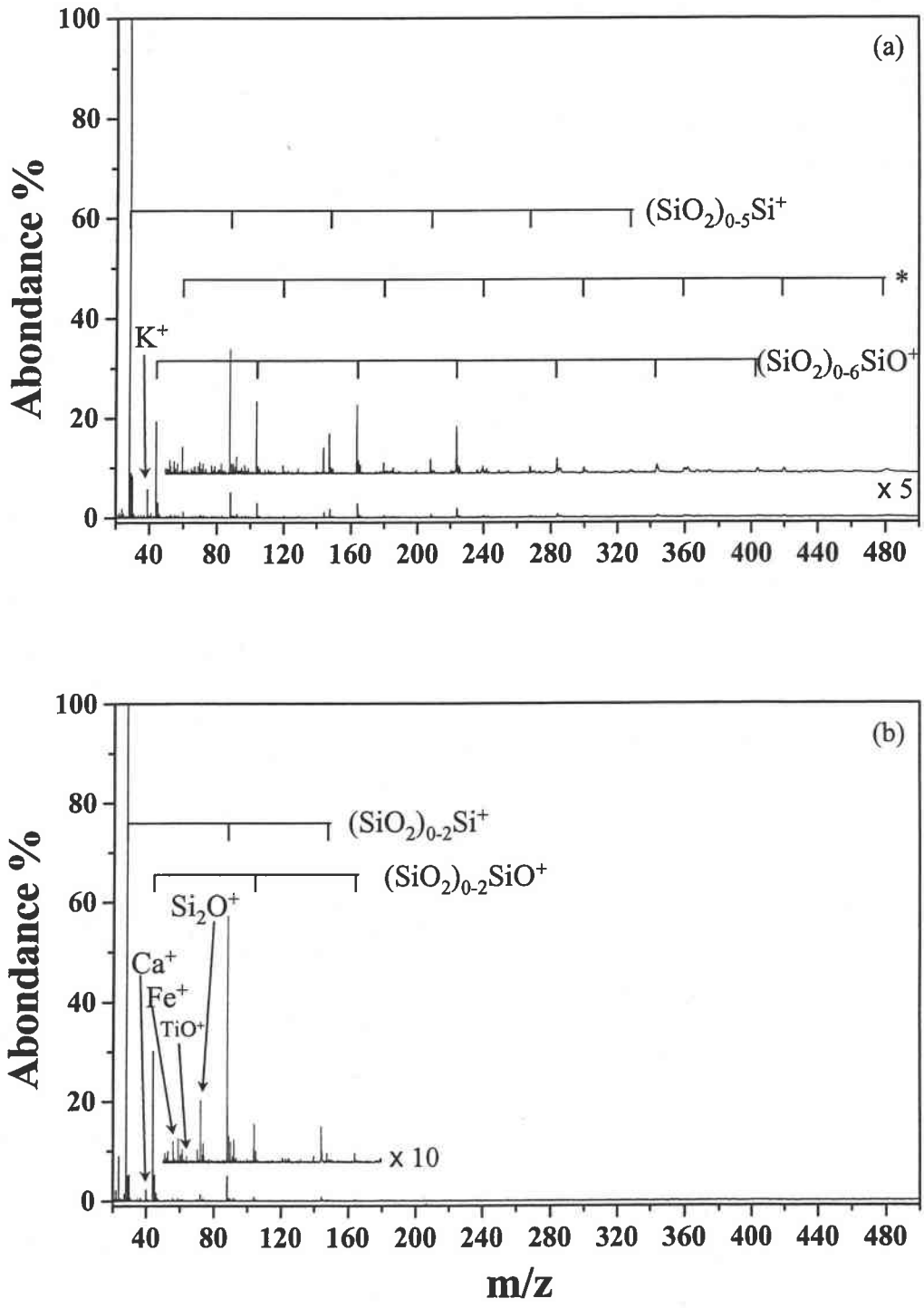


Figure 26 : Spectre de masse en mode de détection positif de la citrine naturelle de Bahia à une longueur d'onde de 355 nm et pour des irradiances de (a) $2,5\times10^{10}$ et (b) $1,7\times10^{8}$ $W.cm^{-2}$.

2.) Analyse en ions négatifs

A fortes irradiances (**Ir = 6,2×10^9 W.cm^{-2}**, Fig. 27) les familles a_{0-7} : $(SiO_2)_{0-7}SiO_2^-$, b_{1-11} : $(SiO_2)_{1-11}O^-$ et d_{1-3} : $(SiO_2)_{1-3}AlO_2^-$ sont détectées. La famille $(SiO_2)_{1-3}AlOH^-$ est également mise en évidence. Les ions Cl^-, C_2H^-, C_4^- et C_4H^-, de très faible intensité, sont aussi détectés. Par contre, la famille c_n n'a jamais été détectée.

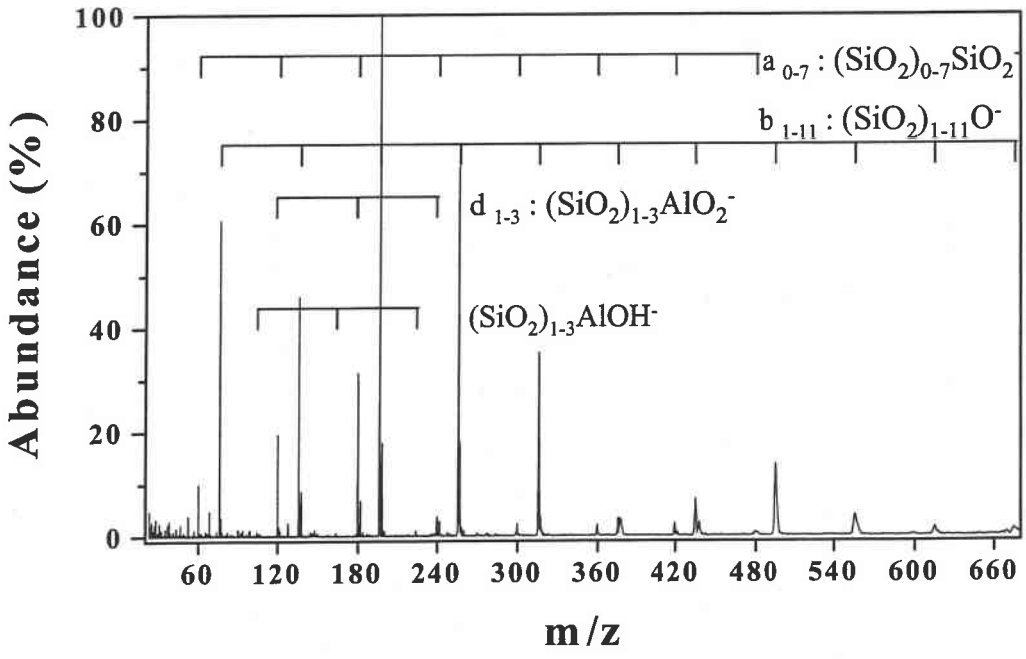


Figure 27 : Spectre de masse en mode de détection négatif de la citrine naturelle de Bahia à une longueur d'onde de 355 nm et pour une irradiance 6,2×10^9 W.cm^{-2}.

E.) Analyse de la citrine naturelle traitée

Il s'agit d'une citrine qui a été obtenue par un traitement thermique d'une améthyste naturelle. L'améthyste a été chauffée jusqu'à obtenir le changement de couleur. Ce traitement est généralement appliqué aux améthystes trop claires **[Epstein, 1988]** pour les changer en citrine. Les cristaux d'améthystes sont chauffés à des températures comprises entre 235 et 555 °C pendant une durée variant entre 45 minutes et 2 heures. La nouvelle couleur obtenue est généralement plus attrayante. Le traitement thermique appliqué agit sur les centres colorés de l'améthyste et les transforme **[Neumann, 1984]**.

1.) Analyse en ions positifs

Les analyses effectuées à forte irradiance (**$2{,}5\times10^{10}$ W.cm^{-2}**, Fig. 28a) conduisent à l'obtention de spectres de masse pour lesquels l'ion majoritaire est Si^+. Les ions élémentaires Na^+, Al^+ et K^+, ainsi que les familles ioniques $(SiO_2)_{0\text{-}3}Si^+$ et $(SiO_2)_{0\text{-}3}SiO^+$ sont également détectés. Cependant l'intensité de ces ions est très faible par rapport à l'ion Si^+.

La diminution de l'irradiance à la valeur de **$1{,}7\times10^{8}$ W.cm^{-2}** (Fig. 28b) conduit à l'apparition de nouvelles espèces ioniques, mais ne modifie pas la distribution relative de l'intensité des ions majoritaires. En effet, l'ion Si^+ reste toujours majoritaire. De plus, la présence des ions Ca^+, $SiOH^+$, Ti^+, Cr^+, SiC_2H^+, Fe^+, Ni^+, Co^+, TiO^+ et Si_2O^+ est observée. Cette diminution de l'irradiance ne permet cependant plus de détecter d'ions au-delà du rapport m/z 88 ($(SiO_2)Si^+$).

Si l'irradiance est abaissée à **$6{,}2\times10^{7}$ W.cm^{-2}** (Fig. 28c), le profil de distribution des espèces est modifié. En effet, l'ion majoritaire devient alors l'ion $SiOH^+$. En fonction de la zone analysée, les ions CaF^+ et $SiC_{2n}H^+$ (n = 1 à 3) sont détectés.

Cependant suivant la zone d'analyse, l'empreinte spectrale peut subir des modifications importantes. Les empreintes spectrales des figures 28, 29 et 30 ont été obtenues dans différentes zones d'analyse de la citrine. La détection des ions élémentaires ainsi que la distribution en intensité des ions majoritaires peuvent être modifiée de façon importante. Les spectres de masse présentés sur les figures 29 et 30 sont obtenus à l'irradiance de $1{,}7\times10^{8}$W.cm^{-2}. La figure 29 met en évidence les ions Al^+, K^+ et Ca^+ en forte abondance. De plus elle permet de détecter les ions $SiOK^+$, Zr^+, ZrO^+ et K_2Cl^+. Notons que l'ion K_2Cl^+ a également été détecté dans le cas de l'améthyste synthétique n°2.

La figure 30 présente également une distribution relative atypique des espèces. En effet, l'ion majoritaire dans ce cas est l'ion Al^+. De plus les ions Ta^+ et Au^+ sont détectés. Cet échantillon laisse donc apparaître des zones chimiquement non homogènes. Ceci traduit vraisemblablement de forte modification dans la composition chimique du fluide nourricier.

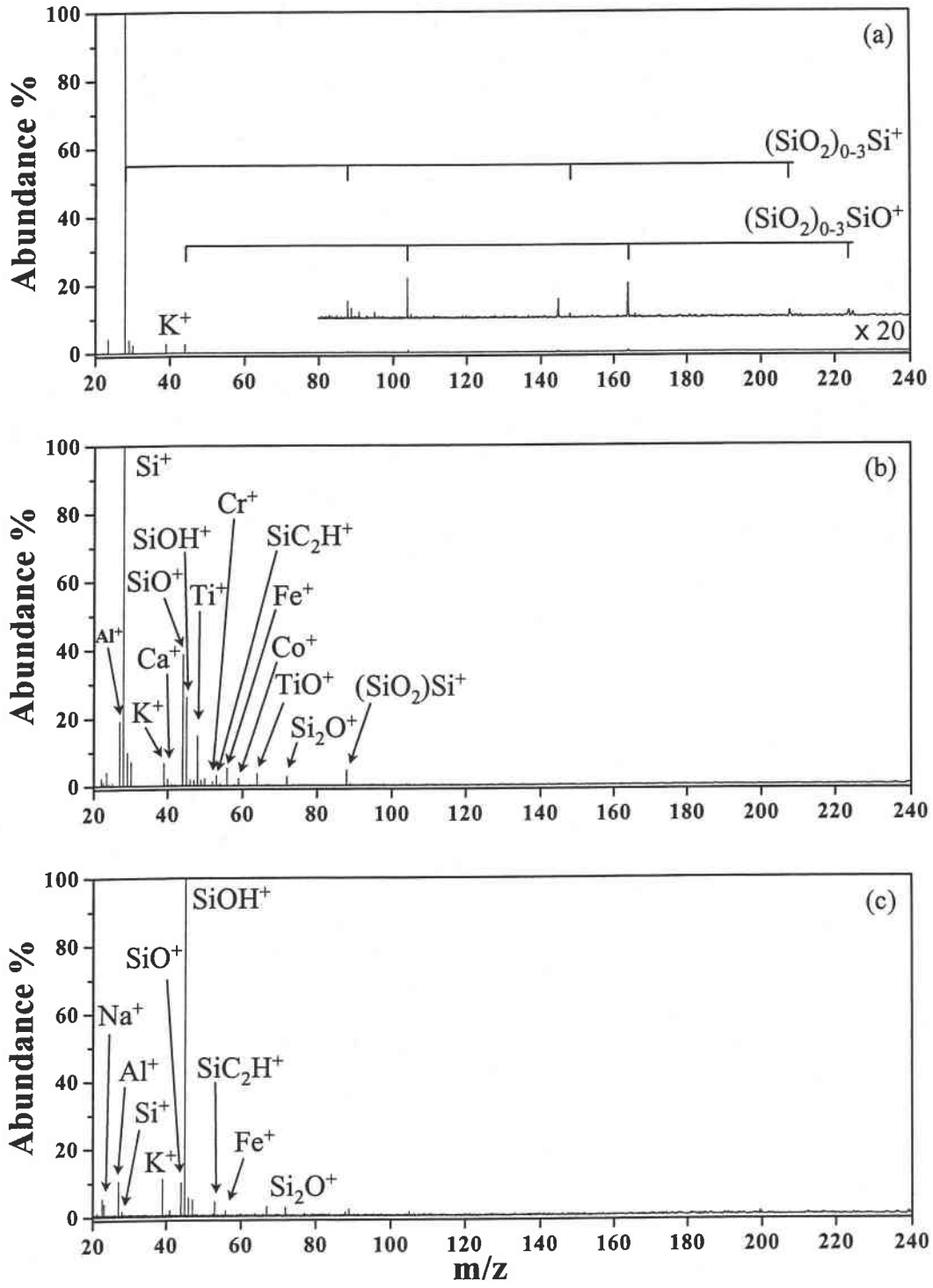


Figure 28 : Spectre de masse en mode de détection positif de la citrine naturelle traitée à une longueur d'onde de 355 nm et pour des irradiances de (a) $2,5\times10^{10}$, (b) $1,7\times10^{8}$ et (c) $6,2\times10^{7}$ W.cm^{-2}.

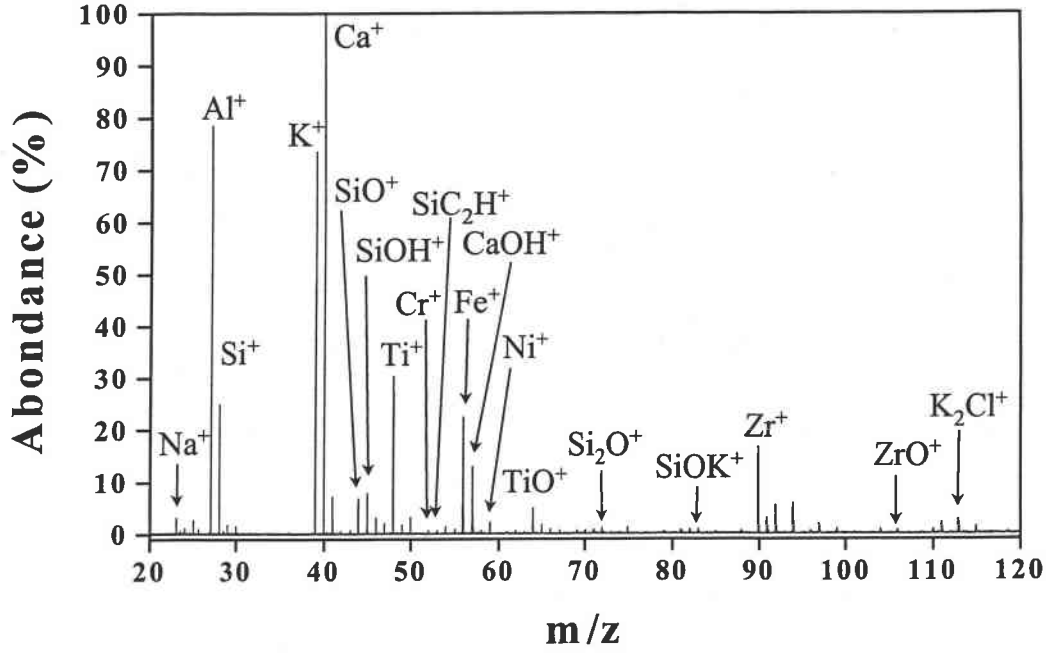


Figure 29 : Spectre de masse en mode de détection positif de la citrine naturelle traitée à une longueur d'onde de 355 nm et pour une irradiance de $1,7\times10^{8}$ W.cm^{-2}.

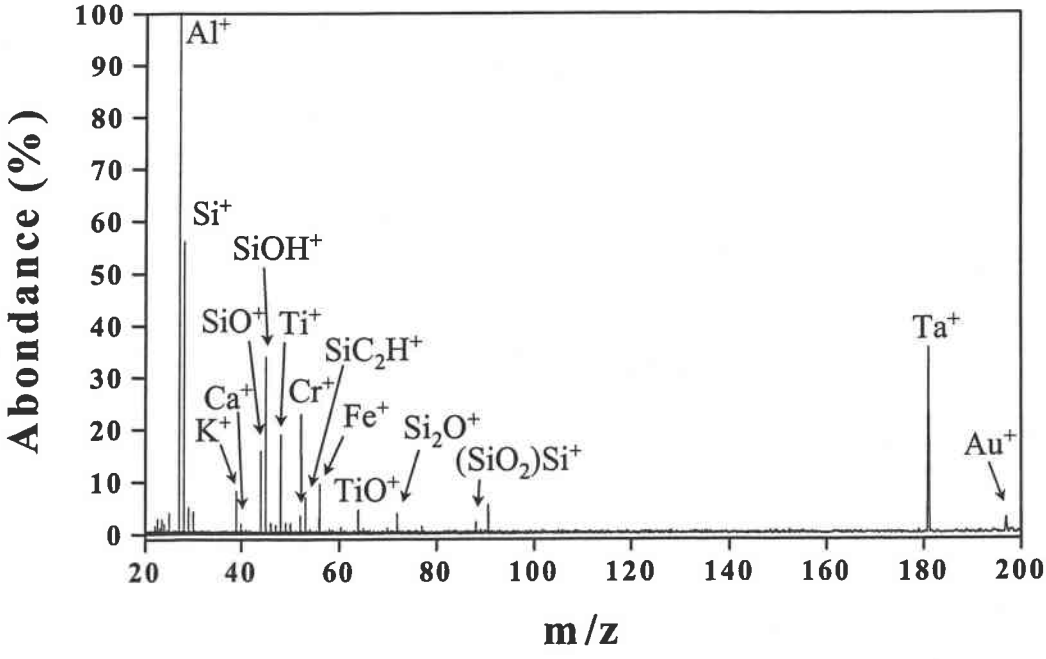


Figure 30: Spectre de masse en mode de détection positif de la citrine naturelle traitée à une longueur d'onde de 355 nm et pour une irradiance de $1,7\times10^{8}$ W.cm^{-2}. (Autre zone d'analyse de la citrine)

2.) Analyse en ions négatifs

La figure 31 présente l'empreinte spectrale négative de la citrine naturelle traitée. Ce spectre de masse, réalisé à l'irradiance **$2{,}5\times10^{10}$W.cm^{-2}**, comporte peu d'ions. Les espèces C_2^-, C_2H^-, C_3^-, C_4^-, C_4H^-, C_6^-, C_6H^-, C_7^-, C_8^-, I^-, Cl^-, $a_{0\text{-}6}$: $(SiO_2)_{0\text{-}6}SiO_2^-$ et $b_{1\text{-}9}$: $(SiO_2)_{1\text{-}9}O^-$ sont détectées. Il est cependant impossible d'attribuer les ions aux masses m/z 164 et 224, car il n'est pas possible de différencier les familles $(SiO_2)_{2\text{-}3}AlOH^-$ et $(SiO_2)_{2\text{-}3}SiO^-$.

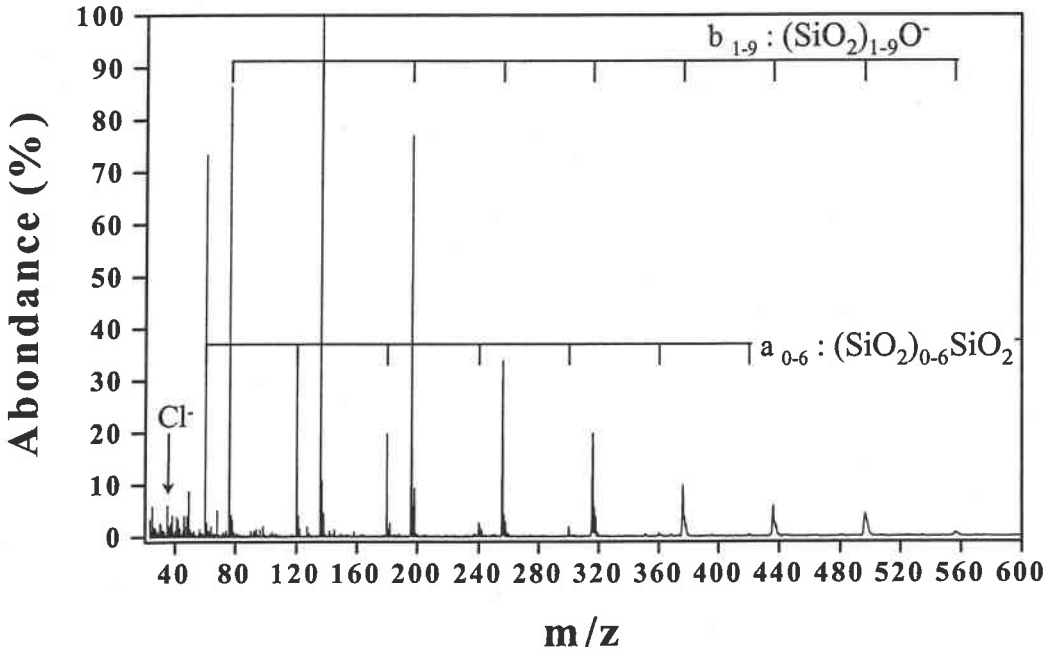


Figure 31: Spectre de masse en mode de détection négatif de la citrine naturelle traitée à une longueur d'onde de 355 nm et pour une irradiance $2{,}5\times10^{10}$ W.cm^{-2}.

F.) Critères de caractérisation

Bien que la majorité des ions détectés soient communs aux échantillons naturels et synthétiques, de légères modifications dans les empreintes spectrales peuvent être utilisées comme critère de différenciation.

1.) Analyse en ions positifs

La différenciation entre citrines naturelles et synthétiques, en mode de détection positif, peut être effectuée de deux façons D'une part, grâce à l'observation de l'évolution de l'abondance des ions Si^+ et K^+ en fonction de l'irradiance, et d'autre part, grâce à la détection d'ions élémentaires caractéristiques. Le tableau 3 met en évidence les différentes espèces ioniques positives détectées lors de l'analyse des citrines naturelles et synthétiques.

Pour des irradiances de $2,5\times10^{10}$ et $1,7\times10^{8}$ $W.cm^{-2}$, le profil de l'empreinte spectrale des échantillons naturels n'est pas modifié. En effet, seul l'ion Si^+ présente une forte abondance. Cependant l'évolution de la distribution relative des espèces, dans le cas des échantillons synthétiques, est différente. En effet, pour une valeur d'irradiance de $2,5\times10^{10}$ $W.cm^{-2}$, l'ion Si^+ possède une abondance importante. Par contre une diminution d'irradiance à $1,7\times10^{8}$ $W.cm^{-2}$, conduit à la baisse importante de l'abondance de cet ion au profit, pour ces échantillons, de l'ion K^+. **Cette modification de comportement peut vraisemblablement être mise en relation avec une concentration plus importante en potassium [Balitsky, 1999] dans la citrine synthétique. Cet apport de potassium doit être corrélé avec le minéraliseur K_2CO_3 utilisé pour la croissance des gemmes synthétiques.** La seconde possibilité de différenciation entre citrines naturelles et synthétiques repose sur la mise en évidence d'ions élémentaires caractéristiques des différents échantillons. Les analyses effectuées sur les citrines synthétiques montrent que l'ion Mn^+ est caractéristique de ces échantillons. La présence de manganèse dans les gemmes synthétiques peut également être reliée au procédé de croissance. En effet, le nitrate de manganèse $Mn(NO_3)_2$ est ajouté au milieu de croissance. La présence de l'ion Zn^+, de façon caractéristique, est également à souligner dans le cas de l'échantillon «citrine synthétique n°1». D'après Balitsky **[Balitsky, 1999]**, la détection de zinc peut être reliée à la composition de l'autoclave. En effet, la nature corrosive des fluides hydrothermaux utilisés pour dissoudre les nutriments dans l'autoclave, conduisent également à la dissolution superficielle de ses parois internes. Une partie des éléments dissous peuvent alors se retrouver dans la structure des cristaux en formation. Concernant les analyses effectuées avec les échantillons naturels, des éléments caractéristiques ont été mis en évidence dans une zone non homogène de l'échantillon. En effet, à cet endroit, la détection des éléments chimiques zirconium (Zr^+ et ZrO^+), tantale (Ta^+) et or (Au^+) s'avère être caractéristique de l'échantillon «citrine naturelle traitée». Cette variation d'homogénéité révèle une variation de la composition des fluides naturels de croissance de la gemme.

Echantillon	Irradiance ($W.cm^{-2}$)	
	$2,5\times10^{10}$	$1,7\times10^{8}$
Citrine synthétique n°1	Al^+,**Si^+**, **K^+**, Ca^+, Mn^+, Fe^+, Ni^+, Zn^+, $SiOH^+$, SiF^+, SiC_2H^+, CaF^+, Si_2O^+, $CaCl^+$ $(SiO_2)_{0-5}Si^+$ et $(SiO_2)_{0-5}SiO^+$ famille *, $(SiO_2)_{0-1}Ca^+$, $(SiO_2)_{0-1}CaO^+$, $(SiO_2)_{0-1}CaF^+$.	Na^+, Si^+, **K^+**, **Ca^+**, Mn^+, Fe^+, **CaF^+**, $SiOK^+$, $(CaO)_{0-1}SiF^+$, $(SiO_2)_{0-1}CaOH^+$, $(CaF_2)_{0-1}CaF^+$, $(SiO_2)(CaO)CaF^+$.
Citrine synthétique n°2	**Si^+**, K^+, Fe^+, SiO^+, $SiOH^+$, SiC_2H^+.	Al^+, Si^+, **K^+**, Ca^+, Ti^+, Cr^+, Mn^+, Co^+, Al_2O^+, $AlSiO^+$, Si_2O^+, $SiOK^+$, $(SiO_2)Si^+$, $(SiO_2)_{0-2}Si^+$, $(SiO_2)_{0-2}SiO^+$, $(SiO_2)SiOH^+$, $SiC_{2(1-3)}H^+$.
Citrine naturelle de Bahia	**Si^+**, K^+, Ca^+, Ti^+, $(SiO_2)_{0-5}Si^+$, $(SiO_2)_{0-6}SiO^+$, famille *, $SiOH^+$, SiF^+, SiC_2^+, SiC_2H^+, Si_2O^+.	Al^+, **Si^+**, K^+, Ca^+, Fe^+, CaO^+, CaF^+, TiO^+, $(SiO_2)_{0-2}Si^+$, $(SiO_2)_{0-2}SiO^+$.
Citrine naturelle traitée	Na^+, Al^+, **Si^+**, K^+, $(SiO_2)_{0-3}Si^+$, $(SiO_2)_{0-3}SiO^+$.	Na^+, Al^+, **Si^+**, K^+, Ca^+, Ti^+, Cr^+, Fe^+, Ni^+, Co^+, Zr^+, ZrO^+, Ta^+, Au^+, SiO^+, $SiOH^+$, $SiOK^+$, SiC_2H^+, TiO^+, Si_2O^+, K_2Cl^+, $CaOH^+$.

En gras : ions majoritaires

Tableau 3 : Mise en évidence des espèces ioniques positives détectées lors de l'analyse des différents échantillons, à la longueur d'onde de 355 nm et pour différentes irradiances.

2.) Analyse en ions négatifs

En mode de détection négatif, la différenciation entre gemmes naturelles et synthétiques est réalisée par l'intermédiaire de la détection de familles ioniques caractéristiques. Pour chaque valeur d'irradiance et pour chaque zone analysée, la famille ionique h_n : $(SiO_2)_nKO^-$, est détectée de façon spécifique sur les empreintes spectrales des citrines synthétiques. La détection de la famille ionique h_n doit vraisemblablement être liée à la concentration plus élevée de potassium dans les échantillons synthétiques. La détection moins systématique, mais tout de même exclusive aux échantillons synthétiques, des ions $(SiO_2)_{2-3}FeO_2^-$ (k_{2-3}) peut refléter la concentration plus élevée en fer, utilisé en tant que chromophore, dans les échantillons synthétiques par rapport aux échantillons naturels.
La détection de la famille ionique $(SiO_2)_nOH^-$ (c_n) est également caractéristique des citrines synthétiques. Cependant, comme dans le cas précédent sa détection ne s'opère pas de façon systématique. La détermination de l'origine de cette famille ionique est cependant plus difficile à réaliser, car les échantillons naturels et synthétiques croient dans un milieu aqueux. Chaque type de cristal est donc susceptible d'incorporer la même quantité d'atome d'hydrogène. Il semble cependant que certaines zones de croissances des citrines synthétiques soient plus riches en hydrogène que les citrines naturelles.

G.) Conclusion

Certaines observations sont à relever. Celles-ci concernent la détection des espèces ioniques carbonées et fluorées. On constate qu'indépendamment de l'origine naturelle ou synthétique des échantillons, ces espèces peuvent être détectées sur les empreintes spectrales.

On peut noter la présence d'ions de type $SiC_{2(1-3)}H_{(0-1)}^+$ et $C_{(2-8)}H_{0-1}^-$, en proportion variable dans les échantillons. De plus, les empreintes spectrales de l'améthyste naturelle n°1 montrent également les ions carbonés BaC_2H^+ et $BaC_2H_2^+$. Etant donnée que la pression résiduelle à l'intérieur du spectromètre est inférieure à 7×10^{-6} Pa, il est peu vraisemblable que le carbone impliqué dans ces ions provient du carbone contenu dans des molécules gazeuses présentes au sein du spectromètre. En effet, des recombinaisons dans le nuage gazeux produit lors de l'interaction laser–matière, entre des espèces de la silice et ces molécules, sont peu probables.

D'autre part, si ces processus avaient lieu, on détecterait de façon systématique ces espèces quelque soit la nature de l'échantillon. Or, nous avons vu dans le chapitre précédent, que les analyses de l'opale Gilson ne conduisent pas à la détection de ces espèces. Le carbone mis en évidence dans ces ions est par conséquent caractéristique de l'échantillon. On peut facilement imaginer l'origine de ce carbone dans les échantillons synthétiques. En effet, ces gemmes ont poussé dans des milieux hydrothermaux en présence du minéraliseur K_2CO_3. Ce minéraliseur pourrait donc être la source du carbone détecté dans les citrines. Il est cependant plus délicat de se prononcer sur l'origine du carbone dans les échantillons naturels. En effet, aucune étude effectuée sur des quartz naturels et synthétiques, n'a révélé la présence de carbone dans ces cristaux. Des travaux réalisés par spectrométrie de masse **[Zimmer 1997]**, peuvent cependant apporter des éléments de réponse quant à l'origine et à la localisation de carbone dans les quartz, par transposition des résultats obtenus dans le cas d'émeraudes naturelles. En effet, leur étude a mis en évidence la présence de carbone, principalement sous la forme de CO_2 et de CH_4 dans les canaux structuraux hexagonaux et les inclusions fluides des émeraudes naturelles. Par analogie, le carbone détecté dans les quartz pourrait être localisé dans des inclusions fluides. On ne peut cependant pas exclure la présence de carbone qui serait également emprisonné dans des inclusions cristallines microscopiques de type carbonates.

La seconde observation concerne la détection des espèces fluorées sur les empreintes spectrales des différentes variétés de quartz colorés. Ces espèces sont détectées de façon plus importante dans le cas des échantillons «citrine synthétique n°1» et «citrine naturelle de Bahia» que pour les échantillons «citrine synthétique n°2» et «citrine naturelle traitée». En effet, sur les spectres de masse de l'échantillon «citrine naturelle traitée», seul l'ion CaF^+ est détecté. Quant à l'échantillon «citrine synthétique n°2», aucune espèce fluorée, n'est mise en évidence. La détection importante d'espèces fluorées sur les spectres de masse des deux premiers échantillons est vraisemblablement à mettre en relation avec le temps de traitement dans le bain d'acide fluorhydrique. En effet, les échantillons «citrine synthétique n°1» et «citrine naturelle de Bahia» sont restés dix heures dans HF, alors que les échantillons «citrine synthétique n°2» et «citrine naturelle traitée» ne sont restés que trois heures dans HF. Ceci démontre que des anions fluorures peuvent être incorporés à la surface de la gemme au cours du décapage chimique dans HF. Le temps passé dans HF a été diminué entre chaque groupe d'échantillons afin d'optimiser le temps d'analyse. En effet, des analyses effectuées à différents temps ont montré que trois heures passées dans HF étaient suffisantes pour obtenir une élimination totale des pollutions à la surface des échantillons.

V.) Conclusion

Le cristal de roche, ainsi que l'ensemble des améthystes et citrines analysés possèdent des empreintes spectrales positives et négatives qui permettent de mettre en évidence un certain nombre d'espèces ioniques récurrentes. En mode de détection positif, les espèces Al^+, Si^+, K^+, Ca^+, Ti^+ et Fe^+ ont pu être mis en évidence pour chaque catégorie de quartz. De plus, les ions silicés $(SiO_2)_{0\text{-}4}Si^+$, $(SiO_2)_{0\text{-}4}SiO^+$, Si_2O^+ et $SiOH^+$, ainsi que les ions mixtes carbone silicium $SiC_{2(1\text{-}3)}H_{(0\text{-}1)}{}^+$ sont également systématiquement détectés. Ces espèces ioniques composent l'empreinte spectrale positive caractéristique des quartz. En mode de détection négatif, les ions a_n : $(SiO_2)_nSiO_2^-$, b_n : $(SiO_2)_nO^-$ et $C_nH_{0\text{-}1}{}^-$ constituent l'empreinte spectrale classique des différents quartz analysés.

Les analyses réalisées lors de cette étude ont permis de mettre en évidence des critères de caractérisations, entre d'une part certaines améthystes naturelles et synthétiques, et d'autre part, entre les citrines naturelles et synthétiques.

Les améthystes sont délicates à caractériser car il est apparu que les empreintes spectrales des échantillons naturels et synthétiques peuvent être semblables. Cependant, certaines améthystes naturelles analysées contiennent les éléments chrome, manganèse, nickel, cuivre, gallium et baryum, qui leur sont caractéristiques. Par contre, la localisation du lieu géographique d'extraction des échantillons apparaît plus délicate à réaliser. En effet, seule l'améthyste du Nigeria analysée possède l'ion Cu^+ qui lui est caractéristique.
De plus, l'une des deux améthystes synthétiques analysées met en évidence de façon caractéristique les ions Na_2Cl^+, $NaKCl^+$ et K_2Cl^+.

Concernant la caractérisation des citrines, naturelles et synthétiques, elle peut être effectuée en mode de détection positif par l'observation de la distribution en abondance des ions Si^+ et K^+. La présence de l'ion Mn^+ dans chacune des citrines synthétiques ainsi que la présence de l'ion Zn^+ pour l'un des deux échantillons, sont caractéristiques des citrines synthétiques analysées.
Par contre les ions Zr^+, ZrO^+, Ta^+ et Au^+ sont uniquement détectés dans le cas d'une citrine naturelle.

En mode de détection négatif, la détection de la famille h_n : $(SiO_2)_nKO^-$ est primordiale pour réaliser l'identification des citrines synthétiques. En effet, cette famille est détectée pour chacun des deux échantillons synthétiques analysés, quelque soit la zone analysée. Les familles ioniques k_n : $(SiO_2)_nFeO_2^-$ et c_n : $(SiO_2)_nOH^-$ sont également caractéristiques des citrines synthétiques. Par contre, leur détection est dépendante de la zone analysée.

Les critères de caractérisation énoncés pour les améthystes et les citrines nécessitent cependant d'être nuancés. En effet, nous n'avons pas jusqu'à présent tenu compte de la possibilité de se trouver en présence d'une citrine qui résulterait du traitement thermique d'une améthyste naturelle. Nous n'envisagerons pas le cas du traitement thermique d'une améthyste synthétique car ce traitement n'est pas appliqué à ce type de gemme.
Tout d'abord, l'ion K_2Cl^+ est détecté pour l'améthyste synthétique n°2 et la citrine naturelle traitée. Cet ion ne peut donc plus être considéré comme caractéristique de l'améthyste synthétique n°2. Il en est de même pour l'ion Mn^+. Nous avons démontré qu'il était caractéristique des citrines synthétiques. Pourtant on le détecte également pour les améthystes naturelles de Zambie et du Brésil. De plus, comme aucun profil de distribution cohérent entre améthystes naturelles et synthétiques n'a pu être mis en évidence en mode de détection positif, l'évolution observée entre les ions Si^+ et K^+, pour les citrines, en fonction de la longueur d'onde, ne doit donc plus être considérée comme un critère de caractérisation.

Ainsi, notre étude a montré que :

- La présence d'ions Cu^+, Ga^+, Ba^+, Zr^+, ZrO^+, Ta^+ ou Au^+ est caractéristique de certaines améthystes et citrines naturelles.
- La présence de l'ion Zn^+ peut être caractéristique des citrines synthétiques.
- La détection des familles c_n : $(SiO_2)_nOH^-$, h_n : $(SiO_2)_nKO^-$ et k_n : $(SiO_2)_nFeO_2^-$ est caractéristique des citrines synthétiques.
- Certaines améthystes synthétiques peuvent être caractérisées par les ions Na_2Cl^+ et $KNaCl^+$.

Nos études ont montré qu'il est possible de différencier, pour certains échantillons, l'origine naturelle ou synthétique des améthystes. De plus, la différenciation entre citrines naturelles et

synthétiques est aisément réalisable par à notre technique grâce à la détection de familles d'agrégats significatives.

En définitif, la LA-FTICR-MS est une technique de choix pour l'analyse de ce type de gemmes, car nous pouvons combiner aisément l'analyse élémentaire en mode de détection positif et l'analyse des agrégats ionisés en mode de détection négatif.

Bibliographie

Balitsky V.S., Lu T., Rossman G.R., Makhina I.B., Mar'in A.A., Shigley J.E., Elen S., Dorogovin B.A., Gems&Gemology, 2, 122-134, **1999.**

Epstein D.S., Gems&Gemology, 214-228, Winter **1988.**

Neumann E., Schmetzer H., N. Jb. Miner. Mh., 6, 272-282, **1984.**

Zimmer J.L., Giuliani G., Cheilletz A., Arboleda C., Inter. Geol. Rev., 39, 425-437, **1997.**

Chapitre 5 : Caractérisation de silicates et d'aluminosilicates : verres, zéolites et supports de catalyses.

I.) Introduction

Le dernier aspect de ce travail de thèse concerne l'étude et la caractérisation par LA-MS de silicates et d'aluminosilicates d'intérêt industriel. Il s'agit de verres, de zéolites et d'un support de catalyse.

Le but est d'évaluer les performances de la LA–FTICRMS dans l'étude de ces matériaux. Ce chapitre est divisé en trois parties.

La première partie traite de l'étude de différents verres de type silicate et borosilicate. Ces études sont réalisées à l'aide d'un laser délivrant une longueur d'onde de **221,67nm**. Cette courte longueur d'onde peut s'avérer très utile pour effectuer la caractérisation des verres, notamment au niveau de la détection d'éléments traces. Cette partie vise à effectuer d'une part la caractérisation des échantillons dans les deux modes de détection (positif et négatif), et d'autre part à établir des corrélations entre les distributions ioniques et la composition chimique des verres. Le but de l'étude concernant les verres et de mettre en évidence des critères pouvant apporter des informations semi - quantitatives sur ces échantillons.

La seconde partie est dédiée à l'étude et à la caractérisation de zéolites. Les zéolites sont des aluminosilicates dont la quantité relative d'aluminium et de silicium peut varier suivant les conditions de croissance. Le but de cette partie est d'une part de mettre en évidence des critères de différenciation entre les différentes zéolites étudiées et d'autre part de définir une méthodologie pour estimer les quantités relatives de silicium et d'aluminium dans les échantillons. Dans ce cadre, nous étudierons également un autre aluminosilicate, le kaolin. L'étude de ce composé est motivée par le fait que l'on souhaitait posséder un aluminosilicate contenant de l'aluminium et du silicium en quantité égale (Si/Al = 1).

La dernière partie est consacrée à l'étude de la mise en œuvre d'un support de catalyseur Phillips. Cette étude consiste à suivre les différentes étapes d'imprégnation et d'activation de ce composé par spectrométrie de masse couplée à l'ablation laser.

II.) Verres

A.) Introduction

Différents verres ont été analysés. Les verres nommés B, C, D, R7T7 et DWDF ont une composition chimique définie (Tab. 1 et Tab. 2). Par contre, les compositions chimiques des échantillons Corning, Vetricor et Vidro sont inconnues.

Oxydes	Verre B	Verre C	Verre D
SiO_2	63,731	37,03	57,68
Na_2O	17	1,07	1,2
CaO	8,56	5,07	14,8
K_2O	1	2,84	11,3
MgO	1,03	2,76	3,94
Al_2O_3	4,36	0,87	5,3
TiO_2	0,089	0,79	0,38
CuO	2,66	1,13	0,38
PbO	0,61	36,7	0,48
BaO	0,12	11,4	0,51
P_2O_5	0,82	0,14	3,93
B_2O_3	0,02	0,2	0,1

Tableau 1 : Composition des verres B, C et D (en pourcentages pondéraux).

Oxydes	Verre R_7T_7	Verre DWDF
SiO_2	1,250	1,500
Na_2CO_3	0,427	0,641
CaO	0,125	-
Al_2O_3	0,125	0,500
P_2O_5	-	0,125
B_2O_3	0,500	-

Tableau 2 : Composition massique des verres R7T7 et DWDF (en gramme).

D'après ces tableaux, on constate que l'échantillon R7T7 est un verre de type borosilicate, alors que les échantillons B, C, D et DWDF sont des verres de type silicate.

Nous présenterons en premier lieu les résultats concernant les verres B, C, D et DWDF. Puis l'étude du verre R7T7 sera réalisée. Finalement, nous étudierons les verres Corning, Vetricor et Vidro qui ont une composition inconnue. Les analyses des différents échantillons seront réalisées en mode de détection positif et négatif.

B.) Analyse des verres

1.) Verre B

Les empreintes spectrales positives et négatives obtenues sont reportées sur les figures 1 et 2.

Les empreintes spectrales positives sont obtenues à des irradiances comprises entre **$8{,}2\times10^{9}$** (Fig. 1) et **$5{,}7\times10^{7}$ W/cm^2**.

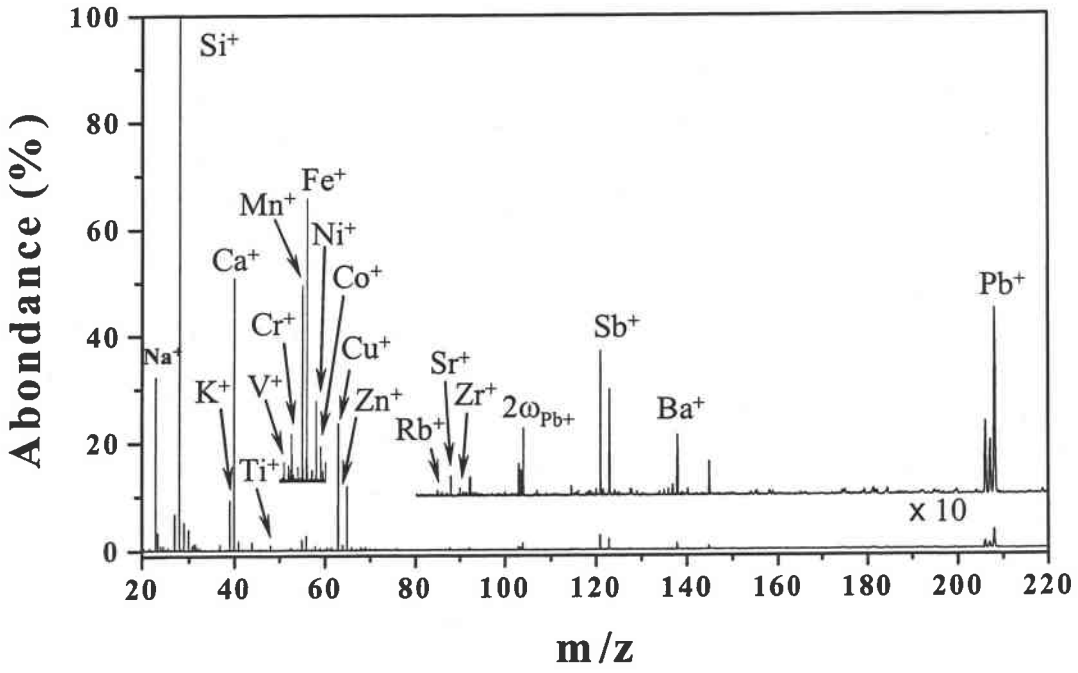


Figure 1: Spectre de masse en mode de détection positif du verre B à une longueur d'onde de 221,67 nm et pour une irradiance de $8{,}2\times10^{9}$ W/cm^2.
A m/z = 24, 27 et 31 se situe respectivement les ions Mg^+, Al^+ et P^+.

Pour ces irradiances, toutes les espèces détectées sont des cations élémentaires. La majorité d'entre eux (Na^+, Mg^+, Al^+, Si^+, P^+, K^+, Ca^+, Ti^+, Cu^+, Ba^+ et Pb^+) est relative aux oxydes qui ont été introduits pour synthétiser ce verre. Cependant, d'autres espèces élémentaires telles que le vanadium, le chrome, le manganèse, le fer, le nickel, le cobalt, le zinc, le rubidium, le

strontium, le zirconium et l'antimoine sont également détectées. L'irradiance élevée ($8,2\times10^9$ W/cm^2) qui a permis d'obtenir cette empreinte spectrale peut expliquer le fait qu'aucun agrégat ionique ne soit détecté. Il faut cependant noter que peu d'agrégats ionisés sont détectés pour de plus faibles irradiances.

Bien qu'en mode de détection positif l'on détecte peu d'agrégats ionisés, les analyses effectuées en mode de détection négatif à l'irradiance de **$8,2\times10^9$ W/cm^2** mettent en évidence de nombreuses familles ioniques (Fig. 2). Les familles ioniques négatives détectées sont : $(SiO_2)_{0\text{-}1}SiO_2^-$ ($a_{0\text{-}1}$), $(SiO_2)_{1\text{-}4}O^-$ ($b_{1\text{-}4}$), $(SiO_2)_{1\text{-}4}OH^-$ ($c_{1\text{-}4}$), $(SiO_2)_{0\text{-}3}SiO_2^-$ ($d_{0\text{-}3}$), $(SiO_2)_{2\text{-}5}KO^-$ ($h_{2\text{-}5}$), $(SiO_2)_{1\text{-}5}NaO^-$ ($j_{1\text{-}5}$) et $(SiO_2)_{1\text{-}2}FeO_2^-$ ($k_{1\text{-}2}$). Ces espèces ont également été détectées lors de l'analyse des quartz et des opales. En plus de ces familles, les ions BO_2^-,$PO_{2\text{-}3}^-$ et Cl^- sont également observés.

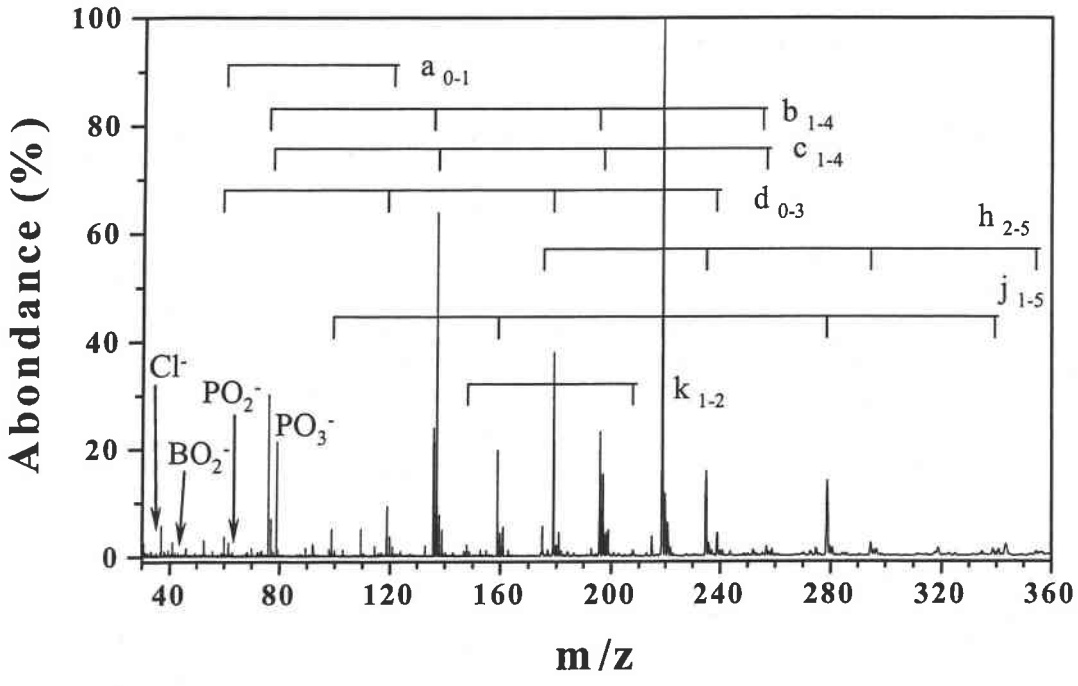


Figure 2 : Spectre de masse en mode de détection négatif du verre B à une longueur d'onde de 221,67 nm et pour une irradiance de $8,2\times10^9$ W/cm^2.

2.) Verre C

Comme dans le cas du verre B, les cations élémentaires sont spécifiquement détectés à forte irradiance **($8,2\times10^9$ W/cm^2)** pour cet échantillon. Les ions Si^+, K^+, Ca^+, Ba^+ et Pb^+ sont

détectés de façon intense. De plus, les ions Na^+, Mg^+, Al^+, Ti^+, Co^+, Cu^+, Sr^+, BaO^+, $BaOH^+$ et PbO^+ de plus faible abondance, sont également mis en évidence.

Si l'irradiance est abaissée à **$5{,}7\times10^7$ W/cm^2** (Fig. 3), on observe l'apparition des agrégats $(KCl)A^+$, $(KBO_2)A^+$, $(KPO_3)A^+$, $(K_2O)(SiO_2)Na^+$, $(PbO)H^+$ et $(PbO)K^+$ sur les empreintes spectrales (avec $A^+ = Na^+$ ou K^+).

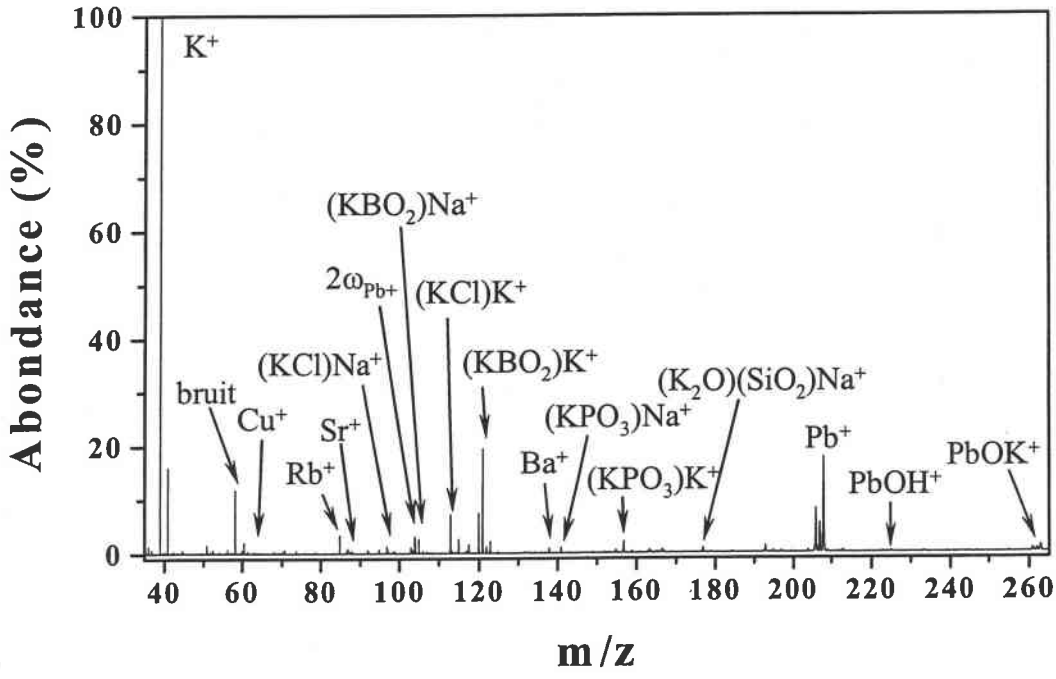


Figure 3 : Spectre de masse en mode de détection positif du verre C à une longueur d'onde de 221,67 nm et pour une irradiance de $5{,}7\times10^7$ W/cm^2.

En mode de détection négatif, les espèces $(SiO_2)_{0-1}SiO_2^-$ (a_{0-1}), $(SiO_2)_{1-5}O^-$ (b_{1-5}), $(SiO_2)_{1-5}OH^-$ (c_{1-5}) $(SiO_2)_{0-5}AlO_2^-$ (d_{0-5}), $(SiO_2)_{1-5}KO^-$ (h_{1-5}), $(SiO_2)_{1-5}NaO^-$ (j_{1-5}) et $(SiO_2)_{1-2}FeO^-$ (k_{1-2}) sont détectés à l'irradiance de **$5{,}1\times10^8$ W/cm^2** (Fig. 4). Ces espèces ont également été détectées sur l'empreinte spectrale du verre B. De plus, les espèces Cl^-, PO_{2-3}^- et $(SiO_2)BO_2^-$, ainsi que la famille ionique de faible abondance $(SiO_2)_{1-3}LiO^-$ sont également mise en évidence à cette irradiance. De fortes similitudes sont observées entre les empreintes spectrales des verres B et C.

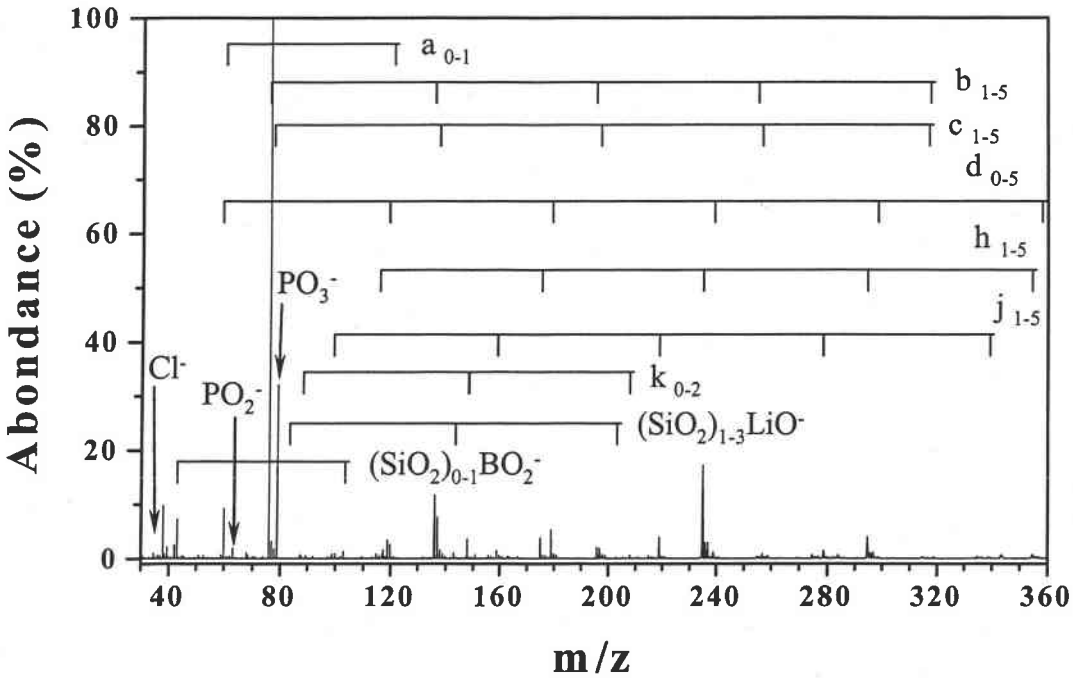


Figure 4 : Spectre de masse en mode de détection négatif du verre C à une longueur d'onde de 221,67 nm et pour une irradiance de $5,1\times10^8$ W/cm^2.

3.) Verre D

Les phénomènes ayant lieu lors de l'interaction laser avec le verre D sont très similaires à ceux observés lors de l'analyse des verres B et C. En effet, une quantité importante de cations élémentaires (Na^+, Mg^+, Al^+, Si^+, P^+, K^+, Ca^+, Ti^+, Mn^+, Fe^+, Cu^+, Rb^+, Sr^+, Ba^+ et Pb^+) est produite pour des irradiances élevées comprises entre **$8,2\times10^9$** et **2×10^9 W/cm^2**.

Cependant, la diminution de l'irradiance à une valeur de **$5,1\times10^8$ W/cm^2** permet de mettre les agrégats ioniques $(KCl)K^+$, $(KBO_2)K^+$, $(KPO_2)K^+$ et $(KPO_3)K^+$ en évidence (Fig. 5).

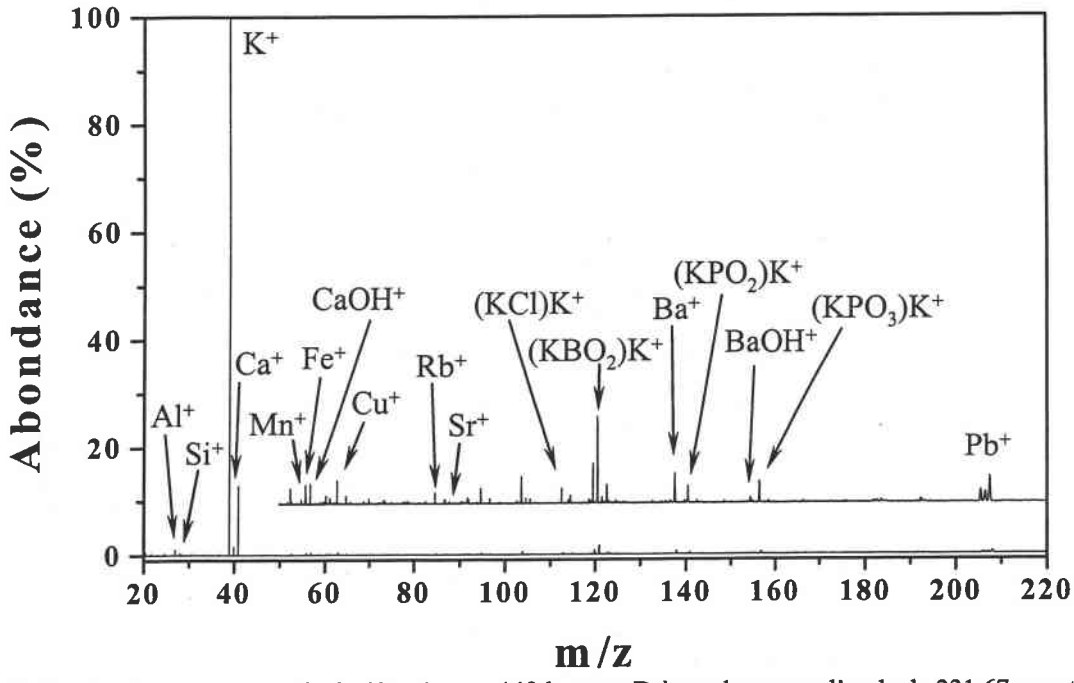


Figure 5 : Spectre de masse en mode de détection positif du verre D à une longueur d'onde de 221,67 nm et pour une irradiance de $5{,}1\times10^{8}$ W/cm^2.

En mode de détection négatif, les empreintes spectrales sont dominées par l'abondance de l'ion PO_3^-. La figure 6 met en évidence l'ensemble des espèces ioniques obtenues à l'irradiance de **$8{,}2\times10^{9}$ W/cm^2**.

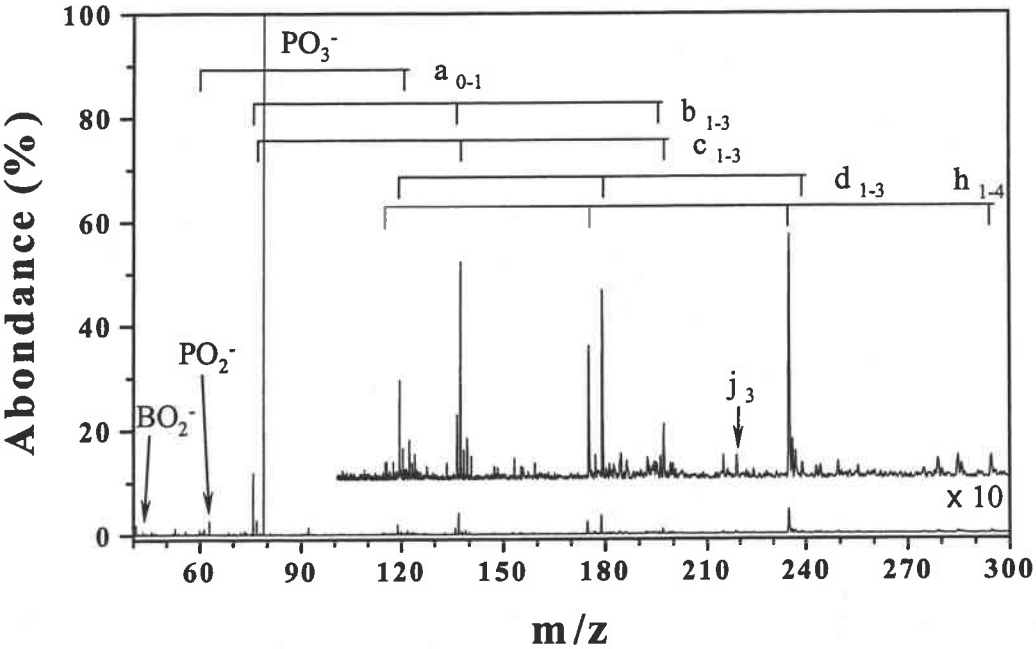


Figure 6 : Spectre de masse en mode de détection négatif du verre D à une longueur d'onde de 221,67 nm et pour une irradiance de $8{,}2\times10^{9}$ W/cm^2.

4.) Verre DWDF

A forte irradiance (**$8{,}2\times10^{9}$ W/cm^2**, Fig. 7), l'ablation laser de ce verre conduit à la détection des ions Na^+, Al^+ et Si^+. De plus, les espèces P^+, K^+, Ca^+, Fe^+, Cu^+ et In^+ de plus faible intensité sont également mise en évidence. Cependant, aucune espèce n'est détectée si l'irradiance est inférieure à **$4{,}7\times10^{7}$ W/cm^2**.

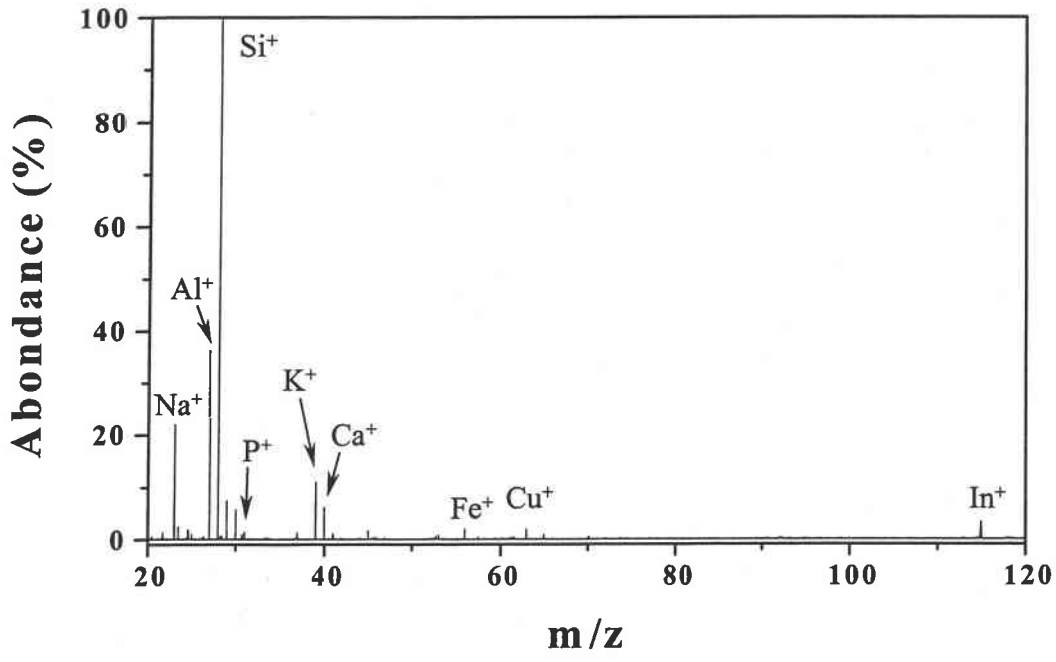


Figure 7 : Spectre de masse en mode de détection positif du verre DWDF à une longueur d'onde de 221,67 nm et pour une irradiance de $8{,}2\times10^{9}$ W/cm^2.

En mode de détection négatif peu d'espèces sont détectées (Fig. 8). Les espèces qui sont mise en évidences résultent de l'association d'atomes de sodium, de silicium, d'aluminium et d'oxygène. Les espèces PO_2^- and PO_3^- sont également détectées.

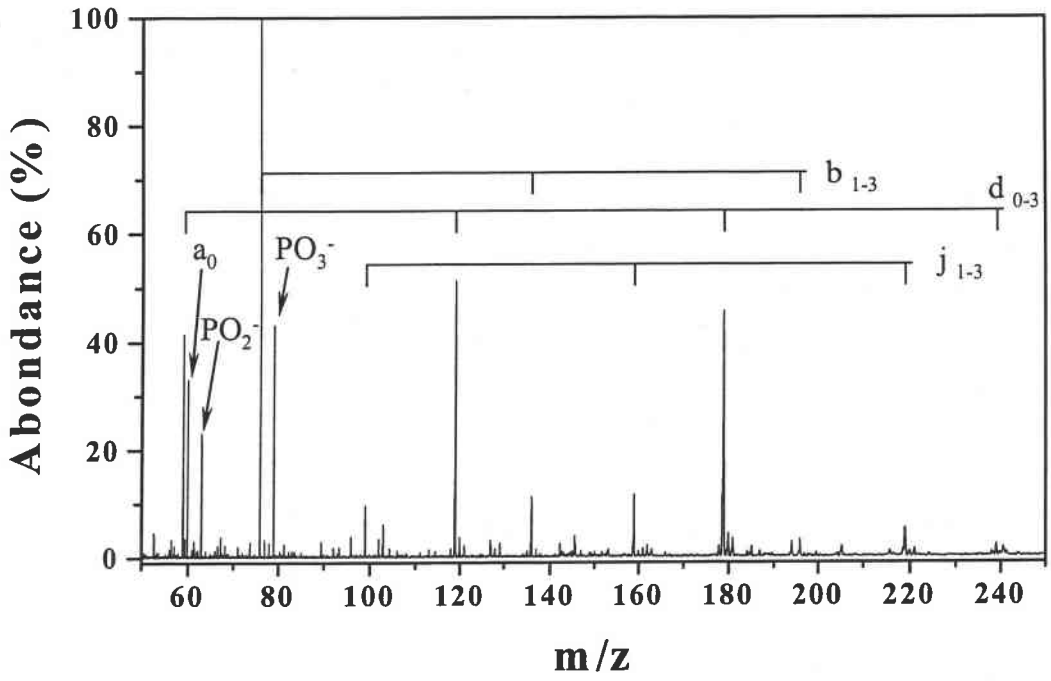


Figure 8 : Spectre de masse en mode de détection négatif du verre DWDF à une longueur d'onde de 221,67 nm et pour une irradiance de $8,2\times10^9$ W/cm^2.

5.) Verre R7T7 (borosilicate)

Des quantités importantes de sodium, de silicium, de potassium, de calcium, de cuivre et d'indium sont mises en évidence sur les empreintes spectrale positives. Les espèces ioniques élémentaires de l'aluminium, du titane, du fer, du zinc, du tungstène, du plomb de l'uranium et du thorium sont également détectées, mais en moindre abondance.

Pour une irradiance de **2×10^9 W/cm^2** (Fig. 9) l'ion majoritaire est Na^+. Des ions résultant de combinaison entre des atomes appartenant au groupe des alcalins, des atomes de bore et des atomes d'oxygène sont également produits. Cependant, ces espèces ($(NaBO_2)A^+$, avec A = Na ou K, et $(NaBO_2)_2Na^+$) sont plus intensément détectées lorsque l'irradiance diminue. En effet, aux irradiances inférieures à **$1,3\times10^8$ W/cm^2** ces espèces dominent l'empreinte spectrale.

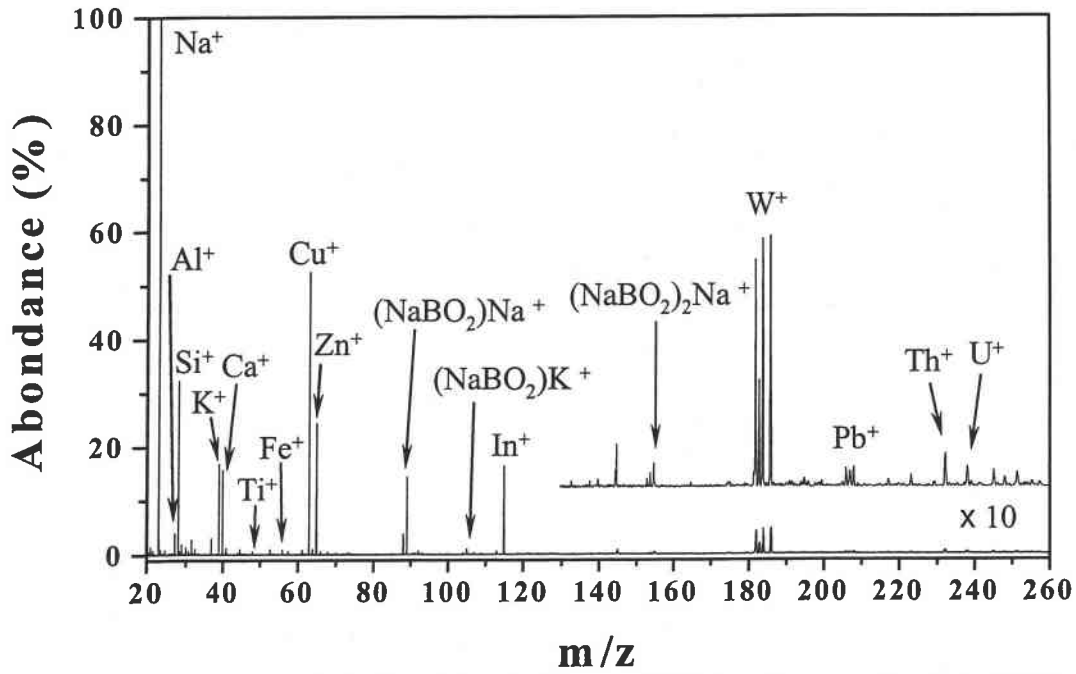


Figure 9 : Spectre de masse en mode de détection positif du verre R7T7 à une longueur d'onde de 221,67 nm et pour une irradiance de 2×10^9 W/cm^2.

En mode de détection négatif (Fig. 10), les spectres de masse obtenus sont complètement différents de ceux observés pour les échantillons précédents. En effet, les espèces SiO_2^- (a_0), $(SiO_2)_{1-2}O^-$ (b_{1-2}) et $(SiO_2)_2OH^-$ (c_2) sont faiblement détectées.

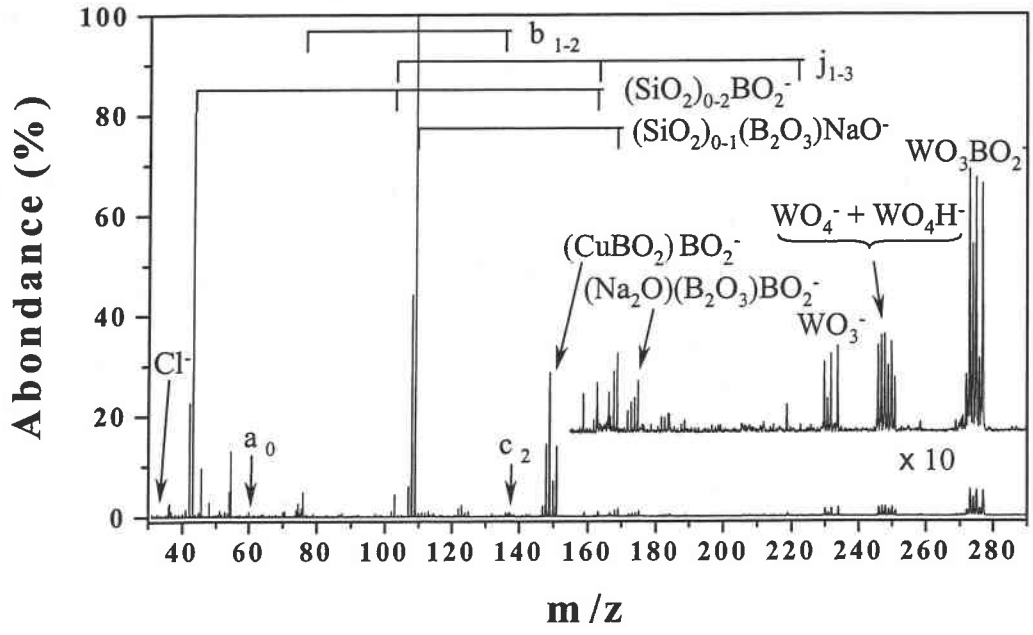


Figure 10: Spectre de masse en mode de détection négatif du verre R7T7 à une longueur d'onde de 221,67 nm et pour une irradiance de $5,1\times10^8$ W/cm^2.

Par contre, des familles ioniques contenant des atomes d'oxygène, de silicium, de bore, de sodium, de cuivre et de tungstène sont à présents observés. Ces espèces sont : $(SiO_2)_{1-3}NaO^-$ (j_{1-3}), $(SiO_2)_{0-2}BO_2^-$, $(SiO_2)_{0-1}(B_2O_3)NaO^-$, $(CuBO_2)BO_2^-$, $(Na_2O)(B_2O_3)BO_2^-$, WO_3^- et $(WO_3)A^-$, avec $A^- = O^-$; OH^- et BO_2^-.

6.) Verre Corning

Les empreintes spectrales positives obtenues à forte irradiance sont dominées par l'intensité de l'ion Si^+ (Fig. 11, **$8{,}2\times10^9$ W/cm^2**). Il est également possible de mettre en évidence la présence des cations élémentaires sodium, magnésium, aluminium, calcium, potassium, fer, zirconium, antimoine, baryum, plomb et uranium sur l'empreinte spectrale. De plus, les ions UO^+ et UO_2^+ sont observés. De façon similaire au comportement observé lors de l'analyse du borosilicate R7T7, l'intensité de l'ion $(NaBO_2)Na^+$ croit lorsque l'irradiance diminue.

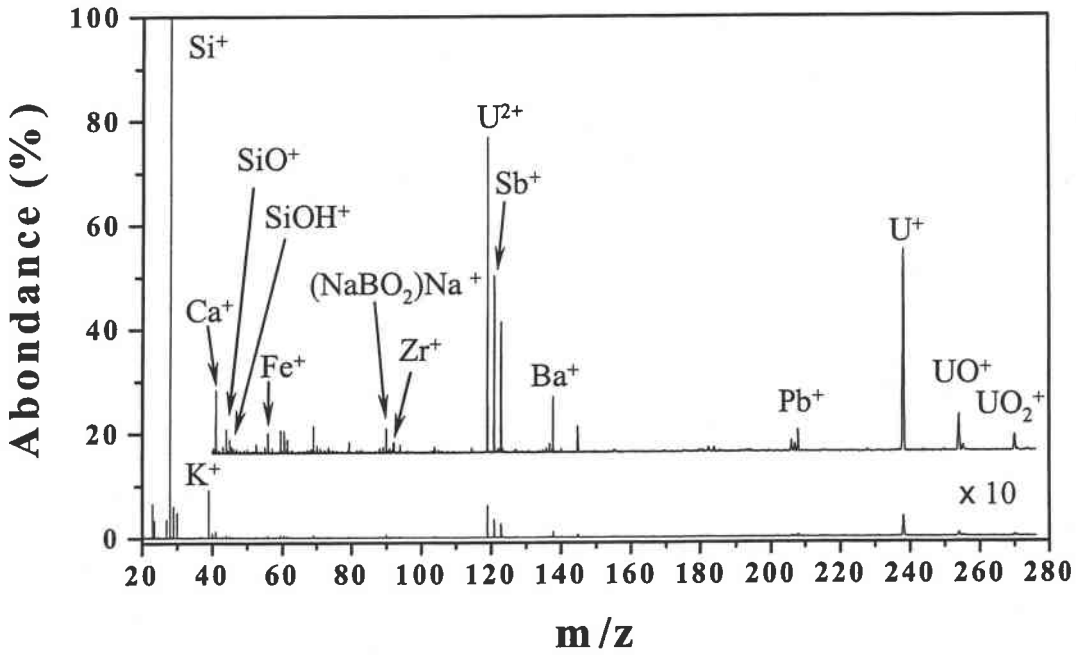


Figure 11 : Spectre de masse en mode de détection positif du verre Corning à une longueur d'onde de 221,67 nm et pour une irradiance de 8.2×10^9 W/cm^2.

En mode de détection négatif (Fig. 12), les ions $(SiO_2)_{0-1}SiO_2^-$ (a_{0-1}) $(SiO_2)_{1-4}O^-$ (b_{1-4}) et $(SiO_2)_{0-4}AlO_2^-$ (d_{0-4}) sont détectés. Combiné à la détection de l'ion $(NaBO_2)Na^+$, la présence des espèces $(SiO_2)_{0-4}BO_2^-$ et $(B_2O_3)NaO^-$ (que l'on peut également noter $(NaBO_2)BO_2^-$) soulignent la présence d'oxyde de bore dans cet échantillon.

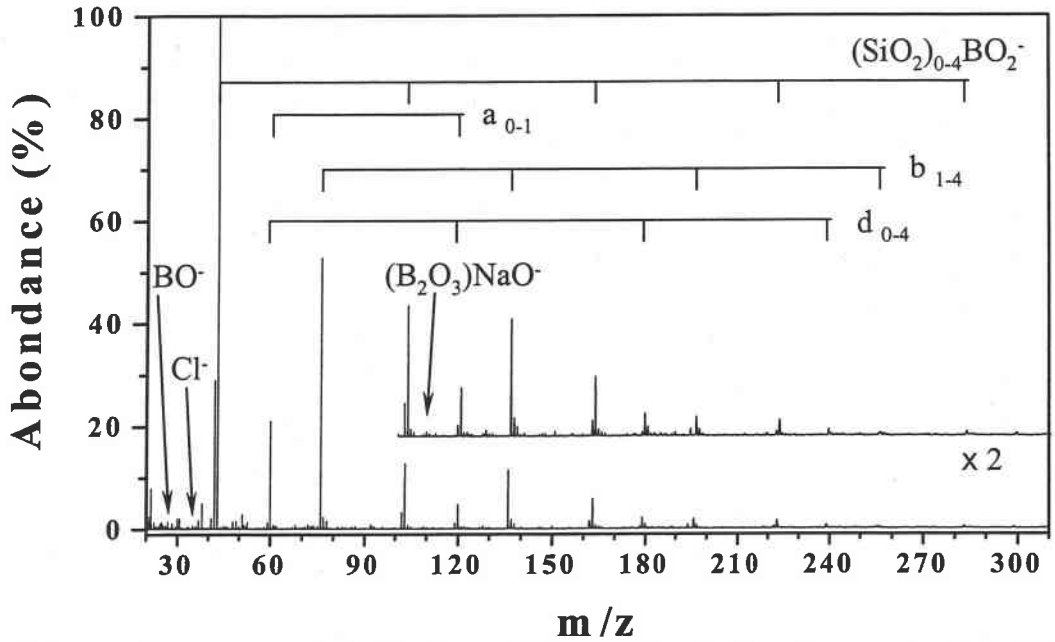


Figure 12: Spectre de masse en mode de détection positif du verre Corning à une longueur d'onde de 221,67 nm et pour une irradiance de $8,2\times10^9$ W/cm^2.

7.) Vidro glass

En mode de détection positif, les résultats obtenus en ce qui concerne la détection des espèces de l'uranium sont similaires à ceux obtenus lors de l'analyse du verre Corning.

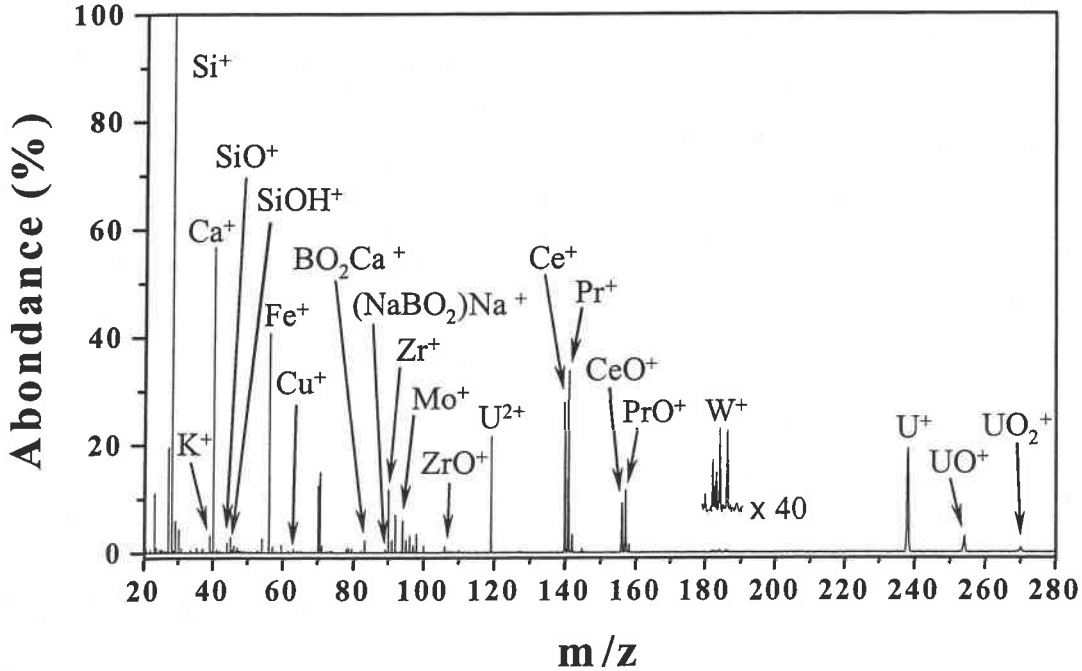


Figure 13 : Spectre de masse en mode de détection positif du verre Vidro à une longueur d'onde de 221,67 nm et pour une irradiance de $8,2\times10^9$ W/cm^2.

De plus, les ions élémentaires sont produits en quantité importante aux irradiances comprises entre **$8{,}2\times10^{9}$** (Fig. 13) et **$5{,}1\times10^{8}$ W/cm²**. A l'exception des ions Si^+, Ca^+, Fe^+, Ce^+, Pr^+ et U^+, les autres ions élémentaires détectés (Na^+, Al^+, K^+, Zn^+, Cu^+, Zr^+, Mo^+ et W^+) possèdent de faibles abondances. Des agrégats contenant du bore, de l'oxygène, ainsi que des éléments du groupe des alcalins et des terres rares sont également détectés.

L'empreinte spectrale négative (Fig. 14) peut-être comparée à celle obtenue dans le cas de l'analyse du verre R7T7. Les familles $(SiO_2)_{0-1}SiO_2^-$ (a_{0-1}), $(SiO_2)_{1-2}^-$ (b_{1-2}), $(SiO_2)_{2-3}OH^-$ (c_{2-3}) et $(SiO_2)_{1-3}AlO_2^-$ (d_{1-3}) sont faiblement détectées. Par contre, les ions contenant du bore ($(SiO_2)_{0-3}BO_2^-$ et $(SiO_2)_{0-1}(B_2O_3)NaO^-$) sont plus intensément détectés.

Des combinaisons entre bore et molybdène et bore et tungstène sont également observées : $(MO_3)BO_2^-$, avec M = Mo et W.

La forte abondance d'espèces qui comportent des atomes de bore en ions positif et la forte abondance des agrégats ionisés contenant des motifs B_2O_3 ou BO_2^- en mode de détection négatif, nous poussent à envisager que ce verre inconnu puisse être un borosilicate.

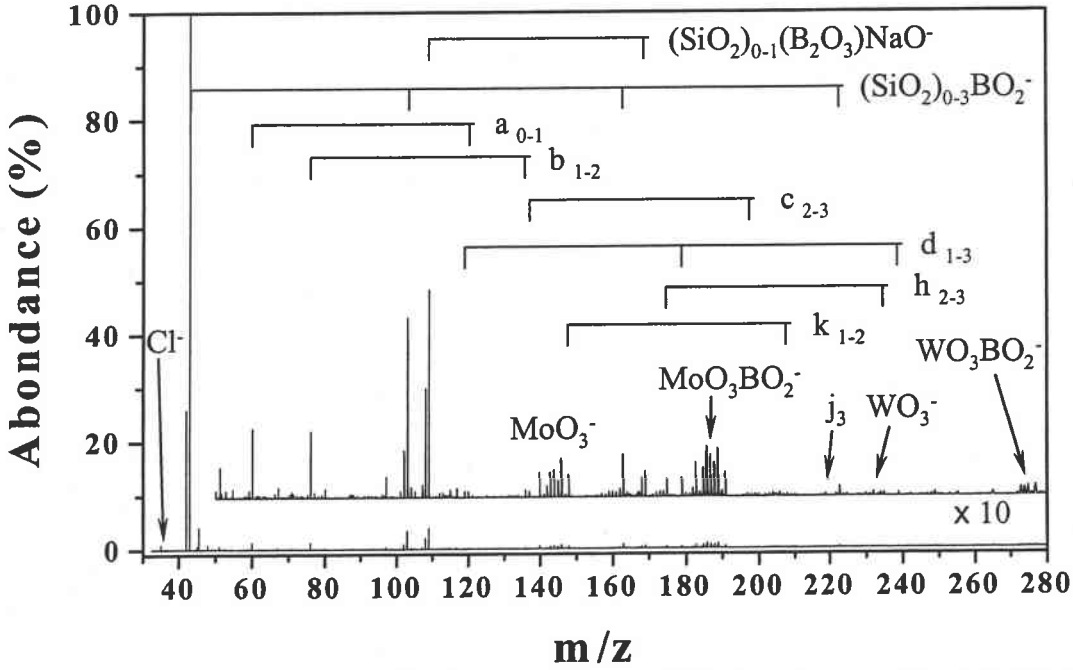


Figure 14 : Spectre de masse en mode de détection négatif du verre Vidro à une longueur d'onde de 221,67 nm et pour une irradiance de $8{,}2\times10^{9}$ W/cm².

8.) Vetricor glass

Les empreintes spectrales positives du Vetricor sont obtenues pour des irradiances élevées, comprises entre **$8{,}2\times10^9$** et **2×10^9 W/cm^2** (Fig. 15). Elles sont dominées par les ions Na^+, Si^+, K^+, Ca^+, Ti^+, Zn^+ et Ba^+. Par contre les espèces ioniques élémentaires du cadmium, de l'aluminium, du fer, du cuivre, du rubidium, du strontium, du plomb et du sélénium sont faiblement détectées.

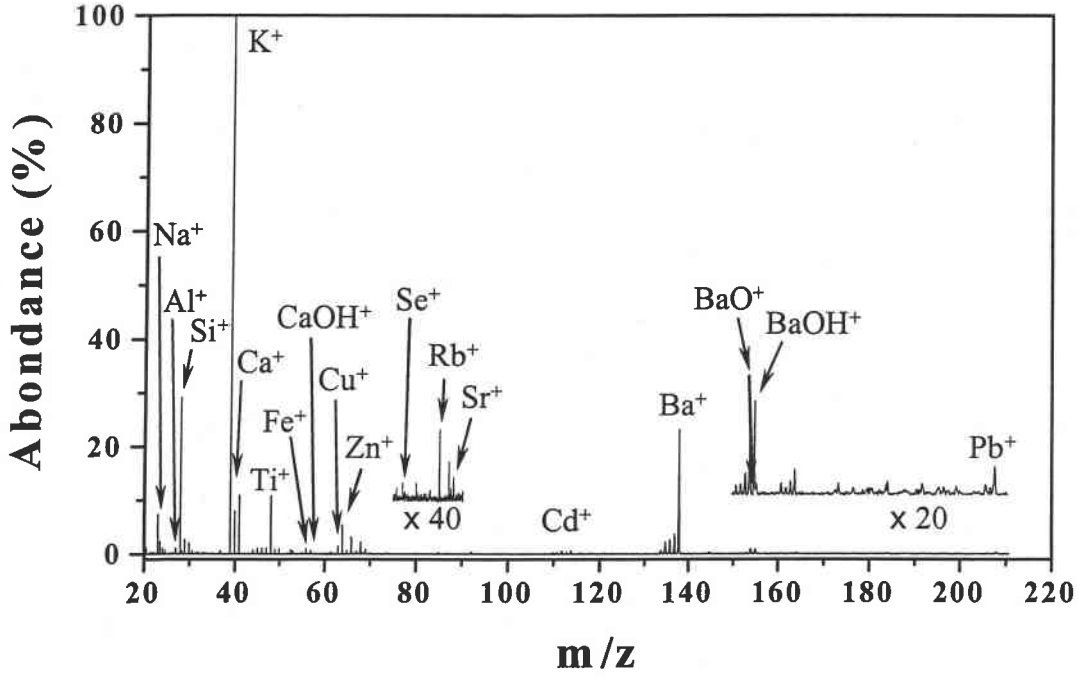


Figure 15: Spectre de masse en mode de détection positif du verre Vetricor à une longueur d'onde de 221,67 nm et pour une irradiance de 2×10^9 W/cm^2.

En mode de détection négatif, en plus des espèces $(SiO_2)_{0-1}SiO_2^-$ (a_{0-1}), $(SiO_2)_{1-4}SiO_3^-$ (b_{1-4}), $(SiO_2)_{1-5}OH^-$ (c_{1-5}) et $(SiO_2)_{1-3}AlO_2^-$ (d_{1-3}), des familles ioniques résultant de combinaisons entre motifs SiO_2 et ions BO_2^-, NaO^- ou KO^- sont également détectées (Fig. 16). Une quantité importante d'ions $(SiO_2)_{1-5}NaO^-$ (j_{1-5}) est mise en évidence.

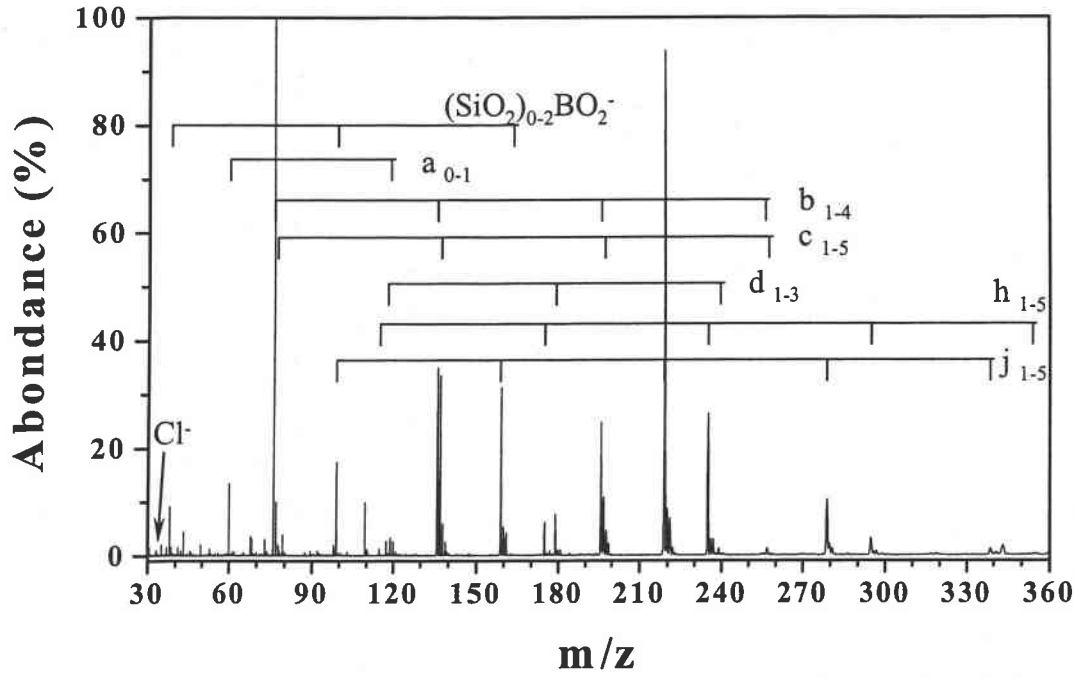


Figure 16 : Spectre de masse en mode de détection négatif du verre Vetricor à une longueur d'onde de 221,67 nm et pour une irradiance de $8,2\times10^9$ W/cm^2.

C.) Corrélation entre les distributions ioniques et la composition des verres

Lors de l'interaction laser - matière, des ions sont formés. La quantité de chacune des espèces produites reflète la composition chimique de l'échantillon. La distribution en abondance des ions élémentaires positifs est parfois fort différente de la composition chimique de l'échantillon. En effet, les énergies d'ionisations, les rendements d'ionisation, les chaleurs latentes de fusion et de vaporisation, les sections efficaces de photoionisation sont différents pour chacun des éléments chimiques présents dans les verres. Notons que la longueur d'onde et l'irradiance jouent également un rôle majeur pour la production des ions.

De plus, d'autres paramètres doivent être considérés si l'on souhaite corréler l'intensité d'un ion à la concentration de cet élément dans l'échantillon. En effet, le taux d'ablation et la température de vaporisation de l'échantillon (et de ces micro-phases qu'il peut contenir) conduisent à divers processus (dissociation, rupture de liaison, etc.) de formation des ions. La force des liaisons métal–oxygène est dans notre cas très importante. Il faut également tenir compte de la formation des motifs neutres qui sont formés lors de l'ablation laser.

Tous ces paramètres doivent donc être considérés afin d'obtenir une bonne corrélation entre l'abondance des ions détectés et la concentration des différents oxydes qui composent l'échantillon.

La connaissance de l'ensemble de ces paramètres et la mise en œuvre d'un modèle mathématique s'avère donc très difficile. C'est pourquoi, nous préférons utiliser une méthode empirique.

Différents travaux réalisés par spectrométrie de masse **[Lafargue, 1998 ; Aubriet, 2001]** ont montré qu'il est possible d'utiliser le rapport d'intensité d'ions pour obtenir des informations structurelles ou chimiques. En effet, ces rapports permettent de mettre en évidence différente caractéristique de l'échantillon. La surface spécifique et les concentrations de groupement hydroxyle de surface de gels de silice **[Lafargue, 1998]**, ainsi que les degrés d'oxydation de chrome **[Aubriet, 2001]** ont ainsi pu être étudiés et évalués.

La méthode simple et empirique que nous choisissons d'adopter consiste à normaliser l'intensité des ions observés par rapport à celle de l'ion Si^+ (Tab. 3). L'intensité des ions est mesurée sur les spectres de masse des échantillons Verre B, Verre C, Verre D et Verre DWDF obtenu à l'irradiance de $\mathbf{8{,}2\times10^9\ W/cm^2}$. Seuls les verres B, C, D et DWDF vont être étudiés car leur composition chimique est relativement proche (il ne s'agit que de silicates). Des comportements identiques vis à vis de l'ablation laser sont attendus. De la même façon, les quantités atomiques de chaque élément sont calculés pour chaque échantillon et normalisés par rapport à la proportion de silicium dans l'échantillon (Tab. 4). Les valeurs du tableau 4 sont obtenues à partir des valeurs des pourcentages pondéraux de chaque oxyde donnés dans les tableaux 1 et 2.

	Verre B	Verre C	Verre D	Verre DWDF
Si^+/Na^+	3,11	34,09	31,44	1,1
Si^+/Ca^+	1,96	1,42	1,07	
Si^+/K^+	10,80	1,78	0,47	
Si^+/Mg^+	121,95	37,33	28,93	
Si^+/Al^+	14,88	39,36	9,09	3,5
Si^+/Ti^+	112,36	12,16	55,48	
Si^+/Cu^+	4,25	11,24	29,66	
Si^+/Pb^+	28,49	0,04	25,91	
Si^+/Ba^+	87,72	0,07	16,60	
Si^+/P^+	91,74	0,00	0,00	205,8

Tableau 3 : Rapports ioniques obtenus lors de l'étude des verres B, C, D et DWDF.

	Verre B	Verre C	Verre D	Verre DWDF
Si/Na	1,9	17,9	24,8	2,1
Si/Ca	6,9	6,8	3,6	
Si/K	49,9	10,2	4,0	
Si/Mg	41,2	8,9	9,8	
Si/Al	12,4	36,2	9,2	2,5
Si/Ti	954,8	62,5	202,4	
Si/Cu	31,6	43,1	200,0	
Si/Pb	390,0	3,8	448,6	
Si/Ba	1363,1	8,3	290,3	
Si/P	92,0	313,0	17,4	14,2

Tableau 4 : Rapports atomiques entre principaux éléments contenus dans les verres B, C, D et DWDF.

Il apparaît que des rapports atomiques et des rapports ioniques peuvent être corrélés. En effet, certains des rapports ioniques effectués évoluent de façon similaire aux rapports atomiques correspondants. Des exceptions peuvent se produire, notamment pour le sodium, le magnésium et le plomb. Comme nous l'avons signalé, les énergies d'ionisation de ces éléments (Tab. 5) ne peuvent pas à elles seules expliquer ces phénomènes. Des différences lors de l'ablation laser de ces échantillons doivent également être invoquées.

Element	IE (eV)
Na	5,14
Mg	7,65
Al	5,98
Si	8,75
P	10,49
K	4,34
Ca	6,11
Ti	6,82
Cu	7,73
Ba	5,21
Pb	7,42

Tableau 5 : Energie de première ionisation d'éléments entant dans la composition des verres B, C, D et DWDF.

En ce qui concerne l'aluminium, le potassium et le baryum, il existe une dépendance linéaire entre l'intensité de ces ions qui est normalisée par rapport à l'intensité de l'ion Si^+ et les rapports atomiques correspondants. Les résultats obtenus dans le cas de l'aluminium sont reportés sur la figure 17.

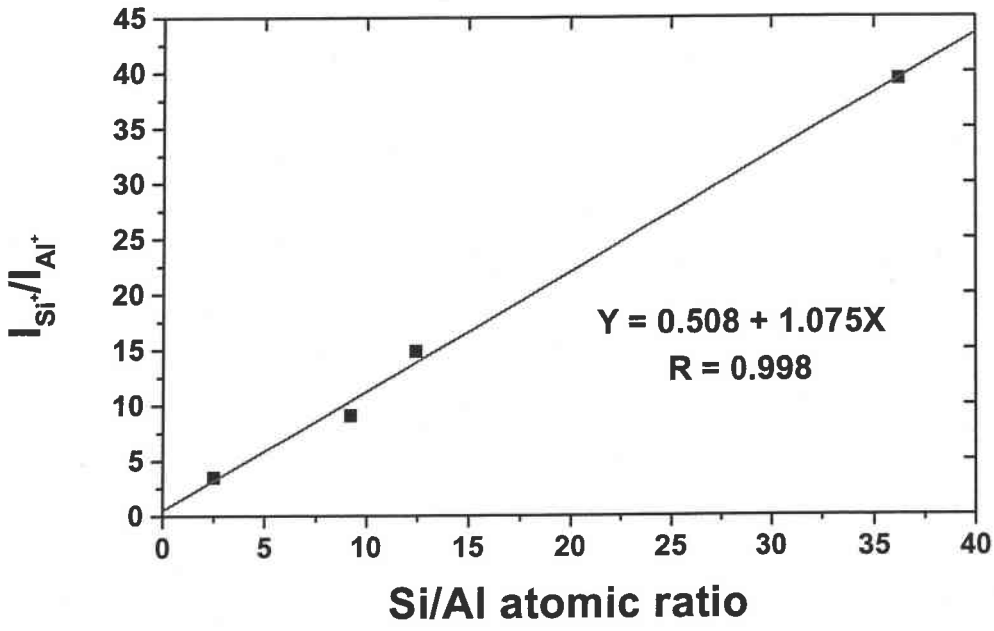


Figure 17 : Corrélation entre rapports d'intensité ioniques et rapports atomiques des éléments aluminium et silicium qui entrent dans la composition des verres B, C, D et DWDF.

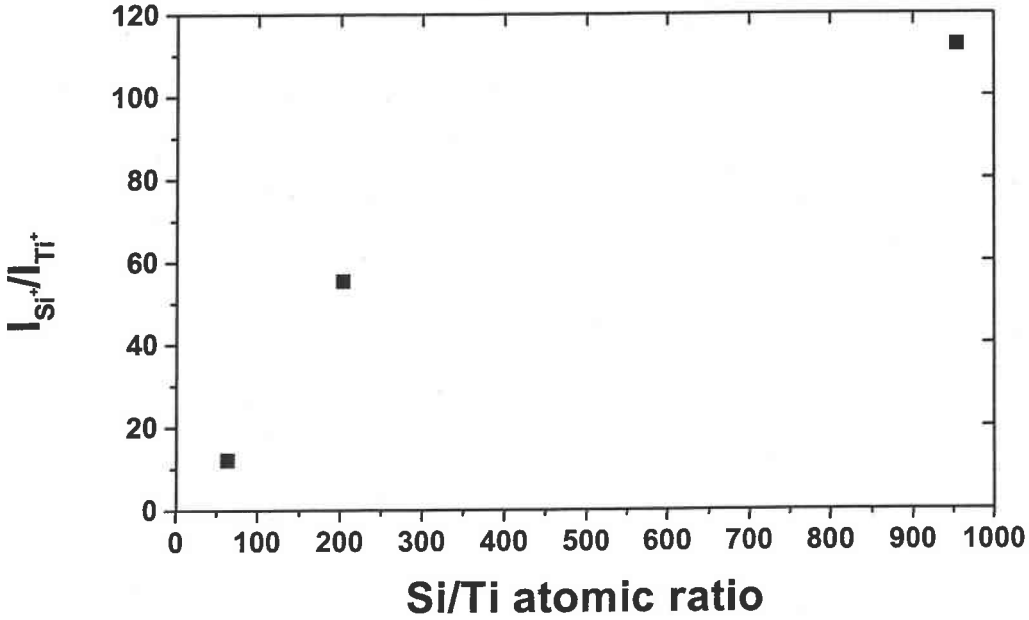


Figure 18 : Evolution entre les rapports d'intensité ioniques et les rapports atomiques des éléments titane et silicium qui entrent dans la composition des verres B, C et D.

Pour les autres éléments qui entrent dans la composition des verres B, C, D et DWDF, les corrélations entre rapports ioniques et rapports atomiques sont plus complexes à effectuer que celles que l'on a observées pour le silicium, l'aluminium, le potassium et le baryum. La figure 18, obtenue grâce à l'étude du couple silicium-titane souligne ces propos.

Les corrélations mises en évidence soulignent vraisemblablement le fait que les processus d'ablation laser qui conduisent à la formation des ions Al^+, Si^+, K^+ et Ba^+ sont similaires. Au contraire, les processus d'ablation laser qui régissent la formation des espèces Na^+, Mg^+, Ca^+ Ti^+, Cu^+ et Pb^+ sont différents de ceux assurent la formations des ions Al^+, Si^+, K^+ et Ba^+.

Des informations semi-quantitatives concernant l'aluminium, le potassium et le baryum peuvent donc être obtenues par LA-MS lors de l'analyse de verres de type silicates.

D.) Conclusion

L'analyse de ces verres montre que la LA-MS est parfaitement adaptée pour réaliser leur caractérisation. En effet, les analyses effectuées en mode de détection positif et négatif ont permis d'obtenir des informations concernant leurs compositions chimiques élémentaires et moléculaires. L'étude à faible longueur d'onde des verres dopés a permis d'obtenir une information sur la nature des éléments traces qu'ils contiennent. De plus, l'examen de la nature des agrégats ionisés positifs et négatifs assure la distinction entre verres silicatés et borosilicatés.

Des informations semi-quantitatives ont également été obtenues. Cependant, celles-ci ne concernent que des échantillons dont la composition chimique est proche et ne portent que sur un nombre restreint d'éléments.

III.) Zéolites

A.) Introduction

Trois zéolites synthétiques qui possédant différents rapports Si/Al, ont été analysées. La zéolite, pour laquelle le rapport Si/Al est de 5, a été enrichie en sodium. Par contre, les zéolites, dont les rapports Si/Al sont de 11 et 18, ont été enrichies en hydrogène. La zéolite de

type «sodique» est annotée **zéo5s** et les zéolites de type «proton» sont annotées **zéo11p** et **zéo18p**. Aucune autre information n'est disponible concernant la nature de ces échantillons.

L'analyse d'un kaolin a également été effectuée à titre de comparaison. Cet aluminosilicate naturel, de formule chimique $Al_2Si_2O_5(OH)_4$, contient des proportions de silicium et d'aluminium telles que le rapport Si/Al est de 1.

Comme ces échantillons étaient sous forme pulvérulente, ils ont été pastillés avant leurs analyses suivant le même protocole que celui décrit au Chapitre II.

Les quatre échantillons que nous venons de présenter ont été analysés en mode de détection positif et négatif à 355 nm. Cette longueur d'onde a été choisit car nous avons préféré mener ces expérimentations dans des conditions expérimentales proches de celles adoptées par **[Xu, 2000]**. La longueur d'onde de 308 nm (excimer XeCl) retenue par Xu et al. s'est révélée adaptée pour l'étude de différentes zéolites.

Le but de ces études est de mettre en évidence des critères caractéristiques à chacun de ces aluminosilicates, dans les deux modes d'analyse. De ce fait, nous entamerons tout d'abord l'étude des échantillons en mode de détection positif, puis en mode de détection négatif. De plus, une part importante de cette étude est consacrée à l'examen de l'influence des rapports atomiques Si/Al sur la réponse spectrale en LA-FTICRMS. En effet, le rapport Si/Al d'une zéolite est l'une de ses principales caractéristiques.

B.) Analyse en ions positifs

1.) Analyse du kaolin

Les analyses du kaolin sont réalisées sur une gamme d'irradiance comprise entre $2{,}5\times10^{10}$ et $1{,}8\times10^{7}$ W.cm^{-2}. Les empreintes spectrales obtenues aux irradiances de $2{,}5\times10^{10}$ (Fig. 19a), $3{,}9\times10^{8}$ (Fig. 19b) et $3{,}2\times10^{7}$ W.cm^{-2} (Fig. 19c) sont présentées.

A l'irradiance de **$2{,}5\times10^{10}$ W.cm^{-2}**, l'empreinte spectrale du kaolin comporte trois ions majoritaires : Al^+, Si^+ et K^+. De plus, les espèces Na^+, Ca^+, SiO^+, $SiOH^+$, Fe^+, Rb^+, Sr^+, Cs^+ et Ba^+ détectées à cette irradiance, sont également observées pour les irradiances de $3{,}9\times10^{8}$ et $3{,}2\times10^{7}$ W.cm^{-2}.

Un abaissement de l'irradiance à **$3{,}9\times10^{8}$ W.cm^{-2}**, modifie le nombre des espèces majoritaires. Seuls les ions Al^+ et K^+ restent intensément détectés.

Pour une valeur d'irradiance de **$3{,}2\times10^{7}$ W.cm^{-2}**, les espèces K^+ et TiO^+ sont détectées majoritairement. De plus, les ions Ti^+, Cr^+, Nb^+ et NbO^+ apparaissent également sur cette empreinte spectrale.

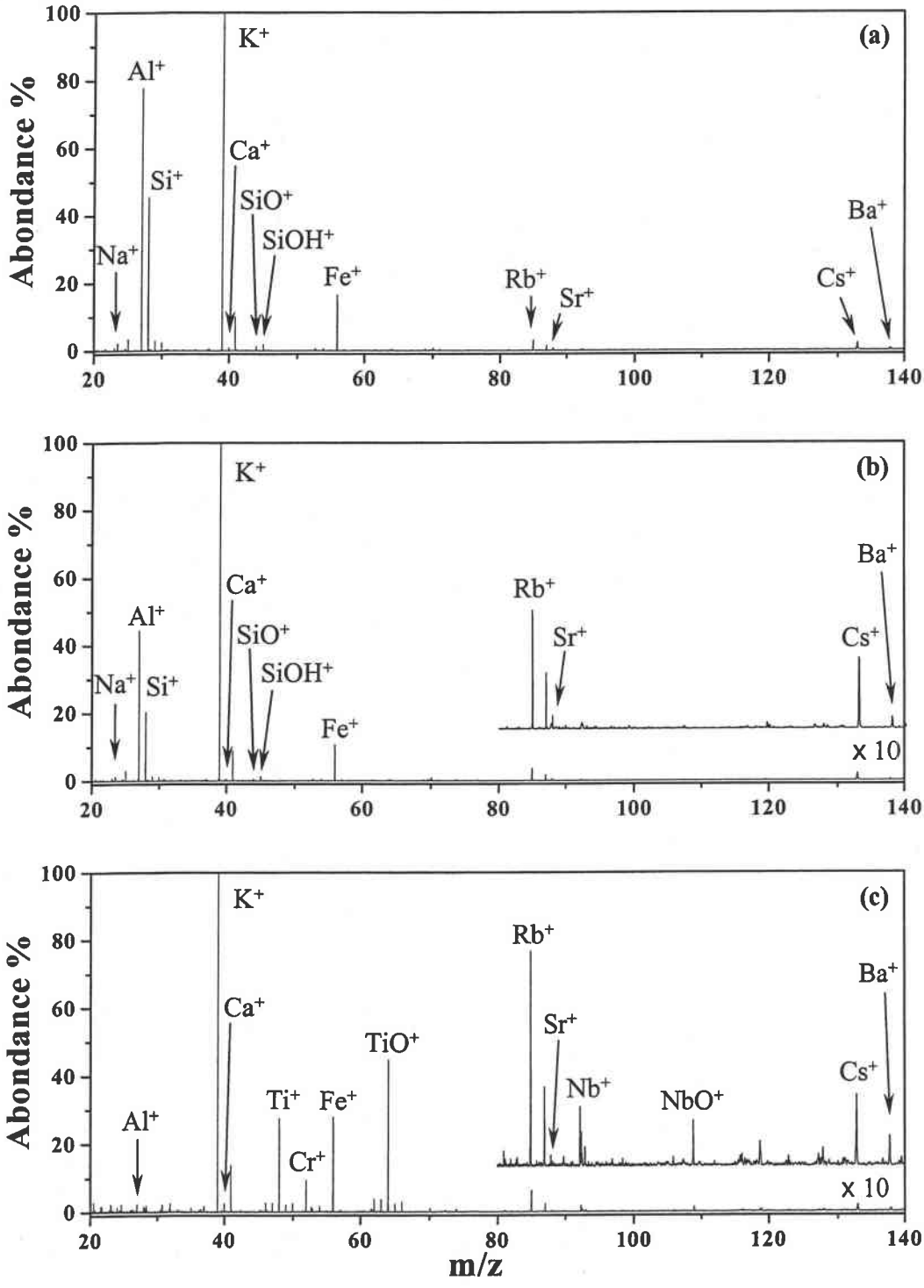


Figure 19 : Spectre de masse en mode de détection positif du kaolin à une longueur d'onde de 355 nm et pour des irradiances de (a) $2{,}5\times10^{10}$, (b) $3{,}9\times10^{8}$ et (c) $3{,}2\times10^{7}$ W.cm^{-2}.

2.) Analyse de la zéolite de type sodique

L'évolution des empreintes spectrales de cette zéolite, en fonction de l'irradiance, est reportée sur la figure 2.

A forte irradiance (**$2{,}5\times10^{10}$ W.cm^{-2}**, Fig. 20a), le spectre de masse met en évidence, de façon intense, les ions Na^+ et Si^+. Les ions K^+, SiO^+, $SiOH^+$, Ti^+, Fe^+, Sr^+ et Ba^+, de plus faible abondance, sont également détectés.

Si l'irradiance est abaissée à **$3{,}9\times10^{8}$ W.cm^{-2}** (Fig. 20b), le profil de distribution en intensité des espèces est modifié. Seul l'ion Na^+ reste majoritaire. En plus des ions précédemment cités, s'ajoutent les ions TiO^+, Rb^+, Y^+, Nb^+, Mo^+, Ce^+, LaO^+ et CeO^+ qui sont détectés en faible abondance.

Les analyses effectuées à faible irradiance (**$3{,}2\times10^{7}$ W.cm^{-2}**, Fig. 20c), permettent d'exalter les espèces Ti^+ et TiO^+. Cette irradiance permet également de mettre en évidence les ions Cr^+, Zr^+, ZrO^+, NbO^+, $Ti_2O_3^+$, BaO^+ et PrO^+.

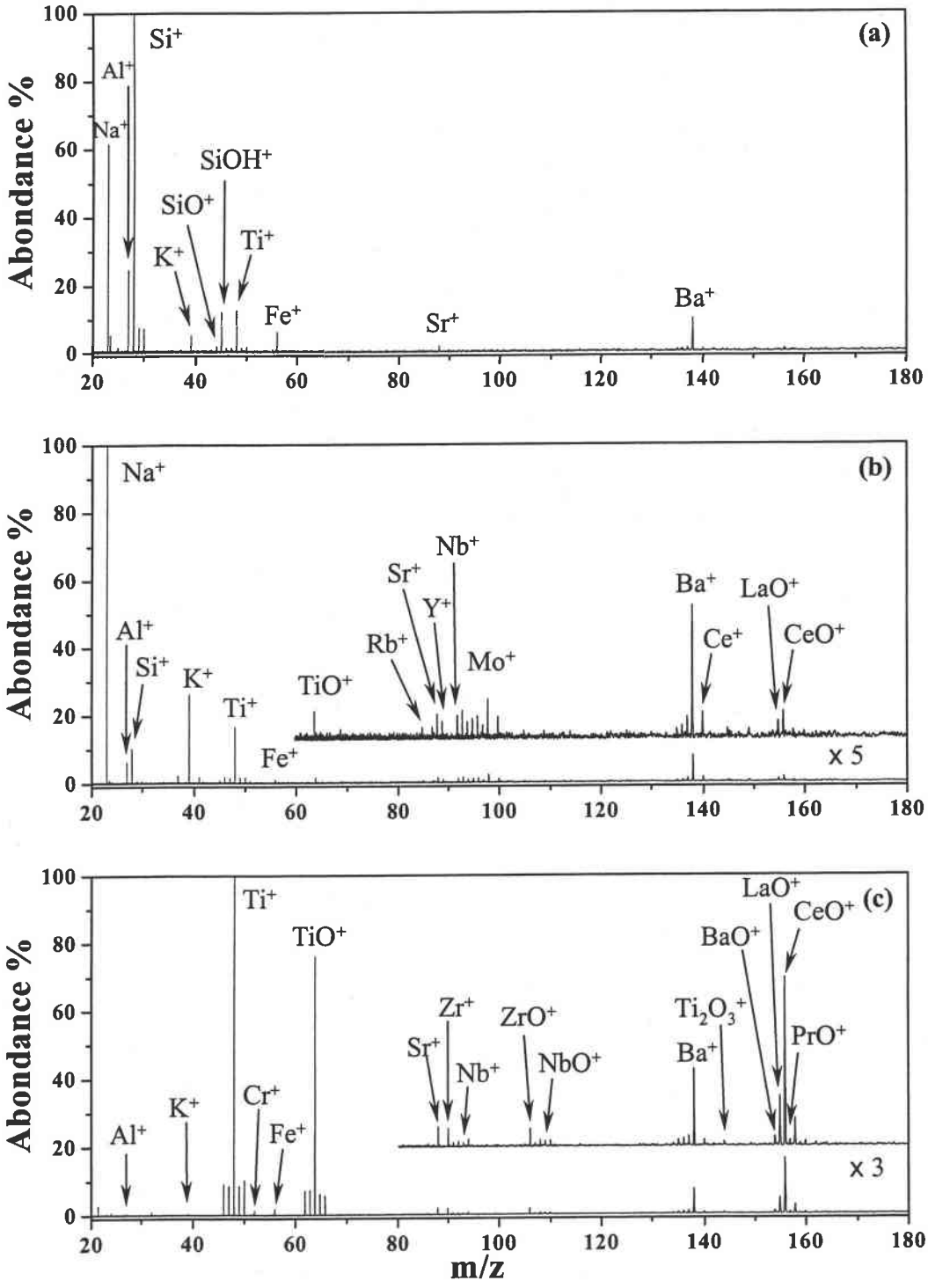


Figure 20 : Spectre de masse en mode de détection positif de la zéolite zéo5s à une longueur d'onde de 355 nm et pour des irradiances de (a) $2,5\times10^{10}$, (b) $3,9\times10^{8}$ et (c) $3,2\times10^{7}$ W.cm^{-2}.

3.) Analyses des zéolites de type proton

L'évolution de la distribution en intensité des ions, en fonction de l'irradiance, est similaire pour des échantillons zéo11p et zéo18p. De ce fait, la description des empreintes spectrales des deux échantillons est réalisée de façon simultanée. Cependant, de légères modifications sont observées entre les deux échantillons. Celles-ci ne concernent que la détection de quelques espèces ioniques minoritaires. En effet, les ions Cs^+, CeO^+, Al_2O^+, $AlSiO^+$ et Si_2O^+ sont spécifiquement détectés pour l'échantillon zéo18p.

A forte irradiance (**$2{,}5\times10^{10}$ W.cm^{-2}**, Fig. 21a) les empreintes spectrales des deux échantillons comportent l'ion majoritaire Si^+, ainsi que les ions de faible intensité Na^+, Al^+, K^+, SiO^+, $SiOH^+$, Ti^+ et Fe^+.

Un abaissement de l'irradiance à **$3{,}9\times10^{8}$ W.cm^{-2}** (Fig. 21b) provoque une modification de la distribution des ions. Les espèces K^+ et Ti^+ deviennent majoritaires. De plus, de nouvelles espèces apparaissent sur l'empreinte spectrale : Cr^+, Al_2O^+, $AlSiO^+$, Si_2O^+, Rb^+, Sr^+, Zr^+, Nb^+, ZrO^+, Cs^+, Ba^+, LaO^+ et CeO^+.

Si la diminution de l'irradiance se poursuit jusqu'à des valeurs de **$3{,}2\times10^{7}$ W.cm^{-2}** (Fig. 21c), on constate que les ions Ti^+ et TiO^+ sont majoritaires. De plus, les ions V^+, TiO_2^+, TiO_2H^+, NbO^+, $Ti_2O_2^+$, $Ti_2O_3^+$, BaO^+ et $BaOH^+$ sont caractéristiques de cette irradiance.

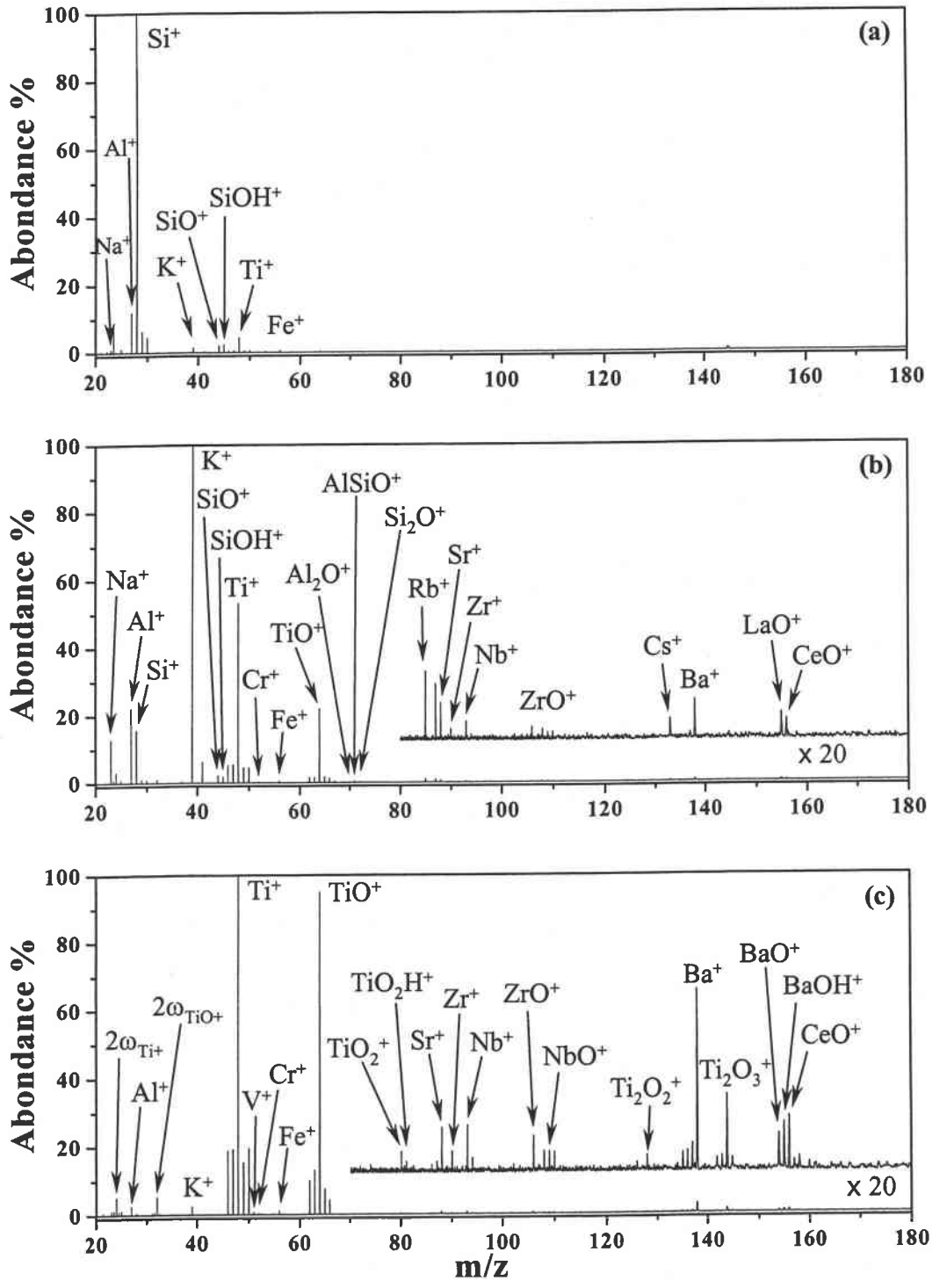


Figure 21 : Spectre de masse en mode de détection positif de la zéolite zéo18p à une longueur d'onde de 355 nm et pour des irradiances de (a) $2,5\times10^{10}$, (b) $3,9\times10^{8}$ et (c) $3,2\times10^{7}$ W.cm^{-2}.

4.) Différenciation entre chaque type d'échantillon

D'après les analyses que nous avons réalisées, il est possible de distinguer chaque type d'échantillon, d'une part grâce à la distribution relative des ions en fonction de l'irradiance, et d'autre part, grâce à la nature des espèces ioniques détectées.

Les trois catégories d'échantillons que nous avons distinguées : zéolite de type sodique, zéolites de type proton et kaolin, peuvent être caractérisées à partir des espèces majoritaires mise en évidence aux trois irradiances que nous avons sélectionné.

A l'irradiance de **$2{,}5\times10^{10}$ W.cm^{-2}**, la zéolite de type sodique est caractérisée par les ions majoritaires Na^+ et Si^+. Les zéolites de type proton sont caractérisées par l'ion majoritaire Si^+. Quant au kaolin, la présence en forte intensité des ions Al^+, Si^+ et K^+, à forte irradiance, est spécifique à cet échantillon. On peut constater que malgré des proportions identiques en aluminium et silicium dans le kaolin, l'intensité des pics de masse des ions Al^+ et Si^+ est différente. L'intensité de l'ion Al^+ est supérieure à celle de l'ion Si^+. Cette distribution doit être mise en relation avec les énergies d'ionisation des éléments Al et Si. En effet, l'énergie d'ionisation de Al (5,968 eV) est inférieure à celle de Si (8,751 eV) **[Xu, 2000]**.

Pour une valeur d'irradiance de **$3{,}9\times10^{8}$ W.cm^{-2}**, la répartition des ions majoritaire est modifiée pour les différents échantillons. Pour la zéolite de type sodique, seul l'ion Na^+ reste majoritaire. Pour les zéolites de type proton, les ions K^+ et Ti^+ sont majoritaires. Le spectre de masse du kaolin, obtenu à cette irradiance, comporte les ions majoritaires Al^+ et K^+.

A faible irradiance (**$3{,}2\times10^{7}$ W.cm^{-2}**), la distinction basée sur la distribution en abondance des ions majoritaires, entre zéolites de différentes catégories n'est plus possible. En effet, les empreintes spectrales des zéolites de type sodique et de type proton possèdent toutes les ions majoritaires Ti^+ et TiO^+. Il est cependant toujours possible de différencier les zéolites et le kaolin, grâce à la détection en quantité importante des ions K^+ et TiO^+ pour ce dernier.

En plus de la distribution des ions majoritaire en fonction de l'irradiance, les trois types d'échantillons peuvent être distingués grâce à la détection d'espèces ioniques caractéristiques. Dans ce cas, il est également possible de distinguer les échantillons zéo11p et zéo18p.

Le tableau 6 reporte les différents ions observés pour les quatre échantillons analysés.

D'après ce tableau, on constate que de nombreuses espèces ioniques sont communes à l'ensemble des échantillons. En effet, les ions Na^+, Al^+, Si^+, K^+, Ti^+, Cr^+, Fe^+, Rb^+, Sr^+, Nb^+, Ba^+, SiO^+, $SiOH^+$, TiO^+ et NbO^+ sont mis en évidence sur les empreintes spectrales des différents échantillons.

Ions	Zéo5s	Zéo11p	Zéo18p	Kaolin
Na^+	+	+	+	+
Al^+	+	+	+	+
Si^+	+	+	+	+
K^+	+	+	+	+
Ca^+	-	-	-	+
Ti^+, TiO^+	+,+	+,+	+,+	+,+
TiO_2^+, TiO_2H^+	-,-	+,+	+,+	-,-
$Ti_2O_2^+$, $Ti_2O_3^+$	-,+	+,+	+,+	-,-
Cr^+	+	+	+	+
V^+	-	+	+	-
Fe^+	+	+	+	+
Rb^+	+	+	+	+
Sr^+	+	+	+	+
Y^+	+	-	-	-
Zr^+, ZrO^+	+,+	+,+	+,+	-,-
Nb^+, NbO^+	+,+	+,+	+,+	+,+
Mo^+	+	-	-	-
Cs^+	-	-	+	+
Ba^+, BaO^+	+,+	+,+	+,+	+,-
$BaOH^+$	-	+	+	-
Ce^+, CeO^+	+,+	-,-	-,+	-,-
LaO^+, $LaOH^+$	+,-	-,+	+,-	-,-
PrO^+	+	-	-	-
SiO^+, $SiOH^+$	+,+	+,+	+,+	+,+
Al_2O^+, $AlSiO^+$, Si_2O^+	-,-,-	-,-,-	+,+,+	-,-,-

+ : correspond aux ions détectés ; - : correspond aux ions qui ne sont pas détectés.

En gras : Espèces mettant en évidence les critères de différenciation entre les échantillons.

Tableau 6 : Récapitulatif des ions mis en évidence pour chaque échantillon.

Chaque catégorie d'échantillon est également composée d'espèces caractéristiques. En effet, les zéolites sont caractérisées par les ions Zr^+, ZrO^+, $Ti_2O_3^+$ ainsi que par la présence d'espèces relatives au lanthane (LaO^+ ou $LaOH^+$), alors que les spectres de masse du kaolin présentent l'ion Ca^+. Il est également possible de distinguer dans la catégorie des zéolites, les zéolites de type sodique et de type proton. La zéolite sodique, zéo5s, est caractérisée par les

espèces Mo^+, Y^+, et PrO^+, alors que les zéolites de type proton, zéo11p et zéo18p, sont caractérisées par les ions TiO_2^+, TiO_2H^+, $Ti_2O_2^+$, V^+ et $BaOH^+$. Notons qu'il est également possible de différencier les deux échantillons de type proton, grâce aux ions Al_2O^+, $AlSiO^+$ et Si_2O^+ qui sont caractéristiques de l'échantillon zéo18p. L'échantillon zéo18p peut également être distingué de l'échantillon zéo11p par la détection de Cs^+ et CeO^+. Cependant ces espèces ne sont pas spécifiques à cette zéolite car elles ont également été détectées lors de l'analyse du kaolin et de l'échantillon zeo5s.

C.) Analyse en ions négatifs

1.) Analyse du kaolin

Les empreintes spectrales du kaolin sont très riches. De très nombreuses espèces sont produites pour des irradiances comprises entre $2,5\times10^{10}$ et $3,9\times10^{8}$ W.cm^{-2}.
La figure 22 reporte l'empreinte spectrale obtenue à l'irradiance de **$3,9\times10^{8}$ W.cm^{-2}**.

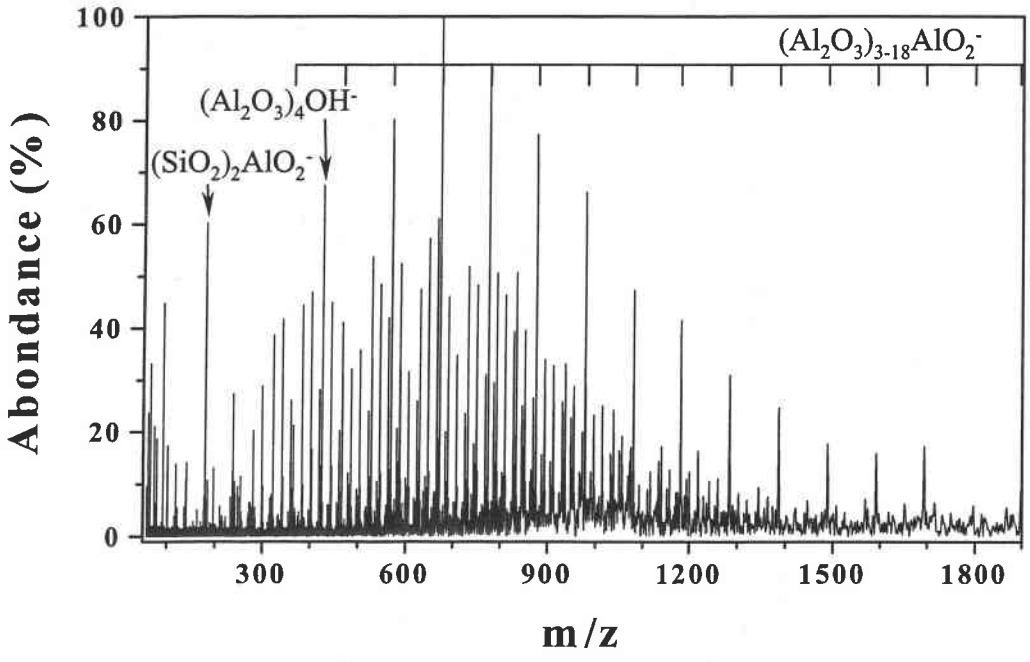


Figure 22 : Spectre de masse en mode de détection négatif du kaolin à une longueur d'onde de 355 nm et pour une irradiance de $3,9\times10^{8}$ W.cm^{-2}.

Hormis les espèces PO_2^- et PO_3^-, les autres ions détectés peuvent être représentés par la formule générale $(SiO_2)_{0-13}(Al_2O_3)_{0-18}(Al(OH)_3)_{0-1}(H_2O)_{0-2}X^-$, avec X = O, OH, AlO, KO, AlO_2 et SiO_2. L'intégralité des familles ioniques détectées est reportée dans le tableau 7. La figure 23 représente un agrandissement de la figure 5 entre les masses m/z 280 et 415.

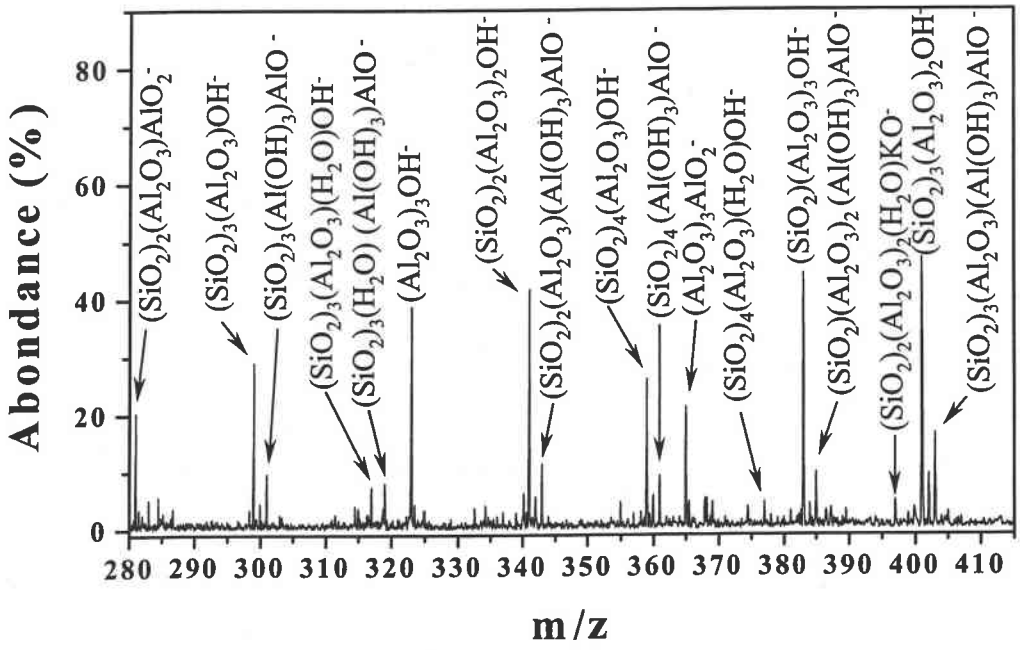


Figure 23: Agrandissement du spectre de masse en mode de détection négatif du kaolin, entre les masses 280 et 415, à une longueur d'onde de 355 nm et pour une irradiance de $3,9\times10^8$ W.cm^{-2}.

Espèces ioniques détectées
PO_2^-, PO_3^-
SiO_2^-
$(SiO_2)O^-$
$(SiO_2)_{1-4}OH^-$
$(SiO_2)_2AlO^-$
$(SiO_2)_{0-3}AlO_2^-$
$(SiO_2)_2(Al_2O_3)AlO_2^-$
$(SiO_2)_{2-9}(Al_2O_3)_2(H_2O)KO^-$
$(SiO_2)_{2-3}(Al_2O_3)_3(H_2O)KO^-$
$(Al_2O_3)_{3-14}OH^-$
$(Al_2O_3)_{3-18}AlO_2^-$
$(SiO_2)_4(H_2O)_{0-1}OH^-$
$(SiO_2)_{2-6}(Al_2O_3)_1OH^-$
$(SiO_2)_{2-13}(Al_2O_3)_1(H_2O)OH^-$
$(SiO_2)_{3-6}(Al(OH)_3)AlO^-$
$(SiO_2)_{3,5,8,9-13}$ $(H_2O)(Al(OH)_3)AlO^-$
$(SiO_2)_{2-5}(Al_2O_3)_2OH^-$
$(SiO_2)_{4-13}(Al_2O_3)_2(H_2O)OH^-$
$(SiO_2)_{2-5}(Al_2O_3)(Al(OH)_3)AlO^-$
$(SiO_2)_{5-10}(Al_2O_3)(H_2O)(Al(OH)_3)AlO^-$
$(SiO_2)_{1-6}(Al_2O_3)_3OH^-$
$(SiO_2)_{4-13}(Al_2O_3)_3(H_2O)OH^-$
$(SiO_2)_{1-6}(Al_2O_3)_2(Al(OH)_3)AlO^-$
$(SiO_2)_{4-8}(Al_2O_3)_2(H_2O)(Al(OH)_3)AlO^-$
$(SiO_2)_{1-7}(Al_2O_3)_4OH^-$
$(SiO_2)_{5-12}(Al_2O_3)_4(H_2O)OH^-$
$(SiO_2)_{1-7}(Al_2O_3)_3(Al(OH)_3)AlO^-$
$(SiO_2)_{5-8}(Al_2O_3)_3(H_2O)(Al(OH)_3)AlO^-$
$(SiO_2)_{1-5}(Al_2O_3)_5OH^-$
$(SiO_2)_{6-9}(Al_2O_3)_5(H_2O)OH^-$
$(SiO_2)_{1,2,5}(Al_2O_3)_4(Al(OH)_3)AlO^-$
$(SiO_2)_{1-5}(Al_2O_3)_6OH^-$
$(SiO_2)_{6-9}(Al_2O_3)_6(H_2O)OH^-$
$(SiO_2)_{2,3}(Al_2O_3)_5(Al(OH)_3)AlO^-$
$(SiO_2)_{1-5}(Al_2O_3)_7OH^-$
$(SiO_2)_{6-8}(Al_2O_3)_7(H_2O)OH^-$
$(SiO_2)_{1-5}(Al_2O_3)_8OH^-$
$(SiO_2)_{6-7}(Al_2O_3)_8(H_2O)OH^-$
$(SiO_2)_{1-3}(Al_2O_3)_9OH^-$

Tableau 7 : Espèces ioniques négatives détectées lors de l'analyse du kaolin à la longueur d'onde de 355 nm et pour une irradiance de $3,9\times10^8$ W.cm^{-2}.

2.) Analyse de la zéolite de type sodique

Les analyses de cette zéolite sont réalisées entre $2,5\times10^{10}$ et $3,9\times10^{8}$ W.cm^{-2}. La figure 24 est obtenue pour une irradiance de **$6,2\times10^{9}$ W.cm^{-2}**. Les familles ioniques a_{0-1}, b_{1-4}, c_{1-5}, d_{0-5}, g_{0-2}, j_{1-7}, $(Al_2O_3)_{3-7}OH^-$ et $(Al_2O_3)_{3-7}AlO_2^-$ sont détectées. Les ions C_2^-, C_2H^-, CN^-,Cl^-, C_3^-, C_3H^-, C_4^-, C_4H^- et BO_2^- sont également mis en évidence.

Cependant cette empreinte spectrale comporte de nombreux autres ions que nous n'avons pas pu attribuer de façon définitive. Le tableau 8 comporte les masses non attribuées ainsi que des propositions d'attributions. A chacune de ces masses peuvent correspondre plusieurs attributions du fait des interférences isobariques entre les motifs $(SiO_2)OH^-$ et $(H_2O)AlO_2^-$ de masse m/z 77, $(Al_2O_3)OH^-$ et $(SiO_2)AlO_2^-$ de masse m/z 119 et entre les motifs $(SiO_2)_2$ et $(Al_2O_3)(H_2O)$ de masse m/z 120. En effet, chacune des masses indéterminées peut contenir un ou plusieurs motifs énoncés précédemment. Plus la valeur des masses indéterminées augmente et plus le nombre de proposition d'attribution est susceptible de croître.

Les résolutions atteintes pour ces ions ne permettent pas avec sûreté d'attribuer a un pic de masse un ion.

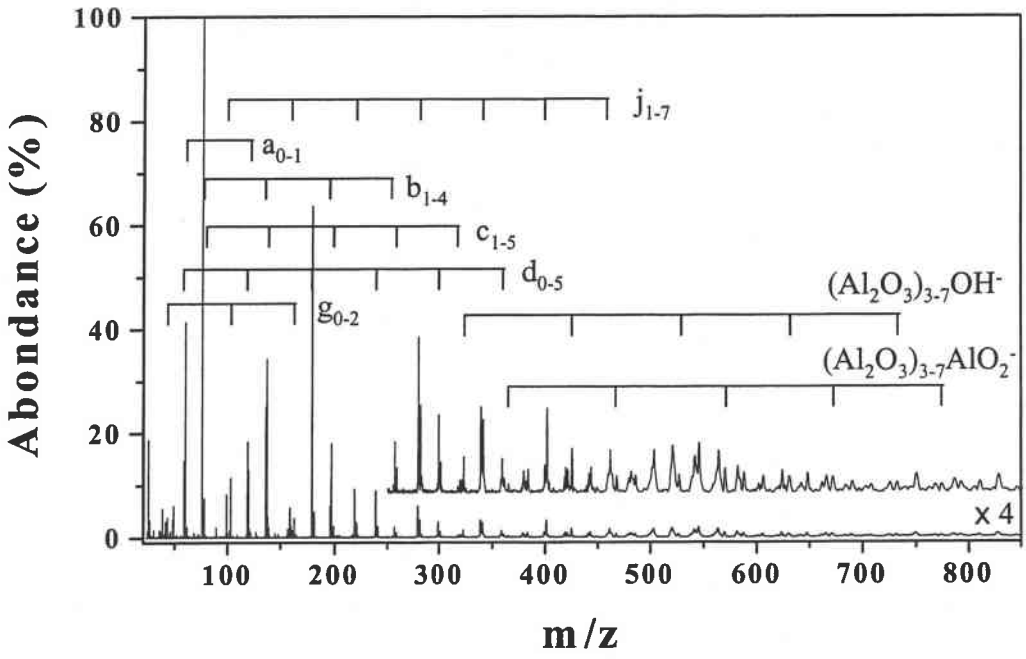


Figure 24 : Spectre de masse en mode de détection négatif de la zéolite zéo5s à une longueur d'onde de 355 nm et pour une irradiance de $6,2\times10^{9}$ W.cm^{-2}.

Masses détectées										Attributions possibles
419	479	539	599	659	719	779	839			d_{6-13} $(SiO_2)_{5-12}(Al_2O_3)OH^-$ $(SiO_2)_{3-10}(Al_2O_3)_2(H_2O)OH^-$ $(SiO_2)_{4-11}(Al_2O_3)_1(H_2O)AlO_2^-$ $(SiO_2)_{1-8}(Al_2O_3)_2(H_2O)_2OH^-$
281	341	401	461	521	581	641	701	761	821	$(SiO_2)_{2-11}(Al_2O_3)AlO_2^-$ $(SiO_2)_{1-10}(Al_2O_3)_2OH^-$ $(SiO_2)_{0-8}(Al_2O_3)_3(H_2O)OH^-$
437	497	557	617	677	737	797				C_{7-13} $(SiO_2)_{6-12}(H_2O)AlO_2^-$ $(SiO_2)_{5-11}(Al_2O_3)(H_2O)OH^-$
383	443	503	563	623	683	743	803			$(SiO_2)_{3-10}(Al_2O_3)OH^-$ $(SiO_2)_{2-9}(Al_2O_3)_2AlO_2^-$ $(SiO_2)_{1-8}(Al_2O_3)_3OH^-$ $(SiO_2)_{0-6}(Al_2O_3)_4(H_2O)OH^-$ $(SiO_2)_{0-7}(Al_2O_3)_3(H_2O)AlO_2^-$
485	545	605	665	725	785	845				$(SiO_2)_{1-7}(Al_2O_3)_4OH^-$ $(SiO_2)_{2-8}(Al_2O_3)_3AlO_2^-$
			707	767	827					$(SiO_2)_{1-3}(Al_2O_3)_6(H_2O)OH^-$ $(SiO_2)_{4-6}(Al_2O_3)_4AlO_2^-$ $(SiO_2)_{3-5}(Al_2O_3)_5OH^-$

Tableau 8 : Attributions possibles pour des ions indéterminés qui sont détectés sur les empreintes spectrales négatives des échantillons zéo5s, zeo11p et zeo18p.

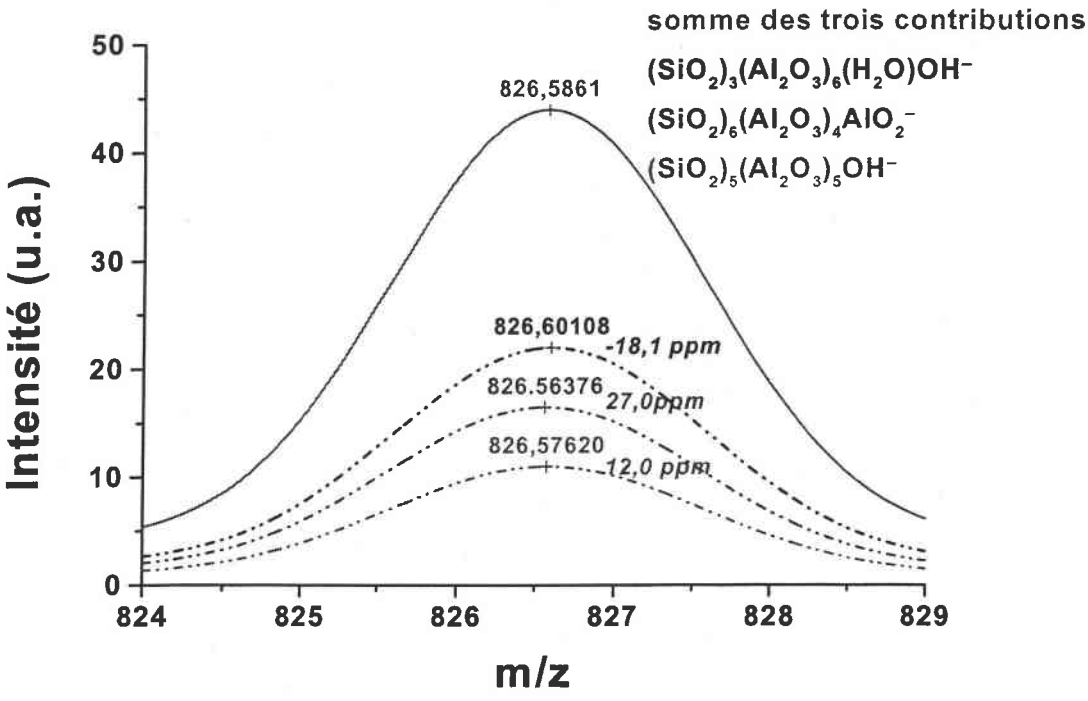


Figure 25 : Simulation de l'interférence isobarique de trois ions à la masse m / z 827.

La figure 25 simule l'interférence isobarique entre les trois ions $(SiO_2)_3(Al_2O_3)_6(H_2O)OH^-$ (m/z = 826,60108), $(SiO_2)_6(Al_2O_3)_4AlO_2^-$ (m/z = 826,56376) et $(SiO_2)_5(Al_2O_3)_5OH^-$ (m/z = 826,57620). Si ces trois ions se forment simultanément et, s'ils sont présents avec des intensités quasi équivalentes (proportion respective 4/3/2), le pic de masse résultant se situe à m/z = 826,5861. Par rapport à ce signal, on observe des décalages en masse de 18,1 ; 27,0 et 12,0 ppm pour les ions $(SiO_2)_3(Al_2O_3)_6(H_2O)OH^-$, $(SiO_2)_6(Al_2O_3)_4AlO_2^-$ et $(SiO_2)_5(Al_2O_3)_5OH^-$, respectivement. La résolution qu'il faut atteindre pour séparer ces trois ions correspond à la résolution nécessaire pour séparer les deux ions de masse les plus proches, soit $(SiO_2)_6(Al_2O_3)_4AlO_2^-$ et $(SiO_2)_5(Al_2O_3)_5OH^-$. Cette résolution est d'environ 65000.

Notons que si dans le cas du kaolin, l'attribution des ions a été possible, ceci résulte d'une faible, ou d'une absence de contribution, de la part d'autres ions pour chacun des signaux attribués.

3.) Analyses des zéolites de type proton

Seules les irradiances comprise entre $2,5\times10^{10}$ et $3,9\times10^{8}$ $W.cm^{-2}$ permettent d'observer la formation d'agrégats ionisés. Pour les deux zéolites de type proton, peu de différences apparaissent sur les empreintes spectrales lorsque l'irradiance varie.

L'empreinte spectrale de la figure 26 est obtenue à une irradiance de **$6,2\times10^{9}$ $W.cm^{-2}$**. Les ions C_2^-, C_2H^-, CN^-, Al^-, Cl^-, C_3^-, C_3H^-, C_4^-, C_4H^- et NO_2^-, ainsi que les familles ioniques a_{0-3}, b_{1-6}, c_{1-5}, d_{0-5}, g_{0-3}, $(Al_2O_3)_{3-5}OH^-$ et $(Al_2O_3)_{4-6}AlO_2^-$ sont mises en évidence pour les échantillons zéo11p et zéo18p.

Comme pour l'échantillon zéo5s, les empreintes spectrales des zéolites de type proton comportent des ions de haut rapport m/z. Leur attribution ne peut être univoque (voir Tab. 8).

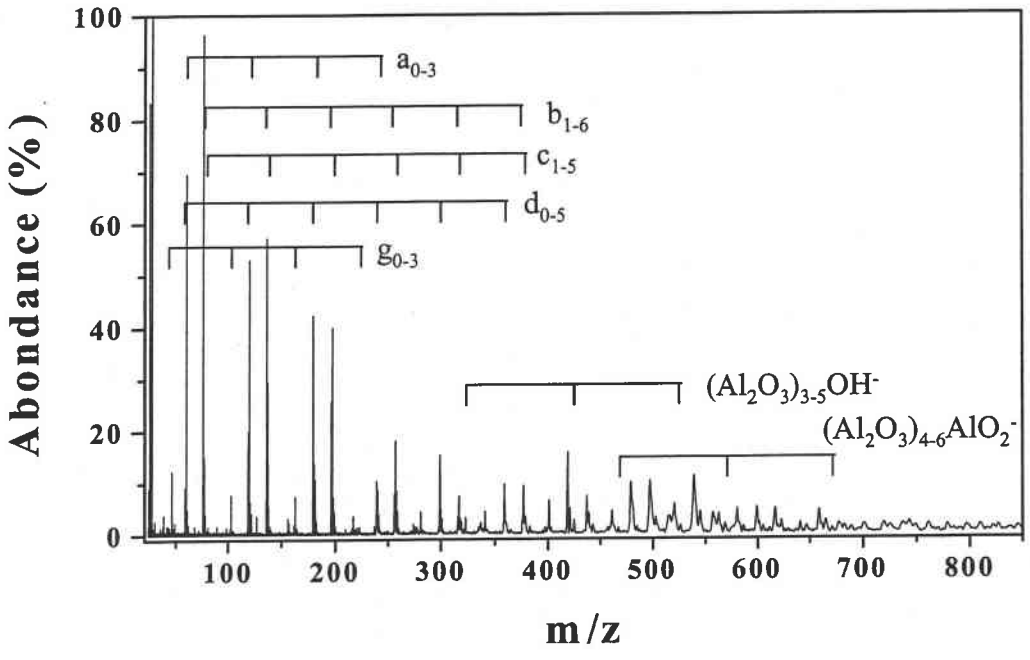


Figure 26 : Spectre de masse en mode de détection négatif de la zéolite zéo11p à une longueur d'onde de 355 nm et pour une irradiance de $6,2\times10^{9}$ $W.cm^{-2}$.

4.) Différenciation entre chaque type d'échantillon

En mode de détection négatif, les critères de caractérisation des échantillons reposent sur la détection d'espèces ioniques caractéristiques.

La différenciation entre le kaolin et les différentes zéolites a clairement été mise en évidence. En effet, les familles de type $(SiO_2)_{2-9}(Al_2O_3)_{2-3}(H_2O)KO^-$, $(SiO_2)_{2-13}(Al_2O_3)_{1-9}(H_2O)_{0-1}OH^-$ et $(SiO_2)_{1-8}(Al_2O_3)_{0-5}(H_2O)_{0-1}(Al(OH)_3)_{0-1}AlO^-$ ont uniquement été détectées lors de l'analyse du kaolin.

La zéolite sodique peut également être différencier du kaolin et des zéolites de type proton, grâce à la présence de la famille ionique j_{1-7} ($(SiO_2)_{1-7}NaO^-$). La zéolite sodique conduit également à la détection de l'ion BO_2^-.

Il est donc possible de caractériser, en mode de détection négatif, le kaolin, les zéolites sodiques et proton.

Cependant, aucun critère ne permet de différencier les échantillons zéo11p et zéo18p. L'étude qui a porté sur les verres a montré qu'il est possible de déterminer les proportions relatives de silicium et d'aluminium dans les échantillons. Ainsi, nous allons tenter d'établir une méthodologie permettant de trouver un lien entre le rapport atomique Si/Al au sein de l'échantillon et la distribution de certains ions, tant positifs que négatifs.

D.) Mise en évidence des rapports Si/Al des différents échantillons

1.) Introduction

La détermination des rapports Si/Al constitue également un moyen de caractérisation des échantillons. Comme pour le cas des verres, nous allons déterminer des critères qui permettent de relier les rapports atomiques Si/Al des échantillons à l'abondance des certains ions, en mode de détection positif et négatif.

2.) Etude des rapports Si / Al en mode de détection positif

Afin de corréler l'empreinte spectrale des différents échantillons avec la valeur du rapport Si/Al de chacun, nous avons étudié les rapports d'intensité entre les ions Si^+ et Al^+ à forte irradiance (**Ir = 2,5×10^{10} W.cm^{-2}**). En effet, dans ces conditions, la quantité d'ions est plus importante, et le taux d'ionisation est, normalement, uniquement dépendant de la température du nuage gazeux et est fonction de la loi de Saha–Eggert (voir Chapitre II).

La figure 27 montre l'évolution du rapport d'intensité entre les ions Si^+ et Al^+, en fonction du rapport Si/Al de l'échantillon étudié.

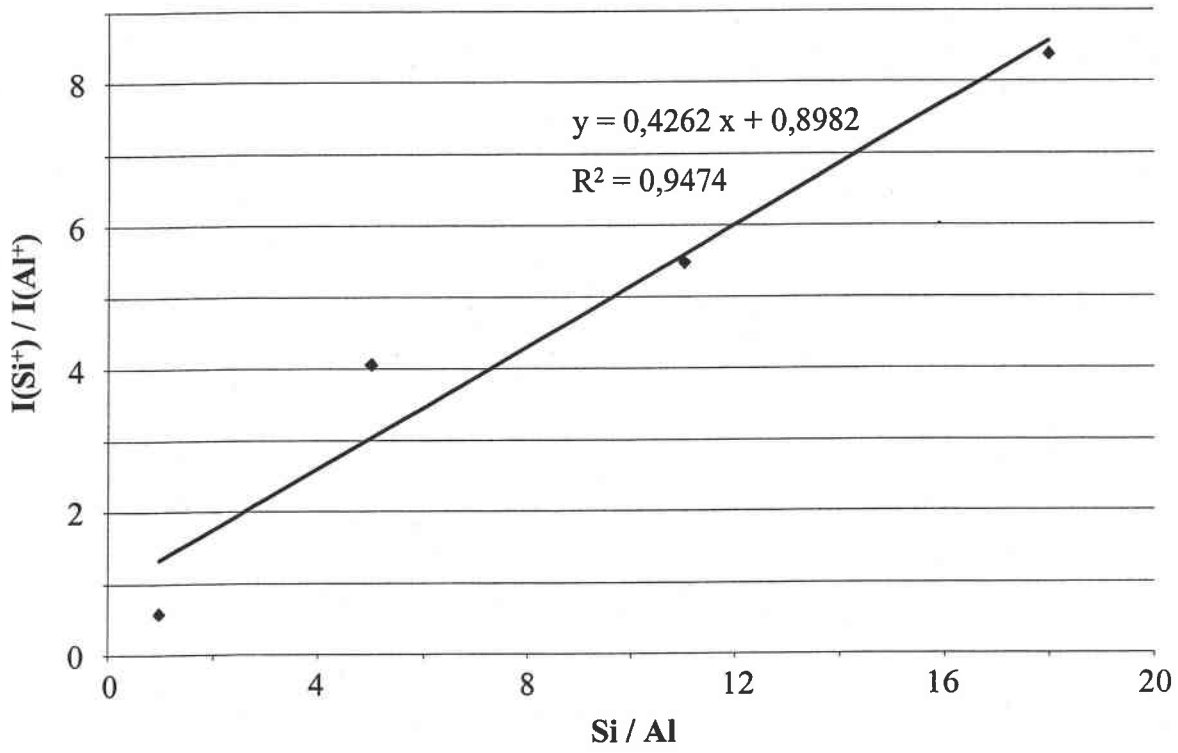


Figure 27 : Rapports d'intensité des ions Si^+ et Al^+ en fonction du rapport atomique Si / Al des différents échantillons pour une irradiance de $2,5\times10^{10}$ W.cm^{-2}
Trait plein : régression linéaire réalisée avec les 4 points expérimentaux.

Le carré du coefficient de régression linéaire obtenu, lorsque les 4 points expérimentaux sont considérés, est de 0,9474.

Les rapports Si/Al, du kaolin et des zéolites zeo11p et zéo18p, peuvent donc être corrélés à la mesure du rapport d'intensité entre les ions Si^+ et Al^+, à une irradiance de $2,5\times10^{10}$ W.cm^{-2}.

Compte tenu du dopage en sodium, les processus inhérents à l'interaction laser/matière de l'échantillon zéo5s doivent être différents de ceux du kaolin et des zéolites zéo11p et zéo18p.

La principale différence entre les empreintes spectrales négatives, pour les trois zéolites, est la présence de la famille $(SiO_2)_{1-7}NaO^-$. De nombreuses espèces sodium-silicium-oxygène sont donc produites lors de l'ablation laser de ces composés. La détection des ions $(SiO_2)_{1-7}NaO^-$ permet de penser que des espèces neutres excitées, de type $Na_xSi_yO_z$, sont également produites. Sous l'effet de processus de dissociation, qui sont induits par un excès d'énergie interne et par collisions dans le nuage gazeux, une quantité importante d'ions Si^+ peut être produite. Ceci permettrait d'expliquer l'exaltation de l'ion Si^+.

3.) Etude des rapports Si/Al en mode de détection négatif

Contrairement au mode de détection positif, les spectres de masse obtenus pour le kaolin ne peuvent pas être utilisés pour associer un rapport d'intensité d'ions au rapport Si / Al = 1. En effet, afin d'obtenir des empreintes spectrales exploitables pour les différents échantillons, les séquences d'acquisition en mode de détection négatif pour le kaolin et les zéolites sont différentes. De ce fait, les corrélations, entre les rapports Si/Al des différentes zéolites et des rapports d'intensité entre ions issus des empreintes spectrales, ne peuvent être effectuées que pour des valeurs de rapport Si/Al égales à 5, 11 et 18.

Pour tenter de corréler les rapports Si/Al des différentes zéolites, nous avons retenu l'étude des familles $(SiO_2)_{0\text{-}3}AlO_2^-$ et $(SiO_2)_{0\text{-}3}SiO_2^-$, à l'irradiance de $2{,}5\times10^{10}$ W.cm^{-2}. Afin de déterminer les couples d'ions susceptibles de nous renseigner sur le rapport Si/Al des zéolites considérées, les rapports d'intensité entre les ions SiO_2^- et AlO_2^-, $(SiO_2)AlO_2^-$ et $(SiO_2)SiO_2^-$, $(SiO_2)_2AlO_2^-$ et $(SiO_2)_2SiO_2^-$, ainsi qu'entre les ions $(SiO_2)_3AlO_2^-$ et $(SiO_2)_3SiO_2^-$ sont reportés sur des graphiques en fonction des rapports Si/Al = 5, 11 et 18 de chacune des zéolites. Notons que la contribution isotopique du second isotope des ions $(SiO_2)_{0\text{-}3}AlO_2^-$ a été retranchée à l'intensité du premier isotope de l'ion $(SiO_2)_{0\text{-}3}SiO_2^-$.

On constate qu'aucune corrélation entre le rapport atomique Si/Al des différents échantillons et les rapports d'intensité des ions SiO_2^- et AlO_2^-, $(SiO_2)AlO_2^-$ et $(SiO_2)SiO_2^-$, ainsi qu'entre les ions $(SiO_2)_2AlO_2^-$ et $(SiO_2)_2SiO_2^-$, ne peut être établie.

Par contre, on peut utiliser les rapports d'intensité entre les ions $(SiO_2)_3SiO_2^-$ et $(SiO_2)_3AlO_2^-$ pour déterminer les rapports Si/Al des différents échantillons (Fig. 28). En effet, le carré du coefficient de régression linéaire obtenu est de 0,9907.

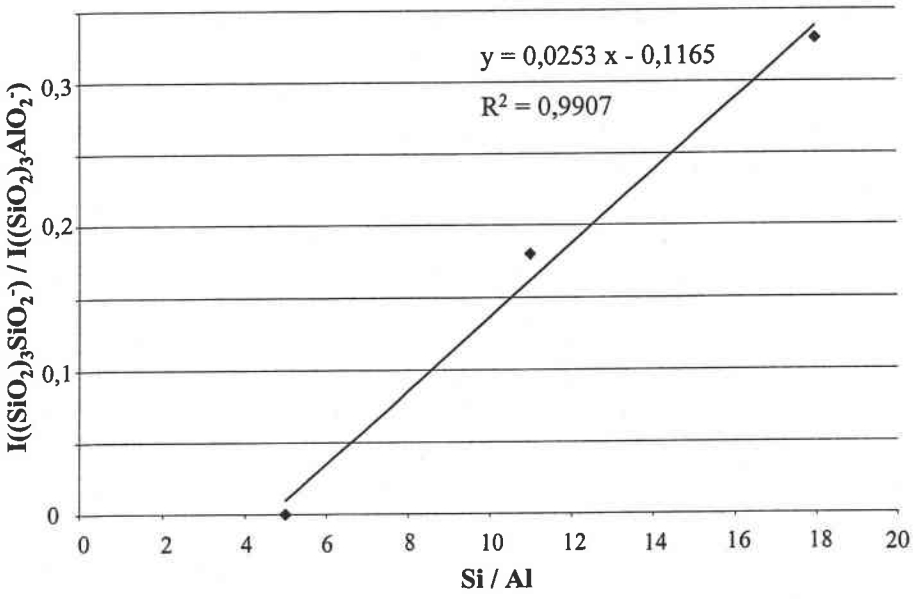


Figure 28 : Représentation des rapports d'intensité entre les ions $(SiO_2)_3SiO_2^-$ et $(SiO_2)_3AlO_2^-$ en fonction des rapports Si / Al à l'irradiance de $2,5\times10^{10}$ W.cm^{-2}.

L'absence de corrélation entre les rapports d'intensité des ions SiO_2^- et AlO_2^- et les rapports Si/Al des zéolites peut être dû aux différences d'affinités électroniques entre les espèces AlO_2 et SiO_2. En effet, la différence d'affinité électronique entre AlO_2 (4,1 eV) **[Jeong, 1995]** et SiO_2 (2,75 eV) **[Xu, 2000]** peut conduire à des processus différents et compétitifs au sein du nuage gazeux pour chacune de ces espèces.

Cependant, lorsque le nombre de motifs SiO_2 croit au sein de l'agrégat ionisé, l'affinité électronique des espèces $(SiO_2)_n$ croit également. Pour l'espèce $(SiO_2)_3$ l'affinité électronique est de 3,5 eV **[Xu, 2000]**.

Il est raisonnable de penser que l'affinité électronique de $(SiO_2)_2AlO_2$ est proche de celle de $(SiO_2)_3$. La présence de deux motifs SiO_2 neutralise en quelque sorte la différence d'affinité électronique entre SiO_2 et AlO_2. De ce fait, les rapports d'intensité des ions $(SiO_2)_3SiO_2^-$ et $(SiO_2)_3AlO_2^-$ peuvent raisonnablement être corrélés aux rapports Si/Al des zéolites.

E.) Conclusion

L'examen des zéolites et du kaolin par LA-FTICRMS a permis d'obtenir des informations concernant leurs compositions chimiques élémentaires et moléculaires. De nombreux critères de caractérisation en mode de détection positif et négatif, permettant de différencier kaolin, zéolite de type sodique et zéolite de type proton on également été mis en évidence.

Les analyses effectuées en mode de détection positif et négatif ont également montré qu'il était possible de déterminer les quantités relatives de silicium et de l'aluminium pour le kaolin et les différentes zéolites. La détermination des proportions relatives de silicium et d'aluminium constitue un critère de caractérisation supplémentaire permettant de différencier les différents échantillons.

IV.) Supports de catalyses

A.) Introduction

Parmi tous les catalyseurs supportés utilisés dans l'industrie des plastiques, le catalyseur de Phillips revêt une importance particulière. Ce dernier est utilisé de façon spécifique pour la synthèse du polyéthylène. Il s'agit en fait d'un catalyseur à base d'oxyde de chrome. Les processus catalytiques sous tendus par ce catalyseur sont encore mal connus. Différentes études, concernant l'activation de ce catalyseur à la surface d'un support modèle (typiquement une couche de silice sur un wafer de silicium) ont récemment été conduites par spectrométrie de masse des ions secondaires **[Thüne, 2001 ; Di Croce, 2002]** ou même par LA–MS.
Cependant, aucune étude sur des catalyseurs de Phillips réels n'a, à notre connaissance, été conduite par spectrométrie de masse.
Le but de ce paragraphe est donc d'étudié l'évolution de la nature des espèces du chrome à la surface d'un gel de silice au cours de l'activation de ce catalyseur.
Nous définirons en premier lieu le protocole expérimental mis en place. Puis nous étudierons un catalyseur qualifié de «frais». Les différentes étapes de mise en œuvre du catalyseur de Phillips seront également suivies par LA-FTICR-MS.

B.) Protocole expérimental et activation du catalyseur de Phillips

Le gel de silice est imprégné par une solution d'acéthylacétone de chrome trivalent : $(C_5H_7O_2)_3Cr^{III}$ solubilisée dans le THF à des concentrations comprises entre 10^{-2}et 10^{-4} M. Après évaporation du solvant, on obtient un **catalyseur frais** de couleur violette.
L'activation de ce catalyseur est réalisée dans un réacteur en quartz sous un flux d'oxygène ou d'air sec (aucune différence quant au processus d'activation n'a été observée entre ces deux

conditions opératoires) de 30mL/min. La température est graduellement augmentée de 10°C/min jusqu'à 650°C. Au cours de l'étape finale d'activation, le catalyseur est maintenu à 650°C pendant 6 h sous atmosphère réactive. On obtient ainsi un **catalyseur activé** de couleur jaune à ocre.

Une étape de réduction est ensuite menée pendant 2 h sous atmosphère d'hydrogène à 350°C pour conduire au **catalyseur réduit** de couleur verte.

Chacun de ces trois échantillons a été analysé par LA–FTICRMS à la longueur d'onde de 355 nm après avoir été conditionnés sous la forme de pastille. L'étude a porté sur l'examen des empreintes spectrales positives et négatives de ces composés, cependant nous ne présenterons que les résultats en mode de détection négative. C'est en effet, l'évolution de la distribution des agrégats ionisés négatifs qui est en mesure de nous renseigner sur la nature et l'état d'oxydation du chrome.

C.) Etude du catalyseur frais en fonction de l'irradiance

Afin d'identifier au mieux la nature des espèces à la surface du catalyseur frais, nous avons examiné l'évolution de l'empreinte spectrale en fonction de l'irradiance. Seules des irradiances élevées permettent de conduire à l'observation significative d'espèces ionisées. Cependant, le protocole proposé par Aubriet et al. **[Aubriet, 2001]** d'étude de la valence du chrome, nécessite l'acquisition de spectres de masse à une irradiance de 5×10^7 W/cm^2. C'est la raison pour laquelle, sont présentées sur la Fig. 29, les spectres obtenus à 4×10^{10} et 5×10^7 W/cm^2.

A forte irradiance (Fig. 29a), de très nombreux agrégats ionisés sont détectés. Les uns sont spécifiques au support et correspondent aux combinaisons déjà observées dans l'étude d'autres matériaux silicatés ou aluminosilicates, il s'agit des espèces a_n :$(SiO_2)_nSiO_2^-$ b_n :$(SiO_2)_nO^-$ et c_n :$(SiO_2)_nOH^-$. Les autres correspondent à des agrégats contenant à la fois des atomes de chrome, de silicium et d'oxygène. Ils sont issus de processus de recombinaison en phase gazeuse.

Lorsque l'irradiance est abaissée à 5×10^7 W/cm^2 (Fig. 29b), plus aucun ion n'est détecté, seuls des signaux correspondant à des bruits électroniques sont observés.

Il faut également noter qu'aucun des ions relatifs à l'acéthylacétonate de chrome mis en évidence par Matsumoto et al. **[Matsumoto, 2003]** n'a pu être mis en évidence dans le cadre de cette étude. L'influence de la silice pourrait expliquer ce résultat.

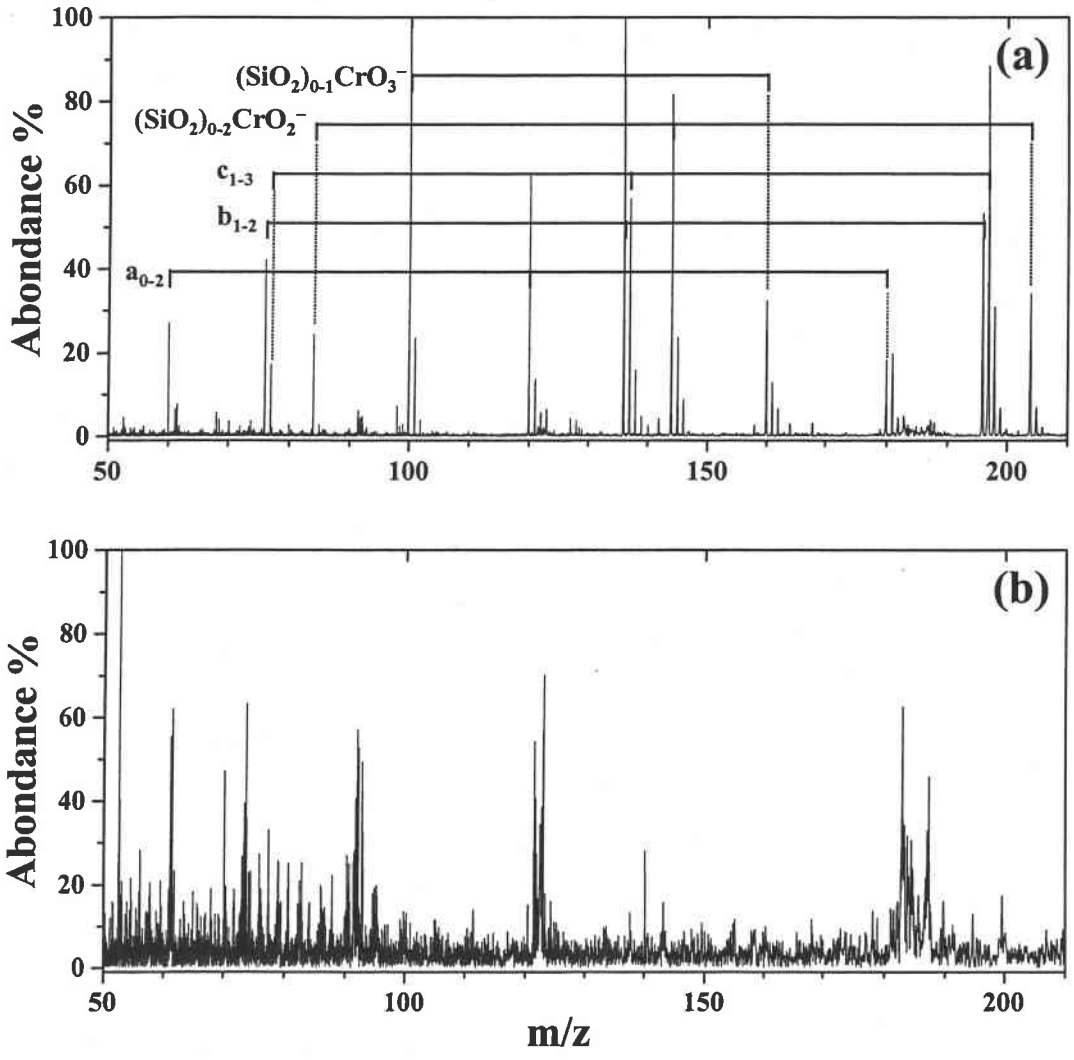


Figure 29 : Empreinte spectrale du catalyseur frais à la longueur d'onde de 355 nm pour des irradiances de (a) 4×10^{10} et (b) 5×10^{7} W/cm^2.

D.) Etude de la mise en œuvre du catalyseur de Phillips par LA–FTICRMS

La figure Fig. 30, ci-dessous reporte l'empreinte spectrale des catalyseurs (a) frais, (b) activé et (c) réduit.

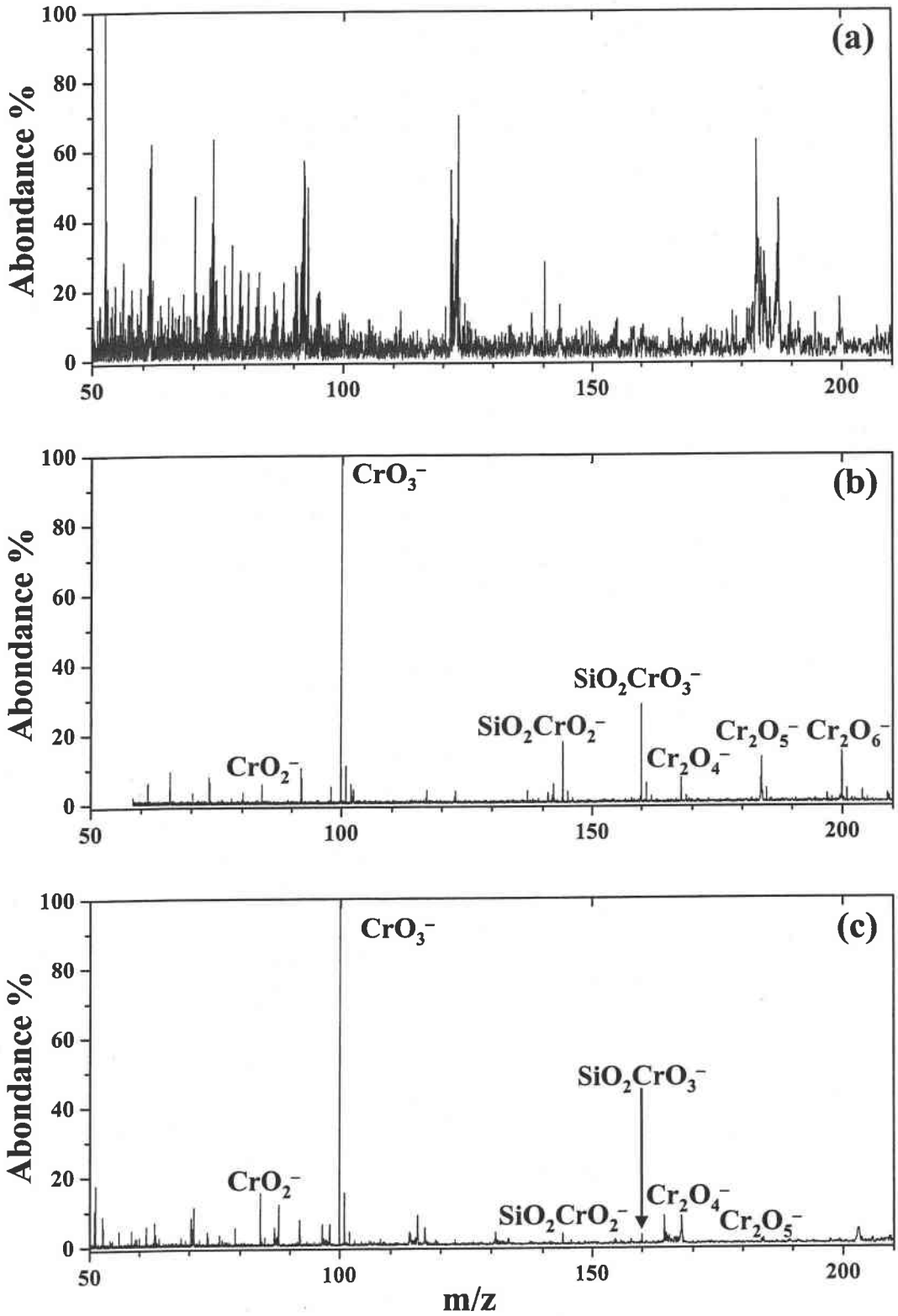


Figure 30 : Empreinte spectrales des catalyseurs (a) frais, (b) activé et (c) réduit à la longueur d'onde de 355 nm pour une irradiance de 5×10^7 W/cm^2.

L'empreinte spectrale du catalyseur frais ne présente pas d'ion dans les conditions d'analyse utilisées. A l'inverse, pour les catalyseurs activé et réduit de nombreux ions sont formés au

cours de l'irradiation laser. Ces espèces correspondent à des agrégats ionisés du chrome ou à des agrégats mixtes chrome–silicium–oxygène. Le fait que les espèces $SiO_2CrO_{2-3}^-$ ne soient pas détectées dans le cadre de l'analyse du catalyseur frais dans les conditions instrumentales similaires, laisse à penser que ces espèces sont révélatrices pour les catalyseurs activé et réduit de la formation de silicates de chrome à la surface du catalyseur.
D'autre part, le fait que des agrégats ionisés du chrome soient détectés est révélateur de la formation d'oxydes ou tout au moins d'espèces oxygénées du chrome.
Il apparaît donc que l'activation du catalyseur se fait au travers de la formation d'oxydes de chrome et de l'ancrage de ceux-ci sous la forme de silicates. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenu sur des catalyseurs modèles par s-SIMS.

L'examen de la distribution des agrégats oxygénés du chrome peut également est mise à profit pour tenter d'identifier la valence du chrome à la surface du catalyseur activé et du catalyseur réduit. L'étude du rapport d'intensité des ions $Cr_2O_4^-/Cr_2O_6^-$ est en effet révélateur du degré d'oxydation du chrome **[Aubriet, 2001]**. S'il est inférieur à 0,4, il s'agit d'un composé hexavalent alors que s'il est supérieur à 0,95, nous sommes en présence d'un composé trivalent.
Le rapport d'intensité $Cr_2O_4^-/Cr_2O_6^-$ est de l'ordre de 0,48 pour le catalyseur activé, alors qu'il est très supérieur à 1 pour le catalyseur réduit, l'ion $Cr_2O_6^-$ n'étant pas, dans ce cas, détecté avec une abondance significative (Fig 30 c).

Le chrome se trouve donc majoritaire sous le degré d'oxydation +VI après activation alors qu'il est réduit de façon très significative par le traitement en atmosphère d'hydrogène. Le fait que le rapport d'intensité $Cr_2O_4^-/Cr_2O_6^-$ soit très largement supérieur aux valeurs obtenues pour les composés standard trivalents en général et pour l'oxyde de chrome III **[Aubriet, 2001]** en particulier semble indiquer que le chrome se trouve dans une valence inférieure (+II ou 0).

E.) Conclusion

La compréhension des processus de mise en œuvre d'un catalyseur de Philipps sur un support réel de type silicate a été suivie par LA-MS. Nous avons en particulier démontré que la mise en place de ce catalyseur se faisait par l'intermédiaire de l'oxydation d'un sel de chrome

trivalent en un composé du chrome hexavalent. Ce processus se produit de façon conjointe à l'ancrage des espèces du chrome sur le support par le biais de pont Si-O-Cr. Ces liaisons ont été mis en évidence par l'intermédiaire des espèces $(SiO_2)CrO_{2\text{-}3}^-$. L'étape finale de mise en œuvre du catalyseur de Phillips se traduit par la réduction des sites du chrome hexavalent, ancrés en chrome trivalent, voire métallique ou bivalent.

V.) Conclusion

L'examen des verres et zéolites par LA-FTICRMS a permis d'obtenir des informations concernant leur composition chimique élémentaire et moléculaire. De même, les états de surface d'un support de catalyseur ont été parfaitement caractérisés.

La détermination de la composition chimique élémentaire, notamment au niveau des éléments traces, est réalisée en mode de détection positif. Le mode détection négatif, du fait de la détection des familles d'agrégats ionisés, est d'avantage dédié à la caractérisation de la nature de l'échantillon. En effet, les empreintes spectrales négatives permettent de différencier les échantillons de type silicate, borosilicate et aluminosilicate.

Les modes de détection positifs et négatifs apparaissent donc complémentaires et permettent de différencier aisément les échantillons.

Les résultats obtenus lors de l'analyse du catalyseur de Phillips permettent d'ouvrir de nouveaux champs d'investigation pour la LA-MS dans le domaine très vaste de la catalyse. En effet, les études menées donnent suffisamment d'informations pertinentes pour comprendre les processus catalytiques.

Bibliographie

Aubriet F., Maunit B., Muller J.F., Int. J. Mass Spectrom., 209, 5-21, **2001**.

Di Croce P.G., Aubriet F., Bertrand P., Rouxhet P., Grange P., *Stud. Surf. Sc.* 143, 823-835, 2002

Jeong S., Fischer K.J., Howe R.F., Willett G.D., Microporous Materials, 4, 4671-473, **1995**.

Lafargue P.E., Gaumet J.J., Muller J.F., Chem. Phys. Lett., 288, 494-498, **1998**.

Matsumoto K., Ajiro H., Habaue S., Okamoto Y., *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 17, 678-684, **2003**.

Thüne P.C, Linke R., Van Gennip W.J.H., De Jong A.M., Niemantsverdriet J.W., J. Phys. Chem. B, 105, 3073-3078, **2001**.

Xu C., Long Y., Qian S., Li Y., Microporous and Mesoporous Materials, 39, 351-358, **2000**.

Conclusion

Cette thèse a consisté à déterminer les potentialités de la spectrométrie de masse couplée à l'ablation/ionisation laser dans l'étude de composés minéraux silicatés et aluminosilicatés cristallins (quartz et zéolites) et amorphes (opales et verres).

Une étude préliminaire à celle de ces composés a consisté en l'examen des processus d'ablation laser de la silice et de l'alumine.

Afin d'évaluer l'influence de l'absorbance de l'échantillon sur les processus d'interaction laser/composés minéraux, différents oxydes et mélanges d'oxydes ont été analysés.

La présence d'un chromophore (Cr_2O_3 ou Fe_2O_3) dans une matrice minérale transparente (Al_2O_3 ou SiO_2) à la longueur d'onde laser d'analyse (355 nm), modifie la réponse spectrale lors de l'ablation. Ceci se traduit notamment en terme d'irradiance minimale pour l'obtention d'agrégats ionisés et de rapport S/B. En effet, la présence d'un chromophore, en quantité suffisante, permet d'une part de réduire l'irradiance nécessaire à l'observation des agrégats ioniques propres à l'oxyde d'aluminium ou de silicium, et d'autre part, d'améliorer le rapport S/B sur les empreintes spectrales.

L'étude des gemmes a porté sur l'analyse d'opales, d'améthystes et de citrines.

Les analyses menées aux longueurs d'onde de 355 et 221,67 nm ont permis de déterminer des critères de différenciation entre opales naturelles et artificielles dans les deux modes d'analyse (positif et négatif). De plus, il est possible de différencier les opales naturelles d'Australie et celles provenant du Mexique grâce à la détection d'éléments à l'état de traces. La détection de familles ioniques spécifiques a montré la présence de molécules d'eau en au sein des opales naturelles.

Les analyses des différents quartz à la longueur d'onde de 355 nm ont permis de mettre en évidence des critères de caractérisation entre certaines améthystes naturelles et synthétiques, ainsi qu'entre les citrines naturelles et synthétiques.

Il convient de préciser que les améthystes naturelles et synthétiques sont délicates à caractériser car leurs empreintes spectrales présentent peu de différences. Toutefois, quelques améthystes analysées présentent des ions spécifiques en mode de détection positif.

L'identification des citrines naturelles et synthétiques est quant à elle aisément effectuée grâce à la détection d'éléments caractéristiques à l'état de traces en mode de détection positif et d'agrégats ionisés en mode négatif.

La dernière partie de ce travail a été dévolue à l'étude des verres, des zéolites et d'un support de catalyseur au cours de son activation et de sa mise en œuvre, afin de mettre à profit les méthodes mises au point préalablement pour les gemmes.

La détermination de la composition chimique élémentaire des verres et zéolites a été réalisée en mode de détection positif. Par contre, le mode de détection négatif est d'avantage dédié à la caractérisation de la nature de l'échantillon du fait de la détection des familles d'agrégats ionisés. De ce fait, les empreintes spectrales négatives constituent des éléments précieux pour identifier les verres de types silicates, borosilicates et aluminosilicates.

Les résultats obtenus lors de l'analyse du catalyseur de Phillips ouvrent de nouveaux champs d'investigation pour la LA-MS dans le domaine de la catalyse. En effet, les études menées donnent suffisamment d'informations pour mieux appréhender les processus ayant trait à l'activation des catalyseurs. Une prochaine étape pourrait être l'étude par LA-MS d'échantillons prélevés au cours d'un processus catalytique.

Les modes de détections positifs et négatifs apparaissent donc complémentaires et permettent de différencier aisément l'ensemble des échantillons analysés.

La spectrométrie de masse à résonance cyclotronique des ions par transformée de Fourier apparaît comme une technique de choix pour l'étude des différents composés minéraux de types silicates, aluminosilicates et borosilicates que nous avons analysés. En effet, cette technique possède une double compétence qui se traduit d'une part, par la réalisation d'analyses élémentaires sensibles en mode de détection positif, et qui conduit d'autre part à la détection de séries d'agrégats ionisés en mode de détection négatif.

Dans ce cadre, la spectrométrie de masse à résonance cyclotronique des ions par transformée de Fourier s'est avérée être un outil particulièrement performant pour identifier les gemmes silicatées naturelles, artificielles et synthétiques.

Annexe 1 : Quelques rappels sur la formation des roches

I.) Introduction

Cette annexe présente de façon générale les processus de formation des roches.
La croûte terrestre est composée de différents types de roches : les roches magmatiques, les roches métamorphiques et les roches sédimentaires. Ces roches sont formées de l'assemblage de divers minéraux. C'est à l'intérieur de ces roches que sont formées les gemmes.
Comme la nature de la roche hôte est déterminante lors la formation des gemmes, les différents processus qui ont attrait à la formation des roches magmatiques, métamorphiques et sédimentaires seront présentés.

II.) Processus de formation des roches

Les processus de formation des roches sont représentés de façon schématique sur la figure 1.

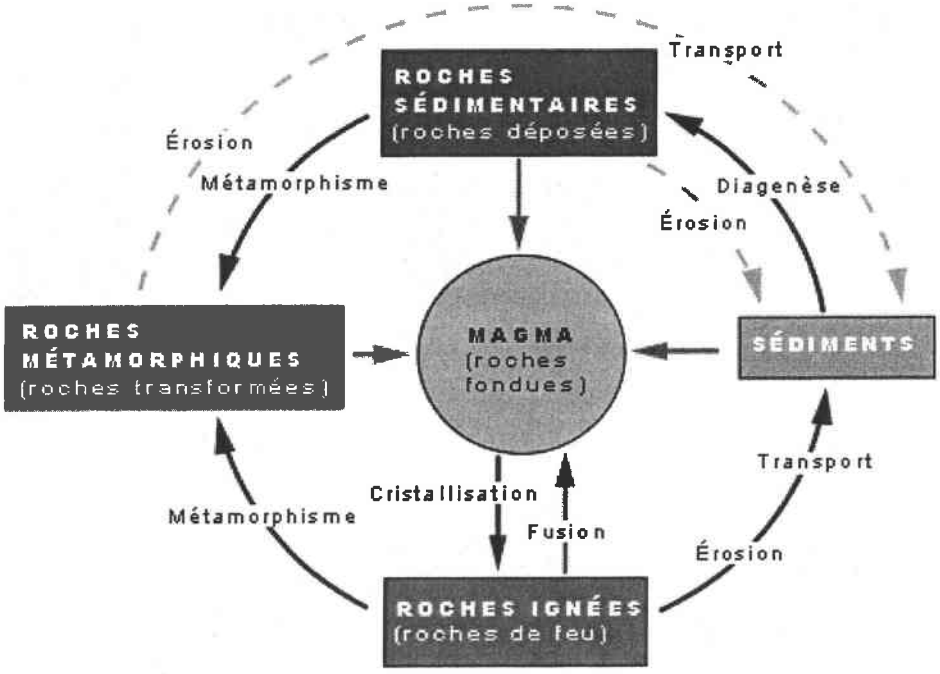


Figure 1 : Représentation schématique des processus de formation des roches. **[Site Internet n°1]**

Le magma est une substance complexe qui provient des profondeurs du globe. Il peut être purement liquide, mais également être composé en proportion variable d'un mélange de liquides, de solides et de gaz. Selon la teneur en silice, on distingue des magmas basiques ($SiO_2 < 55$ %) et des magmas acides ($SiO_2 > 60$ %). Les magmas basiques sont plus fluides et plus chauds (1100 à 1250 °C) que les magmas acides (750 à 900 °C) **[Site Internet n°2]**.

Le magma est à l'origine de la formation de la croûte terrestre. Il constitue donc le cœur de ce diagramme. Il est le point de départ et le point d'arrivée de ce cycle. La première phase du cycle est constituée par la cristallisation du magma. Ce processus de cristallisation conduit à la formation d'un grand nombre de minéraux silicatés qui forment les roches magmatiques, également appelées roches ignées.

Lors de la formation de chaînes de montagnes par exemple, les roches ignées sont amenées à la surface du globe par les processus dynamiques de la tectonique des plaques. Ces roches sont alors exposées aux intempéries. Elles s'altèrent et se désagrègent en particules de taille variées. L'érosion par l'eau, la glace et le vent transportent les particules pour former un dépôt meuble les sédiments (graviers, sables, boues).

Ce sédiment se transforme progressivement en une roche qui s'appelle roche sédimentaire. Cette transformation se fait selon un ensemble de processus appelés diagenèse. Le principal processus est la cimentation des particules.

Une partie des roches sédimentaires subit de fortes contraintes par le biais de températures et de pressions très élevées. Les roches sédimentaires se transforment alors en roches métamorphiques. Le métamorphisme est un procédé qui permet de transformer une roche préexistante en une autre roche, tout en assurant la cristallisation des minéraux. Cette transformation se fait en accord avec les conditions de température et de pression appliquées. Comme les roches sédimentaires, les roches ignées enfouies aux racines de chaînes de montagnes peuvent également être soumises aux processus du métamorphisme. Hormis l'enfouissement des roches ignées aux racines des chaînes de montagnes, l'intrusion d'une masse chaude de type magma dans les roches ignées existantes, peut également être à l'origine de la formation de roches métamorphiques.

L'érosion des roches métamorphiques ainsi que celle des roches sédimentaires produit des sédiments qui sont susceptibles de rentrer à nouveau dans le cycle de formation des roches sédimentaires.

Ce cycle de formation des roches ne serait complet sans le retour de ces différentes roches à l'état de magma. Au niveau des zones de subduction - abduction se produit l'enfoncement dans l'asthénosphère de plaque lithosphérique océanique. Celle-ci est soit composée de roches

ignées, comportant de faibles quantités de sédiments, soit de roches sédimentaires et/ou de roches métamorphiques. Une partie de ce matériel est fondue pour fournir les magmas de zones de subduction - abduction, alors qu'une autre partie est digérée et recyclée dans l'asthénosphère, et est susceptible d'être fusionné en magma.

A.) Les roches ignées

Pour bien comprendre la formations des roches ignées, il est essentiel de connaître deux processus importants : la cristallisation fractionnée et la fusion partielle.

1.) La cristallisation fractionnée

La cristallisation fractionnée permet la cristallisation des silicates du magma. Ces cristallisations successives ont lieu dans un ordre bien défini, selon la suite réactionnelle de Bowen. Elles produisent des assemblages minéralogiques différents : ultramafiques, mafiques, intermédiaires et felsiques. Ces quatre assemblages définissent quatre grands types de roches ignées (Fig. 2).

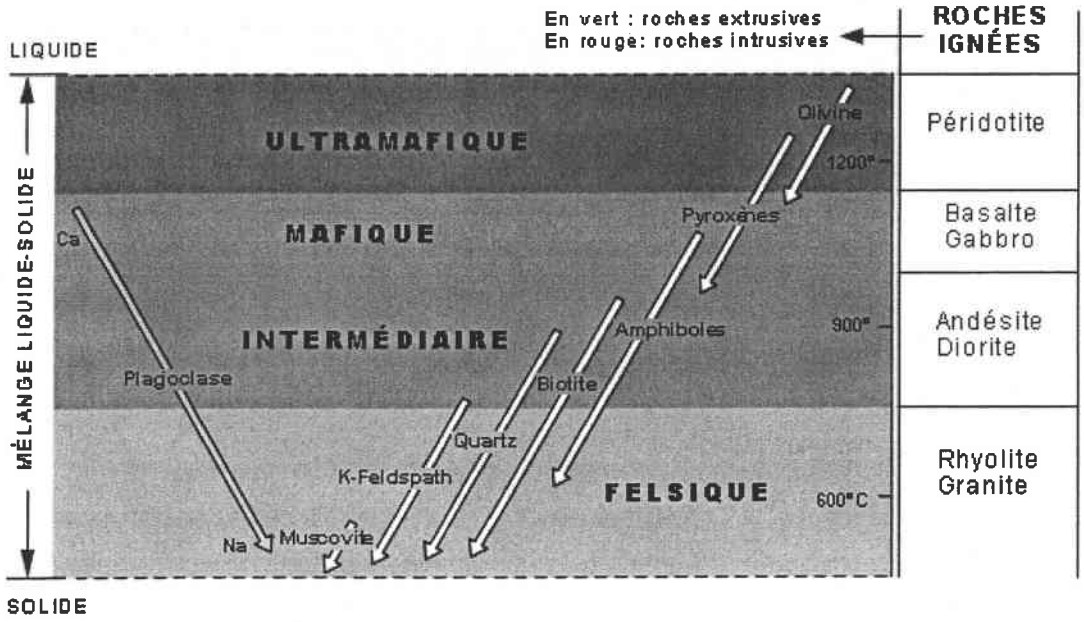


Figure 2 : Représentation schématique des roches ignées et de leur composition. [Site Internet n°1]

Les premiers silicates qui cristallisent lors du refroidissement du magma forment l'assemblage ultramafique. Cet assemblage, formé aux alentours de 1200°C, produit une roche particulière

qui est composée exclusivement d'olivine, avec un peu de pyroxène. Cette roche intrusive porte le nom de péridotite. Elle est très peu abondante à la surface du globe, elle constitue principalement le manteau terrestre. L'assemblage mafique est à l'origine des basaltes et des gabbros. Ces roches sont riches en pyroxènes et en feldspaths plagioclases calciques. Elles peuvent également contenir de petites quantités d'olivine ou d'amphiboles. L'assemblage intermédiaire constitue les andésites et les diorites. Ce sont des roches composées d'amphiboles et de feldspaths plagioclases dont le contenu en calcium et sodium est intermédiaire entre les deux pôles. Ces roches peuvent également contenir un peu de quartz et de biotite. Quant à l'assemblage felsique, il produit des rhyolites et des granites dont la composition principale est le quartz, le feldspath potassique et le feldspath sodique, avec un peu de micas tels la biotite et la muscovite.

La différence entre basalte et gabbro, andésite et diorite, rhyolite et granite, ne se situe pas au niveau de la composition qui est la même pour chacune des paires ; mais au niveau de la cristallinité, où de la taille des cristaux. Un magma qui s'introduit dans la croûte terrestre peut se frayer un chemin jusqu'à la surface et donner lieu à des coulées de laves qui, en cristallisant, forment des corps extrusifs : volcans sous-marins ou volcans continentaux. Le magma peut aussi rester coincé dans la croûte et y cristalliser pour former des corps intrusifs. La cristallisation à la surface de la croûte est rapide. La roche résultante est une roche à fins cristaux qu'on ne distingue généralement pas à l'œil nu (aphanitiques), même à l'aide d'une loupe. Par contre, lorsque le magma cristallise à l'intérieur de la croûte terrestre, l'abaissement de sa température est plus progressif et la cristallisation est plus lente. Les cristaux sont alors plus gros et généralement bien visibles (phanéritiques). Il y a donc deux grands groupes de roches ignées : les roches ignées extrusives, à fins cristaux, et les roches ignées intrusives, à cristaux grossiers.

2.) La fusion partielle

L'augmentation progressive de la température d'un matériel solide composé d'un assemblage de minéraux silicatés conduit entièrement ou partiellement à sa fusion.

Comme dans le cas de la cristallisation fractionnée d'un magma où tous les minéraux ne cristallisent pas en même temps, ceux-ci ne fondent pas non plus tous de façon simultanée. L'augmentation progressive de la température d'un assemblage solide de silicates provoque tout d'abord la fusion des minéraux de bas point de fusion. Ce sont les minéraux qui se situent

au bas de la suite de Bowen, (quartz, feldspaths potassiques et sodiques, et muscovite). La fusion n'est alors que partielle, puisqu'on obtient un mélange liquide/solide. Dans ce cas, la phase liquide possède une composition felsique (quartz, feldspaths potassique et sodique, muscovite), alors que la phase solide est composée de cristaux de plagioclase calcique, de biotite, d'amphibole ou de pyroxène, selon la composition du solide originel. Si ce liquide est extrait du mélange et re mobiliser, c'est-à-dire introduit le long de fractures ou dans une autre chambre magmatique, ce magma felsique forme alors, en cristallisant, des rhyolites ou des granites, selon qu'il atteint la surface ou demeure à l'intérieur de la croûte. Le liquide peut être extrait et re - mobiliser par des processus naturels à n'importe quel stade de l'évolution thermique. On obtient alors des magmas de compositions variées.

Avec une augmentation de la température, les plagioclases de calcicité intermédiaire, les biotites et les amphiboles sont à leur tour fondus. Ils produisent alors un magma intermédiaire. Il en est de même pour les autres minéraux, jusqu'aux olivines, si évidemment le mélange silicaté originel en contenait.

B.) Les roches sédimentaires

Quatre processus conduisent à la formation des roches sédimentaires (Fig. 3) : l'altération superficielle des matériaux qui produit des particules, le transport de ces particules par les cours d'eau, le vent ou la glace qui amène ces particules dans le milieu de dépôt, la sédimentation qui permet à ces particules se déposer dans un milieu donné pour former un sédiment et, finalement, la diagenèse qui transforme le sédiment en roche sédimentaire.

Le matériel sédimentaire peut provenir de trois sources. La première est la source terrigène. Les particules proviennent dans ce cas de l'érosion du continent. Elles sont composées de quartz, feldspath, de divers autres fragments de roches et d'argiles. La seconde source est la source allochimique. Les particules proviennent directement du bassin de sédimentation, principalement des coquilles ou fragments de coquilles de divers organismes. La dernière source est la source orthochimique. Elle correspond aux précipités chimiques qui ont lieu dans le bassin de sédimentation ou qui se déroulent à l'intérieur du sédiment durant la diagenèse.

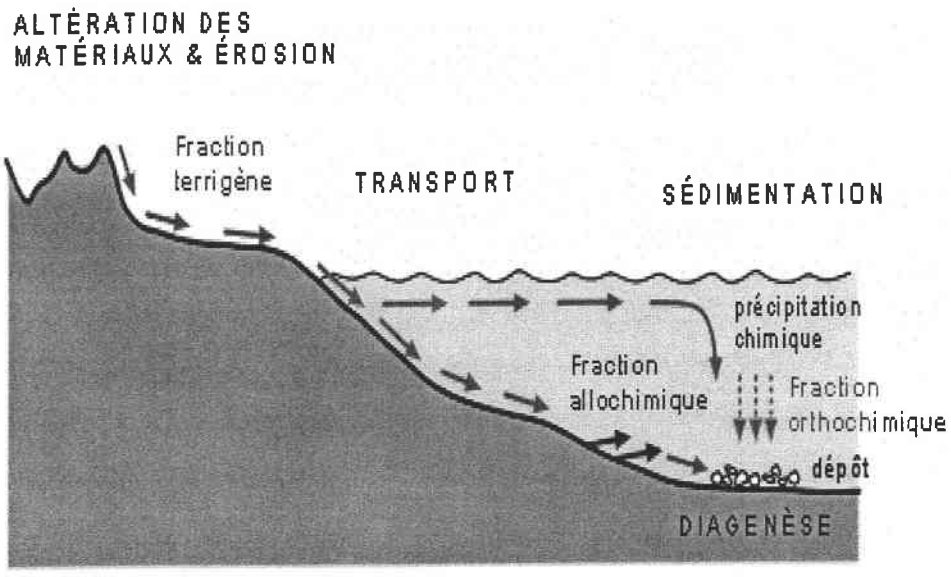


Figure 3 : Représentation schématique du cycle sédimentaire **[Site Internet n°1]**.

1.) L'altération superficielle.

Les processus de l'altération superficielle des roches peuvent être de différents types. Les processus d'altération mécaniques (ou physiques) désagrègent mécaniquement la roche. L'action du gel et du dégel peut être à l'origine de la formation de ces particules. L'altération chimique est également un processus important. En effet, certains silicates, dont les feldspaths, sont souvent abondants dans les roches ignées. Ceux-ci ont la particularité d'être facilement attaqués par les eaux de pluie. Ces silicates sont alors transformés en phyllosilicates (minéraux constituant les argiles) et forment des boues. Le dernier type de processus d'altération est le processus d'altération biochimique. Il s'opère grâce à l'intervention d'organismes qui ont la possibilité d'attaquer les minéraux. Ainsi, certains lichens prélèvent dans les minéraux les éléments chimiques dont ils ont besoin pour leur développement.

L'action combinée de ces trois types de mécanismes produit des particules de tailles variées. Celles-ci doivent alors être rassemblées pour que le processus général de la sédimentation puisse débuter.

2.) Le transport.

Le principal vecteur qui assure le transport des particules est l'eau. Dans une moindre mesure, la glace et le vent peuvent également intervenir. Selon le mode et la violence du transport, le sédiment résultant comporte des structures sédimentaires variées. Les stratifications du sédiment peuvent alors être en lamelles planaires, obliques ou entrecroisées. La structure des roches sédimentaires formées à partir de ce sédiment dépendent alors de ces structures.

3.) La sédimentation.

Tout le matériel transporté s'accumule dans un bassin de sédimentation pour former un dépôt. Les sédiments se déposent en couches successives. Leur composition chimique, la taille des particules, leur couleur varient dans le temps en fonction de la nature des sédiments apportés. Une fois déposées, les sédiments vont alors devoir devenir solidaires les uns des autres pour former la roche sédimentaire.

4.) La diagenèse.

L'obtention d'une roche sédimentaire a lieu lors de la transformation d'un sédiment en roche sous l'effet des processus de la diagenèse. La diagenèse englobe tous les processus chimiques et mécaniques qui affectent un dépôt sédimentaire après sa formation. La diagenèse commence sur le fond marin, dans le cas d'un sédiment marin, et se poursuit tout au long de son enfouissement, c'est-à-dire, à mesure que d'autres sédiments viennent recouvrir le dépôt et l'amener progressivement sous plusieurs dizaines, centaines ou même milliers de mètres de matériel. Les processus de diagenèse sont variés et complexes. Ils débutent par la compaction du sédiment et s'achèvent par sa cimentation, en passant par des phases de dissolution, de recristallisation ou de substitution de certains minéraux. Le principal processus diagénétique responsable du passage de sédiment à roche est la cimentation. Il s'agit d'un processus relativement simple. Si l'eau qui circule dans un sédiment, par exemple un sable, est sursaturée par rapport à certains minéraux, elle précipite ces minéraux dans les pores du sable et ceux-ci viennent souder ensemble les particules du sable. On obtient alors une roche sédimentaire qu'on appelle un grès. Si le degré de cimentation est faible, la roche résultant est

friable. Au contraire, si le degré de sédimentation est élevé, la roche qui en résulte est alors très solide. La cimentation peut très bien se faire sur le fond marin (diagenèse précoce), mais il est aussi possible qu'il faille attendre que le sédiment soit enfoui sous plusieurs centaines ou même quelques milliers de mètres de matériel (diagenèse tardive).

L'induration (cimentation) d'un sédiment peut se faire tôt dans son histoire diagénétique, avant même l'empilement de plusieurs mètres de sédiments (pré-compaction), mais également plus tardivement, lorsque la pression exercée sur les particules est plus grande.

Dans le cas de la cimentation pré-compaction (Fig. 4a), les fluides qui circulent dans le sédiment précipitent des produits chimiques qui soudent alors les particules entre elles.

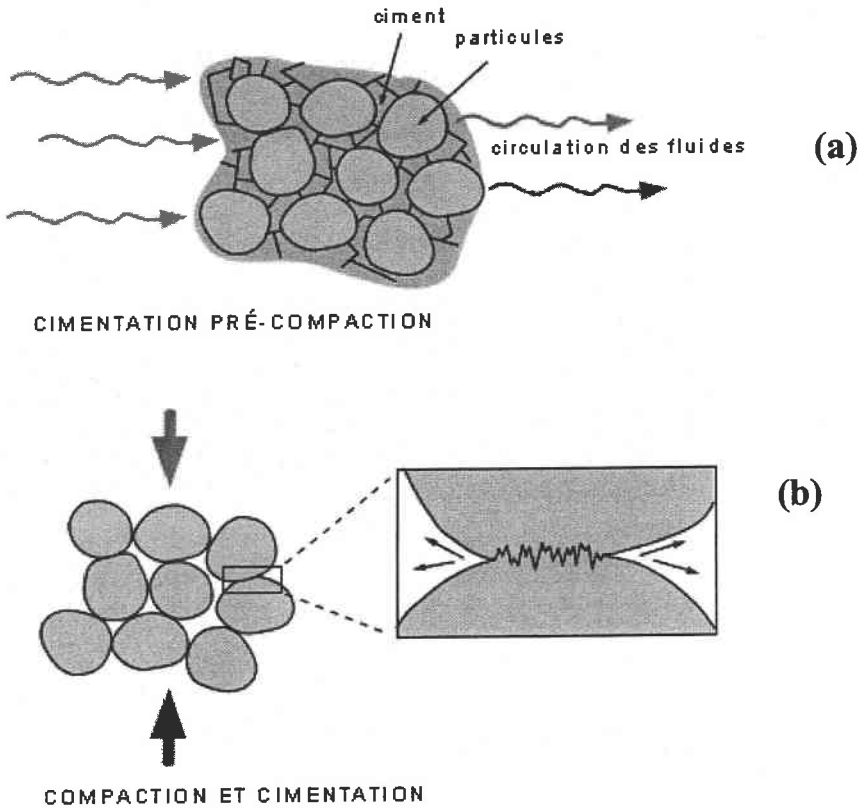


Figure 4 : Représentation schématique des deux types de cimentation d'un sédiment **[Site Internet n°1]**.
(a) : Le procédé de cimentation/pré-compaction ; (b) le procédé de compaction et cimentation.

La compaction d'un sédiment (Fig. 4b) conduire à sa cimentation. Ainsi, la pression élevée exercée aux points de contact entre les particules de quartz d'un sable amène une dissolution locale du quartz. Les fluides sont alors sursaturés par rapport à la silice et une précipitation de silice sur les parois des particules cimente ces particules ensemble.

C.) Les roches métamorphiques

Les roches métamorphiques sont issues de la transformation de roches ignées ou sédimentaires sous l'effet de température et/ou de pressions élevées. Deux grands types de métamorphisme sont à l'origine la majorité des roches métamorphiques. Il s'agit du métamorphisme de contact et du métamorphisme régional. Le métamorphisme de choc est un troisième type de métamorphisme. Cependant il est rencontré plus rarement.

1.) Le métamorphisme de contact.

Le métamorphisme de contact est celui qui se produit dans la roche encaissante au contact de matières intrusives. Lorsque le magma encore très chaud est introduit dans une séquence de roches froides, il y a transfert de chaleur qui affecte une zone de la roche encaissante qui est directement au contact du magma (Fig. 5).

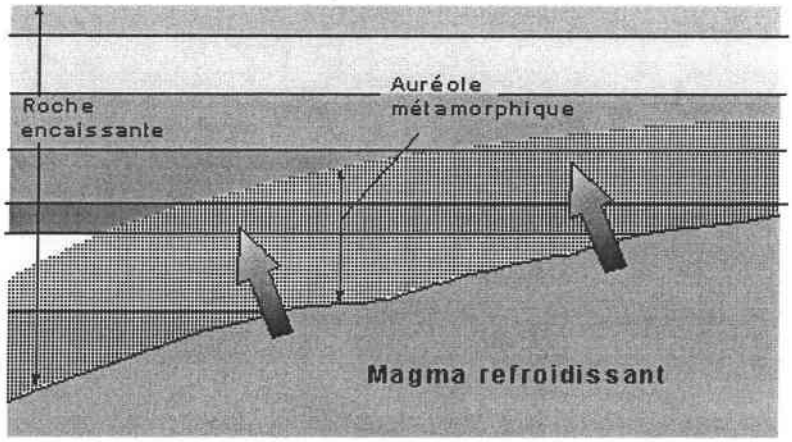


Figure 5 : Représentation schématique du métamorphisme de contacte **[Site Internet n°1]**.

Les minéraux de cette roche sont transformés par la chaleur et on obtient une roche métamorphique. On appelle cette bordure transformée, une auréole métamorphique. Sa largeur sera fonction de la dimension de la masse intrusive, de quelques millimètres à plusieurs centaines de mètres, allant même à quelques kilomètres.

2.) Le métamorphisme régional et la foliation métamorphique.

La plus grosse partie des roches métamorphiques (en volume) provient du métamorphisme régional. Le métamorphisme régional est celui qui affecte de grandes régions. Il est à la fois contrôlé par des augmentations importantes de pression et de température. Le métamorphisme régional produit trois grandes transformations de la roche. Il peut s'agir de déformation très poussée de la roche, du développement de minéraux dits métamorphiques, ainsi que du développement de la foliation métamorphique (Fig. 6). Dans ce dernier cas, les cristaux ou les particules d'une roche ignée ou sédimentaire sont aplatis et étirés par l'effet de pression, sous des températures élevées. Ces cristaux ou particules s'alignent alors dans des plans de foliations.

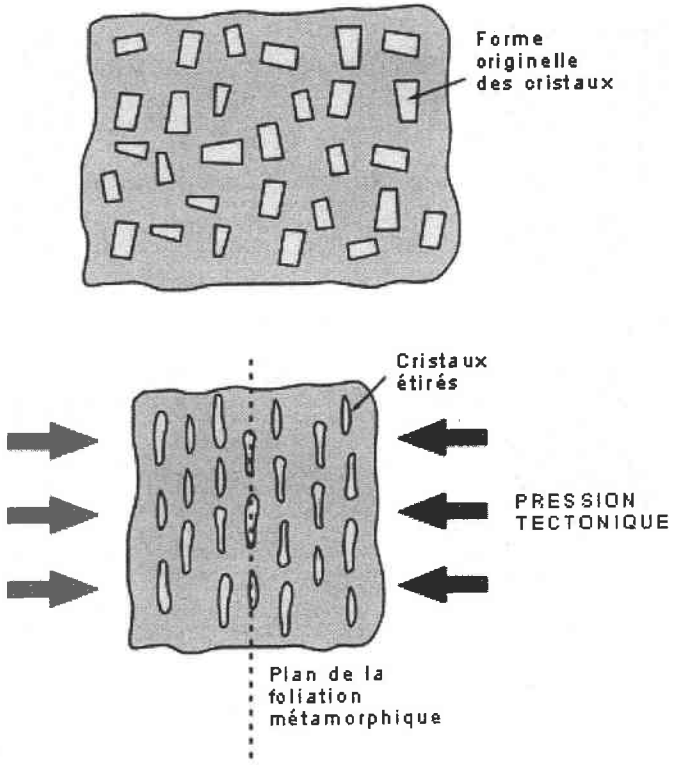


Figure 6 : Représentation schématique de la foliation métamorphique. **[Site Internet n°1]**

3.) Le métamorphisme de choc.

Le métamorphisme de choc est celui produit par la chute d'une météorite à la surface de la planète. Le choc engendre des températures et des pressions très élevées qui transforment les minéraux de la roche percutée.

Bibliographie

Site Internet n°1 - http://www.ggl.ulaval.ca/personnel/bourque/s2/mineral.roche.html

Site Internet n°2 - http://fr.encyclopedia.yahoo.com/

Table des Figures

Chapitre 1

Figure 1 : Opale noble. 10
Figure 2 : Opale de feu taillé en cabochon. 11
Figure 3 : Géode contenant des cristaux d'améthyste 14
Figure 4 : Représentation d'un autoclave [www.minerals.gps.caltech.edu]. 17
Figure 5 : Représentation schématique du contenu d'un autoclave d'après [Brice, 1986]. 17
Figure 6 : Diagramme représentant le comportement pression – température de l'eau pour différents taux de remplissage de l'autoclave (30, 50, 70 et 85 %) (extrait de [Nassau, 1980]). 18
Figure 7 : Amétrine de Bolivie [www.minerals.gps.caltech.edu] 21
Figure 8 : Diagramme potentiel - pH du fer [Balitsky, 2000]. 22
Figure 9 : Cristaux de quartz en fin de croissance [www.minerals.gps.caltech.edu] 23
Figure 10 : Zones de couleur présentes dans l'amétrine synthétique après irradiation. Les faces c sont oranges et les faces r et z sont violettes [Balitsky, 1999 ; www.minerals.gps.caltech.edu]. 23
Figure 11 : Unités de construction secondaires. Anneaux simples de quatre (S4R), six (S6R) et huit (S8R) tétraèdres. Anneaux doubles de quatre (D4R), six (D6R) et huit (D8R) tétraèdres. 39
Figure 12 : Représentations schématiques des cages α et β. 40
Figure 13 : Structure de la zéolite A 43

Chapitre 2

Figure 1 : Schéma éclaté d'une cellule de la microsonde laser FTMS 2000 62
Figure 2 : Principe de la détection des ions. Deux plaques sont connectées à un circuit électrique qui permet la détection d'un courant alternatif sous forme temporelle. 65
Figure 3 : De l'interférogramme (a) au spectre de masse (b), signal observé après apodization (b), zero filling (c), application de l'algoritme FFT (d) et correction de phase. 67
Figure 4 : Schéma descriptif de la microsonde FTMS 2000 développée au LSMCL adapté de **[Masselon, 1997]** 68
Figure 5 : Schéma de principe de la double cellule FTMS 69
Figure 6 : Séquence d'analyse. DL1 = délai entre la fin de l'ionisation et le début de l'éjection, DL2 = délai entre deux éjections successives et DL3= délai entre la fin des éjections et le début de l'excitation 70
Figure 7 : Applications de la technique SWIFT **[Marshall, 1990]** a) impulsion rectangulaire; b) impulsion rectangulaire avec montée et descente exponentielles; c) balayage en fréquences; d) SWIFT pour une excitation large bande; e) SWIFT pour une excitation ou éjection simultanées d'ions; f) SWIFT pour la MS/MS 72
Figure 8 : Empreinte spectrale FTICRMS du chromate de lithium à 355 nm **[Aubriet, 1999]**. 78

Figure 9 : Agrandissement, entre les masses m/z 50,5 et 60,5 du spectre de masse en mode de détection positif de l'opale australienne n°3 à une longueur d'onde de 355nm et pour une irradiance de $1,2\times10^{8}$ W.cm^{-2}. (Le spectre complet est visible Fig. 6, chapitre III) 80
Figure 10 : Couplage du laser à colorant TDL 90 à la microsonde laser FTICRMS..... 83
Figure 11 : Comparaison des processus ablatifs à forte et à moyenne irradiance..... 94
Figure 12 : Spectre d'absorption UV - Visible des pastilles composées d'Al_2O_3, de Cr_2O_3, et des mélanges Al_2O_3 - Cr_2O_3 contenant 1, 3, 5 et 10 % pondéral en Cr_2O_3..... 102
Figure 13 : Spectre de masse en mode de détection négatif de l'alumine à une longueur d'onde de 355nm et pour des irradiances de (a) $1,5\times10^{9}$ et (b) $1,7\times10^{8}$ W.cm^{-2}. 103
Figure 14 : Distributions de Poisson théoriques pour différentes valeurs de kt **[Zhang, 1997a].** 104
Figure 15 : Spectre de masse en mode de détection négatif de l'oxyde de chrome trivalent à une longueur d'onde de 355nm et pour une irradiance de $1,7\times10^{8}$ W.cm^{-2}..... 106
Figure 16 : Spectre de masse en mode de détection négatif des mélanges Al_2O_3 et Cr_2O_3 en proportion (90 : 10) (a) et (99 : 1) (b), à une longueur d'onde de 355nm et pour une irradiance de $1,7\times10^{8}$ W.cm^{-2}. 107
Figure 17 : Agrandissement du spectre de masse en mode de détection négatif du mélange Al_2O_3 et Cr_2O_3 de proportion (90 : 10) entre les masses m/z 120 et 400, à une longueur d'onde de 355nm pour une irradiance de $1,7\times10^{8}$ W.cm^{-2}..... 108
Figure 18 : Spectre de masse en mode de détection négatif de la silice à une longueur d'onde de 355nm et pour une irradiance de $6,2\times10^{9}$ W.cm^{-2}..... 114
Figure 19 : Spectre de masse en mode de détection négatif de l'oxyde de fer trivalent à une longueur d'onde de 355nm et pour une irradiance de $6,2\times10^{9}$ W.cm^{-2}. 115
Figure 20 : Spectre de masse en mode de détection négatif des mélanges SiO_2 et Fe_2O_3 en proportion (99 : 1) (a), (99,9 : 0,1) (b) et (99,99 : 0,01) (c), à une longueur d'onde de 355nm et pour une irradiance de $6,2\times10^{9}$ W.cm^{-2}..... 117

Chapitre 3

Figure 1 : Spectre de masse en mode de détection positif de l'opale Gilson à une longueur d'onde de 355nm 129
Figure 2 : Spectre de masse en mode de détection positif de l'opale Gilson à une longueur d'onde de 355 nm 130
Figure 3 : Spectre de masse en mode de détection positif de l'opale australienne n°1 à une longueur d'onde de 355nm et pour des irradiances de (a) $2,5\times10^{10}$, (b) $1,5\times10^{9}$ et (c) $1,2\times10^{8}$ W.cm^{-2}..... 132
Figure 4 : Spectre de masse en mode de détection positif de l'opale australienne n°2 à une longueur d'onde de 355nm pour des irradiances de (a) $2,5\times10^{10}$, (b) $1,5\times10^{9}$ et (c) $1,2\times10^{8}$ W.cm^{-2}. 134
Figure 5 : Agrandissement, entre les masses m/z 50 et 55, du spectre de masse en mode de détection positif de l'opale australienne n°2 à une longueur d'onde de 355 nm et pour une irradiance de $1,2\times10^{8}$ W.cm^{-2}. 135
Figure 6 : Spectre de masse en mode de détection positif de l'opale australienne n°3 à une longueur d'onde de 355nm et pour des irradiances de (a) $2,5\times10^{10}$, (b) $1,5\times10^{9}$ et (c) $1,2\times10^{8}$ W.cm^{-2}..... 136

Figure 7 : Agrandissement, entre les masses m/z 20 et 60, du spectre de masse en mode de détection positif de l'opale australienne n°3 à une longueur d'onde de 355nm et pour une irradiance de $1,2\times10^{8}$ W.cm^{-2}. 137
Figure 8 : Spectre de masse en mode de détection positif de l'opale de feu du Mexique à une longueur d'onde de 355nm et pour des irradiances de (a) $2,5\times10^{10}$, (b) $1,5\times10^{9}$ et (c) $1,2\times10^{8}$ W.cm^{-2}. 138
Figure 9 : Spectre de masse en mode de détection positif de la poudre de polissage pour une longueur d'onde de 355nm et pour des irradiances de (a) $2,5\times10^{10}$, (b) $1,5\times10^{9}$ et (c) $1,2\times10^{8}$ W.cm^{-2}. 143
Figure 10 : Spectre de masse en mode de détection positif du diamant naturel à une longueur d'onde de 355nm 146
Figure 11 : Spectre de masse en mode de détection négatif du diamant naturel à la longueur d'onde de 355nm 147
Figure 12 : Spectre de masse en mode de détection positif du drap de polissage non usagé. 148
Figure 13 : Spectre de masse en mode de détection négatif du drap de polissage à une longueur d'onde de 355nm et pour une irradiance de $2,5\times10^{10}$ W.cm^{-2}..... 149
Figure 14 : Spectre de masse en mode de détection positif du drap de polissage diamanté.. 150
Figure 15: Spectre de masse en mode de détection négatif du drap de polissage diamanté .. 151
Figure 16: Spectre de masse en mode de détection positif de l'opale artificielle après repolissage à une longueur d'onde de 355nm et pour des irradiances de $2,5\times10^{10}$, (b) $1,5\times10^{9}$ et (c) $1,2\times10^{8}$ W.cm^{-2} 153
Figure 17: Spectre de masse en mode de détection positif de l'opale australienne n°1 après repolissage, à une longueur d'onde de 355 nm et pour des irradiances de (a) $2,5\times10^{10}$, (b) $1,5\times10^{9}$ et (c) $1,2\times10^{8}$ W.cm^{-2} 156
Figure 18: Spectre de masse en mode de détection positif de l'opale australienne n°2 après repolissage, à une longueur d'onde de 355nm et pour des irradiances de (a) $2,5\times10^{10}$, (b) $1,5\times10^{9}$ et (c) $1,2\times10^{8}$ W.cm^{-2} 158
Figure 19: Spectre de masse en mode de détection positif de l'opale australienne n°3 après repolissage à une longueur d'onde de 355nm et pour des irradiances de (a) $2,5\times10^{10}$, (b) $1,5\times10^{9}$ et (c) $1,2\times10^{8}$ W.cm^{-2} 160
Figure 20: Spectre de masse en mode de détection positif de l'opale Gilson à une longueur d'onde de 221,67 nm, après repolissage, pour des irradiances de (a) $8,2\times10^{9}$ et (b) 2×10^{9} W.cm^{-2}. 165
Figure 21: Spectre de masse en mode de détection positif de l'opale d'Australie n°1, après repolissage, ... 167
Figure 22 : Spectre de masse en mode de détection positif de l'opale d'Australie n°2, après repolissage, ... 169
Figure 23: Spectre de masse en mode de détection positif de l'opale d'Australie n°3, après repolissage, ... 170
Figure 24 : Spectre de masse en mode de détection positif de l'opale du Mexique 171
Figure 25 : Spectre de masse en mode de détection négatif de l'opale Gilson à une longueur d'onde de 355nm 175
Figure 26 : Agrandissement entre les masses m/z 250 et 270 du spectre de masse en mode de détection négatif de l'opale Gilson à une longueur d'onde de 355nm et pour une irradiance de $1,5\times10^{9}$ W.cm^{-2} 176
Figure 27: Spectre de masse en mode de détection négatif de l'opale d'Australie n°1 à une longueur d'onde de 355nm et pour une irradiance de $2,5\times10^{10}$ W.cm^{-2}. 178
Figure 28 : Agrandissement entre les masses m/z 200 et 600 du spectre de masse en mode de détection négatif de l'opale d'Australie n°1 à une longueur d'onde de 355nm et pour une irradiances de $2,5\times10^{10}$ W.cm^{-2} 179

Figure 29 : Spectre de masse en mode de détection négatif de l'opale d'Australie n°2 à une longueur d'onde de 355nm et pour une irradiances de $2,5\times10^{10}$ W.cm^{-2}. 180
Figure 30 : Spectre de masse en mode de détection négatif de l'opale d'Australie n°3 à une longueur d'onde de 355nm et pour une irradiance de $6,2\times10^{9}$ W.cm^{-2}. 181
Figure 31 : Spectre de masse en mode de détection négatif de l'opale de feu du Mexique à une longueur d'onde de 355nm et pour une irradiance de $6,2\times10^{9}$ W.cm^{-2}. 182
Figure 32 : Massif isotopique théorique des ions (a) $(SiO_2)_5O^-$ et (b) $(SiO_2)_3ZrO_3^-$, (c) Agrandissement, entre les masses m/z 314 et 328, du spectre de masse en mode de détection négatif de l'opale Gilson à une longueur d'onde de 355nm et pour une irradiance de $2,5\times10^{10}$ W.cm^{-2} (figure 25a). 184
Figure 33 : Analyses ATG réalisées sur une opale naturelle du Mexique et sur l'opale artificielle Gilson entre 25 et 900 °C. 189

Chapitre 4

Figure 1 : Spectre de masse en mode de détection positif du cristal de roche naturel à une longueur d'onde de 355 nm et pour des irradiances de (a) $2,5\times10^{10}$, (b) $1,5\times10^{9}$ et (c) $3,9\times10^{8}$ W.cm^{-2}. 197
Figure 2 : Spectre de masse en mode de détection négatif du cristal de roche naturel à une longueur d'onde de 355 nm et pour une irradiance de $6,2\times10^{9}$ W.cm^{-2}. 198
Figure 3: Spectre de masse en mode de détection positif d'une améthyste naturelle nettoyée dans de l'éthanol à une longueur d'onde de 355nm et pour une irradiance de $1,5\times10^{9}$ W.cm^{-2}. Erreur sur la mesure de masse de l'isotope $^{58}Ni^+$ = 14 ppm. 200
Figure 4: Spectre de masse en mode de détection positif d'une améthyste naturelle repolie avec la poudre diamantée, à une longueur d'onde de 355nm et pour une irradiance de $1,5\times10^{9}$ W.cm^{-2}. 201
Figure 5: Spectre de masse en mode de détection positif d'une améthyste naturelle décapée dans l'acide fluorhydrique, à une longueur d'onde de 355nm et pour une irradiance de $1,5\times10^{9}$ W.cm^{-2}. 202
Figure 6: Spectre de masse en mode de détection positif de l'améthyste de Zambie à une longueur d'onde de 355nm et pour des irradiances de (a) $2,5\times10^{10}$, (b) $1,5\times10^{9}$ et (c) $1,7\times10^{8}$ W.cm^{-2}. 205
Figure 7: Spectre de masse en mode de détection négatif de l'améthyste de Zambie à une longueur d'onde de 355nm et pour des irradiances de (a) $2,5\times10^{10}$ et (b) $6,2\times10^{9}$ W.cm^{-2}. 206
Figure 8: Spectre de masse en mode de détection positif de l'améthyste du Nigeria à une longueur d'onde de 355nm et pour des irradiances de (a) $2,5\times10^{10}$, (b) $1,5\times10^{9}$ et (c) $1,7\times10^{8}$ W.cm^{-2}. 208
Figure 9: Spectre de masse en mode de détection négatif de l'améthyste du Nigeria à une longueur d'onde de 355nm et pour une irradiance de $6,2\times10^{9}$ W.cm^{-2}. 209
Figure 10 : Spectre de masse en mode de détection positif de l'améthyste du Brésil à une longueur d'onde de 355nm et pour des irradiances de (a) $2,5\times10^{10}$, (b) $1,5\times10^{9}$ et (c) $1,7\times10^{8}$ W.cm^{-2}. 210
Figure 11 : Spectre de masse en mode de détection négatif de l'améthyste du Brésil à une longueur d'onde de 355nm et pour une irradiance de $2,5\times10^{10}$ W.cm^{-2}. 212
Figure 12 : Spectre de masse en mode de détection positif de l'améthyste de Bolivie à une longueur d'onde de 355nm et pour des irradiances de (a) $2,5\times10^{10}$, (b) $1,5\times10^{9}$ et (c) $1,7\times10^{8}$ W.cm^{-2}. 213

Figure 13 : Spectre de masse en mode de détection négatif de l'améthyste de Bolivie à une longueur d'onde de 355nm et pour une irradiance de $2,5\times10^{10}$ W.cm^{-2}..... 214
Figure 14 : Spectre de masse en mode de détection positif de l'améthyste naturelle n°1 à une longueur d'onde de 355nm et pour des irradiances de (a) $2,5\times10^{10}$, (b) $1,5\times10^{9}$ et (c) $1,7\times10^{8}$ W.cm^{-2}..... 216
Figure 15 : Spectre de masse en mode de détection négatif de l'améthyste naturelle n°1 à une longueur d'onde de 355nm et pour une irradiance de $2,5\times10^{10}$ W.cm^{-2}..... 217
Figure 16 : Spectre de masse en mode de détection positif de l'améthyste naturelle n°2 à une longueur d'onde de 355nm et pour des irradiances de (a) $2,5\times10^{10}$, (b) $1,5\times10^{9}$ et (c) $1,7\times10^{8}$ W.cm^{-2}..... 218
Figure 17 : Spectre de masse en mode de détection négatif de l'améthyste naturelle n°2 à une longueur d'onde de 355 nm et pour des irradiances de (a) $2,5\times10^{10}$ et (b)) $6,2\times10^{9}$ W.cm^{-2}..... 219
Figure 18 : Spectre de masse en mode de détection positif de l'améthyste synthétique n°1 à une longueur d'onde de 355nm et pour des irradiances de (a) $2,5\times10^{10}$ et (b) $1,7\times10^{8}$ W.cm^{-2}..... 221
Figure 19 : Spectre de masse en mode de détection négatif de l'améthyste synthétique n°1 à une longueur d'onde de 355nm et pour une irradiance de $6,2\times10^{9}$ W.cm^{-2}..... 222
Figure 20 : Spectre de masse en mode de détection positif de l'améthyste synthétique n°2 à une longueur d'onde de 355nm et pour des irradiances de (a) $2,5\times10^{10}$, (b) $1,5\times10^{9}$ et (c) $1,7\times10^{8}$ W.cm^{-2}..... 223
Figure 21 : Spectre de masse en mode de détection négatif de l'améthyste synthétique n°2 à une longueur d'onde de 355nm et pour des irradiances de (a) $2,5\times10^{10}$ et (b) $6,2\times10^{9}$ W.cm^{-2}..... 224
Figure 22 : Spectre de masse en mode de détection positif de la citrine synthétique hydrothermale n°1 à une longueur d'onde de 355 nm et pour des irradiances de (a) $2,5\times10^{10}$, (b) $1,7\times10^{8}$ et (c) $6,2\times10^{7}$ W.cm^{-2}..... 230
Figure 23 : Spectre de masse en mode de détection négatif de la citrine synthétique hydrothermale n°1, à une longueur d'onde de 355 nm et pour des irradiances de (a) $2,5\times10^{10}$ et (b) $6,2\times10^{9}$ W.cm^{-2}..... 232
Figure 24 : Spectre de masse en mode de détection positif de la citrine synthétique hydrothermale n°2 à une longueur d'onde de 355 nm et pour des irradiances de (a) $2,5\times10^{10}$, (b) $1,7\times10^{8}$ et (c) $6,2\times10^{7}$ W.cm^{-2}..... 234
Figure 25 : Spectre de masse en mode de détection négatif de la citrine synthétique hydrothermale n°2 à une longueur d'onde de 355 nm et pour une irradiance $6,2\times10^{9}$ W.cm^{-2}..... 235
Figure 26 : Spectre de masse en mode de détection positif de la citrine naturelle de Bahia à une longueur d'onde de 355 nm et pour des irradiances de (a) $2,5\times10^{10}$ et (b) $1,7\times10^{8}$ W.cm^{-2}..... 237
Figure 27 : Spectre de masse en mode de détection négatif de la citrine naturelle de Bahia à une longueur d'onde de 355 nm et pour une irradiance $6,2\times10^{9}$ W.cm^{-2}..... 238
Figure 28 : Spectre de masse en mode de détection positif de la citrine naturelle traitée à une longueur d'onde de 355 nm et pour des irradiances de (a) $2,5\times10^{10}$, (b) $1,7\times10^{8}$ et (c) $6,2\times10^{7}$ W.cm^{-2}..... 240
Figure 29 : Spectre de masse en mode de détection positif de la citrine naturelle traitée à une longueur d'onde de 355 nm et pour une irradiance de $1,7\times10^{8}$ W.cm^{-2}..... 241
Figure 30: Spectre de masse en mode de détection positif de la citrine naturelle traitée à une longueur d'onde de 355 nm et pour une irradiance de $1,7\times10^{8}$ W.cm^{-2}. (Autre zone d'analyse de la citrine)..... 241

Figure 31: Spectre de masse en mode de détection négatif de la citrine naturelle traitée à une longueur d'onde de 355 nm et pour une irradiance $2,5\times10^{10}$ W.cm^{-2}. 242

Chapitre 5

Figure 1: Spectre de masse en mode de détection positif du verre B à une longueur d'onde de 221,67 nm et pour une irradiance de $8,2\times10^{9}$ W/cm^2 253
Figure 2 : Spectre de masse en mode de détection négatif du verre B à une longueur d'onde de 221,67 nm et pour une irradiance de $8,2\times10^{9}$ W/cm^2 254
Figure 3 : Spectre de masse en mode de détection positif du verre C à une longueur d'onde de 221,67 nm et pour une irradiance de $5,7\times10^{7}$ W/cm^2 255
Figure 4 : Spectre de masse en mode de détection négatif du verre C à une longueur d'onde de 221,67 nm et pour une irradiance de $5,1\times10^{8}$ W/cm^2. 256
Figure 5 : Spectre de masse en mode de détection positif du verre D à une longueur d'onde de 221,67 nm et pour une irradiance de $5,1\times10^{8}$ W/cm^2 257
Figure 6 : Spectre de masse en mode de détection négatif du verre D à une longueur d'onde de 221,67 nm et pour une irradiance de $8,2\times10^{9}$ W/cm^2 257
Figure 7 : Spectre de masse en mode de détection positif du verre DWDF à une longueur d'onde de 221,67 nm et pour une irradiance de $8,2\times10^{9}$ W/cm^2 258
Figure 8 : Spectre de masse en mode de détection négatif du verre DWDF à une longueur d'onde de 221,67 nm et pour une irradiance de $8,2\times10^{9}$ W/cm^2. 259
Figure 9 : Spectre de masse en mode de détection positif du verre R7T7 à une longueur d'onde de 221,67 nm et pour une irradiance de 2×10^{9} W/cm^2 260
Figure 10: Spectre de masse en mode de détection négatif du verre R7T7 à une longueur d'onde de 221,67 nm et pour une irradiance de $5,1\times10^{8}$ W/cm^2 260
Figure 11 : Spectre de masse en mode de détection positif du verre Corning à une longueur d'onde de 221,67 nm et pour une irradiance de 8.2×10^{9} W/cm^2 261
Figure 12: Spectre de masse en mode de détection positif du verre Corning à une longueur d'onde de 221,67 nm et pour une irradiance de $8,2\times10^{9}$ W/cm^2 262
Figure 13 : Spectre de masse en mode de détection positif du verre Vidro à une longueur d'onde de 221,67 nm et pour une irradiance de $8,2\times10^{9}$ W/cm^2 262
Figure 14 : Spectre de masse en mode de détection négatif du verre Vidro à une longueur d'onde de 221,67 nm et pour une irradiance de $8,2\times10^{9}$ W/cm^2 263
Figure 15: Spectre de masse en mode de détection positif du verre Vetricor à une longueur d'onde de 221,67 nm et pour une irradiance de 2×10^{9} W/cm^2 264
Figure 16 : Spectre de masse en mode de détection négatif du verre Vetricor à une longueur d'onde de 221,67 nm et pour une irradiance de $8,2\times10^{9}$ W/cm^2 265
Figure 17 : Corrélation entre rapports d'intensité ioniques et rapports atomiques des éléments aluminium et silicium qui entrent dans la composition des verres B, C, D et DWDF. 268
Figure 18 : Evolution entre les rapports d'intensité ioniques et les rapports atomiques des éléments titane et silicium qui entrent dans la composition des verres B, C et D. 268
Figure 19 : Spectre de masse en mode de détection positif du kaolin à une longueur d'onde de 355 nm et pour des irradiances de (a) $2,5\times10^{10}$, (b) $3,9\times10^{8}$ et (c) $3,2\times10^{7}$ W.cm^{-2}. 271

Figure 20 : Spectre de masse en mode de détection positif de la zéolite zéo5s à une longueur d'onde de 355 nm et pour des irradiances de (a) $2,5\times10^{10}$, (b) $3,9\times10^{8}$ et (c) $3,2\times10^{7}$ W.cm^{-2}. 273
Figure 21 : Spectre de masse en mode de détection positif de la zéolite zéo18p à une longueur d'onde de 355 nm et pour des irradiances de (a) $2,5\times10^{10}$, (b) $3,9\times10^{8}$ et (c) $3,2\times10^{7}$ W.cm^{-2}. 275
Figure 22 : Spectre de masse en mode de détection négatif du kaolin à une longueur d'onde de 355 nm et pour une irradiance de $3,9\times10^{8}$ W.cm^{-2} 278
Figure 23: Agrandissement du spectre de masse en mode de détection négatif du kaolin, entre les masses 280 et 415, à une longueur d'onde de 355 nm et pour une irradiance de $3,9\times10^{8}$ W.cm^{-2}. 279
Figure 24 : Spectre de masse en mode de détection négatif de la zéolite zéo5s à une longueur d'onde de 355 nm et pour une irradiance de $6,2\times10^{9}$ W.cm^{-2} 281
Figure 25 : Simulation de l'interférence isobarique de trois ions à la masse m / z 827. 283
Figure 26 : Spectre de masse en mode de détection négatif de la zéolite zéo11p à une longueur d'onde de 355 nm et pour une irradiance de $6,2\times10^{9}$ W.cm^{-2} 284
Figure 27 : Rapports d'intensité des ions Si^{+} et Al^{+} en fonction du rapport atomique Si / Al des différents échantillons pour une irradiance de $2,5\times10^{10}$ W.cm^{-2} 286
Figure 28 : Représentation des rapports d'intensité entre les ions $(SiO_2)_3SiO_2^-$ et $(SiO_2)_3AlO_2^-$ en fonction des rapports Si / Al à l'irradiance de $2,5\times10^{10}$ W.cm^{-2}. 288
Figure 29 : Empreinte spectrale du catalyseur frais à la longueur d'onde de 355 nm pour des irradiances de (a) 4×10^{10} et (b) 5×10^{7} W/cm^{2}. 291
Figure 30 : Empreinte spectrales des catalyseurs (a) frais, (b) activé et (c) réduit à la longueur d'onde de 355 nm pour une irradiance de 5×10^{7} W/cm^{2}. 292

Tables des tableaux

Chapitre 1

Tableau 1 : Composition (en pourcentages pondéraux) de quelques verres d'oxydes 50

Chapitre 2

Tableau 1 : Mise en évidence des critères pris en compte pour réaliser la calibration d'un spectre de masse. Les masses expérimentales sont confrontées aux masses théoriques. De plus, en ce qui concerne les ions (Fe^+ et Ni^+) qui présentent une distribution isotopique visible sur l'empreinte spectrale, la confrontation entre les valeurs expérimentales et théoriques est également effectués. 81
Tableau 2 : Energie du faisceau laser obtenue, avec le colorant Rhodamine 590, en fonction du mode employé. 84
Tableau 3 : Gamme d'irradiance accessible à 355 nm et 221,67 nm 85
Tableau 4 : Oxydes analysés. 100
Tableau 5 : Mise en évidence des familles ioniques détectées lors de l'analyse des différents mélanges composés de Al_2O_3 et de Cr_2O_3, ainsi que de seuils d'irradiance nécessaires à la leur détection. 111
Tableau 6 : Rapport S/B réalisé à l'irradiance de $1,7\times10^8$ $W.cm^{-2}$. 112
Tableau 7 : Mise en évidence des familles ioniques détectées lors de l'analyse des différents mélanges composés de SiO_2 et de Fe_2O_3, ainsi que de seuils d'irradiance nécessaires à leur détection. 120
Tableau 8 : Rapport S/B réalisé à l'irradiance de $6,2\times10^9$ $W.cm^{-2}$. 121

Chapitre 3

Tableau 1 : Mise en évidence des espèces ioniques positives détectées lors de l'analyse des différents échantillons, avant repolissage, à la longueur d'onde de 355 nm et pour différentes irradiances. 140
Tableau 2 : Mise en évidence des espèces ioniques positives détectées lors de l'analyse de l'opale Gilson à la longueur d'onde de 355 nm et pour différentes irradiances. 154
Tableau 3 : Mise en évidence des espèces ioniques positives détectées lors de l'analyse de l'opale d'Australie n°1 à la longueur d'onde de 355 nm et pour différentes irradiances. 155
Tableau 4 : Mise en évidence des espèces ioniques positives détectées lors de l'analyse de l'opale d'Australie n°2 à la longueur d'onde de 355 nm et pour différentes irradiances. 157

Tableau 5 : Mise en évidence des espèces ioniques positives détectées lors de l'analyse de l'opale d'Australie n°3 à la longueur d'onde de 355 nm et pour différentes irradiances. 161
Tableau 6 : Mise en évidence des espèces ioniques positives détectées lors de l'analyse des différents échantillons, après repolissage des opales australiennes et de l'opale Gilson, à la longueur d'onde de 355 nm et pour différentes irradiances. 162
Tableau 7 : Energie de première ionisation des différents éléments caractéristiques des opales. 163
Tableau 8 : Mise en évidence des espèces ioniques positives détectées lors de l'analyse des différents échantillons, après repolissage des opales australiennes et de l'opale Gilson, à la longueur d'onde de 221,67 nm et pour différentes irradiances 173
Tableau 9 : Familles ioniques détectées pour les opales naturelles aux longueurs d'onde de 355 et 221,67 nm..... 186

Chapitre 4

Tableau 1 : Mise en évidence des écarts de masse entre masses théoriques et masses mesurés après calibration d'ions de faible intensités détectés dans le cas de l'améthyste de Zombie..... 204
Tableau 2 : Mise en évidence des espèces ioniques positives détectées lors de l'analyse des différents échantillons, à la longueur d'onde de 355 nm et pour différentes irradiances. 227
Tableau 3 : Mise en évidence des espèces ioniques positives détectées lors de l'analyse des différents échantillons, à la longueur d'onde de 355 nm et pour différentes irradiances. 244

Chapitre 5

Tableau 1 : Composition des verres B, C et D (en pourcentages pondéraux)..... 252
Tableau 2 : Composition massique des verres R7T7 et DWDF (en gramme). 252
Tableau 3 : Rapports ioniques obtenus lors de l'étude des verres B, C, D et DWDF..... 266
Tableau 4 : Rapports atomiques entre principaux éléments contenus dans les verres B, C, D et DWDF. 267
Tableau 5 : Energie de première ionisation d'éléments entant dans la composition des verres B, C, D et DWDF. 267
Tableau 6 : Récapitulatif des ions mis en évidence pour chaque échantillon. 277
Tableau 7 : Espèces ioniques négatives détectées lors de l'analyse du kaolin à la longueur d'onde de 355 nm et pour une irradiance de $3{,}9\times10^{8}$ $W.cm^{-2}$..... 280
Tableau 8 : Attributions possibles pour des ions indéterminés qui sont détectés sur les empreintes spectrales négatives des échantillons zéo5s, zeo11p et zeo18p. 282

Résumé

Les composés minéraux sont classiquement étudiés par les techniques de diffraction des rayons X, des spectroscopies vibrationnelles (Raman et infrarouge), d'absorption (atomique ou moléculaire) ou d'émission, de fluorescence X, de résonance magnétique nucléaire et de microscopies électroniques. Les informations qui sont alors obtenues sont soit élémentaires, soit moléculaires. Les techniques d'ablation laser qui sont couplées à la spectrométrie de masse, qu'il s'agisse de la LA-ICP-MS (Laser Ablation Ion Coupled Plasma Mass Spectrometry) ou des techniques TOF-LMMS (Time of Flight Laser Microprobe Mass Spectrometry) et LA-FTICRMS (Laser Ablation Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry), ont été introduites plus récemment dans l'analyse de tels composés. A l'inverse des techniques classiques, les techniques TOF-LMMS et LA-FTICRMS assurent l'obtention simultanée d'informations élémentaires et moléculaires.

Le travail reporté dans ce mémoire est dédié à l'examen des potentialités de la LA-FTICRMS, à différentes longueurs d'onde, pour l'étude de différents composés amorphes ou cristallins de la silice.

Une première partie de ce travail est consacrée à l'examen d'opales, d'améthystes et de citrines. Des empreintes spectrales spécifiques aux gemmes naturelles et synthétiques ont été mises en évidence. Des corrélations entre les empreintes spectrales et l'origine géographique d'origine des gemmes naturelles ont également été recherchées. Pour les opales naturelles et artificielles ainsi que pour les citrines, des critères spécifiques ont été répertoriés. La différenciation entre améthystes naturelles et synthétiques apparaît quant à elle plus difficile à réaliser. En effet, les critères de spéciation reposent sur la présence d'éléments traces qui ne sont pas détectés pour l'ensemble des améthystes naturelles ou synthétiques analysées.

Le deuxième volet de notre étude repose sur la caractérisation de silicates (verres) et d'aluminosilicates (zéolites) par la méthode LA-FTICRMS dans le but d'obtenir des informations à caractère semi-quantitatif. Des dépendances linéaires entre les abondances atomiques et ioniques normalisées par rapport à celle du silicium apparaissent clairement pour l'aluminium, le potassium et le baryum.

La spectrométrie de masse FTICR couplée à l'ionisation laser apparaît être une technique de choix pour l'analyse des composés minéraux de types silicates et aluminosilicates. Cependant, afin d'affiner la méthodologie visant à obtenir des informations semi-quantitatives, notamment en ce qui concerne la composition de verres, des études systématiques et statistiques devront être entreprises. L'emploi de lasers de plus courtes longueurs d'onde (193 nm) ou de plus courte durée d'impulsion (picoseconde) devraient également permettre d'augmenter la sensibilité surtout en ce qui concerne la détection d'éléments à l'état de traces.

Mots Clés : Spectrométrie de masse FT-ICR, Ablation laser, Composés minéraux, Gemmes, Verres, Zéolites, Caractérisation, Différenciation.

Summary

Mineral compounds are typically studied by several commonly used techniques as for example Raman and Infrared spectroscopy, X–ray diffraction or X–ray fluorescence, absorption or emission spectroscopy, nuclear magnetic resonance and electronic microscopy. These techniques provide elementary or molecular information. Laser ablation coupled to mass spectrometry such as LA-ICP-MS (laser ablation ion coupled plasma mass spectrometry), ToF-LMMS (Time-of-Flight laser microprobe mass spectrometry) and LA-FTICRMS (laser ablation fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry) are more recently used in the study of mineral compounds. In contrast to conventional techniques, ToF-LMMS and LA-FTICRMS allow to obtain elementary and molecular information.

In this present work, the potentialities of LA-FTICRMS in the study of several amorphous and crystalline silica based compounds have been evaluated.

We firstly investigated natural, synthetic and artificial opals, amethysts and citrines. More specifically our attention was focused to the determination of characteristic fingerprints for natural and synthetic gemstones. Correlations between geographic mining area and natural opals mass spectra fingerprint have also been found. Speciation criteria between natural and artificial opals, and between natural and synthetic citrines have been obtained. In contrast, natural and synthetic amethysts mass spectra are very similar. Consequently, the differentiation between natural and synthetic amethysts is more difficult to be obtained. The major speciation criteria for amethysts are ion trace elements, which are not detected for all natural and synthetic amethysts.

The second part of this work is dedicated to the characterization of silicates (glasses) and aluminosilicates (zeolites) by LA-FTICRMS. Our aim was to obtain semi quantitative information about sample composition. Correlation between aluminum, potassium and barium atomic and ionic relative abundance have been clearly highlighted.

Consequently, LA-FTICRMS is a powerful technique to study silicate and aluminosilicate mineral compounds. However further experiments must be undertaken to better understand processes involved in the production of mass spectra, which may be clearly related to the chemical and structural composition of the investigated silicate and aluminosilicate compounds. Moreover, to refine our semi-quantitative methodology in the study of glasses or zeolites, systematic and statistic measurements must to be conducted.

Finally, LA–FTICRMS appears as a promising technique in the characterization of mineral compounds. Laser with shorter wavelength (193 nm) or picosecond laser coupled with FTICR mass spectrometer could be allow us to increase the sensitivity for the detection of trace elements.

Keywords : FT-ICR mass spectrometry, Laser ablation, Mineral compounds, Gemstones, Glasses, Zeolites, Characterization, Differentiation.

Capabilities of Laser Ablation Mass Spectrometry in the Differentiation of Natural and Artificial Opal Gemstones

Eric Erel,[†] Frédéric Aubriet,*[,†] Gisèle Finqueneisel,[‡] and Jean-François Muller*[,†]

Laboratoire de Spectrométrie de Masse et de Chimie Laser, Université de Metz, 1 Boulevard Arago, F-57078 Metz Technopole 2000 Cedex 03, France, and Laboratoire de Chimie et Applications, Université de Metz, Rue Victor Demange, F-57500 St Avold, France

The potentialities of laser ablation coupled to ion cyclotron resonance Fourier transform mass spectrometry are evaluated to distinguish natural and artificial opals. The detection of specific species in both ion detection modes leads us to obtain relevant criteria of differentiation. In positive ions, species including hafnium and large amounts of zirconium atoms are found to be specific for artificial opal. In contrast, aluminum, titanium, iron, and rubidium are systematically detected in the study of natural opals. Moreover, some ions allow us to distinguish between natural opal from Australia and from Mexico. Australian gemstone includes specifically strontium, cesium, and barium. Moreover, it is also found that the yield of $(H_2O)_{0-1}(SiO_2)_nX^-$ ($X^- = O^-$, OH^-, KO^-, NaO^-, SiO_2^-, AlO_{1-2}^-, FeO_2^-, ZrO_2^-, and ZrO_3^-) and $(Al_2O_3)(SiO_2)_nAlO_2^-$ ions depends on the composition of the sample when opals are laser ablated. Ions, which include zirconium oxide species, are characteristics of artificial gem. In contrast, natural opals lead us, after laser ablation, to the production of ions including H_2O, Al_2O_3 motifs and AlO^-, KO^-, NaO^-, and FeO_2^- species.

Opal is one of the numerous silica-based species in nature. As quartz, chalcedonie, or agate, which are other silica compounds, opal is considered as a gemstone. Opal is composed by close-packed arrangement of submicroscopic silica spheres.[1] Natural opals may be divided into two categories: noncrystalline and microcrystalline ones,[2] the former ones are called opal-A because they do not show an X-ray diffraction pattern. Opal-A is consequently amorphous. Microcrystalline opals may be divided into two other groups, depending on their crystallinity: opal-CT and opal-C. Opal-CT contains α-cristobalite and α-tridymite, which are two polymorphic forms of silica. Opal-C is a well-ordered form of silica in the α-cristobalite polymorphic form.[3] Precious opals with an opalescence-spectral play of colors are opal-A. They are formed by amorphous spheres of silica with diameters from 150 to 250 nm. The diffraction of light, which is responsible for the opalescence effect, is the result of both the ordered arrangement of silica spheres and the interstitial media.[2] In contrast, common opals without opalescence are formed by the association of disordered silica spheres from 30 to 50 nm and belong to the opal-CT type. The distinction between opal-A, opal-CT, and opal-C was first performed by X-ray diffraction. However, it is now possible to assess by Raman spectroscopy the crystallinity degree of opals.[4] Opals are formed in volcanic or sedimentary media by precipitation of silica at low temperature. Consequently, natural opal contains variable amounts of water of hydration. During the growth of gemstone, trivalent ions are also incorporated in the opal by substitution of tetravalent silicon species. Mono- and bivalent ions, as for example K^+ or Ca^{2+}, are included in opals to ensure the electroneutrality of the solid. In addition, some elements such as aluminum or iron may be incorporated as submicroscopic mineral grains during the growth process.

Since 1968, several methods have been proposed and used for synthesizing artificial opals. They are commonly based on the Stöber–Fink–Bohn process.[5] As for natural opals, the periodic distribution of artificial silica spheres leads to opalescence. Consequently, natural and artificial opals look very similar. The introduction of artificial opals on the gem market led to its destabilization. Loss of customer confidence was more particularly observed in the jewel market. Consequently, it appears important to define criteria and methodologies to distinguish natural and artificial opals.

The study of silica-based compounds such as glasses, quartz, zeolites, and silica gels may be achieved by Raman spectroscopy,[6] Fourier transform infrared spectroscopy,[7] X-ray photoelectron spectroscopy,[8] or NMR techniques.[9] Mass spectroscopy coupled

* Corresponding authors. E-mail: aubriet@lsmcl.sciences.univ-metz.fr. Phone: (33) 3 87 31 58 53. Fax: (33) 3 87 31 58 51. E-mail: jfmuller@lsmcl.sciences.univ-metz.fr. Phone (33) 3 87 31 58 57. Fax (33) 3 87 31 58 51.

† Laboratoire de Spectrométrie de Masse et de Chimie Laser.

‡ Laboratoire de Chimie et Applications.

(1) Fritsch, E.; Rondeau, B.; Ostroumov, M.; Lasnier, B.; Marie, A. M. *Rev. Gemmologie* **1999**, *138/139*, 34–40.

(2) Heaney, P. J.; Prewitt, C. T.; Gibbs, G. V. *Rev. Mineral.* **1994**, *29*, 211–225.

(3) Smallwood, A. G.; Thomas, P. S.; Ray, A. S. *Spectrochim. Acta A* **1997**, *53*, 2341–2345.

(4) Ostroumov, M.; Fritsch, E.; Lasnier, B.; Lefrant, S. *Eur. J. Mineral.* **1999**, *11*, 899–908.

(5) Stöber, W.; Fink, A.; Bohn, E. *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, *26*, 62–69.

(6) Ostroumov, M.; Faulques, E.; Lounejeva, E. *C. R. Geoscience* **2002**, *334*, 21–26.

(7) Nocun, M.; Handke, M. *J. Mol. Struct.* **2001**, *596*, 139–143.

(8) Seal, S.; Barr, T. L.; Krezoski, S.; Petering, D. *Appl. Surf. Sci.* **2001**, *173*, 339–351.

(9) Mintova, S.; Petkov, N.; Karaghiosoff, K.; Bein, T. *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, *50*, 121–128.

10.1021/ac034576t CCC: $25.00 © xxxx American Chemical Society
Published on Web 00/00/0000

Table 1. Positive Ions Detected for Gilson Artificial, Australian Precious, and Mexican Fire Opals, Depending on the Power Density at the 221.6-nm Laser Wavelength

irradiance, $W \cdot cm^{-2}$	artificial Gilson opal	Australian sedimentary opals			Mexican volcanic opals
		opal 1	opal 2	opal 3	
8.2×10^9	**Si^+**, K^+, Ca^+, **Zr^+**, Hf^+	**Al^+**, **Si^+**,K^+, Ca^+, Ti^+, Cr^+, Fe^+, Cu^+, Rb^+, Zr^+, Y^+, Sr^+, Cs^+, Ba^+	Al^+, **Si^+**, K^+, Ca^+, Fe^+, Rb^+, Sr^+, Zr^+, Cr^+, Ba^+	Al^+, **Si^+**, **K^+**, Ca^+, Ti^+, Cr^+, Mn^+, Fe^+, Ni^+, Co^+, Cu^+, Rb^+, Sr^+, Zr^+, Cs^+, Ba^+, Pb^+	Al^+, **Si^+**, K^+, Ca^+, Ti^+, Fe^+, Cu^+, Rb^+, Pb^+
	ZrO^+ $(SiO_2)Si^+$ $(SiO_2)_{0-1}SiO^+$, $SiOH^+$	$CaOH^+$ $(SiO_2)Si^+$, $(SiO_2)_{0-1}SiO^+$, $(SiO_2)_{0-1}SiOH^+$	$(SiO_2)Si^+$, $(SiO_2)_{0-1}SiO^+$, $(SiO_2)_{0-1}SiOH^+$	$CaOH^+$ Si_2O^+, $(SiO_2)_{0-1}SiO^+$ $(SiO_2)_{0-1}SiOH^+$ SiC_2^+, $SiC_{2(1-2)}H^+$.	Si_2O^+ SiC_2^+, $SiC_{2(1-3)}H^+$
2×10^9	Si^+, **Zr^+**, Hf^+	Al^+, **Si^+**, K^+, Ca^+, Ti^+, Cr^+, Mn^+, Fe^+, Ni^+, Cu^+, Rb^+, Sr^+, Y^+, Zr^+, Ba^+, Pb^+	Al^+, **Si^+**, K^+, Ca^+, Ti^+, Fe^+, Cu^+,Rb^+, Sr^+, Zr^+, Cr^+, Ba^+, Pb^+	Al^+, **Si^+**, K^+, Ca^+, Ti^+, Cr^+, Mn^+, Fe^+, Ni^+, Co^+, Cu^+, Rb^+, Sr^+, Zr^+, Cs^+, Ba^+, Pb^+ $CaOH^+$	Al^+, **Si^+**, K^+, Ca^+, Ti^+, Fe^+, Cu^+, Rb^+, Pb^+
	ZrO^+, ZrO_2^+, ZrO_2H^+, HfO^+ $(SiO_2)Si^+$, SiO^+, $SiOH^+$, $(SiO_2)Zr^+$, $(SiO_2)ZrO^+$	$(SiO_2)Si^+$, SiO^+, $SiOH^+$, SiC_2H^+	SiO^+, $SiOH^+$ $SiC_{2(1-4)}H_{(0-1)}^+$	SiO^+, $SiOH^+$, Si_2O^+, SiC_2^+, $SiC_{2(1-4)}H^+$	Si_2O^+, $(SiO_2)_{1-2}Si^+$, $(SiO_2)_{0-2}SiO^+$, $(SiO_2)_{0-2}SiOH^+$. SiC_2^+, $SiC_{2(1-3)}H^+$

to laser ablation,[10-12] fast atom bombardment,[13] and primary ion bombardment[14] have also been used to perform silica compound characterization. For example, Lafargue et al. achieved the determination of specific area and the measurement of hydroxyl group concentration for silica gel compounds by laser ablation mass spectrometry (LA-MS).[15]

We present in this paper the potentialities of LA-MS for characterizing natural and artificial opals. The influence of laser power density and sample preparation on the obtained information is investigated prior to determining the fingerprint of several opals. More particularly, we propose criteria to distinguish between natural and artificial gems. For natural opals, correlation between the extraction site and their mass spectra is finally presented.

EXPERIMENTAL SECTION

Samples and Preparation. Several samples were analyzed by LA-MS: (i) three sedimentary opals, which are white precious opals from Australia; (ii) volcanic samples, which are common uncut fire opal from Mexico; and (iii) an artificial opal manufactured by the Gilson Co.

The three Australian opals come from different opal extraction areas. As important similarities appeared in their study, only one of them will be graphically presented. However, all results are displayed in Tables 1 and 2.

Several samples of Mexican opals have been studied. They all come from different uncut fire opals of the same mine or from different pieces of these crude opals. The same results are systematically obtained; only slight relative ion distribution variations are observed.

Finally, only one Gilson artificial opal has been studied. Indeed, the synthesis of artificial opals by the Gilson Co. has been kept unchanged since the establishment of the synthesis process.

To avoid interference brought by surface contamination, the crude Mexican fire opal was broken into small pieces. Owing to the cabochon cut shape of Australian and Gilson opals a repolishing with a diamond powder was preferred. This powder is made of polycrystalline diamonds with an average diameter of 3 μm. Both samples were studied before and after repolishing. Each sample was cleaned before analysis in an ultrasonic bath, first, 15 min in ethanol and, second, 15 min in water.

Mass Spectrometer. Analyses were performed with a Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometer (FTICR MS) laser microprobe. This spectrometer was described in detail elsewhere.[16] It is a modified Nicolet FTICR MS 2000 instrument, which operates with a 3.04-T magnetic field. The viewing system uses an inverted Cassegrain optic. This instrumental pattern allows us to visualize the sample with a 300-fold magnification. The motion of the sample is ensured by motorized micromanipulators in the three directions. Experiments were performed with the third harmonic of a Nd:YAG laser (Brilliant A, Quantel, les Ulis, France) at the 355-nm wavelength (pulse duration 4.3 ns, output energy 0.80 mJ). Alternatively, the 221.67-nm laser wavelength (pulse duration 4.3 ns, output energy 0.25 mJ) from a TDL 90 dye laser (Quantel) was used. This wavelength is produced by using rhodamine 590 dissolved in ethanol in mixed IR–UV wavelength

(10) Jeong, S.; Fisher, K. J.; Howe, R. F.; Willet, G. D. *Microporous Mater.* **1995**, *4*, 467–473.

(11) Lafargue, P. E.; Gaumet, J. J.; Muller, J. F.; Labrosse, A. *J. Mass Spectrom.* **1996**, *31*, 623–632.

(12) Torres, R.; Martin, M. *Appl. Surf. Sci.* **2002**, *8159*, 1–7.

(13) Tanaka, M.; Takahashi, K. *J. Mass Spectrom.* **2000**, *35*, 853–859.

(14) Perruchot, C.; Chehimi, M. M.; Delemar, M.; Eccles, J. A.; Steele, T. A.; Mair, C. D. *Artif. Met.* **2000**, *113*, 53–63.

(15) Lafargue, P. E.; Gaumet, J. J.; Muller, J. F. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *288*, 494–498.

(16) (a) Muller, J. F.; Pelletier, M.; Krier, G.; Weil, D.; Campana, J. In *Microbeam Analysis*; Russel, P. E., Ed.; San Francisco Press: San Francisco, CA, 1989; pp 311–316. (b) Pelletier, M.; Krier, G.; Muller, J. F.; Weil, D.; Johnston, M. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1988**, *2*, 146–152. (c) Aubriet, F.; Vernex-Loset, L.; Maunit, B.; Krier, G.; Muller, J. F. *Int. J. Mass Spectrom.* **2002**, *219*, 717–727.

Table 2. Ion Series Detected for Gilson Artificial, Australian Precious, and Mexican Fire Opals, as a Function of the Laser Wavelength

	artificial Gilson opal		Australian sedimentary opal		Mexican volcanic opal	
ions	221.67 nm	355 nm	221.67 nm	355 nm	221.67 nm	355 nm
a_n: $(SiO_2)_nSiO_2^-$	0–3	0–7	0–2	0–3	0–3	0–3
b_n: $(SiO_2)_nO^-$	1–5	1–12	1–4	1–7	1–4	1–7
c_n: $(SiO_2)_nOH^-$	3–5	2–5[a]	1–12	1–13	1–16	1–15
d_n: $(SiO_2)_nAlO_2^-$	nd	1–2[a,b]	0–11	0–10	1–12	1–10
e_n: $(H_2O)(SiO_2)_nO^-$	nd	nd[c]	4	4–5	4	4–6
f_n: $(H_2O)(SiO_2)_nOH^-$	nd	nd	1–5	2–9	1–14	1–11
g_n: $(SiO_2)_nAlO^-$	nd	nd	1–2	1–2	2[b]	2
h_n: $(SiO_2)_nKO^-$	nd	nd	3–9	3–9	5–6	2–13[c]
i_n: $(H_2O)(SiO_2)_nKO^-$	nd	nd	4–5[a]	4–5[a]	4–5[a,b]	nd
j_n: $(SiO_2)_nNaO^-$	nd	nd	3–7	2–5	4–9	2–14[b]
k_n: $(SiO_2)_nFeO_2^-$	nd	nd	1–2	1–2	1–3[b]	1–2
l_n: $(Al_2O_3)(SiO_2)_nAlO_2^-$	nd	nd	3–5	4–5[a,b]	nd	3–5[b]
$(SiO_2)_nZrO_2^-$	nd	2–6	nd	nd	nd	nd
$(SiO_2)_nZrO_3^-$	nd	1–10	nd	nd	nd	nd

[a] Very low abundant. [b] Not homogeneously detected. [c] nd, ions not detected.

mode. The diameter of the laser beam on the sample is adjusted by means of an internal lens and an external adjustable telescope from five to several hundred micrometers. Finally, power densities in the 1×10^6–2.5×10^{10} W/cm² range, are obtained.

The experimental sequence used for these analyses is the following: (i) generation of ions by laser/matter interaction in analysis cell (residual pressure below 7×10^{-6} Pa), (ii) trapping of ions in the cubic cell by means of electric and magnetic fields, (iii) excitation of ions by a frequency excitation chirp, and (iv) production of an ion image current. Finally, the resulting image current is detected, amplified, digitized, apodized (Blackman–Harris, 3 terms), and Fourier transformed to produce a mass spectrum.

Each FTICR mass spectrum results from the average of 100 laser shots. Ion assignment is performed by the measurement of exact mass, after calibration and identification of the isotopic pattern.

RESULTS

It is well known that laser wavelength and laser power density have a dramatic influence on the detected ions and on their relative distribution in LA-MS.[16c] Consequently, we first assess the influence of both experimental parameters on the mass spectra, before establishing criteria to distinguish natural and artificial opals. Moreover, we also evaluate the influence of repolishing the sample on the opal fingerprints.

Influence of the Laser Wavelength. Experiments were performed at two laser wavelengths, 355 and 221.67 nm; for each of these wavelengths, the laser pulse duration is equal to 4.3 ns and the energy per photon is 3.5 and 5.6 eV, respectively. Figure 1 and Figure 2 report the mass spectra observed in the study of the Gilson artificial opal in positive and negative ions, respectively, for 221.67 (Figures 1a and 2a) and 355 nm (Figures 1b and 2b) at a power density of $\sim 2 \times 10^9$ W/cm². Whatever the ion detection mode and the wavelength used, a lot of ion species are detected. They consist mainly in cluster ions in negative detection mode and in elemental species in positive ions, even if positive cluster cations are also observed, especially at 355 nm.

In positive ions, at 221.67 nm, the two main detected species are silicon and zirconium at *m/z* 28 and 90, respectively.

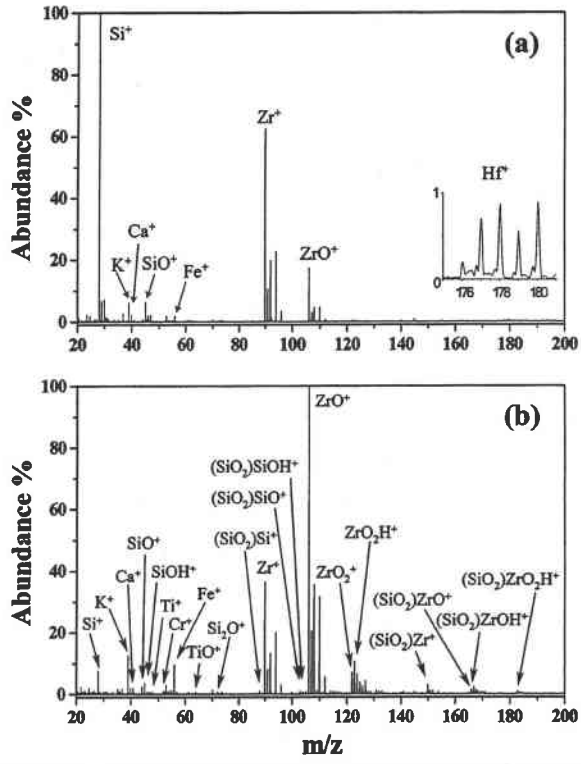


Figure 1. Positive LA-FTICR mass spectra of an artificial Gilson opal at the wavelengths of (a) 221.67 and (b) 355 nm with an irradiance of $\sim 2 \times 10^9$ W/cm².

Alternatively, some minor elementary ions are also detected: K^+, Ca^+, Fe^+, and Hf^+ at *m/z* 39, 40, 56, and 180, respectively. At 355 nm, the major part of the detected ions is constituted by cluster ions involving silicon, zirconium, and oxygen atoms. They may be gathered into several families as, for example, $(SiO_2)_{0-1}ZrO_{0-2}^+$, and $(SiO_2)_{0-1}SiO_{0-1}^+$. It may be noted that hydrogen atom is also incorporated in the observed cations for oxygen-rich structures. When the laser power density is increased at 355 nm until $\sim 2.5 \times 10^{10}$ W/cm², the mass spectrum is very similar to what is observed at 221.67 nm in Figure 1a.

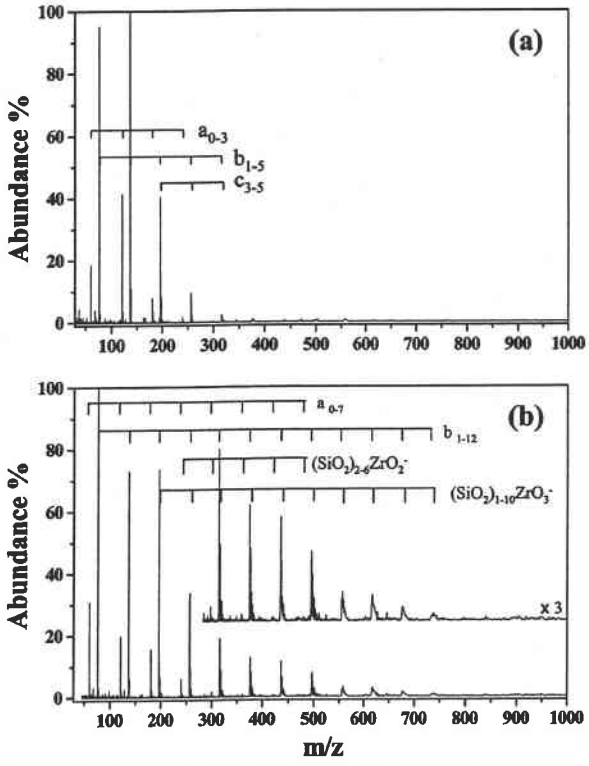


Figure 2. Negative LA-FTICR mass spectra of an artificial Gilson opal at the wavelengths of (a) 221.67 and (b) 355 nm an irradiances of ~8 × 10^9 and ~6 × 10^9 W/cm², respectively. See ion assignment in Table 1.

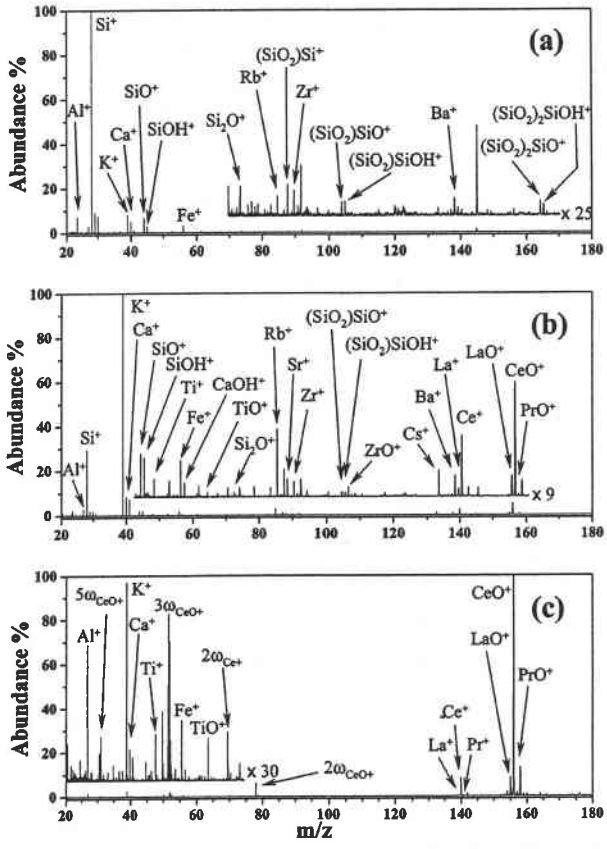


Figure 3. Positive LA-FTICR mass spectra of an Australian opal at the wavelength of 355 nm and with an irradiance of (a) ~2.5 × 10^{10}, (b) ~2 × 10^9, and (c) ~10^8 W/cm². $n\omega_{Ce+}$ and $n\omega_{CeO+}$, with n = 2–5 are the second, third, fourth, and fifth harmonics of Ce^+ and CeO^+ ions, respectively.

In negative detection mode (Figure 2), important modifications are also observed in the spectra obtained at both laser wavelengths. For artificial opal, at 221.67 nm (Figure 2a), all the detected ions include silicon, oxygen, and hydrogen atoms. A gap of 60 amu (one SiO_2 motif) is found between some of these ions. Consequently, the observed ions may be gathered into three series: a_n, $(SiO_2)_{0-3}SiO_2^-$; b_n, $(SiO_2)_{1-5}O^-$; c_n, $(SiO_2)_{3-5}OH^-$. These ionic families have been already observed in the study of several silicon-based compounds.[10,11,17,18] The low abundance of c_n ions may be noted in the study of Gilson opal. At 355 nm (Figure 2b), both a_n and b_n ion series are observed. However, the number of SiO_2 motifs increases for both ion families. Low amounts of c_n ions are also detected. The most significant difference between 221.67 and 355 nm is the appearance of intense silicon–zirconium–oxygen species. $(SiO_2)_{2-6}ZrO_2^-$ and $(SiO_2)_{1-10}ZrO_3^-$ are more particularly detected. For the two other opals, the same behavior is observed, an increase of large cluster ion intensity, and for Mexican opal, an increase of the number of ionic series at the 355-nm wavelength (see Table 1).

Influence of the Laser Power Density. The observation of cluster ions in negative detection mode requires the use of a high power density (more than 5 × 10^9 W/cm²). Nevertheless, the variation of the laser power density in the 3 × 10^{10}–5 × 10^9 W/cm² range does not lead to important changes in the mass spectra.

To the contrary, the ion positive distribution and composition strongly depend on power density. For example, Figure 3 displays a typical behavior of the Australian opal as a function of power density, when it is analyzed at the 355-nm laser wavelength. Comparable results are obtained at 221.67 nm. At high power density (~2.5 × 10^{10} W/cm², Figure 3a), the main detected species are linked to silicon species: $(SiO_2)_{0-1}Si^+$ (m/z 28 and 88), $(SiO_2)_{0-2}SiO^+$ (m/z 44, 104, and 164), $(SiO_2)_{0-2}SiOH^+$ (m/z 45, 105, and 165), and Si_2O^+ (m/z 72). Other minor species are also detected and are relative to elementary ions: Al^+, K^+, Ca^+, Fe^+, Rb^+, Zr^+, and Ba^+. When the power density decreases until ~2 × 10^9 W/cm² (see in Figure 3b), the abundance of silicon-based species dramatically drops compared to the abundance of potassium, calcium, and transition metal cations. Moreover, lanthanide and lanthanide monoxide ions appear. These ions dominate the mass spectrum for power density up to 10^9 W/cm². The behavior of the other cabochon cut shape opal—i.e., the Gilson opal—is similar: at low power density (~1 × 10^8 W/cm², Figure 3c), titanium, chromium, iron, and nickel ions are significantly observed on the mass spectra whereas they are not or weakly detected at high power density. In contrast, the behavior of the rough Mexican opal is different. For this opal, the modification of power density does not induce significant modifications of the mass spectra. Moreover, lanthanide and lanthanide oxides for Australian opals and titanium, chromium, iron, and nickel for

(17) Xu, C.; Long, Y.; Qian, S.; Li, Y. *Microporous Mesoporous Mater.* **2000**, *39*, 351–358.
(18) Wang, J.; Shen, J.; Zhou, B. Deng, Z.; Zhao, L.; Zhu, L.; Li, Y.; *Nanostruct. Mater.* **1998**, *10*, 909–916.

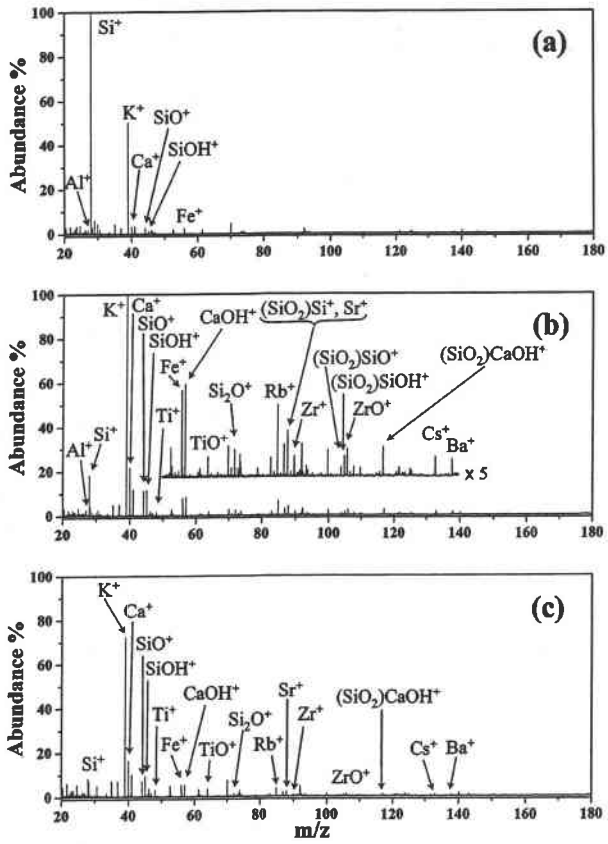


Figure 4. Positive LA-FTICR mass spectra of an Australian opal at the wavelength of 355 nm and with an irradiance of (a) ~2.5 × 10^{10}, (b) ~2 × 10^9, and (c) ~10^8 W/cm² after repolishing with diamond powder.

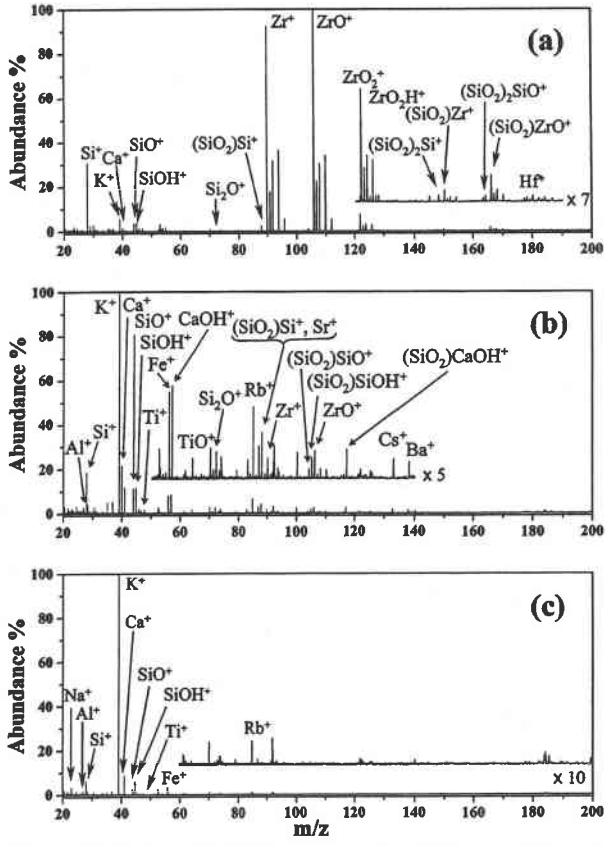


Figure 5. Positive LA-FTICR mass spectra of (a) a artificial opal, (b) an Australian natural precious opal, and (c) a natural Mexican fire opal at the wavelength of 355 nm with an irradiance of ~2 × 10^9 W/cm² after repolishing with diamond powder.

Gilson opal are not systematically detected, when various areas of sample surface are successively investigated. That is the reason it was thought that the ions are indicative of surface pollutants, which are incorporated to the gemstone during its cutting. To confirm this hypothesis, experiments are conducted on cabochon cut shape opals after repolishing with a diamond powder.

Influence of the Repolishing Treatment. Figure 4 displays the behavior of the Australian opal as a function of laser power density at 355 nm for power density between ~2.5 × 10^{10} and ~2 × 10^9 W/cm². For high laser power densities (up to ~2 × 10^9 W/cm²), the mass spectra before (Figure 3) and after (Figure 4) look very similar. The same species are observed, and only slight relative ion distributions occur. When the power density is lowered, important differences appear: lanthanide compounds and lanthanide oxides are not detected when repolished Australian opal is examined by LA-MS. For artificial Gilson opal, the titanium, chromium, iron, and nickel ions also disappear from the mass spectra when repolished sample is analyzed at low power density. These results confirm the incorporation of surface pollutants during the cutting of opals. Moreover, abrasive powder, commonly used by a stone cutter, has been also examined by LA-MS. Important yields of lanthanide and lanthanide oxide cations have been observed. Finally, these experiments clearly indicate the great sensibility of LA-MS to surface pollutants at low power density. In these conditions, the major part of the ions is formed by the laser interaction with the surface. Indeed, the laser beam does not penetrate deeply in the solid. In contrast, when higher power densities are used, the laser beam interacts more deeply with the sample (until ~10 μm); consequently, ions are mainly from the bulk.

Comparison of Opal Mass Spectra. The mass spectra of the three studied opals have been acquired in both ion detection modes, at both wavelengths, after repolishing at different laser power densities. We only present a set of mass spectra for positive and negative ions in Figure 5 and Figure 6, respectively, but for each wavelength, and at each power density, speciation criteria are obtained to distinguish the three opals.

The positive mass spectra report in Figure 5 were acquired at the 355-nm laser wavelength at a power density of ~2 × 10^9 W/cm². We only focused our attention on the observed differences for the three investigated opals. Gilson artificial opal is characterized by a great abundance of ions including zirconium atoms: $(SiO_2)_{0-1}Zr^+$, $(SiO_2)_{0-1}ZrO^+$, and $H_{0-1}ZrO_2^+$. Moreover, hafnium is also observed. It may be surprising to observe large amounts of ZrO^+ ion, compared to the Zr^+ ion. These results may be correlated with results previously reported in the study of titanium, another group-4 metal,[19] for which the generally great MO^+ amounts are systematically observed. Low ionization energy and high M−O dissociation energy explain this behavior.[19] The mass

(19) Poels, K.; Van Vaeck, L.; Gijbels, R. *Anal. Chem.* **1998**, *70*, 504−512.

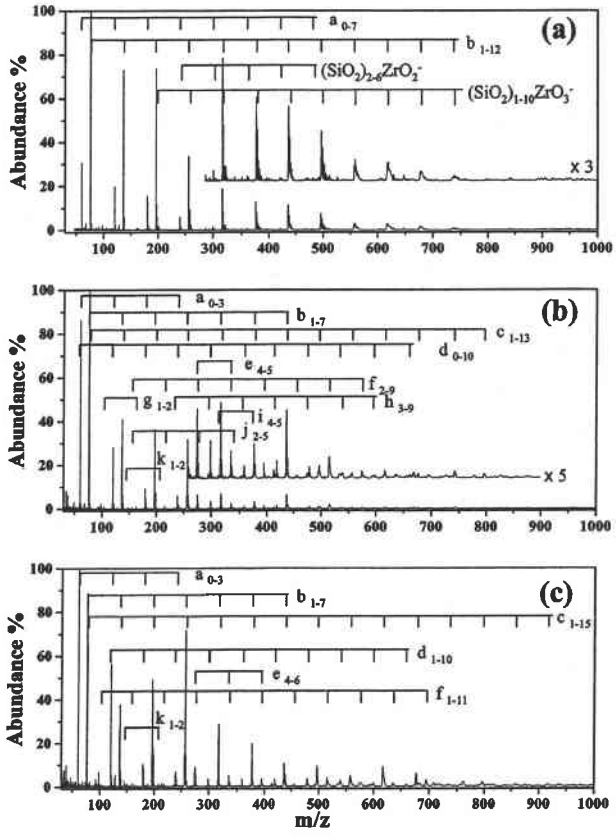


Figure 6. Negative LA-FTICR mass spectra of (a) artificial opal, (b) natural precious opal, and (c) natural Mexican fire opal, at the wavelength of 355 nm, with an irradiance of ~8 × 10^9 W/cm^2. See ion assignment in Table 1.

spectra of the Australian white precious opal and the Mexican fire opal present important similarities. A lot of different ions are detected; some of them are common to both natural opals, whereas the others are specific to each investigated gem. Al^+, Si^+, K^+, Ca^+, Ti^+, Fe^+, Rb^+, and Pb^+ (not shown) ions are detected whatever the natural opal, even though their relative intensities are sample dependent. See, for example, in Figure 5b and c, the relative distribution of calcium and iron at *m/z* 40 and 56, respectively. Some elementary ions, especially Sr^+, Zr^+, Cs^+, and Ba^+, are specific to the Australian opal. Moreover, $CaOH^+$, TiO^+, and ZrO^+ are only detected in the analysis of this opal. It may be also indicated that SiC_2^+ (*m/z* 52) and SiC_2H^+ (*m/z* 53) are specifically detected in the study of natural opals at 221.67 nm (see Table 1).

The mass spectra in negative detection mode obtained in the study of the Gilson opal at 221.67 nm led us to detect a_n, b_n, and c_n cluster ions up to *m/z* 400 (see Figure 6 and Table 2). For natural opals, larger cluster ions are observed for *m/z* up to 1000. Moreover, other ion series are produced with significant intensity for Australian and Mexican opals: d_n, $(SiO_2)_nAlO_2^-$; e_n, (H_2O)-$(SiO_2)_nO^-$; and f_n, $(H_2O)(SiO_2)_nOH^-$. In addition, ions with lower intensity are also detected for natural samples: g_n, $(SiO_2)_nAlO^-$; h_n, $(SiO_2)_nKO^-$; i_n, $(H_2O)(SiO_2)_nKO^-$; j_n, $(SiO_2)_nNaO^-$; k_n, $(SiO_2)_n$-FeO_2^-; and l_n, $(Al_2O_3)(SiO_2)_nAlO_2^-$. Then, it appears that hydrated ions as well as ions including aluminum, sodium, potassium, and iron, are specific to natural opals. In contrast, artificial opal is characterized by $(SiO_2)_{2-6}ZrO_2^-$ and $(SiO_2)_{1-10}ZrO_3^-$ ions at 355 nm (Figure 2).

DISCUSSION

Speciation between Artificial, Natural Australian, and Natural Mexican Opals. The interaction of a laser beam with an inorganic compound leads different processes such as surface heating, phase change (fusion and vaporization of the target), ablation, and ionization[20,21] to occur. However, the species expelled in the gas phase are relevant to the sample. They are neutrals (dominant species), electrons, and ions.

(1) Positive Ion Mode. In positive ion detection mode, the mass spectrum for each studied opal is greatly dependent on its composition. All of the positive mass spectra at high power density display abundant Si^+ and SiO^+ ions. The high abundance of the Si^+, which is always the most abundant ion, may be correlated with its high abundance in opals. The other detected ions have low abundance according to their lower abundance in the studied compounds except for zirconium in the study of artificial opal. This low ion intensity may also be linked to different ionization energy. However, the ionization energy of silicon (8.16 eV) is higher than the ionization energy of the other detected species: K (4.3 eV), Al (5.99 eV), Ca (6.11 eV), Ti (6.82), Zr (6.84 V), Mn (7.44 eV), and, Fe (7.87 eV). Consequently, the low intensity of the ions may be taken as relevant to their relative low abundance in the investigated gemstones.

Consequently, large amounts of zirconium and zirconium oxide cations may be used for distinguishing natural and artificial opal, whatever the used laser ablation wavelength (221.67 or 355 nm). Moreover, the detection at 355 nm of combination between zirconium and silicon oxide species (in both ion detection modes) is also relevant to artificial opals.

In addition, the detection of hafnium, which is a common pollutant of zirconium compounds, may also be used as a criterion for the differentiation between artificial and natural opals.

SiC_2^+ and SiC_2H^+, observed at 221.67-nm laser irradiation, are specific silicon–carbon species for natural opals. These species may be emitted from the sample under laser ablation or produced after recombination in gas phase between silicon and carbon. Indeed, silicon–carbon ions have been already detected in the study of silicon–carbon mixtures.[22,23] The carbon included in these ions may come from inorganic species as, for example, carbonates (dolomite or calcite) or silicon carbide or from organic compounds trapped during the opal growth. The detection of aluminum ions is characteristic of natural opals and may be correlated with the substitution of silicon atoms.[24] In that case, cations such as alkaline or alkaline earth ensure the electroneutrality of the structure. Depending on the growth fluid composition, the amounts of these ions are widely dependent on the studied opal. Potassium, calcium, rubidium, strontium, cesium, and barium and low amounts of sodium (not showed) are incorporated in Australian opal, whereas

(20) Miller, J. C. *Laser ablation, principles and applications*; Springer-Verlag: New York, 1994.
(21) Amoruso, S.; Bruzzese, R.; Spinelli, N.; Velotta, R. *J. Phys. B, At. Mol. Opt. Phys.* **1999**, *32*, R131–R172.
(22) Kimura, T.; Nakamura, T.; Ishikawa, K.; Kokai, F.; Koga, Y. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *340*, 296–301.
(23) Greenwood, P. F.; Willett, G. D.; Wilson, M. A. *Org. Mass Spectrom.* **1993**, *28*, 831–837.
(24) Gauthier, J. P. *J. Microsc. Spectrosc. Electron.* **1986**, *11*, 37–52.

sodium, potassium, calcium, and rubidium are present in Mexican opal. Consequently, heavy alkaline and alkaline earth ions (Sr^+, Cs^+, Ba^+) are specific to Australian opals. Moreover, low amounts of zirconium and zirconium oxide, which are also included in opal during gemstone growth, may be taken as relevant to natural Australian opal. Finally, the species detected in the study of natural opals may come from the laser ablation of submicroscopic grains. For example, iron oxide or iron oxyhydroxide needles are suspected to occur in Mexican opals.[1] The different fluid compositions of opal growth media through the world may be consequently used to distinguish natural sedimentary opal from Australia and natural volcanic opal from Mexico.

(2) Negative Ion Mode. In negative detection mode, all of the detected ions may be gathered into different ion series, which correspond to the general formula, $(H_2O)_n(SiO_2)_m(Al_2O_3)_pX^-$, with $n = 0$ or 1; $m = 0-16$, and $p = 0$ or 1. The number of H_2O and Al_2O_3 subunits is equal to 0 or 1, whereas the number of SiO_2 groups varies from 0 to 16. The X^- anion is highly dependent on the opal sample and may be O^-, OH^-, AlO^-, AlO_2^-, KO^-, NaO^-, FeO_2^-, ZrO_2^-, ZrO_3^-, or SiO_2^-. These cluster ions are thought to be generated in gas phase by recombination processes between silica-based species and other oxygenated species ejected from the surface during laser ablation.[25] Alternatively, these negative cluster anions could emerge from the solid surface under photon–matter interaction. The evolution of the ion distribution in a given ion series depends strongly on the sample. For artificial opals, the detected negative cluster ion never includes H_2O, Al_2O_3 motifs or KO^-, NaO^-, AlO^-, and FeO_2^- species. The absence or the very low amount of $(SiO_2)_nAlO_2^-$ ions for artificial opal may be correlated with the fact that no Al^+ ion in the positive ion mode is detected. These results confirm previous work.[17] E_n, f_n, g_n, h_n, i_n, j_n, k_n, and l_n cluster ion series (see Table 1), on one hand, and intense d_n ions, on the other hand, are specific to natural opals.

Rationalization of Speciation Criteria. Zirconium dioxide is commonly added to silica for the synthesis of opals.[26] It is consequently not surprising to observe and to consider, as specific ions, species that include zirconium atoms.

In negative detection mode, previous studies demonstrated that hydrogenated ion yield is largely dependent on the surface silanol group concentration.[15,27] It is known that artificial opal contains only very small amounts of water[28] in contrast to natural opals. Consequently, it may be expected that the amounts of hydroxyl groups at the silica sphere surface, and of water molecules in interstitial media, are more important in natural and, especially, in the Mexican opal compared to the artificial one. In addition, the production of large cluster ions, observed in Mexican opal study, may be supported by the emission of small gaseous species, especially water ones, during laser ablation.[29-31] In that case, the water neutral molecules ejected in a vacuum after laser irradiation ensure confining efficiently the ablated species. Consequently,

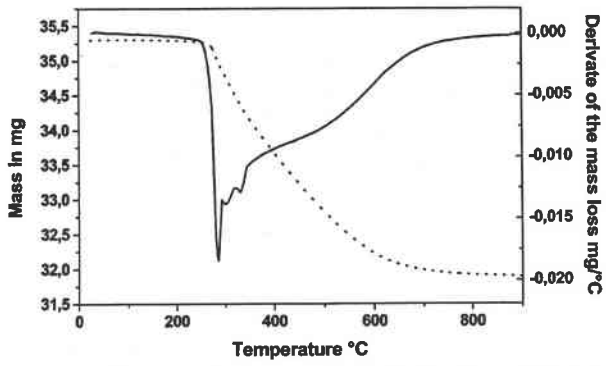


Figure 7. Thermogravimetric analysis of a Mexican fire opal. (dotted line) The loss of mass between 25 and 900 °C; (solid line) the derivate of the loss of mass vs temperature.

production of large species by aggregation processes may be assisted. To confirm this analysis, the thermal stability of natural Mexican opal is investigated by thermogravimetric analysis coupled to mass spectrometry (TGA-MS). Results are reported in Figure 7. Natural Mexican opal loses ~10% of its weight between 100 and 900 °C. The maximum loss (see the derived curve) occurs at 300 °C. Whatever the temperature of mass loss, the same ions are detected by mass spectrometry. In addition to species correlated to buffer gas (dry air and argon), significant yields of OH^+, $H_2O^{\bullet+}$, and $CO_2^{\bullet+}$ ions are observed at m/z 17, 18, and 44, respectively. It may be noted that the abundance of $CO_2^{\bullet+}$ significantly decreases at high temperature. It is thought that OH^+ and $H_2O^{\bullet+}$ are correlated with the elimination of water molecules from the opal sample, whereas $CO_2^{\bullet+}$ comes from the decarbonation of carbonates present in the interstitial media. Consequently, some explanations should be given to justify the TGA-MS results. For temperatures between 100 and 300 °C, the elimination of water results from the condensation of surface silanol groups into siloxan groups. The decarbonation of interstitial carbonated induces microfracture formation in the opal structure. These microfractures allow the trapped water molecules to escape from the interstitial media and explain the rapid mass loss over 300 °C. The resulting product of TGA-MS was finally analyzed by LA-MS. In negative detection mode, the disappearance of e_n, f_n, and i_n ion series, which include H_2O motif and the dramatic decrease of the c_n hydroxylated ions (see Table 1 for ion assignment), is observed. TGA-MS experiments are also conducted with the artificial Gilson opal. No significant mass loss is observed, even if high temperatures are used. These experiments clearly confirm the implication of water molecules and hydroxyl surface groups in the formation of ions used to distinguish, in negative detection mode, artificial from natural opals.

Comparison with Other Analytical Techniques. Our main purpose in this paper was, first, to propose a reliable methodology to distinguish between natural and artificial opals and, second, to identify the origin of natural opals. This methodology must also be nondestructive. LA-FTICR MS demonstrates all its capabilities to perform such an analysis. However, it is also interesting to wonder whether other analytical methods could be used to more easily solve the problem. Various qualitative and also quantitative techniques are available for the examination of such materials.[32] X-ray fluorescence (XRF), atomic absorption spectroscopy (AAS), instrumental neutron activation analysis (INAA), inductively

(25) Aubriet, F.; Maunit, B.; Muller, J. F. *Int. J. Mass Spectrom.* **2001**, *209*, 5–21.
(26) Bartoli, F.; Bittncourt, Rosa D.; Doirisse, M.; Meyer, M.; Philippy, R.; Samama, J. C. *Eur. J. Mineral.* **1990**, *2*, 611–619.
(27) Xu, C.; Wang, L.; Qian, S.; Zhao, L.; Wang, Z.; Li Y. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *281*, 426–430.
(28) Caseiro, J.; Gauthier, J. P. *Analusis* **1995**, *23*, 18.
(29) Ma, C.; Li H.; Zhang, X. Bai, J.; Wang, X.; Wand, L.; Zhang, G.; He, G.; Lou, N. *Prog. Nat. Sci.* **1996**, *6*, 159–164.
(30) Gibson, J. K. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11321–11330.
(31) Gibson, J. K. *J. Appl. Phys.* **1995**, *78*, 1274–1284.

coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES), and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICPMS) eventually with laser ablation capabilities (LA-ICPMS) may be considered.

AAS, ICP-AES, and ICP-MS are destructive methods, which require the dissolution of sample prior analysis. Consequently, precious gemstone cannot be analyzed by such techniques.

INAA is a nondestructive method, which uses a nuclear reactor to generate a high flux of neutrons to irradiate samples. Neutron capture reactions occur and generate unstable species. Instantaneous decay of these species takes place and produce β-particles and characteristic γ-rays. It appears that this method may be very powerful in the study of opals. However, the use of a nuclear reactor is very expensive and may be inconvenient. Moreover, it is known that irradiation can damage gemstones. For example, yellow citrines are transformed into violet amethysts under nuclear irradiation, due to a modification of iron color centers.[33]

XRF has important advantages; it is a nondestructive method with simple sample requirements. Its use to distinguish artificial from natural opal may consequently be useful. However, elements with a concentration below the detection limit capabilities (50–100 ppm, typically[32]) cannot be normally detected, especially in silicate rocks. Consequently, the differentiation between Mexican and Australian opals appears very critical by XRF. Moreover, thermal damage to the sample can result from the exposure to X-rays. Under these conditions, the removal of water may damage the natural opals.

LA-ICPMS has been recently used in the "quasi nondestructive" laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry fingerprinting of sapphires.[34] Using the quantitative analyses by LA-ICPMS, natural sapphires from five different origins were statically classified using ternary plots and principal multicomponent analysis. Consequently, LA-ICPMS appears as a good alternative to our methodology in the study of opals, especially in the examination of natural gemstones.

The major drawback of this technique is higher detection limits (DLs) of some elements especially for some first transition metals. A DL of 14 ppm is attained for chromium in LA-ICPMS experiments,[34] whereas LA-MS, and more specifically resonant laser ablation mass spectrometry[16c] leads to a DL down to 1 ppm. Second, isobaric interferences are usual in ICPMS experiments, as an example, $^{40}Ar^{16}O^+$ or $^{40}Ca^{16}O^+$ species may interfere with $^{56}Fe^+$ ion. Moreover, to obtain a relative standard deviation (RSD) between 10 and 40%, 20 or 50 laser pulses in the same place are required for LA-ICPMS.[34] In our LA-MS experiments, an RSD of 10–15% is found. It must be kept in mind that a LA-FTICR MS mass spectrum results from the average of 100 laser shots on different places of the sample. LA-MS is consequently less destructive than LA-ICPMS.

Finally, it should be noted that LA-FTICR MS experiments have been performed in low mass resolution (3000–6000); comparable results may be consequently obtained with a less expensive time-of-flight instrument.

CONCLUSION

The potentialities of FTICR mass spectrometry coupled to laser ablation to distinguish artificial from natural opals were investigated. Whatever the detection mode (positive or negative), criteria to differentiate natural and artificial opals are proposed and rationalized. Hf^+ and an important yield of Zr^+ ion are specific to artificial gemstones, whereas Al^+, Ti^+, Fe^+, Rb^+, SiC_2^+, and SiC_2H^+ are detected in the study of natural opals, after surface repolishing. Moreover, specific positive ions are observed for Australian opal. Thus, Sr^+, Cs^+, Ba^+, and small amounts of zirconium ions are found to be specific to this opal. The negative ions also provide criteria to determine the opal origin. Hydrated and intense aluminized cluster ions are found to be characteristic of natural opals, whereas $(SiO_2)_{2-6}ZrO_2^-$, and $(SiO_2)_{1-10}ZrO_3^-$ are only observed at 355 nm in the study of artificial Gilson opal.

ACKNOWLEDGMENT

The authors thank Emmanuel Fritsch from the University of Nantes for providing Mexican and synthetic opals and Emmanuel Esch for Australian opals.

Received for review May 29, 2003. Accepted September 16, 2003.

AC034576T

(32) Potts, P. J. In *Analysis of geological materials*; Riddle, C., Ed.; M. Dekker: New York, 1993.
(33) Lehmann, G. *Z. Naturforsch.* **1967**, *22*, 2080–2086.
(34) Guillong, M.; Günther, D. *Spectrochim. Acta B* **2001**, *56*, 1219–1231.