



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

Les spinelles bleus

A. Delaunay¹

Le spinelle est un minéral répandu se formant à haute température dans le système cristallin cubique. Il se trouve dans des roches magmatiques basiques (gabbros, basaltes, péridotites...), dans des roches métamorphiques pauvres en silice (calcaires métamorphiques, talcschistes), et quelques fois dans des roches du faciès granulite. Les pays producteurs de spinelles sont principalement Myanmar, Sri Lanka, Afghanistan, Brésil, Tanzanie...

La composition générale du « groupe des spinelles » est $A^{2+}B^{3+}_2O_4$, avec A^{2+} en coordination tétraédrique et B^{3+} en coordination octaédrique. Les trois catégories isomorphes de spinelles sont définies par la nature du cation B^{3+} . Il existe la série des spinelles (Al^{3+}), des magnétites (Fe^{3+}) et des chromites (Cr^{3+}), dont voici les principales espèces minérales :

- Série des spinelles :
 - Spinelle - $MgAl_2O_4$
 - Hercynite - $FeAl_2O_4$
 - Gahnite - $ZnAl_2O_4$
 - Galaxite - $MnAl_2O_4$

- Série des magnétites :
 - Magnetite - $FeFe_2O_4$
 - Magnesioferrite - $MgFe_2O_4$
 - Ulvöspinel - $FeFeTiO_4$
 - Franklinite - $ZnFe_2O_4$
 - Jacobsite - $MnFe_2O_4$
 - Trevorite - $NiFe_2O_4$

- Série des chromites :
 - Chromite - $FeCr_2O_4$
 - Magnesiochromite - $MgCr_2O_4$

Pour la gemmologie, seuls les spinelles s.s. et les gahnites (plus rares) ont un intérêt car pouvant être gemmes et taillées. Les spinelles sont isotropes et ont un indice de réfraction se situant entre 1,712 et 1,736 pour les spinelles s.s. alors que les gahnites possèdent un indice de réfraction plus élevé (proche de 1,780). Leur densité varie entre 3,60 pour les spinelles s.s. et 4,60 pour les gahnites. Les spinelles sont allochromatiques, c'est-à-dire colorés par des ions métalliques (éléments de transition), en petites quantités, qui vont faire varier la couleur suivant leur concentration dans le spinelle. Ces éléments se substituent à Mg ou à Al dans le réseau du spinelle.

- Cr^{3+} (en coordination octaédrique) : rouge, rose.
- Fe^{3+} (en coordination octaédrique) : vert.
- Fe^{2+} (en coordination tétraédrique) : bleu, violet.
- $Fe^{2+} + Co^{2+}$ (en coordination tétraédrique) : bleu, bleu foncé.

Les spinelles bleus

Les premiers spinelles cobaltifères répertoriés provenaient principalement du Sri Lanka (*Shigley et Stockton, 1984 ; Gunawardene et Rupasinge, 1986*). Certains rares spinelles du Sri Lanka peuvent avoir un effet de type « alexandrite », avec un changement de couleur allant du bleu violacé au pourpre (*Schmetzer et Gübelin, 1980 ; Maddison, 1990*). Aujourd'hui, de nouveaux spinelles bleus sont découverts dans des zones minières, où ils ne sont pas spécifiquement recherchés. C'est le cas au Myanmar, dans la vallée de Mogok, ou dans le gisement de Namya Zeik, produisant des rubis d'une couleur exceptionnelle. D'autres pays sont aussi connus pour leurs spinelles comme la Tanzanie (vallée de l'Umba), le Pakistan (vallée de Hunza), etc. Depuis quelques années, une multitude de spinelles de couleurs attrayantes, allant du rouge au bleu en passant par toutes les nuances, arrive sur le marché. Ils proviennent du gisement de Luc Yen dans le nord du Vietnam qui est en train de produire des gemmes d'une grande qualité.

Les spinelles sont synthétisés depuis le milieu du XIX siècle environ, de manière accidentelle par un procédé de dissolution anhydre qui avait pour but de produire du corindon (*Nassau, 1980*). Ces premiers spinelles étaient de petite taille et n'avaient pas d'impact sur le marché des gemmes. Dans les années 1920, de nouveaux spinelles synthétiques sont créés par un procédé de fusion (dit « procédé Verneuil »). Ces spinelles synthétiques, d'un bleu clair, sont très courants. Ils ont été produits en masse et introduits sur le marché afin d'imiter l'aigue-marine. Depuis les années 1990, de nombreux spinelles synthétiques d'une couleur approchant celle des spinelles bleu cobalt, créés par dissolution anhydre (notamment dans des usines en Russie), sont commercialisés.

Les spinelles synthétiques créés par fusion ont généralement un indice de réfraction élevé de l'ordre de 1,728 (ce processus requiert une quantité d'alumine pour générer un spinelle, plus importante que dans la nature). Des inclusions caractéristiques de ce type de spinelles synthétiques peuvent être aussi visibles comme des bulles de gaz allongées ou des inclusions sous la forme de mie de pain. Ces spinelles synthétiques ont une luminescence rouge très forte aux UV longs et une luminescence blanche bleutée aux UV courts (*Muhlmeister et al., 1993*).

Les spinelles synthétiques créés par dissolution anhydre ont quand à eux un indice de réfraction, proche de celui des spinelles naturels, généralement faible, de l'ordre de 1,714. Ils peuvent contenir des inclusions typiques de ce type de procédé, comme des restes de fondants (inclusions brunes à noires) ou des restes du creuset (inclusions métalliques plates, platine ou iridium). Ces spinelles ont une luminescence rouge laiteuse aux UV longs et courts.

Les spinelles bleus synthétiques ainsi que les spinelles bleus naturels colorés par le cobalt, apparaissent rouge sous le filtre Chelsea, alors que les spinelles bleus naturels colorés par le fer sont inertes.

Le critère de distinction entre les spinelles naturels et les synthétiques reste le spectre d'absorption. Les spinelles synthétiques n'ont pas de bandes d'absorption dans le bleu (région du fer), alors que les spinelles naturels ont deux raies fines à 458 et 480 nm. Les spectres des spinelles synthétiques sont caractérisés par trois bandes larges à 550, 585 et 625 nm environ (Figure 1).

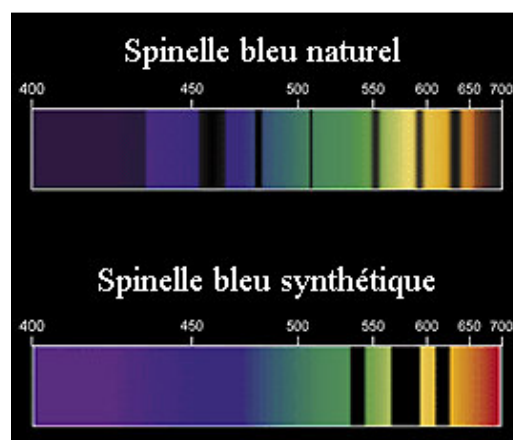


Figure 1 : Spectre d'absorption d'un spinelle bleu naturel présentant des bandes d'absorption dans le bleu dues à la présence de fer, alors que le spectre d'un spinelle bleu synthétique ne contient que des bandes dans le vert au orange dues au cobalt et aucune dans le bleu (modifié d'après Muhlmeister et al., 1993, GIA).

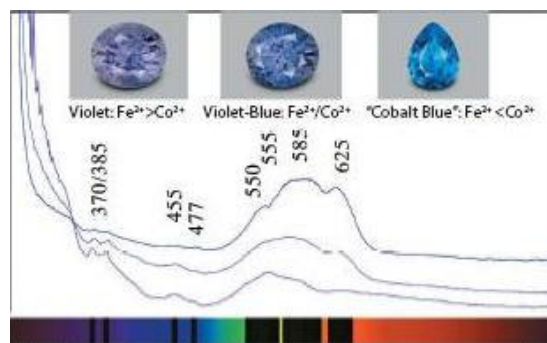


Figure 2 : Spectres d'absorption UV-Visible de trois spinelles bleus du Vietnam présentant des absorptions dues au fer et au cobalt dans des proportions relatives variables influençant la couleur du spinelle. Les bandes d'absorption à 370, 385, 455, 477, 555 et 590 environ ont été attribuées au Fe^{2+} en coordination tétraédrique. Les bandes larges à 550, 585 et 625 nm environ sont quand à elles dues au Co^{2+} et coordination tétraédrique (Smith et al., 2008).

Lorsque vous avez en votre possession une pierre bleue isotrope ayant un indice de réfraction entre 1,70 et 1,75, il s'agit alors probablement d'un spinelle naturel ou synthétique. Il existe deux types de spinelles bleus, le plus fréquent coloré uniquement par le fer, et le deuxième type plus rare, celui coloré par le fer et le cobalt. Il existe une série continue pour les spinelles bleus suivant leur concentration en fer et en cobalt (Schmetzer et al., 1989 ; Smith et al., 2008 ; Figure 2). Lorsque les absorptions dues au cobalt sont plus importantes que celles dues au fer, alors, le spinelle peut avoir une dénomination de « spinelle cobalt ».

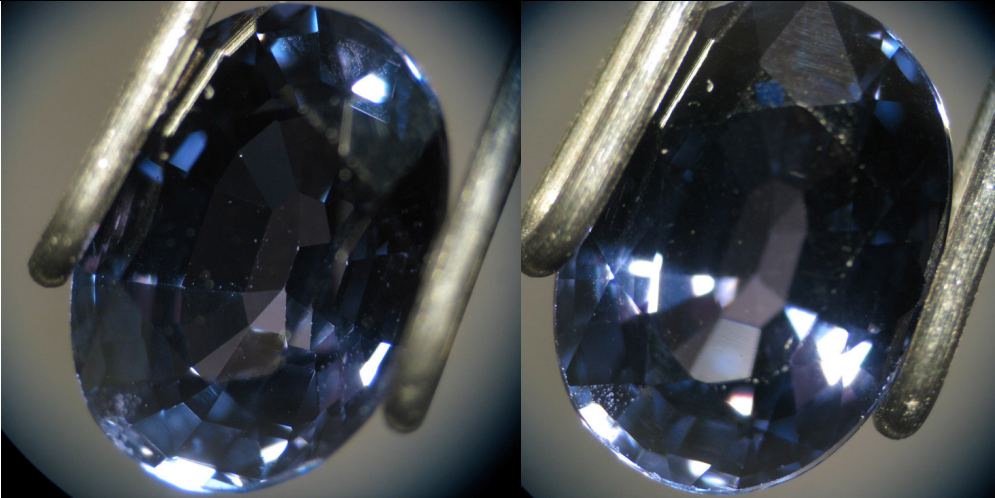
Le tableau suivant résume les différentes bandes d'absorption qui sont à noter dans les spectres des spinelles bleus, en spectrométrie d'absorption UV-Visible (Muhlmeister et al., 1993).

Bande d'absorption (nm)	Origine présumée
372	Fe^{2+} en coordination tétraédrique
386	Fe^{2+} en coordination tétraédrique
458	Fe^{2+} en coordination tétraédrique
480	Fe^{2+} en coordination tétraédrique
550	Co^{2+} en coordination tétraédrique
555	Fe^{2+} en coordination tétraédrique
585	Co^{2+} en coordination tétraédrique
590	Fe^{2+} en coordination tétraédrique
625	Co^{2+} en coordination tétraédrique
635	Transfert de charge Fe^{2+}/Fe^{3+} en coordination octaédrique
670	Fe^{2+} en coordination octaédrique

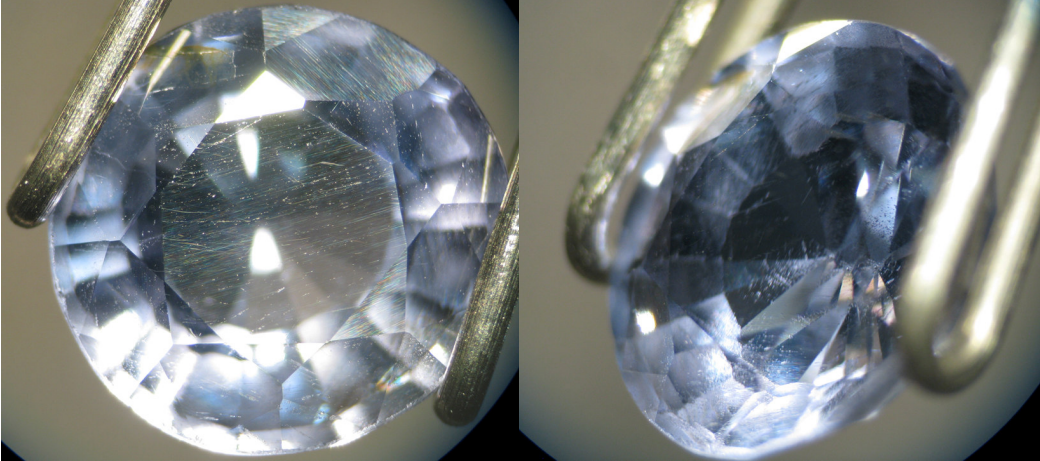

Lors de cette étude deux spinelles bleus, un spinelle synthétique bleu et un verre coloré au cobalt ont été analysés principalement en UV-Visible afin d'étudier les causes de leur couleur bleu.

Matériel

Spinelle bleu violet de Tanzanie			
Taille	Dimensions	Poids	Indice de réfraction
Ovale	6,92 x 5,06 x 3,80 mm	1,09 ct	1,718



Spinelle bleu gris clair du Sri Lanka			
Taille	Dimensions	Poids	Indice de réfraction
Rond	6,35 - 6,61 x 3,75 mm	1,12 ct	1,714

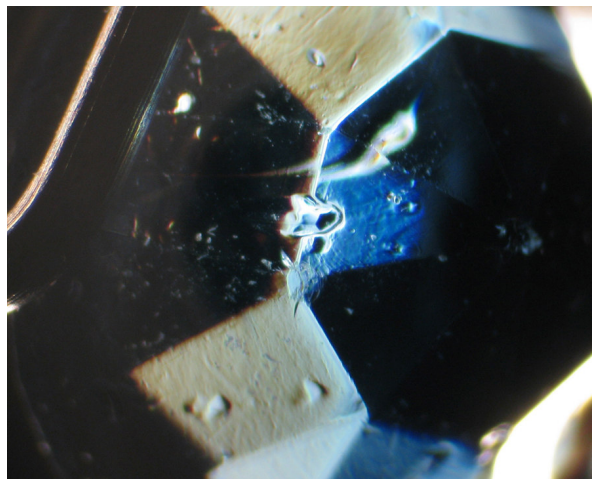
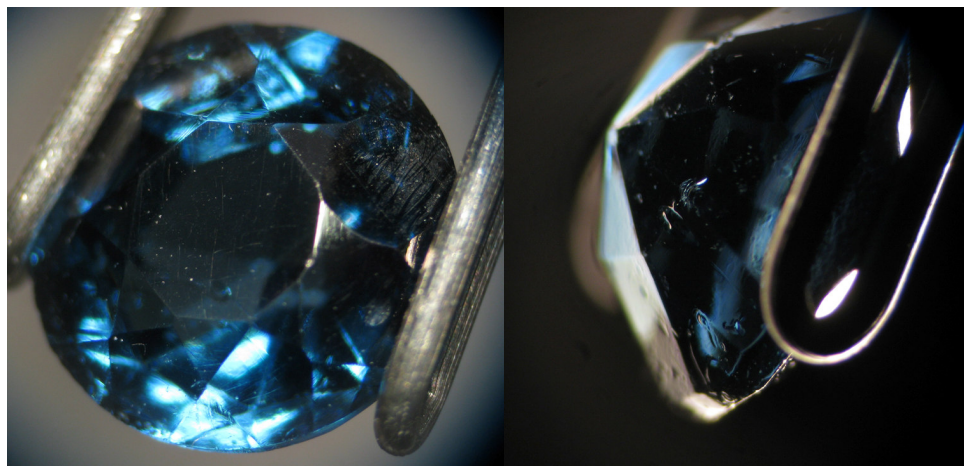



Ci à gauche: Inclusions en forme de fines aiguilles orientées, probablement du rutile (grossissement x80).

Les spinelles bleus

Spinnelle synthétique bleu foncé	
Indice de réfraction	
1,729	

Verre bleu foncé			
Taille	Dimensions	Poids	Indice de réfraction
Rond	6,07 - 6,13 x 3,60 mm	nc	1,650



Ci à gauche : Bulles affleurant la surface, caractéristiques des verres.

Résultats

Les spectres d'absorption des deux spinelles bleus naturels sont présentés figure 3. Ils sont caractérisés par des bandes d'absorption à 372, 386, 458, 477 nm dues à la présence de Fe^{2+} en coordination tétraédrique, preuve de leur origine naturelle. Les bandes à 555 et 590 nm, due à la présence de Fe^{2+} en coordination tétraédrique sont plus marquées dans le spectre du spinelle de Tanzanie que dans celui du spinelle du Sri Lanka. Une autre bande large existe aussi vers 627 m environ, pouvant être une superposition de deux bandes une vers 625 nm due au Co^{2+} en

coordination tétraédrique et une bande à 635nm due à un transfert de charge Fe^{2+}/Fe^{3+} en coordination octaédrique. Une autre bande, visible sur le spectre du spinelle de Tanzanie, est à noter à 509 nm, d'origine exacte inconnue, mais quelques hypothèses peuvent être émises. Tout d'abord, il peut s'agir d'une bande d'émission, remarquée en cathodoluminescence après un traitement thermique sur des spinelles par Ochahdo et son équipe en 1986. En 1993, Garner et ses collègues ont eux, étudiés les effets d'une irradiation sur les spinelles, et ont remarqué un épaulement à 510 nm sur les spectres d'absorption de leurs spinelles rouges préalablement irradiés.

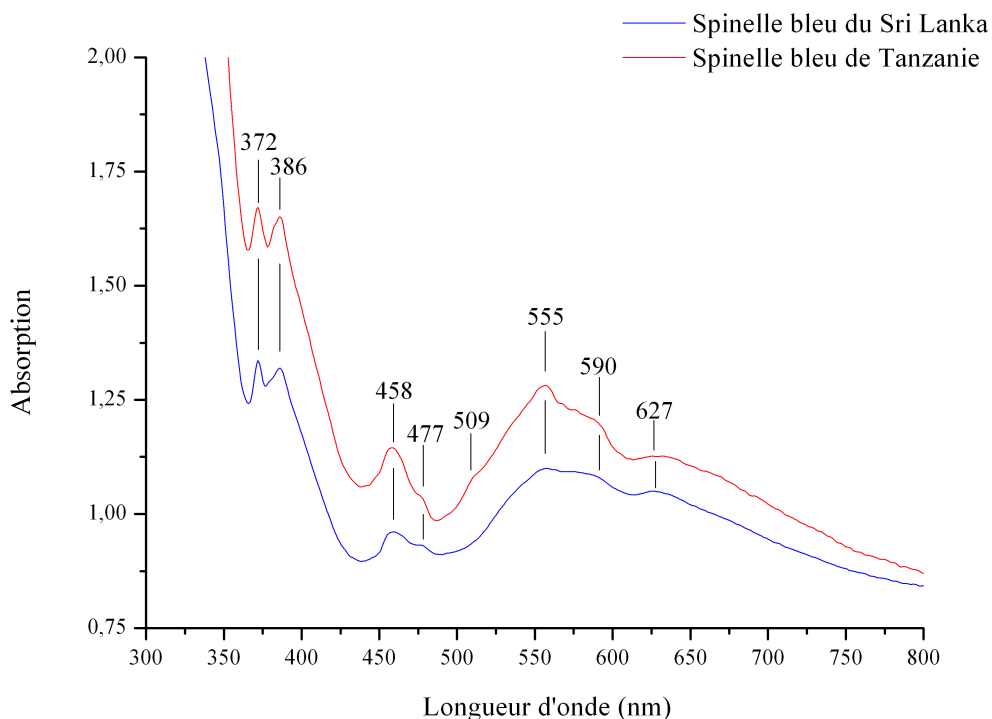


Figure 3 : Spectres d'absorption UV-Visible des deux spinelles bleus de Tanzanie (rouge) et du Sri Lanka (bleu). Les bandes d'absorption sont majoritairement dues à la présence de fer.

Les spinelles bleus

Le spinelle de Tanzanie a donc une couleur majoritairement due au fer, les bandes à 372 et 386 nm sont plus importantes que les bandes entre 500 et 650 nm qui, de plus, ne sont pas assez caractéristiques de celles rencontrées dans les spinelles bleus cobaltifères. Par contre, le spinelle bleu gris clair du Sri Lanka a comme le spinelle de Tanzanie des absorptions marquées dues au fer mais avec un rapport entre les bandes entre 350/400nm et celles entre 500/650 nm plus faible que dans le spectre du spinelle de Tanzanie. Les bandes entre 500/650 nm sont plus larges que sur le spectre du spinelle de

Tanzanie et ont probablement une origine double entre le fer majoritaire et le cobalt. Les spectres du spinelle synthétique et du verre coloré au cobalt sont présentés Figure 4. Ils sont similaires à ceux rencontrés dans la littérature (Bosshart, 1983 ; Muhlmeister et al., 1993). Ils présentent une série de bandes d'absorption entre 500 et 650 nm dues au cobalt. Dans le spectre du spinelle synthétique, la bande large à 420 nm environ est caractéristique des spinelles synthétiques créés par fusion, procédé Verneuil (Muhlmeister et al., 1993). Cette bande, accompagnée par une bande à 480nm, est probablement due à des traces de fer.

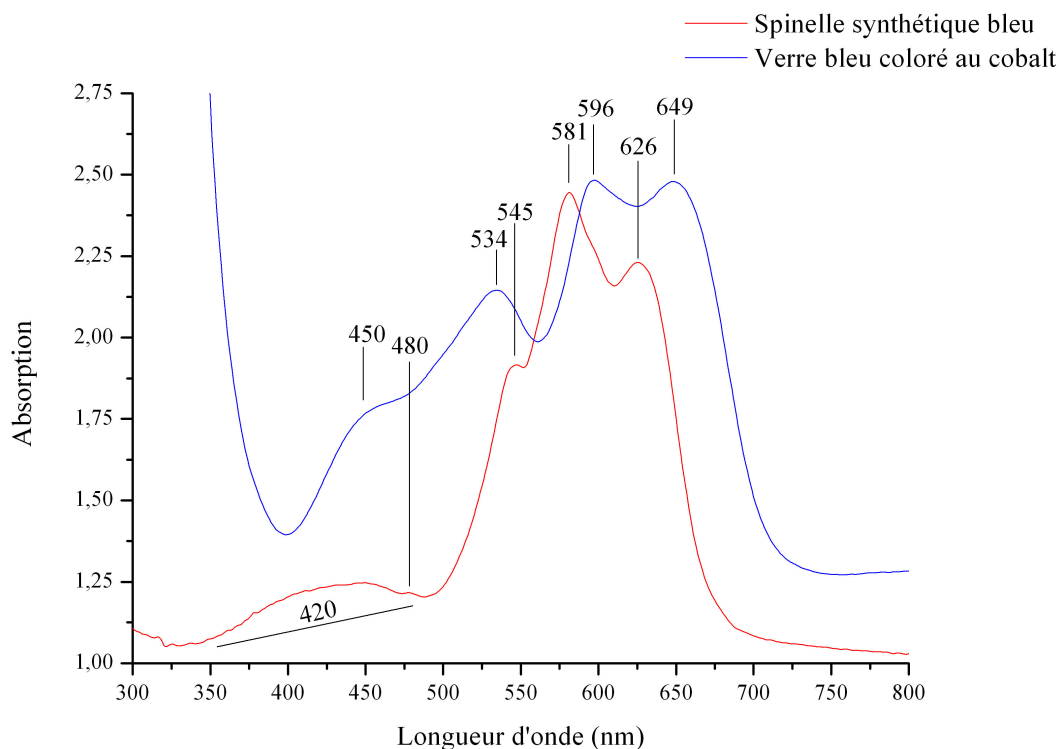


Figure 4 : Spectres d'absorption UV-Visible d'un spinelle synthétique bleu (rouge) et d'un verre bleu coloré au cobalt (bleu). Ces deux échantillons, présentant des bandes d'absorption entre 500 et 650 nm dans leurs spectres d'absorption, sont colorés par du cobalt.

Les spinelles bleus

Cette étude a permis de déterminer la cause de la couleur bleue dans deux spinelles naturels, un spinelle bleu synthétique, et un verre bleu. L'agent colorant du verre et du spinelle synthétique, créé par fusion, est le cobalt. Les deux spinelles naturels sont

colorés majoritairement par le fer, mais sûrement aussi par du cobalt, surtout pour le spinelle du Sri Lanka. D'autres études seraient à faire notamment pour définir la cause de la bande à 510 nm pour le spinelle de Tanzanie.

Références

- Bosshart G. (1983) Cobalt glass as lapis lazuli imitation, *Gems & Gemology*, Winter, pp. 228-231.
- Garner F.A., Hollenberg G.W. Ryan J.L., Li Z., Black C.A., Bradt R.C. (1993) Dimensional stability, optical et elastic properties of $MgAl_2O_4$ spinel irradiated in FFTF to very high exposures, *Report to be presented at the Sixth International Conference on Fusion Reactor Materials*, Stresa, Italy, pp. 1-9.
- Gunawardene M., Rupasinghe M.S. (1986) The Elahera Gem Field in Central Sri Lanka, *Gems & Gemology*, Summer, pp. 80-95.
- Maddison P. (1990) Cobalt colored color-change spinel, *Gems & Gemology*, Gem Trade Lab Notes, Fall, pp. 226-227.
- Muhlmeister S., Koivula J.I., Kammerling R.C., Smith C.P., Fritsch E., Shigley J.E. (1993) Flux-grown synthetic red and blue spinels from Russia, *Gems & Gemology*, Summer, pp. 81-98.
- Nassau K. (1980) Gems made by man, *Chilton Book Co., Radnor, PA*.
- Ochahdo M.A., Fernandez I., Llopis J. (1986) Effect of heat treatments on the cathodoluminescence of MgO:Al crystals, *Physica Status Solidi*, vol. 96, Issue 2, pp. 547-554.
- Schmetzer K., Gübelin E. (1980) Alexandrite-like spinel from Sri Lanka, *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Abhandlungen*, vol. 1980, n°9, pp. 428-432.
- Schmetzer K., Haxel C., Amthauer G. (1989) Colour of natural spinels, gahnospinelns and gahnites, *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Abhandlungen*, vol. 160, n°2, pp. 159-180.
- Shigley J.E., Stockton C.M. (1984) Cobalt-blue gem spinels, *Gems & Gemology*, Spring, pp. 34-41.
- Smith C., Beesley C.R., Darenus E.Q., Mayerson W.M. (2008) A closer look at Vietnamese spinel, *InColor*, Spring, pp. 11-13.

1 : <http://aurelien.delahunay.free.fr> ; aurelien.delahunay@free.fr