

2016-2017

DIPLOME UNIVERSITAIRE DE GEMMOLOGIE

Université de Nantes

U.F.R. des Sciences et des Techniques



LES HELIODORES

Par Orianne LEVENEZ

Diplôme Universitaire de Gemmologie 2016-2017

Les Héliodores

I- Introduction	page 4
II- Etat des connaissances	
A- Histoire de la gemme	page 4
B- Cristallochimie et cristallographie	page 9
C- Propriétés gemmologiques	page 12
III- Matériaux et méthodes	
A- Description des échantillons	page 14
B- Méthodes utilisées	
1- Gemmologie classique	page 15
2- Techniques de laboratoire	
a- Préparation des échantillons	page 16
b- Spectroscopie FT RAMAN	page 17
c- Microscope Electronique à Balayage ou MEB	page 17
d- Spectroscopie RAMAN dispersif	page 18
e- Spectroscopie par Infra Rouge (IR)	page 18
f- Spectroscopie UV-Visible-Proche infrarouge (UV-Vis-NIR)	page 19
g- Spectrofluorimétrie	page 20
IV- Résultats	
A- Gemmologie classique	page 21
B- Techniques de laboratoire	
a- Spectroscopie FT RAMAN	page 29
b- Microscope Electronique à Balayage ou MEB	page 30
c- Spectroscopie RAMAN dispersif	page 35

d- Spectroscopie par Infra Rouge (IR)	page 46
e- Spectroscopie UV-Visible-Proche infrarouge (UV-Vis-NIR)	page 49
f- Spectrofluorimétrie	page 57

V- Discussions	page 61
----------------	---------

VI- Conclusion	page 61
----------------	---------

VII- Références bibliographiques & annexes	page 63
--	---------

I- Introduction

L'héliodore est une variété de Béryl de couleur jaune. Sa date de découverte reste floue mais le béryl jaune fut cité pour la première fois par Pline l'ancien en 77 après J.C. comme "berils couleur de cire". L'héliodore est déclaré comme une variété propre du béryl en 1910. L'héliodore eu un bref succès jusqu'à la première guerre mondiale après laquelle elle fut oubliée. La découverte de nouvelles mines fournissant de grandes quantités de béryls jaunes en font les plus disponibles et abordables des béryls.

Elles sont très prisées des collectionneurs et des créateurs pour leur couleur, leur pureté et leur solidité.

La valeur de l'héliodore est peut être équivalente à celle de l'aigue-marine mais sa notoriété est moindre.

J'ai choisi l'héliodore pour sa proximité avec l'aigue-marine, que j'affectionne particulièrement. L'aigue-marine a été très largement étudiée par de nombreux gemmologues et minéralogistes ces dernières décennies. Ce n'est pas le cas de l'héliodore. On trouve très peu de publications consacrées à cette gemme. Elle est le plus souvent comparée avec les autres variétés de béryls, ou dans des articles et livres aux sujets plus généraux encore.

Dans ce mémoire consacré aux héliodores, nous allons dans un premier temps réunir les informations déjà existantes sur cette gemme. Dans un second temps, nous donnerons une description des échantillons et des méthodes utilisées. La troisième partie de ce mémoire contiendra les résultats des analyses et il se terminera par des discussions et une conclusion.

II- Etat des connaissances

A- Histoire de la gemme

† Définition

L'Héliodore est un minéral de la famille des cyclosilicates. Ils constituent une variété de Béryl de couleur jaune pâle à jaune foncé parfois avec des nuances verdâtres. Il n'y a pas de limite nette entre le béryl jaune (jaune à jaune verdâtre) et l'héliodore (jaune pâle à doré foncé).

C'est un aluminosilicate de béryllium de formule $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$.

La variété fut reconnue après la découverte de pegmatites contenant des aigues-marines et des héliodores en Namibie. Ces pegmatites furent découvertes en 1910, dans la mine Hoffnungsstrahl pegmatite à Rossing Mountain area, Erongo, Swakopmund, Namibie occidentale. Colonie allemande à cette époque, c'est donc une société minière allemande qui les a découvertes. Ils firent appel à un designer nommé Wilhelm von Lucas Cranach afin de réaliser une fabuleuse bijouterie pour Kaiser Wilhelm II et sa femme. (gemselect, 2014)

Cependant, des béryls de même couleur avaient été signalés bien auparavant au Brésil et à Madagascar. Historiquement, le béryl et ses différentes variétés ont été citées pour la première fois dans l'encyclopédie de Pline l'ancien, Naturallis Historia, livre 37, chapitre 20, en 77 après J.C. (wikipedia, 2015). Pline désigne les héliodores comme

des "berils couleur de cire".

Son nom est tir du grec: *helios* "soleil" et *doron* "cadeau" traduit "don du soleil".

L'héliodore est aussi surnommé "golden beryl" et "béryl jaune".

✦ Gîtologie: condition de formation, para-genèse

L'héliodore se forme majoritairement comme et avec les aigues-marines.

Leurs genèses principales sont pegmatitique (pegmatite granitique).

On les trouvera aussi dans des genèses pneumatolytico-thermales (entre 400 et 800 °C et 400 et 2000 bars).

Les cristaux sont en général de petites tailles mais peuvent dépasser aisément les 15 cm dans certains gisements comme en Ukraine, en Russie ou au Brésil. Les cristaux les plus grands sont observés dans des pegmatites. Le plus gros héliodore taillé pèse 2054 carats, il vient du Brésil et est exposé au Smithsonian Institut à Washington. (Bonewitz, 2014)

Les principales mines :

Afghanistan

- **Konar Province (Kunar Province; Konarh Province; Konarha Province; Nuristan)**
 - Glas (2002)

Brazil

- **Espírito Santo**
 - Mimoso do Sul
 - Mimoso do Sul mine
 - Menezes (2005)
- **Minas Gerais**
 - Carai
 - Marambaia
 - Cassedanne and Alves (1994)
 - Galiléia
 - Sapucaia do Norte
 - Sapucaia mine
 - (Proberil mine)
 - Cassedanne and Alves (1994)
 - Itinga
 - Kievlenko E.Ya., Geology of gems, 2003, p. 113

- Monte Belo
- Urubu mine
- Pedra Azul pegmatite district
 - Medina pegmatite field
- Cassedanne and Alves (1994)

Madagascar

- **Antananarivo Province**
 - Vorondolo pegmatite district
- **Fianarantsoa Province**
- **Mahajanga Province (Majunga)**
 - Betsiboka Region
 - Tsaratanàna District
 - Andriamena Commune
- Madagascar, extraLapis English No.1, 2001, p. 50
- Laurs and Quinn (2002)
- Pezzotta (2001)

Namibia

- **Erongo Region**
 - Karibib District
 - Spitzkopje Area
 - Klein Spitzkopje granite stock (Kleine Spitzkoppe; Klein Spitzkoppe)
 - Stiepelmann Mine
 - Swakopmund District
 - Arandis
 - Rössing Mountains Area
 - Hoffnungsstrahl pegmatite
- Jahn (2000), Jahn and Bahmann (2000),
- Glas (2002), Laurs (2002)
- Glas (2002), Laurs (2002)

Nigeria

- **Nassarawa State (Nasarawa State)**
 - Nasarawa Eggon
- J. Micheou (2009)

Russia

- **Urals Region**
 - Middle Urals
 - Sverdlovskaya Oblast'
- Emlin (1996)

- Sarapulka District (Murzinka)
 - Murzinka Mine
(Mursinsk; Murzinsk;
Murzinska)
- Yuzhakovo Village
 - Alabashka pegmatite
field
 - Mokrusha
Mine

Sri Lanka

- **Sabaragamuwa Province**
 - Ratnapura District
 - Ratnapura
 - Gem gravels
 - Dissanayake et al. (2000)

Ukraine

- **Zhytomyr Oblast' (Zhitomir Oblast')**
 - Volodarsk-Volynskii (Volodars'k-Volyns'kyy;
Wolodarsk-Wolynskii)
 - Koivula et al. (1993), Lyckberg (2005)

USA

- **Connecticut**
 - Middlesex Co.
 - East Hampton (Chatham)
 - Slocum prospect
 - Jarnot (2005)
- **Maine**
 - Oxford Co.
 - Buckfield
 - Bennett Quarry
 - Sinkankas (1997)
- **New Hampshire**
 - Grafton Co.
 - Groton
 - Palermo No. 1 Mine (Palermo
No. 1 pegmatite; Hartford Mine;
GE Mine)
 - Palermo No. 2 mine
 - Wise (2005)
 - Wise (2005)

- **Mashonaland West**

- ### Localities for Heliodor



- 8

B- Cristallographie et cristallographie

L'héliodore est une variété de Béryl, on parlera donc des Béryls en général pour la plupart des propriétés.

‡ Cristallographie

Selon la classification de Dana, introduite en 1854, le béryl sert de chef de file à un groupe de minéraux iso-structuraux. Le groupe des béryls est noté 61.01.01. Il fait partie des cyclosilicates composés d'anneaux à six membres (61). Les anneaux, de formule Si_6O_{18} peuvent contenir des groupements hydroxyles (OH) et des atomes d'aluminium (Al) (61.01).

Selon la classification de Strunz, introduite en 1941, le béryl appartient au groupe 9.CJ.05 : il s'agit d'un silicate (9), plus précisément d'un cyclosilicate (9.C) contenant des anneaux à 6 membres (9.CJ).

‡ Cristallographie

Le béryl cristallise dans le système hexagonal et plus exactement dans le groupe d'espace hexagonal noté P6/mcc.

Son unité formulaire par maille (nombre de formules chimiques par unité de cellule) est $Z=2$.

Ses paramètres de mailles sont : $a = 9,203 \text{ \AA}$ et $c = 9,172 \text{ \AA}$ ($V = 672,75 \text{ \AA}^3$, masse volumique calculée = $2,65 \text{ g/cm}^3$) avec une masse formulaire $537,5018 \text{ gm} \pm 0,0072 \text{ uma}$.

Composition chimique moyenne :

Be = 5,03%	Al = 10,04%	Si = 31,35%	O = 53,58%	% masse élément
$\text{Al}_2\text{O}_3 = 18,97\%$	$\text{BeO} = 13,96\%$	$\text{SiO}_2 = 67,07\%$		% masse oxyde

Sa structure est composée d'anneaux Si_6O_{18} qui ont un plan de symétrie perpendiculaire à l'axe principal, passant par des atomes de silicium.

Ces anneaux forment des colonnes parallèles à l'axe principal et sont reliés entre eux par des anneaux de quatre tétraèdres centrés sur le béryllium. L'aluminium occupe des sites octaédriques. (Fig. 2 et 3)

Selon la classification de Zol'tai, la topologie est bien celle d'un cyclosilicate. (Classification topologique)

D'après la classification de Machatski-Bragg, seule la distinction chimique entre tétraèdres centrés sur le silicium et ceux centrés sur le béryllium permet de classer avec certitude les béryls dans les cyclosilicates. (Classification topochimique)

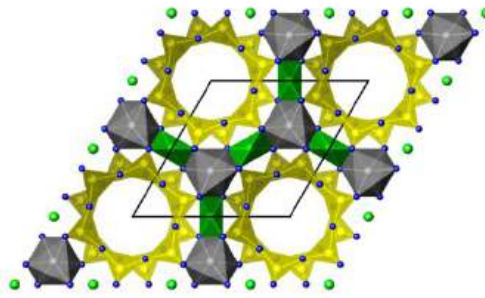


Fig. 2 : Structure du béryl, projetée dans le plan (a, b). Vert : Be, jaune : Si, gris : Al, bleu : O. La maille conventionnelle est représentée par le parallélogramme noir. (wikipedia, 2015)

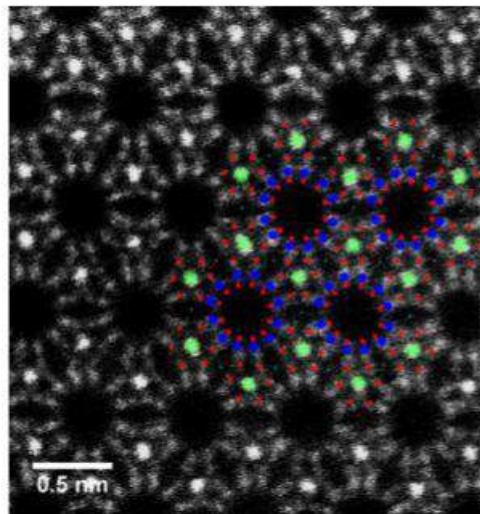


Fig. 3. Atomic resolution HAADF-STEM image of a natural Heliodor crystal along the *c*-axis. Be atoms are not visible. The colour code for the atomic model superimposed on the image is similar to that used in the atomic model presented in Figure 1.

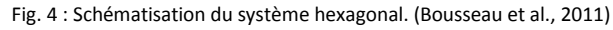
(V. Arivazhagan et al., 2016)

‡ Morphologie

Le béryl appartient au système cristallin hexagonal et croît sous forme prismatique. (Fig. 6)

Sa classe cristalline est dihexagonale dipyramidale et son groupe d'espace est $P6/mcc$ de la classe $6/m2/m2/m$.

Son réseau de Bravais (périodicité de la distribution atomique) est un hexagonal primitif (HP) où $a = b$, c , $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$. (Fig. 4)



Indexing the hexagonal system

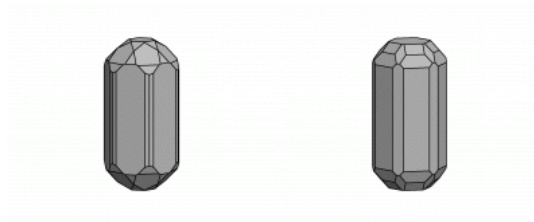


Fig. 5 : Image de gauche : notation de Miller du système hexagonal. (Cullity, 2009)

Fig. 6 : image de droite : principaux habitus du béryl. (P. Voillot, 2017)

Le système hexagonal sera reconnaissable par ses axes de symétries: 1 axe d'ordre 6, 6 axes d'ordre 2 avec miroirs et son centre. (Fig. 7)

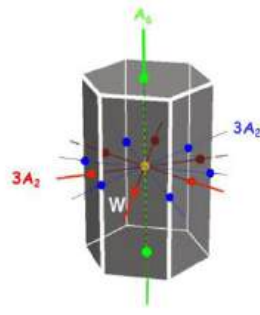


Fig. 7 : Schemas des axes de symétrie du système hexagonal. (A. Gibert, 2015)

C- Propriétés gemmologiques

✦ Propriétés optiques

Le caractère optique du béryl est Uniaxe négatif.

Anistrotrope, il rétablit au polariscope tous les 90° sauf dans l'axe optique.

Son indice de réfraction est pour l'indice ordinaire entre 1,66 à 1,602 et pour l'indice extraordinaire principal entre 1,562 à 1,594. (Gemmes, AFG, 2013)

Sa biréfringence est entre -0.005 à -0.010 et sa dispersion de 0,014. (geminterest, 2015)

Le béryl présentera un pléochroïsme généralement faible allant du jaune à jaune plus foncé voir vert pomme.

Son spectre d'absorption ne sera pas observable et il aura une luminescence nulle, sauf si il y a des traces d'uranium. C'est notamment le cas des Héliodores de la mines Hoffnungsstrahl pegmatit à Rössing Mountains Area, Arandis, Swakopmund District, Erongo Region, Namibia. (mindat, 2017)

Au filtre Chelsea, on observera aucune modification et il paraîtra vert foncé.

Son éclat sera vitreux en général mais aussi paraître résineux à mat.

Le béryl peut être transparent à translucide mais l'héliodore est une variété principalement transparente.

Cette variété ne montrera pas d'effet d'optique puisqu'elle est généralement pure mais peut rarement montrer une légère chatoyance ou un astérisme.

✦ Caractéristiques physico-chimiques

Le béryl a une densité entre 2,66 et 2,80. Sa dureté est donnée entre 7 et 8, ce qui permet d'avoir un poli net et résistant sur le long terme. (geminterest, 2015)

Il présentera un clivage basal très imparfait selon {0001} et une cassure conchoïdale, inégale ou irrégulière.

La couleur de trait est blanche.

Sa ténacité et sa stabilité sont bonnes. Le béryl est soluble dans l'acide fluorhydrique et dans l'acide chlorhydrique sous pression. Il est infusible mais les variétés transparentes chauffées brutalement deviennent blanc laiteux.

C'est un cristal non magnétique et non radioactif.

La densité de ses électrons est de 2,74 gm/cc et la photoélectricité est de PE = 1,55 barns/électron.

Les impuretés communes du béryl sont le fer, l'hydrogène, le manganèse, le magnésium, le calcium, le chrome, le potassium, le lithium, le césium, l'oxygène, les hydroxyles, le sodium et le rubidium.

✦ Couleurs

Les couleurs de l'héliodore varient dans des tonalités de jaunes: jaune pâle, jaune, jaune doré, doré foncé à orange, jaune verdâtre. (gemdat.org)

On ne trouve qu'un article parlant de l'origine de la couleur dans l'héliodore :

- The yellow color center and trapped electrons in beryl, de Lars Olov Andersson en 2013. Il est paru dans The Canadian Mineralogist n°51, pages 15-25.

La couleur jaune de l'héliodore est due à une absorption entre 450 nm et le bord d'absorption à 320 nm.

La cause de cela a été initialement attribuée à la substitution des ions Fe^{3+} pour les ions Al^{3+} dans les positions octaédriques Al dans le cristal (Wood & Nassau, 1968). Plus tard, il a été proposé que Fe^{2+} et Fe^{3+} soient incorporés dans les positions octaédriques d'Al (Spinolo et al., 2007). D'autres études ont affirmé que la couleur jaune de l'héliodore est en fait liée à un centre coloré : une substitution de Fe^{3+} sur un site tétraédrique, c'est-à-dire Be ou Si (L. O. Andersson, 2013).

✦ Inclusions

Les inclusions que l'on trouve dans les héliodore sont des inclusions communes aux aigue-marine: tubes (canaux) de croissance parallèles à l'axe c, lignes de croissance perpendiculaire à l'axe principal, voiles arrondis d'inclusions liquides, canaux parallèles avec libelles et décollements en confettis, inclusions diphasées et triphasées, cristaux négatifs et inclusions cristallines (apatite, ilménite, bixbite, calcite, quartz, albite, muscovite, tourmaline, hématite, feldspath, corindon, mica, cordiérite, pyrochlore, limonite, columbite (niobite et tantalite)), "snow star" (halos de décrépitation qui se composent de gouttelettes de fluide presque hexagonales, disposées radialement, au milieu desquelles des cristaux d'albite qui étaient à l'origine entourés d'un film fluide), des plaquettes de pyrrhotine, fissures et cavités créant des interférences lumineuses, des fractures de tension issue de la présence d'un zircon, etc... (Photoatlas of inclusions in gemstones, volume 1, 2008)

✦ Caractéristiques spectrales

Les recherches sur les héliodores sont peu nombreuses, et les analyses généralement effectuées en laboratoire seront les spectroscopies RAMAN, FTIR, UV/Vis/NIR et EDXRF.

✦ Traitements

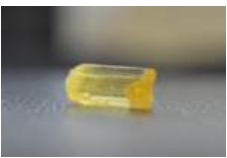
Le traitement le plus commun est d'irradier un béryl bleu afin d'obtenir un béryl jaune. (H. King, 2017)
Un béryl jaune perdra sa couleur si on le traite par chauffage jusqu'à devenir blanc. (J. Fridrichová, et al., 2014)

III- Matériaux et méthodes

A- Description des échantillons

Afin de vous présenter tous les échantillons utilisés, voici un tableau de présentation :

ID	Photographie	Taille	Dimension	Masse	Couleur	Origine géo.	Collection d'origine
OL1		émeraude	7x5x4 mm	0,95 ct	jaune clair	Inconnue	Collection personnelle
OL2		ovale brillant	25x11x8 mm	7,998 ct	jaune verdâtre	Inconnue	Olivier
OL3		ovale brillant	7x6x3 mm	0,95 ct	jaune doré à brun	Madagascar	Collection personnelle
OL4		trigone brillant	6x7x3 mm	0,74 ct	jaune verdâtre	Namibie	Collection personnelle
OL5		trigone brillant	9x8x4 mm	0,90 ct	jaune	Inde	Collection personnelle
OL6		Brut	25x12x10 mm	5,68 g	jaune	Inconnue	Ecoles de gemmes de Paris
OL7		Brut	11x8x9 mm	1,21 g	jaune vert	Russie	Collection personnelle
OL8		Brut	18x4x3 mm	0,48 g	jaune	Afghanistan	Collection personnelle
OL9		Brut	12x3x3 mm	0,37 g	jaune	Afghanistan	Collection personnelle

OL10		Brut	14x5x4 mm	0,64 g	jaune	Afghanistan	Collection personnelle
1454		cabochon	11x7x5 mm	3,20 ct	Jaune orangé	Inconnue	Institut des Matériaux de Nantes
2861 (2)		fantaisie	3x7 mm	0,47 ct	Jaune orangé	Inconnue	Institut des Matériaux de Nantes
Gi1251		Brut	10x13x9 mm	1,24 g	jaune	Galilée, Brésil	Institut des Matériaux de Nantes
Gi1256		Brut	14x13x38 mm	7,87 g	vert clair	Oural, Russie	Institut des Matériaux de Nantes

B- Méthodes utilisées

1- Gemmologie classique

Voici la liste de matériels utilisés pour les analyses de gemmologie classiques :

- Kit fourni par la Gem-A : loupe 10x aplanétique et achromatique, filtre chelsea, dichroscope, spectroscopie à main (à diffraction), polariscopie avec conoscope.
- Réfractomètre : modèle FGR-003 avec un index de réfraction de 1.35 à 1.85 et un prisme de mesure en CZ. Oculaire de 33mm ajustable avec filtre de polarisation.
- Lampe UV personnelle : lampe UV portable de chez UVP, puissance : 4 watts, UVL (365 nm)-UVC (254 nm).
- Lampe UV de l'université : lampe UV 2 fois 6 Watts UVL (365 nm)-UVC (254 nm) de chez Fisher Scientific-Bioblock scientifique modèle UVGL-58.
- Microscopes de l'université : LEICA MZ6
- Appareil photo Nikon D3100 avec objectif macro 35mm et objectif standard 18-55mm.

2- Gemmologie de laboratoire

a- Préparation des échantillons

Afin d'obtenir de bons résultats notamment en spectroscopie en UV-Vis-NIR, cinq gemmes ont été modifiées.

Pour une bonne analyse, il était nécessaire d'avoir deux faces parallèles.

Ces cinq gemmes ont été modifiées à l'atelier de litho-préparation de l'université.

- L'échantillon OL6 étant un gros morceau de brut, il a été scié en deux morceaux.

Le morceau utilisé pour les analyses a ensuite été rhodé sur deux faces pour obtenir des faces bien parallèles grâce à des disques diamantés de granulométries différentes : 220, 600 puis 1200. Les deux faces ont ensuite été polies avec une suspension diamantée de 6 microns sur drap (Fig. 8).

- Pour les échantillons OL1, OL3, OL4 et OL5, il était nécessaire d'ajouter une facette de culasse. Pour cela, il fallut comparer les différentes hauteurs entre les quatre pierres en les disposant sur leur table (fig. 9). Le but était de pouvoir mettre plusieurs pierres sur une même plaque. Il apparut qu'OL1 et OL5 avaient sensiblement la même hauteur. De même pour OL4 et OL3.

Des cales furent disposées aux quatre coins de la plaque de la même hauteur que les culasses.

Une fois disposés, la plaque a été chauffée et le crystalbond fondu fixa les cales et les gemmes.

Une fois refroidi, le rhodage a été fait avec des éméries de granulométries différentes : 500, 800 puis 1200. L'ouverture de la fenêtre puis l'affinage du grain ont été surveillés à l'aide d'un microscope.

Après un nettoyage de 2 minutes à 20°C aux ultrasons (Fig. 10), les pierres ont été polies avec une suspension diamantée de 6 microns sur drap.

Une fois le poli souhaité atteint, les plaques ont été chauffées afin de libérer les gemmes. Un bain d'éthanol dissoudra les restes de crystalbond et nettoiera les gemmes.



Fig. 8 : polisseuse de l'atelier de litho-préparation de l'université de Nantes



Fig. 9



Fig. 10 : nettoyeur ultrasons

b- Spectroscopie FT RAMAN

Pour ces analyses, aucune préparation particulière des échantillons n'est nécessaire.

Un FT Raman Brüker avec multiRAM a été utilisé.

Les analyses ont été faites avec la technique en macro et entre 0 et 4000 cm^{-1} . La résolution est de 4 cm^{-1} sur 100 à 500 scans.

Les échantillons OL4, OL6, OL7, 1454, Gi1251 et Gi1256 ont été analysés dans le but d'observer le spectre caractéristique du béryl.



Fig. 11 : FT Raman de l'Institut des matériaux de Nantes (IMN)

c- Microscope Electronique à Balayage ou MEB

Les échantillons OL1, OL3, OL5 et 1454 ont été disposés sur des portes échantillons et fixés à l'aide de pâte bluetack. De la laque d'argent a été étalée sur les bords des pierres afin d'assurer un pont électrique. Les échantillons ont ensuite été métallisés avec du carbone.

Une fois métallisés, les échantillons ont été placés dans le compartiment à échantillon du MEB 5800. L'appareil était réglé sur 0,5 nano Ampaire et une distance de travail (WD) de 15.

Une analyse chimique a été faite pour chaque échantillon dans le but de pouvoir quantifier les éléments majeurs en dehors du béryllium qui n'est pas détectable.

L'échantillon 1454 présentait des inclusions affleurant à la surface, des photos ont été prises avec le microscope et une analyse chimique des inclusions a été faite.

d- Spectroscopie RAMAN dispersif

L'analyse au Raman dispersif LABRAM HR (Haute Résolution) avait pour but d'analyser la composition chimique des inclusions à l'intérieur des échantillons.

Les échantillons OL1, OL2, OL3, OL6 et 2861-2 arborent des inclusions typiques permettant une analyse.

Il fallut d'abord nettoyer les pierres, puis repérer et marquer l'emplacement des inclusions à la surface des pierres. Les retrouver au microscope du Raman est une tâche plus facile.

Placés sur des lames de verre, les échantillons ont été analysés suivant ces réglages :

Laser vert à 514 nm, aucun filtre, un hole de 500 μm , le slit à 100 μm , le spectroscope sur 650 cm^{-1} .

Le temps d'analyse (time) de 2 fois 30 secondes par tranche de 100 cm^{-1} pour les analyse de référence de la matière et 2 fois 10 secondes pour l'analyse des inclusions.

La plage d'analyse est entre 50 et 4000 cm^{-1} .



Fig. 12 et 13 : Raman dispersif de l'université de Nantes

e- Spectroscopie par Infra Rouge (IR)

Les échantillons n'ont pas besoin d'être particulièrement préparés. Ils doivent être positionnés tel que le faisceau doit idéalement arriver perpendiculairement à une face plane.

Le spectroscope utilisé est un VERTEX 70 avec une résolution de 4 cm^{-1} sur 100 scans.

OL1, OL2, OL4, OL6, OL7, OL10, 1454, Gi1251 et Gi1256 ont été analysés.



Fig. 14 : spectromètre FTIR de l'IMN

f- Spectroscopie UV-Visible-Proche infrarouge (UV-Vis-NIR)

La spectroscopie en Ultra-Violet-Visible-Proche infrarouge (NIR) a pour but de déterminer l'origine de la couleur des échantillons.

C'est pour ces analyses qu'OL6, OL1, OL3, OL4 et OL5 ont été modifiés en litho-préparation.

L'UV-Vis-NIR nécessite des échantillons présentant deux faces bien parallèles et polies. Ils ne doivent pas être trop chargés en inclusions ou opaque.

L'appareil utilisé est un spectromètre Perkin Elmer Lambda 1050 qui couvre un domaine spectral entre 175 et 3300 nm. Les détecteurs sont un photomultiplicateur qui couvre jusqu'à 860 nm (PMT), un InGaAs couvrant de 860 à 2500 nm et un détecteur Infra Rouge en sulfure de plomb (PbS) qui couvre de 2500 à 3300 nm.

L'analyse se fait en transmission et le réglage à nécessité quinze tentatives avant de trouver le bon :

Slit :	PMT fixed à 1 nm	Set detector :	PMT en auto sur 0,20 secondes
	InGaAs fixed à 1 nm		InGaAs gain à 10 sur 0,20 secondes
	Pbs fixed à 2 nm		Pbs gain à 3 sur 1 seconde

La plage d'analyse est entre 2500 et 300 nm avec un intervalle de 1 nm.

Malgré un réglage satisfaisant, des artefacts persistent. En revanche, ils disparaissent lors de l'utilisation de filtres polarisant.

L'utilisation de polarisateurs, un devant la référence et un devant l'échantillon, permet d'obtenir des résultats filtrés selon la direction cristallographique et permet d'observer le pléochroïsme.

Un premier relevé est fait sans les polarisateurs en tant que référence. Un second relevé est fait avec une polarisation perpendiculaire à l'axe de croissance C et un dernier relevé est fait avec une polarisation parallèle à l'axe C.

Des spectres de références ont été faits sur tous les échantillons et les spectres polarisés ont été réalisés sur tous sauf OL5, OL7 et OL10 qui ne présentaient que peu d'intérêt (répétitif) ou trop de signal sur bruit pour être lisible (inclusions d'OL7).

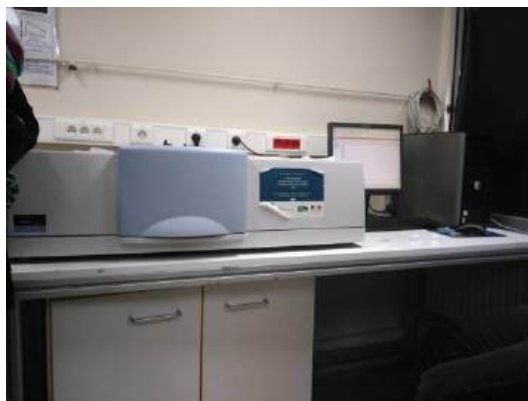


Fig. 15 : spectromètre UV-Vis-NIR de l'IMN

g- Spectrofluorimétrie

L'utilisation du Fluorolog de Jobin Yvon Horiba, équipé du détecteur iHR320, ne nécessite pas de préparation des échantillons.

Afin d'atténuer l'artéfact de luminescence à 700 nm, on place un filtre à 385 nm devant de détecteur.

On étudiera la luminescence observé dans OL1 aux UV courts. Il est question de déterminer si la luminescence provient ou non d'impuretés d'uranium.

Les premières analyses sont des spectres d'émission ccd.

Afin d'obtenir un bon rapport signal/bruit, le réglage trouvé et utilisé est le suivant :

- Excitatrice à 365 nm : slit à 5 nm Temps d'intégration du détecteur à 1 seconde
- Excitatrice à 254 nm : slit à 14 nm Temps d'intégration du détecteur à 5 secondes
- Détecteur : analyse entre 400 et 700 nm
- Calcul effectué par le logiciel : $T1_{\text{corrigé}} / R1_{\text{corrigé}}$ des corrections sont intégrées au programme

Les dernières analyses sont des spectres 3D :

Les réglages utilisés sont les suivants : Temps d'intégration du détecteur à 5 secondes

Excitatrice entre 240 et 350 nm avec un pas de 5 nm

Détecteur entre 300 et 600 nm avec un slit de 2 nm



Fig. 16 : spectrofluorimètre de l'IMN

IV- Les résultats

A- Gemmologie classique

Voici un tableau récapitulatif des données de gemmologie classique obtenues :

ID	Indice de réfraction	Biréfringence	Caractère optique	Densité	Pléochroïsme	UV	Inclusions
OL1	1,580-1,590	0,01	U- visible par la couronne 	2,776	Presque incolore jauneverd jaunepâle	UVC : inerte et UVL: vert faible avec une turbidité légère et homogène	Inclusion rectangulaire noire (rutile? Tantalite?)
OL2	1,579-1,581	0,002	U- visible par la couronne 	2,669	Jaune vert/jaune pâle	inerte	tubes de croissance
OL3	1,589-1,592	0,003	U- par la culasse juste sous le rondiste 	2,71	Jaune pâle/vert jaunepâle	inerte	givres de guérison, inclusions cristallines (quartz, microlite?) et multiphases (liquide et gazeux)
OL4	1,588-1,592	0,004	U- par la couronne 	2,7	Jaune pâle/jaune clair verdâtre	inerte	tubes de croissance, cristaux négatifs, cristaux hulménite?
OL5	1,582-1,590	0,008	U- par la couronne 	2,728	Jaune pâle/jaune clair	inerte	pas d'inclusion observable
OL6	environ 1,58	lecture au point	U- par une face non polie 	2,711	Jaune clair/jaune vert	inerte	inclusions multiphases (liquide, gazeux et solide), cristaux négatifs, cristaux incolores, givre de guérison
OL7	1,582-1,588	0,006	U- 	2,657	Jaune pâle/vert	inerte	oxyhydroxydes de fer
OL8	1,585-1,591	0,006	U- 	2,688	Presque incolore jaunepâle/jaune clair	inerte	pas d'inclusion observable
OL9	1,572-1,578	0,006	U- 	2,639	Jaune verdâtre pâle/jaune clair	inerte	givre de guérison
OL10	1,569-1,574	0,005	U- 	2,674	Jaune pâle/jaune clair	inerte	pas d'inclusion observable
1454	1,61-1,62	lecture au point	U- par le bas du cabochon 	2,738	Vert moyen/jaune orangé	Inerte	givres de guérison, inclusions cristallines noires (microlites, tantalites?)
2861(2)	1,600-1,606	0,006	U- par la facette de culasse 	2,718	Jaunepâle/jaune pâle	Inerte	Inclusions multiphases (solide, liquide et gazeux)
Gi1251	illisible	illisible	U- 	2,659	Jauneverd clair	inerte	inclusions multiphases (liquide et gazeux), inclusions cristallines noires (microlite?), cristaux négatifs
Gi1256	illisible	illisible	U- 	2,628	Vert moyen/jaune-vert clair	inerte	pas d'inclusion observable

Les résultats au filtre chelsea et au spectroscope à main sont tous les mêmes : inerte au chelsea, et pas de spectre lisible.

Luminescence :

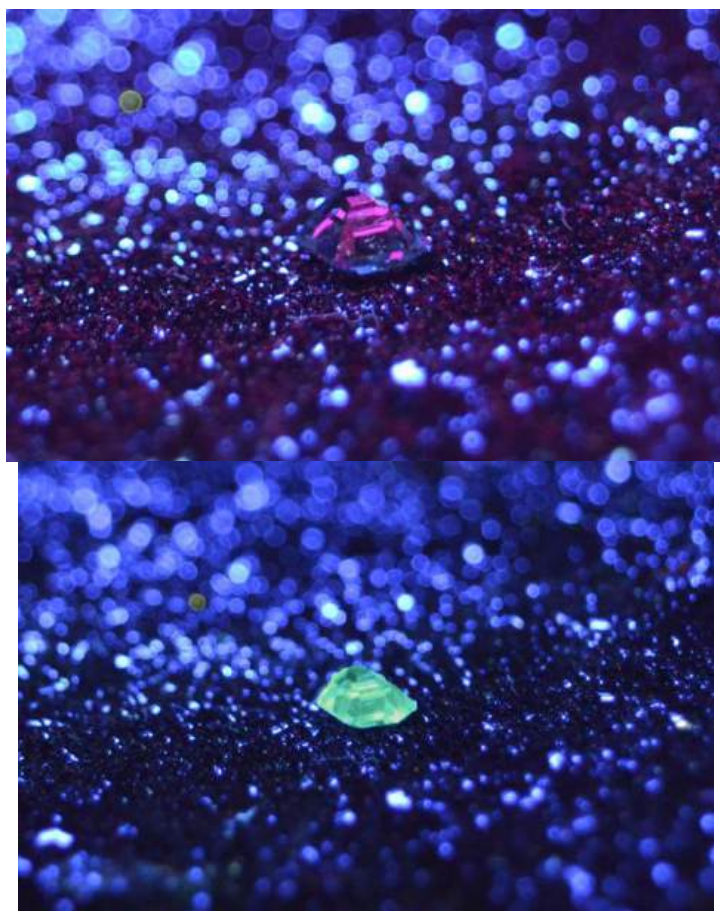


Fig. 17 : OL1 sous UVL (365 nm)

Fig. 18 : OL1 sous UVC (254 nm)

La luminescence verte aux UV courts est peu intense mais notable. Dans le but de comparer la luminescence d'OL1, cinq échantillons de morganites m'ont été prêtés, voici une photographie de présentation des six béryls :



Fig. 19 : Photo de présentation des échantillons, dans l'ordre de gauche à droite : FT2970, FT2975, OL1, FT2968 et FT1865.

La luminescence du béryl est rare. Les échantillons FT1865, FT2968, FT2970 et FT2975 (appartenant à l'IMN) sont des morganites avec des fluorescences d'intensité et de couleurs variables : FT2970 présente une couleur de luminescence rose orangé alors que les échantillons FT2975, FT2968 et FT1865 présentent des couleurs de luminescence blanc bleutée.

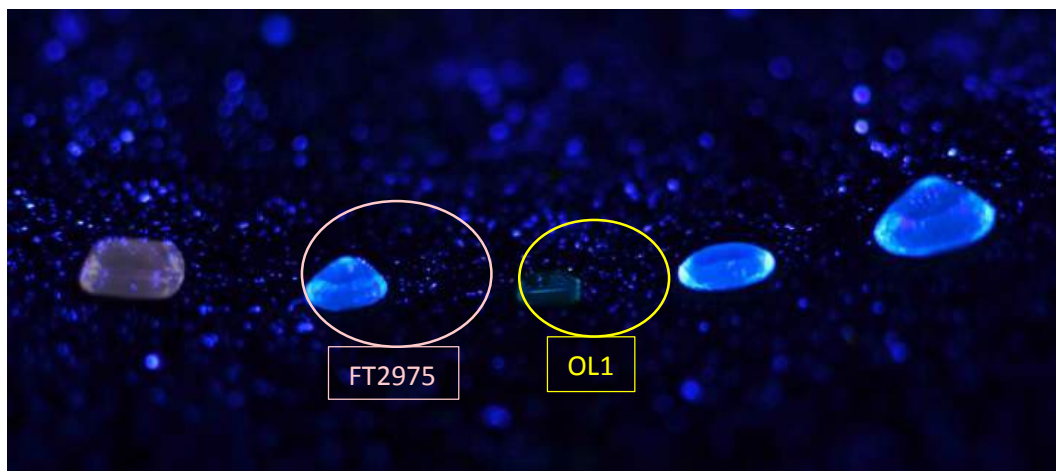


Fig. 20 : Les cinq échantillons sous UVC (254 nm)

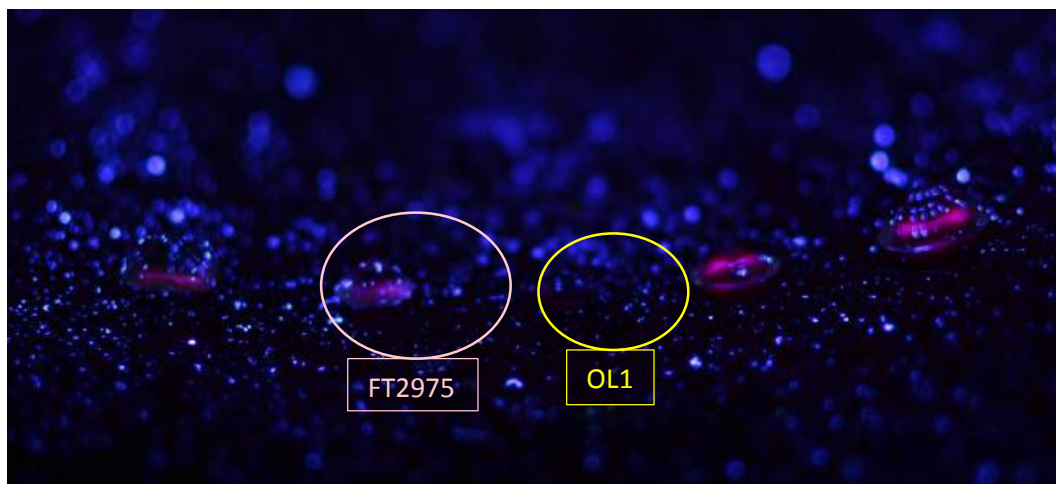


Fig. 21 : Les cinq échantillons sous UVL (365 nm)

Les morganites ont une fluorescence bien plus intense aux UV courts qu'OL1 (Fig. 20). Aux UV longs, la morganite présente une certaine turbidité, contrairement à OL1 (Fig. 21). Les photos fig. 18 et fig. 20 ont été retouchées via photoshop elements 7 pour se rapprocher au mieux des véritables couleurs.

Les échantillons OL1 et FT2975 sont entourés afin de signalées que ces échantillons seront analysés au fluorolog par la suite.

Inclusions :

Les photographies des inclusions ont été prises majoritairement en lumière transmise (Fig. 22 à 40). Seules les photographies de dissolutions de surface ont été prises en lumière réfléchie (Fig.41 à 46).

OL1

Inclusions en « aiguille » noire, de rutile ou autre ?

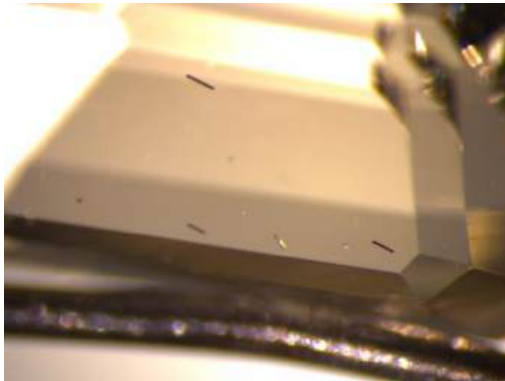


Fig. 22 : Grossissement x20

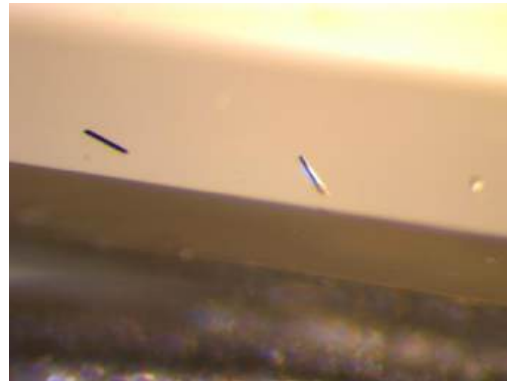


Fig. 23 : grossissement x30

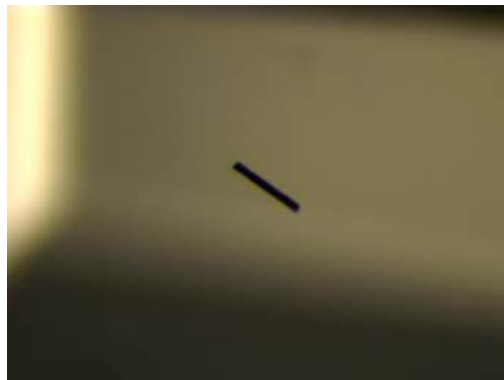


Fig. 24 : Grossissement x40

OL2

Tubes de croissances



Fig. 25 : grossissement x10

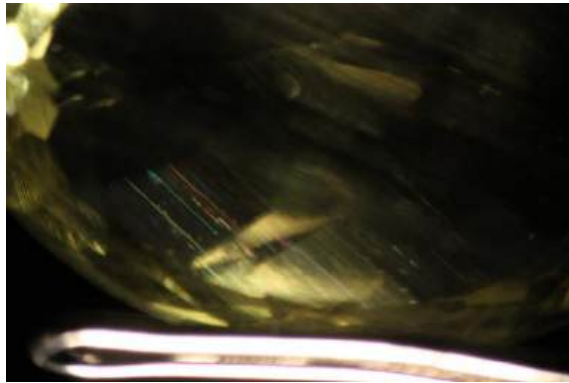


Fig. 26 : grossissement x20

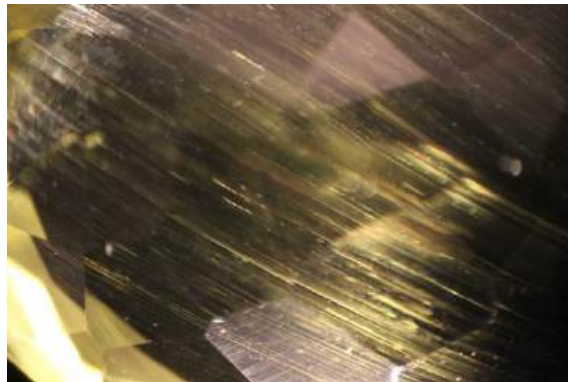


Fig. 27 : Grossissement x40

OL3

Inclusions multiphases (deux phases : liquide et gazeux et trois phases : liquide, gazeux et solide) et givres de guérison.

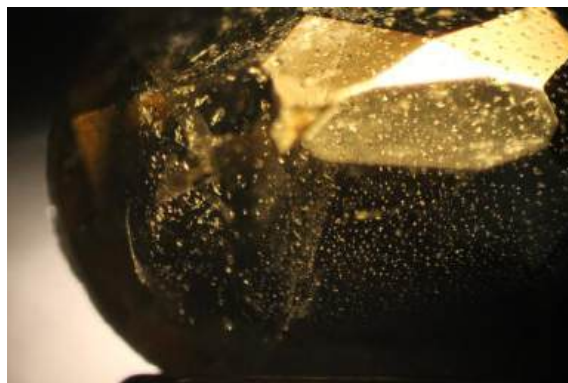


Fig. 28 : Grossissement x30

Inclusions multiphases (deux phases : liquide et gazeux et trois phases : liquide, gazeux et solide) et givres de guérison.

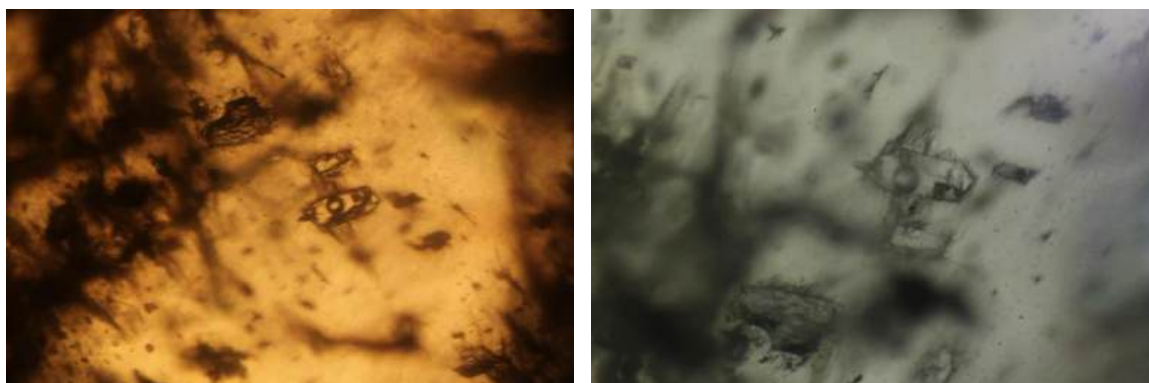


Fig. 29 et 30 : Inclusions multiphases (trois phases : solides, liquide et gaz) sous grossissement x40. Image de gauche sans et de droite avec polariseurs croisés

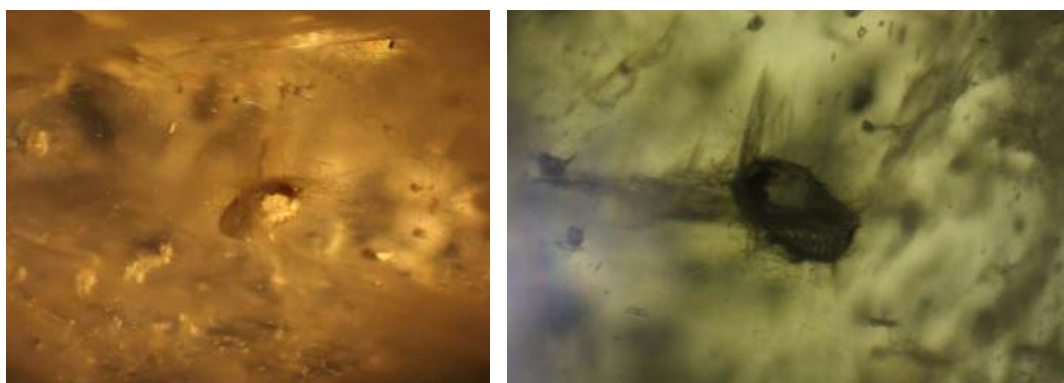


Fig. 31 et 32 : Inclusions multiphases (trois phases : solides, liquide et gaz) sous grossissement x40. Image de gauche sans et de droite avec polariseurs croisés



Fig. 33 : Inclusions cristallines noires type microlites ? Sous grossissement x40 en lumière réfléchie

OL7

Oxyhydroxydres de fer dans les fissures affleurantes

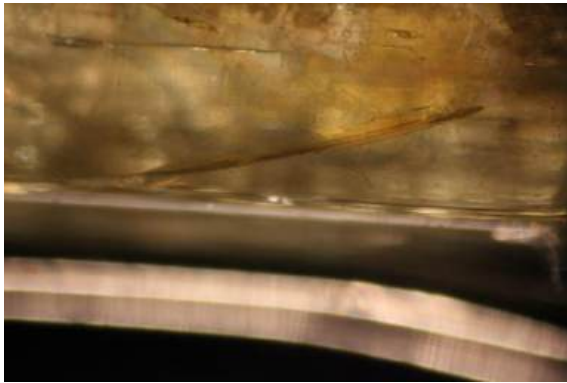


Fig. 34 : Grossissement x30



Fig. 35 : grossissement x30

1454

Inclusions cristallines noires (microlite ? rutilé ?), multiphases (liquide et gazeuse) et givres de guérison

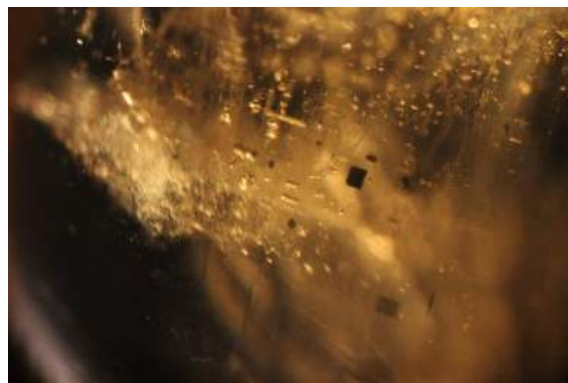


Fig. 36 : Grossissement x30

2861

Inclusions multiphases (trois phases : solide, liquide et gazeuse)

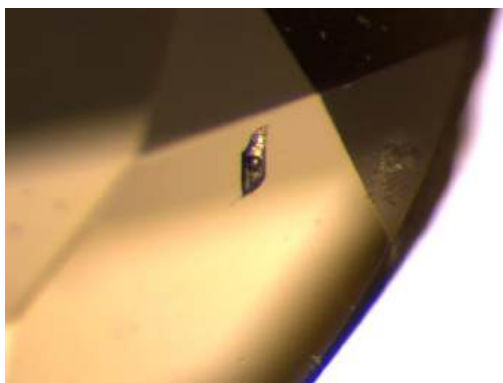


Fig. 37 : Grossissement x40

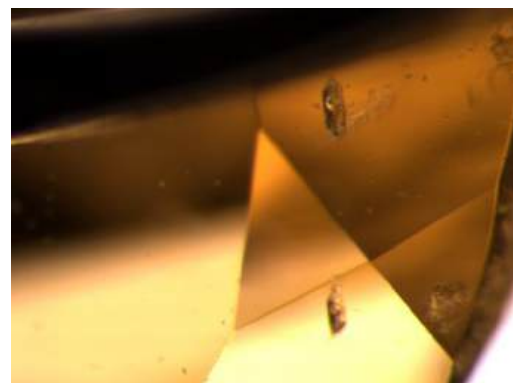


Fig. 38 : grossissement x40

Gi1251

Inclusions multiphases (deux : liquide et gazeuse), inclusions cristallines noires type microlite ?, cristal négatif

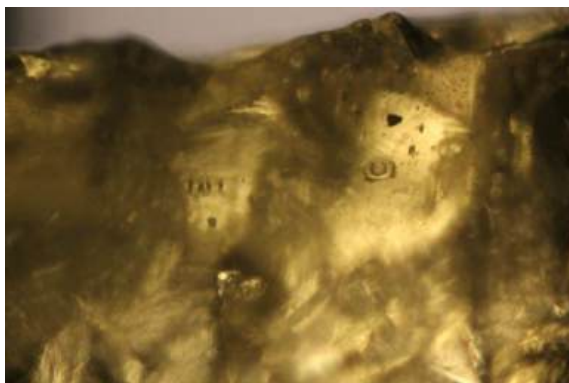


Fig. 39 : Grossissement x40



Fig. 40 : grossissement x40

Photographies de dissolutions de surface en lumière réfléchie :

Gi1251

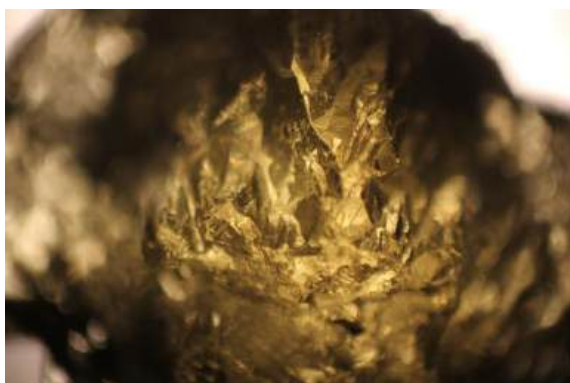


Fig. 41



Fig. 42

Gi1256



Fig. 43

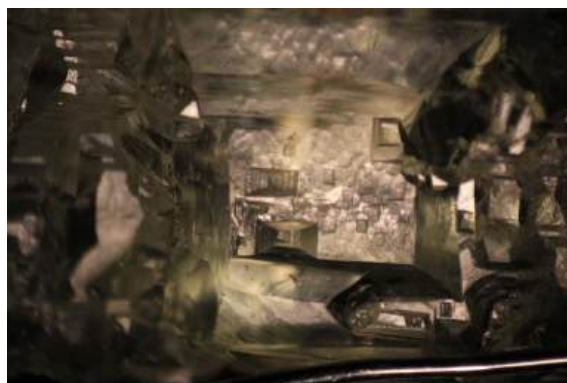


Fig. 44



Fig. 45



Fig. 46

A- Gemmologie de laboratoire

a. Spectroscopie FT RAMAN

Les analyses des échantillons au FT RAMAN montrent tous les mêmes pics caractéristiques du béryl.

Les pics principaux à 687 et 1070 cm^{-1} donnés par l'AFG en 1992 sont bien présents dans tous les échantillons.

On observe de légers décalages ($686/687$ et entre 1067 et 1070 cm^{-1}) et des différences d'intensités qui sont notamment observables entre les échantillons 1454 et OL10 : pour l'échantillon 1454 le pic à 687 cm^{-1} est inférieur au pic à 1068 cm^{-1} alors que pour OL10, 687 cm^{-1} est supérieur à 1070 cm^{-1} .

Référence RRUFF (Fig. 49) : $686 > 1067$

1454 (Fig. 47) : $687 < 1068$

OL7 : $686 > 1070$

OL8 : $686 < 1068$

OL9 : $686 > 1070$

OL10 (Fig. 48) : $686 > 1070$

Les autres pics autour de 1011 , 526 , 400 et 325 sont tous aussi présents à tous les échantillons mais avec eux aussi de légers décalages.

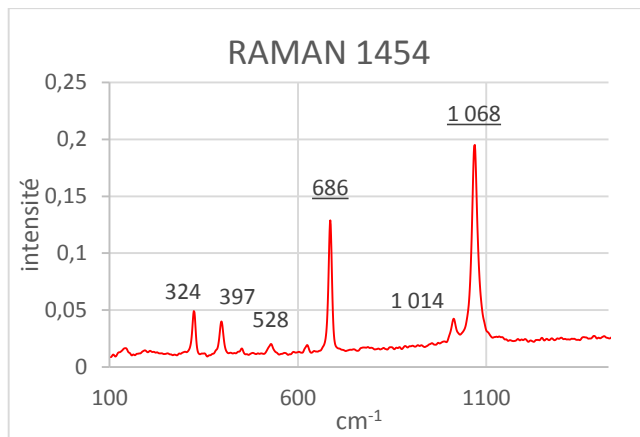


Fig. 47 : FTIR de l'échantillon 1454

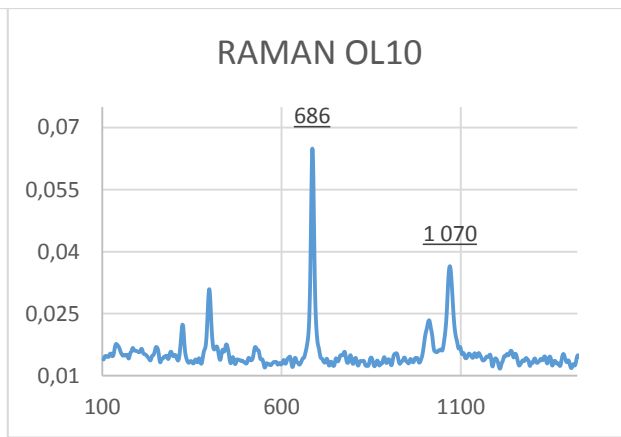


Fig. 48 : FTIR de l'échantillon OL10

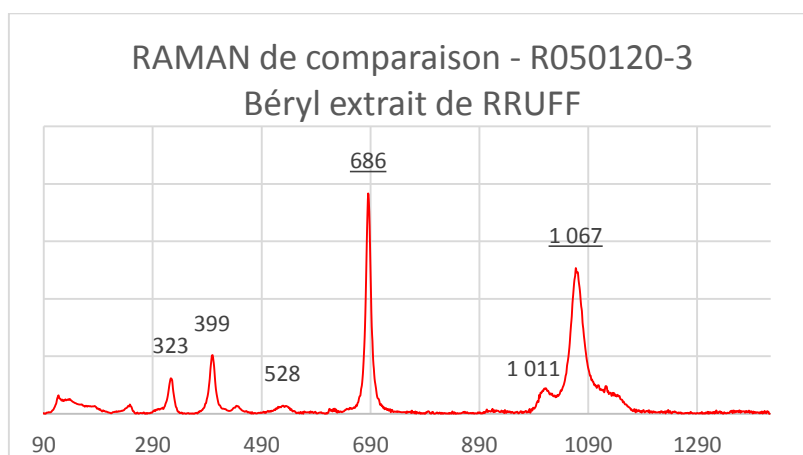


Fig. 49 : FTIR d'héliodore extrait de RRUFF

b. Microscope Electronique à Balayage

L'analyse au MEB permet d'avoir une chimie globale mais ne peut détecter le béryllium. L'absence de béryllium fausse les pourcentages atomiques obtenus par le MEB. Les résultats quantitatifs ne seront donc pas pris en compte.

Même si le quantitatif n'est pas exacte, il permet d'identifier des éléments mineurs tels que le magnésium (Mg), le calcium (Na), le césium (Cs) et le fer (Fe).

Webmineral sera le point de référence pour les quantitatifs :

Beryllium 5.03 % Be
 Aluminum 10.04 % Al
 Silicium 31.35 % Si
 Oxygène 53.58 % O
 Total : 100.00 %
 = pourcentage
 atomique

L'identification des inclusions a été faite à l'aide du livre Fleischer's Glossary of Mineral Species 2008.

Voici les spectres obtenus et la liste des éléments détectés pour chaque échantillon analysé :

➤ OL1

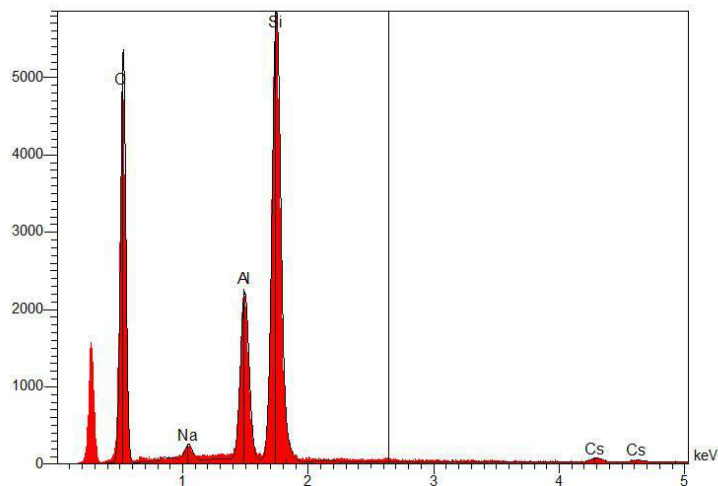


Fig. 50 : résultats au MEB d'OL1 en analyse globale

Éléments identifiés

Eléments	Pourcentage masse élément P%	Pourcentage atomique A%	Pourcentage atomique de référence + Beryllium 5.03 % Be
O	42.04	63.84	53.58
Na	1.20	1.26	
Al	9.24	8.32	10.04
Si	30.16	26.09	31.35
Cs	2.69	0.49	
Totaux	85.33	100.00	100.00

Les pourcentages atomiques sont faussés par l'absence du béryllium mais permet d'avoir une idée relative des quantités pour chaque élément présent. Dans cet échantillon, on retrouve les éléments majeurs ainsi que deux éléments traces : sodium (Na) et césium (Cs).

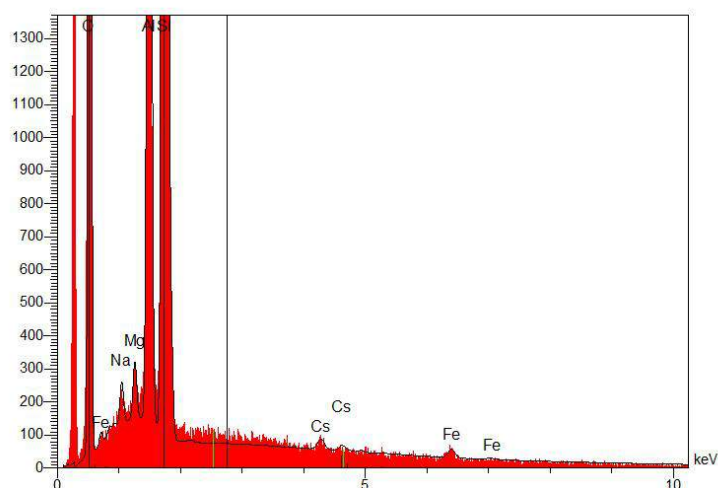


Fig. 51 : résultats au MEB d'OL3 en analyse globale

Eléments identifiés

Eléments	Pourcentage masse élément P%	Pourcentage atomique A%	Pourcentage atomique de référence + Beryllium 5.03 % Be
O	34.76	59.64	53.58
Na	0.34	0.40	
Mg	0.37	0.41	
Al	8.62	8.77	10.04
Si	31.02	30.32	31.35
Fe	0.57	0.28	
Cs	0.83	0.17	
	76.51	100.00	100.00

Les éléments traces détectés sont le magnésium (Mg), le sodium (Na), le fer (Fe) et le césium (Cs). Dans cet échantillon, la concentration de fer est détectable par le MEB contrairement au précédent.

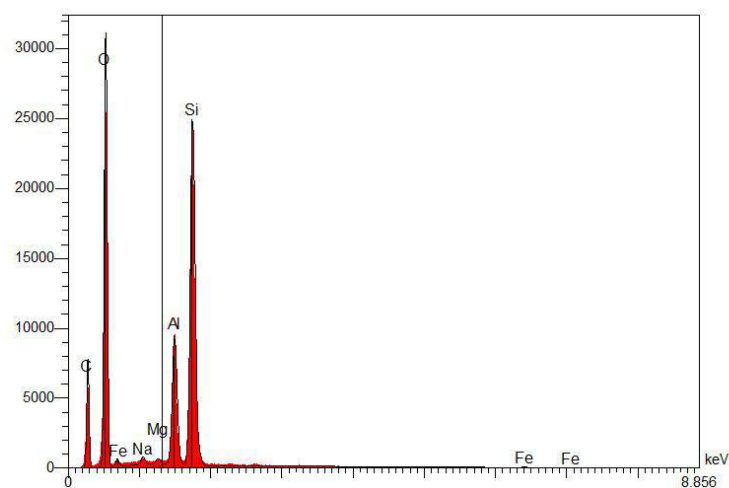


Fig. 53 : résultats au MEB de 1454 en analyse globale

Eléments identifiés

Eléments	Pourcentage masse élément P%	Pourcentage atomique A%	Pourcentage atomique de référence + Beryllium 5.03 % Be
O	55.12	69.26	53.58
Na	0.78	0.68	
Mg	0.47	0.38	
Al	9.88	7.36	10.04
Si	31.07	22.24	31.35
Fe	0.20	0.07	
	97.51	100.00	100.00

Dans cet échantillon, le fer (Fe) est toujours détectable ainsi que le sodium (Na) et le magnésium (Mg).

ANALYSES D'INCLUSIONS :

Lors de l'analyse de la surface d'OL1 au microscope, deux inclusions ont pu être identifiées :

➤ Première inclusion :

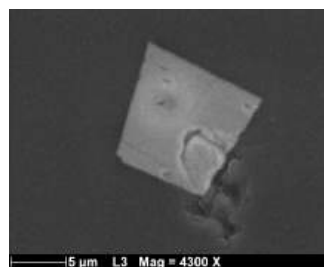


Fig. 54 : Capture d'image du microscope de MEB

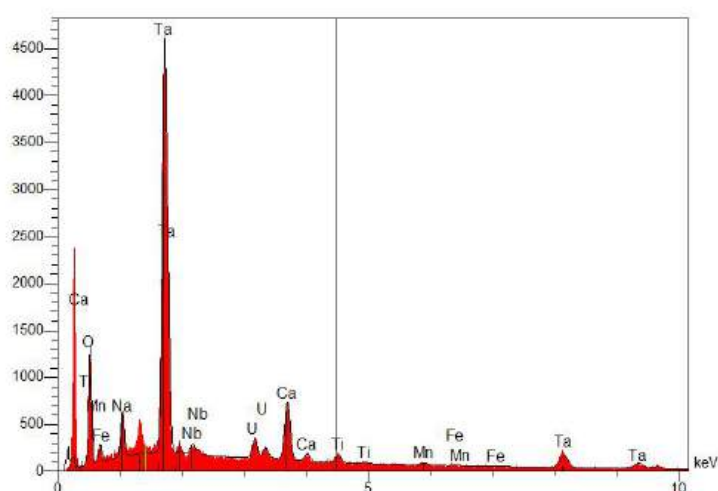


Fig. 55 : résultats de l'analyse de l'inclusion

Éléments identifiés

Eléments	Pourcentage masse élément P%	Pourcentage atomique A%
O	18.74	60.80
Na	2.55	5.75
Ca	6.32	8.19
Ti	1.19	1.29
Mn	0.56	0.53
Fe	0.12	0.11
Nb	1.38	0.77
Sn	0.58	0.25
Ta	70.83	20.32
U	9.08	1.98
Totaux	111.35	100.00

Les éléments identifiés sont clairement d'une nature différente du béryl. L'inclusion a été identifiée comme une microlite.

- Deuxième inclusion :

Fig. 56 : Capture d'image du microscope de MEB

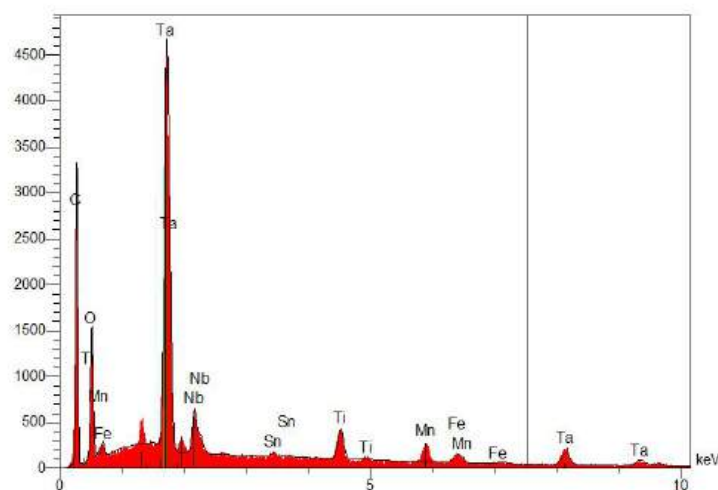
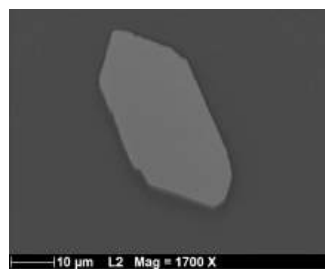


Fig. 57 : résultats obtenus pour l'inclusion

Les résultats quantitatifs n'ont pas été possibles pour le MEB. Seule l'identification des éléments a été possible: l'inclusion a été identifiée comme un niobotantalate.

c. RAMAN dispersif

Les spectres obtenus ont été divisés en deux parties :

- Une partie ciblée sur les longueurs d'ondes en 50 et 1500 cm^{-1} . On y observera les pics caractéristiques de la chimie de la gemme et des inclusions (majeure et mineure).
- Une seconde partie centrée sur les longueurs d'onde entre 3100 et 3700 cm^{-1} . On y trouvera les groupements OH ainsi que les traces d'eaux libres (éléments mineurs).

L'identification a été faite avec crystalsleuth. (Fig. 60 et 61)

➤ OL1

Analyse d'une inclusion noire :

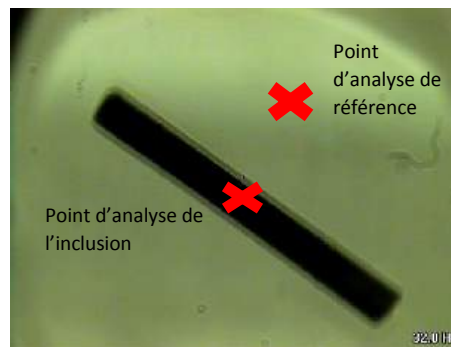
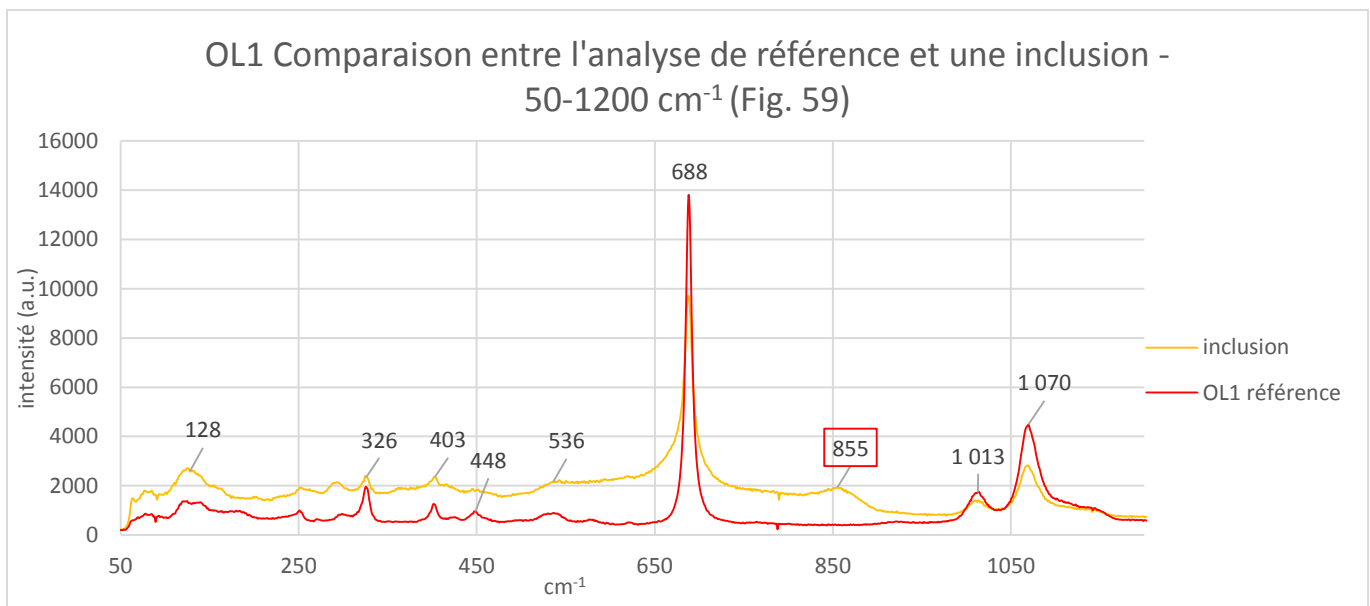


Fig. 58 : Capture d'écran de l'image observée au microscope du Raman dispersif avec les différentes zones d'analyses



Cette inclusion peut être une tantalite :

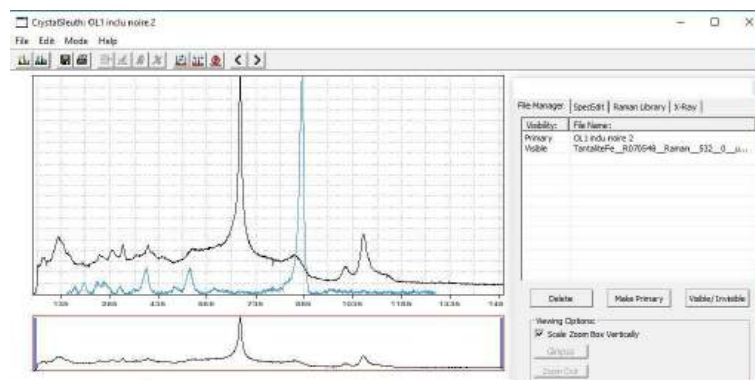


Fig. 60 : capture d'écran de Crystalsleuth

Elle peut être aussi de la columbite, qui a une composition chimique similaire à la tantalite :

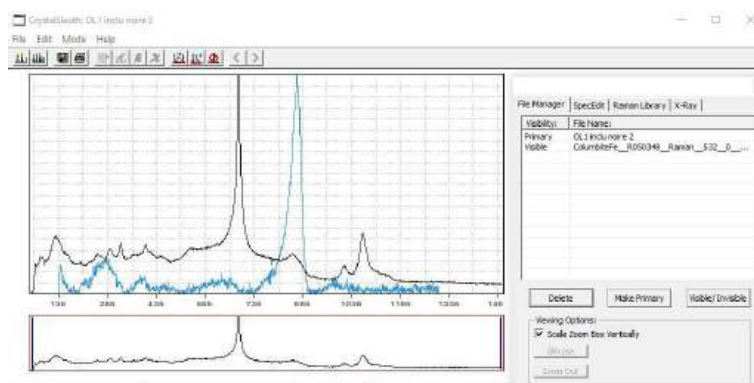


Fig. 61 : capture d'écran de Crystalsleuth

➤ OL2

➤ Analyse de cavité dans un tube de croissance :

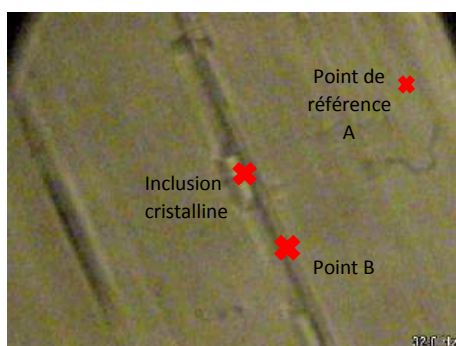
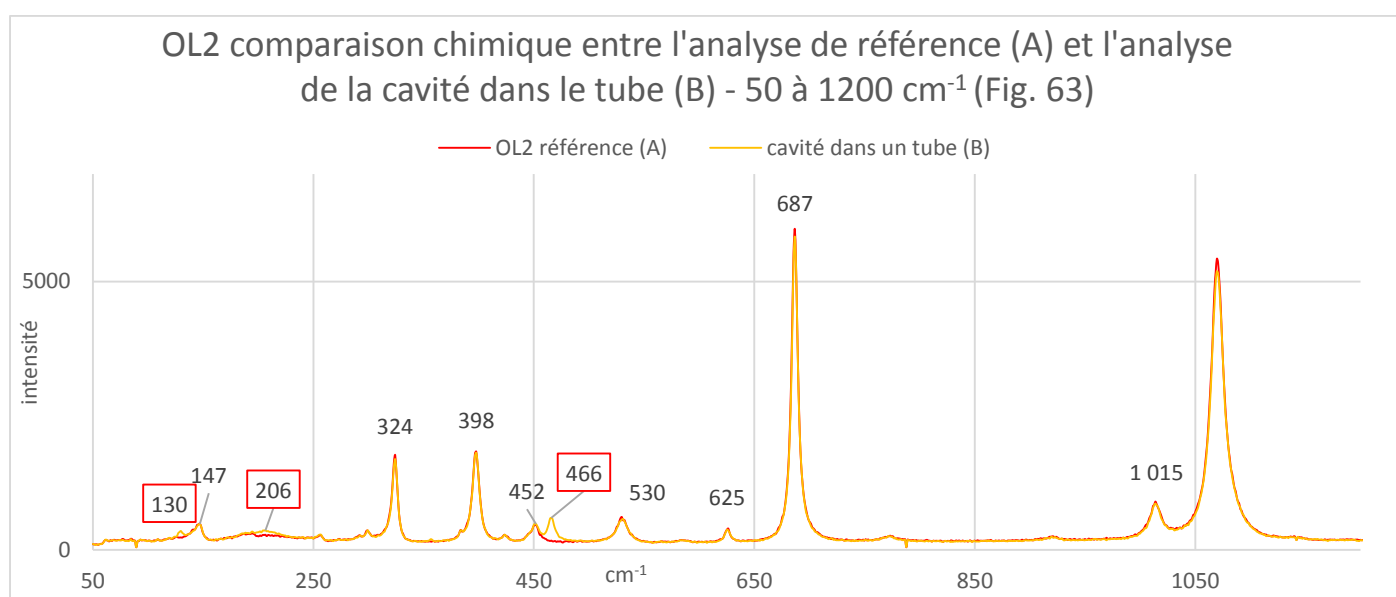
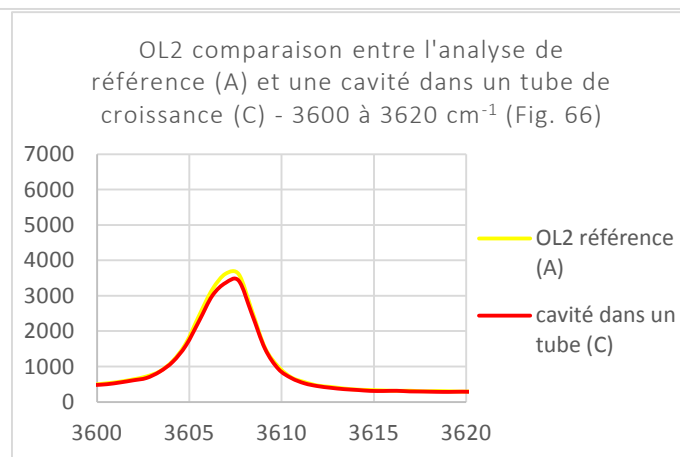
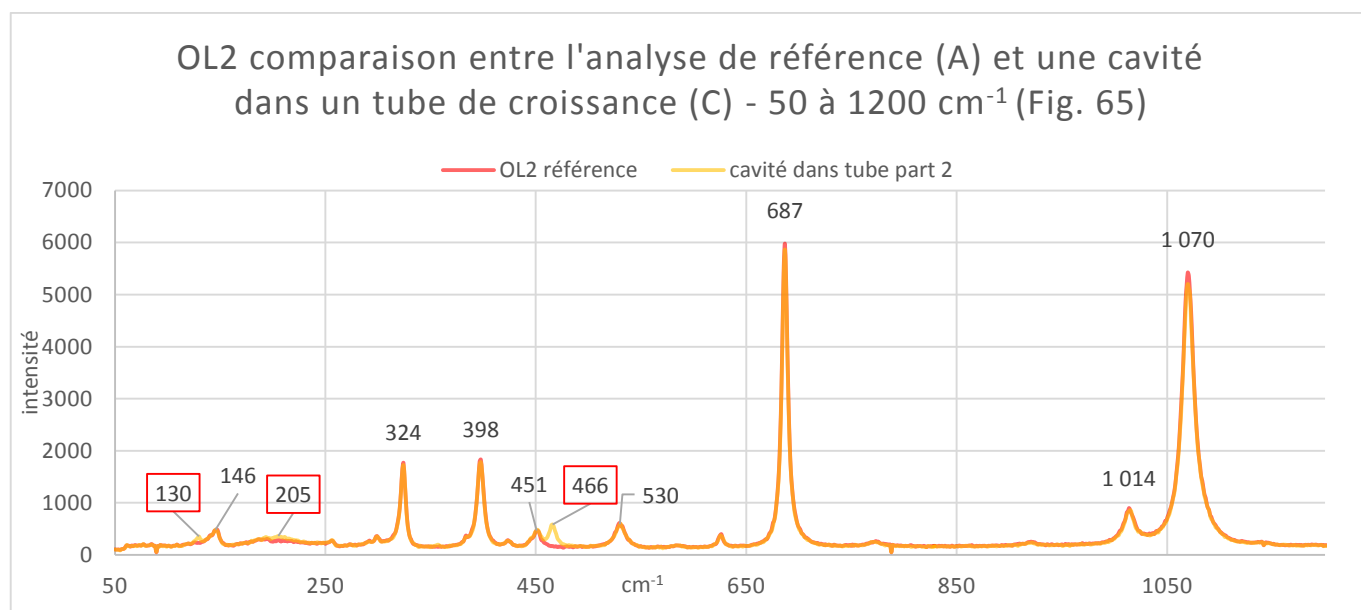
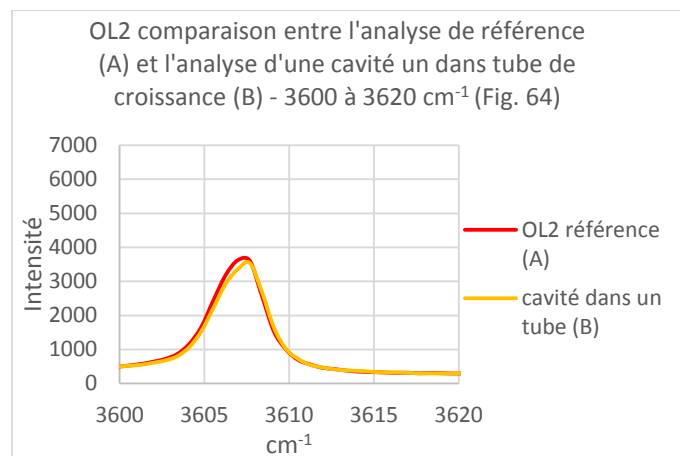


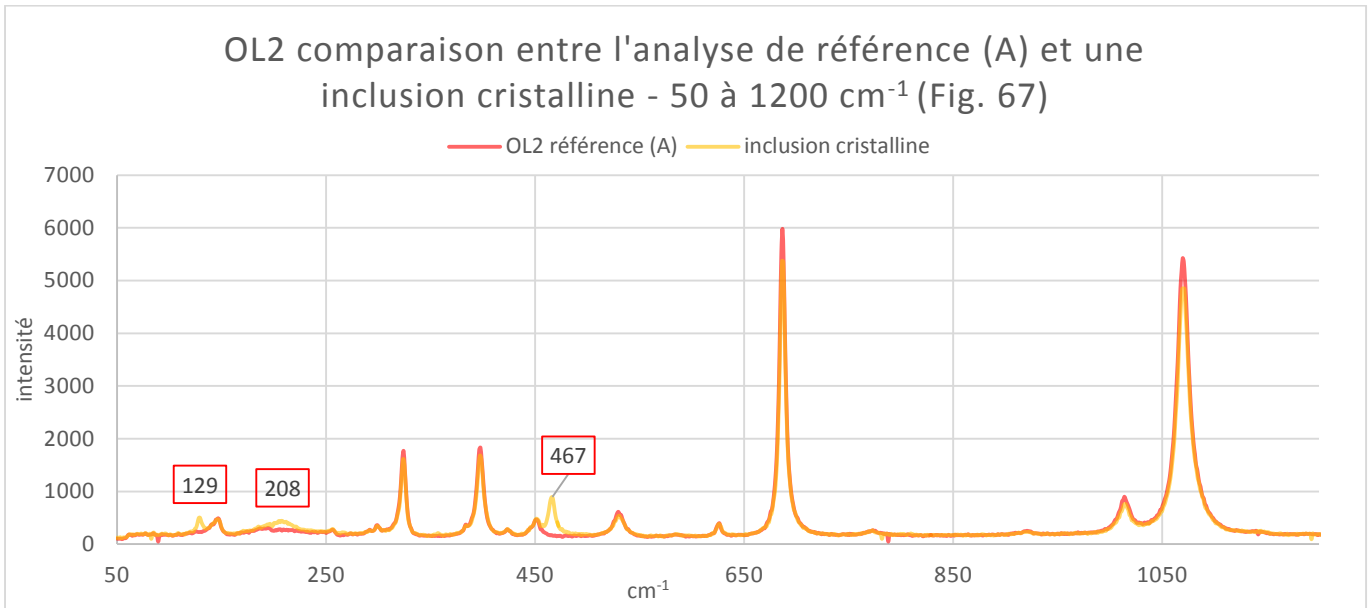
Fig. 62 : Capture d'écran de l'image observée au microscope du Raman dispersif avec les différentes zones d'analyses.





Les pics supplémentaires à 130, 205 et 466 cm^{-1} permettent d'identifier ces deux inclusions comme des inclusions de Quartz dans les tubes de croissance.

➤ Analyse d'une inclusion cristalline :



Les pics à 129, 208 et 467 cm^{-1} confirment la présence d'une inclusion de quartz.

➤ OL3

➤ Analyse d'une inclusion à deux phases :

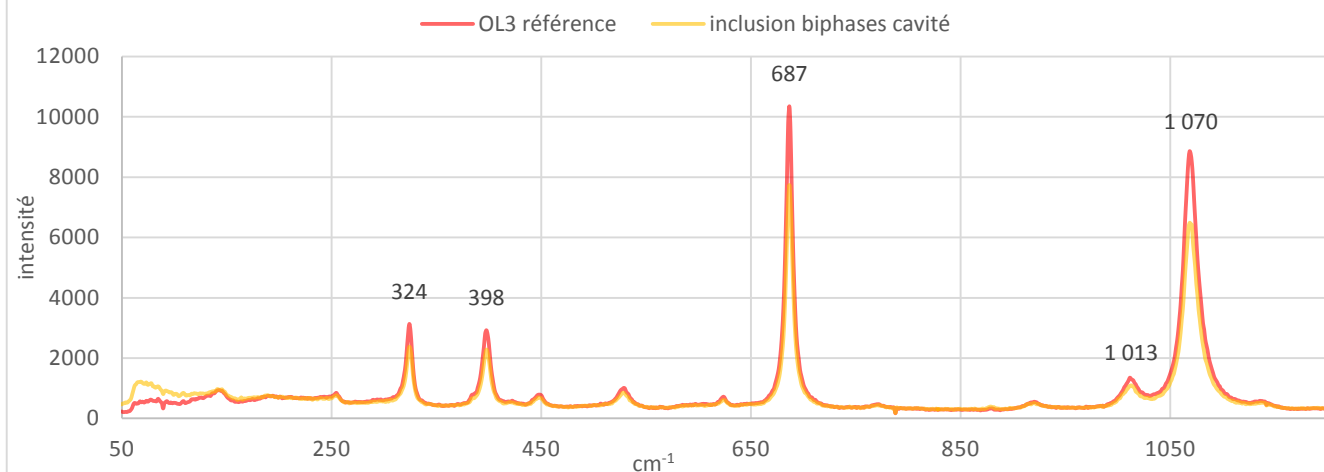


Fig. 68 : Capture d'écran de l'image observée au microscope du Raman dispersif avec les différentes zones d'analyses. ✕

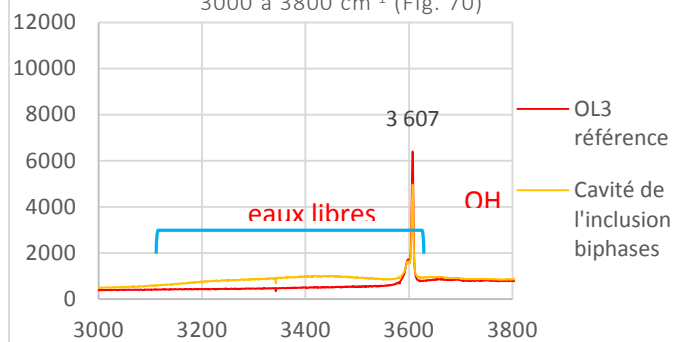
Une première analyse est faite dans la masse afin d'avoir une référence.

Une seconde analyse est centrée dans la cavité à côté de la bulle et une troisième analyse cible la bulle.

OL3 comparaison entre l'analyse de référence et une analyse de la cavité d'une inclusion biphasé - 50 à 1200 cm^{-1} (Fig. 69)

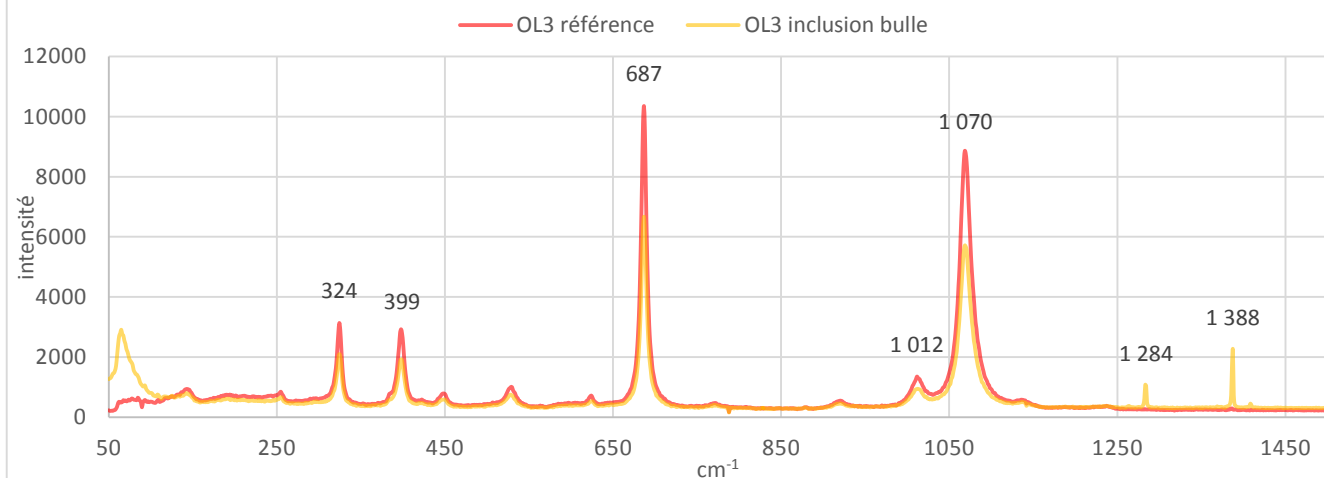


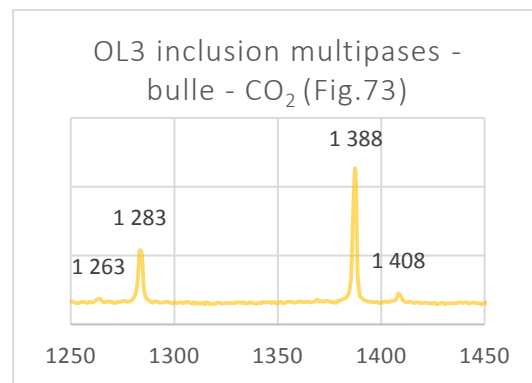
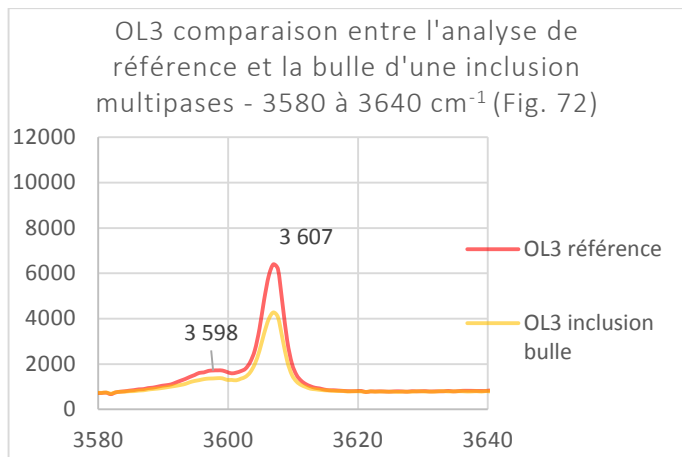
OL3 comparaison entre l'analyse de référence et une analyse de la cavité d'une inclusion biphasé - 3000 à 3800 cm^{-1} (Fig. 70)



La cavité contient de l'eau.

OL3 comparaison entre l'analyse de référence et la bulle d'une inclusion multiphasées - 50 à 1500 cm^{-1} (Fig. 71)





La bulle contient du CO_2 .

Une autre inclusion présente une troisième phase, solide :

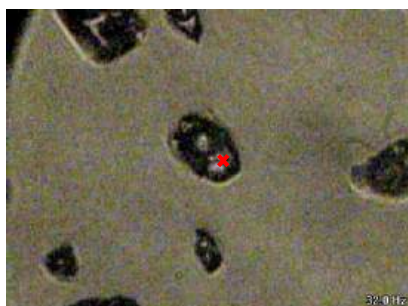
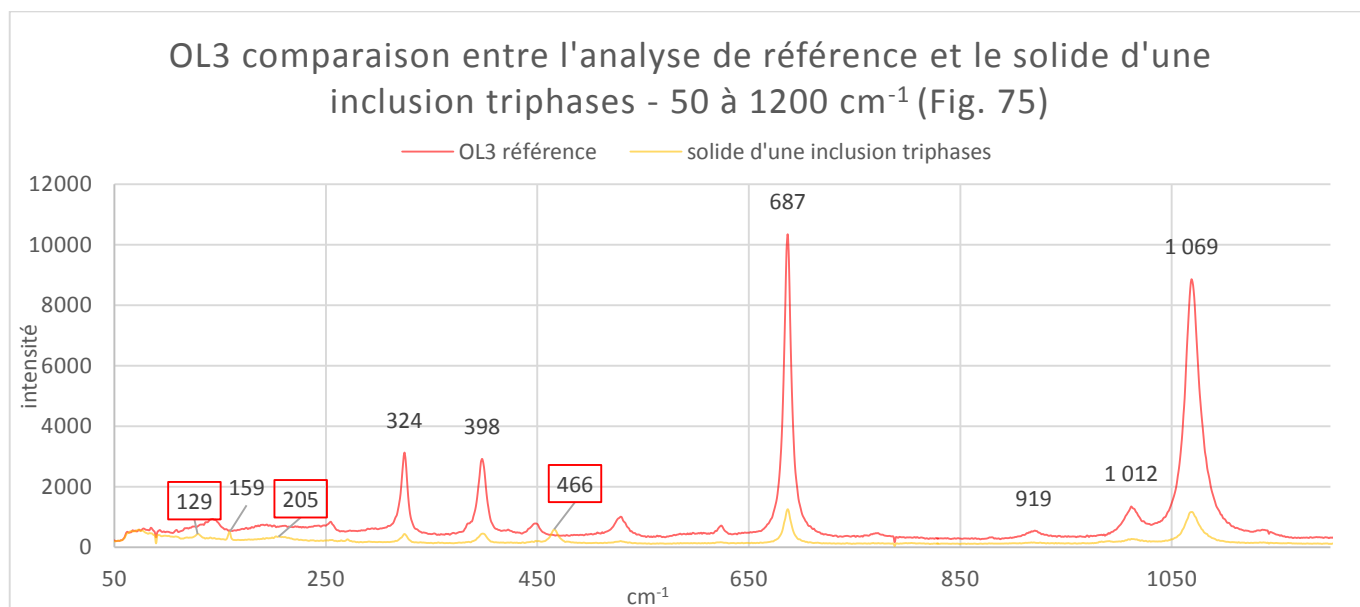
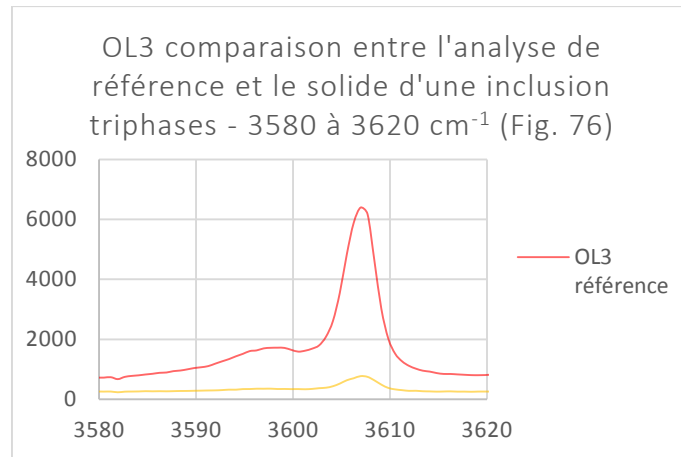


Fig. 74 : Capture d'écran de l'image observée au microscope du Raman dispersif avec la zone d'analyse. *





Les pics à 129, 205 et 466 cm^{-1} nous montrent que la troisième phase de cette inclusion est un cristal de quartz.

➤ OL6

- Analyse d'une inclusion présentant deux couleurs différentes :

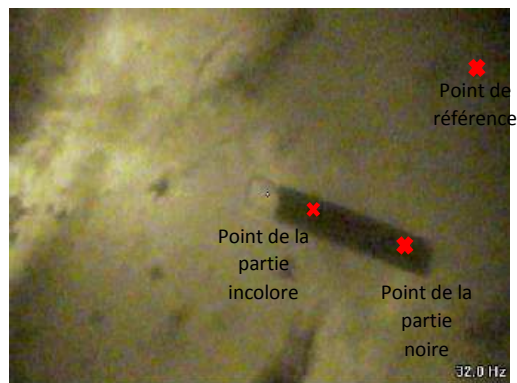
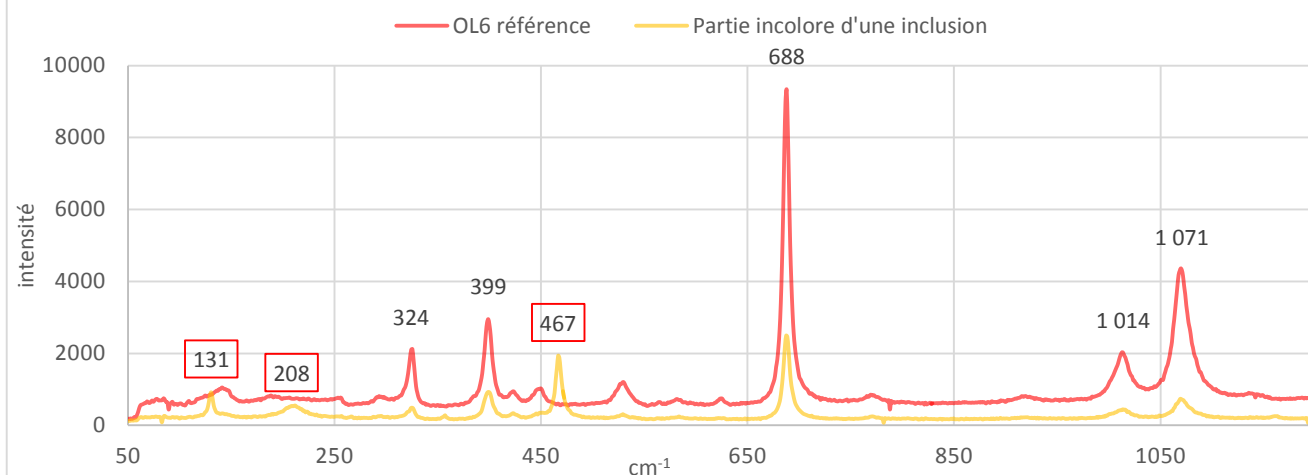


Fig. 77 : Capture d'écran de l'image observée au microscope du Raman dispersif avec un pointage des zones analysées. ✖

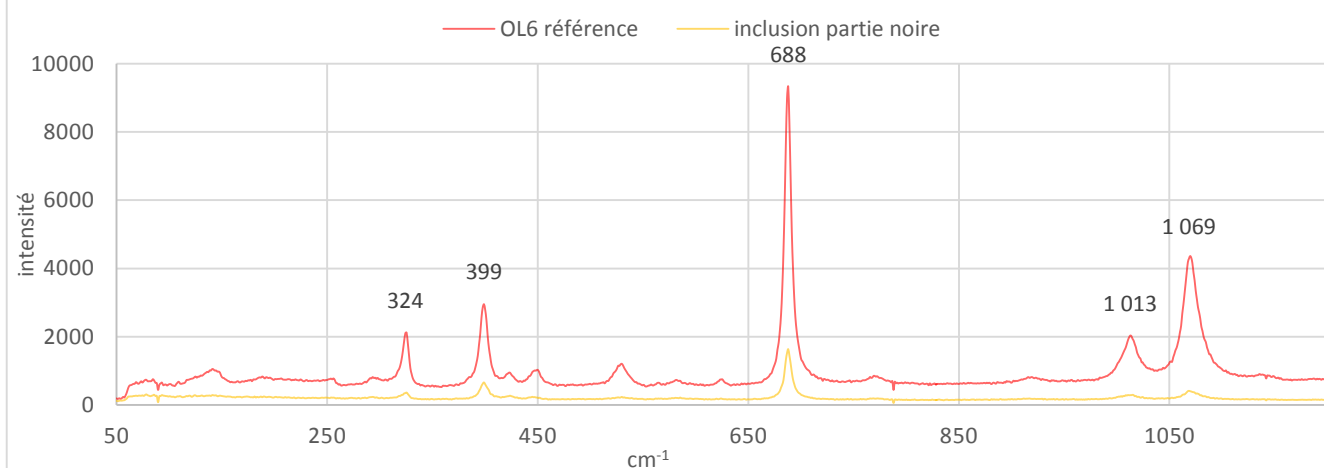
Une analyse dans la masse sert de référence. Deux analyses seront faites dans les deux couleurs différents de l'inclusion.

OL6 comparaison entre l'analyse de référence et la partie incolore d'une inclusion - 50 à 1200 cm^{-1} (Fig. 78)

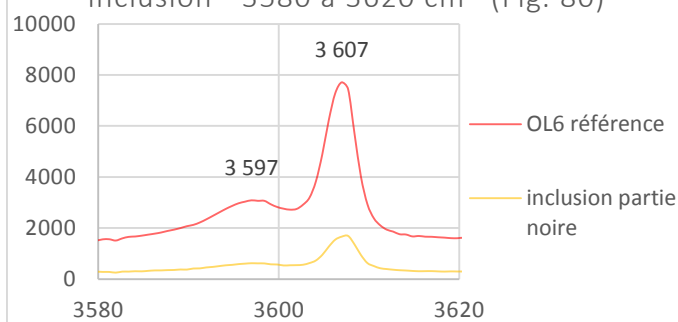


La partie incolore est du quartz.

OL6 comparaison entre l'analyse de référence et la partie noire d'une inclusion - 50 à 1200 cm^{-1} (Fig. 79)



OL6 comparaison entre l'analyse de référence et la partie noire d'une inclusion - 3580 à 3620 cm^{-1} (Fig. 80)



La partie noire ne montre aucune différence notable avec l'analyse de référence. Cette partie peut être un vide ou

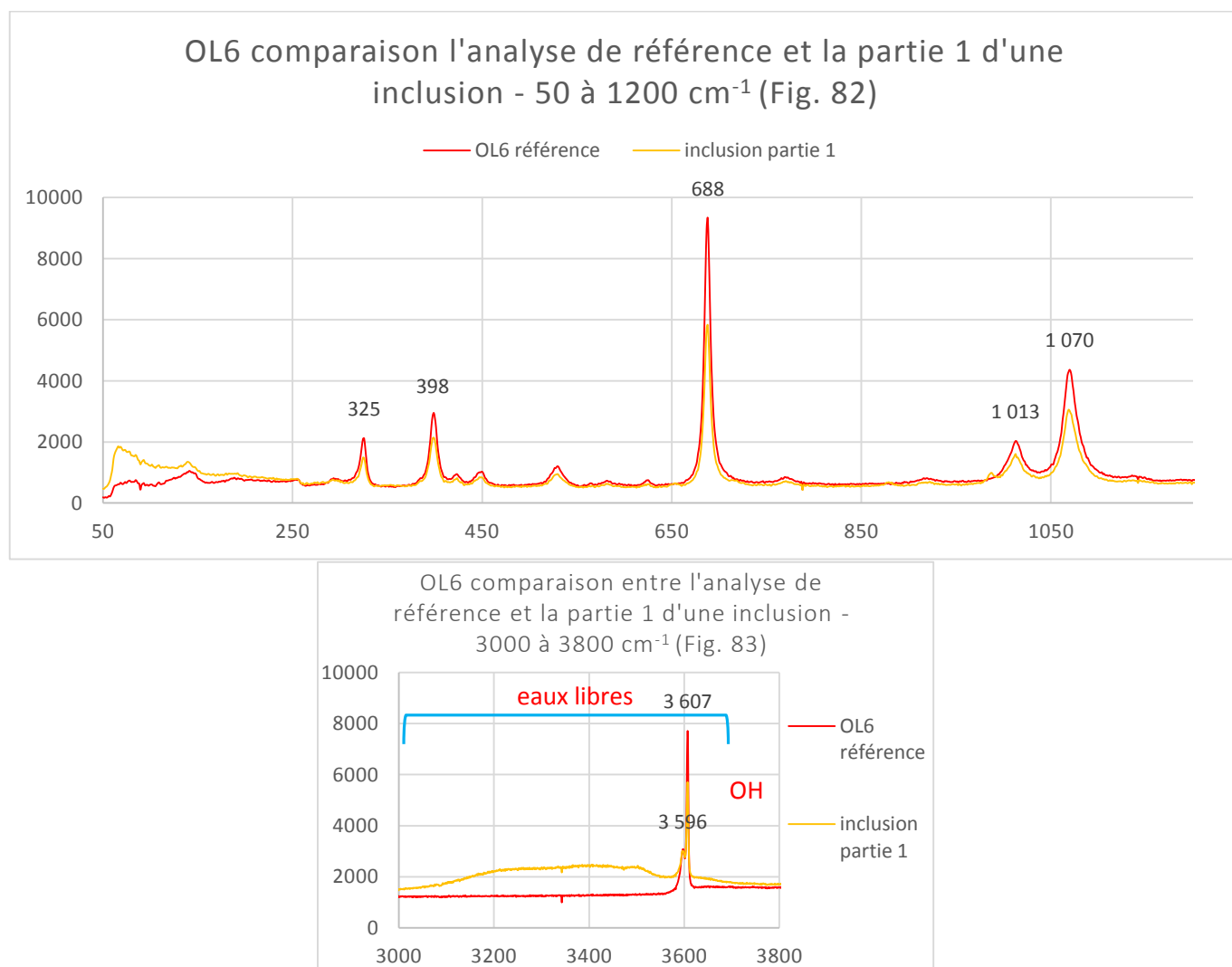
un cristal négatif.

- Analyse d'une inclusion présentant deux matières d'apparences différentes :

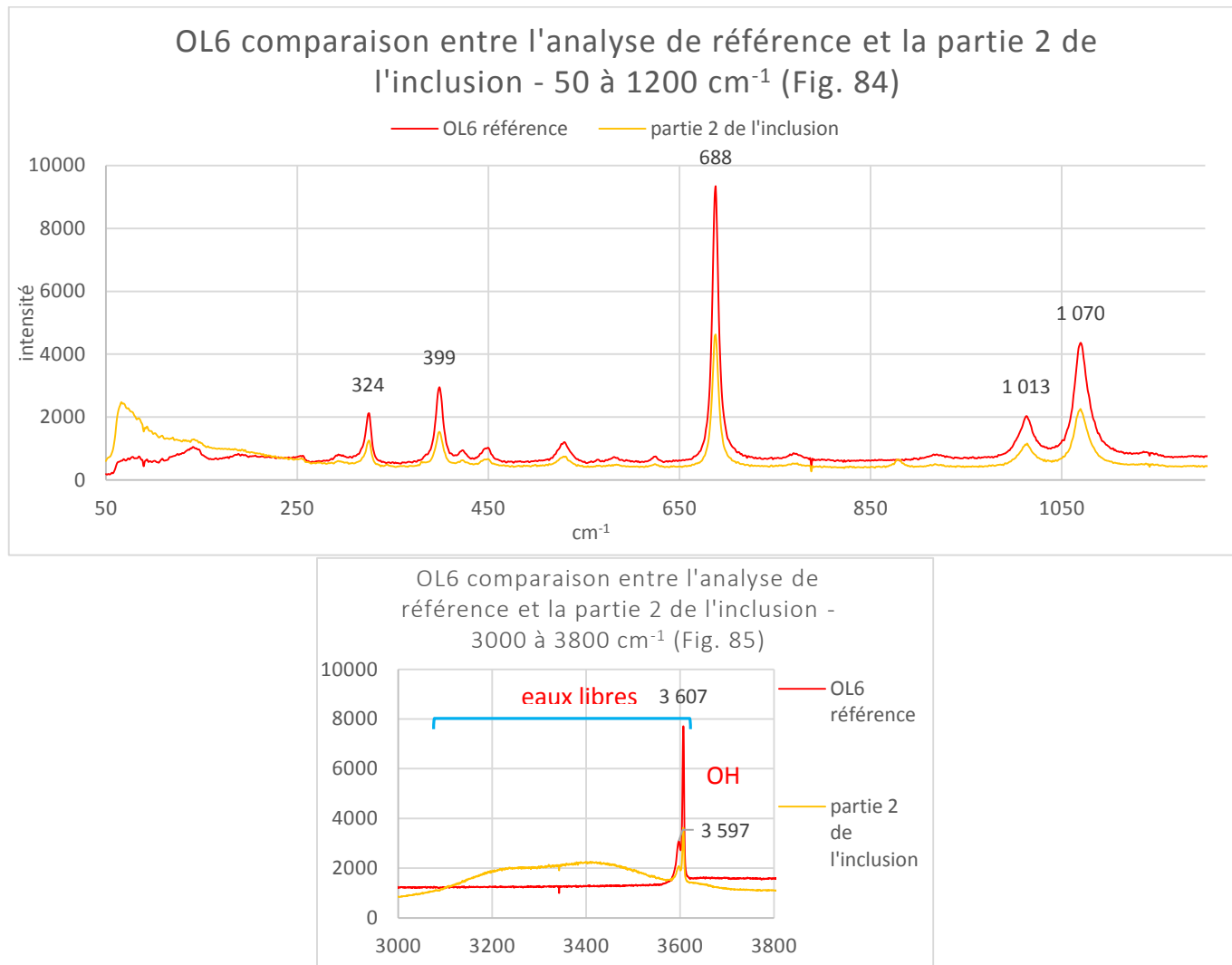


Fig. 81 : Capture d'écran de l'image observée au microscope du Raman dispersif avec un pointage des zones analysées. *

Deux analyses ont été faites sur deux parties distinctes de l'inclusion :



La partie supérieure contient de l'eau.



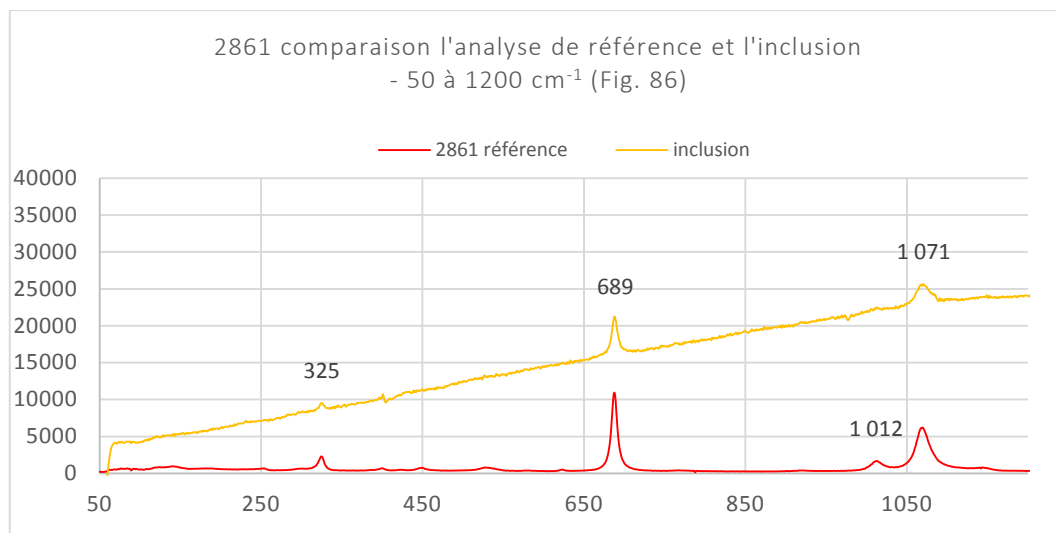
La partie inférieure contient aussi de l'eau. L'inclusion est en réalité une seule cavité remplie d'eau.

➤ 2861

Analyse d'une inclusion multiphasés (trois phases : solide, liquide et gazeuse)

Cette inclusion posa problème : bien que cette inclusion soit bien visible à l'œil nu ou au microscope standard, au microscope Raman, on ne la voyait que très peu (trop profond dans la pierre et réflexion trop forte) et la mise au point était infaisable.

Une analyse dans la masse a été faite pour servir de référence mais l'analyse de l'inclusion montra une trop forte luminescence pour des résultats lisibles.



d. IR

Les laboratoire analysent l'absorption en infrarouge des héliodores entre 500 et 6000 cm^{-1} , voici le résultat généralement obtenu :

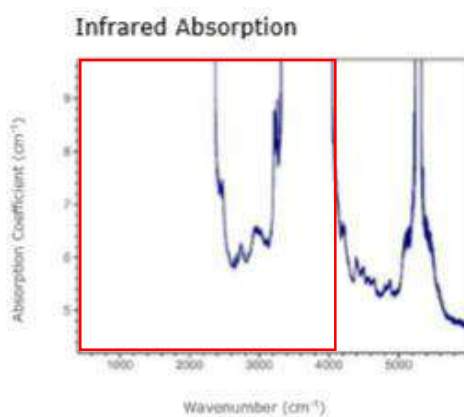


Fig. 87 : Extrait d'un rapport du GIA sur une héliodore de leur collection (n°33052)

Les analyses que j'ai effectuées sont entre 500 et 4000 cm^{-1} .

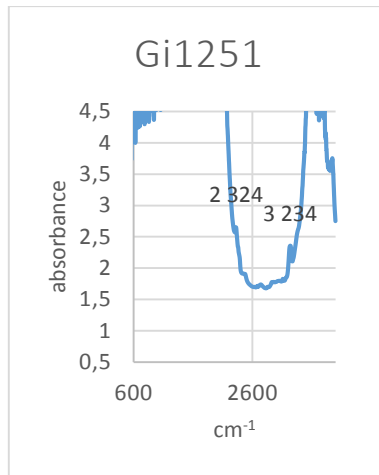
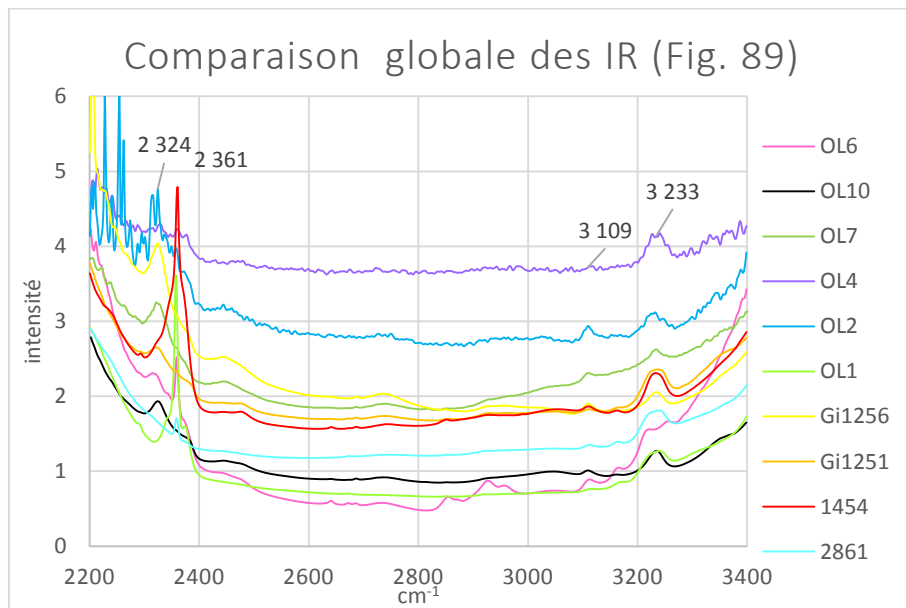


Fig. 88 : résultat obtenu au FTIR de l'échantillon Gi1251

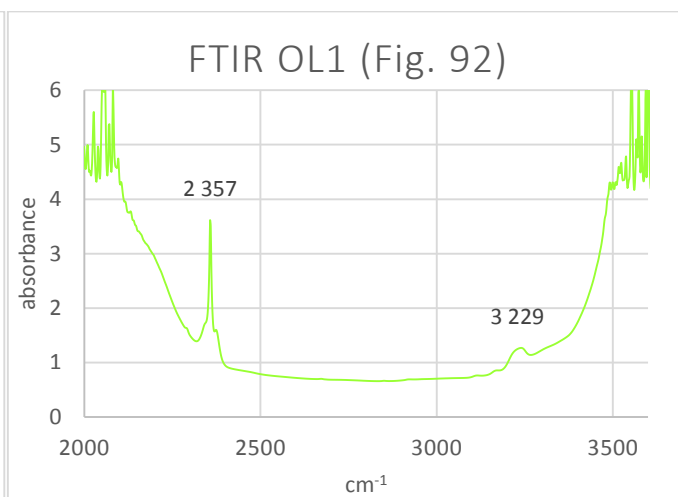
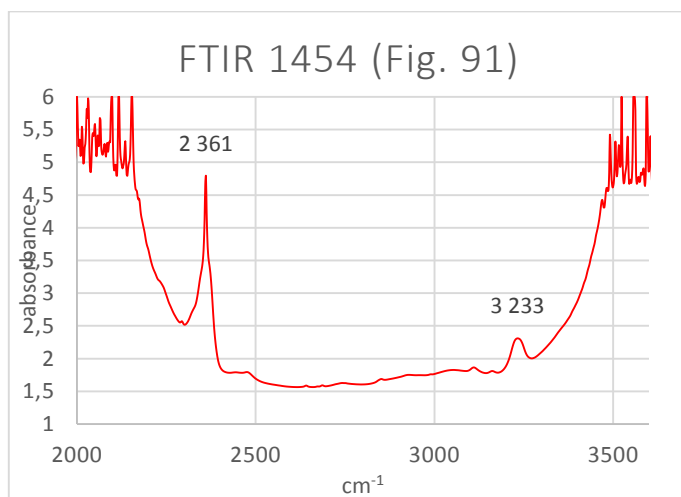
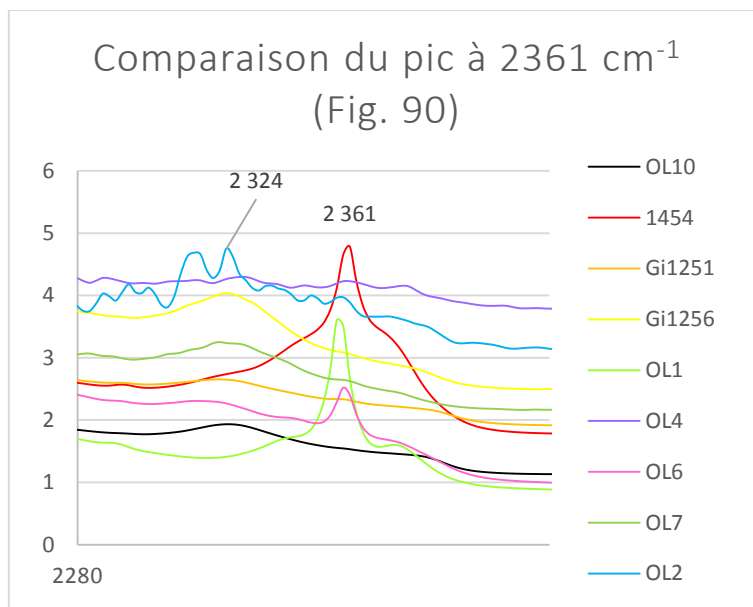
On constate que les spectres se ressemblent mis approximativement à la même échelle.

L'analyse en IR ne montre qu'une zone d'intérêt située entre 2000 et 3600 cm^{-1} .

On observe des pics constants à tous les échantillons : 2324, 3109 et 3233 cm^{-1} .

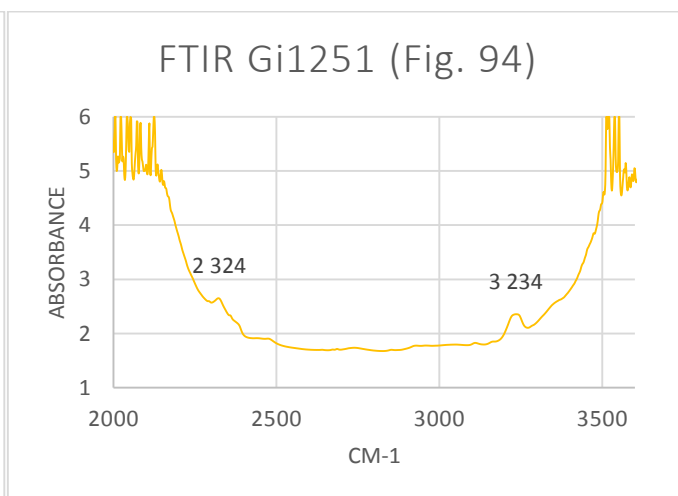
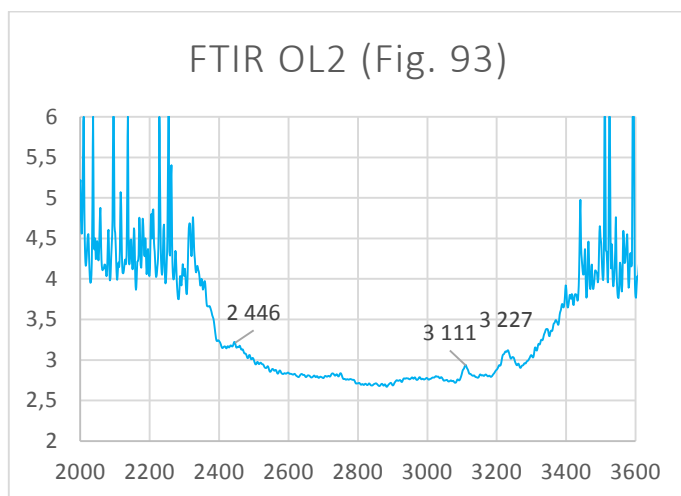


Un pic à 2361 cm^{-1} varie selon les échantillons :



Les échantillons 1454 et OL1 montrent un pic très intense bien que légèrement décalé.

OL2 et Gi1251 montrent un pic presque absent :



Ce pic correspond au dioxyde de carbone (CO_2), il permet de constater la présence en grande quantité ou l'absence

de CO₂ dans les inclusions.

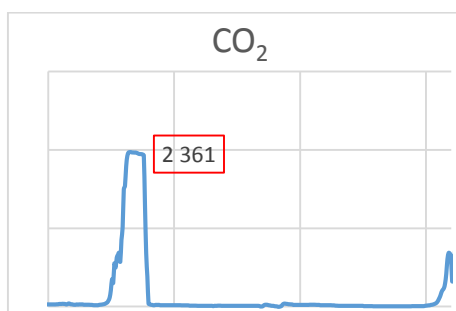
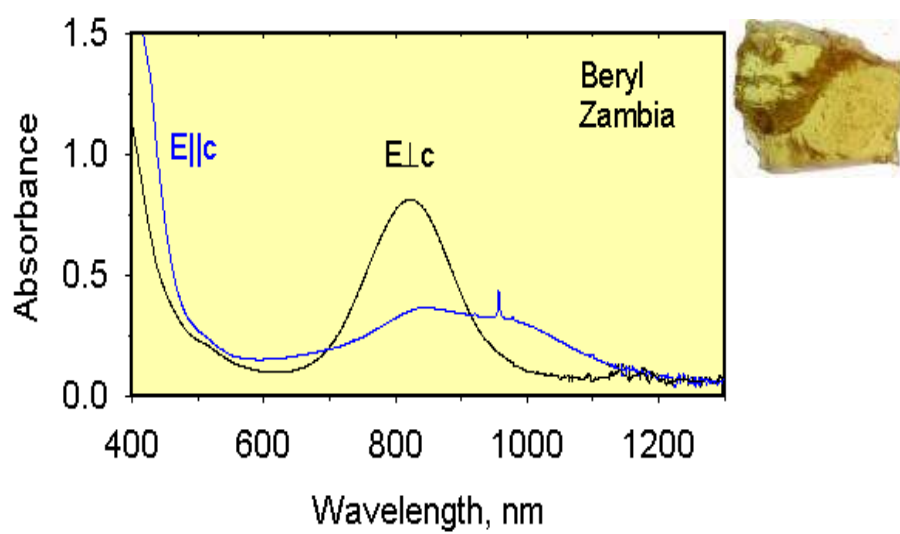


Fig. 95 : FTIR du CO₂. Source : le NIST

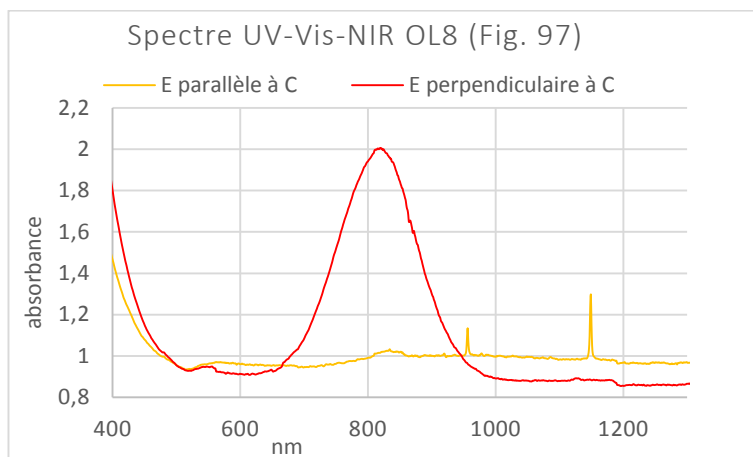
e. Spectroscopie UV-Visible-Proche IR

Voici un spectre extrait de mineral spectroscopy afin de comparer leurs résultats aux miens :

Fig. 96: Spectre UV-Vis-NIR de GRR 795 spectrum, 6K; Beryl (golden), Zambia, 2.88 mm thick.



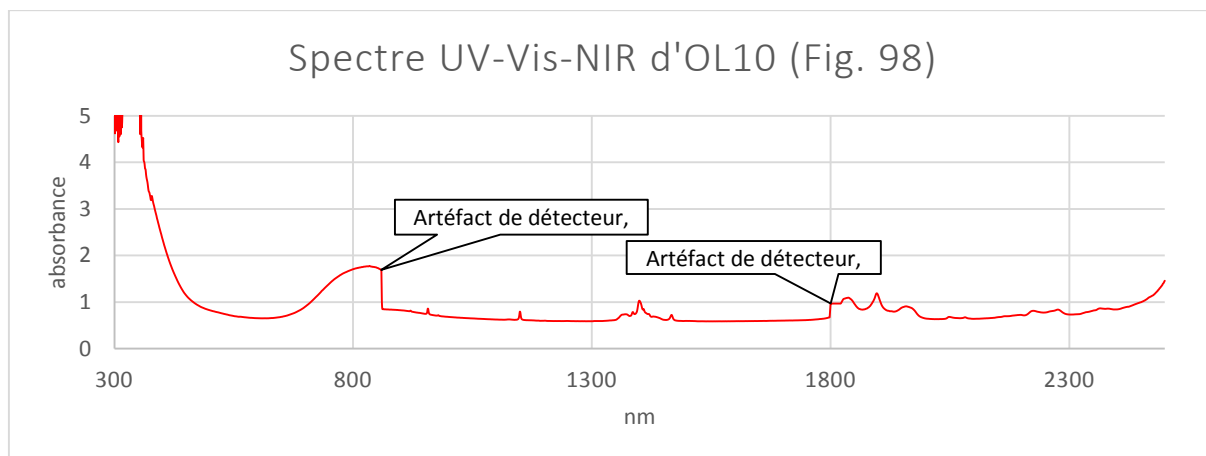
Résultat obtenu pour OL8 :



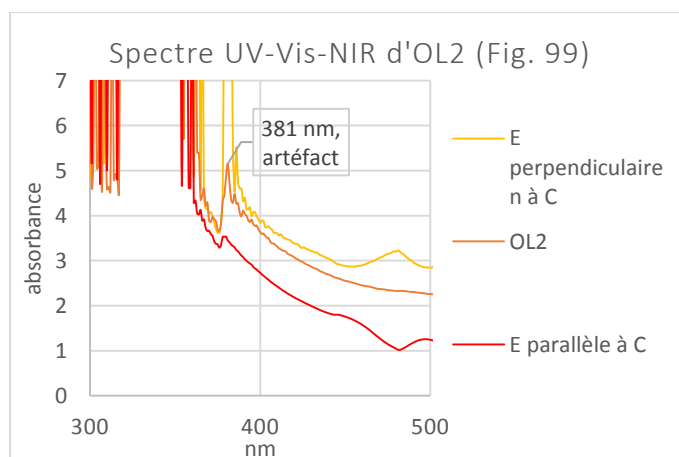
Pour chaque spectre, un détail sur la zone entre 400 et 1300 nm a été ajouté.

Les spectres montrent tous des artéfacts dus aux changements de détecteurs. Une correction a été faite via Excel mais elles restent visibles.

Voici un exemple (OL10) qui détaillera pour tous les spectres suivants la position de ces artéfacts :

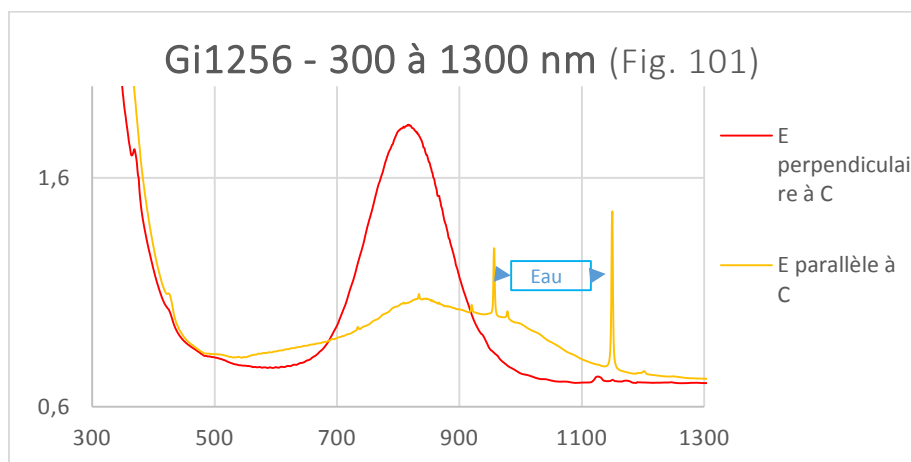
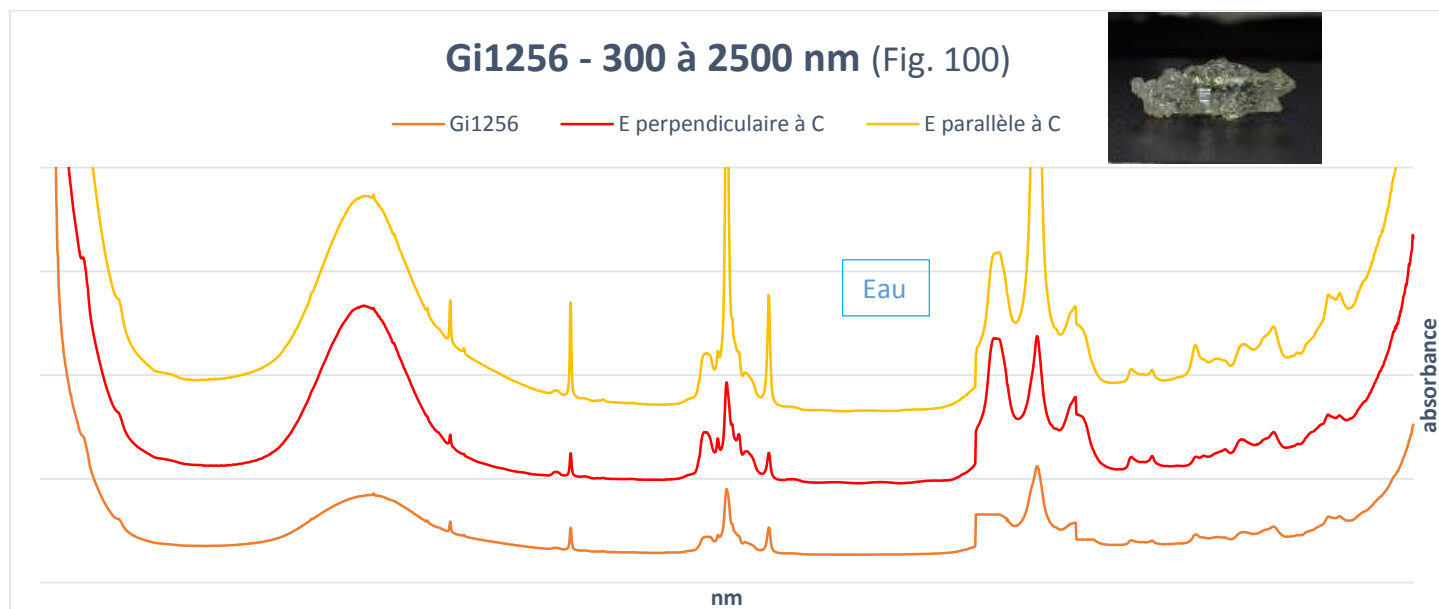


D'autres artéfacts sont dus aux changements d'angles des miroirs :

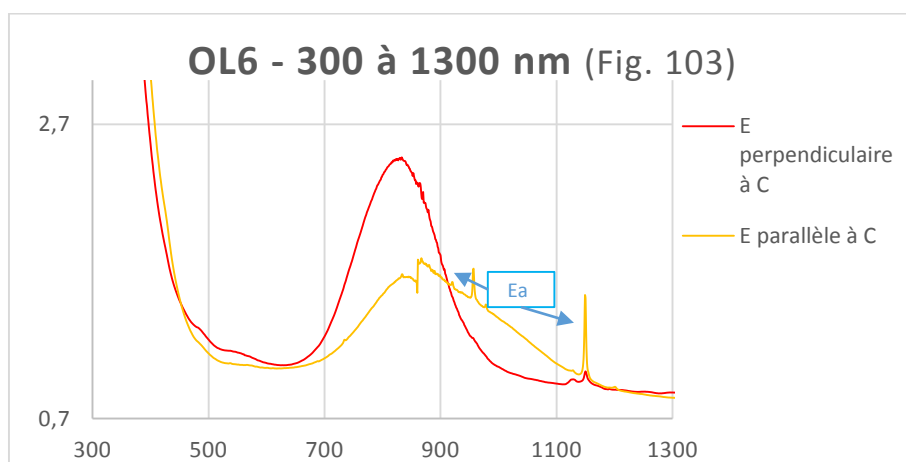
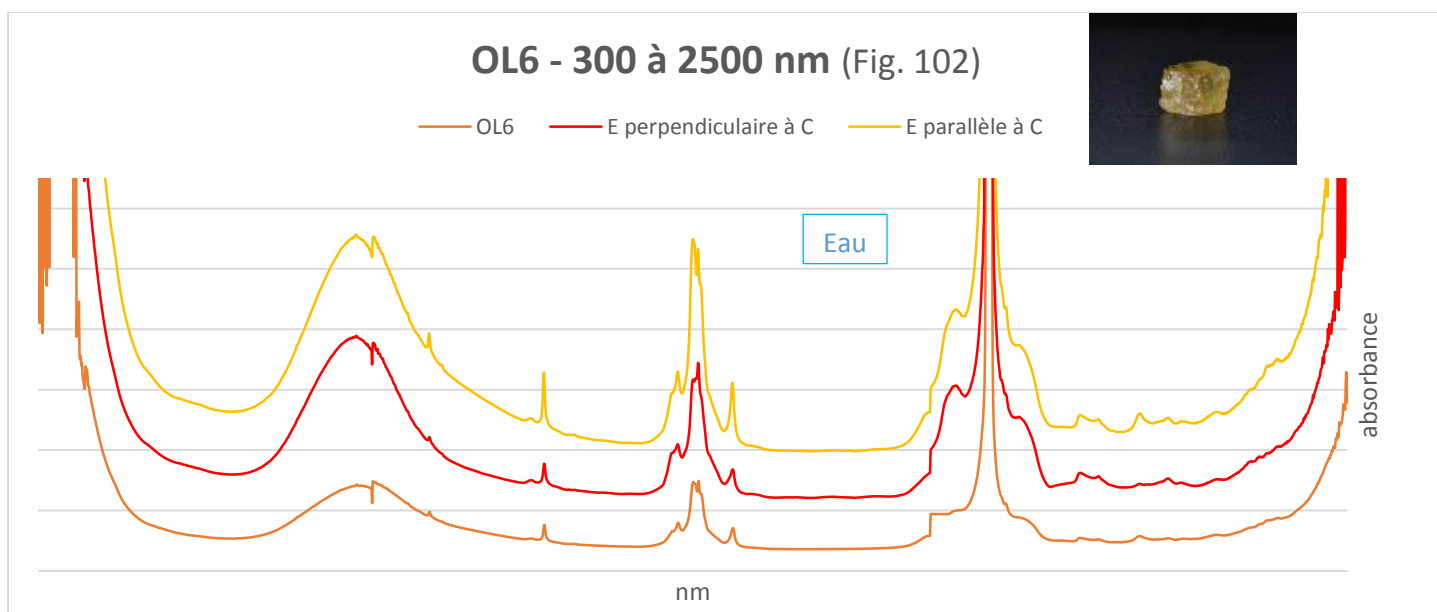


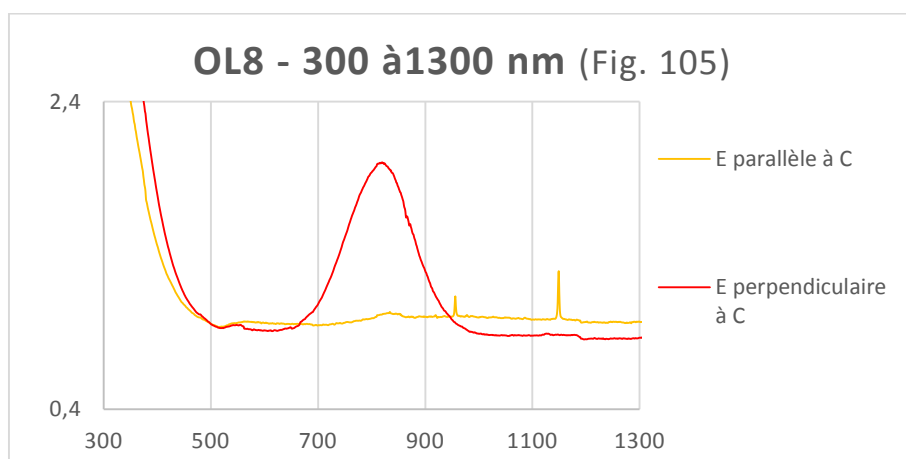
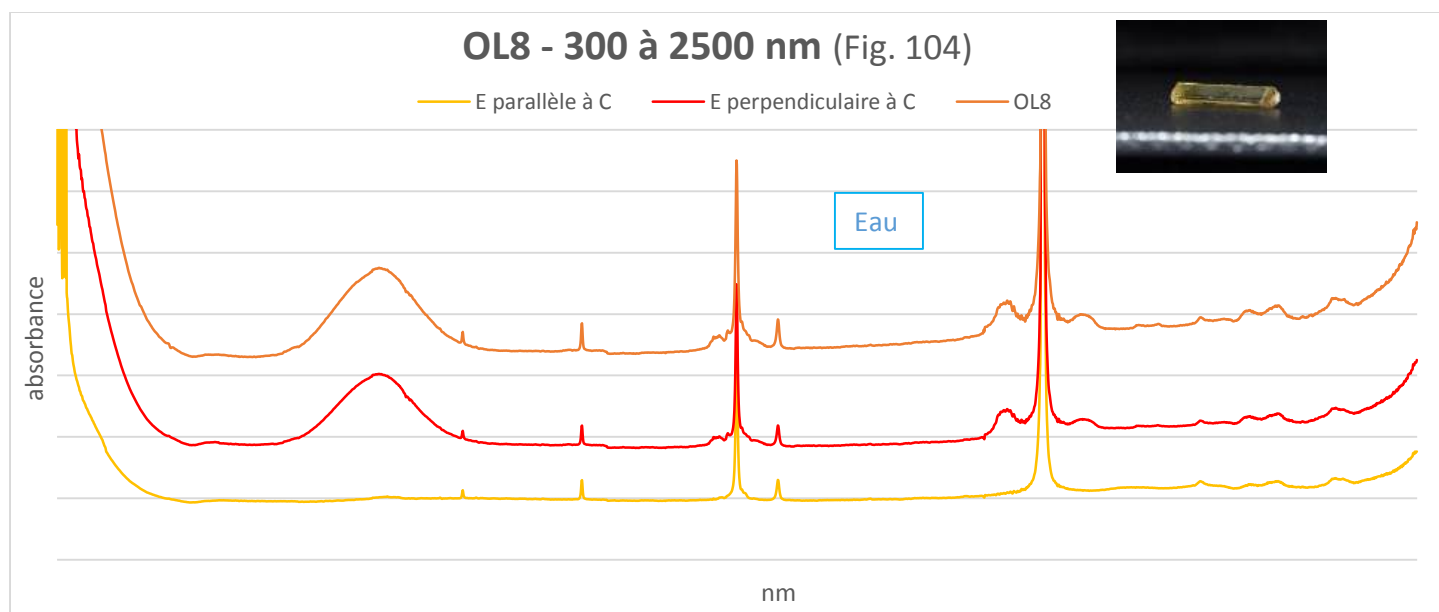
Le pic à 281 nm est dû à un artefact de changement d'angle d'un miroir, il est présent sur tous les spectres mais plus ou moins intense.

- UV-Vis-NIR de Gi1256 :

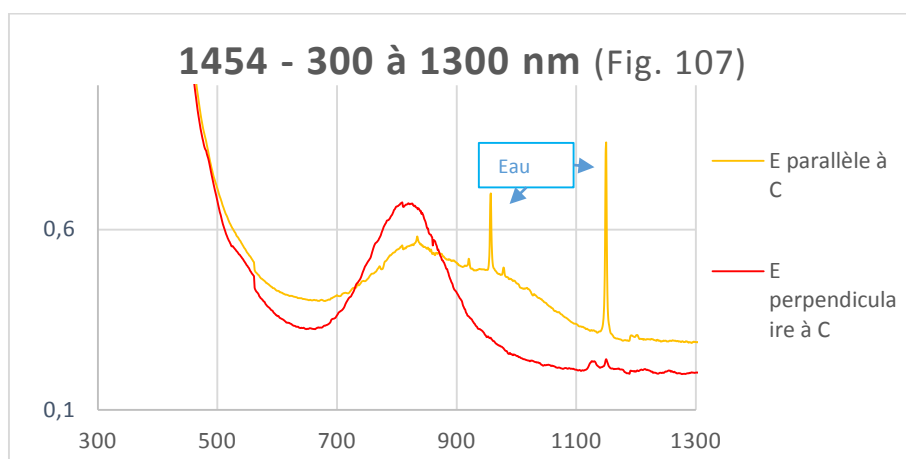
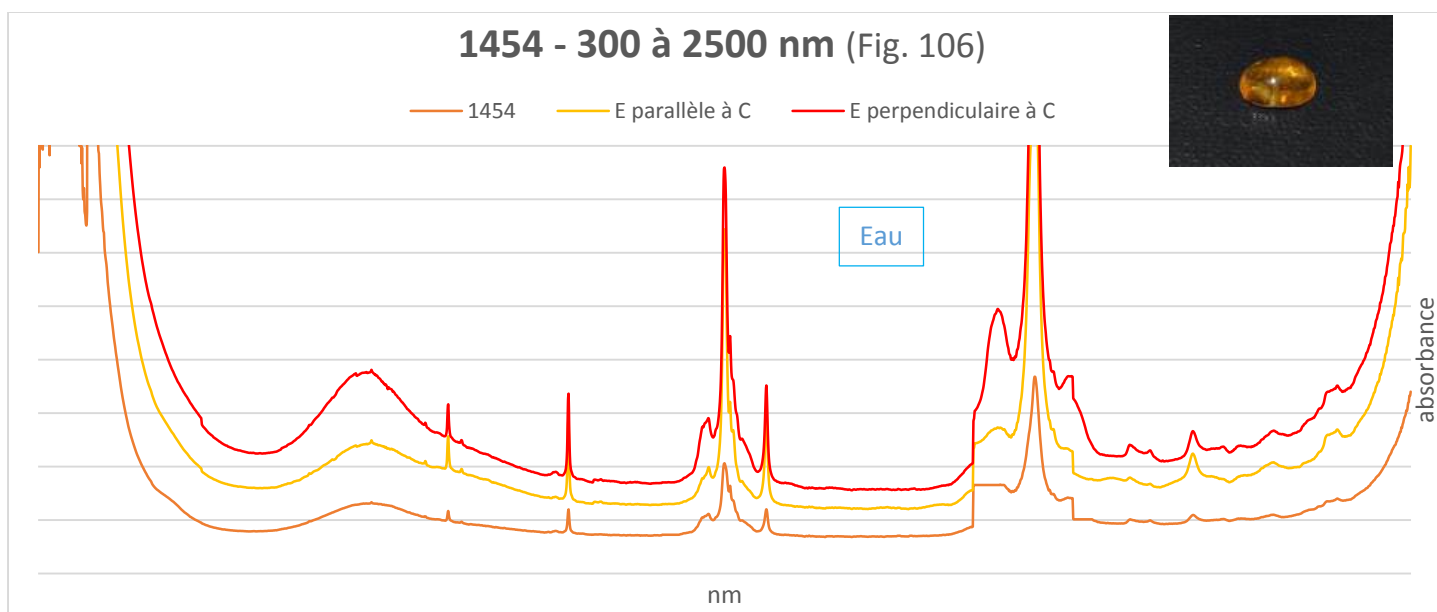


- UV-Vis-NIR d'OL6 :





- UV-Vis-NIR de 1454 :



Si on compare les spectres d'héliodore et d'aigue-marine, les différences sont peu nombreuses. On observe pour chaque échantillon la même bande d'absorption due à des atomes Fe^{2+} dans les couches tétraédrique de la structure. Ces bandes sont les mêmes que dans les aigues-marines.

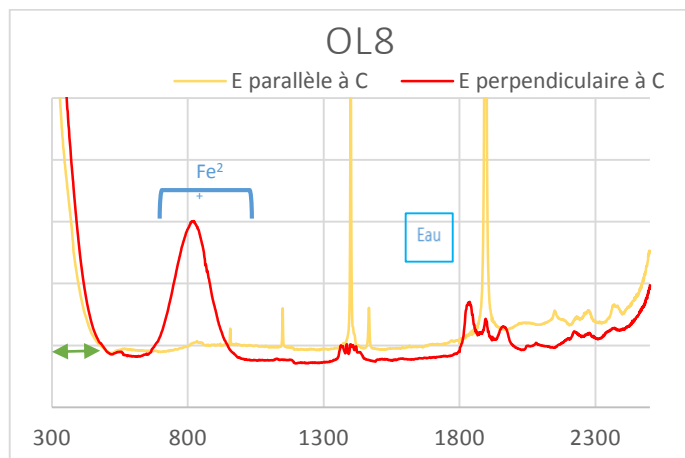


Fig. 108 : Echantillon OL8

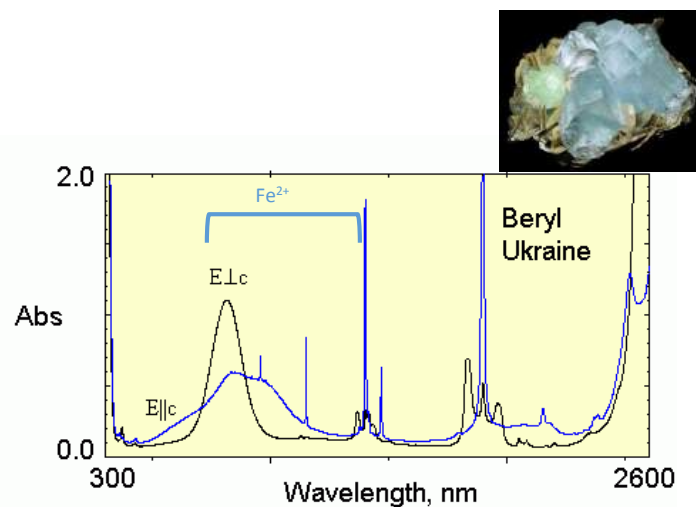


Fig. 109 : Aigue marine extraite du cours de DUG 2017

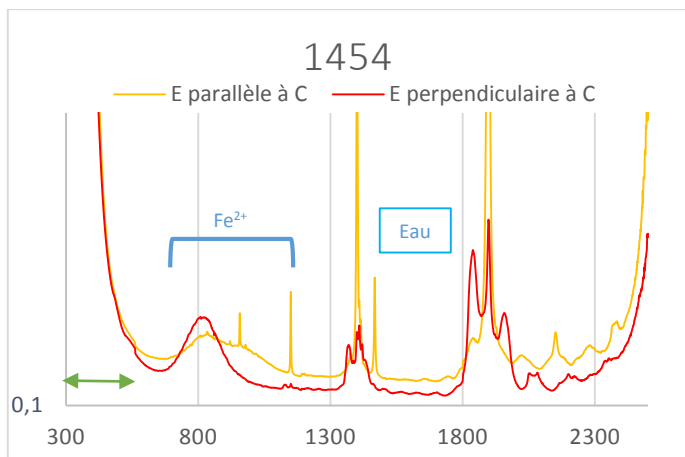


Fig. 110 : Echantillon 1454

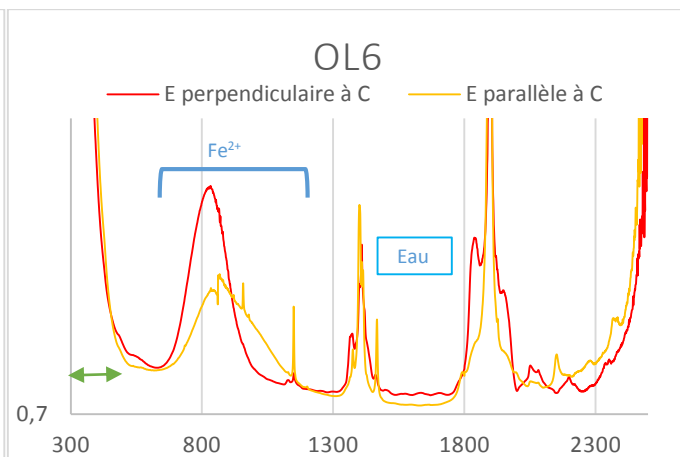
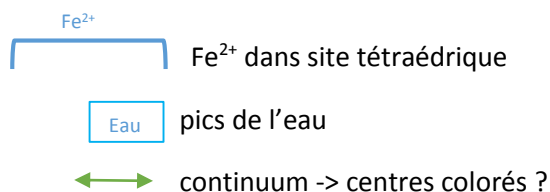


Fig. 111 : Echantillon OL6



En revanche, contrairement à l'aigue marine, l'héliodore présente un continuum entre 300 et 500 nm. Ce continuum suggère la présence de centres colorés.

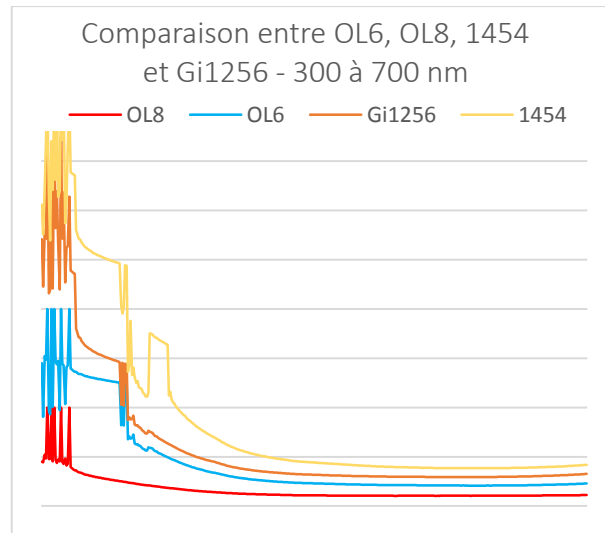


Fig. 112 : comparaison entre les différents échantillons entre 300 et 700nm

L'échantillon Gi1256 ne présente pas de continuum mais une absorption verticale, un cut off.

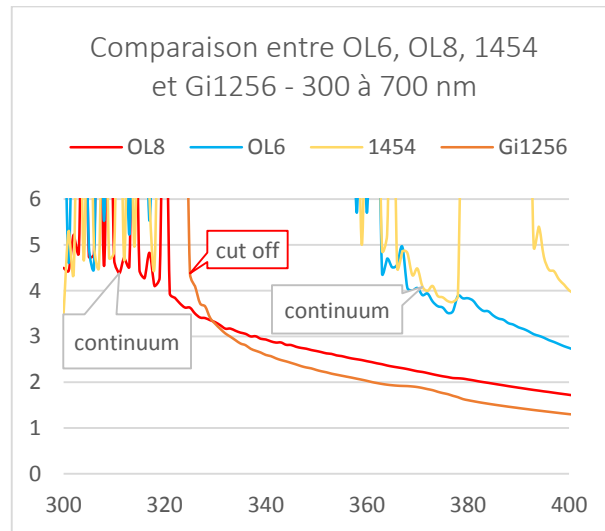


Fig. 113 : comparaison entre les différents échantillons entre 300 et 400 nm

Coefficient d'absorption :

Pour chaque échantillon analysé, un calcul du coefficient d'absorption a été fait. Pour chaque échantillon est calculé le coefficient minimum et le coefficient maximum. Les valeurs spectrales utilisées sont celles des analyses sans polarisation.

Calcul utilisé : Coef d'abs. = absorbance / épaisseur de la pierre

OL1 : 0,16 cm^{-1} minimum à 1,205 cm^{-1} maximum

OL2 : 0,264 cm^{-1} à 0,55 cm^{-1}

OL3 : 0,245 à 0,67 cm^{-1}

OL4 : 0,45 à 1 cm^{-1}

OL5 : 0,367 à 0,715 cm^{-1}

OL6 : 0,086 à 0,4 cm^{-1}

OL7 : 0,34 à 0,465 cm^{-1}

OL8 : 0,347 à 0,683 cm^{-1}

OL9 : 0,085 à 0,257 cm^{-1}

OL10 : 0,147 à 0,296 cm^{-1}

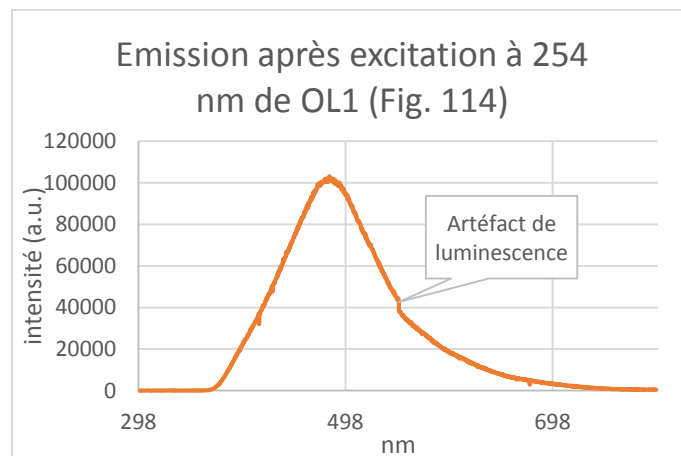
1454 : 0,17 à 0,467 cm^{-1}

Gi1251 : 0,181 à 0,44 cm^{-1}

Gi1256 : 0,06 à 0,123 cm^{-1}

f. Spectrofluorimétrie

Spectres d'émission ccd :



L'analyse au spectrofluorimètre montre une bande d'émission dans le vert (entre 370 et 600 nm) lors d'une excitation à 254 nm. On peut observer un léger artéfact vers 550 nm. Ce spectre nous permet de dire que ce n'est pas l'uranium qui provoque la luminescence verte d'OL1 mais un défaut intrinsèque.

Voici une comparaison de spectres de photoluminescence de phosphates uranifère :

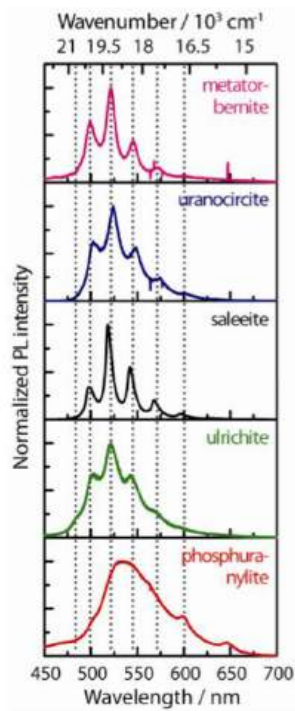
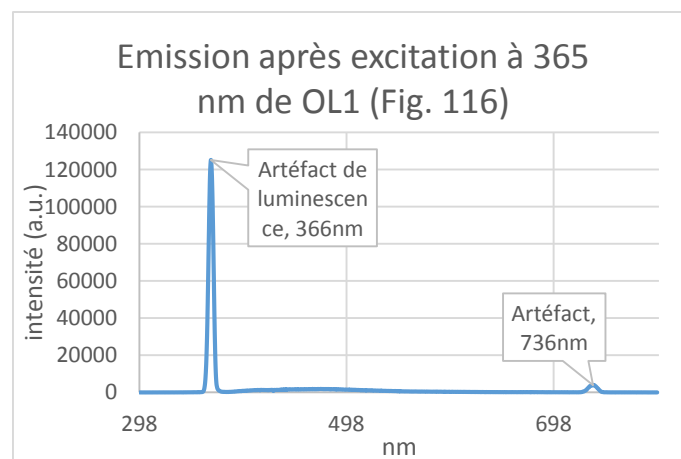


Figure 51 – Photoluminescence spectra of the five uranyl phosphate minerals for a monochromatic excitation $\lambda_0 = 325$ nm (3.81 eV) recorded on a Jobin Yvon Fluorolog-3 spectrometer using a Xenon lamp (500 W) and a charge-coupled-device detector.

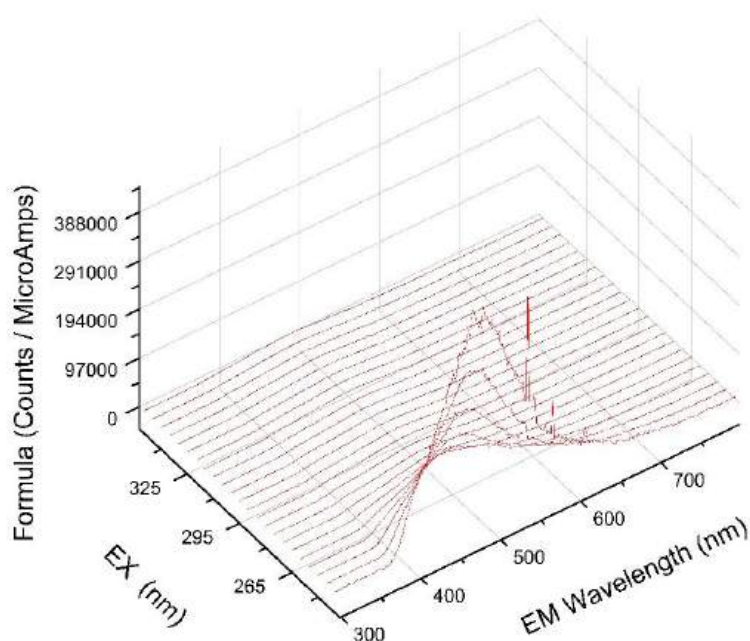
Fig. 115 : Extrait de E. Faulques et al., 2015.

La figure spectrale de l'uranium présente un centre vibronique contrairement à la figure obtenue avec OL1.

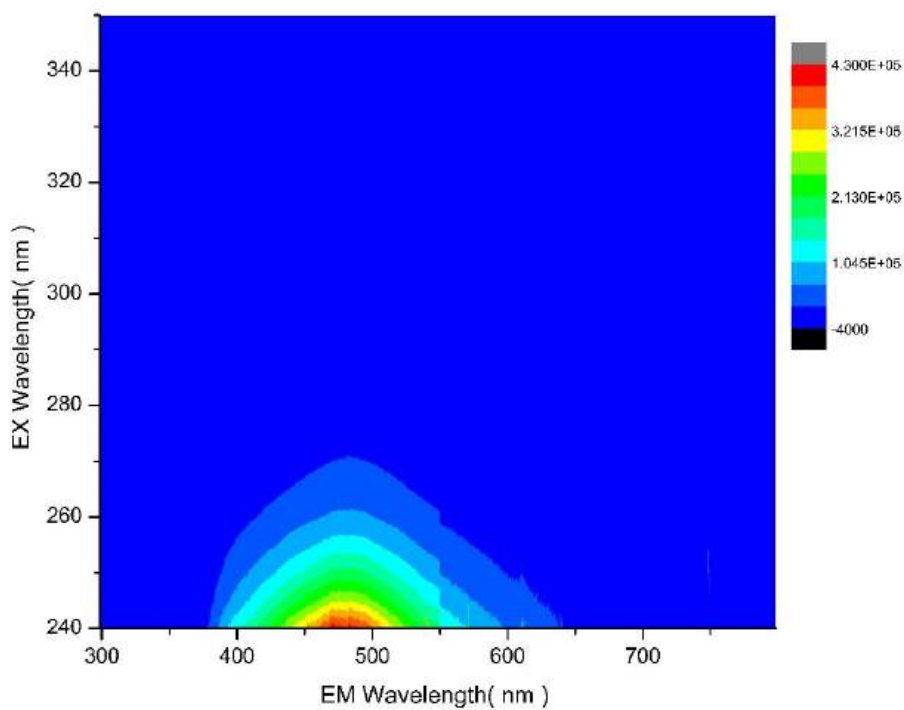


Une excitation à 365 nm ne montre que des artéfacts de luminescence à 366 nm et à 736 nm.

Spectre 3D (Fig. 117) :

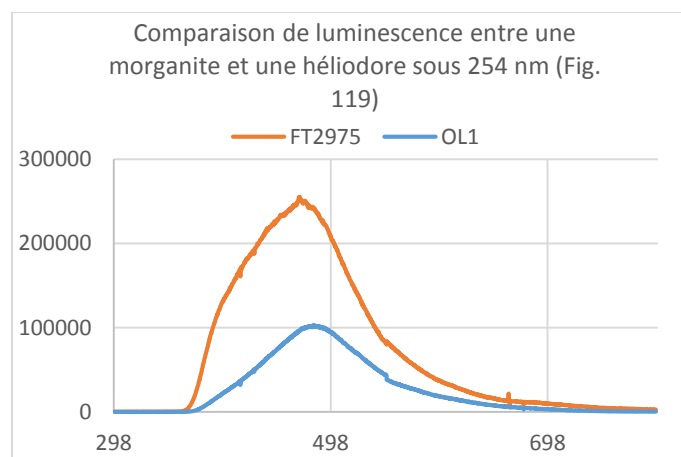


Contours en couleurs de la luminescence (Fig. 118) :

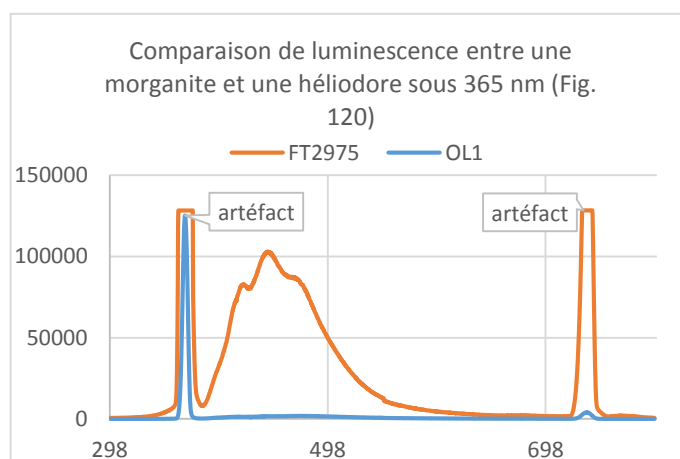


Afin de comparer la luminescence de l'héliodore avec celle de la morganite, les mêmes analyses ont été faites sur l'échantillon FT2975.

Comparaison des spectres ccd :



La morganite présente une émission d'intensité supérieure, comme à l'œil nu (Fig. 21), à OL1. De plus, on observe un épaulement supplémentaire à 400 nm chez FT2975 en 254 nm. Cet épaulement dans le bleu correspond à la couleur de fluorescence de la morganite.



En 365 nm, on observe les mêmes artéfacts mais une absorption supplémentaire entre 400 et 500 nm, inexistant chez OL1, est intensément présente chez FT2975. Ce qui expliquerait la turbidité observée en UV longs.

V- Discussions

Lors des différentes analyses, des résultats m'ont amenés à des questions.

- En spectroscopie Raman, j'ai observé que les pics principaux à 687 et 1070 cm^{-1} varient et notamment que soit 687 est supérieur à 1070, soit 1070 est supérieur à 687. Ce facteur peut-il être caractéristique ? (signe de traitement ? signe de d'origine géologique ? etc...)
- En spectroscopie FTIR, la concentration variable d' O_2 est observable avec le pic à 1361 cm^{-1} . Les autres pics observés correspondent-ils à des éléments majeurs ou mineurs ? leur variabilité est-elle aussi liée à leur concentration ?
- Au MEB, le fer est décelable dans plusieurs échantillons (OL3, OL5 et 1454). Ces échantillons ont des couleurs saturées. Dans l'échantillon OL1 le fer n'est pas détecté, la couleur est moins saturée.

La quantité de fer est-elle en lien avec la concentration de couleur ?

- En spectroscopie UV-Vis-NIR, les transferts de charges ne montrent pas de caractéristiques spécifiques dans ce domaine et l'absence d'absorption entre 370 et 380 nm montre l'absence de Fe^{3+} isolés. Des ions Fe^{2+} dans des sites tétraédriques sont observables et les continuums observés sont difficiles à interpréter. Cette dernière observation rejoint l'article de Mr Lars Olov Andersson, qui a pu analyser ces centres colorés grâce à la spectroscopie par Résonance Paramagnétique Électronique (RPE).

L'UV-Vis-NIR ne permet pas de déterminer l'organisation exacte de ces centres colorés. Il est dit que le Fe^{3+} remplace certainement un élément, soit le béryllium, soit le silicium. Quelle technique permettrait de déterminer avec certitude lequel de ces deux éléments est remplacé ?

- En spectrofluorimétrie, il a été observé que l'origine de la luminescence d'OL1 n'est pas liée à l'uranium mais a un défaut intrinsèque. Quel type de défaut crée de la luminescence verte en UV courts ? Quel outil permettrait de le découvrir ?

VI- Conclusion

Les informations sur les héliodores que l'on trouve dans la littérature sont globalement les mêmes que les résultats réunis lors de mes analyses. En revanche, je suis en désaccord avec la plupart des écrits qui affirment que l'origine de la couleur est due à un simple transfert de charge ou à des ions isolés de Fe^{3+} . Je rejoins la conclusion de Mr Lars Olov Andersson qui dit que l'origine de la couleur est due à, certes, à la présence de Fe^{2+} et de transferts de charges $\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+}$, mais aussi à des centres colorés où Fe^{3+}

remplace soit un atome de béryllium, soit un atome de silicium.

Je suis aussi en désaccord avec les écrits affirmant que le béryl ne peut présenter de fluorescence. Il est reconnu que le béryl fluoresce grâce à différents éléments tels que le manganèse (morganite), l'uranium ou encore des défauts intrinsèques.

Aussi, il n'est définitivement pas correct de surnommée l'héliodore « aigue marine jaune » ou « émeraude jaune ». Ces termes étaient et sont encore malencontreusement utilisés comme appellations commerciales. (H. King, 2017)

Malgré leurs chimies (éléments majeurs) et propriétés communes, les éléments mineurs présents ainsi que leurs couleurs et donc l'origine de leurs couleurs sont différents.

VII- Références bibliographiques & annexes

Référence bibliographiques

- Aceline Gibert, Notions de minéralogie, <http://slideplayer.fr/slide/3049358/>, dernière mise à jour en 2015
- Association Française de Gemmologie, Gemmes, 2013
- Colbentz Society, Inc and National Institute of Standards and Technology (NIST), carbon dioxide, <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C124389&Type=IR-SPEC&Index=1>, dernière mise à jour en 2017
- Cullity B. D., 972 B3102005 Cullity Chapter 2, <https://image.slidesharecdn.com/972b3102005cullitychapter2-090427075953-phpapp01/95/972-b3102005-cullity-chapter-2-33-728.jpg?cb=1240819335>, Publié le 27 avr. 2009
- D. Barthelmy, Beryl mineral data, <http://webmineral.com/data/Beryl.shtml#.Wh2B-5UtDX4>, dernière mises à jour le 5 septembre 2012
- E. Faulques, et al., 2015, Spectroscopic markers for uranium (VI) phosphates : a vibronic study, RSC Advances n°87, 5, pages 71219 à 71227
- E. J. Gubelin, J. I. Koivula 2008, Photoatlas of inclusions in gemstones, volume 1, édition de 2008
- George R. Rossman, Beryl spectra, <http://minerals.gps.caltech.edu/FILES/Visible/Beryl/Index.html>, dernière mise à jour le 7 août 2015
- GIA Gem Database, <https://www.gia.edu/gia-gem-project-beryl>, dernière mise à jour en 2017
- G-PLUS Sarl, <https://www.geminterest.com/gemlistpop.php?ID=14>, dernière mise à jour en 2015
- Heliodor or golden beryl, <https://www.gemselect.com/french/other-info/golden-beryl.php>, dernière mise à jour le 30 Janvier 2014
- Heliodor, RRUFF database, <http://rruff.info/heliodor/display=default/>, site créé en 2005
- Héliodore (Béryl), [https://fr.wikipedia.org/wiki/H%C3%A9liodore_\(b%C3%A9ryl\)](https://fr.wikipedia.org/wiki/H%C3%A9liodore_(b%C3%A9ryl)), dernière mise à jour le 21 mai 2015
- Hobart King, <https://geology.com/gemstones/heliodor/>, dernière mise à jour en 2017
- Hudson Institute of Mineralogy, Heliodor : heliodor mineral information and data, <https://www.mindat.org/min-6727.html>, dernière mise à jour le 19 novembre 2017
- J. Fridrichová, et al., Avril 2015, Optical and crystal-chemical changes in aquamarines and yellow beryls from Thanh Hoa province, Vietnam induced by heat treatment, Physics and Chemistry of Minerals, Volume 42, Issue 4, pages 287 à 302
- J. Mandarino and M. Back, Fleischer's Glossary of Mineral Species 2008, édité par Excalibur en 2008
- Jolyon & Katya Ralph, <https://www.gemdat.org/gem-6727.html>, dernière mise à jour en 2017
- Lars Olov Andersson, February 2013, The yellow color center and trapped electrons in beryl, The Canadian Mineralogist, Vol. 51, pages 15 à 25
- P. Remacle, A. Vinas et al., Plin l'ancien, histoire naturelle, œuvre complète, <https://remacle.org/bloodwolf/erudits/plineancien/>, dernière mise à jour le 29 novembre 2010
- P. Voillot, Beryl, Béryls, silicates, <http://www.patrickvoillot.com/fr/béryl-37.html>, dernière mise à jour en 2017
- R. L. Bonewitz, 2014, Pierres précieuses, édité par Larousse
- Spinolo et al., décembre 2007, Optical absorption spectra of Fe²⁺ and Fe³⁺ in beryl crystals,, physica status solidi, Volume 244, Issue 12, Pages 4660–4668
- V. Arivazhagan et al., November 2016, Atomic resolution imaging of beryl: An investigation of the nano-channel occupation, Journal of Microscopy, Vol.265, Issue22017, pages 245 à 250

- V. Bousseau, L. Mazoyer et P. Paraire, TPE Les cristaux, <https://lescristaux.e-monsite.com/pages/4-les-7-systemes-cristallins/>, site créé en 2010/2011
 - Walter Schumann, Guide des pierres précieuses, 2008, édité par Delachaux et Niestlé
 - Wood & Nassau, may-june 1968, The characterization of Beryl and emerald by visible and infrared absorption spectroscopy, The american mineralogist, volume 53, pages 777 à 800
-

Fiches de travail

Numéro: OL1FICHE DE TRAVAIL
GEMMOLOGIE NANTESEspèce: BERYLVariété: HéliodareClient: collection personnelleDate d'arrivée: 01/12/16

Date de départ:

Méthode de retour:

N° de catalogue: OL1Poids(ct): 0,95ctDimensions(mm): 7x5x4 mmTaille: rectangulaire à degrés + pansCouleur: jaune verdâtre pâleDistribution de la couleur: homogènePléochroïsme: presque incolore / vert jaune pâleSigne optique: uniaxe -Réaction aux filtres: inerteIndice de réfraction: 1,580-1,590Biréfringence: 0,010Masse spécifique: 2,776Microscopie: une inclusion noire en "aiguille" (?)Observation avec polariseurs croisés: RAS

Luminescence aux ultraviolets:

UVOL
 Intensité: inerte faible-moderé-fort
 Couleur:
 Distribution:
 Turbidité:
 Phosphorescence:

UVOC
 Intensité: inerte faible-moderé-fort
 Couleur: jaune-vert
 Distribution: homogène
 Turbidité: légère turbidité

+ comparaison
 avec margarites
 FT 2970, 2975, 2968
 et 1865

2970: UVL
 orange à rose

2975: blanc
 blé

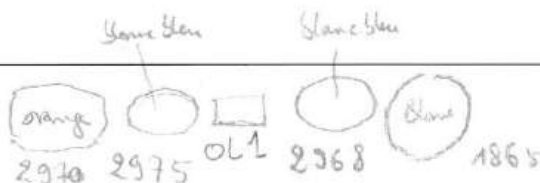
2968: blanc
 blé

1865: blanc

Luminescence à la lumière visible:

Diffusion: O/N

Couleur:
 Intensité: inerte faible-moderé-fort



Espèce: BERYL

Variété: Hélicône

Numéro: 011

Spectroscope à main: illisible

Transmission/Reflection

T Amb./Basse T

Spectrométrie:

UV-VIS-PIR: oui

Luminescence oui → Phosphorog

MIR: 1000-500 sans 4000-600 cm⁻¹
oui rés 4

Raman: oui

Autres :

Chimie (méthode d'analyse, instrument, marque, modèle, unité de mesure, etc.)

Raman dispersif

Radioactivité: NON

Photographie: Macro

Micro

MEB/MET (n°. photo, grandissement, conditions d'observation, zone de l'échantillon concernée, nom de fichier pour images ou spectres enregistrés, etc.) :

oui

Autres: Ø

Conclusions/Commentaires: fluorescence due à un défaut intrinsèque.

FICHE DE TRAVAIL
GEMMOLOGIE NANTES

Numéro: 02

Espèce: BERYL

Variété: Héliochose

Client: Olivier Baye

Date d'arrivée: 22/11/12

Date de départ:

Méthode de retour:

N° de catalogue: 012

Poids(ct): 7,997 ct

Dimensions(mm): 25x11x8 mm

Taille: ovale taille mixte

Couleur: jaune vert

Distribution de la couleur: homogène

Pléochroïsme: jaune vert/jaune pâle

Signe optique: uniaxe -

Réaction aux filtres: inerte

Indice de réfraction: 1,579 - 1,581

Biréfringence: 0,002

Masse spécifique: 2,669

Microscopie: tube de croissances avec des inclusions cristallines incisées.

Observation avec polariseurs croisés: interférences laboires dans certains tubes.

Luminescence aux ultraviolets:

Intensité: inerte UVOL faible-moderé-fort

Intensité: inerte UVOC faible-moderé-fort

Couleur:

Distribution:

Turbidité:

Phosphorescence:

Luminescence à la lumière visible:

Diffusion: O/N

Couleur:

Intensité: inerte faible-moderé-fort

Espèce: BERYL

Variété: Hélohone

Numéro: 0L2

Spectroscopie à main: illisible

Transmission/Reflection

T Amb/Basse T

Spectrométrie:

UV-VIS-PIR: oui

Luminescence non

FMIR: oui

Raman: non

Autres: non

Chimie (méthode d'analyse, instrument, marque, modèle, unité de mesure, etc.)

Raman dispersif

Radioactivité: non

Photographie: Macro

Micro

MEB/MET (n°. photo, grandissement, conditions d'observation, zone de l'échantillon concernée, nom de fichier pour images ou spectres enregistrés, etc.) :

non

Autres:

Ø

Conclusions/Commentaires:

Quartz dans les tubes de croissance

FICHE DE TRAVAIL
GEMMOLOGIE NANTES

Numéro: 013

Espèce: BÉRYL

Variété: Héloïdine

Client: Collection personnelle

Date d'arrivée: 08/12/2016

Date de départ:

Méthode de retour:

N° de catalogue: 013

Poids(ct): 0,95 ct

Dimensions(mm): 7x6x3 mm

Taille: ovale brillant

Couleur: jaune brun

Distribution de la couleur: homogène

Pléochroïsme: jaune pâle / vert jaune

Signe optique: uniaxe -

Réaction aux filtres: inerte

Indice de réfraction: 1,589-1,592

Biréfringence: 0,003

Masse spécifique: 2,71

Microscopie: Grives de guerisons
inclusions cristallines
inclusions biphasés (liquide + gaz)

inclusions triphasés (liquide, solide et gaz)

Observation avec polariseurs croisés: RAS

Luminescence aux ultraviolets:

Intensité: ☒ UVOL
inerte-faible-moderé-fort

Intensité: ☒ UVOC
inerte-faible-moderé-fort

Couleur:

Distribution:

Turbidité:

Phosphorescence:

Luminescence à la lumière visible:

Diffusion: O/N

Couleur:

Intensité: ☒ inerte-faible-moderé-fort

Espèce: BERYL

Variété: Héloïdore

Numéro: 013

Spectroscopie à main: illisible

Transmission/Reflection

T Amb./Basse T

Spectrométrie:

UV-VIS-PIR: oui

Luminescence non

MIR: non

Raman: non

Autres :

Chimie (méthode d'analyse, instrument, marque, modèle, unité de mesure, etc.)

Raman dispositif + DES

Radioactivité: non

Photographie: Macro

Micro

MEB/MET (n°. photo, grandissement, conditions d'observation, zone de l'échantillon concernée, nom de fichier pour images ou spectres enregistrés, etc.) :

oui

Autres:

Ø

Conclusions/Commentaires:

FICHE DE TRAVAIL
GEMMOLOGIE NANTES

Numéro: OL4

Espèce: BERYL

Variété: Hélicône

Client: Collection personnelle

Date d'arrivée: 08/12/16

Date de départ:

Méthode de retour:

N° de catalogue: OL4

Poids(ct): 0,59ct

Dimensions(mm): 6x7x3mm

Taille: trigone

Couleur: jaune

Distribution de la couleur: homogène

Pléochroïsme: jaune pâle / jaune clair verdâtre

Signe optique: uniaxe -

Réaction aux filtres: inerte

Indice de réfraction: 1,580-1,586

Biréfringence: 0,006

Masse spécifique: 2,73

Microscopie: Traces de croissance

Cristaux négatifs

Inclusion ? → 

Observation avec polariseurs croisés:

RAS

Luminescence aux ultraviolets:

UVOL

Intensité: inerte-faible-moderé-fort

Couleur:

Distribution:

Turbidité:

Phosphorescence:

UVOC

Intensité: inerte-faible-moderé-fort

Luminescence à la lumière visible:

Diffusion: O/N

Couleur:

Intensité: inerte-faible-moderé-fort

Espèce: BERYL

Variété: Heliodore

Numéro: 064

Spectroscopie à main: visible

Transmission/Reflection

T Amb./Basse T

Spectrométrie:

UV-VIS-PIR: oui

Luminescence non

FTIR: oui

Raman:

Autres :

Chimie (méthode d'analyse, instrument, marque, modèle, unité de mesure, etc.)

Non

Radioactivité: non

Photographie: Macro

Micro

MEB/MET (n°. photo, grandissement, conditions d'observation, zone de l'échantillon concernée, nom de fichier pour images ou spectres enregistrés, etc.) :

non

Autres:

Ø

Conclusions/Commentaires:

Numéro: 025

FICHE DE TRAVAIL
GEMMOLOGIE NANTES

Espèce: BERYL

Variété: Hélicodare

Client: Collection personnelle

Date d'arrivée: 08/12/16

Date de départ:

Méthode de retour:

N° de catalogue: 025

Poids(ct): 0,90 ct
Taille: Triangle brillant
Couleur: jaune clair
Pléochroïsme: jaunepale / jaune clair
Signe optique: uniaxe -

Dimensions(mm): 9x8x4 mm

Distribution de la couleur: homogène

Réaction aux filtres: inerte

Indice de réfraction: 1,582 - 1,590
Masse spécifique: 2,728

Biréfringence: 0,008

Microscopie: RAS

Observation avec polariseurs croisés: RAS

Luminescence aux ultraviolets:

Intensité: UVOL
inerte-faible-moderé-fort
Couleur:
Distribution:
Turbidité:
Phosphorescence:

UVOC
inerte-faible-moderé-fort

Luminescence à la lumière visible:

Diffusion: O/N

Couleur:
Intensité: inerte-faible-moderé-fort

Espèce: BERYL

Variété: Hélioïdore

Numéro: 015

Spectroscope à main:

illisible

Transmission/Reflection

T Amb./Basse T

Spectrométrie:

UV-VIS-PIR: oui

Luminescence non

MIR: non

Raman: non

Autres :

Chimie (méthode d'analyse, instrument, marque, modèle, unité de mesure, etc.)

non

Radioactivité:

non

Photographie:

Macro

Micro

MEB/MET (n°. photo, grandissement, conditions d'observation, zone de l'échantillon concernée, nom de fichier pour images ou spectres enregistrés, etc.) :

non

Autres:

φ

Conclusions/Commentaires:

Numéro: 046

FICHE DE TRAVAIL
GEMMOLOGIE NANTES

Espèce: BERYL

Variété: Hélicodore

Client: Ecole des Gemmes

Date d'arrivée:

Date de départ:

Méthode de retour:

N° de catalogue: 046

Poids(ct): 2,55g

Dimensions(mm): 11x11x9 mm

Taille: Brut

Couleur: jaune

Distribution de la couleur: homogène

Pléochroïsme: jaune clair / jaune vert

Signe optique: uniaxe -

Réaction aux filtres: morte

Indice de réfraction: lecture au point $n_1, 58$

Biréfringence:

Masse spécifique: 2,711

Microscopie: inclusions biphasées (liquide/gaz) inclusions cristallines noires
inclusions triphasées (liquide, solide, gaz) givres de guérison
cristaux négatifs fractures

Observation avec polariseurs croisés: interférences lumineuses dans fractures

Luminescence aux ultraviolets:

UVOL

UVOC

Intensité: inerte-faible-moderé-fort

inerte-faible-moderé-fort

Couleur:

Distribution:

Turbidité:

Phosphorescence:

Luminescence à la lumière visible:

Diffusion: O/N

Couleur:

Intensité: inerte-faible-moderé-fort

Espèce: BERYL

Variété: Héliodore

Numéro: 06

Spectroscope à main:

illisible

Transmission/Reflection

T Amb/Basse T

Spectrométrie:

UV-VIS-PIR: oui

Luminescence non

MIR: oui

Raman: oui

Autres :

Chimie (méthode d'analyse, instrument, marque, modèle, unité de mesure, etc.)

Raman dispersif

Radioactivité:

Non

Photographie:

Macro

Micro

MEB/MET (n°. photo, grandissement, conditions d'observation, zone de l'échantillon concernée, nom de fichier pour images ou spectres enregistrés, etc.) :

NON

Autres:

φ

Conclusions/Commentaires:

FICHE DE TRAVAIL
GEMMOLOGIE NANTES

Numéro: 017

Espèce: BÉRYL

Variété: Hélicolone

Client: Collection personnelle
Russie

Date d'arrivée: 08/12/16

Date de départ:

Méthode de retour:

N° de catalogue: 017

Poids(ct): 1,21g
Taille: brut prismatique
Couleur: jaune vert
Pléochroïsme: jaune pâle / vert
Signe optique: uniaxe -

Dimensions(mm): 11x8x9mm

Distribution de la couleur: homogène

Réaction aux filtres: inerte

Indice de réfraction: 1,582-1,588
Masse spécifique: 2,657

Biréfringence: 0,006

Microscopie: oxyhydroxydes de fer
fractures
gros de grains
Observation avec polariseurs croisés:

Luminescence aux ultraviolets:

UVOL
Intensité: inerte-faible-moderé-fort
Couleur:
Distribution:
Turbidité:
Phosphorescence:

UVOC
Intensité: inerte-faible-moderé-fort

Luminescence à la lumière visible:

Diffusion: O/N

Couleur:
Intensité: inerte-faible-moderé-fort

Espèce: BERYL Variété: Hélioène Numéro: 017

Spectroscopie à main: illisible

Transmission/Reflection

T Amb./Basse T

Spectrométrie:

UV-VIS-PIR: oui

Luminescence non

MIR: oui

Raman: oui

Autres :

Chimie (méthode d'analyse, instrument, marque, modèle, unité de mesure, etc.)

non

Radioactivité: non

Photographie: Macro

Micro

MEB/MET (n°. photo, grandissement, conditions d'observation, zone de l'échantillon concernée, nom de fichier pour images ou spectres enregistrés, etc.) :

non

Autres:

Ø

Conclusions/Commentaires:

FICHE DE TRAVAIL
GEMMOLOGIE NANTES

Numéro: 018

Espèce: BERYL

Variété: Héliodone

Client: Collection personnelle
Afghanistan
N° de catalogue: 018

Date d'arrivée: 08/12/16
Date de départ:
Méthode de retour:

Poids(ct): 0.48g
Taille: Brut prismatique
Couleur: jaune
Pléochroïsme: presque incolore à jaune / jaune clair
Signe optique: mixte C

Dimensions(mm): 18x4x3 mm
Distribution de la couleur: homogène
Réaction aux filtres: inerte

Indice de réfraction: 1,585-1,591
Masse spécifique: 2,688

Biréfringence: 0,006

Microscopie: RAS

Observation avec polariseurs croisés: RAS

Luminescence aux ultraviolets:

UVOL
Intensité: inerte-faible-moderé-fort
Couleur:
Distribution:
Turbidité:
Phosphorescence:

UVOC
Intensité: inerte-faible-moderé-fort

Luminescence à la lumière visible:

Diffusion: O/N

Couleur:
Intensité: inerte-faible-moderé-fort

Espèce: BERYL

Variété: Hélicodone

Numéro: 018

Spectroscopie à main: illisible

Transmission/Reflection

T Amb/Basse T

Spectrométrie:

UV-VIS-PIR: oui

Luminescence non

MIR:

Raman: oui

Autres :

Chimie (méthode d'analyse, instrument, marque, modèle, unité de mesure, etc.)

non

Radioactivité: non

Photographie: Macro

Micro

MEB/MET (n°. photo, grandissement, conditions d'observation, zone de l'échantillon concernée, nom de fichier pour images ou spectres enregistrés, etc.) :

non

Autres:

Ø

Conclusions/Commentaires:

FICHE DE TRAVAIL
GEMMOLOGIE NANTES

Numéro: 029

Espèce: BERYL

Variété: Hélioedre

Client: Collection personnelle

Date d'arrivée: 08/12/16

Afghanistan

Date de départ:

N° de catalogue: 029

Méthode de retour:

Poids(ct): 0,37g

Dimensions(mm): 12x3x3 mm

Taille: brut prismatique

Couleur: jaune

Distribution de la couleur: homogène

Pléochroïsme: jaune vert pâle / jaune clair

Signe optique:

Réaction aux filtres: inerte

Indice de réfraction: 1,572 - 1,578

Biréfringence: 0,006

Masse spécifique: 2,63g

Microscopie: RAS

Observation avec polariseurs croisés: RAS

Luminescence aux ultraviolets:

UVOL

UVOC

Intensité: inerte-faible-moderé-fort

Intensité: inerte-faible-moderé-fort

Couleur:

Distribution:

Turbidité:

Phosphorescence:

Luminescence à la lumière visible:

Diffusion: O/N

Couleur:

Intensité: inerte-faible-moderé-fort

Espèce: BERYL

Variété: Hélicodone

Numéro: 029

Spectroscope à main:

illisible

☒ Transmission/Reflection

☒ T Amb/Basse T

Spectrométrie:

UV-VIS-PIR: oui

Luminescence non

MIR: non

Raman: non

Autres : non

Chimie (méthode d'analyse, instrument, marque, modèle, unité de mesure, etc.)

non

Radioactivité:

non

Photographie:

Macro

☒ Micro

MEB/MET (n°. photo, grandissement, conditions d'observation, zone de l'échantillon concernée, nom de fichier pour images ou spectres enregistrés, etc.) :

non

Autres:

Ø

Conclusions/Commentaires:

FICHE DE TRAVAIL
GEMMOLOGIE NANTES

Numéro: 0110

Espèce: BERYL

Variété: Hélicodore

Client: Collection personnelle

Date d'arrivée: 08/12/16

Afghanistan

Date de départ:

N° de catalogue: 0110

Méthode de retour:

Poids(ct): 0,64 g

Dimensions(mm): 14 x 5 x 6 mm

Taille: brut prismatique

Couleur: jaune

Distribution de la couleur: homogène

Pléochroïsme: jaunepale / jaune clair

Signe optique: uniaxe

Réaction aux filtres: inerte

Indice de réfraction: 1,569-1,576

Biréfringence: 0,005

Masse spécifique: 2,67

Microscopie: RAS

Observation avec polariseurs croisés: RAS

Luminescence aux ultraviolets:

UVOL

UVOC

Intensité: inerte-faible-moderé-fort

Intensité: inerte-faible-moderé-fort

Couleur:

Distribution:

Turbidité:

Phosphorescence:

Luminescence à la lumière visible:

Diffusion: O/N

Couleur:

Intensité: inerte-faible-moderé-fort

Espèce: BERYL

Variété: Héliodare

Numéro: OL 10

Spectroscope à main: Heliodare

Transmission/Reflection

T Amb./Basse T

Spectrométrie:

UV-VIS-PIR: oui

Luminescence non

MIR: oui

Raman: oui

Autres : non

Chimie (méthode d'analyse, instrument, marque, modèle, unité de mesure, etc.)

non

Radioactivité: non

Photographie: Macro

Micro

MEB/MET (n°. photo, grandissement, conditions d'observation, zone de l'échantillon concernée, nom de fichier pour images ou spectres enregistrés, etc.) :

non

Autres:



Conclusions/Commentaires:

FICHE DE TRAVAIL
GEMMOLOGIE NANTES

Numéro: 1454

Espèce: BÉRYL

Variété: Hélicodore

Client:

Date d'arrivée:

Date de départ:

Méthode de retour:

N° de catalogue: 1454

Poids(ct): 3,20 ct

Dimensions(mm): 11 x 7 x 5 mm

Taille: cabochon oval

Couleur: jaune orangé brun

Distribution de la couleur: homogène

Pléochroïsme: vert / jaune orangé

Signe optique:

Réaction aux filtres: inerte

Indice de réfraction: ^{lecture au point} 1,61 - 1,62

Biréfringence: ✓

Masse spécifique: 2,738

Microscopie: Grues de quersors, inclusions cristallines noires (microlite?)

Observation avec polariseurs croisés: RAS

Luminescence aux ultraviolets:

Intensité: ^{UVOL} inerte-faible-moderé-fort

Couleur:

Distribution:

Turbidité:

Phosphorescence:

^{UVOC} inerte-faible-moderé-fort

Luminescence à la lumière visible:

Diffusion: O/N

Couleur:

Intensité: inerte-faible-moderé-fort

Espèce: BÉRYL

Variété: Hélioïdore

Numéro: 1454

Spectroscope à main: non disponible

☒ Transmission/Reflection

☒ T Amb/Basse T

Spectrométrie:

UV-VIS-PIR: oui

~~Luminescence~~

FTIR: oui

Raman: oui

Autres :

Chimie (méthode d'analyse, instrument, marque, modèle, unité de mesure, etc.)

MEB

Radioactivité: /

Photographie: Macro

☒ Micro

MEB/MET (n°. photo, grandissement, conditions d'observation, zone de l'échantillon concernée, nom de fichier pour images ou spectres enregistrés, etc.) :

Autres:

Ø

Conclusions/Commentaires:

FICHE DE TRAVAIL
GEMMOLOGIE NANTES

Numéro: 2861

Espèce: BERYL

Variété: Hélicodore

Client: IMN

Date d'arrivée: 22/11/16

Date de départ:

Méthode de retour:

N° de catalogue: 2861

Poids(ct): 0,472ct
Taille: Fantaisie (croissant de lune)
Couleur: jaune
Pléochroïsme: jaune/jaune pâle
Signe optique: uniaxe -

Dimensions(mm): 3x7mm

Distribution de la couleur: homogène

Réaction aux filtres: incolore

Indice de réfraction: 1,600-1,606
Masse spécifique: 2,718

Biréfringence: 0,006

Microscopie: 2 inclusions triphasées (liquide, bulle et solide)

Observation avec polariseurs croisés: RAS

Luminescence aux ultraviolets:

Intensité: inerte UVOL faible-moderé-fort
Couleur:
Distribution:
Turbidité:
Phosphorescence:

Intensité: inerte UVOC faible-moderé-fort

Luminescence à la lumière visible:

Diffusion: O/N

Couleur:
Intensité: inerte faible-moderé-fort

Espèce: BERYL

Variété: Héloïde

Numéro: 281

Spectroscopie à main: illisible

Transmission/Reflection

T Amb/Basse T

Spectrométrie:

UV-VIS-PIR: non

Luminescence non

FTIR: oui

Raman: non

Autres :

Chimie (méthode d'analyse, instrument, marque, modèle, unité de mesure, etc.)

Non

Radioactivité: Non

Photographie: Macro

Micro

MEB/MET (n°. photo, grandissement, conditions d'observation, zone de l'échantillon concernée, nom de fichier pour images ou spectres enregistrés, etc.) :

Non

Autres:

Ø

Conclusions/Commentaires:

FICHE DE TRAVAIL
GEMMOLOGIE NANTES

Numéro: G: 1251

Espèce: BERYL

Variété: Héloïne

Client: IMN

Date d'arrivée:

Date de départ:

Méthode de retour:

N° de catalogue: G: 1251

Poids(ct): 1,24g

Dimensions(mm): 16x13x9 mm

Taille: brut dissous

Couleur: jaune

Distribution de la couleur: homogène

Pléochroïsme: jaune pâle / jaune clair vert

Signe optique: uniaxe

Réaction aux filtres: inerte

Indice de réfraction: illisible

Biréfringence:

Masse spécifique: 2,65g

Microscopie: inclusions diphasées (liquide et gaz)
cristaux négatifs

Observation avec polariseurs croisés: PAS

Luminescence aux ultraviolets:

Intensité: inerte UVOL faible-moderé-fort

Intensité: inerte UVOC faible-moderé-fort

Couleur:

Distribution:

Turbidité:

Phosphorescence:

Luminescence à la lumière visible:

Diffusion: O/N

Couleur:

Intensité: inerte faible-moderé-fort

Espèce: BERYL

Variété: Heliodore

Numéro: G1251

Spectroscopie à main: visible

Transmission/Reflection

T Amb./Basse T

Spectrométrie:

UV-VIS-PIR: oui

Luminescence non

MIR: oui

Raman: non

Autres : non

Chimie (méthode d'analyse, instrument, marque, modèle, unité de mesure, etc.)

non

Radioactivité: non

Photographie: Macro

Micro

MEB/MET (n°. photo, grandissement, conditions d'observation, zone de l'échantillon concernée, nom de fichier pour images ou spectres enregistrés, etc.) :

non

Autres:

Exemple de dissolution

Conclusions/Commentaires:

FICHE DE TRAVAIL
GEMMOLOGIE NANTES

Numéro: G1 1256

Espèce: BERYL

Variété: Héloïdare

Client: ITN

Date d'arrivée:

Date de départ:

Méthode de retour:

N° de catalogue: G1 1256

Poids(ct): 7,87g

Dimensions(mm): 14 x 13 x 38 mm

Taille: brut dissé

Couleur: vert jaune, clair à pale

Distribution de la couleur: homogène

Pléochroïsme: presque incolore, jaune / vert

Signe optique: uniaxe

Réaction aux filtres: inerte

Indice de réfraction: 1,572

Biréfringence: 0

Masse spécifique: 2,628

Microscopie: RAS

Observation avec polariseurs croisés: RAS

Luminescence aux ultraviolets:

Intensité: inerte UVOL faible-moderé-fort

Couleur:

Distribution:

Turbidité:

Phosphorescence:

Intensité: inerte UVOC faible-moderé-fort

Luminescence à la lumière visible:

Diffusion: O/N

Couleur:

Intensité: inerte faible-moderé-fort

Espèce: BERYL

Variété: Héliozone

Numéro: 61 1256

Spectroscopie à main:

illisible

Transmission/Reflection

T Amb./Basse T

Spectrométrie:

UV-VIS-PIR: oui

Luminescence non

MIR: oui

Raman: non

Autres: non

Chimie (méthode d'analyse, instrument, marque, modèle, unité de mesure, etc.)

non

Radioactivité:

non

Photographie:

Macro

Micro

MEB/MET (n°. photo, grandissement, conditions d'observation, zone de l'échantillon concernée, nom de fichier pour images ou spectres enregistrés, etc.) :

non

Autres:

Ø

exemple de dissolution

Conclusions/Commentaires:

Photographies supplémentaires

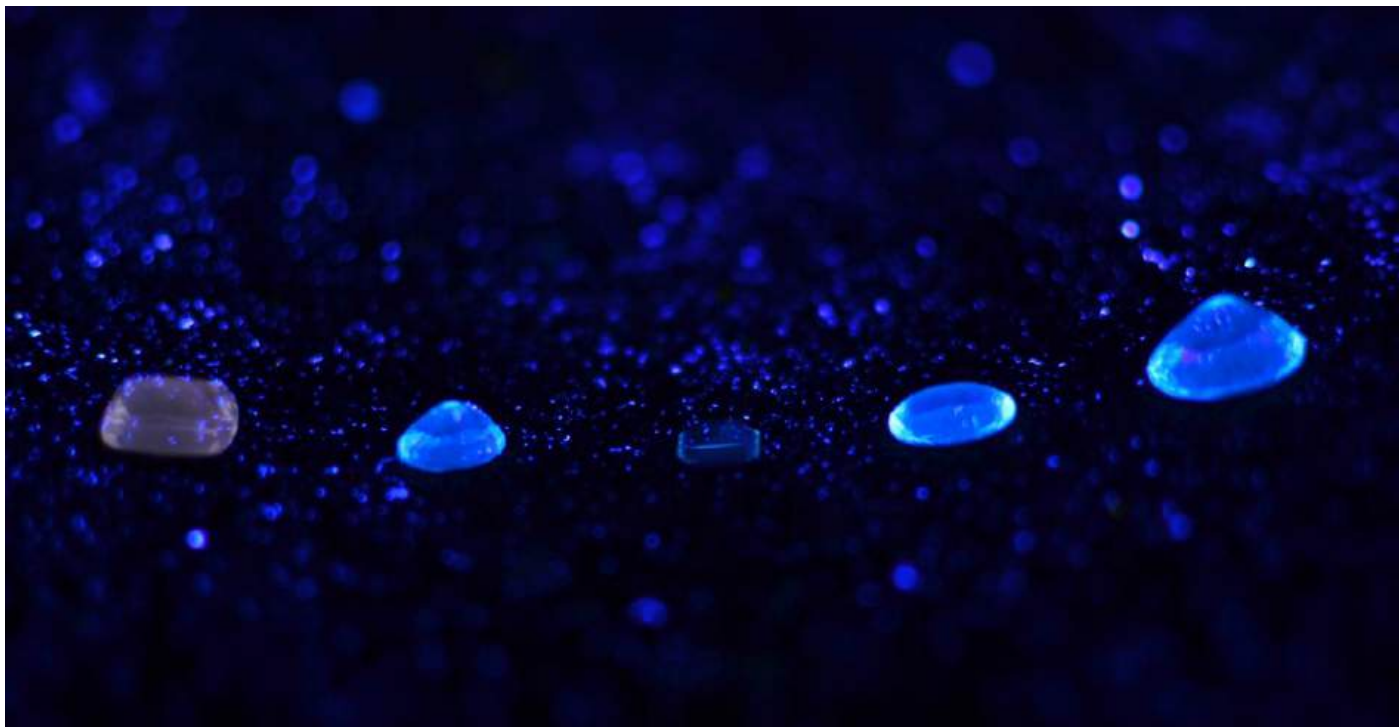
Photographies de presentation des échantillons:

OL1



Photographies de luminescence d'OL1 originale :

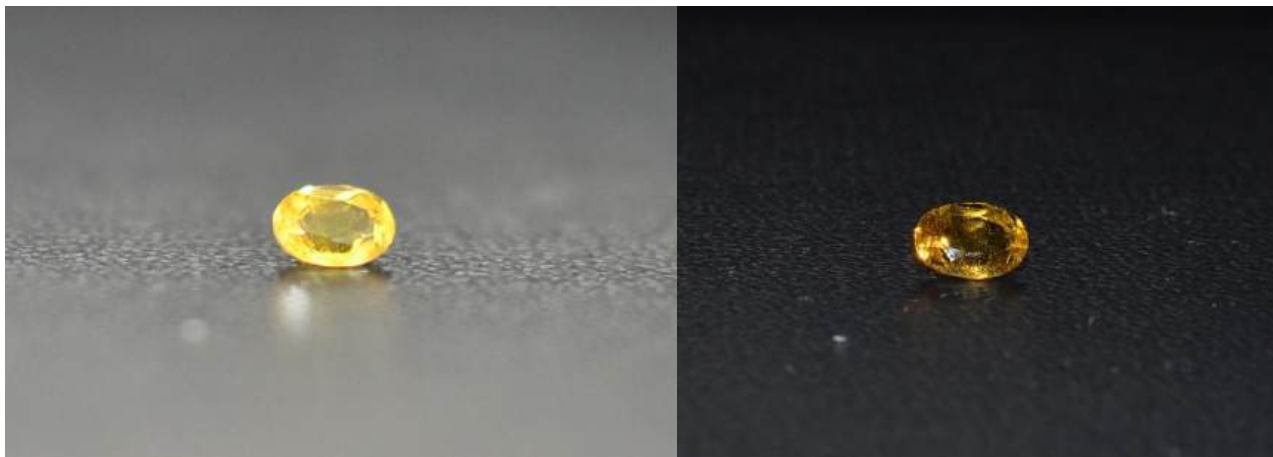


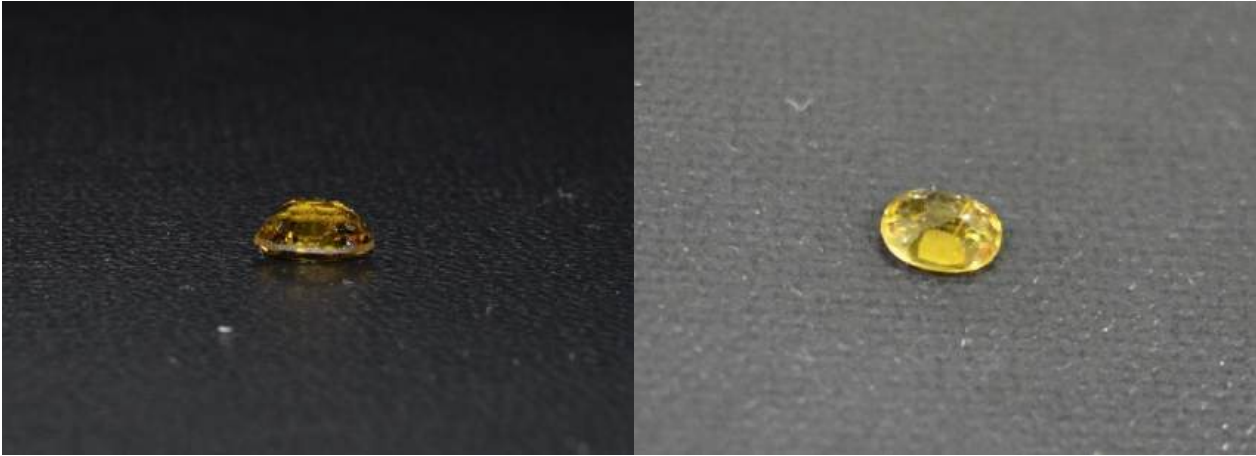


OL2



OL3

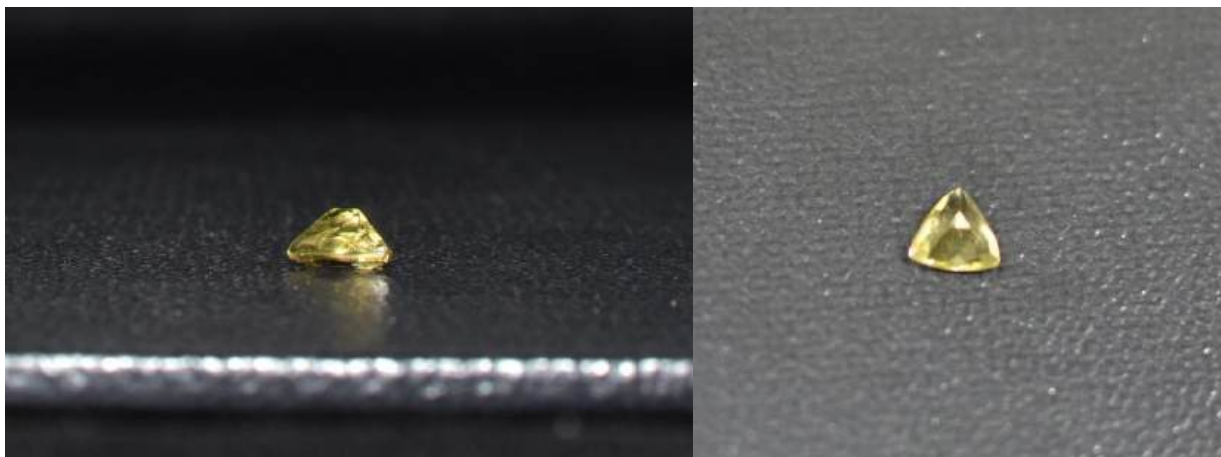




OL4



OL5

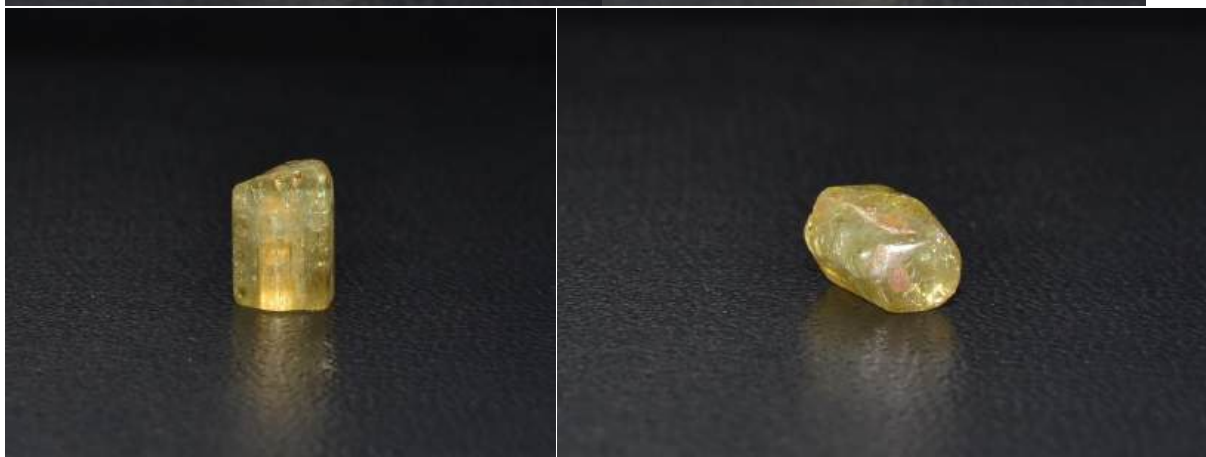
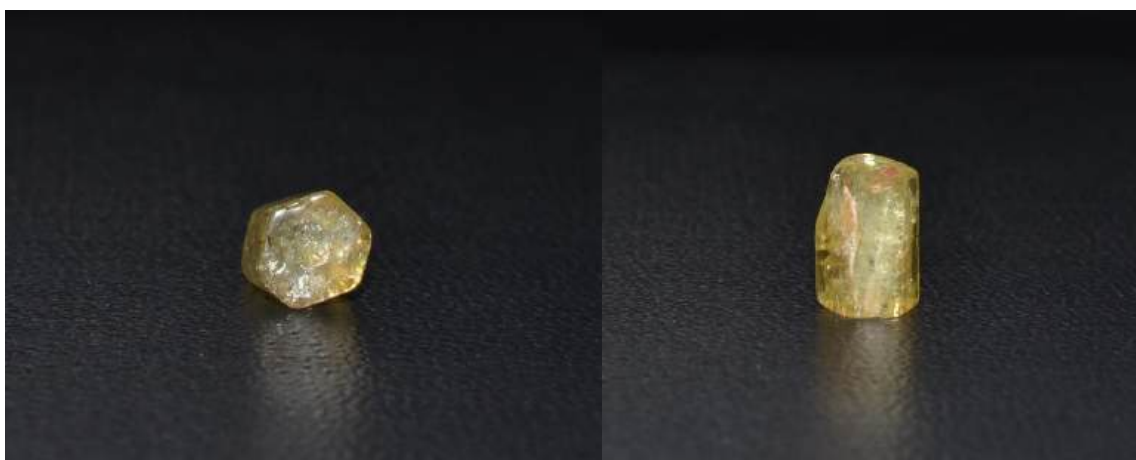


OL6

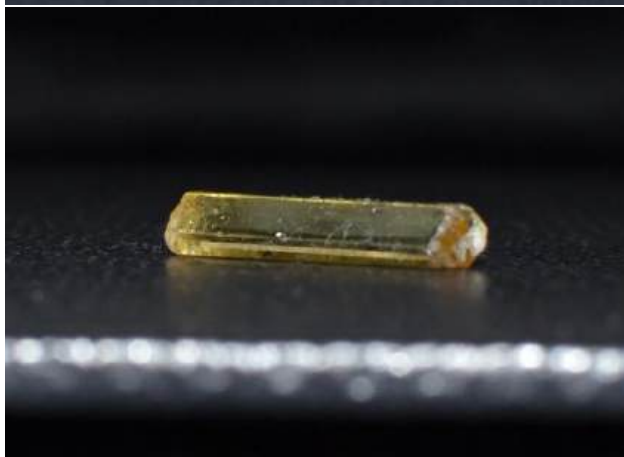




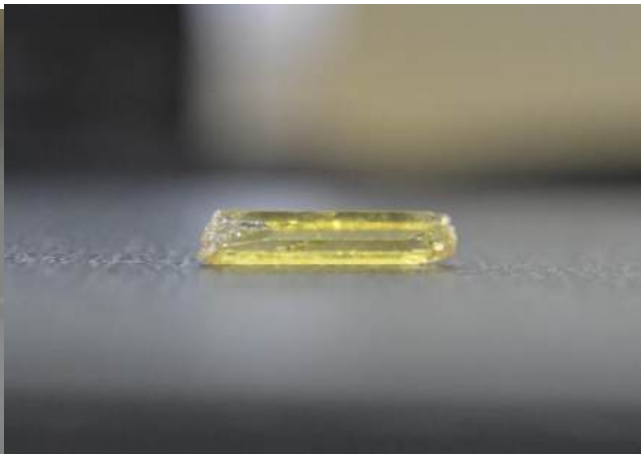
OL7



OL8

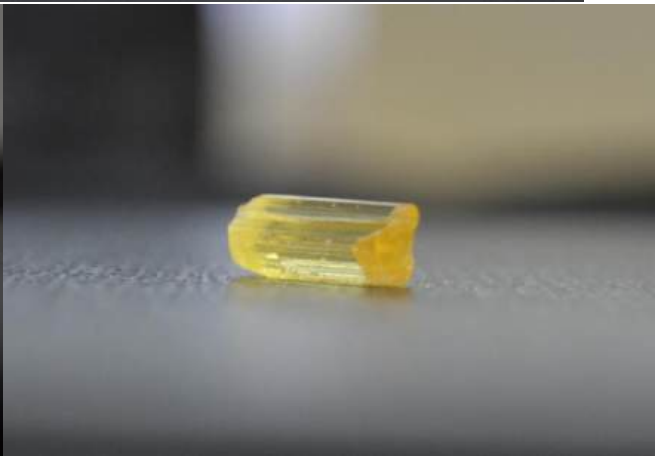
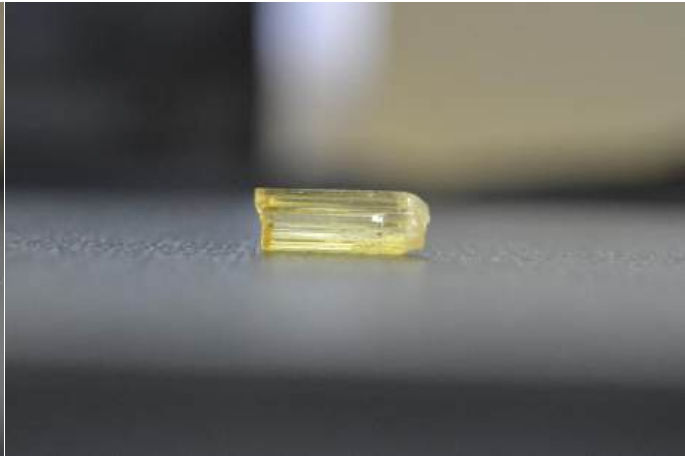


OL9





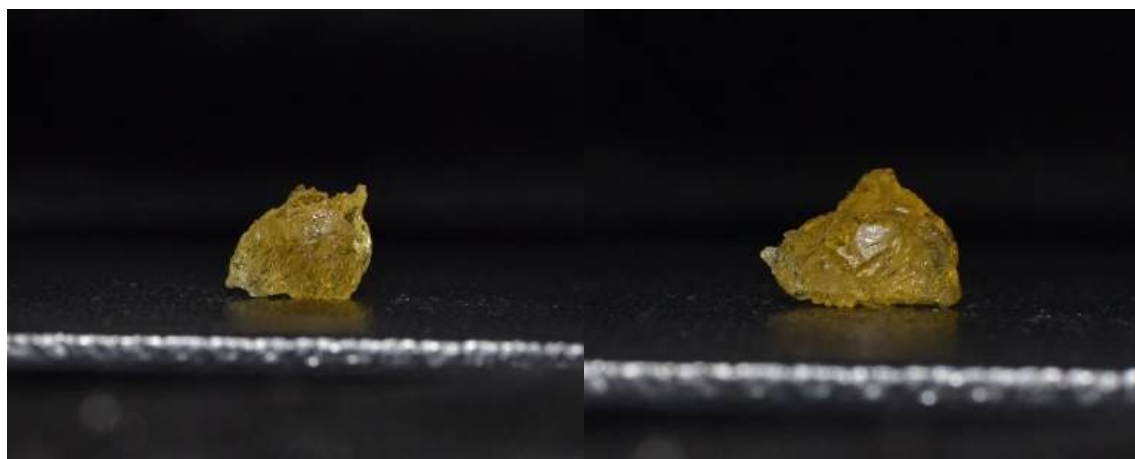
OL10

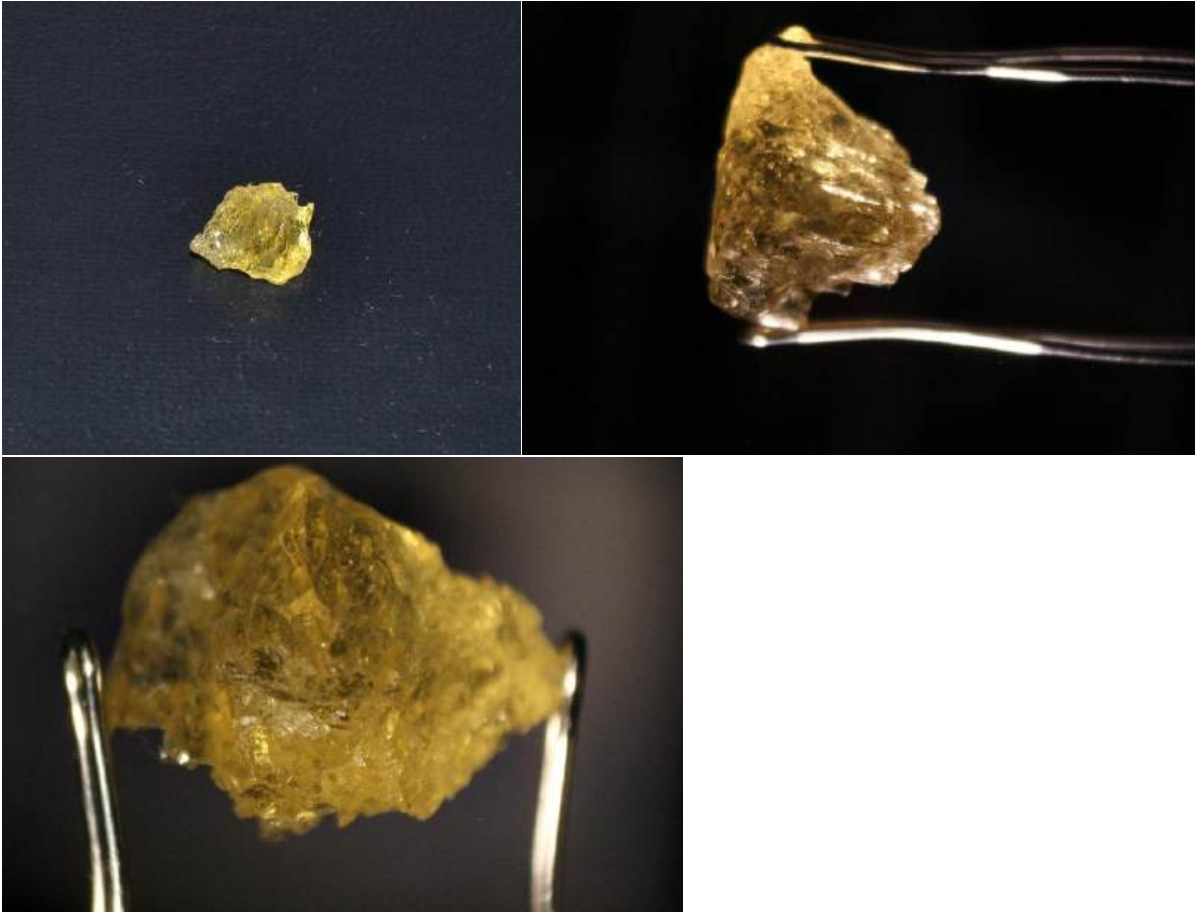


1454



Gi1251





Gi1256



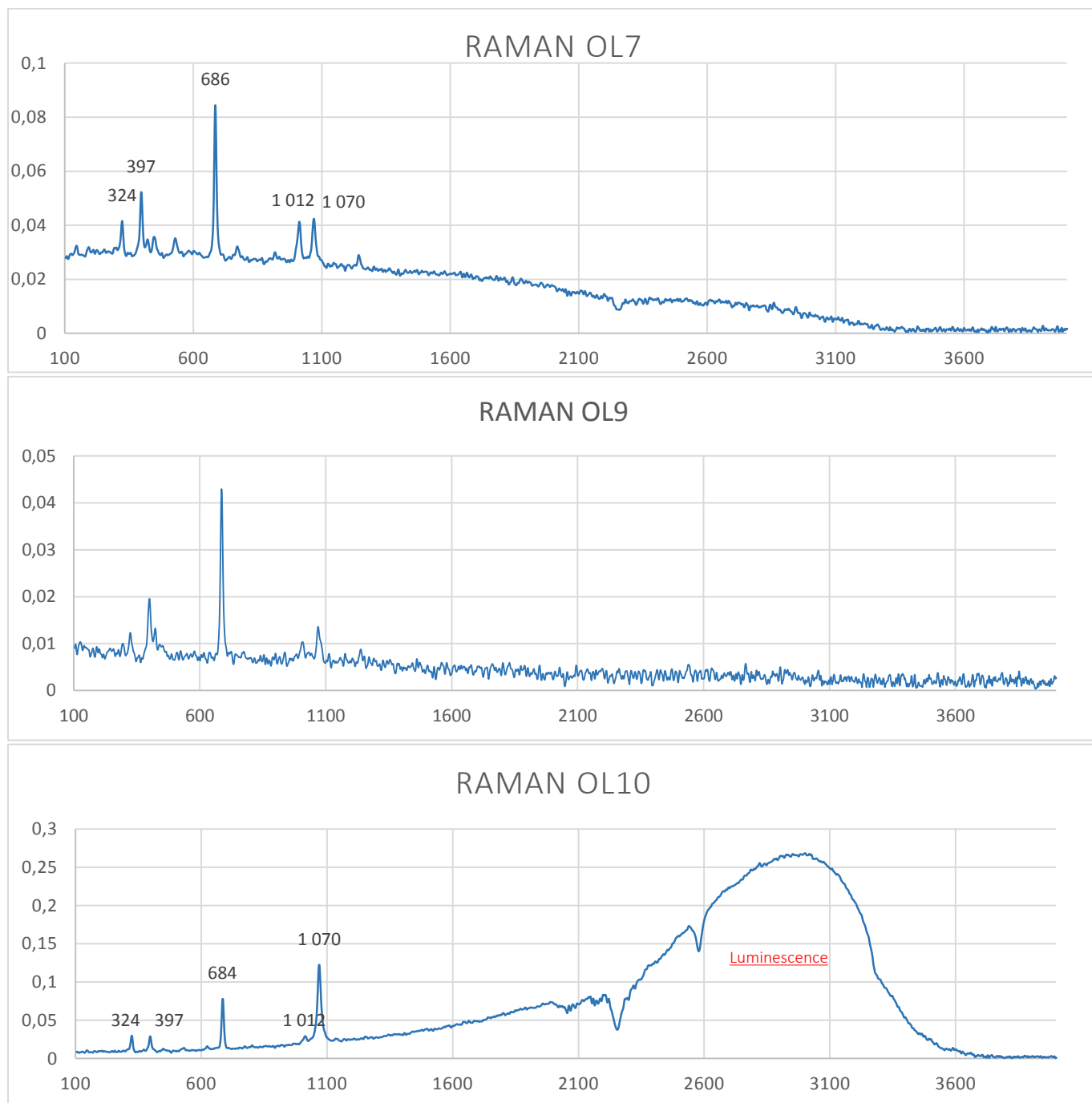


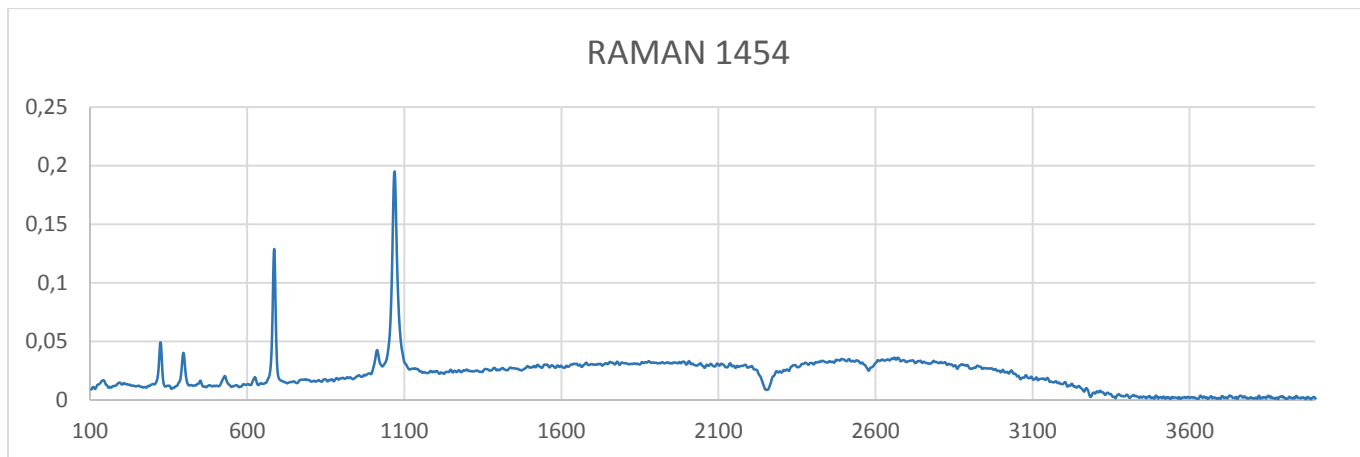
Voici quelques photos supplémentaires prises lors de la litho-préparation :



SPECTRES

Raman



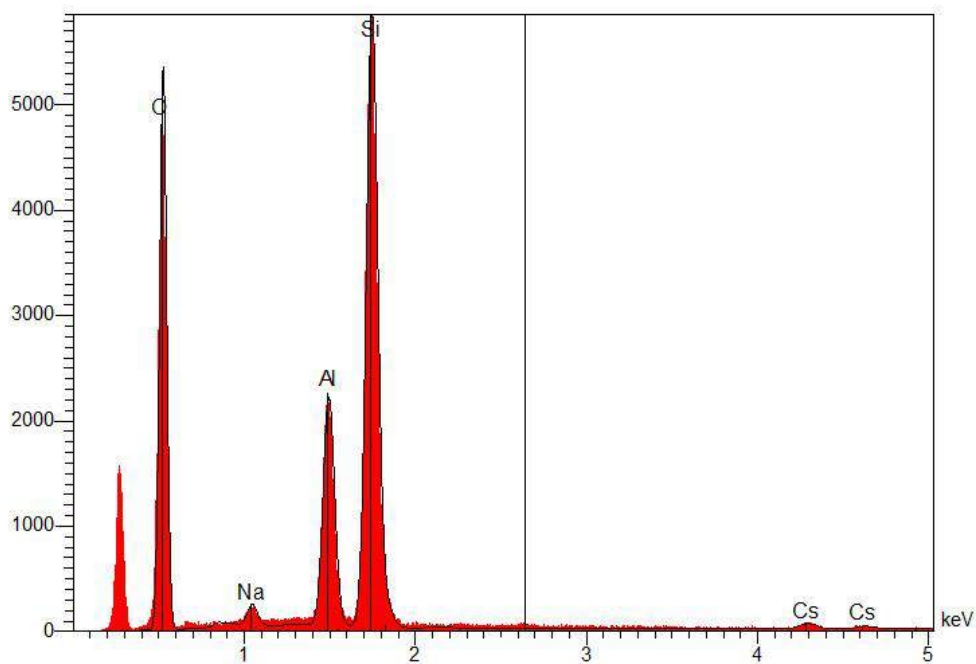


MEB

Rapport IDFix

Compagnie:	IMN
Utilisateur:	IMN
dernière sauvegarde:	24/11/2016 09:47

ol1



Conditions d'analyse

Tension d'accélération):	15.0
Courant du faisceau (pA):	500.0
Grandissement:	750
Temps de comptage (s):	30
Temps prévu (s)	30
Nb canaux	4096
Ev / Canal	5
Offset (keV)	0
Largeur (keV)	20

Géométrie

Tilt (deg):	0.0
Angle Take Off (deg):	35.0
Angle Azimuth (deg):	0.0

Analyse

Méthode de correction :	PAP
Type d'Analyse:	Std
Nombre d'oxygene:	0
CHI-2	7.38

Standards

Elt	Nom du Standard	Eléments dans le Standard	W%	A%
O	Al ₂ O ₃	O ,Al	0.47,0.53	3.00,2.00
Na	NaCl	Na,Cl	0.39,0.61	1.00,1.00
Al	Al ₂ O ₃	O ,Al	0.47,0.53	3.00,2.00
Si	Wollastonite	O ,Si,Ca	0.42,0.24,0.34	0.60,0.20,0.20
Cs	CsBr	Br,Cs	0.38,0.62	0.50,0.50

Résultats quantitatifs

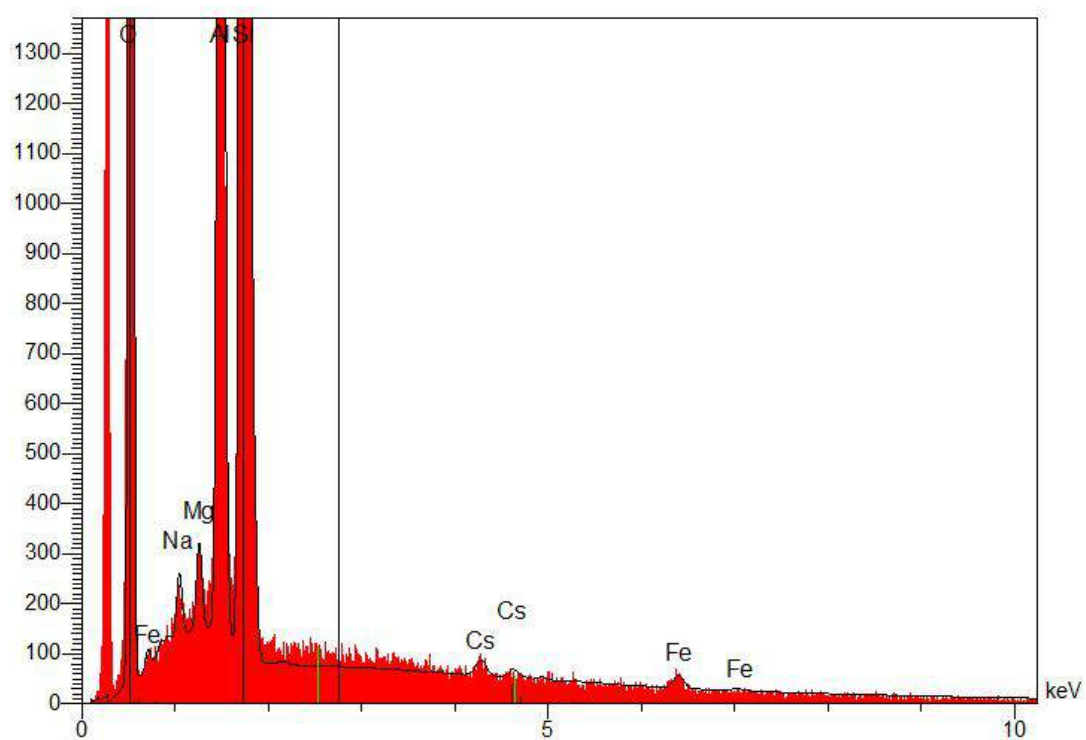
Elt	Ligne	Int	Erreur	K	Kr	P%	A%	ZAF	Formule	Ox%	Pk/Bg	Class	LConf	HConf	Cat#
O	Ka	1820.6	22.8156	0.7805	0.1757	42.04	63.84	0.4503		0.00	179.21	A	41.68	42.40	0.00
Na	Ka	99.6	22.8156	0.0213	0.0060	1.20	1.26	0.5027		0.00	5.57	A	1.15	1.24	0.00
Al	Ka	1167.8	10.7323	0.1644	0.0685	9.24	8.32	0.7445		0.00	34.72	A	9.14	9.34	0.00
Si	Ka	3200.8	10.7323	1.1405	0.2242	30.16	26.09	0.7549		0.00	111.32	A	29.97	30.36	0.00
Cs	La	47.1	1.1840	0.0318	0.0185	2.69	0.49	0.6898		0.00	4.11	A	2.55	2.83	0.00
				2.1385	0.4929	85.33	100.00			0.00					0.00

IDFix is a [SAMx](#) product

Rapport IDFix

Compagnie:	IMN
Utilisateur:	IMN
dernière sauvegarde:	28/09/2017 15:56

OL3



Conditions d'analyse

Tension d'accélération):	15.0
Courant du faisceau (pA):	500.0
Grandissement:	80

Temps de comptage (s):	60
Temps prévu (s)	30
Nb canaux	4096
Ev / Canal	5
Offset (keV)	0
Largeur (keV)	20

Géométrie

Tilt (deg):	0.0
Angle Take Off (deg):	35.0
Angle Azimuth (deg):	0.0

Analyse

Méthode de correction :	PAP
Type d'Analyse:	Std
Nombre d'oxygene:	0
CHI-2	5.30

Standards

Elt	Nom du Standard	Eléments dans le Standard	W%	A%
O	Al ₂ O ₃	O ,Al	0.47,0.53	3.00,2.00
Na	NaCl	Na,Cl	0.39,0.61	1.00,1.00

Mg	MgO	O ,Mg	0.40,0.60	1.00,1.00
Al	Al2O3	O ,Al	0.47,0.53	3.00,2.00
Si	Wollastonite	O ,Si,Ca	0.42,0.24,0.34	0.60,0.20,0.20
Fe	FeS2K	S ,Fe	0.54,0.47	0.67,0.33
Cs	CsBr	Br,Cs	0.38,0.62	0.50,0.50

Résultats quantitatifs

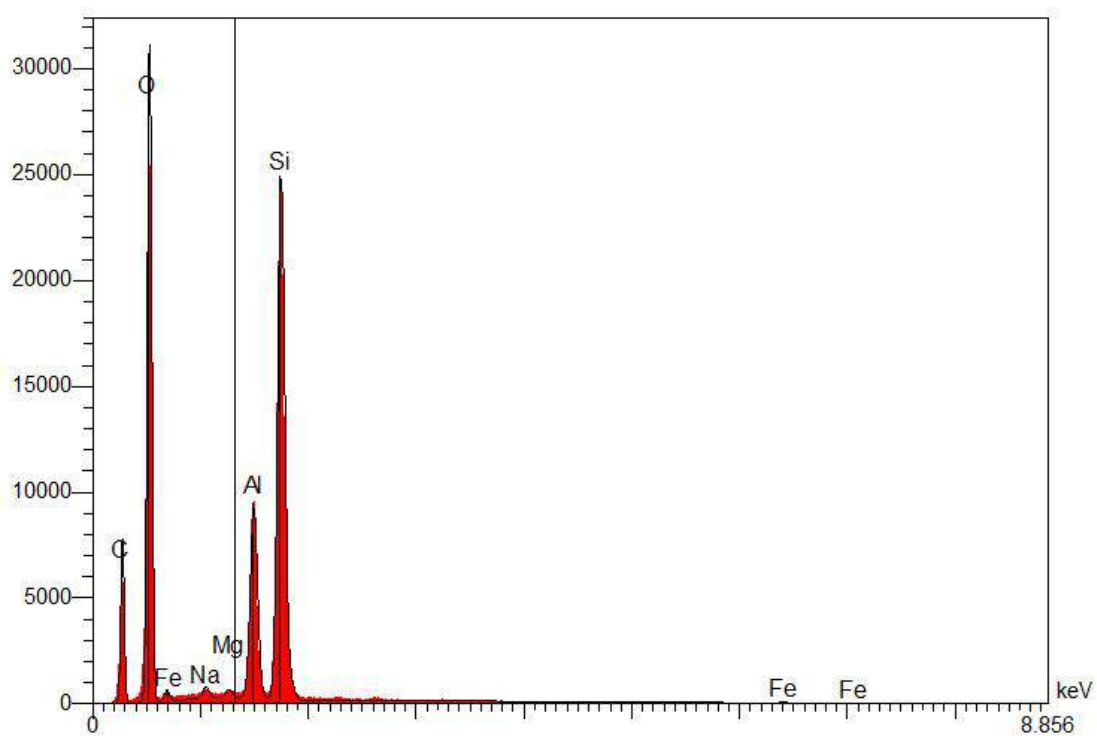
Elt	Ligne	Int	Erreur	K	Kr	P%	A%	ZAF	Formule	Ox%	Pk/Bg	Class	LConf	HConf	Cat#
O	Ka	1343.4	15.6653	0.5759	0.1297	34.76	59.64	0.4153		0.00	124.66	A	34.52	35.01	0.00
Na	Ka	29.5	15.6653	0.0063	0.0018	0.34	0.40	0.5249		0.00	2.91	B	0.32	0.35	0.00
Mg	Ka	42.5	15.6653	0.0055	0.0025	0.37	0.41	0.6832		0.00	3.14	B	0.35	0.38	0.00
Al	Ka	1123.9	15.6653	0.1583	0.0659	8.62	8.77	0.7695		0.00	30.30	A	8.56	8.69	0.00
Si	Ka	3289.1	15.6653	1.1719	0.2304	31.02	30.32	0.7672		0.00	100.06	A	30.88	31.16	0.00
Fe	Ka	11.7	0.3907	0.0109	0.0046	0.57	0.28	0.8117		0.00	2.82	B	0.52	0.61	0.00
Cs	La	14.6	0.8052	0.0098	0.0057	0.83	0.17	0.6866		0.00	2.55	B	0.78	0.89	0.00
				1.9386	0.4405	76.51	100.00			0.00					0.00

IDFix is a [SAMx](#) product

Rapport IDFix

Compagnie:	IMN
Utilisateur:	IMN
dernière sauvegarde:	24/11/2016 11:27

ol1454



Conditions d'analyse

Tension d'accélération):	15.0
Courant du faisceau (pA):	500.0
Grandissement:	750

Temps de comptage (s):	120
Temps prévu (s)	30
Nb canaux	4096
Ev / Canal	5
Offset (keV)	0
Largeur (keV)	20

Géométrie

Tilt (deg):	0.0
Angle Take Off (deg):	35.0
Angle Azimuth (deg):	0.0

Analyse

Méthode de correction :	PAP
Type d'Analyse:	Std
Nombre d'oxygene:	0
CHI-2	42.26

Standards

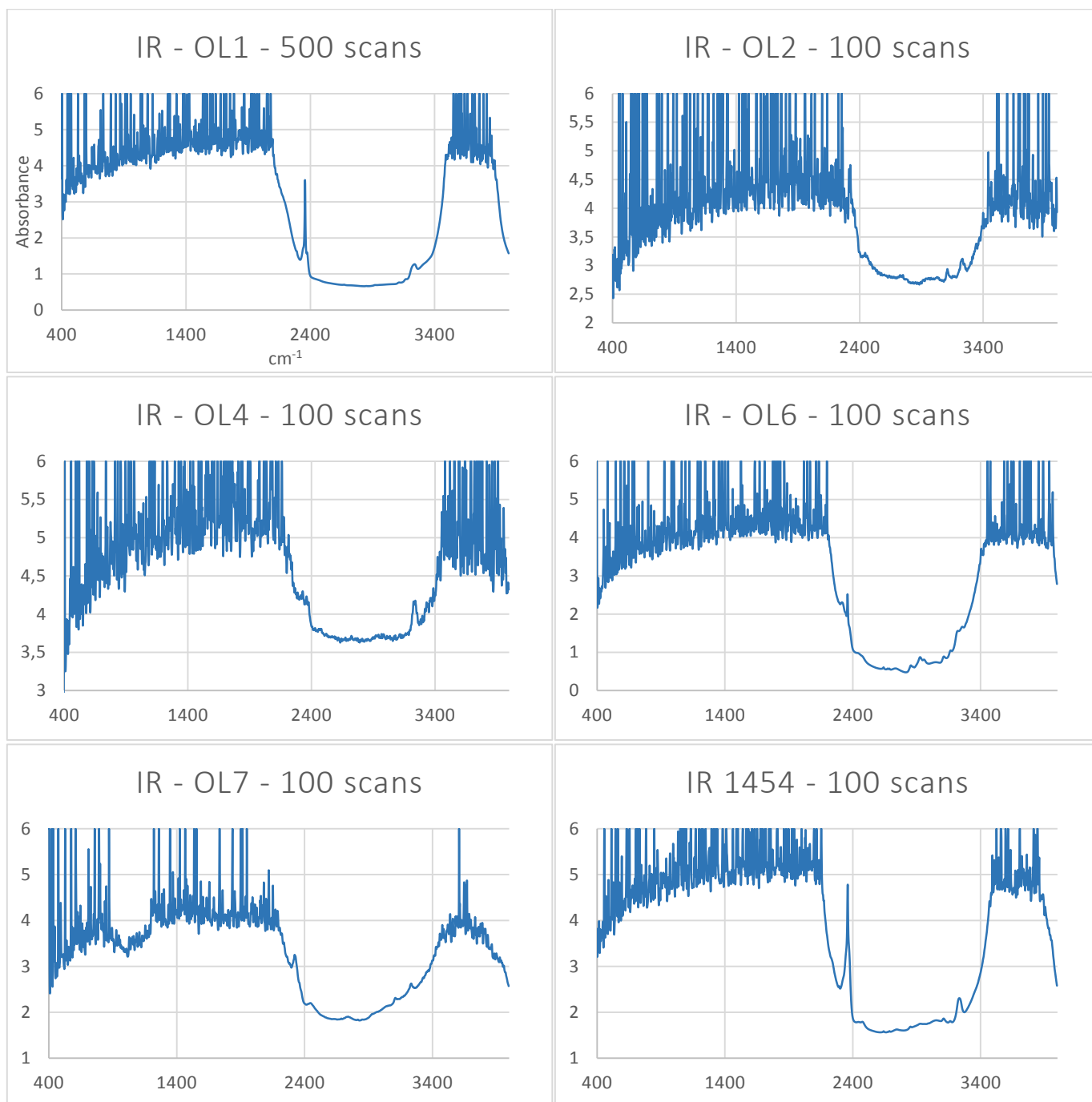
Elt	Nom du Standard	Éléments dans le Standard	W%	A%
O	Al ₂ O ₃	O ,Al	0.47,0.53	3.00,2.00
Na	NaCl	Na,Cl	0.39,0.61	1.00,1.00

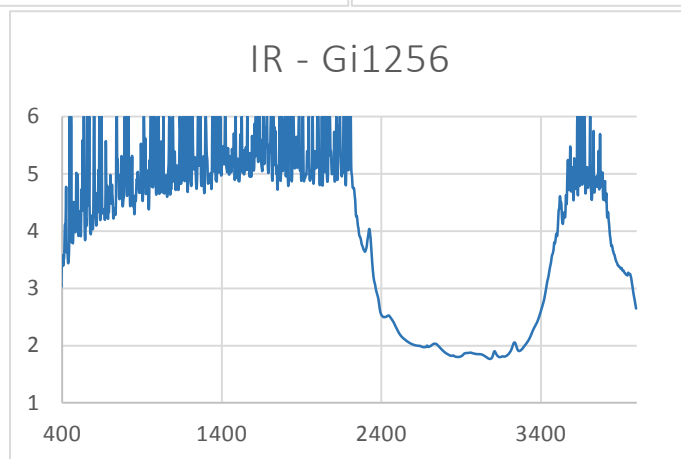
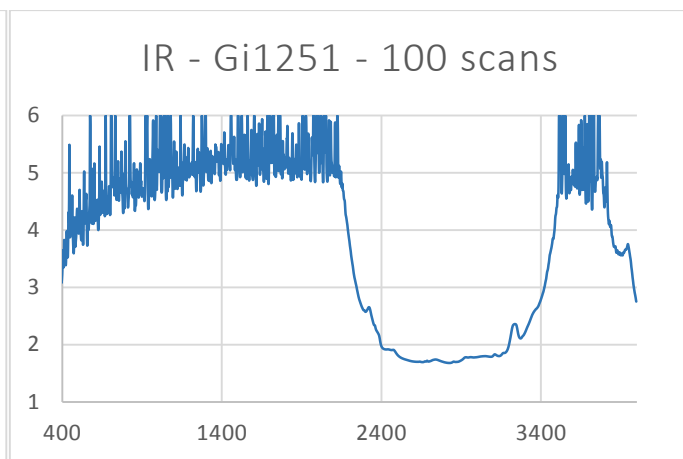
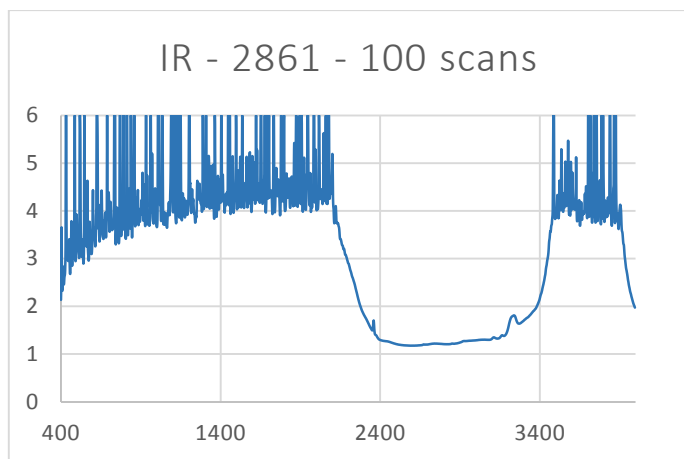
Mg	MgO	O ,Mg	0.40,0.60	1.00,1.00
Al	Al2O3	O ,Al	0.47,0.53	3.00,2.00
Si	Wollastonite	O ,Si,Ca	0.42,0.24,0.34	0.60,0.20,0.20
Fe	FeS2K	S ,Fe	0.54,0.47	0.67,0.33

Résultats quantitatifs

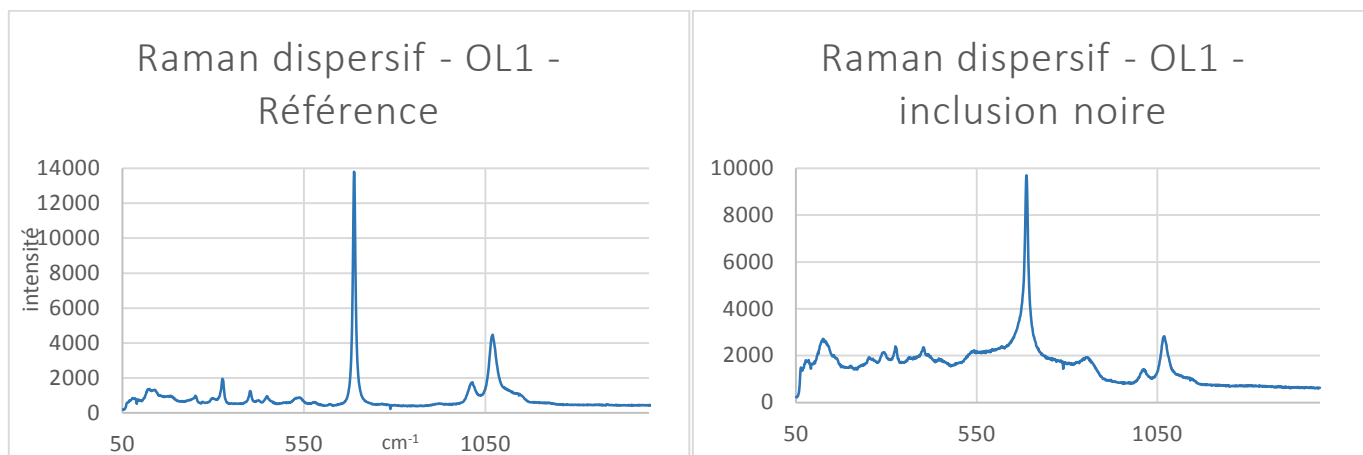
Elt	Ligne	Int	Erreur	K	Kr	P%	A%	ZAF	Formule	Ox%	Pk/Bg	Class	LConf	HConf	Cat#
O	Ka	2655.3	185.5848	1.1383	0.2563	55.12	69.26	0.4732		0.00	204.48	A	54.92	55.31	0.00
Na	Ka	63.3	36.8828	0.0135	0.0038	0.78	0.68	0.4895		0.00	3.95	B	0.76	0.80	0.00
Mg	Ka	51.1	36.8828	0.0067	0.0030	0.47	0.38	0.6467		0.00	3.24	B	0.45	0.48	0.00
Al	Ka	1242.1	36.8828	0.1749	0.0728	9.88	7.36	0.7377		0.00	30.52	A	9.83	9.93	0.00
Si	Ka	3342.5	36.8828	1.1909	0.2341	31.07	22.24	0.7525		0.00	96.94	A	30.98	31.17	0.00
Fe	Ka	4.0	0.3896	0.0037	0.0016	0.20	0.07	0.8016		0.00	2.36	B	0.18	0.21	0.00
				2.5281	0.5716	97.51	100.00			0.00					0.00

IDFix is a [SAMx](#) product

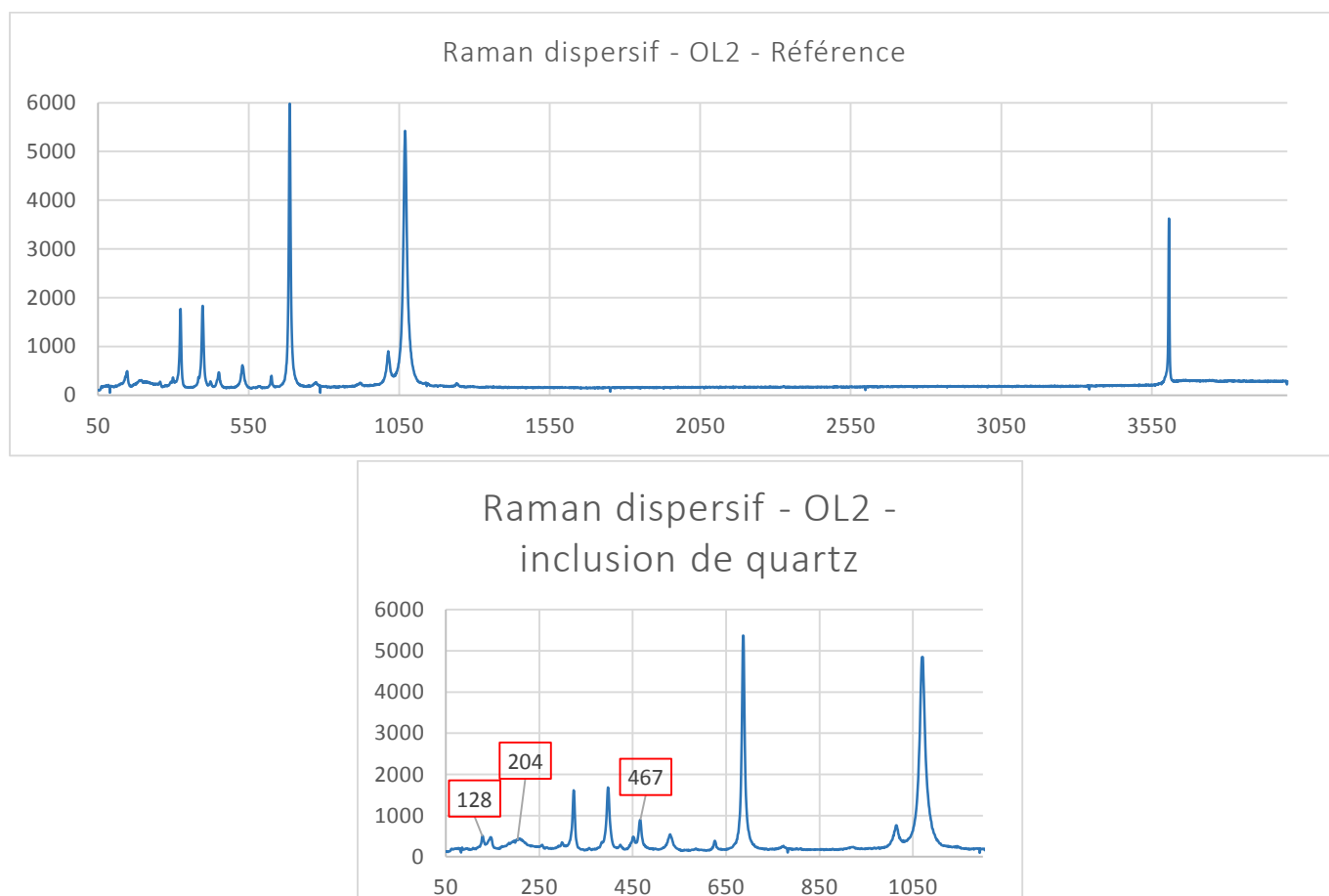




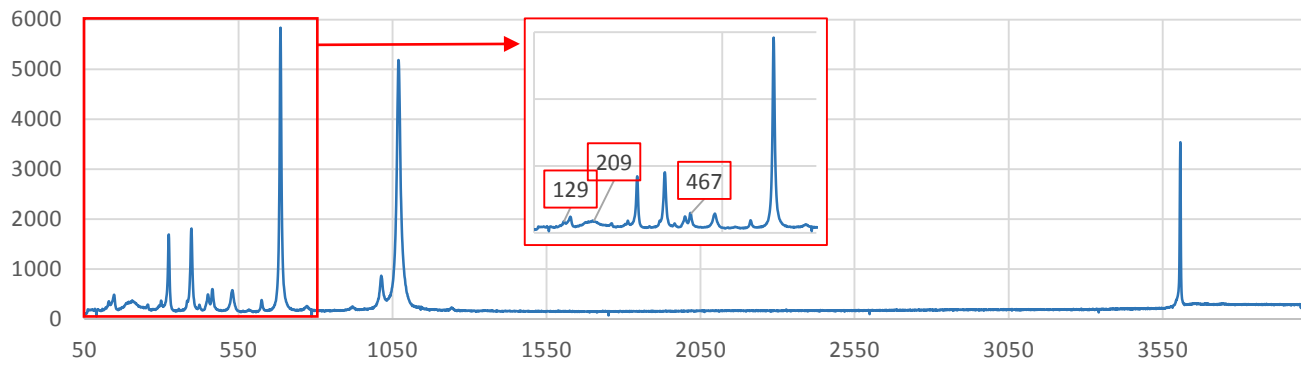
OL1



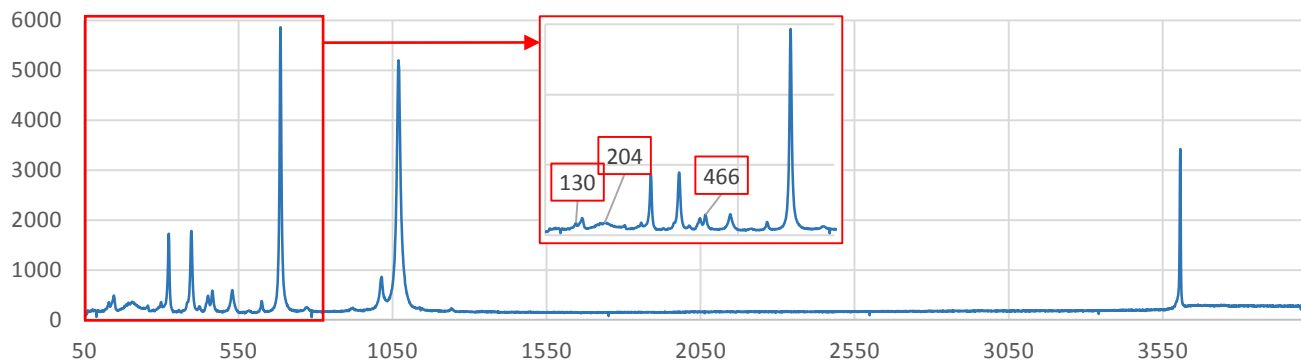
OL2



Raman dispersif - OL2 - cavité dans un tube de croissance (B)

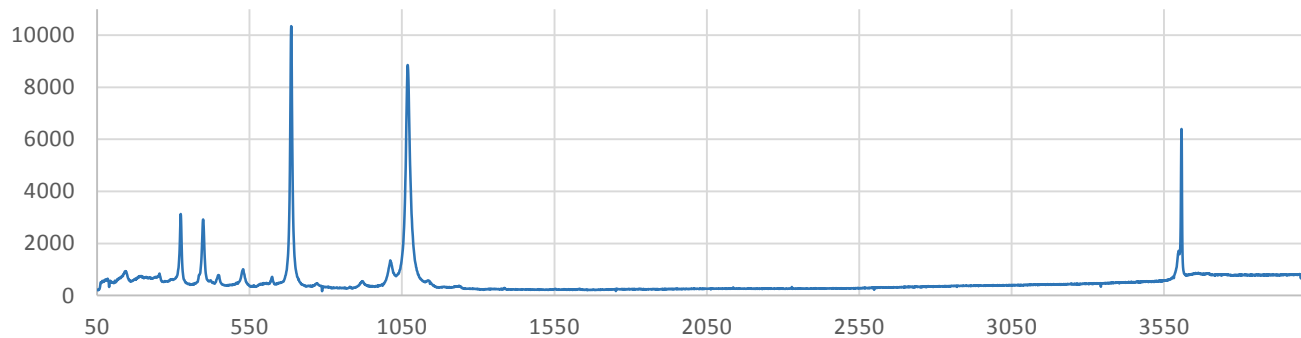


Raman dispersif - OL2 - cavité dans un tube (c)

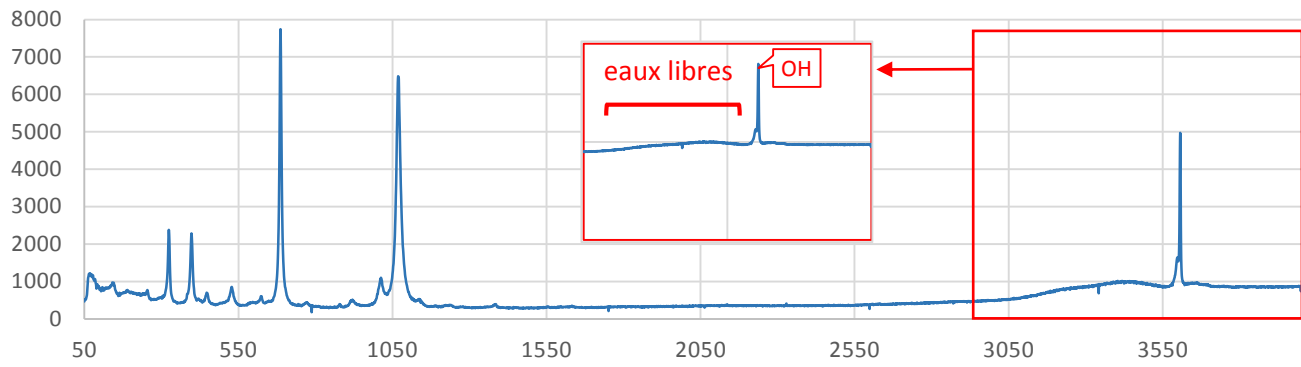


OL3

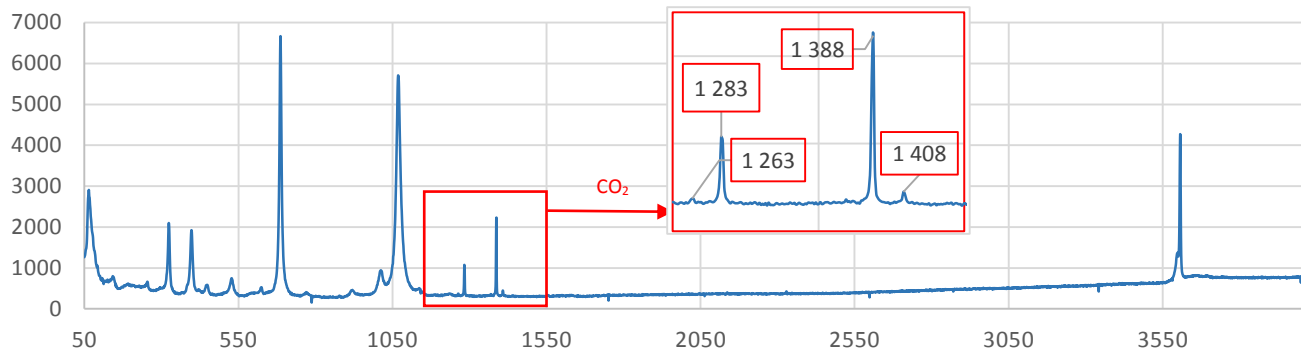
Raman dispersif - OL3 - Référence



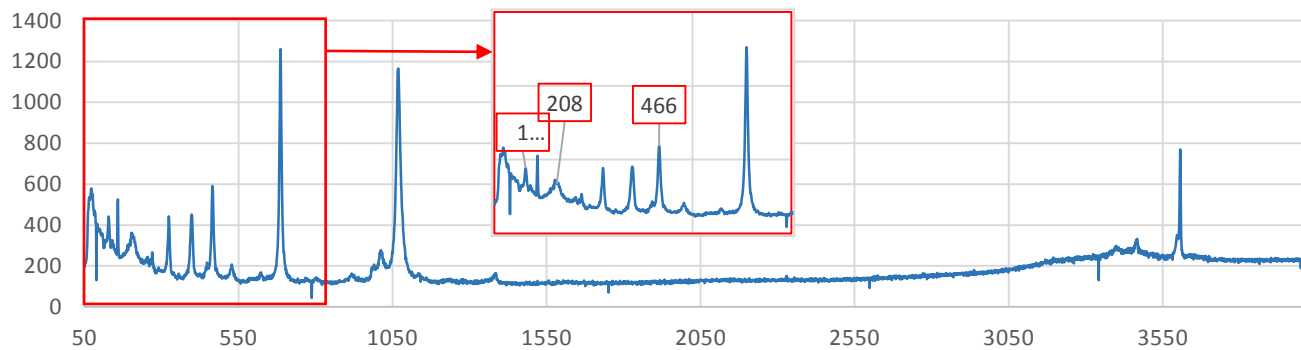
Raman dispersif - OL3 - inclusion biphases : cavité



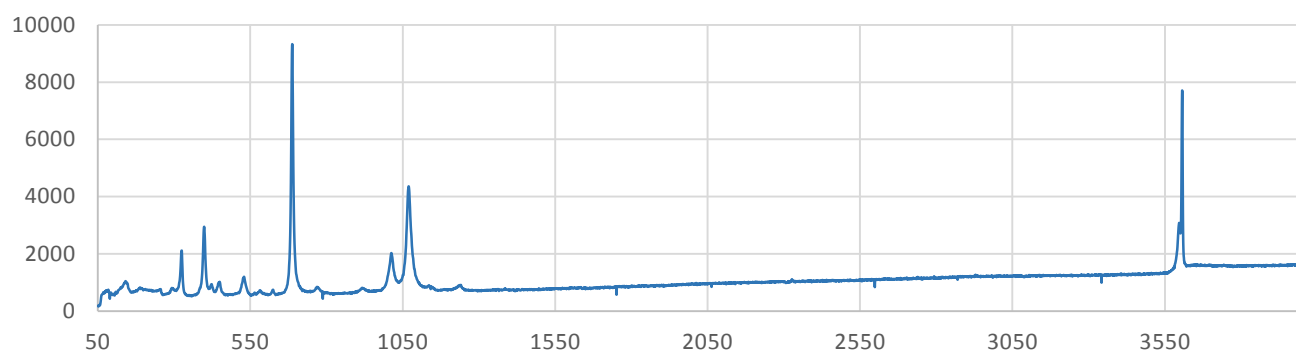
Raman dispersif - OL3 - inclusion biphases : bulle



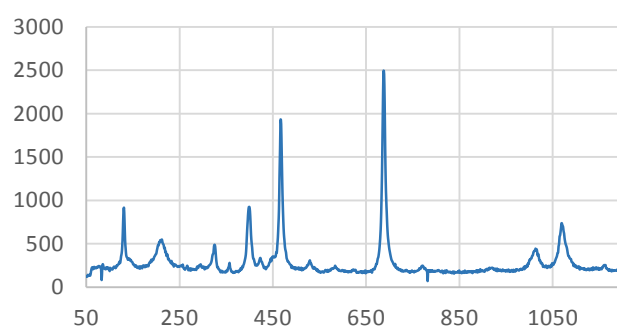
Raman dispersif - OL3 - inclusion triphases : solide



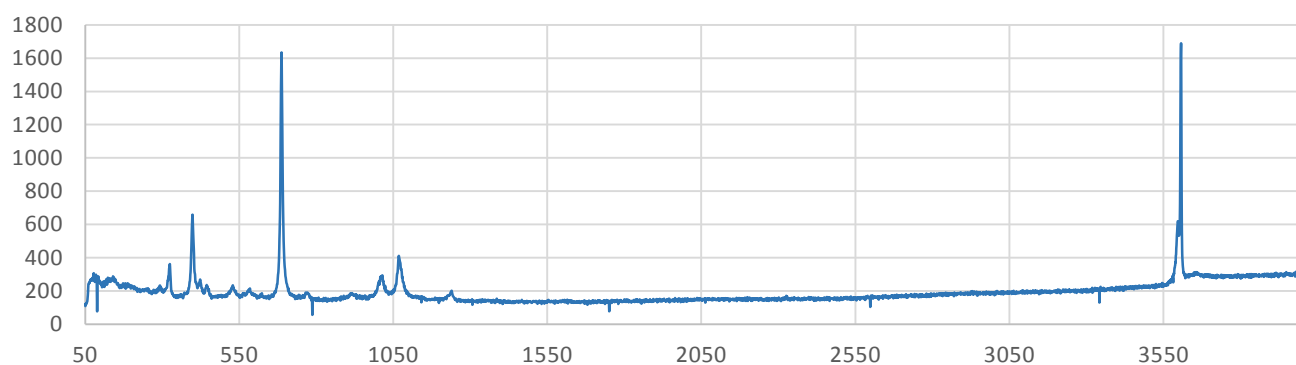
Raman dispersif - OL6 - Référence



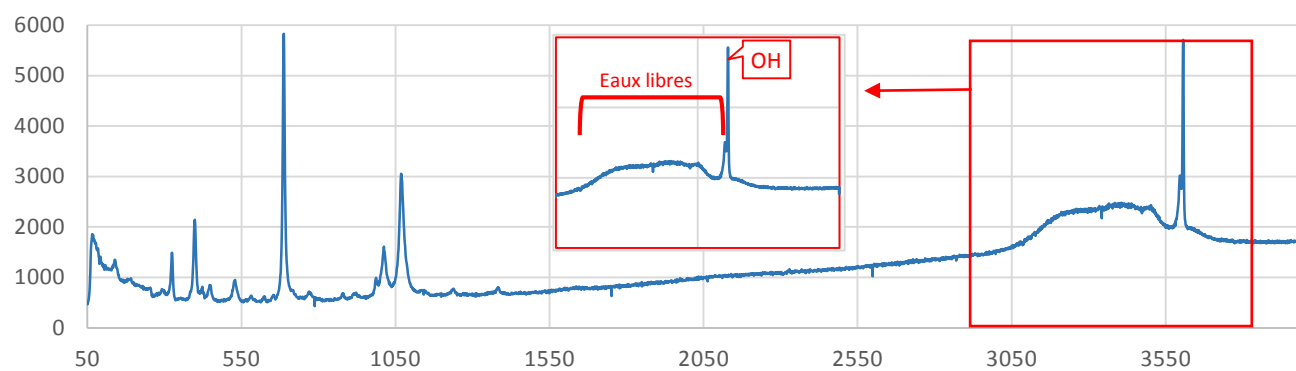
Raman dispersif - OL6 - inclusion à deux matières : partie incolore



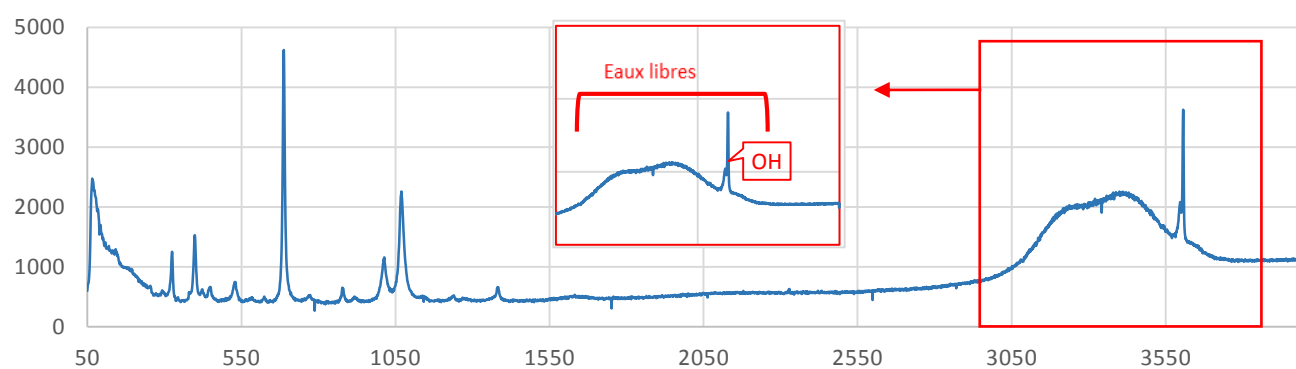
Raman dispersif - OL6 - inclusion à deux matières : partie noire



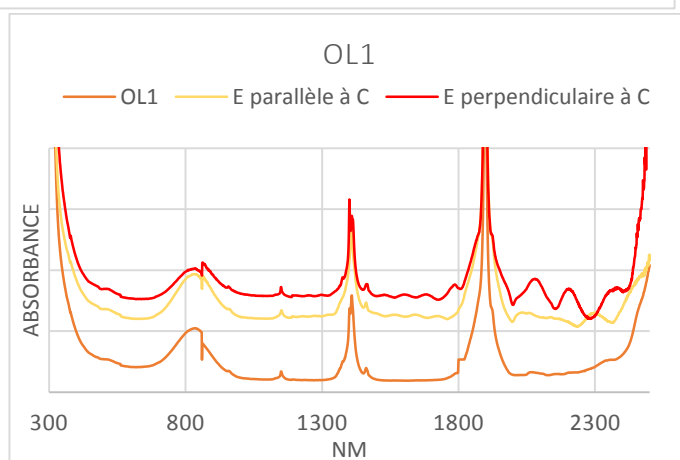
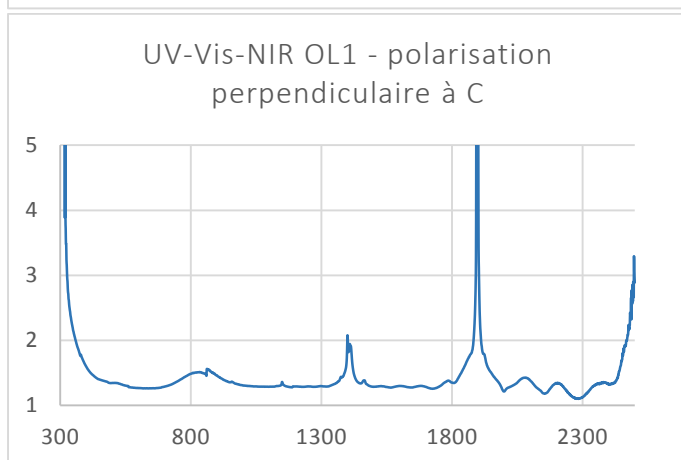
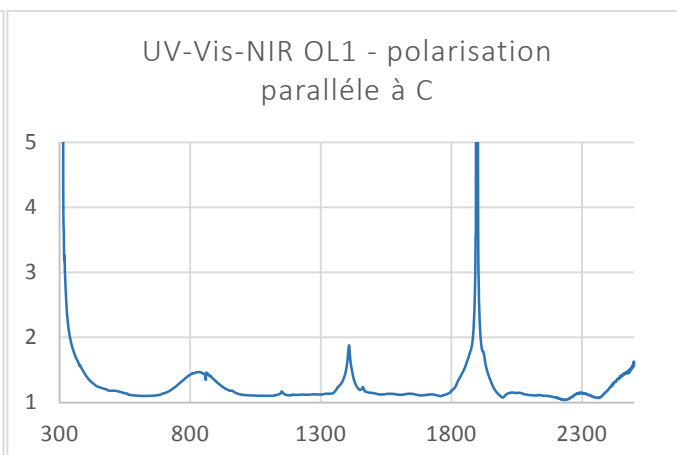
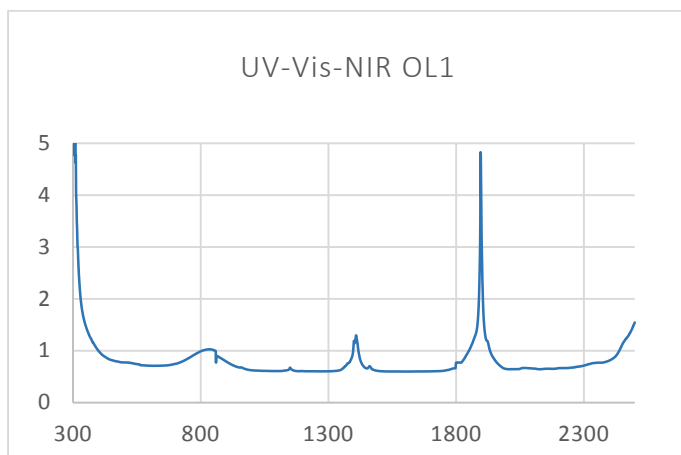
Raman dispersif - OL6 - inclusion biphases : cavité partie 1



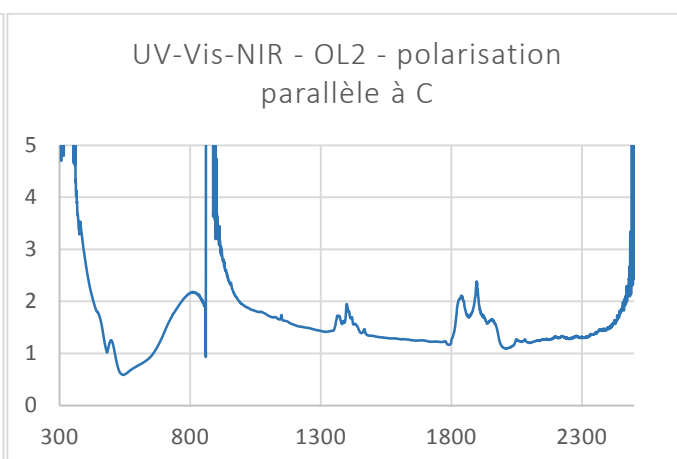
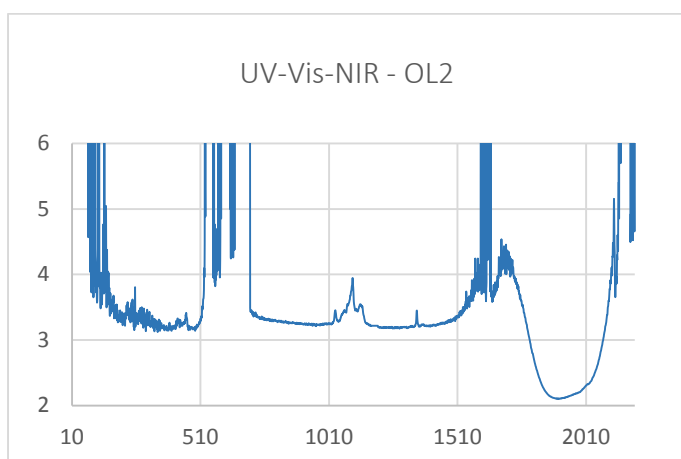
Raman dispersif - OL6 - inclusion biphases : cavité partie 2

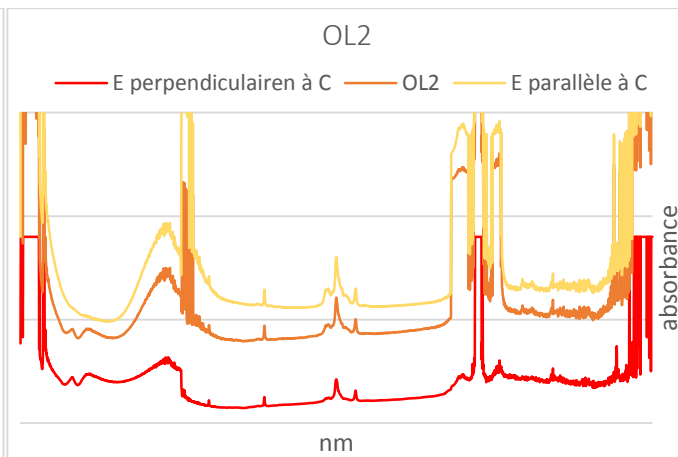
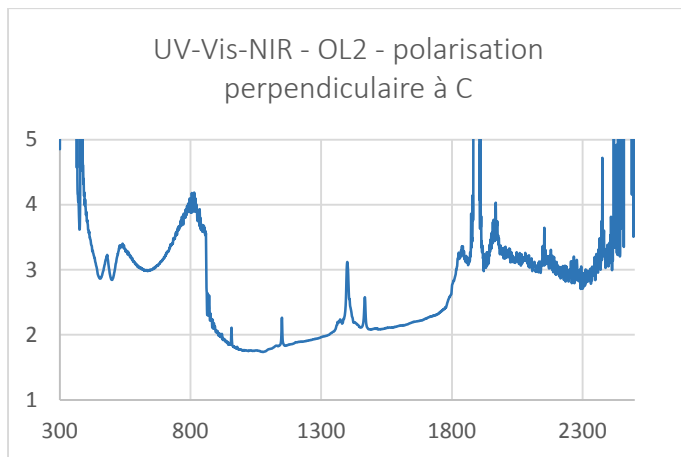


OL1

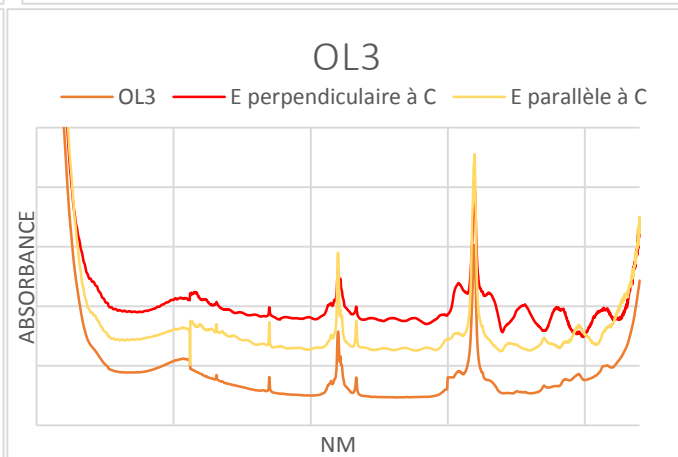
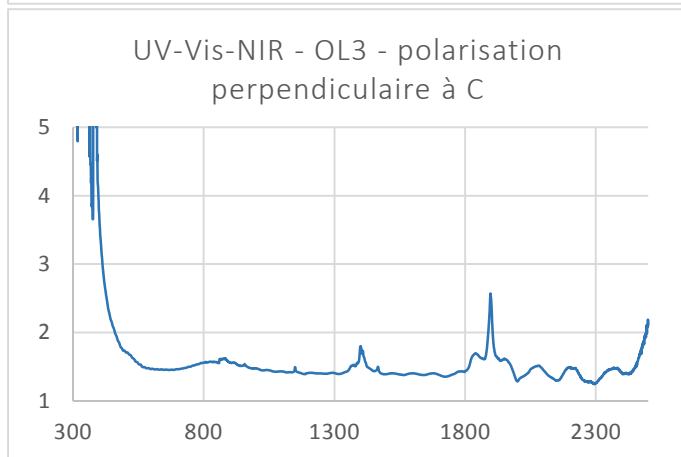
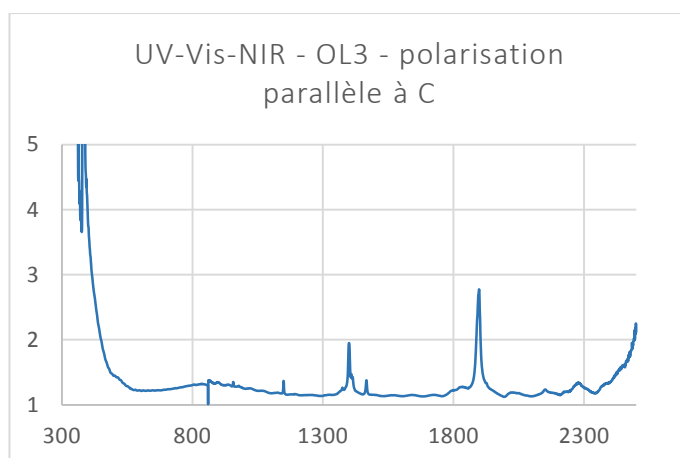
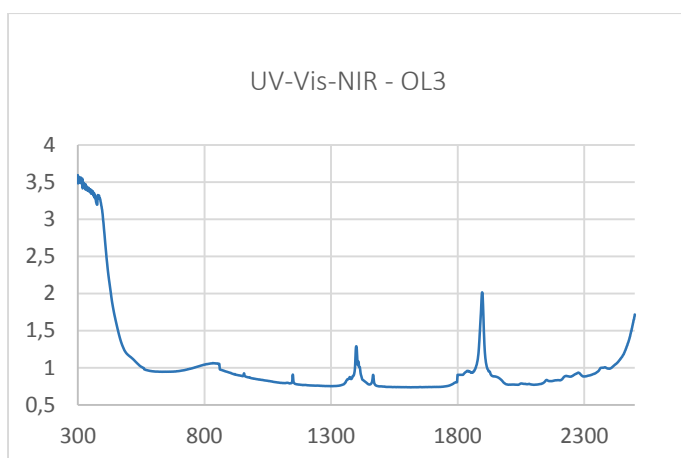


OL2

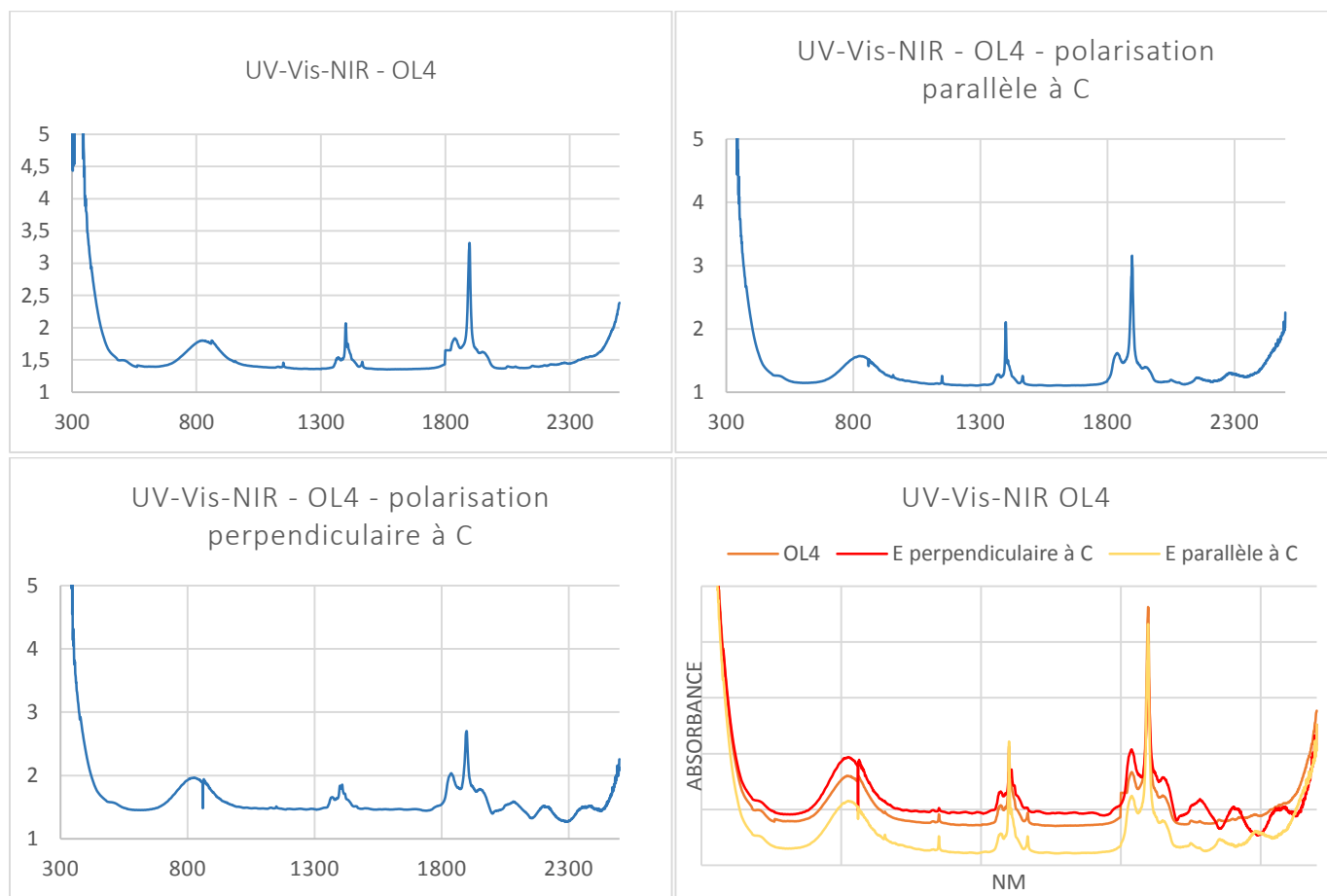




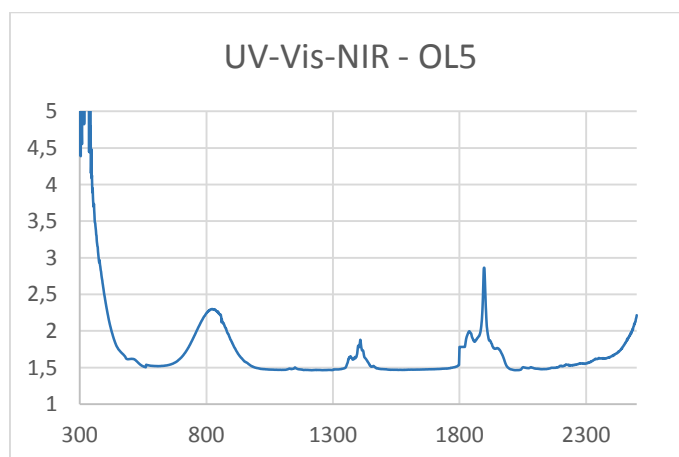
OL3



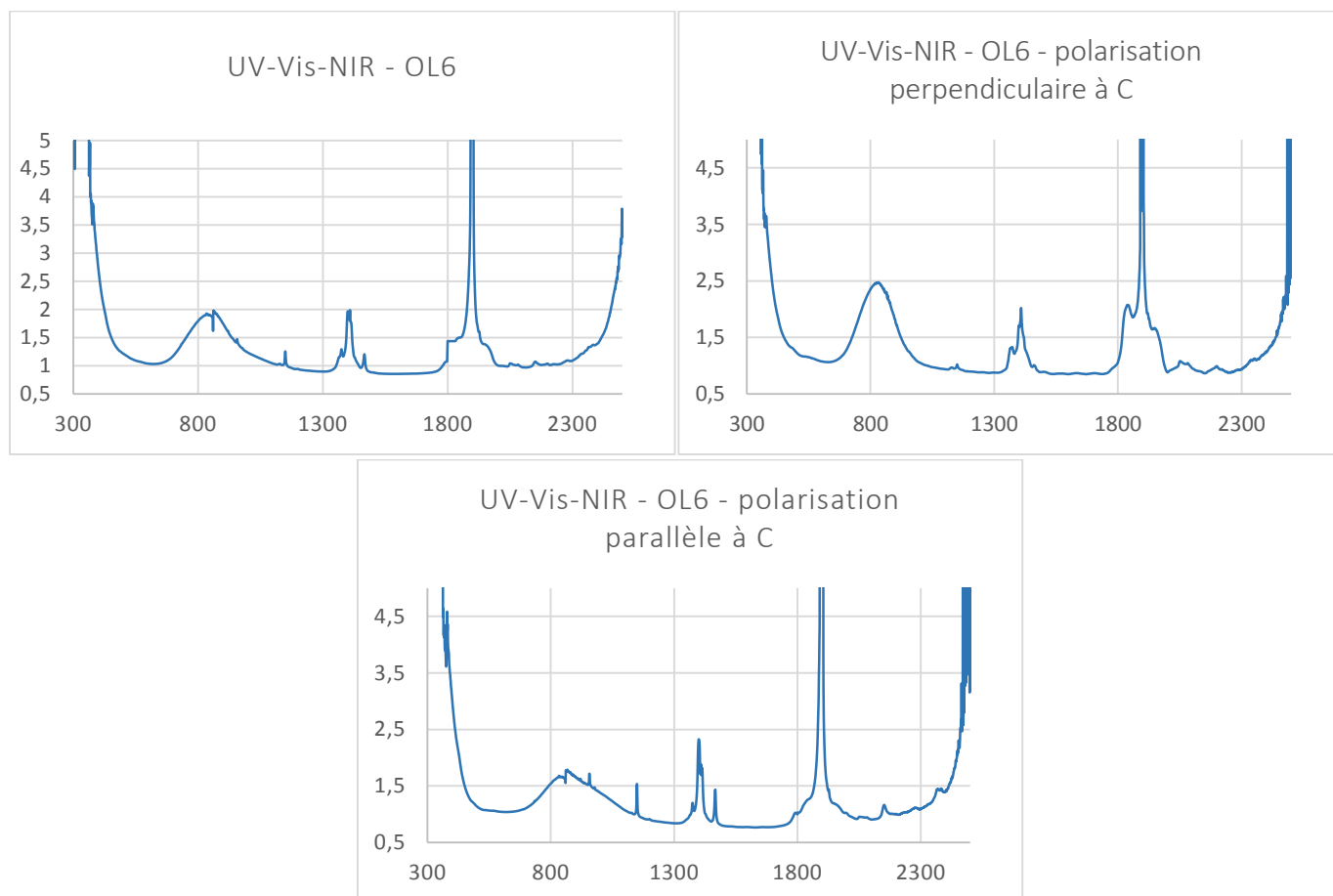
OL4



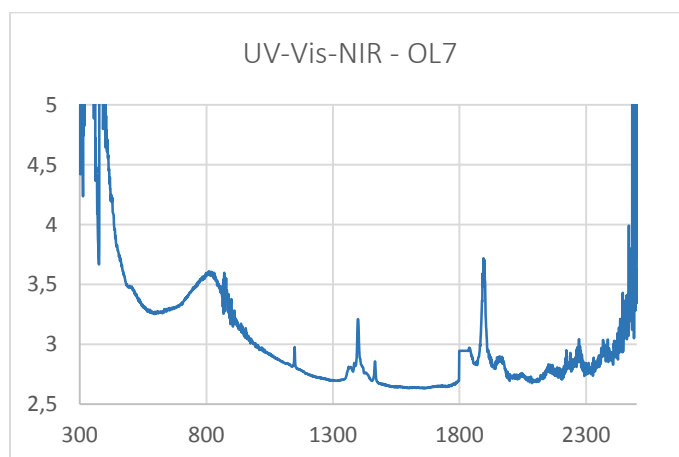
OL5



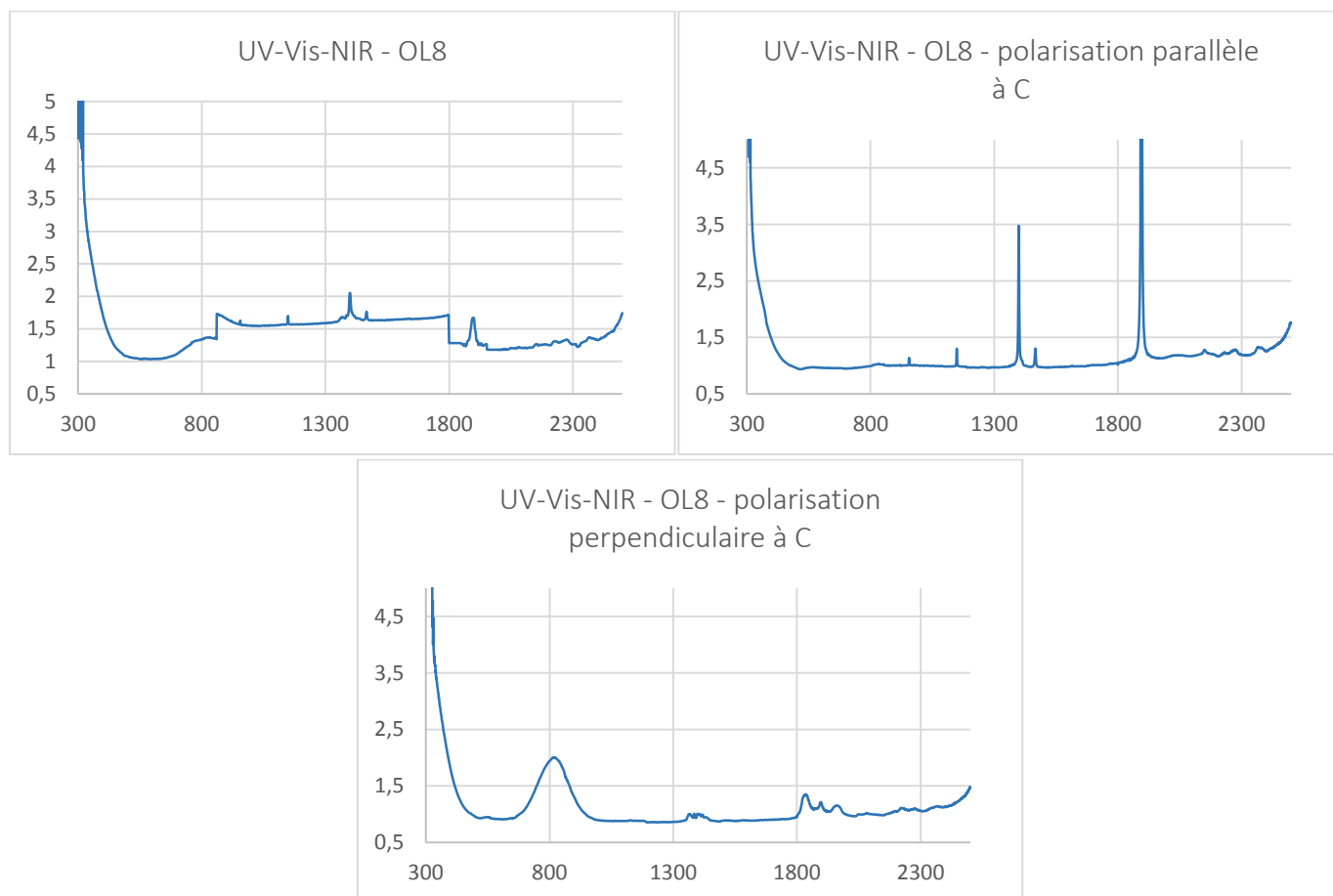
OL6



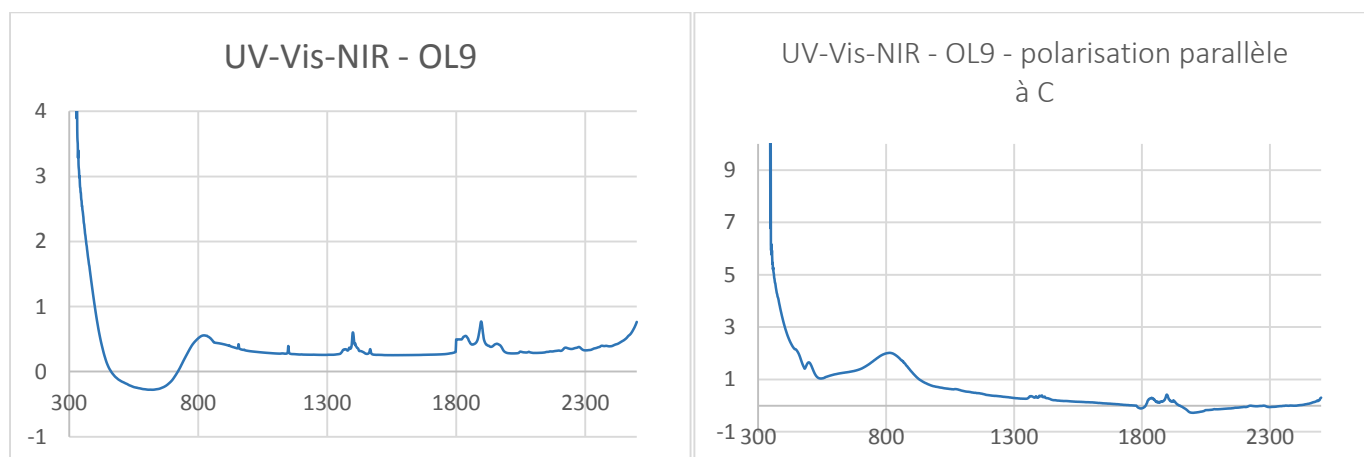
OL7

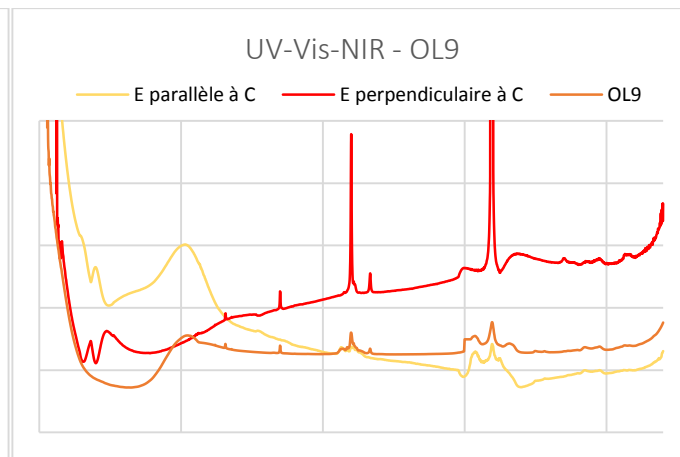
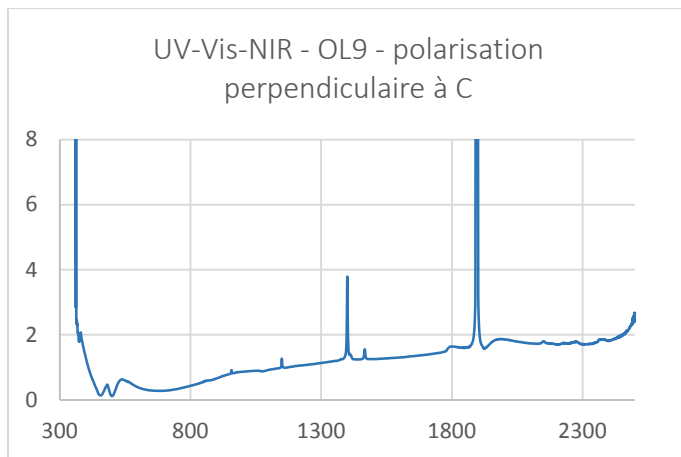


OL8

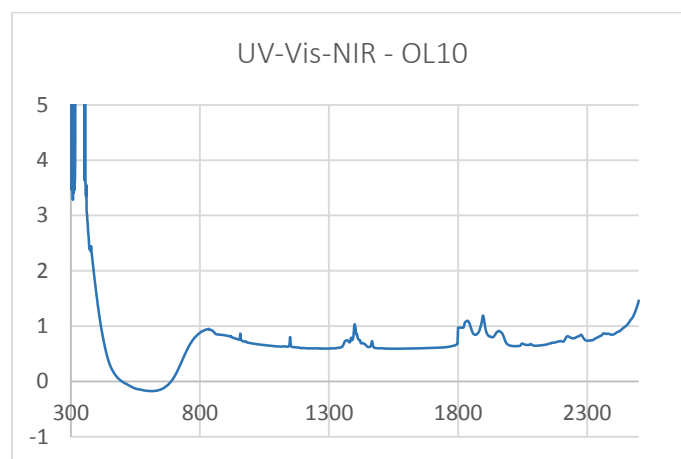


OL9

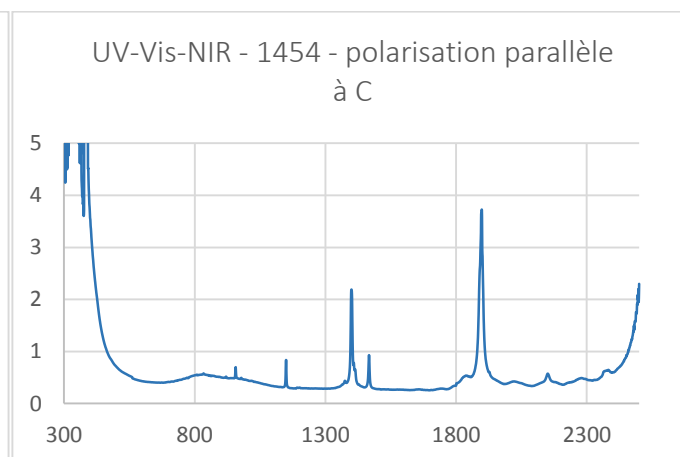
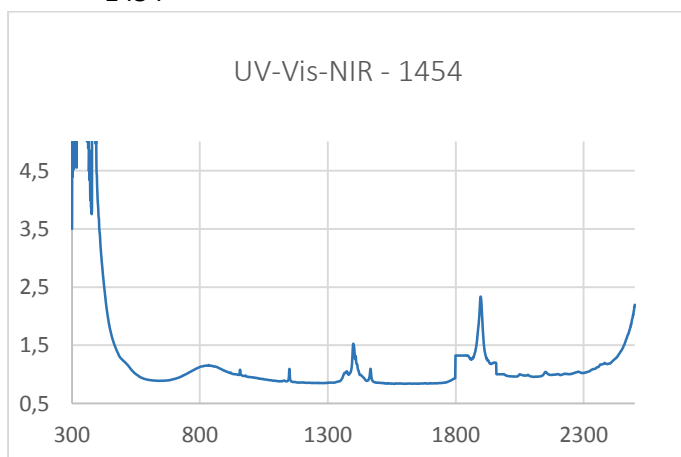


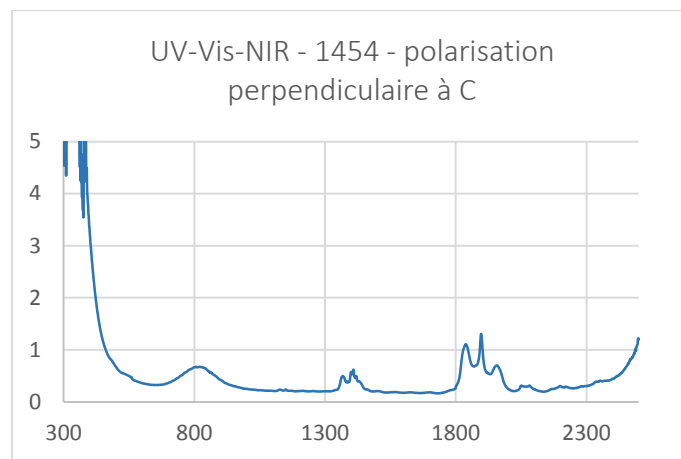


OL10

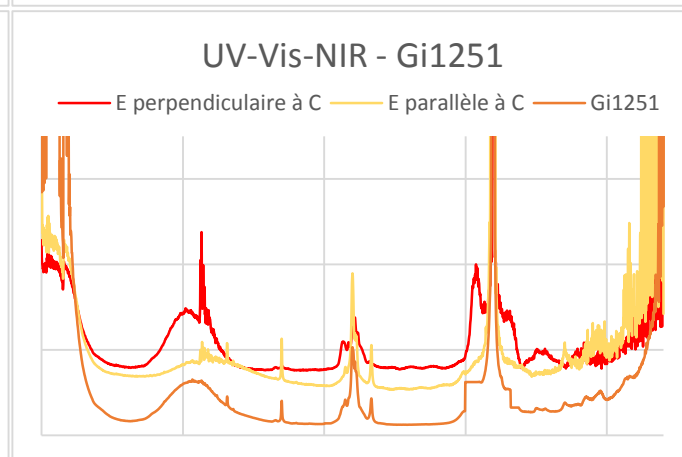
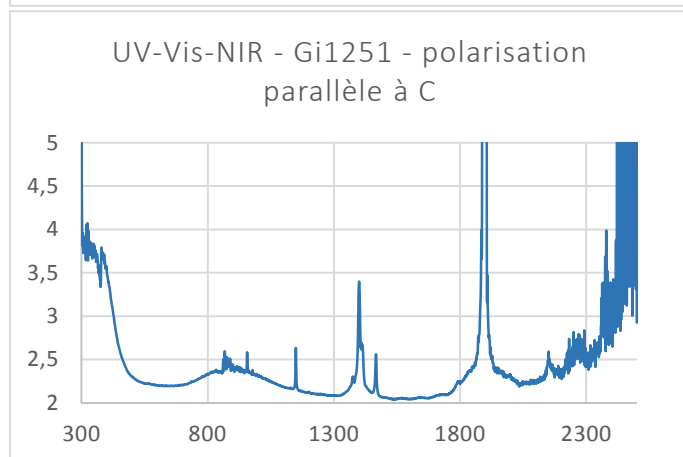
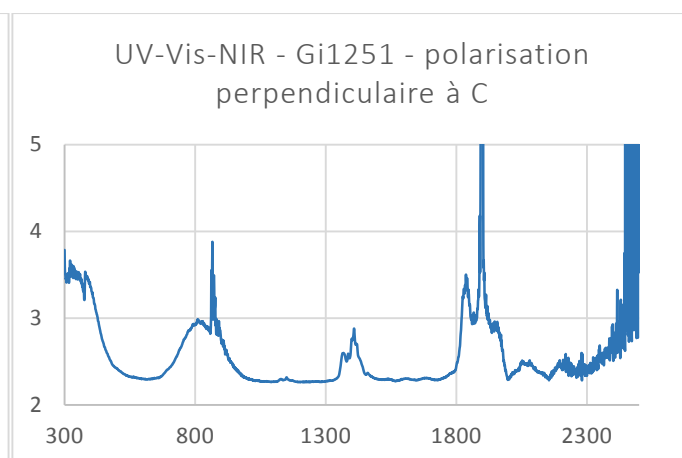
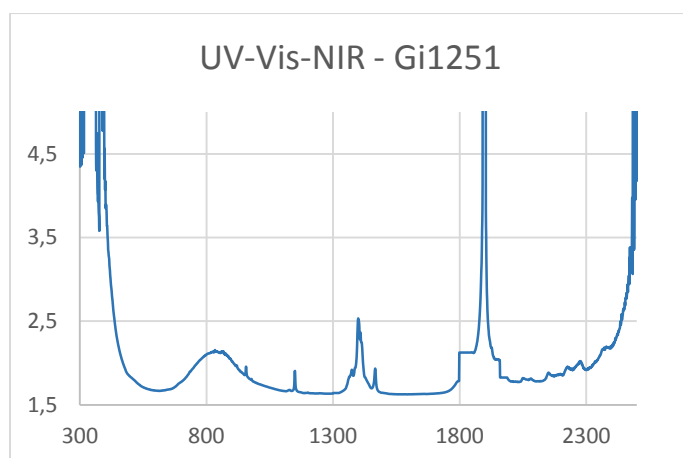


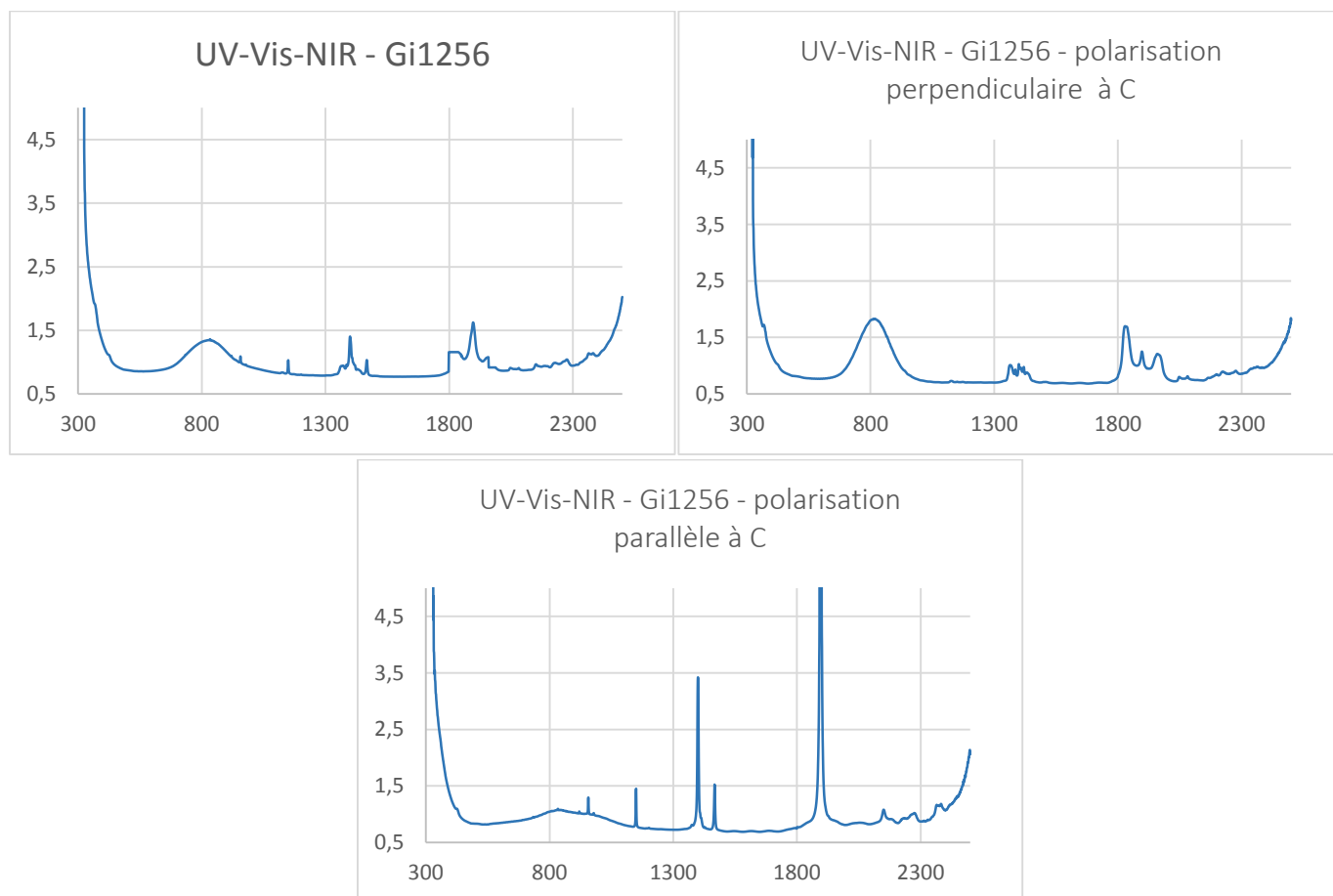
1454



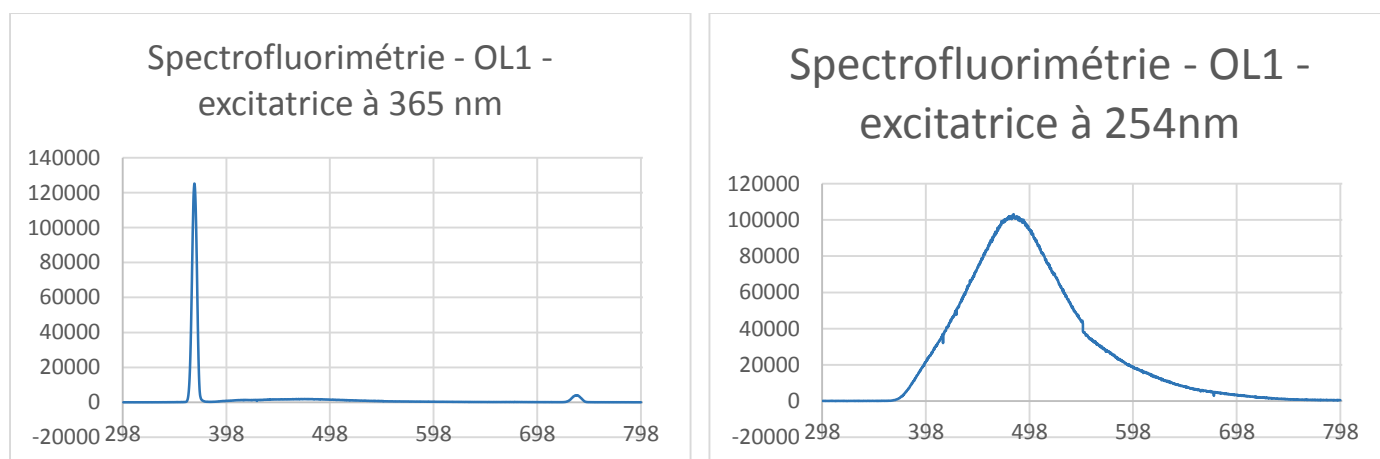


Gi1251





Spectrofluorimétrie





GIA Gem Database | Edward J. Gübelin Collection

GIA Collection Number: 33052



© GIA. Photo by Robert Graham

Species - Variety:

Beryl

Locality (as stated in Dr. Gübelin's records):

Brazil, Minas Gerais State, Araçuaí

Description

Shape: Emerald

Weight: 7.62 ct

Dimensions: 14.81 x 9.95 x 6.21 mm

Diaphaneity: Transparent

Color: Medium, moderately strong, greenish yellow

Gemological Properties

Optical Character: Uniaxial negative

Refractive Index: 1.579 / 1.585

Birefringence: 0.006

Specific Gravity: 2.80

Pleochroism: Yellow / Blue-green

Luster: Vitreous

Phenomena: None

Fluorescence:

LWUV: None

SWUV: None

Phosphorescence:

LWUV: None

SWUV: None

Absorption Spectrum:

Broad absorption below 420 nm



Photo Courtesy: GIA. © GIA. Location

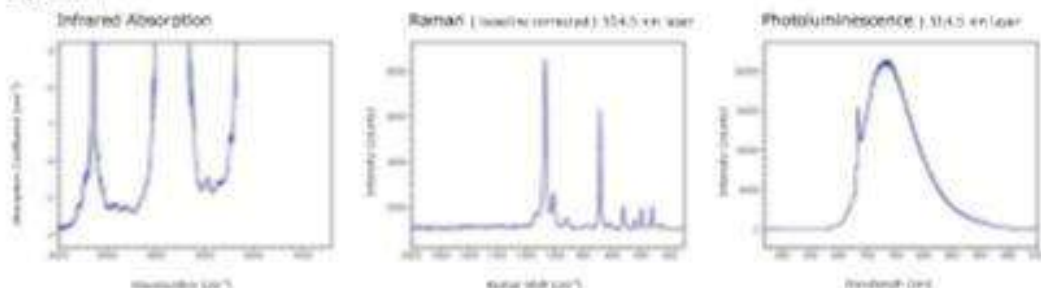
Photomicrograph

No significant internal features noted.



© GIA. Photo by Robert Smith.

Spectrum



Transmission infrared absorption spectra were collected in the mid-IR range (400–6000 cm⁻¹) using a Thermo-Nicolet 6700 FTIR spectrometer (MTEC beam splitter, MTEC-D detector, 1 to 4 cm⁻¹ resolution, and 128 scans). A 6x beam condenser was used to focus light through the girdle region of the gemstone to obtain a maximum signal.

Raman spectra were collected over the range 100–2000 cm⁻¹ Raman shift using a Renishaw InVia Raman microscope (3 excitations scans, and excitation produced by 514.5 nm Ar-ion or 633 nm He-Ne lasers). Analysis was done using a focused beam on the table facet of the gemstone unless otherwise noted.

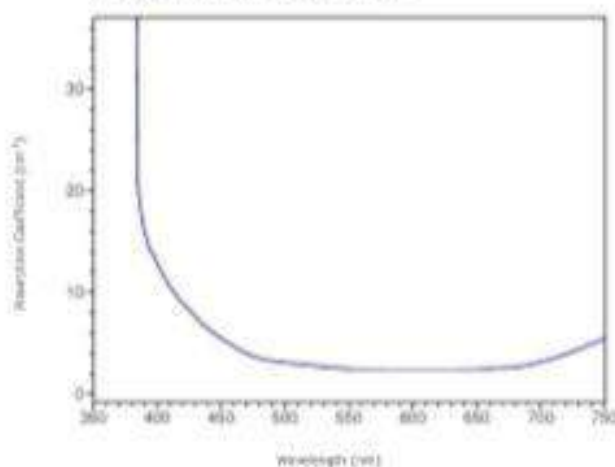
Photoluminescence spectra were collected in the 317–1000 nm range using a Renishaw InVia Raman microscope (single scan, and excitation produced by 514.5 nm Ar-ion laser). Analysis was done using a focused beam on the table facet of the gemstone unless otherwise noted, and the laser intensity was adjusted to avoid detector saturation caused by sample fluorescence.



Red line shows the approximate position of the optical axis.



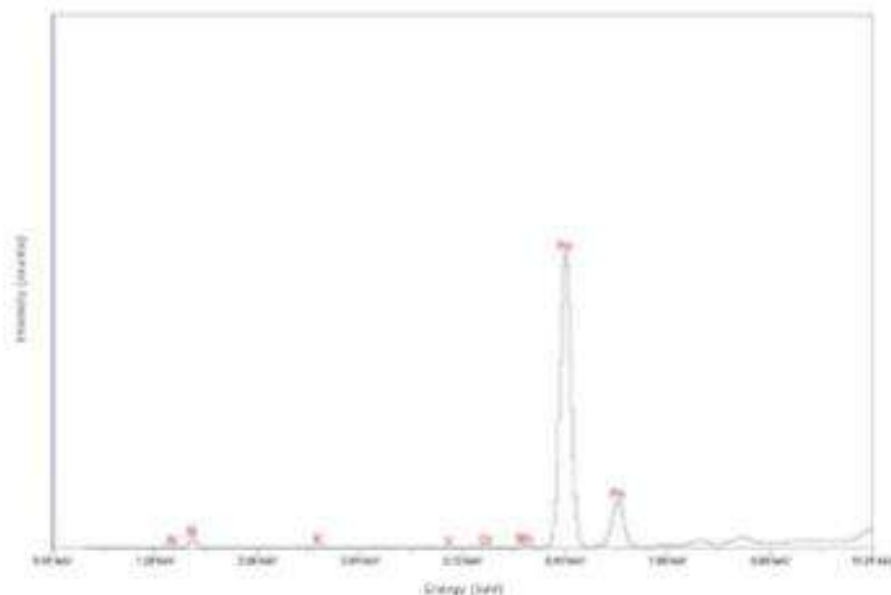
Visible Absorption | min path length 6.2 mm



Transmission absorption spectra in the UV to near-IR range (200–1000 nm) were collected using a Hitachi U4001 spectrometer (2.0 nm slit, 1.0 nm data interval, and 120 nm/min scan speed). Unless otherwise noted, an unpolarized light beam was focused on the culet area of the optically unorientated sample.



Chemistry | EDXRF



Qualitative energy-dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) data were collected using a Thermo ARL QuantX EDXRF analyzer (15 kV, 0.02–1.00 mA (auto-adjusted based on dwelltime), 100 seconds livetime, vacuum atmosphere, aluminum filter). These conditions were selected to optimize the detection of the transition metals (such as iron or chromium) that are responsible for the coloration of most gemstones. Only the peaks for chemical elements that were clearly identifiable are labeled by element symbols in the spectrum. Most other peaks are diffraction artifacts. Our EDXRF method can detect most elements with higher atomic numbers than sodium ($Z=11$) in the Periodic Table; depending on the element, the lower limit of detection is between 1 and 100 parts per million (0.0001 to 0.01%).

The Canadian Mineralogist
Vol. 51, pp. 15-25 (2013)
DOI : 10.3749/canmin.51.1.15

THE YELLOW COLOR CENTER AND TRAPPED ELECTRONS IN BERYL

Lars OLOV aNDERSSON¹

Brunnenweid 49, CH-5643 Sins, Switzerland

abstract

The yellow color of beryl has been related to charge-transfer between Fe^{3+} ions substituting for octahedral Al^{3+} ions in the crystal and the surrounding oxygen ions. This assumption is contradicted by results from Electron Paramagnetic Resonance (EPR) measurements. A strong EPR signal from octahedral Fe^{3+} ions can be found in beryl of all colors and in colorless beryl. An EPR signal unique to yellow beryl comes from Fe^{3+} ions at a tetrahedral site. I propose that the yellow color of beryl comes from charge-transfer of tetrahedral Fe^{3+} ions. A simple model involving electrons trapped in the crystal structure explains the creation and the decay of the yellow color. The absence of trapped electrons in dark red beryl can explain the high temperature stability of its color. There is no evidence that iron ions are located in the channels of the beryl structure, which has often been assumed.

Keywords: EPR, Fe^{3+} in beryl, yellow beryl, red beryl, trapped electron

¹ E-mail address: loandersson@bluewin.ch

The ideal formula of beryl is $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$, and its space group is $P6/mcc$. The beryl structure consists of six-membered silicate rings stacked upon each other so that their empty centers form channels parallel to the c axis. Neighboring stacks are connected by beryllium and aluminum ions in tetrahedral and octahedral coordination, respectively. A detailed description of the beryl structure is given by Morosin (1972).

Natural beryl crystals usually contain a large number of impurities. Alkali ions and small molecules like H_2O and CO_2 are found in the crystallographic channels. Paramagnetic ions can substitute for Al, Be, or Si in the crystal structure. Fe^{3+} and Fe^{2+} ions have been detected in both the octahedral Al position and in tetrahedral coordination using the techniques of Optical Absorption (OA), Mössbauer Spectroscopy (MS), or Electron Paramagnetic Resonance (EPR) spectroscopy.

Many colors of beryl crystals are due to paramagnetic impurities. The colors are connected to absorption bands in the OA spectra. The yellow color of heliodor or golden beryl is due to an absorption between 450 nm and the absorption edge at 320 nm. This absorption appears as a shift of the absorption edge; Wood & Nassau (1968) interpreted it to be part of a strong absorption due to charge-transfer between Fe^{3+} ions substituting for Al^{3+} in the octahedral position and the surrounding oxygen ions. This interpretation has been generally accepted, and all review articles

relate the yellow color of beryl to Fe^{3+} ions in the octahedral positions. A different interpretation has been given by Spinolo *et al.* (2007), who contend that a crystal defect (a trapped electron or hole) causes the absorption. The present investigation will suggest an alternative explanation.

The blue color of beryl (other than Maxixe-type beryl) is connected with an absorption at 620 nm in the π -polarized OA spectrum. Wood & Nassau (1968) related this absorption to Fe^{2+} ions in the beryl channel, but later research (Samoilovich *et al.* 1971, Goldman *et al.* 1978) has shown that it is due to intervalence charge-transfer between a Fe^{2+} ion at the octahedral position and a nearby Fe^{3+} ion. Wood & Nassau (1968) also observed one strong absorption at 810 nm in the σ -polarized spectrum and another at 810 nm in the π -polarized spectrum. These absorptions are outside the visible range, but play an important role in the following discussions.

Mössbauer spectra of beryl crystals show a strong signal from Fe^{2+} at the octahedral position, with a quadrupole splitting of about 2.6 mm/s. A weaker signal with a quadrupole splitting of about 1.5 mm/s comes from Fe^{2+} at a tetrahedral position. The weakest signal, with a quadrupole splitting of about 0.5 mm/s, is related to Fe^{3+} at the octahedral position. A recent summary of the different results from OA and MS studies and their interpretation was made by Groat *et al.* (2010).

The Fe^{3+} ions can be easily detected by EPR, whereas very low temperatures are needed to detect Fe^{2+} . A strong EPR signal from Fe^{3+} in beryl was first investigated by Dvir & Low (1960); they interpreted it to come from ions at the octahedral position. Blak *et al.* (1982a) observed the EPR spectra from two different beryl crystals. The EPR spectrum from their blue beryl is similar to that studied by Dvir & Low (1960), whereas the spectrum from their green beryl shows a different line. They related this line to Fe^{3+} ions in the beryl channel. This interpretation was accepted by Mathew *et al.* (2000), who studied color changes in Indian beryl using OA, MS, and EPR techniques. Several EPR signals from Fe^{3+} ions in tetrahedral surroundings were observed by Solntsev & Bukin (1997). The intensity of one of these signals correlates with the intensity of the yellow color of the beryl crystals.

The purpose of the present contribution is to show that the yellow color is, indeed, caused by Fe^{3+} ions at a tetrahedral site. The oxidation and reduction of iron ions at octahedral and tetrahedral sites are described by a simple model, and a number of published studies will be reinterpreted using this model. The conclusions are supported by results from my own EPR measurements, which will be presented here.

MEasurEmENts

Dr. E. Gübelin of Lucerne brought a number of colored beryl crystals to the Varian application laboratory in Zug, Switzerland,

for a survey of their EPR spectra. The measurements were performed at room temperature with a Varian E-109 EPR spectrometer operating at 9.45 GHz. I recorded spectra with the magnetic field oriented at 0° , 45° , 60° , and 90° relative to the *c* axis of each crystal. Additional spectra were obtained with a gain 25 times higher in the orientations parallel and perpendicular to the *c* axis. One such spectrum was recorded at 5° rotation intervals to obtain a rotation pattern of the signals. As there were no significant differences among most of the spectra and no obvious correlation with the colors, the investigation was not continued. The spectra were archived and will now be analyzed in more detail.

On a different occasion, I studied Mn^{2+} EPR signals in natural and irradiated pink beryl (morganite). Rotation patterns were obtained with the rotation axis parallel to and perpendicular to the crystal *c* axis. Some spectra contain an additional signal, which was not analyzed on that occasion.

IEsuLts

The spectra obtained with the magnetic field parallel to the *c* axis of the differently colored crystals are shown in Figures 1 and 2. The colors of the crystals are listed in the figure captions. In the following, both the crystals and the spectra will be referred to by capital letters. The spectra in Figure 1 are similar to each other and show the five lines of the signal from Fe^{3+} at the octahedral Al^{3+} site described by Dvir & Low (1960). Spectra G and H of Figure 2 also contain these five

lines, but the linewidths are so large that only three lines are observed.

The central line is more or less asymmetric in the spectra shown in Figures 1 and 2. The large asymmetry of the central line in spectra A, B, C, and G can be explained by the overlap of another signal. If an amount of the central line in spectrum F is subtracted from the observed spectra, the central lines in spectra B, C, and G become symmetric, whereas the narrow line in spectrum A cannot be correctly analyzed. The lines *a*, which are found in all magnified spectra, were used as reference points. The zero crossing of the derivative signal of the central line in spectra D and E coincides

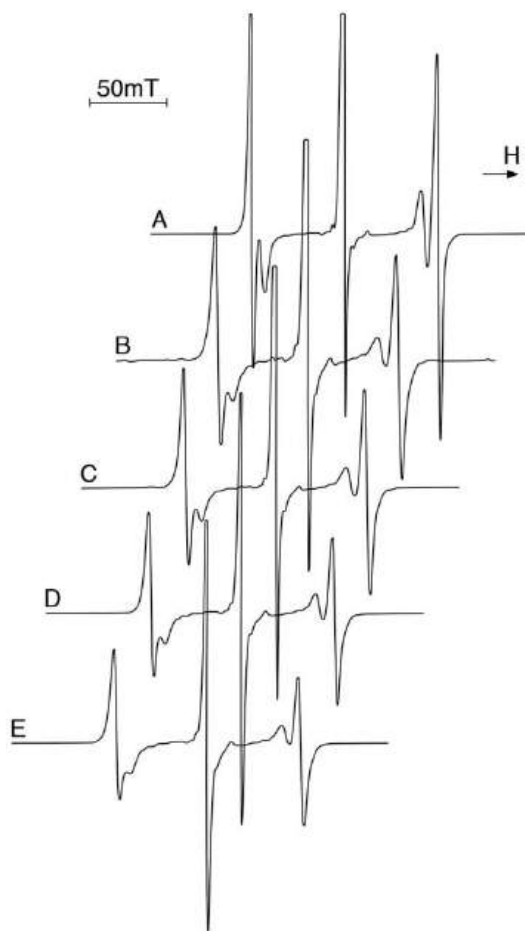


Fig. 1. Room-temperature EPR spectra at 9.45 GHz with the magnetic field parallel to the crystal's *c* axis. Spectrum A: colorless beryl, B: yellow beryl, C: light yellow beryl, D: green beryl, E: light blue beryl. Each spectrum is shifted an equal amount for better visibility.

with the midpoint of the *a* lines, whereas it is shifted to a 0.5 mT higher field in spectra B and C and 1.5 mT in spectrum A. The size of this shift of the zero crossing correlates with the intensity of the overlapping line.

The EPR signal from the Fe^{3+} ions at the octahedral Al^{3+} site has been analyzed in more detail in the Appendix, but what is more important here is that it is equally

strong in beryl crystals of all colors. If the octahedral Fe^{3+} ions were the cause of the yellow color, this signal should be observed only in the yellow beryls B and C.

The amplified spectrum of the yellow crystal B with the magnetic field parallel to the *c* axis, shown in Figure 3, contains a large number of EPR lines. Most of these lines are found in the other crystals of Figure 1 and also in the amplified spectrum of the dark blue beryl G. The spectra of the aquamarine samples D and E are almost identical, and the differences with the other spectra are small, mainly in the amplitudes of the individual lines. The lines *c* are prominent only in the dark blue beryl G and in the yellow crystals B and C. The line *d* is only found in the yellow crystals. The lines *a*, *b*, and *c* are located symmetrically around the central line of the main signal. The lines *a* and *b* can also be observed in spectrum H of the dark red beryl. Dvir & Low (1960) listed 27 small lines observed at 20 K, but these cannot easily be correlated with the lines observed at room temperature in the spectrum of Figure 3. However, the lines *a* correspond to their lines 7 and 25, and the lines *b* correspond to their lines 5 and 26.

The EPR spectra of the morganite crystals show a strong Mn^{2+} signal, but there is no trace of the octahedral Fe^{3+} signal. In many spectra, there is also an asymmetric central line, similar to that in spectrum F of Figure 2. The shape of this line shows a 60° variation when the crystal is rotated around its *c* axis. The peak-to-peak distance of the derivative signal is about 5 mT when the zero crossing

is at $g = 2.004$. After a rotation of 30° around the *c* axis, part of the signal has moved to higher field, and the zero crossing is at $g = 1.981$.

The angle θ between the magnetic field and the *c* axis was changed in 10° steps as the morganite crystal was rotated in a plane containing the *c* axis. For $\theta = 0^\circ$, the width is 1.0 mT and $g = 2.006$. The width reaches a maximum of 5.3 mT around $\theta = 40^\circ$, where the g value has a minimum of 1.975. The next extreme is around $\theta = 70^\circ$, with $g = 1.999$ and a width of 2.8 mT, whereas

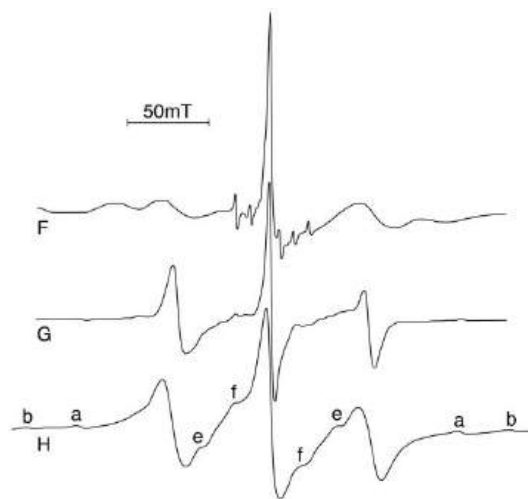


Fig. 2. Room-temperature EPR spectra at 9.45 GHz with the magnetic field parallel to the crystal's *c* axis. Spectrum F: vanadium-rich green beryl, G: dark blue beryl, H: dark red beryl. The central line in spectrum F is overlapped by the narrow-line sextet attributed to manganese impurities.

the values for $\theta = 90^\circ$ are 2.2 mT and $g = 1.986$. As can be seen from the rotation around the *c* axis, the g value at $\theta = 90^\circ$ depends on the orientation of the plane containing the *c* axis.

A comparison of the EPR spectra from beryl crystals of various colors shows that Fe^{3+} ions substituting for Al^{3+} at the octahedral positions cannot be the cause of the yellow color. A study of the literature on beryl, including reinterpretations of some experimental results, leads to a different explanation of the yellow color.

Mössbauer investigations

The first Mössbauer study of beryl was performed by Price *et al.* (1976); they found three signals in the MS spectra. The major

band. The same three signals were observed in other MS investigations of colored crystals of beryl, which have been reviewed in great detail by Groat *et al.* (2010). In order to explain some features of the MS spectra, Viana *et al.* (2002) assumed that Fe^{2+} ions are also located in the beryl channels.

Mathew *et al.* (2000) obtained an MS spectrum of colorless beryl that contains an unusually large signal from Fe^{3+} . As they believed that the crystal should be yellow if this signal came from octahedral Fe^{3+} , they assumed that the Fe^{3+} ions were located in the beryl channel. Instead, this is a further

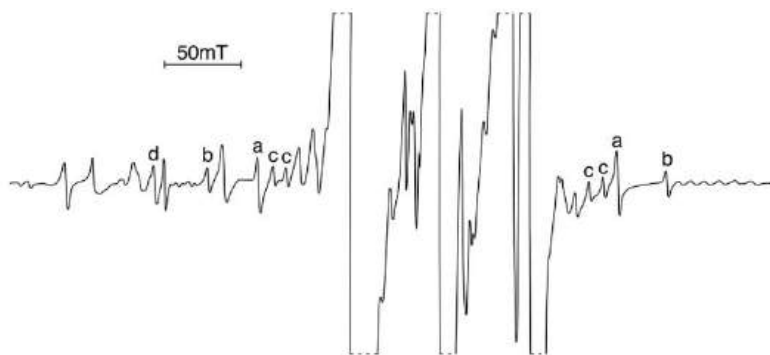


Fig. 3. Room-temperature EPR spectrum from crystal B at 9.45 GHz with the magnetic field parallel to the crystal *c* axis. The spectrometer gain is 25 times higher than in Figure 1. The high field sextet from Mn^{2+} impurities can be seen at the right end of the spectrum.

signal was attributed to octahedral Fe^{2+} , and a minor signal was related to tetrahedral Fe^{2+} . These identifications were obtained as a result of a detailed single-crystal study. It is more difficult to observe Fe^{3+} by MS, but a weak signal was related to octahedrally coordinated Fe^{3+} . The signal from the tetrahedral Fe^{2+} was correlated with the σ -polarized OA band at 810 nm, and that of the octahedral Fe^{2+} , with the π -polarized

observation showing that the yellow color does not come from octahedral Fe^{3+} . The reason that this MS signal is so large is probably that there are more Fe^{3+} ions in identical undisturbed surroundings than in crystals distorted by color centers. This can also be seen in spectrum A from the colorless beryl in Figure 1, where the EPR lines from octahedral Fe^{3+} are narrower than in the colored crystals.

Fe²⁺ ions in the beryl channel?

Goldman *et al.* (1978) agreed with Price *et al.* (1976) that the π -polarized band at 810 nm in the OA spectrum arises from Fe²⁺ ions substituting for Al³⁺ at the octahedral position, but suggested that the σ -polarized band is caused by Fe²⁺ ions in the beryl channel [note that Wood & Nassau (1968) had proposed that the π -polarized band is caused by Fe²⁺ ions in the beryl channel].

Blak *et al.* (1982a) observed a strong absorption around 12,000 cm⁻¹ (833 nm) in the unpolarized OA spectra from both the blue and the green beryl. They suggested that this absorption comes from Fe²⁺ ions in the beryl channel. The asymmetric absorption of the green beryl could be decomposed into two bands. They concluded that there are two types of Fe²⁺ ions in the beryl channel. Isotani *et al.* (1989) related one band to an Fe²⁺ ion with a neighboring H₂O molecule, and the other to an isolated Fe²⁺ ion in the channel.

Isotani *et al.* (2010) show an unpolarized OA spectrum of a natural crystal of green beryl in their Figure 2. They found that each of the two absorptions around 12,000 cm⁻¹ and around 34,000 cm⁻¹ are composed of two overlapping bands. The 34,000 cm⁻¹ absorption is decomposed into one band at 34,000 cm⁻¹ and a broader band at 33,500 cm⁻¹, whereas the bands around 12,000 cm⁻¹ are related to Fe²⁺ at two different positions in the beryl channel. The intensity of the 34,000 cm⁻¹ absorption decreases upon heating, whereas that of the 12,000

cm⁻¹ absorption increases. This was interpreted as a reduction of Fe³⁺ ions to Fe²⁺ at the two different positions in the channel. The much larger intensity of the 34,000 cm⁻¹ absorptions is explained by charge transfer interaction of the Fe³⁺ ions with surrounding oxygen ions. However, this interaction should be more likely for Fe³⁺ ions at structural sites than for Fe³⁺ ions located in the channel.

A model of the electron transfer

My interpretation of the unpolarized spectrum obtained by Isotani *et al.* (2010) is that the absorption around 12,000 cm⁻¹ is a combination of the σ -polarized and π -polarized bands of tetrahedral and octahedral Fe²⁺ ions around 820 nm, whereas the 34,000 cm⁻¹ band arises from octahedral Fe³⁺ and the 33,500 cm⁻¹ band from tetrahedral Fe³⁺.

The oxidation and reduction of the iron ions is illustrated in Table 1. It lists the observations made by EPR, OA, and MS when an electron is released upon irradiation, leaves a hole in the donor, and gets trapped by the acceptor. The electron donor is a Fe²⁺ ion, either at the tetrahedral site or substituting for Al³⁺ at the octahedral site. The electron leaves a hole in the form of an Fe³⁺ ion. When the crystal is heated, the electron is released from the trap and converts Fe³⁺ into Fe²⁺. In the following, the explanation presented in Table 1 will be called the simple model.

An illustration of the processes in the simple model is given by a diagram of

Goldman *et al.* (1978), which shows the increase in the intensity of the OA bands with temperature in a sample of golden beryl. The intensity of the σ -polarized band at 820 nm began to increase when the crystal was heated above 200 °C, and the largest increase occurred before the crystal was heated above 300 °C. The intensity of the charge-transfer tail extending into the visible region decreased with the same temperature-dependence. Goldman *et al.* (1978) therefore concluded that the yellow color is related to Fe^{3+} ions in the beryl channel, which are reduced to Fe^{2+} ions. If the σ -polarized band at 820 nm does not originate from channel Fe^{2+} ions, but from tetrahedral Fe^{2+} ions as proposed by Price *et al.* (1976) and the simple model, the yellow color must be related to tetrahedral Fe^{3+} ions.

The color cannot be related to the octahedral Fe^{3+} ions, because Goldman *et al.* (1978) observed an increase in the intensity of the π -polarized band at 820 nm from octahedral Fe^{2+} only after the crystal was heated above 330 °C. The more rapid increase of the tetrahedral Fe^{2+} absorption and the slower increase of the octahedral Fe^{2+} absorption correspond to the two-component increase of the total Fe^{2+} absorption observed by Blak *et al.* (1982a).

Price *et al.* (1976) observed that the MS and the OA signals from both tetrahedral and octahedral Fe^{2+} increased after they had heated a crystal of golden beryl. At the same time, the EPR signal from octahedral Fe^{3+} decreased, whereas the absorption tail

(from tetrahedral Fe^{3+}) and the golden color disappeared.

Samoilovich *et al.* (1971) noticed that the charge-transfer band of tetrahedral Fe^{3+} ions around 30,000 cm^{-1} vanished upon heating, and the intensity of the 810 nm band of tetrahedral Fe^{2+} ions increased, but did not correlate these features with the disappearance of the yellow color, which they had associated with the octahedral Fe^{3+} ions.

The trapped electron

The electrons that are removed from the Fe^{2+} ions upon irradiation are trapped at an unidentified site in the beryl structure. The unpaired electrons in the traps give rise to the single EPR line observed in spectrum F of Figure 2 and as an overlapping line in other spectra. Blak *et al.* (1982a) related the single EPR line to Fe^{3+} ions in the beryl channel. The intensity of the single line decreases when the electrons are released from the traps (and reduce the Fe^{3+} ions to Fe^{2+}). This gives rise to the negative correlation between the OA signal and the EPR signal observed by Blak *et al.* (1982a). The diagram of Goldman *et al.* (1978) indicates that the the electrons are not released from the traps until the crystal is heated above 200 °C. This explains the 200 °C limit observed by Blak *et al.* (1982a).

Blak *et al.* (1982a) presented curves showing the changes of the EPR and OA signals with time upon heating at different temperatures. The curves have one rapid and one slow component, which were

explained by the existence of Fe^{2+} ions in two different surroundings in the channel. Isotani *et al.* (1989) made a different analysis of the curves, obtaining only one activation energy for the reduction, and suggested that the kinetic parameters are about the same for the two channel locations.

The release of electrons from the traps has only one activation energy, which can be obtained from the rapid component of the curves. The electrons are easily accepted by tetrahedral Fe^{3+} ions substituting for Be^{2+} ions in the crystal structure, as this will restore the correct valence. The octahedral Fe^{3+} ions substituting for Al^{3+} ions in the structure are less easily converted to Fe^{2+} , especially as alkali ions or protons have to be moved into the vicinity for a local compensation of charges. All released

electrons thus cannot be immediately accepted, which explains the slow component of the Fe^{2+} absorption observed by Blak *et al.* (1982a). Their heating curves level out at different Fe^{2+} concentrations when the crystals are heated at different temperatures. This may show that more charge compensators can be moved at higher temperatures, so that more octahedral Fe^{3+} ions can be converted. As part of the EPR signal consists of the central line of the octahedral Fe^{3+} ions, the final intensity of the combined EPR signal is smaller at higher temperatures when more octahedral ions have been converted. This explains the different levels of the EPR curves.

According to the simple model, the electrons removed from tetrahedral and octahedral

TABLE 1. THE SIMPLE MODEL*

before irradiation		tetrahedral	octahedral	
after heating		donor	donor	acceptor
Fe ²⁺	EPR	—	—	—
	OA	820 nm σ	810 nm π	—
	MS	tetrahedral Fe ²⁺	octahedral Fe ²⁺	—
	Color	none	none	—
after irradiation		tetrahedral	octahedral	
before heating		hole	hole	electron
Fe ³⁺	EPR	line <i>d</i>	five lines	single line
	OA	400 nm tail	34,000 cm ⁻¹	—
	MS	—	octahedral Fe ³⁺	—
	Color	yellow	none	

* Fe^{2+} ions at tetrahedral and octahedral sites in the beryl crystal donate one electron to an electron trap and are converted to Fe^{3+} ions.

Note: The spectral features that have been detected are listed for the different techniques of observation and are explained in more detail in the text.

Fe^{2+} by irradiation are trapped at a common site in the beryl structure. The single line EPR signal from trapped electrons is also found in natural beryl crystals. These electrons could have been created by natural radiation, but may also have been trapped during the formation of the crystals. The trap begins to release the electrons when the crystal is heated above 200 °C, and most electrons are released between 300 and 400 °C.

Fe^{3+} ions in the beryl channel?

Because OA bands have been related to Fe^{2+} ions in the channel by several authors, one would expect that Fe^{3+} ions in the channel could also be detected by OA spectroscopy. I have found no reference to an OA band from Fe^{3+} ions in the channel, except that in Isotani *et al.* (2010).

Blak *et al.* (1982a) suggested that the single line in the EPR spectrum of their green beryl arises from Fe^{3+} ions in the beryl channel. They observed that the position of the asymmetric single line changes in a 60° pattern when the magnetic field is rotated in a plane perpendicular to the *c* axis. They therefore concluded that the Fe^{3+} ion is located at a site at the center of the beryl channel. From the angular variation when the field is rotated in a plane through the *c* axis, they located the Fe^{3+} ion at position 2a at the center of the widest section of the beryl channel. Lehmann (1983) did not agree with their interpretation, and pointed out that the 60° pattern of the EPR signal can also arise from electrons or holes trapped at

crystallographically equivalent sites around a threefold axis. The geometric analysis by Blak *et al.* (1982a) considered only one location for the Fe^{3+} ions, whereas Isotani *et al.* (1989, 2010) assumed that there are two different surroundings for the iron ions in the channel.

The varying shape of the single line in the plane perpendicular to the *c* axis is documented in Figure 4 of Blak *et al.* (1983). The line shape of the perpendicular spectrum from crystal F in the present study is equal to that for the angle of 40°. The perpendicular spectrum published by Mathew *et al.* (2000) shows the same shape as the spectrum for 0°. This indicates that both of these spectra show the same signal for which Blak *et al.* (1983) observed the 60° variation in the plane perpendicular to the *c* axis. According to the simple model, this signal comes from electrons trapped in the crystal structure.

Color changes

In many cases, beryl colors change after heat treatment. References to the temperature at which the change occurs may vary considerably, as observations have generally been made in 100° steps. The change that occurs at one temperature may also occur at a 100° lower temperature, but then needs a much longer time. One can therefore only give an approximate temperature for a given change.

Mathew *et al.* (2000) studied the color changes in an originally colorless crystal of

beryl. After irradiation, it acquired a greenish yellow color. Mathew *et al.* (2000) related the yellow color to octahedral Fe^{3+} ions created by radiation-induced oxidation of Fe^{2+} to Fe^{3+} . The blue component was due to Maxixe-type color centers and was eliminated by heating the crystal to 300 °C, after which the crystal was clear yellow. The yellow color changed to blue upon heating from 300 to 400 °C. This heating reduced Fe^{3+} to Fe^{2+} , and the charge-transfer tail related to the yellow color disappeared. Continued heating transformed more ions to Fe^{2+} , allowing intervalence charge-transfer (IVCT) between neighboring Fe^{3+} and Fe^{2+} ions. This gave rise to the 650 nm absorption in the π -polarized spectrum and the blue color. When the crystal was heated above 500 °C it lost its color. Mathew *et al.* (2000) interpreted this as an effect of additional reduction of Fe^{3+} ions, which also converts the second ion of the pair to Fe^{2+} and prevents IVCT.

Spectrum A of Figure 1 shows that colorless beryl contains both octahedral Fe^{3+} ions and trapped electrons. Both EPR signals were also present in the colorless beryl of Mathew *et al.* (2000) before the irradiation. The radiation-induced oxidation creates additional octahedral Fe^{3+} ions and trapped electrons, but also tetrahedrally coordinated Fe^{3+} ions, which give the crystal its yellow color. When the trapped electrons were released between 300 and 400 °C, some were captured by the tetrahedral Fe^{3+} ions, and the yellow color disappeared. In addition to the electrons

from the irradiation, the heating released originally trapped electrons, which resulted in the creation of IVCT pairs.

Several other authors (Samoilovich *et al.* 1971, Price *et al.* 1976, Goldman *et al.* 1978) have observed that originally yellow beryl crystals turn blue when they are heated to 400 °C. This is possible if the natural crystals contain trapped electrons, which is the case for the yellow crystals B and C in Figure 1. It is common practice in the gemstone trade to heat crystals of green and yellow beryl to 400 °C in order to obtain the more valued blue color.

Mathew *et al.* (2000) also irradiated two naturally occurring crystals of yellow beryl, which resulted in a deeper yellow color for one crystal and a greenish yellow from Maxixe-type centers for the other. The further color development followed that of the colorless beryl, except that the first crystal did not turn blue. This can be explained if the crystal contained only few additional trapped electrons. Those were sufficient to reduce the color to pale yellow at 400 °C, but not to create IVCT pairs.

The yellow beryl of Wood & Nassau (1968), in which the 400 nm absorption was first observed, did not lose its color upon heating. In this case, there may have been no trapped electrons in the original crystal. The color disappeared only after heating in a reducing hydrogen atmosphere. The hydrogen provided the electrons that reduced the tetrahedral Fe^{3+} ions and eliminated the color. It also provided the chargecompensating protons, which needed

many hours to diffuse to all parts of the crystal at 520 °C.

The central line in EPR spectra of morganite

The angular dependence of the asymmetric central line in the EPR spectra of morganite crystals is similar to that of the single line in the iron-rich green beryl investigated by Blak *et al.* (1982a, 1983). The amplitude of the variations is also of the same size. This indicates that the origin of the signal is the same in both cases, even if morganite beryl is almost iron-free.

The single line can be attributed to a structural defect in the beryl crystal. The low *g* values observed in the morganite spectra indicate that the crystal defect is a trapped electron and not a hole. This line is most prominent in spectrum F of Figure 2. It is prominent in the spectrum of the green beryl of Blak *et al.* (1982a) and in the EPR spectra obtained by Mathew *et al.* (2000); these authors attributed the signal to Fe^{3+} in the beryl channel.

The crystal-field transitions of the Mn^{3+} ions in beryl crystals have been listed by Platonov *et al.* (1989). The corresponding OA bands in the visible region and the color of the pink morganite crystals disappeared upon heating to 500 °C. Platonov *et al.* (1989) related this to the reduction of Mn^{3+} to Mn^{2+} . This reduction was caused by the release of trapped electrons, and they suggested that the electron trap is an oxygen vacancy. The color was restored by X-ray irradiation, which removed the electrons to recreate the color-causing Mn^{3+}

ions. These processes are similar to those of the simple model in Table 1. The release of the electrons in the morganite crystal is confirmed by the observation by Blak *et al.* (1982b) that the single EPR line disappeared when a pink beryl was heated above 400 °C.

Dark red beryl

The color of red beryl has been related to Mn^{3+} impurities, which are difficult to detect by EPR. There are two strong absorptions in the OA spectrum from dark red beryl, one π -polarized band at 560 nm and one σ -polarized band at 540 nm (Platonov *et al.* 1989). A weaker band at 490 nm can be observed as a shoulder in the σ -polarized spectrum.

The Mn^{2+} signals can easily be detected by EPR, and they are found in pink beryl, which also gets its color from Mn^{3+} impurities. No such Mn^{2+} signal could be detected in the dark red beryl crystal H, even after the crystal had been heated to 1000 °C. One can therefore conclude that the dark red beryl contains no trapped electrons that can convert Mn^{3+} to Mn^{2+} .

Spectrum H shows that octahedral Fe^{3+} ions are abundant in the dark red beryl. If there are no trapped electrons in the crystal, Fe^{3+} cannot be converted to Fe^{2+} , which explains why there are no Fe^{2+} bands at 820 nm in the OA spectrum of the dark red beryl. The absence of the trapped electrons may be related to the fact that dark red beryl of the same origin as that of crystal H contains no H_2O (Nassau & Wood 1968).

EPR signals with a g value around 4.3 have been observed from Fe^{3+} at tetrahedral sites in different crystals. Other signals at low field in the EPR spectrum are also related to ions in strongly distorted surroundings.

Solntsev & Bukin (1997) have observed several lowfield EPR signals in beryl crystals. They related a line with $g = 3.405$ to Fe^{2+} in a Be tetrahedron and lines at $g = 4.389$ and $g = 4.245$ to Fe^{3+} in Si tetrahedra. The lines at $g = 3.660$ and 3.110 are at the same positions as the lines b and a in Figure 3. The rotation pattern of the a and b lines is equal to the pattern published by Edgar & Hutton (1982), which is interpreted to arise from exchange-coupled pairs of Fe^{3+} ions at neighboring octahedral sites.

The lines at $g = 4.245$ and 3.405 are present in all the crystals A to E and in G of the present survey. The line at $g = 4.389$ is only found in crystals B and C and is labeled d in Figure 3. Solntsev & Bukin (1997) correlated the intensity of the $g = 4.389$ line with the intensity of the yellow color and with the intensity of the 400 nm absorption in the OA spectrum. The line d is also stronger in the yellow crystal B than in the light yellow crystal C. Solntsev & Bukin (1997) found that the $g = 4.389$ signal is stable during heating of the sample up to 200–250 °C and is entirely annealed during heating up to 400 °C. This is the same temperature-dependence that has been found for the tetrahedral Fe^{3+} ions of the simple model.

Solntsev & Bukin (1997) concluded that the yellow color of beryl arises from charge-transfer of the tetrahedral Fe^{3+} ions. They found that these ions constitute no more than 3–7% of the total Fe content in the yellow beryl, but the charge-transfer multiplies the optical absorption by two or three orders of magnitude, and one observes a strong yellow color. The intensity of the EPR signal d in Figure 3 is about 1000 times smaller than the integrated intensity of the octahedral Fe^{3+} signal, which agrees with the numbers in Table 3 of Solntsev & Bukin (1997).

It has not been definitely established in which tetrahedron the color-giving Fe^{3+} ion is located. Several authors (Wood & Nassau 1968, Goldman *et al.* 1978, Viana *et al.* 2002) expressed doubt that the much larger Fe ions can substitute for Si and Be ions in the beryl structure. Andersson (2006) concluded that Li impurities are not isomorphically substituting for Be^{2+} ions, but are located in a different tetrahedron which has one side in common with the empty Be tetrahedron. The iron ions have a similar size as the Li ion, and it is possible that they could be located at this interstitial Li site. The distance to the oxygen ions in the distorted Li tetrahedron is 1.84 Å, whereas it is 1.65 Å in the Be tetrahedron and 1.60 Å in the Si tetrahedron, calculated from the room-temperature locations determined by Morosin (1972).

Other EPR signals not connected with the yellow color have been detected in the region of $g = 4.3$. Blak *et al.* (1983) observed

several low field EPR signals that varied in a 60° pattern upon rotation in the plane perpendicular to the *c* axis. The spectrum with the magnetic field parallel to the *c* axis is different from that of Solntsev & Bukin (1997), and most of the signals remained unchanged when the crystal was heated to 750 °C. Mathew *et al.* (2000) observed similar signals, but the most prominent signal in their spectrum disappeared at 300 °C. This will be discussed below.

Limitations of the proposed model

The simple model does not identify the electron trap, which may be an oxygen vacancy, or the tetrahedral site, which may be the Li tetrahedron. There could also be more than one type of trap, releasing electrons at different temperatures. One such example is given in the next section. That example also shows that there can be various tetrahedral sites for the Fe³⁺ ions.

The electrons are probably not directly emitted from the Fe²⁺ ions upon irradiation. The transfer of the electrons to the traps could be the result of a more complicated reaction. The continued decrease of the Fe²⁺ absorptions and the continued increase of the overlapping EPR signals from the octahedral Fe³⁺ ions and the trapped electrons, which Mathew *et al.* (2000) observed during heating up to 300 °C, indicate that the oxidation process is not completed for all ions immediately after irradiation.

Other observations also need explanations. A number of different impurities are present

in natural beryl crystals and may influence the surroundings of the iron ions. This may be one cause of the different shades of yellow color that have been observed in beryl. In the OA spectrum of one golden beryl crystal (Wood & Nassau 1968), the octahedral Fe²⁺ absorption at 810 nm is missing, whereas the tetrahedral Fe²⁺ absorption is strong. In the OA spectrum of another golden beryl crystal (Goldman *et al.* 1978), the octahedral Fe²⁺ absorption is much larger than the tetrahedral Fe²⁺ absorption. Further research is needed to explain such differences and to determine the nature of the electron traps and the location of the color-causing Fe³⁺ ions. Additional information could be obtained by experiments using EPR, OA, and MS simultaneously on the same crystal. A large selection of different types of beryl from various locations should be investigated in order to find common features and special characteristics.

The electron trap in Maxixe-type beryl

Mittani *et al.* (2002) observed an EPR signal at *g* = 4.257 for $\theta = 0^\circ$ after irradiation of a sample of colorless beryl, and correlated this signal with an OA band at 315–326 nm. Mathew *et al.* (2000) detected an EPR signal with *g* = 4.30 for $\theta = 0^\circ$ and *g* = 4.26 for $\theta = 90^\circ$. Both signals appeared upon irradiation of colorless beryl crystals, and both disappeared upon heating to 300 °C and therefore most likely have the same origin. In both reports, the EPR signal was attributed to Fe³⁺ at the Be²⁺ site. The irradiation also created hydrogen atoms

(observed in the EPR spectra), Maxixe-type bands in the OA spectra (contributing a blue color component), and a 400 nm tail (contributing a yellow color component). In both reports the 400 nm tail was attributed to Fe^{3+} at the Al^{3+} site. The yellow color and the 400 nm tail remained when the $g = 4.26$ EPR signal disappeared, but the blue color component, the 315–326 nm absorption, and the hydrogen atom signal disappeared.

Mathew *et al.* (2000) found that the signal decayed at the same rate as the EPR signal from the hydrogen atoms. According to one hypothesis (Andersson 2008), CO_3^{2-} ions are created in the beryl channels from H_2O and CO_2 , leaving two H^+ impurity ions for each CO_3^{2-} ion. Radiation creates the Maxixe-type color center CO_3^- , and the released electron is trapped by one proton to form a hydrogen atom. An intense blue color can be observed in some irradiated crystals of morganite, which contain very little iron. If the crystal contains iron, the additional electron released from the Fe^{2+} ion can be captured by the second proton to also form hydrogen atoms. In this case, the proton is the electron trap, and the resulting Fe^{3+} ions give rise to the signals observed by Mittani *et al.* (2002) and Mathew *et al.* (2000). When the hydrogen atoms begin to decay at a temperature of about 150 °C, the electrons are released from these traps to recreate the Fe^{2+} ions. Mathew *et al.* (2000) found that the $g = 4.26$ EPR signal appeared only in the beryl crystals in which CO_3^- was detected and not in the others.

The yellow color, which remained at 300 °C, shows that the tetrahedral Fe^{3+} ions of the simple model were also created by the irradiation of the colorless crystals.

However, the EPR spectra of Mittani *et al.* (2002) and Mathew *et al.* (2000) do not show a second line at $g = 4.389$. The spectrometer settings may not have been optimized to detect this narrow signal, or another explanation is necessary. The two different g values indicate that the Fe^{3+} ions are located at two different sites. If the electron trap of the simple model is located close to the Fe^{3+} site, there is a possibility that the Fe^{3+} ion may be in the same tetrahedron in both cases. If the electron is trapped by the proton, the tetrahedron is undisturbed. If the electron is in the trap of the simple model, it disturbs the surroundings of the Fe^{3+} ion, which gives rise to the yellow color and the different g value.

An EPR signal of tetrahedrally coordinated Fe^{3+} is also present at all angles in the dark red beryl H (outside the range of Fig. 2). It is well defined for $\theta = 0^\circ$, where it has a width of 7 mT and a g value of 4.27. This signal remains after the crystal has been heated to 1000 °C. The Fe^{3+} ions cannot be reduced because the dark red beryl contains no trapped electrons and no hydrogen atoms. As these Fe^{3+} ions do not contribute any yellow color, they may be located at the same site as those observed by Mittani *et al.* (2002) and Mathew *et al.* (2000). In the red beryl, the Fe^{3+} ions may not have been created by irradiation of Fe^{2+} ions, but could

have been included at this site during the formation of the crystal.

Summary

The EPR spectra show that Fe^{3+} ions substitute for octahedrally coordinated Al^{3+} ions in beryl crystals of many colors and not only in yellow beryl. Other examples support the conclusion that the yellow color in beryl cannot originate from octahedral Fe^{3+} ions. An interpretation of several observations indicates that the yellow color arises from Fe^{3+} ions at a tetrahedral site. The evidence given by Solntsev & Bukin (1997) that the color center is a tetrahedral Fe^{3+} ion has not been generally accepted, possibly because they suggested a less likely Si site. Authors of textbooks and reviews still state that the yellow color of beryl is caused by octahedral Fe^{3+} ions.

A simple model presented in Table 1 describes the oxidation and reduction processes of iron in beryl. The properties of the iron ions listed in the Table agree with those determined from the MS investigations: The tetrahedral Fe^{2+} ions are the cause of the σ -polarized OA band at 810 nm, and the octahedral Fe^{2+} ions are the cause of the π -polarized band at 810 nm. The octahedral Fe^{3+} ions give rise to the third MS signal.

The OA bands of the tetrahedral and octahedral Fe^{3+} ions are in the ultraviolet region, but the tail of the broad band from tetrahedral Fe^{3+} extends into the visible and gives rise to the yellow color. Heating experiments show that the OA band of

tetrahedral Fe^{2+} increases once the tetrahedral Fe^{3+} ions are reduced and the yellow color disappears. A direct relation has been found between the intensities of the color and an EPR signal in the region of tetrahedral Fe^{3+} .

The reduction of tetrahedral and octahedral Fe^{3+} ions occurs when electrons are released from the electron trap in the simple model. The trapped electrons give rise to an asymmetric EPR signal. The shape of this signal changes in a 60° pattern when the crystal is rotated around the crystal's c axis, which indicates that the traps are located in hexagonal or trigonal symmetry. This EPR signal is also found in crystals with very little iron, which shows that it does not arise from iron ions.

The asymmetric line in the EPR spectrum has been assumed to arise from Fe^{3+} ions in the beryl channel, and the σ -polarized OA band at 810 nm has been assumed to arise from Fe^{2+} ions in the beryl channel. The simple model shows that these assumptions are not necessary in order to explain the experimental results. There is no other evidence for the existence of iron atoms in the beryl channel.

Dark red beryl contains Mn^{3+} and Fe^{3+} ions, but no trapped electrons. Reduction thus cannot take place, and there are no signals from Mn^{2+} and Fe^{2+} ions in the crystal, even after it has been heated to high temperatures. Pink beryl contains trapped electrons, and the relation between Mn^{2+} and Mn^{3+} ions in this type of beryl may follow the pattern of the simple model.

The exact configurations of the electron trap and the tetrahedral Fe³⁺ color center could not be determined. This must be the goal of future research.

REFEreNCes

- aNDerssON, L.O. (2006) The positions of H⁺, Li⁺ and Na⁺ impurities in beryl. *Physics and Chemistry of Minerals* **33**, 403–416
- aNDerssON, L.O. (2008) EPR investigation of the methyl radical, the hydrogen atom and carbon oxide radicals in Maxixe-type beryl. *Physics and Chemistry of Minerals* **35**, 505–520
- bLak, a.r., IsOtaNI, s., & WataNabE, s. (1982a) Optical absorption and electron spin resonance in blue and green natural beryl. *Physics and Chemistry of Minerals* **8**, 161–166
- bLak, a.r., IsOtaNI, s., & WataNabE, s. (1982b) Optical absorption and electron spin resonance studies of colorless and pink beryl. *Revista Brasileira de Fisica* **12**, 285–292
- bLak, a.r., IsOtaNI, s., & WataNabE, s. (1983) Optical absorption and electron spin resonance in blue and green natural beryl: a reply. *Physics and Chemistry of Minerals* **9**, 279–280
- DvIr, m. & LOW, W. (1960) Paramagnetic resonance and optical spectrum of iron in beryl. *Physical Review* **119**, 1587–1591
- EDgar, a. & huttON, D.r. (1982) Exchange-coupled pairs of Fe³⁺ in beryl. *Solid State Communications* **41**, 195–198
- GOLDmaN, D.s., rOSSmaN, g.r., & ParkIN, k.m. (1978) Channel constituents in beryl. *Physics and Chemistry of Minerals* **3**, 225–235
- grOat, L.a., rOSSmaN, g.r., Dyar, m.D., turNEr, D., PiccOLI, P.m.b., SchuLtz, a.J. & OttOLINI, L. (2010) Crystal chemistry of dark blue aquamarine from the True Blue showing, Yukon Territory, Canada. *Canadian Mineralogist* **48**, 597–613
- IsOtaNI, s., FurtaDO, W.W., aNTONINI, r., & DIas, O.L. (1989) Line-shape and thermal kinetics analysis of the Fe²⁺ band in Brazilian green beryl. *American Mineralogist* **74**, 432–438
- IsOtaNI, s., bLak, a.r., & WataNabE, s. (2010) UV optical absorption spectra analysis of beryl crystals from Brazil. *Physica B* **405**, 1501–1508
- LEhmaNN, g. (1983) Optical absorption and electron spin resonance in blue and green natural beryl: a comment. *Physics and Chemistry of Minerals* **9**, 278
- MathEW, g., KaraNth, r.v., guNDO raO, t.k., & DEshPaNDE, r.s. (2000) Colouration in natural beryls: a spectroscopic investigation. *Journal of the Geological Society of India* **56**, 285–303
- mIttaNI, J.C.r., WataNabE, s., ChubacI, J.F.D., matsuOka, m., baPIsta, D.L., & zaWIsLak, F.C. (2002) γ -radiation effects on colourless silicates of beryl. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* **B191**, 281–284
- mOrOsIN, b. (1972) Structure and thermal expansion of beryl. *Acta Crystallographica* **B28**, 1899–1903
- Nassau, k. & WOOD, D.L. (1968) An examination of red beryl from Utah. *American Mineralogist* **53**, 801–806
- PLatONOV, a.N., taraN, m.N., & kLyakhIN, v.a. (1989) On two colour types of Mn³⁺-bearing beryls. *Zeitschrift der Deutschen Gemmologischen Gesellschaft* **38**, 147–154
- PrICE, D.C., VaNcE, E.r., SmIth, g., EDgar, a., & DIcksON, b.L. (1976) Mössbauer effect studies of beryl. *Journal of Physics* **37**, (Colloque C6 suppl 12) 811–817.
- SamOILOvIch, m.I., tsINObEr, L.I., & DuNIN-barkOvskII, r.L. (1971) Nature of the coloring in iron-containing beryl. *Soviet Physics, Crystallography* **16**, 147–150
- SOLNtsEv, v.P. & bukIN, g.v. (1997) The color of natural beryls from rare-metal Mozambique pegmatites. *Geology and Geophysics* **38**, 1661–1668.
- SPINOLO, g., FONtaNa, I., & gaLLI, a. (2007) Optical absorption spectra of Fe²⁺ and Fe³⁺ in beryl crystals. *Physica Status Solidi (b)* **244**, 4660–4668.
- VlaNa, r.r., Da COsta, g.m., DE gravE, E., JOrDt-EvaNgELIsta, h., & StErN, W.b. (2002) Characterization of beryl (aquamarine variety) by Mössbauer spectroscopy. *Physics and Chemistry of Minerals* **29**, 78–86.
- WOOD, D.L. & Nassau, k. (1968) The characterization of beryl and emerald by visible and infrared absorption spectroscopy. *American Mineralogist* **53**, 777–800.

Received July 4, 2012, revised manuscript accepted November 29, 2012.

APPENDIX

The five-line EPR spectrum of the octahedral Fe^{3+} ions in a beryl crystal has been analyzed in detail by Dvir & Low (1960). The analysis of the spectra in Figures 1 and 2 shows that there are small differences in the results for different samples of beryl. All spectra in Figure 1 were obtained with the same gain, and the concentration of Fe^{3+} ions is therefore about the same in these beryl crystals.

The central line ($+1/2 \leftrightarrow -1/2$ transitions) of the spectrum overlaps the signal from the trapped electrons, and therefore seems to be shifted. The inner lines ($\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 5/2$ transitions) are partly overlapped by the outer lines ($\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$ transitions), and their exact positions can only be determined by computer analysis. This analysis shows that the lines are symmetric, and that the line width of the inner lines is about twice as large as that of the outer lines. The factor two in linewidth gives an amplitude ratio of 1.25:8 rather than the theoretical 5:8, which explains the large difference in amplitude seen in the spectra A to E. It was possible to separate the broad lines in spectrum G with the help of the computer analysis, but the inner lines in spectrum H could not be clearly observed. The peak-to-peak linewidths and the measured splittings with the magnetic field parallel to the crystal c axis are listed in Table 2 together with the splittings measured by Dvir & Low (1960).

Dvir & Low (1960) found that the EPR line positions are determined by a superposition of a cubic and an axial crystal field at the Fe^{3+} ion and gave the formulae for the

resonance fields of the five lines. The formulae show that the midpoints of the line pairs do not coincide with the position of the central line. It is obvious from the spectra in Figure 1 that the midpoint of the inner lines is at a lower field than the midpoint of the outer lines. The positions of the midpoints relative to the central line agree with the formulae within a measurement error of ± 0.05 mT after corrections have been made for the shift by the overlapping single line. There are therefore no differences of the g values in the different crystals, within a limit of ± 0.0003 .

The values of the crystal-field parameters $|D|$ and $|a-F|$ can be obtained from the splittings of the lines and are listed in Table 2. Different parameters are obtained for the various crystals, but the results are the same for similar types of beryl, like the two yellow crystals of beryl B and C and the two aquamarine crystals D and E. The temperature dependence was measured only for the red beryl H, in which the observed splitting decreased from 122 mT at room temperature to 117 mT at -120°C and to 114 mT at liquid helium temperature.

The present investigation shows that there are small but significant differences in the splittings observed in different crystals. The crystal field is dependent on the distances and directions to the oxygen ions surrounding the Fe^{3+} ion at the octahedral position and therefore will change with the unit-cell dimensions a and c . It should be possible to determine the changes in the

crystal field through a systematic investigation of the line positions in crystals where the unit-cell dimensions are known.

The formula for the splitting of the inner lines contains a factor $2D$, whereas this factor is D for the outer lines. The fact that the lines of the $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 5/2$ transitions are twice as broad as the lines of the $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$ transitions indicates that the broadening is due to a distribution of values for the parameter D representing the axial distortion. This can be caused by other impurities located on the axis parallel to the c axis, which passes through the Al sites. The broad lines observed in the dark blue beryl G and the dark red beryl H indicate that more impurities are located close to the octahedral Fe^{3+} ions in these crystals.

TABLE 2. THE SPLITTINGS, LINEWIDTHS, AND CRYSTAL FIELD PARAMETERS
OF THE OCTAHEDRAL Fe^{3+} SIGNAL OBSERVED FOR $\theta = 0^\circ$
IN THE DIFFERENT CRYSTALS (ALL VALUES IN MT)

Crystal	splitting		linewidth			parameters [*]	
	inner	outer	inner	outer	central	a – F	D
A	106.0	120.4	5.9	2.7	<2	14.4	18.1
B and C	99.9	116.5	7.6	4.4	2.2	14.3	17.3
D and E	104.1	118.2	8.5	4.0	2.2	14.2	17.7
G	102.1	117.1	13	7.1	3.6	14.2	17.5
H		122.1		14	7.4		
Dvir & Low	110.2	122.6				14.5	18.6
D & L 20 °K	97.3	119.7				15.2	17.2

^{*} To obtain the values of the crystal-field parameters in 10^{-4} cm^{-1} , multiply by 9.34. [There is an error in Table III of Dvir & Low (1960); the value of D at 20 K should be 160 rather than 140].