Année 2000

Diplôme d'Université de Gemmologie

présenté devant l'Université de Nantes U.F.R des Sciences et des Techniques

M. Christian DUNAIGRE

bar

Remplissage et Cicatrisation des Fissures dans les Rubis

Soutenu publiquement le 15 Septembre 2000 au Département de Géologie devant la commission d'examen composée de

M. B. LASNIER M. E. FRITSCH M. S. LEFRANT M. J. GIRARDEAU M. J.P. GAUTIER M. M. SPIESSER M. Ph. MAITRALLET Professeur Professeur Professeur Professeur Maître de Conférences Directeur du Laboratoire Français de Gemmologie De la CCIP Président Vice-Président Examinateur Examinateur Examinateur Examinateur Examinateur

Ex. de soutenance.

Index

Introduction	P 1
Un peu d'histoire sur le sujet	P 2 - 4
"Glass filling": De quoi s'agit-il exactement ?	P 4 - 5
Le projet de recherche	P 5
Analyses effectuées à Nantes	P 6-18
Echantillons et méthodes	P 6
Résultats Microscopie Analyses MEB Réaction de luminescence en utilisant le Luminoscope Réaction de luminescence en utilisant le Diamond View® Réaction de luminescence en utilisant	P 6 -15 P 6 - 7 P 8 -13 P 13 P 13
MZ FLIII Analyses Raman Diffraction X	P 14 P 14 P 15
Discussion des résultats Microscopie MEB Luminoscope© et Diamond View Spectroscopie Raman	P 15 -18 P 15 P 16 - 17 P 17 P 18
Analyses effectuées à	
Lucerne	P 19 - 34
Introduction	P 19
Echantillons et résultats John Saul Non-chauffés Chauffés sans additifs Chauffés avec additifs	P 19 - 27 P 19 - 22 P 19 - 20 P 20 - 21 P 22
Mogok <i>Non-chauffés</i> Chauffés sans additifs <i>Chauffés avec additifs</i>	P 22 - 24 P 22 - 23 P 23 - 24 P 24
Mong Hsu Non-chauffés Chauffés sans additifs	P 24 - 27 P 24 - 25 P 25 - 26

Chauffés avec additifs	P 26 - 27
Discussion John Saul Mogok Mong Hsu	P 27 - 29 P 27 - 28 P 28 P 28 - 29
Conclusion des analyses effectuées à Lucerne	P 29 - 30
Discussion	P 31 - 33
Conclusion	P 33 - 34
Le nouveau système de déclaration du traitement thermique des corindons du GGL	P 34 - 37
Remerciements	P 37
Bibliographie	P 39

Introduction

"Glass filling"! Derrière ces deux mots plutôt anodins, se cache l 'un des plus gros challenge jamais rencontré par l'industrie de la pierre. Le soit-disant "Glass filling" (remplissage au verre) des rubis a été montré du doigt comme étant le facteur principal qui ait contribué au déclin dramatique des prix du corindon rouge ces dernière années. Mais c'est surtout la confiance des professionnels comme du grand public dans cette gemme magnifique qui a été ébranlée.



Gernworld International, Inc. Publisher of *The Guide* 650 Dundee Rd. Suite 465, Northbrook, IL 60062 Phone 847-564-0555 Fax 847-564-0557 Toll free 888-GEMGUIDE email gemguide@ix.netcom.com

JCK Las Vegas-Booth RR 567, June 1998



in the second		LIGI VITAN		
	Commercial	Good	Fine	Extra Fine
Untreated Sapphire	0% to+5%	0% to +5%	+5% to +10%	+10% to +15%
Untreated Ruby	0% to +5%	+5% to +10%	+10% to +15%	+15% to +20%
Heat	0%	0%	0%	0%
Surface Infilling of Ruby	0%	0% to -5%	-5% to -10%	-10% to -15%
Fracture Filling	-10% to -50%	-10% 10 -50%	-10% to -50%	-10% to -50%

Notes: Fracture filling refers to cavities intentionally filled with glass. Surface infilling is the glass residue associated with heat as a byproduct of the process. Melted borax fills in surface fissures

Tableau comparatif de prix "The guide", 1998

Une simple évocation de ces deux mots damnés provoque presque instantanément dans la plupart des cercles gemmologiques des réactions somme toutes étranges et inattendues : de l'indifférence pure et simple à des crises furieuses et irrationnelles. Etant perçu comme un véritable tribu de notre mère Nature, le rubis se doit d 'être pur et libre des sournoiseries du monde des mortels.

Hélas le mot pureté et les pratiques courantes dans l'industrie de la pierre ayant décidément peu de choses en commun, certains n'hésitent pas à détourner le regard quand quelques dizaines de milliers de dollars sont facilement faits en changeant pour l'éternité, et grâce à la magie du traitement thermique, des pierres absolument invendables en beautés pulpeuses.

Un peu d'histoire sur le sujet

Les rubis de qualité gemme étant particulièrement rares, il n'est pas surprenant que des tentatives multiples pour améliorer l'apparence des rubis aient été faites à travers les siècles. Parmi la quantité de techniques qui ont put être utilisées pour de telles améliorations, le traitement thermique des corindons date de l'antiquité.

Des techniques très rudimentaires comme celle de la "blow pipe", ne nécessitant que l'utilisation d 'une pipe, d 'un récipient et bien sûr de feu, sont connues depuis la nuit des temps. Bien qu'elles soient encore utilisées aujourd'hui, ces techniques ont été

progressivement supplantées par des moyens de traitement plus modernes impliquant 1 'utilisation croissante de fours électriques (R.Hugues, 1997).

Figure 6-2. The blow-pipe method practiced even today in Sri Lanka for the heat treatment of orange, pink, yellow sapphire and ruby. © T.Themelis



Il a été rapporté qu'en 1975, dans la province de Chantaburi dans l'Est de la Thaïlande, un incident s'est produit durant une opération routinière de chauffe de corindons, qui a ouvert la voie aux applications multiples du traitement thermique à haute température (C.P Smith, communication personnelle). La fin des années 70 a vu s 'accélérer le développement du traitement thermique du corindon quand certains ont réalisé que des corindons légèrement bruns et jaunâtres ("Geuda"), considérés jusqu'alors comme des qualités médiocres, recelaient en fait le potentiel incroyable de se transformer en un bleu vibrant s 'ils étaient chauffés dans des conditions biens précises.

Les rubis sont très souvent chauffés afin de les débarrasser de couleurs indésirables, ou afin de changer la couleur existante en une couleur plus attrayante. (photos 1 et 2). Des températures aussi élevées que 1800 degrés, dans des conditions atmosphériques appropriées, et pendant une période de temps bien définie, sont souvent utilisées.



Photo 1 : Rubis de Mong Hsu, avant traitement



Photo 2 : Rubis de Mong Hsu, après traitement

Au début des années 80, quelques Gemmologues commencèrent à noter la présence de rubis qui comportaient des cavités ainsi que des dégâts de surface qui montraient une différence de lustre avec le corindon (Scarratt, 1984, Hugues 1984, Kane 1984). Après des analyses approfondies, il est apparu que ces cavités avaient été remplies avec une substance qui se changeait avec le traitement thermique en un produit amorphe et transparent, identifié comme du verre.

Ce type d'anomalies sont surtout connues sous leur acronyme anglais de "glass filling". Ces premiers rapports mirent en évidence non seulement la nature de ces substances, mais également des techniques relativement simples pour détecter de telles substances (Kane, 1984). Ces moyens aisés de détections contribuèrent à faire du problème du remplissage de cavités avec du verre quelque chose que de nos jours tout le monde se plaît à détester...



Photo 3: Cavité remplie dans un rubis de Mong Hsu. Lumière réfléchie. 80 x

Au milieu des années 90, des lots entiers de rubis commencèrent à être retournés chez les fournisseurs par des clients mécontents. En effet, des analyses en laboratoire mettaient souvent en évidence la présence, dans les rubis, de cavités et de fissures remplies avec des substances vitreuses.

Dans le monde des pierres que l'on aime à apprécier, le mot verre se marie décidément très mal avec le mot rubis. L'image d'une pierre composée, ou des morceaux de rubis sont tenus par un ciment de verre sied décidément bien aux aficionados des catastrophes annoncées.

Le problème prit de l'ampleur à cette époque, alors que l'auteur travaillait au laboratoire de l'Asian Institute of Gemmological Sciences (AIGS), à Bangkok, Thaïlande. Telles en étaient les proportions, que le directeur du laboratoire de l'époque, Ken Scarratt, décida de mettre au point un système de déclaration du traitement sur les rapports gemmologiques de cet institut. Ce système progressif impliquait la quantification des résidus dérivés du traitement thermique, présent dans les fissures et les cavités des rubis. Peu après, ce système devint la règle et des versions similaires furent adoptées par les laboratoires les plus importants. La publicité qui en a découlé, permit également de réaliser que la matière présente dans les cavités et les fractures ouvertes des rubis pouvaient facilement être enlevées si le rubis était immergé dans de l'acide hydro-chlorique ou hydro-fluoridrique. Le résultat ne se fit pas attendre très longtemps avec un nombre croissant de rubis sans signes extérieurs de remplissage quelconque testés dans les laboratoires.

Ceci est encore largement le cas aujourd'hui et les laboratoires de gemmologie ne montrent aucune complaisance avec des rubis qui présentent des cavités remplies. En d'autres termes ces laboratoires émettent des certificats avec des mentions du type : "moderate /significant residue in fissures and /or cavities". Pour cette raison, les marchands de pierres font régulièrement nettoyer leur pierres dans des bains d'acide avant de les présenter à l'analyse, ce qui leur permet d 'obtenir des mentions comme "minor residue " sous la partie commentaire du rapport.

Alors que dans les années 80 et début 90, le problème ne concernait principalement que les cavités, celui-ci s'est déplacé, pour les raisons que nous avons évoquées, de la surface des rubis vers l'intérieur de ces même pierres. Comme moins de pierres présentaient de signes externes de remplissage, et comme l'époque du tout déclaration battait son plein, les laboratoires commencèrent à considérer avec plus d'attention la quantité de résidus issue du traitement thermique présente dans les fissures partiellement cicatrisées, et à y appliquer le système décrit ci-dessus.

"Glass filling" : De quoi s'agit-il exactement ?

Toute personne quelque peu intéressée par les pierres de couleur sait parfaitement qu'aujourd'hui la plupart des corindons présents sur le marché ont subi un traitement thermique afin d'améliorer leur couleur ainsi que leur transparence, améliorant de ce fait leur potentiel de vente (Abrahams, 82).

Le traitement thermique permet également aux fissures de cicatriser plus ou moins complètement, ce qui du même coup améliore la transparence et la durabilité générale de la pierre (Hugues, Galibert 1998). Ce traitement peut être largement simplifié quand celui-ci est effectué avec l'addition de produits chimiques qui vont initier et faciliter la cicatrisation de fractures ouvertes.

Le Sodium tétraborate (Na2B4O7.10H2O), plus connu sous le nom de "Borax", est utilisé seul, ou en combinaison avec d'autres produits, ou peut être remplacé avec de l'acétate de sodium, de l'hydroxyde de sodium ou de potassium, de la glycérine, de l'acide citrique etc....(Nassau, 1984). Ce produit est certainement le plus couramment utilisé, bien que d'autres additifs comme des poudres d'oxyde d'aluminium ou du sodium bicarbonate le sont également.



Photo 4 : Sodium tetraborate (Borax)

Ces additifs sont mélangés dans une petite coupelle avec un peu d'eau distillée, ou avec d'autres oxydes, de nitrates, d'acides ou d'autres composés jusqu'à obtenir un mélange assez épais, qui ressemble à de la peinture. Le corindon est trempé dans ce bain, ou recouvert d'une fine couche ou encore peint avec un pinceau. Après environ une heure, le mélange est sec, et une pellicule blanche s'est développée à la surface du corindon.

De multiples personnes impliquées dans le traitement des corindons affirment qu'un tel mélange à base de Borax et d'additifs agit comme un insulateur qui permet aux cristaux de corindon d'être chauffés doucement et régulièrement .Durant la période de refroidissement, la chaleur s'évacue graduellement, sans choc thermique (Themelis, 1992).

Exposés à des températures élevées, ces composés chimiques vont fondre, recouvrir la surface de la pierre, et pénétrer dans les fractures par action capillaire. Là, ils jouent le rôle d'un catalyseur et aident à la cicatrisation (recristallisation du corindon) plus ou moins complète des fractures. Durant la période de refroidissement, les éléments non digérés portés par la solution elle-même commencent à se redéposer le long des parois et se solidifient en une substance amorphe. Ces résidus se retrouvent sur la surface de la pierre polie, ou dans certaines zones des fissures partiellement recristallisées.

Le terme "glass filling " avait pour objet de décrire, dans les années 80, les tentatives malicieuses de déguiser la véritable apparence de la surface d'un rubis. Au cours des années 90, sans vraiment en avoir conscience, le terme a été également appliqué aux résidus du traitement thermique présents dans les fractures cicatrisées (Federmann, 1998).

Le terme "residue" est en ce moment utilisé par les laboratoires les plus connus pour décrire ces produits dérivés du traitement thermique. Malheureusement ce terme évoque, pour la plupart des gens, des scènes cauchemardesques impliquant de larges fissures et cavités bouchées, alors que les laboratoires utilisent ce terme, comme nous l'avons indiqué, principalement pour décrire les résidus du traitement thermique présent dans les fissures cicatrisées.

Ce décalage entre ce que la plupart des gens comprennent par "glass filling" et ce que les laboratoires tentent de décrire a amené certains à se poser des questions sur la nature exacte des résidus. Pour corser le tout, des personnes de divers horizons impliquées dans le chauffage des pierres prétendent également chauffer ces pierres sans addition d'additifs quelconque. Pourtant, quand ces pierres sont envoyées pour analyse aux laboratoires, ceux-ci mentionnent encore et toujours la présence de résidus, jetant un doute certain sur les capacités de tels laboratoires de pouvoir identifier correctement de telles substances.

Le projet de recherche

Afin de mieux comprendre la nature de tels résidus et des mécanismes qui aboutissent à la cicatrisation des fissures, mais également pour tenter d'y voir plus clair quant aux affirmations faites par certains de ne pas utiliser d'additifs durant la chauffe des pierres, des analyses ont été effectuées sur des rubis chauffés avec additifs, mais aussi sans additifs. Il faut également noter que de nombreuses analyses ont également été faites sur des rubis non chauffés. Le projet s'est déroulé sur une période de 2 ans et les tests se sont déroulés en France et en Suisse.

24 échantillons ont été analysés au département des sciences de la terre à l'université de Nantes. Une seconde série de 32 pierres a été analysée au laboratoire gemmologique Gübelin

(Gübelin Gem Lab), à Lucerne en Suisse qui à également fait l'objet d'un projet de recherche interne sous la direction du Dr. D. Schwarz, directeur de la recherche et de C.Dunaigre, gemmologue au Laboratoire Gübelin. Un résumé de cette seconde étude sera présenté dans la seconde partie de ce rapport.

Une partie importante du travail effectué à Nantes a surtout impliqué des analyses effectuées sur des cavités et de grosses fractures bouchées alors que les analyses faites à Lucerne se sont plutôt concentrées sur ces résidus du traitement thermique présent dans les fissures cicatrisées des rubis.

Analyses effectuées à Nantes

Echantillons et méthodes

26 rubis en provenance des mines de Mogok et de Mong Hsu au Myanmar (Birmanie) ont été sélectionnés. 22 de ces pierres sont facettées, et 4 sont des pierres brutes qui ont été polies. Ces rubis ont été donnés ou prêtés par 5 marchands de pierres différents. Un tel nombre a son importance car il allait permettre de vérifier si oui ou non les mêmes additifs sont utilisés par différents traiteurs.

Les cavités et fissures remplies ont été observées à l'aide d'un microscope binoculaire traditionnel mais ont également été analysées en utilisant un microscope électronique à balayage (MEB) JEOL 5800 qui permet d'effectuer des analyses chimiques qualitatives et semi-quantitatives sur des surfaces minuscules (jusqu'à 100Å). Parce qu'une telle technique est idéale pour l 'identification de toutes petites surfaces comme le sont les cavités et les fissures en surface, Le MEB a contribué pour une large part à l 'analyse des substances de remplissage.

Cet instrument permet aux échantillons d'être analysés dans 3 types de mode différents. Le mode en électrons rétro-diffusés ou l'énergie des électrons incidents est identique à celle des électrons réfléchis, le mode en électrons secondaires ou l 'énergie des électrons émis par l 'échantillon est inférieure à l'énergie des électrons incidents, et enfin le mode en cathodoluminescence. En fonction de la composition chimique des substances de remplissage, la zone ciblée peut offrir un meilleur contraste, et donc une meilleure définition dans l'un des modes décrits ci-dessus.

L'origine des échantillons a pu être déterminée au préalable à Lucerne avec la détermination d'éléments traces effectuée à l'aide d'un appareil de fluorescence X à énergie dispersive TRACOR 5000. Un échantillon a été testé en utilisant un spectroscope Raman DILOR.

Les réactions de luminescence en utilisant un appareil à cathode froide (Luminoscope) ont été observées sur tous les échantillons. Ces réactions de luminescence ont également été enregistrées sur quelques échantillons grâce à l'excitation courte (230nm) de l'appareil Diamond View ® de la De Beers.

Deux produits couramment utilisés comme additif lors du traitement thermique ont aussi été analysés grâce à la diffraction X.

Résultats

Microscopie

Détection des zones de remplissage

Des rapports publiés dans la littérature gemmologique au début des années 80 (Kane, 1984) font état de l'observation, au microscope et avec l'aide d'une lumière réfléchie (*voir ci-dessous la méthodologie proposée par Kane*), de cavités remplies présentes à la surface de corindons facettés et qui affichent un lustre clairement différent de celui des corindons. Ceci s'explique par les différences d'indice de réfraction entre les zones remplies et le corindon.

L'observation de ces zones bouchées en immersion dans de l'iode de méthyle permet également une identification rapide car ces zones apparaissent incolores quand elles sont observées sous certains angles, contrastant donc avec le corindon.

Tous les rubis étudiés l'ont été en utilisant la première méthode, et les zones remplies en surface ont été clairement identifiées et marquées à l 'aide d 'un stylo à alcool noir en préparation pour les analyses MEB et Raman



Figure 4 Reflected Illumination is produced by positioning a light source near a 90° angle over the surface of the genesione, so that only the surface is viewed; several methods can be used. For examining surface characteristics, the technique that is generally the easiest, fastest, and least harsh to the eyes is fluorescent "overhead" illumination. Greater surface detail is provided when the reflected illumination is produced with the more intense incandescent light source provided by fiber-optic illumination, a Tensor lamp, or a cuestial illuminator system

Diagram publié dans Gems and Gemology, Winter 1984

Analyses au MEB

Analyses qualitatives

Les cavités et fissures remplies de 11 rubis ont été étudiées en utilisant une telle technique. Pour une meilleure compréhension, les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous, qui sépare les échantillons sur la base des résultats des analyses chimiques.

Note : Il doit être très clairement indiqué que seuls les éléments détectables avec cette technique sont présentés ci-dessous. Des éléments légers tels le Bore ou le Lithium ne sont pas détectables en utilisant cette méthode. Pour cette raison, et bien qu'ils ne soient pas listés dans le tableau, il est parfaitement possible que de tels éléments soient présents dans la composition chimique des zones remplies qui ont été analysées.

Il faut également noter que plusieurs analyses ont été faites sur la même zone, et sur différentes zones bouchées de la même pierre. On a déterminé des résultats identiques dans les deux cas.

	Liste des éléments chimiques détectés sur les cavités remplies et les fissures avec le MEB							
	Phosphore	Aluminium	Aluminium Silice	Magnésium,				
	Aluminium	Silice Phosphore	Sodium, Calcium	Calcium				
	Sodium Silice	Sodium, Calcium	Titane	Aluminium				
	and	Magnésium	Magnésium	Silice				
	Magnésium	Titane						
fournisseur	MSBU08							
Α	MSBU09							
fournisseur		MSBU01						
В								
fournisseur		MSBU10						
С		MSBU11						
		MSBU12						
fournisseur			MSBU05					
D			MSBU06					
			MSBU07					
			MSBU24					
fournisseur				MSBU14				
E	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·							



Msbu01: Al,Si,P, Na avec aussi Ca, Mg,Ti







Msbu014: Si, Al, Mg, Ca

Les deux poudres qui sont utilisées durant le traitement thermique ont aussi été analysées en utilisant cette technique.

La poudre qui porte le nom de Sodium Borax montre la présence de sodium et d'oxygène dans sa composition chimique. Pour les raisons mentionnées ci-dessus, la présence du bore n 'a pu être déterminée. La seconde poudre vendue sous ses initiales S et D montre une composition chimique similaire avec toutefois l'addition notable de phosphore.



11

Analyses Semi-quantitatives

4 échantillons (MSBU05,07,011 et 016) ont été préparés pour des analyses semi-quantitatives avec le MEB. Le courant d'accélération du tube a été fixé à 15 KeV. Les rubis ont été soigneusement positionnés de telle manière à ce que les zones sélectionnées pour l'analyse soient autant que possible perpendiculaires au courant d'électrons. L'une des guatre analyses a fourni des résultats qui sont directement comparables avec des analyses similaires qui ont été faites sur des cavités remplies à la surface de corindon (voir les tableaux ci-dessous). Les 3 autres échantillons montrent différents types de résultats.

Les résultats sont présentés en % d 'oxyde. Bien que constituant majeur en terme de poids atomique, on a donc normalisé l'oxygène à 0.

TABLE 1. Chemical analyses of the glass areas in four natural rubies.^a

n Sample designation	Size of glass inclusion (mm)	Caral weight et stene	Origin of inclusion	Öxide component (w. %) ⁶											
acognation	(min)			Na ₂ 0	MgØ	Al2@3	Si@2	K20	CaO	Fe@c	Ti@2	Cr ₂ 0 ₃	Mn®	V203	Totala
A	2.8×0.4	7.01	Artificially induced	8df ^e	9.9	30.7	44.7	Bal	7.5	2.4	Bdl	Bøl	0.1	Bdi	95.3
B	3.5×1.5	5.01	Artificially induced	Bdl	10.6	39.3	42.8	Bdi	7.3	1.7	0.1	Bel	0.1	Bel	95.9
С	7.4×3.21	6.71	Artificially induced	1.7	0.1	31.9	56.9	3.5	0.1	0.3	0.1	Bdi	Bdi	Bd	94.6
D	0.1×0.09	1.31	Naturally ecourting	0.4	1.9	26.4	56.8	0.6	6.5	1.5	0.4	Bdi	Bal	Bøi	94.5

³⁷hese samples were analyzed by Carol Stockion with a MAC microprobe at an operating voltage of 15kV and beam current of

9.85 µA. Bata refinement cerried out by using the Ultimate correction program (Chodas et al., 1973). ¹Values represent the average of three analyses for each inclusion which were in close agreement with one another.

Total iron reported as Fe@.

"The law totals may indicate the presence of either water or one or more elements of low atomic number (below 9), which cannot be detected by a misroprobe:

below the detection limits of the instrumentation used (approximately 0.1 weight % exide).

Elm	El wt%	Norm wt%	Prec.	Atomic	<pre>% Oxide %</pre>
Na	1.35	1.42	0.22	1.27	1.82
Mq	6.78	7.13	0.29	6.04	11.24
AĨ	14.26	14.98	0.37	11.44	26.94
Si	22.54	23.69	0.46	17.36	48.22
P	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ca	4.94	5.19	0.26	2.67	6.91
Ti	0.01	0.01	0.00	0.00	0.02
Ø	45.27	47.58	0.00	61.23	0.00
Total	95.15	100.00		100,01	95.15

Robert E Kane: G and G, W 84

Msbu05

Réaction de luminescence

L'un des 2 échantillons (MSBU09) du fournisseur A fut analysé dans les 3 modes décrits précédemment. La zone ciblée émet une lumière plus intense en cathodoluminescence. Le mode d'électrons secondaires offre, en comparaison, un contraste assez faible entre la zone ciblée et le corindon. Les échantillons des fournisseurs B et C présentent un contraste légèrement meilleur en cathodoluminescence que dans les autres modes.

Ce phénomène est étrangement renversé pour les échantillons du fournisseur D et E. En effet les zones analysées offrent un meilleur contraste ainsi qu'une réaction de luminescence plus intense dans le mode d'électrons rétro-diffusés et dans une moindre mesure en mode d' électrons secondaires, alors qu'aucune réaction particulière n'est observée en cathodoluminescence.



Msbu09 70x: filled cavity, cathodoluminescence mode

Réaction de luminescence en utilisant le Luminoscope©

Les zones remplies en surface de 24 échantillons furent observées à l'aide du luminoscope. Les zones d'intérêt ont été analysées avec un voltage de 7 à 8 Kv, et un courant entre 80 et 400 mA, en fonction des échantillons.

La réaction typique observée dans la plupart des échantillons montre une couleur blanchâtre d'intensité moyenne à prononcée dans les cavités remplies en surface, alors que les fissures de guérison montrent une luminescence de couleur rouge, d'intensité faible à prononcée. Il faut également noter que l'intensité de cette couleur est plus prononcée quand le courant est augmenté.

Réactions de luminescence obtenues avec l'appareil de la De Beers Diamond View®

Quelques échantillons furent observés rapidement en utilisant l'excitation très courte du Diamond View[®]. Le réseau complet de fissures a montré, et ce d'une manière assez spectaculaire, une réaction de luminescence jaune intense.

Réactions de luminescence obtenues avec le microscope de fluorescence Leica MZ FLIII

Ce microscope stéréoscopique est équipé avec un système de filtres montés sur un carrousel qui permet d'observer l 'échantillon en mode différent. Le filtre fluorescent GFP a permis les meilleures observations, remarquablement similaires avec les réactions de luminescence observées à l 'aide du Diamond View. Malheureusement, les fissures que l'on trouve dans les rubis non chauffés réagissent également et aucune différence de luminescence notable n 'a pu être constatée entre les fissures des pierres chauffées et non-chauffées.



Photo 5 : Réaction de luminescence de fractures de guérison dans un rubis chauffé de Mogok. 50x

Analyses spectroscopiques RAMAN

Le spectroscope Raman Jobin Yvon T64000 est utilisé à l'université de Nantes combiné à un laser Argon avec une excitation à 514.5nm.

Deux analyses sur des cavités remplies et une analyse sur le corindon ont été faites. Les 3 spectres Raman montrent un pic dominant à 416 cm-1, alors que 2 pics de moindre importance à 378 cm-1 et 741 cm-1 ainsi qu'une large bande centrée à approximativement 1100 cm-1 sont également observables. Une autre bande large centrée à approximativement 480 cm-1 tend à se développer dans le 3ème spectre en plus des caractéristiques mentionnées plus haut.

Diffraction X

Les deux poudres utilisées comme additifs durant le traitement thermique ont été testées avec l'appareil de diffraction X SIEMENS de l'université de Nantes. Les résultats sur la première poudre ont confirmé l'identité du Borax. Malheureusement, l'identité de la seconde poudre S et D n'a pu être déterminée car rien de correspondant ne figurait dans la base de données de l'appareil.



Diffractograme confirmant l'identité du Borax

Discussion des résultats

Microscopie

Bien que l'identification des cavités et de larges fissures bouchées qui atteignent la surface soit relativement aisée en combinant le microscope/loupe et une lumière réfléchie, ce type de caractéristiques peut aisément se confondre avec des inclusions naturelles présentes dans le corindon, polies en surface au moment de la taille.

Du fait de leur nature différente (et donc de leur indice de réfraction différent), ces inclusions vont également montrer un lustre différent de celui de l'hôte corindon. Une observation au microscope en lumière polarisée révélera la nature isotropique ou anisotropique de la zone en question.

Il faut aussi réaliser que l'on trouve des inclusions de verre assez fréquemment dans les rubis de Thaïlande/Cambodge, parfois accompagnées de bulles de gaz. Quand de telles inclusions se trouvent en surface, certains problèmes d'identification peuvent en découler.

MEB

Au vu des résultats présentés dans la section précédente, plusieurs observations peuvent être faites:

- Les résultats obtenus sur des cavités et fissures bouchées en surface dans des rubis différents, mais obtenus du même fournisseur, montrent des compositions chimiques identiques.
- Les résultats obtenus sur des cavités et fissures bouchées en surface dans des rubis obtenus chez des fournisseurs différents montrent une large variation dans la composition chimique de ces zones bouchées.
- Aucune trace de Bore, qui est supposé être un constituant important du Sodium tetraborate (Borax), ne peut être détectée avec cette technique. Il est pour cette raison souvent difficile d'établir avec certitude la présence de ce même élément dans les zones de bouchage.

Il est également intéressant de noter qu'il semble y avoir un glissement progressif entre le type de produits trouvés dans les zones bouchées des rubis du fournisseur A (aluminium et phosphore) et la composition chimique des produits des zones bouchées dans les rubis du fournisseur E (Magnésium, Calcium, Aluminium et Silice).

Les analyses faites sur les rubis des fournisseurs B et C montrent une quantité de phosphore largement réduite, et l'addition de silice et d'un peu de calcium, alors que les analyses sur les pierres du fournisseur D ne montrent plus de trace de phosphore, mais incorporent une quantité plus importante de Silice.

Les résultats décrits ci-dessus suggèrent que de nombreuses substances ou combinaison de substances sont utilisées/obtenues pendant le traitement thermique. Les éléments présents dans le Borax (Na) et dans la poudre "S et D" (P et Na) se retrouvent fréquemment, additionnés à d'autres éléments, dans les zones analysées. Il est donc possible que de telles substances aient été utilisées pour le traitement de ces pierres bien que l'on ne puisse l'affirmer avec certitude (fournisseur A, B et C). D'un autre coté, il semble que de tells produits n'aient pu être utilisés dans les rubis du fournisseur E, et la poudre "S et D" n 'a clairement pas été utilisée avec les rubis du fournisseur D.

On sait depuis longtemps que le traitement thermique du corindon relève largement du secret de famille et qu'il est très difficile d'obtenir des informations précises sur les produits, ou les combinaisons de produits utilisés. L'expérience de chaque traiteur, le type de pierres à traiter, les conditions elles-mêmes du traitement et le fait que les pierres aient été nettoyées ou non, vont contribuer au choix de l'utilisation, ou non des additifs dont nous avons déjà parlé.

Les analyses semi-quantitatives ont donné des résultats mixtes. Une analyse est directement comparable à d'autres effectuées sur des zones bouchées dans des corindons (Kane, 1984 Scarratt and al., 1986).

Ces substances ont été identifiées comme du verre. Les 3 autres analyses ont des totaux assez bas ("bouclent" assez mal), ce qui implique soit la présence en quantité importante d'éléments qui ne sont pas mesurables avec l'instrument, soit traduit plutôt le fait que les échantillons n'ont pas été préparés correctement.

Encore une fois, la diversité des résultats reflète parfaitement, la diversité de produits ou de techniques utilisés durant le chauffage des pierres.

Une relation assez claire existe entre la présence de phosphore et les réactions de luminescence intense obtenues sur les zones bouchées en mode de cathodoluminescence. Inversement, aucune réaction de luminescence n'a été remarquée dans ce même mode en l'absence d'un tel élément.



Msbu09: Image en électrons secondaires

Msbu09 : Image en électrons rétro-diffusés



Msbu09: Image en cathodoluminescence

Luminoscope[©] and Diamond View et microscopie de fluorescence

Bien que des images assez fabuleuses puissent être observées avec des réseaux de fissures parfaitement localisables, ces deux techniques n'apportent pas d'informations additionnelles quant à la nature des produits de remplissage. Il est bon de noter que des rubis non chauffés n'ont pas été testés, ce qui offre donc peu de moyen de comparaison et ne permet pas d'évaluer complètement le potentiel qu'aurait à offrir ces deux techniques.

Spectroscopie Raman



Le spectre 1 est une analyse faite sur le corindon qui montre les pics classiques attribués à ce minéral. Les spectres 2 et 3 sont des résultats d'analyses sur une cavité remplie, le spectre 3 correspondant à la partie la plus épaisse de la cavité. D'une manière assez surprenante, les analyses de cette cavité montrent encore un signal de corindon, ce qui laisse à penser que le rayon incident passe à travers la matière amorphe et touche la matrice (corindon).

Du spectre 3 résulte une large bande centrée approximativement à 470cm-1, ce qui est caractéristique chez les matériaux amorphes. Un très faible signal de corindon à 416cm-1 est encore visible. la bande large qui est centrée à approximativement 1100 cm-1 est due à la fluorescence induite par l'excitation du laser.

Le faible nombre d'analyses effectuées avec la sonde Raman ne nous a pas permis d'évaluer si cette technique présente un intérêt certain pour l'analyse de cavités bouchées. En théorie, les substances amorphes et les substances cristallines peuvent de différencier facilement sur la base de leur spectre Raman.

Pour les mêmes raisons mentionnées ci-dessus, il n'a pas été possible de déterminer si les différents produits de remplissage identifiés avec le MEB présentaient aussi un spectre Raman différent.

Analyses effectuées à Lucerne(Suisse)

La seconde partie du projet s'est concentrée sur l'analyse des résidus présents dans les fissures de guérison. Ces analyses ont été faites à Lucerne et font partie d'un projet interne du GGL. Ce qui va suivre est une version condensée du rapport technique qui résume les résultats de ces analyses.

Introduction

Dans le cadre d'un projet de recherche du Gübelin Gem Lab(GGL) portant sur le remplissage des fractures dans les rubis chauffés, la nature de ces Résidus présents dans les fissures de guérison a été plus amplement étudiée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB). Cet instrument fut mis à notre disposition par la compagnie d'assurance SUVA à Lucerne.

4 séances différentes se sont étalées sur une période de 6 mois. 30 rubis en provenance des mines de John Saul au Kenya ainsi que de Mogok et de Mong Hsu au Myanmar(Birmanie) ont été analysés. Une partie des rubis sont non-chauffés, alors que d'autres ont été chauffés avec ou sans additifs (voir liste détaillée).

L'étude de ces deux types de corindons chauffés devait nous permettre de vérifier les affirmations qui prétendent traiter les pierres sans additifs quelconque.

D'autres méthodes telles que la spectroscopie ont également été utilisées pour la caractérisation de certains échantillons.

Un rapport préliminaire a été écrit après la séance de Mars 1999. Ce rapport décrit les échantillons étudiés et discute les résultats des premières analyses (Schwarz, Dunaigre, 1999).

Ce qui suit est une description des autres échantillons, ainsi qu'une tentative d'explication des différents événements qui prennent place durant le traitement thermique, et qui finalement aboutissent au remplissage et à la cicatrisation de fissures.

Echantillons et Résultats

Comme nous l'avons déjà mentionné, des échantillons de trois localités différentes ont été étudiés. Les mines de John Saul, de Mogok et de Mong Hsu.

1. Jonh Saul

Neuf rubis des mines de John Saul ont été fournis par un traiteur/fournisseur de Idar Oberstein, en Allemagne. Parmi les neuf échantillons, trois ne sont pas chauffés, trois le sont avec des additifs chimiques, et trois sans additifs.

1.1 Non-chauffés

3 cabochons non-chauffés on été étudiés (JSMNHT01/02/04). De larges fissures sont facilement visibles à la surface de ces pierres. Quelques fissures et cavités sont remplies et montrent une différence de lustre avec le corindon en lumière réfléchie. D'autres apparaissent plutôt vides dans les mêmes conditions d'utilisation.

En illumination diffuse, de larges fissures sont souvent remplies avec des matière blanches. D'autres fissures de guérison montrent des zones assez denses de particules (probablement



Illustration 1: JSMNHT01. John Saul, Non chauffé, Matière en surface. 268x

des cristaux négatifs), avec des formes plutôt angulaires et symétriques, qui contrastent avec les formes plutôt arrondies que l'on a l 'habitude de voir dans les rubis chauffés.

Des analyses MEB ont été effectuées sur certaines de ces substances en surface. Les résultats montrent la présence d'aluminium et de silice avec des quantités variables de potassium (JSMNHT02), de magnésium (JSMNHT01) et de calcium, de sodium et de magnésium (JSMNHT04). Les résultats sont les mêmes dans les fissures et les cavités.

Les analyses Raman montrent que ces matériaux sont des phyllo-sillicats : Fuschsite (Cr-Muscovite) dans l'échantillon JSMNHT04 et Chlorite/Phlogopite dans l'échantillon JSMNHT01 (voir illustration 1).

Les fissures emettent également une luminescence plus intense quand elles sont observées avec le microscope de fluorescence. Les fissures de guérisons ne semblent pas composées de gouttes individuelles, et l'aspect angulaire des cristaux négatifs se trouve aussi renforcé.

1.2 Chauffés sans additifs

Quatre tranches de brut chauffées sans addition de produits chimiques ont été étudiées (JSMHTN01-04).

Un rubis chauffé d'Afrique de l'Est a été fourni par C.Smith (SFRHTN01). L'un des échantillons (JSMHT01) possède une couche blanchâtre épaisse en surface (non polie), qui pénètre également dans les fissures. Dans d'autres parties de l'échantillon, un film incolore et réflectif semble recouvrir la surface. De larges zones d'une substance incolore sont aussi visibles sur les parties non-polies de l 'échantillon. Les analyses du MEB révèlent une certaine quantité de Mg, K, et Ti pour ces matières blanchâtres et incolores. Les analyses à l 'aide du microscope de fluorescence montrent des canaux lumineux accompagnés de gouttelettes, dans les fissures de guérison. Certaines des fractures réfléchissent également comme un miroir.

JSHTN02-04 sont des tranches polies de rubis qui possèdent des fissures remplies très larges qui montrent une différence de lustre avec le corindon en lumière réfléchie. En illumination diffuse, ces fissures montrent des zones blanches ainsi que des zones partiellement réflectives. Une cavité ronde et presque vide, relativement large est visible sur l'échantillon JSMHT03. la cavité montre une zone encore remplie sur le coté. Une dévitrification partielle



autour de la cavité avec un aspect blanchâtre similaire à ce qui était observé sur afrhtn01 est visible.

JSMHTN02 et 04, tous deux montrent un phénomène très intéressant. Des gouttes peuvent être observées sur la surface du rubis avec un aspect identique à la sueur que l'on peut trouver à la surface de la peau. Ce phénomène est également visible à la surface de AFRHTN01 et JSMHTN01.

Les analyses MEB montrent des résultats identiques pour ces gouttes ainsi que pour les larges fissures et cavités avec la présence de silice et d'alumine et des quantités moindres de K et de Mg. Une réaction de luminescence rouge intense est observable dans les zones blanches épaisses en microscopie de fluorescence. La spectroscopie Raman n'a pas donné de signal très intéressant (un tout petit signal de la matrice, différent de la matrice elle-même) dans ces zones remplies suggérant une substance amorphe (comme du verre).

AFRHTN01 lui aussi possède une matière semi-transparente et blanchâtre en forme de croissant à la surface. Certaines parties de cette excroissance sont laiteuses et transluscentes, alors que d'autres sont plus transparentes. Un certain nombre de petites fissures sont aussi visibles. Les analyses MEB montrent le même type de composition dans ces fissures et sur cette excroissance(Si,Al,Mg,Ca and Na).

Les gouttes et les films transparents en surface ont aussi une chimie similaire (Si, Al Mg,Na, K et Ca). En microscopie de fluorescence, une luminescence verte est observable autour de l'excroissance (saleté) alors que le film transparent et les gouttes ne montrent pas de différence notable avec le corindon, ou seulement légèrement dans les zones laiteuses. Les fissures de guérisons ont elles une luminescence rouge intense dans les parties réflectives.

1.3 Chauffés avec additifs

Deux cabochons chauffés à Bangkok, Thaïlande avec l'addition d'agents chimiques (probablement Borax) ont été étudiés(JSMHTW01-02).

Ces deux échantillons possèdent des cavités qui s'étendent en larges fissures et qui montrent une différence de lustre classique en lumière réfléchie. En illumination diffuse, des matières blanchâtres sont visibles dans les fissures. D'autres montrent des matières longues, arrondies et partiellement réflectives, également observables sous forme de canaux.

Les analyses MEB révèlent une composition chimique avec Si et Al en constituants majeurs mais aussi avec une certaine quantité de Na, Mg et Ti. Seul un faible signal attribué à la matrice est constaté en spectroscopie Raman, encore une fois suggérant une matière amorphe.

2. Mogok

Huit échantillons provenant des mines de Mogok au Myanmar(Birmanie) fournis par un marchand de pierres de Bangkok ont été étudiés. Trois sont non-chauffés, deux chauffés sans additifs et trois avec additifs.

2.1 Non-chauffés

Trois gros rubis non chauffés et taillés en cabochon ont été étudiés(MOGNHT01-03). Toutes les pierres sont assez largement fracturées avec de grosses veines dans toutes les directions présentes à la surface.

Des résidus épigénétiques sont notables à l'intérieur des fractures, également remplies de matières blanchâtres, parfois partiellement réflectives observables en lumière diffuse. Comme souvent, la lumière réfléchie montre un lustre différent de celui du corindon. La texture ainsi que l'apparence générale de ces matières blanches ressemblent à ce qui a été décrit par C.P.Smith (1995) dans les fissures de rubis de MongHsu, qui a identifié ces matières comme étant l'hydro oxyde d'alumine, Diaspore.



Les analyses MEB sur ces veines ne montrent pas de différence avec la composition chimique du corindon. Bien que le rapport Aluminium /Oxygène soit différent dans le corindon et le Diaspore (Al2O3 versus AlO2), une telle différence n'est pas facilement appréciable avec les analyses qualitatives du MEB. Pourtant la présence de deux différents matériaux est clairement mise en évidence par le lustre différent (illustration 3), mais aussi par l'impact du rayon d'électrons visible, alors qu'il ne l'est pas sur le Corindon.

Les analyses Raman ont finalement permis d'établir l'identité de ces veines comme étant du Diaspore, confirmant les similarités avec les rubis non-chauffés de Mong Hsu étudiés par C.P Smith.

2.2 Chauffés sans additifs

Deux échantillons (un cabochon, et une pierre brute polie) chauffés sans additifs ont été étudiés (MOGHTN01-02). Une large cavité vide, entourée d'une excroissance qui ressemble à une bague épaisse, et les zones aux alentours, ont été considérés dans l 'échantillon MOGHTN01.

Cette "bague" transluscente a une apparence granuleuse. Un grossissement de 300x révèle des empilement de cristaux de formes hexagonale, mais aussi que la cavité est traversée par des macles parallèles du corindon.

Le même phénomène "d'effet de sueur" et de film transparent en surface déjà décrits dans les échantillons chauffés des mines de John Saul est observable à la surface de cet échantillon autour de la "bague".

En illumination diffuse, les fissures de guérison montrent une variété de textures différentes avec des matières arrondies, allongées en tube et en canaux, mais aussi des matières plus symétriques.



Une analyse MEB sur la bague translucente met en évidence la présence d'Aluminium et de Calcium. Des centaines de petites gouttes produisent cet "effet de sueur". Aluminium, Silice, ainsi que Calcium et Magnésium sont détectés avec cet technique. L'analyse entre ces gouttes(film transparent) ne montre qu'un signal d'Aluminium. L'analyse des plans de macle remplis montre une composition similaire de celle des gouttes, avec pourtant de la Silice, du Calcium et du Magnésium en quantité moindre (voir illustration 4).

MOGHTN02 est une pierre brute polie qui présente les mêmes caractéristiques que celles décrites pour MOGHTN01. Les bulles ne sont pas seulement concentrées le long des fractures et des plans de macle, mais sont aussi arrangées au hasard à la surface, sans connexion visible avec les cavités ou les fractures, renforçant de ce fait l'impression de "sueur". Des particules fondues (minéraux ?) comme soudées à la surface de la pierre sont également visibles. Les analyses MEB montrent des résultats similaires avec ceux de l'échantillon précédent (Al, Si, Ca and Mg) sur les gouttes et les fractures/plans de macle remplis. Un signal de la matrice est obtenu à l 'extérieur de ces zones.

2.3 Chauffés avec additifs

Trois rubis chauffés (dont deux tranches de la même pierre) avec l'addition d'agents chimiques on été étudiés (MOGHTW01-03).

Il est important de noter que l'on est seulement en position de présumer l'addition de produits chimiques durant le traitement thermique mais que cela ne peut être prouvé à ce niveau. En effet, les résultats présentés ci dessous montrent des résultats similaires à ceux obtenus pour les rubis chauffés sans additifs. Les mêmes "effet de sueur" et particules fondues en surface sont notables (MOGHTW01). MOGHTW02 et 03 font partie de la même pierre qui a été coupée afin d'être étudiée.

De larges cavités remplies à la surface du cabochon poli ont été analysées pour MOGHTW02 alors que l'attention a été portée sur les fissures de guérison dans l'échantillon MOGHTW03. De petites matières rondes et allongées, qui peuvent prendre parfois l'apparence d'un puzzle translucent et légèrement blanchâtre se trouvent dans d'autres fissures. Les analyses MEB des cavités et des résidus présents dans les fissures sont identiques (Al, Si, Mg and Ca). On trouve également des résultats identiques pour MOGHTW01, sur les gouttes et les fractures remplies. Comme pour les pierres chauffées sans additifs, un signal de corindon est obtenu entre les gouttes.

3. Mong Hsu

Treize échantillons de rubis en provenance des mines de Mong Hsu au Myanmar ont été fournis par différents "traiteurs". Quatre pierres sont non-chauffées, cinq le sont sans additifs, et les quatre restantes avec additifs.

3.1 Non-chauffés

Deux rubis bruts non-chauffés on été coupés en deux et polis par la suite (MSNHT01-04). Le premier de ces rubis coupés en deux (MSNHT01/02) montre des détails intéressants sur les surfaces polies.

De larges veines mais aussi des cavités, ouvertes par endroit (probablement dues au polissage), traversent les tranches.

En lumière réfléchie, les matières présentes dans les cavités et les fissures ont un lustre clairement différent de celui du corindon, avec une apparence plus granuleuse.

En lumière diffuse, les matières dans les fissures apparaissent blanches et sèches. Certaines fissures de guérison montrent des textures angulaires, avec des particules épaisses dans les canaux, alors que d'autres montrent des particules plus arrondies et partiellement réflectives. Une analyse infrarouge en réflexion diffuse de ces échantillons met en évidence la présence d'un hydro-oxyde d'aluminium, probablement diaspore (voir spectre infrarouge ci-dessous).



3.2 Chauffés sans additifs

Quatre rubis chauffés sans additifs ont été étudiés (MHSHTN01-04). MHSHTN01-02 sont des "tranches" de deux rubis bruts.

Une matière blanchâtre comme de la porcelaine est visible principalement sur la partie externe et non polie du brut mais est également présente sur la surface polie. Là, elle pénètre dans des fissures ce qui donne une impression de toile d'araignée en lumière diffuse.

D'autres fissures de guérisons ont des matières de forme allongée et transparente, avec pourtant une apparence très légèrement différente de celle des rubis chauffés avec additifs.

Les analyses MEB de cette matière blanchâtre ne montrent d'une manière surprenante qu'un signal d'aluminium sur une partie, et la simple addition de cuivre sur une autre partie (roue de polissage ?) ainsi qu'une matière qui pourrait être un sulfate de barium juste à coté.

MHSHTN02 a en surface une multitude de petites cavités allongées qui ont été partiellement vidées durant le polissage. Ces cavités correspondent en fait à ces résidus arrondis et allongés qui ont été exposés en surface. L'apparence est cette fois exactement la même que ce que l'on voit dans les fissures de rubis chauffés avec additifs.



Les analyses MEB de résidus résultent en une composition chimique avec de l'aluminium, de la silice, du sodium du magnésium et du calcium pour les analyses 1,2 et 4 de cette matière. Pour l'analyse 3, un composé de chlore et de sodium est détecté.

MHSHTN03 est une pierre facettée avec une large cavité vide sur la culasse. Un matériau blanchâtre est visible au fond de la cavité comprenant de l'aluminiun, silice, calcium, sodium et magnésium.

MHSHTN04 est une pierre facettée avec des fissures qui montrent des détails typiquement altérés. Comme c'est le cas pour MHSHTN02, certains des résidus altérés arrivent en surface, et forment de petites cavités, ce qui simplifie leur analyse. Ici également certaines de ces cavités ont été vidées durant l'étape de polissage mais les parties encore présentes montrent une composition chimique identique à MHSHTN02, avec en addition un faible signal de K et Ti.

3.3 Chauffés avec additifs

Les quatre échantillons ont été documentés d'une manière suffisamment complète dans la note "summary of the 1rst SEM session". Se référer à cette note pour une description détaillée de ces échantillons.

Discussion

Il est apparu clairement, au fur et à mesure de l'avancée de ce projet, que les procédés qui aboutissent au remplissage des cavités et fissures, puis à la "cicatrisation" de ces mêmes fissures, sont multiples et complexes.

De plus le manque évident de contrôle sur de nombreux paramètres tels que les conditions dans lesquelles le traitement thermique s'est effectué, ainsi que les additifs utilisés (quand c'est le cas) rendent l'interprétation des données présentées précédemment assez aléatoire. Pour cette raison, nous ne sommes pas à ce moment en mesure d'expliquer et de comprendre chaque étape qui conduit à ce remplissage et cette guérison de fissures.

Pourtant, l'analyse des résultats obtenus avec le MEB et d'autres moyens analytiques est loin d'être dénuée de tout sens, et permet même une ébauche d'explication des phénomènes en question. Les résultats seront tout d'abord discutés en fonction de la provenance des rubis, avant qu'une conclusion générale ne soit tirée.

John Saul

La présence de matières silicatées cristallines dans les fissures ouvertes et les cavités en surface de rubis non-chauffés a pu être établie grâce aux analyses MEB et Raman. Dans les fissures cicatrisées de rubis chauffés avec et sans additifs, des silicats ont également été détectés.

Les résultats de ces trois types de rubis (non-chauffés, chauffés avec et sans additifs), sont essentiellement identiques : aluminium, silice ainsi que magnésium, sodium et parfois fer ont été détectés dans les fissures et cavités. Il est intéressant de noter que les éléments K et Ca présents dans les fissures de rubis non-chauffés mais aussi de rubis chauffés sans additifs, n'ont pas été détectés dans les fissures des deux rubis chauffés avec additifs qui étaient disponibles pour cette étude.

Les résultats obtenus sur l'échantillon africain de CPS sont similaires à ceux obtenus sur les autres rubis chauffés sans additifs des mines de John Saul.

La présence de l'excroissance blanche sur ces mêmes échantillons peut, peut-être, s'expliquer comme un reste des matières qui composaient la matrice dans laquelle se trouvait le cristal de corindon, qui n'aurait pas été enlevé, sciemment ou non, avant le traitement thermique.

Les phyllo-silicats qui se trouvent dans les fissures des rubis non-chauffés semblent avoir, au moment du traitement, un effet de cohésion. En effet, il a été rapporté que ces pierres deviennent très friables quand ces silicats sont enlevés avec un nettoyage à l'acide (DS pers.com). Certains de ces rubis chauffés à Idar Oberstein ne sont donc pas nettoyés avant le traitement et les phyllo-silicats présents dans les fissures ouvertes ou en surface vont réagir avec les parois des fissures du corindon durant le traitement.

Bien qu'un tel scénario soit possible avec des fissures relativement fines, il apparaît plus difficile d'expliquer la dissolution des parois de fractures ouvertes plus larges en ne considérant que ces matériaux épigénétiques présents dans les fissures.

L'addition d'autres additifs tels des oxydes d'aluminium ou plus simplement des solutions à base de Borax qui permettent un meilleur transfert de la chaleur (T.Themelis, 1992) est également possible.

Ces composés empêchent la fragmentation des pierres durant le traitement thermique. A une certaine température, ils fondent, pénètrent dans les fissures ouvertes par effet capillaire, et induisent une dissolution des parois des fractures, permettant ainsi une recristallisation partielle du corindon (cicatrisation). Les éléments non-digérés durant le procédé se redéposent sous forme de matières amorphe dont la composition dépendra de multiples facteurs tels que la présence ou non de matériaux sillicatés dans les fissures avant le traitement ainsi que l'utilisation ou non d'additifs et leur nature.

Cette redéposition plus ou moins importante prend des formes qui nous sont familières quand le microscope est utilisé (empreintes de doigts, gouttelettes, longs canaux arrondis, films). Il se peut qu'une période de refroidissement trop courte ne permette pas à ces composés de cristalliser ce qui expliquerait leur nature amorphe.

Mogok

La présence de composés silicatés dans les fissures des rubis de Mogok non-chauffés que nous avons étudiés pour cette étude n'a pas pu être établie. Pourtant, une observation de ces fissures en lumière diffuse montre une variété de matières épigénétiques, parfois légèrement colorées, le long des fissures ce qui laisse supposer que de tels silicats pourraient être découverts si plus de temps et d'analyses le permettaient.

Les veines étroites qui traversent les pierres non-chauffées ont été identifiées comme l'hydro oxyde d'aluminium Diaspore. Après le traitement thermique, le Diaspore est incorporé dans la structure du corindon pour former des liaisons OH (C.Smith, 1995), et n'est donc plus présent sous la forme d'hydro oxyde après le traitement.

Il est plus que probable que la même séquence que celle décrite pour les rubis de John Saul se déroule au moment du traitement thermique avec ces composés épigénétiques. "L'effet de sueur" également observé dans les rubis de John Saul ne semble pas, dans la plupart des cas, avoir des liens avec les fractures elles-mêmes. Le fait que des composés silicatés ne soient pas présents entre les gouttes suggère qu'une hypothèse de "trop plein" ou de débordement des matières qui sont dans les fissures n'est probablement pas viable.

Une partie du récipient qui est utilisé durant le traitement a été analysée avec un appareil de fluorescence X et a révélé une composition d'aluminium et de silice. Un morceau du brûleur utilisé par l 'une des personnes qui s'occupent du traitement thermique des corindons montre une quantité très importante de silice ainsi que des quantités moindres de Fe, Ti et Mn. Pour ces raisons, on ne peut pas écarter la possibilité d'une contamination provenant du récipient et/ou du brûleur qui pourrait aboutir à cet "effet de sueur". Une telle contamination pourrait également partiellement expliquer la présence de silicats détectés dans les fissures, bien qu'il soit plus probable que d'autres sources de silicats jouent un rôle actif dans le remplissage des fissures.

Il faut également noter que la composition chimique des résidus présents dans les fissures et les cavités des rubis chauffés avec additifs (Al,Si,Mg,Ca and Na) est absolument identique aux résultats obtenus sur les bulles et fissures de pierres chauffées sans additifs. Ces résultats jettent un certain doute sur la nature exacte de ces rubis chauffés avec additifs (l'ajout d'additif a été présumé au départ, mais non prouvé).

Mong Hsu

D'une manière un peu surprenante, des matières silicatées ainsi que des hydro-oxydes d'aluminium sont présents dans les rubis non chauffés de Mong Hsu.

La présence de différentes matières trouvées à la surface des rubis chauffés semble confirmer l'hypothèse de la fonte de ces éléments, présents dans les fissures et en surface avant le traitement, ainsi que leur rôle dans le procédé de dissolution des parois des fissures. On présume que les mêmes procédés décrits précédemment se déroulent également avec les rubis de Mong Hsu.

Ces rubis de Mong Hsu sont particulièrement réputés pour être chauffés avec des additifs comme du borax car à l'état brut, ces pierres sont très fracturées. Comme nous l'avons montré auparavant, l'utilisation du borax va non seulement permettre de protéger les pierres contre des chocs thermiques mais va surtout permettre le remplissage ainsi que la cicatrisation des fissures.

Il est toutefois intéressant de noter que les analyses chimiques obtenues sur les fissures et cavités remplies, que l'on trouve dans les rubis chauffés avec et sans additifs, montrent des résultats similaires.

Dans un seul cas, la composition chimique des résidus dans les fissures et cavités diffère de celle des autres. (Al, P and Na). Cela suggère que des additifs différents auraient été utilisés. L'un des deux produits utilisés durant le traitement thermique que nous avons pu analyser lui aussi révèle une forte proportion de phosphore. Il est donc fort possible que le même produit ait été utilisé durant le traitement de ce rubis.

Conclusion des analyses faites à Lucerne

La plupart des laboratoires mentionnent de nos jours sur le certificat d'identification, la présence de résidus solides dans les fissures et les cavités, quand celle-ci est détectée. Une telle mention sur le certificat est généralement interprétée dans le marché de la pierre comme "il y a du verre dans le rubis".

Quelques marchands de pierres ainsi que des professionnels impliqués dans le traitement thermique des corindons ont exprimé d'une manière de plus en plus insistante le fait qu'ils n'utilisaient pas d'additifs durant le chauffage des rubis. Et logiquement, certains ont commencé à exprimer des doutes sur la capacité de certains laboratoires de faire la différence entre les deux cas de figure. Certains vont même jusqu'à dire que du fait des pressions du marché pour déclarer tout, et à tout prix, les laboratoires préfèrent déclarer quelque chose que rien du tout.

Le fait que le MEB ne permette pas la détection d'éléments légers tels que le Bore ou le Lithium, rend beaucoup plus compliquée la tâche de décider si des additifs chimiques ont été utilisés durant le traitement thermique ou non.

Et même si l'on parvenait a détecter de tels éléments, il faudrait aussi se méfier du fait que certains silicats peuvent incorporer du bore en substitution dans leur structure cristalline.

Il y a pourtant suffisamment d'éléments dans cette étude pour dire que :

• Une substance naturelle amorphe (verre) est produite à haute température du fait de la dissolution de matières présentes avant le traitement thermique. Ces matières semblent remplir la même fonction que les additifs quand ils sont utilisés, c'est-à-dire d'agir comme

le ferait un catalyseur, et provoquer la dissolution partielle des parois des fractures du corindon, initiant de ce fait le processus de recristallisation.

- La composition chimique de telles substances est dans la plupart des cas similaire à celle des produits amorphes qui sont le résultat d'un traitement avec des additifs.
- Une observation microscopique ne permet pas, dans la plupart des cas, de différencier entre les deux substances.



MHSHTN04: petite fissure de guérison composée de gouttelettes et de tubules dans un rubis de Mong Hsu chauffé sans additifs . 60x illumination diffuse. photo de C.Dunaigre



MHSHTN03: Fissure de guérison dans un rubis de Mong Hsu chauffé sans additifs.. 80x Illumination diffuse. Photo de C.Dunaigre



Rubis de Mong Hsu chauffé avec additifs: Petite fissure de guérison composée de gouttelettes. Approx 20x. Photo de C.P Smith



Ruby de Mong Hsu chauffé avec additifs: Petite fissure composée de gouttelettes et de tubules . Approx 50x.. Photo de C.P Smith

Discussion

Les résultats de cette étude sur les fissures et les cavités remplies n 'ont fait que confirmer la complexité des événements qui se déroulent durant le traitement thermique des rubis.

Des variables tels que le nettoyage des rubis avant le traitement, l'utilisation ou non d 'additifs ainsi que leur nature, le type d'appareil utilisé pour le chauffage, les conditions mêmes du traitement etc... sont à prendre en considération pour tenter d'expliquer les mécanismes qui prennent place.

Durant le traitement thermique, comme nous l'avons déjà indiqué, les fissures ouvertes dans le corindon sont remplies, ce qui permet également d'atténuer l'impact visuel de telles fissures et d'améliorer l'aspect général de la pierre.

Il faut également noter que de nouvelles fractures peuvent aussi être induites par le traitement thermique (Peretti and al., 1995). En fonction de la taille plus ou moins large des fractures et des variables mentionnées ci-dessus, une cicatrisation plus ou moins complète va prendre place.

La reconstruction des événements qui mène à la formation des fissures de guérison a été décrite par Roedder (voir ci-dessous) d'après des expériences menées par Eppler (1967) et d'autres sur différents types de minéraux, y compris des rubis de synthèse Verneuil.

"Si des cracks se développent durant la formation du cristal, des solutions vont pénétrer dans ces fissures ouvertes par action capillaire. Si les températures de l'environnement de croissance du cristal sont élevées, la cicatrisation progresse rapidement, alors qu'à des températures moins élevées, la cadence est plus lente. Les parois internes de la fracture se dissolvent, et la solution de croissance redépose ces matières, ainsi que toute autre matière portée par la solution elle-même et forme des petites faces cristallines ".

Doucement, inexorablement, la fracture se ferme, et laisse derrière elle des poches de liquide non "digéré" qui forment des dessins divers (R.Hugues, 1990).



Cicatrisation d'une fracture: Roedder, 1984

Considérant ce qui vient d'être décrit, il est plus que probable que la cicatrisation de fissures préexistantes dans le corindon suit un parcours similaire.

Comme on l'a laissé supposer, les solutions qui vont aider à la dissolution des parois des fractures, et permettre de ce fait une recristallisation plus ou moins complète du corindon, sont fournies par les minéraux présents dans les fissures avant le traitement et/ou des additifs chimiques qui vont réagir avec ces parois à température élevées. "

Il est aussi bon de noter qu'une contamination du récipient dans lequel les pierres sont chauffées et ou du brûleur ne peut être totalement écartée.

Des minéraux tels que Mica ou chlorite présents dans les fissures ouvertes et les cavités vont se dissoudre en présence du Borax pour former des Borosilicates et se redéposer sur les parois des fractures de guérison (Perretti and Al, 1995).

La réalité telle qu'on la connaît aujourd'hui est que de nombreux rubis sont chauffés avec des additifs chimiques. Il n'est donc pas surprenant que le problème devint particulièrement préoccupant après l'apparition de ces rubis sur les marchés. Comme nous l'avons déjà expliqué, les rubis de Mong Hsu sortent du sol très fracturés. Des expériences de traitement thermique effectuées en Allemagne ont démontré que l'ajout d'additifs n'était pas nécessaire pour se débarrasser totalement de la fameuse zone bleue présente dans les pierres non-chauffées de ces mines (Perretti and Al, 1995). Des additifs tels que le Borax sont régulièrement utilisés durant un second traitement thermique avec pour claire intention le remplissage des cracks et des fractures ouvertes (Hugues, 1998 ; Peretti, 1993 ; Henn and Bank, 1993).

Comme on l'a vu, l'utilisation d'additifs répond au double besoin de protéger la pierre durant le chauffage en permettant une meilleure diffusion de la chaleur, et aussi d'aider à la guérison des fissures en permettant à ces additifs de fondre et de pénétrer dans ces mêmes fissures. Ces deux phénomènes sont inséparables l 'un de l 'autre.

On entend souvent les gens faire une différence entre des " produits dérivés du traitement thermique" et un remplissage intentionnel ou "glass filling".

Ces deux notions sont en général utilisées pour décrire respectivement l'état de cicatrisation des fissures, et la présence ou non de cavités remplies.

Au microscope binoculaire, la guérison des fissures peut prendre l'apparence de gouttes très fines et très espacées, ou à l'inverse des canaux et des films très épais avec des cavités remplies. De toute manière, le fait que ces deux séquences de guérison puissent se trouver en même temps dans la même pierre montre clairement qu'une telle différenciation n'est pas adéquate. En fait, ces différents niveaux de guérison ont sans doute plus à voir avec l'épaisseur et la taille originale des fractures avant le traitement.

En laissant de coté les cavités, il n'est pas si commun de trouver des rubis chauffés avec des fissures qui n'aient pas commencé à se cicatriser sous une forme ou une autre.

Comme nous l'avons décrit, une différenciation entre accidentel (résidu du traitement) et intentionnel (remplissage), n'est plus aujourd'hui d'actualité. Quand des additifs sont utilisés, ils le sont de manière intentionnelle, et ils se redéposent par la suite le long des parois des fractures et dans les cavités en produits dérivés du traitement.

Que les éléments portés par la solution (flux), qui vont permettre la dissolution des parois de ces fractures incluent ou non des additifs, est également, de l'avis de l'auteur un faut débat.

Les cavités et les fissures larges en surface étant si facilement nettoyées avec de l'acide, ces résidus non digérés de la solution doivent être considérés comme des produits dérivés du traitement.

Durant le chauffage, les éléments en solution se combinent à haute température pour permettre une recristallisation du corindon, ou même de spinel en présence d'une solution riche en magnésium (ICA gazette, 1992).

On a pu déterminer, grâce aux analyses, que la partie non digérée de la solution qui forme des dessins multiples comme des empreintes de doigts est composée de produits amorphes, de composition chimique variable. Les temps de chauffage et de refroidissement très courts pourraient expliquer en partie l'état amorphe de ces résidus.

Le verre étant l'une des quelques substances amorphes connues (Webster, 1994), c'est donc un terme qui pourrait, stricto sensus, s'appliquer à la description des résidus présents dans les fissures de guérison des pierres chauffées. Bien entendu, ce terme s'applique également à ces mêmes résidus que l'on trouve dans les pierres chauffées <u>sans additifs</u>.

Le terme VERRE étant assimilé pour la plupart des gens comme un produit artificiel et sans valeur, l'image absolument négative qui en découle apparaît vraiment disproportionnée quand on pense uniquement à ces résidus enfermés dans les fissures de guérison. Pour cette raison, les termes VERRE ou ses dérivés ne devraient pas être utilisés.

Le terme remplissage ou "filling" en Anglais lui aussi évoque pour la plupart des gens, un remplissage des fissures avec du verre en fusion comme c'est le cas pour les émeraudes avec d'autres substances. Pour toutes ces raisons, il apparaît clair que ces termes "glass filling" ne reflètent pas la réalité des événements qui prennent place durant le traitement thermique et évoquent une image par trop éloignée des résidus présents dans ces fissures. En d'autres mots "une tempête dans un verre d'eau".

Conclusion

Tout au long du déroulement de ce projet, il est apparu évident que les rubis chauffés ont souffert de la conception assez large et obscure que la plupart de ces pierres sont intentionnellement remplies avec du verre pour améliorer leur apparence. Il est clair qu'une telle conception est basée, pour une large part sur une représentation de la réalité erronée.

Il est également évident que certains dans cette industrie ont réussi, avec succès, à lier ce problème du moment avec l'autre dilemme qui secoue l'industrie de la pierre : le remplissage de fissures dans les émeraudes.

Bien que le traitement thermique des rubis et le remplissage des fractures dans les émeraudes n'aient d'autre en commun que la volonté d'améliorer l'apparence de ces pierres, les rubis ont souffert de la très mauvaise réputation que les émeraudes se sont faites. Les fameuses actions en justice aux U.S.A (cas Ward) qui ont été largement reprises par la presse nationale mais aussi internationale ont mis une pression extrême sur les marchands de pierres et les laboratoires afin de déclarer toute forme de traitement d'une manière assez drastique.

Ce genre de commentaires sur les certificats, ont d'une manière assez surprenante été très mal interprétés par les professionnels et le grand public avec pour résultat une véritable perte de confiance dans la variété rouge du corindon.

Le remplissage et la guérison des fissures est, comme nous avons essayé de le montrer, une issue complexe qui implique l'interaction de plusieurs facteurs, dont les mécanismes ne sont toujours pas, de nos jours, parfaitement compris. D'autres micro techniques que la spectrométrie LA-ICPMS doivent en théorie permettre la détection d'éléments légers comme le bore ce qui permettrait de déterminer plus précisément la nature de ces résidus.

En fin de compte, la nature de tels résidus n'est que très peu importante. Le fait que le traitement thermique et que les cavités présentes en surface du rubis soient déclarées sans équivoque est de loin beaucoup plus important qu'un débat peu productif sur l'utilisation ou non d'additifs chimiques durant le chauffage du corindon.

La technique de spectrométrie LA-ICPMS pourrait aussi s'avérer très utile pour répondre à une autre question que le commun des mortels est à même de se poser. Si le corindon recristallisé (fissures cicatrisées) devrait être considéré comme du corindon synthétique ou non.

Un tel appareillage très coûteux et très sophistiqué étant hors de portée de la plupart des laboratoires de gemmologie, une telle technique ne pourra jamais être utilisée pour l'examen quotidien des pierres et son utilisation ne se conçoit que dans le cadre de projets de recherche.

Le nouveau système de déclaration du traitement thermique des corindons du laboratoire Gübelin

En raison de la confusion la plus totale qui règne sur le sujet, le laboratoire Gübelin (Gübelin Gem Lab), a introduit, en Mai 2000 un nouveau système de déclaration du traitement thermique qui prend directement en compte les problèmes dont nous avons parlé jusqu'à présent. L'impression générale est que les systèmes précédents, loin de clarifier ces problèmes, ont plutôt ajouté de l'huile sur le feu, avec des commentaires sur les certificats qui rendaient la pierre virtuellement invendable en l 'état.

De manière à mieux comprendre ce nouveau système de déclaration, il est important de voir comment ces informations ont été déclarées sur les certificats de ce laboratoire au cours des dix dernières années.

Historique de la déclaration du traitement thermique des corindons au laboratoire Gübelin

Durant les dix dernières années, les avancées dans la recherche et les nouvelles technologies, ainsi qu'un intérêt accru du grand public et des professionnels pour les sujets liés au traitement des pierres ont plus ou moins directement influencé la manière dont cette information a été décrite sur le certificat.

Octobre 1991

Avant Octobre 1991, le problème du traitement thermique des corindons n'était pas ce qu'il est aujourd'hui. Pour cette raison aucune indication liée au traitement thermique des corindons ne figurait sur le rapport.

Octobre 1991 à Janvier 1993

En harmonie avec les recommandations formulées par les instances Européennes, le GGL ne mentionnait pas sur le certificat la présence de traitements. Pourtant, il était de l'opinion du laboratoire qu'une mention devait figurer sur le certificat quand un corindon n'avait pas subi de traitement thermique. La mention suivante fit donc son apparition à cette époque : No evidence of thermal treatment.
Janvier 1993 à Septembre 1998

Cette époque voit une demande accrue pour de plus amples informations sur le certificat concernant le traitement des corindons. Le laboratoire a réalisé à cette époque qu'un certain nombre de substances résiduelles pouvaient être détectées dans les rubis chauffés. Pour cette raison, la politique de déclaration des traitements commença à prendre en compte une telle situation . Cette modification était un compromis qui a pris en compte les intérêts, parfois divergeants de la clientèle internationale du laboratoire.

L'échelle était la suivante :

Corindons non-chauffés.

No evidence of thermal treatment. Modifié à partir d'Octobre 1994 pour : No indications of thermal treatement.

La phrase est indiquée sur le recto du certificat

Corindons chauffés qui éventuellement contiennent des résidus du traitement thermique en quantité mineure ou moyenne.

Ou encore l'impossibilité de déterminer si la pierre est chauffée ou non

Corindons chauffés et qui contiennent une quantité excessive de résidus dans des cavités et des fissures. Ce type de situations est pris en compte au dos du rapport. Aucun commentaire ne figure sur la partie frontale du rapport

Evidence of solid foreign material in fissures (and cavities)

La phrase est indiquée sur la partie frontale du certificat

Septembre 1998 à Mars 2000

Durant la seconde partie des années 90, certains événements que nous avons déjà mentionnés ont pris place en Amérique du Nord et se sont traduits par des pressions de la part de l'industrie de la pierre, pour une déclaration totale des traitements du corindon. Cette tendance a été par la suite reprise en Europe, bien qu'un tel besoin n'ait pas, à cette époque, été ressenti par les marchés Asiatiques.

Le GGL a dû donc changer sa politique de déclaration des traitements et a commencé à indiquer de telles informations sur la partie frontale du certificat. Alors que trois niveaux d'informations étaient utilisés auparavant, le système s'est agrandi avec six niveaux d'information différents.

Le système est basé sur une série de pierres de références qui sont représentatives pour chaque catégorie. Dès qu'un rubis est soumis pour un examen gemmologique, il est automatiquement comparé avec ces pierres de référence.

Bien que le fait de se décider pour une catégorie plutôt que pour une autre soit, par nature, un exercice subjectif car confié à un humain, le fait de comparer la pierre à tester avec ces pierres de référence permet aussi d'assurer une reproduction maximale des résultats.

Parce qu'il est simple à utiliser, le système devrait permettre à l'industrie du rubis de retrouver ses gloires passées.

Remerciements

L'auteur tient à remercier tous ceux qui, de près ou de loin ont permis la réalisation d 'un tel projet. En particulier E.Frisch et B.Lasnier de l'université des Sciences à Nantes, pour leur revue critique et leurs commentaires, ainsi que pour leur support tout au long du projet. Ces remerciements s'étendent aussi à tous les membres du laboratoire Gübelin et notamment au Dr .D.Schwarz et à C.P Smith, qui par leur aide, commentaires et discussions ont permis la réalisation d'un tel travail.



A considerable amount of confusion exists within the wholesale and retail trade as to what happens to a ruby or sapphire during heat treatment. In non-technical terms, heat treatment may give rise to four essential modifications, which can take place singly or in combination with each other.

- Colour alteration: The appearance of some varieties of corundum can be altered subtly or dramatically by the generation or removal of certain colours. However, since the genmological labs do not have access to the stones prior to treatment, it is generally not possible to determine the degree to which the colour of a gemstone has been modified.
- 2) Dissolving rutile inclusions to improve the transparency: Dense concentrations of rutile needles, generally referred to as silk, may be reduced or completely removed. Depending on the temperatures and conditions applied during the heating process, a genmological lab may or may not be able to assess the amount of rutile inclusions that were present in these areas of the genstone prior to treatment.
- 3) Healing of fractures: Corundum commonly comes from the mine with fractures (cracks). This is especially so in the case of rubies. During heat treatment, it is possible to heal, or seal, these fractures, thereby reducing their visibility and improving the overall durability of the gems. The effects of this may readily be seen by an experienced gemmologist with the use of a microscope or loupe.
- 4) Filling of open fractures and cavities: During the process of heat treatment, molten substances that assist the healing process may penetrate and fill open fractures and surface cavities that are present in some gems. These substances then solidify and typically become vitreous. The resulting material, commonly known as residue, can easily be distinguished from corundum with the aid of a microscope, particularly when the surface of the gemstone is examined in reflected light, owing to the difference in surface lustre.

There is no means systematically to quantify the effects of heat treatment as described in categories 1 and 2. Gems affected in this way are therefore described merely as thermally enhanced. For categories 3 and 4, however, the GGL has developed a system for classifying and quantifying this information. The system will also permit a better understanding of the complex effects of the heat treatment process in individual gemstones.

Taking into account the broad range of commercially available corundum, it was concluded that six levels would establish a workable and most importantly, repeatable means to describe a thermally enhanced gemstone. The GGL system classifies the size, number and constituents of healed fractures and the amount of residue that may be present in an enhanced ruby or sapphire, relative to the size of the gemstone.

GGL Thermal Enhancement Scale for Corundum

The thermal enhancement of corundum is a common trade practice, the effects of which are stable and permanent.

NTE - No indications of thermal enhancement. The characteristics of the gemstone do not show any signs of thermal alteration.

TE1 to TE6 exhibit indications of thermal enhancement. The primary result of the enhancement defined by categories TE1-TE3 commonly involves the healing of fractures, the modification of body colour and/or the dissolution of rutile inclusions. In addition to those features, TE4-TE6 possess partially healed and/or filled fractures that contain moderate to significant amounts of residue.



TE1 – No healed fractures are present or only a small number of fractures that consist primarily of tiny droplets and fine tubules.



TE4 – The healed fractures become more extensive, consisting of small droplets, networks of tubules and thin films.



TE2 – The constituents of healed fractures consist primarily of tiny droplets and small tubules.



TE5 – The partially healed fractures consist of coarse droplets, networks of coarse tubules and thick films. Small cavities with residue may be present.



TE3 – The size and number of the healed fractures increases and consist primarily of tiny droplets, small tubules and fine thin films.



TE6 – In addition to the features described in classifications TE1-TE5, these gemstones possess large cavities filled with residue.

The GGL Thermal Enhancement Scale for Corundum does not consider the number or extent of other inclusion features nor the degree to which the colour and clarity has been modified. *The GGL Thermal Enhancement Scale is not a classification of quality.*

Bibliographie

Jack S.D. Abraham (1982) Heat treating Corundum: The Bangkok operation. Gems and Gemology, Summer 1982, 79-82

D. Federman (1998) Red Baiting. Modern Jeweler, November 1998, 38-46

Gemworld International, Inc. (1998) The Guide

Richard W. Hugues (1997) Ruby and sapphire pp103-108 (1990) Corundum (1988) Surface repaired corundum- Two unusual variations. Journal of Gemmology, Vol. 21, No.1, pp.8-10

R W. Hugues and O. Galibert (1998) Foreign Affairs: Fracture Healing/Filling of Mong Hsu rubies. Asia Precious, January 1998, 18-19

Robert E. Kane (1984)- Natural rubies with glass-filled cavities. Gems and Gemology, Winter 1984, 187-199

Henn U., Bank H. (1993) Neues Rubinvorkommen in Myanmar (Burma). Zeitschrift der Deutschen Gemmologischen Gesellschaft, Vol. 42, No. 2/3, pp.63-65

New glass treatment of ruby reported (1992). ICA gazette, August 1992

K.Nassau (1984). Gemstone Enhancement., p115-116

A.Peretti, K..Schmetzer, H-J. Bernhardt, F. Mouawad (1995) Rubies from Mong Hsu, Gems and Gemology, Spring 1995, 2-26

K.Scarratt, R.R, Hardings, V.K Din (1986) Glass fillings in sapphire. Journal of Gemmology 1986, 20, 4. 203-207

D.Schwarz and C.Dunaigre (1999) Summary of the SEM session at SUVA. March 1999, GGL internal report, unpublished

Christopher. P. Smith (1995) A contribution to understanding the infrared spectra of Rubies from MongHsu, Myanmar. *Journal of Gemmology.*, 1995, 24, 5 321-335

Ted Themelis (1992) The heat treatment of ruby and sapphire p109-135

R.Webster (1997) Gems, their sources, descriptions and Identification, p447



Index

Introduction	P 40	Jo N N
A bit of history on the issue	P 41 - 43	C
"Glass filling": What is it exactly ?	P 43 - 44	G
The research project	P 44	С
Analysis performed in Nantes	P 45	T
Samples and methods	P 45	A
Results Microscopy SEM analysis Luminescence reaction using the Luminoscope Luminescence reaction using the De BeersDiamond View® apparatus Luminescence reaction using a Leica MZ FLIII Fluorescence microscope Raman Analysis Xrd Analysis	P 45 -54 P 45 - 46 P 46 -52 P 52 P 53 P 53 P 53 P 53 P 54	B
Discussion of the results Microscopy SEM Luminoscope© and Diamond view Raman Spectroscopy	P 54 -57 P 54 P 55 - 56 P 56 P 57	
Analyses performed in Luzern	P 58 - 71	
Introduction	P 58	
Samples and results John Saul Mine Non-heated Heated without chemicals Heated with Chemicals	P 58 - 65 P 58 - 60 P 58 - 59 P 59 - 60 P 60	
Mogok Non-heated Heated without chemicals Heated with chemicals	P 61 - 62 P 61 P 61 - 62 P 62	
Mong Hsu Non-heated Heated without chemicals Heated with chemicals	P 63 - 65 P 63 P 64 P 65	

Discussion	P 65 - 67
John Saul	P 65
Mogok	P 66
Mong Hsu	P 66 - 67
Conclusions of the analyses performed in Luzern	P 67 - 68
General discussion	P 69 - 71
Conclusion	P 71 - 72
The CCI Thermal enhancement	
The GGL Thermal enhancement	
scale for Corundum	P 72 - 77
Aknowledgements	D 76
rationedgements	F 70
Bibliography	D 79
Dibilography	F 10

Introduction

"Glass filling" Behind these two simple words, lies one of the biggest threat ever met by the gemstone industry. The so-called "glass filling" in ruby has been pointed out as being the single factor that contributed to a major loss of confidence in this beautiful gem, and which resulted in a dramatic decline in the prices of the heat-treated red variety of corundum for the past few years (see frame below).



Gemworld International, Inc. Publisher of *The Guide* 650 Dundee Rd. Suite 465, Northbrook, IL 60062 Phone 847-564-0555 Fax 847-564-0557 Toll free 888-GEMGUIDE email gemguide@ix.netcom.com

JCK Las Vegas-Booth RR 567, June 1998

A CONTRACTOR OF A CONTRACTOR A

RUBY & SAPPHIRE TREATMENTS

		TECI ON IN	ICE	and the second se
	Commercial	Good	Fine	Extra Fine
Untreated Sapphire	0% to+5%	0% to +5%	+5% to +10%	+10% to +15%
Untreated Ruby	0% to +5%	+5% to +10%	+10% to +15%	+15% to +20%
Heat	0%	0%	0%	0%
Surface Infilling of Ruby	0%	0% to -5%	-5% to -10%	-10% to -15%
Fracture Filling	-10% to -50%	-10% to -50%	-10% to -50%	-10% to -50%

Notes: Fracture filling refers to cavities intentionally filled with glass. Surface infilling is the glass residue associated with heat as a byproduct of the process. Melted borax fills in surface fissures.

Reprint from "The Guide", 1998

A mere evocation of a "glass filled ruby" instantly provokes in most gemmological circles a variety of peculiar reactions ranging from total indifference to irrational madness. Being such a tribute of Mother Nature, a ruby is deemed to be pure and free of the malice of the human world. But purity and gem business being such odd bed fellows, one often wants to turn a blind eye when a few tens of thousands of dollars are to be made by changing rather unattractive gemstones into absolute beauties thanks to the magic of heat treatment (or its politically correct version..., thermal enhancement).

A bit of history on the issue

Gem-quality rubies being very rare, it comes as no surprise that many attempts have been made, throughout the ages, to improve the appearance of such gemstones.

Among the various techniques used for such a purpose, the heat treatment of corundum dates back to antiquity. Very crude techniques such as the blowpipe involving merely the use of a pipe and a crucible in a simple fire have been common practice for many centuries. These traditional techniques, although still commonly used, are progressively supplanted with more modern heat treatment equipment such as the use of electrical ovens which allow precise temperature and atmosphere control (R.Hugues, 1997).



Photo by T. Themelis, 1992

It is reported that in 1975, in the eastern town of Chantaburi, Thailand an incident occurred during an heat treatment operation which paved the way for the application of high temperature heat treatment (C.P.Smith, personnel communication). The end of the seventies witnessed a rapid development of the heat treatment of corundum with the realisation that low quality light yellow-brown sapphires ("Geuda") may be turned into vibrant blues with a proper application of heat. Heat treatment is very often applied to rubies in order to remove unwanted coloration, or to turn the existing colour into a more desirable one (photos 1 and 2). Temperatures as high as 1800 degrees may be reached in an appropriate atmosphere for a certain period of time before the gemstones are allowed to cool down.



Photo 1: Mong Hsu rubies prior to heat treatment

Photo 2: Mong Hsu rubies after heat treatment

At the beginning of the eighties, some gemmologists started to notice rubies with pits and cavities that displayed a different lustre than the one of the host (*Scarratt, 1984, Hugues 1984, Kane 1984*). After subsequent testing, it appeared that these surface blemishes were intentionally filled in with a substance that would, upon heating, turn into a transparent, colourless glass, fused to the host. These features are usually referred to in the trade as "glass filling". The early reports of rubies showing evidence of cavities filled with glass like substances as well as relatively simple techniques of detection (*Kane, 1984*) draw instant publicity on the topic and helped make of the "glass filling" issue what it is today: Something that everybody loves to hate!



Photo 3: Filled cavities in a Mong Hsu ruby (MSBU09). Reflected light, 80X

In the mid nineties, whole parcels of ruby started to be returned to gem dealers by unsatisfied customers as random sampling perform by some laboratories often ended up with a lethal "cavity and fracture filling" verdict.

In the gemstone world as we know it, glass is a word that marries very badly with ruby. The image of a composite stone, where pieces of rubies are held together by a glass bonding was not far.

The phenomena started to become very acute at that time, while the current author was working at the AIGS laboratory in Bangkok. So important was the problem, that Ken Scarratt, at the time director of the AIGS laboratory, decided to set up a system that intended to deal with the issue. The system involved the quantification of the amount of residue from the heat treatment, which was found to be present in the cavities and fissures of the rubies. Soon after, the system became the rule and similar versions were used on the reports by the major laboratories.

As the filling issue became well publicized, so was the realization that the filling material present in cavities and surface reaching fissures could be removed when the ruby was immersed in an hydrochloric or hydrofluoric acid solution for a period ranging from a few seconds to a few hours. As a result, more rubies were submitted with no external signs of filling, other than emptied cavities and etched surface features.

This is still very much the case today. Gem testing laboratories are showing no complaisance with filled cavities (i.e. they tend to issue certificates with a mention such as "moderate/significant residue in fissures and cavities"). For this reason, gem dealers often clean the stone in acid prior to submitting it for testing, with the hope of getting a "better" labeling on their certificate (e.g. minor residue in fissures).

The whole filling issue has therefore been displaced from the outside to the inside of the ruby. As fewer stones showed external signs of filling, laboratories started to pay more attention on the amount of so called "residue from the heat treatment" visible in closed healing fissures, and apply the system to such features.

"Glass filling": what is it exactly?

It is common knowledge that most of the corundum present on the market today has been heat treated to improve its colour appearance and its transparency, increasing therefore its salability (*Abraham*, 82).

The heat treatment also allows for a partial or complete healing of fissures and fractures that were present in the ruby before the treatment, therefore improving the overall durability of the gemstone (*Hugues, Galibert 1998*). This treatment is most easily performed with the addition of chemicals that assist and facilitate the closure of fractures by healing or infilling. Sodium tetraborate(Na₂B₄O₇.10H₂O) or "Borax", used by itself or in combination with, or replaced with sodium acetate, sodium or potassium hydroxide, glycerin, citric acid, other acid, etc...(*Nassau, 1984*) is probably the most widely used additive. Aluminium oxide powders or sodium bicarbonate may also be used.

The Borax substance is mixed in a cup with a small amount of distilled water or with various oxides, nitrates, acids and other compounds to form a liquefied, slurry mixture, like paint. The corundum is soaked in, covered with or even painted with a small brush. In about an hour, the mixture is dried out, and a white skin develops on the surface of the corundum.

Various people performing heat treatment claim that this Borax-base additive mixture acts as an insulator that allows the corundum crystals to be heated slowly and evenly. During the cooling process, heat is released gradually without sudden thermal chock (Themelis, 1992) Upon exposure to elevated temperatures, the chemicals will melt, coat the surface of the gemstone and enter fractures trough capillary action. There, they act as a flux and assist in the healing of such fractures (partial recrystallisation of the corundum). When cooling starts, the material melted



Photo 4: Sodium Borax powder

during the heated process will solidify as an amorphous solid. Remnants of this material may be encountered at the surface of a polished gemstone and/or remain trapped within area of the partially healed fractures.

While the term "Glass filling" intended to describe in the eighties, the malicious attempts to disguise the real surface condition of a ruby by filling large cavities and fractures with a colourless glass like substance, its meaning progressively slipped to also include the remnants of the heat treatment trapped in healed fractures (*Federmann, 1998*).

The term residue is currently used by the major laboratories to describe such remnants, and for the reasons mentioned previously (cleaning with acids of filled cavities and surface reaching fissures) often applies to these remnants in fissures only. And of course the mention of such residue on a certificate is instantly interpreted in the trade as "Glass filling"...

The issues of the moment involve the nature of these various remnants, their appearance, and whether these features are distinguishable from those of rubies heated without the addition of chemicals. As a matter of fact, various dealers, and scientists performing heat treatment have been claiming that they do not use any chemicals during the heat treatment process. And better, when these gemstones were submitted to different laboratories, the presence of residue in fissures was mentioned on the certificate, drawing a lot of criticism and adding to the confusion.

The research project

In order to understand better the nature of these residues, and to investigate the above mentioned claims, the analysis of both heated and unheated ruby samples was performed over a period of two years in France and in Switzerland.

Twenty-four samples were analyzed at the department of geo-sciences at the university of Sciences in Nantes (France). Another series of thirty-two gemstones was analyzed at the Gubelin Gem Lab (GGL) in Luzern (Switzerland) as part of an internal GGL research project conducted by Dr. D.Schwarz, director of research and C. Dunaigre, the current author and laboratory gemologist at the GGL. The year and a half-long study resulted in a technical report, which will be presented in the second part of this report.

A large part of the work that was performed in Nantes involved the analyses of filled cavities and surface reaching fissures, while most of the work in Luzern concentrated on the analysis of the remnants present in the healed fissures of the rubies.

Analysis performed in Nantes

Samples and methods

Twenty-six Burmese rubies coming from the Mogok and Mongh Hsu mining area were selected. Twenty two of the gemstones are faceted, four are in the rough but have been polished. These rubies were either loaned, or donated by five gemstone dealers. Such a variety of sources was deemed important as it permits to verify whether or not the same chemicals are used by different suppliers during the heat treatment process.

Apart from traditional microscopy using a binocular microscope combined with reflected light, the filled cavities and opened fissures were analyzed using a JEOL 5800 Scanning Electron Microscope (SEM) that allows for qualitative and semi-quantitative chemical analyses of very small area (up to 100Å). Being perfectly suited for the analysis of small surface features like cavities and surface reaching fissures, the SEM contributed to a large part to the analysis of the filling substances. The GEOL scanning electron microscope allows for the sample to be analyzed in 3 different modes. The back-scattered electrons mode where the energy of the incident electron is identical to the one of the electron that bounces back on the sample, the secondary electrons mode where the energy of the electron emitted by the sample is inferior to the energy of the incident electrons, and the cathodoluminescence mode which relates to visible rays. Depending on the chemical composition of the filler, the targeted area may offer a better contrast, and therefore a better definition in one of the given modes. Nine of the eleven samples tested with SEM were run in those different modes.

Prior to testing in Nantes, the determination of major and trace elements of the samples was made in Luzern using a spectrace 5000 TRACOR EDXRF unit, allowing for the determination of geographical origin. An analysis using a DILOR Raman spectroscope was performed on one sample. The luminescence reaction using a cold cathode apparatus (luminoscope) was recorded on all the samples, while the luminescence behavior of two filled rubies under the very short excitation (230nm) of the De Beers Diamond View ® apparatus was also observed. XRD and SEM analysis of two rubies was also performed on two different products that were said to be used, alone or in combination, during the heat treatment process. The luminescence reaction of the filled fissures was also recorded using a Leica MZ FLIII fluorescence microscope fitted with different filters.

Results

Microscopy

Detection of the filled area

As reported in the gemmological literature in the early eighties (Kane, 1984), filled surface features are most easily observed in reflected light using a binocular microscope. Being of a refractive index of approximately 1.52 (Kane, 1984), a difference in luster between the corundum and the filled area is relatively easy to resolve (see next page, a reprint of the detailed methodology proposed by Kane).

Observation in the microscope of filled rubies immersed in methylene iodide, also allows for a fast identification of the filled area as the filling material is found to be colourless at some viewing angles, therefore contrasting with the appearance of the host. All the selected ruby samples were examined using the first method, and the filled surface zones were clearly identified and circled with a black alcohol pen in preparation for the SEM and Raman analyses.



Figure 4. Reflected Illumination is produced by positioning a light source near a 90° angle over the surface of the genestone, so that only the surface is viewed; several methods can be used. For examining surface characteristics, the technique that is generally the vasiest, fastest, and least harsh to the eyes is fluorescent "overhead" illumination. Greater surface detail is provided when the reflected illumination is produced with the more intense incandescent light source provided by fiber-optic illumination, a Tensor lamp, or a custial illuminator system.

Reprint from Gems and Gemology, winter 84

SEM analysis

Qualitative analysis

The filled cavities and filled surface-reaching fissures of eleven rubies were studied using such a technique. For a better understanding, the results are presented below as a table, which separates the samples according to the different basic chemistries of the filled area that was found for each sample.

Note: It must be very clearly emphasized that only these elements detectable with SEM are presented below. Lighter elements such as Boron and Lithium can not be detected by the method. Therefore, although they are not listed in the frame below, such light elements may well be present in the chemical composition of the filled features that were analyzed.

Note also that several analyses were made on the same filled area, and in different filled areas of the same stone. The results showed consistant results in both cases.

	List chemical elements detected on filled cavities and fissures with SEM							
	Phosphorous	Aluminium	Aluminium	Magnesium,				
	Aluminium	Silicon	Silicon	Calcium				
	Sodium Silicon	Phosphorous	Sodium, Calcium	Aluminium				
	and Magnesium	Sodium, Calcium	Titanium	Silicon				
		Magnesium	Magnesium					
		Titanium						
Supplier A	MSBU08							
	MSBU09	1.1.1.1.1.1.1.1						
Supplier B		MSBU01						
Supplier C		MSBU10						
		MSBU11						
		MSBU12						
Supplier D			MSBU05					
			MSBU06					
			MSBU07					
			MSBU24					
Supplier E				MSBU14				







Msbu01: Aluminium silicate with P, Na and lesser amounts of Ca, Mg, Ti



Msbu07: Alumium silicate with small amounts of Na, Ca, Ti and Mg



Msbu014: Magnesium, Calcium Aluminium silicate

The two powders used for the heat treatment were also analyzed using this technique. The powder labeled Sodium Borax shows Na and O in its basic chemistry. However, being out of the analytical range of the instrument, the presence of Boron could not determined. The second powder labeled S and D shows the same composition with the notable addition of phosphorus, and could therefore be labeled as a sodium phosphate



Semi-quantitative analysis

Four samples (Msbu05, 07, 011 and 016) were prepared for semi-quantitative analysis using SEM. The accelerating voltage was set at 15 keV. The rubies were carefully positioned so that the zones of interest laid as perpendicular as possible to the electron beam. One of the four analyses yielded results that are directly comparable with similar analyses performed on filled cavities and fissures (see frames below). The three other samples showed different types of results.

The results are presented as Oxyde %. Although being a major constituant in terms of atomic weight %, Oxygen(O) is therefore normalised to 0.

P Sample designation	Size of glass inclusion (mm)	Caral weight of stone	Origin of inclusion					Øxid	e œm	ponent	(w1. 95	^d (
				Na ₂ @	MgB	Al ₂ 03	Si@2	K ₂ @	Ca®	Fe@c	Ti@2	Cr2@3	Mn®	V ₂ O ₃	Total ^d
Ą	28×0.4	7.01	Artificially indused	B df ^e	9.9	30.7	44.7	Bal	7.5	2.4	Bdi	Bơi	0.1	Bdl	95.3
3	3.5×1.5	5.01	Artificially induced	Bdl	10.6	35.3	42.8	ଞ୍ଚଣା	7.3	1.7	0.1	Bdl	0.1	Bal	95.9
2	7.4×3.21	6.71	Artificially induced	1.7	0.1	31.9	55.9	3.5	0.1	0.3	0.1	Bol	Bdi	Bøl	94.6
0	0.1×0.09	1.31	Naturally	0.4	1.9	26.4	56.8	0.6	6.5	1.5	0.4	Bal	Bdi	Bat	94.5

TABLE	1. Chemical	analyses o	t the glass	areas in lo	our natural rubies. ^a
	a a manufacture and a state		1 11 10 010000	on acto ni n	and thereforer interiors.

*These samples were analyzed by Carol Stockton with a MAC microprobe at an operating voltage of 15kV and beam ourrent of

9.85 µA. Data refinement cerned out by using the Uttimete correction program (Chodes et al., 1973). Utatues represent the average of three analyses for each inclusion which were in close agreement with one anelter

"dal iron reported as Fe@.

"The law totals may indicate the presence of either water or one of more elements of low atomic member (below 9), which cannot be detected by a misroprobe.

selew the detection limits of the instrumentation used (approximately 0.1 weight % exide).

Robert E Kane: G and G, W 84

Elm	El wt%	Norm wt%	Prec.	Atomic	<pre>% Oxide %</pre>
Na	1.35	1.42	0.22	1.27	1.82
Mq	6.78	7.13	0.29	6.04	11.24
AĨ	14.26	14.98	0.37	11.44	26.94
Si	22.54	23.69	0.46	17.36	48.22
P	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ca	4.94	5.19	0.26	2.67	6.91
Ti	0.01	0.01	0.00	0.00	0.02
0	45.27	47.58	0.00	61.23	0.00
Total	95.15	100.00		100,01	95.15

Msbu05

Luminescence reaction

One of the two samples (MSBU09) provided by supplier A was analyzed in the 3 modes. The targeted zone shows a brighter definition in the cathodoluminescence mode, while a "positive" image is observable in the back-scattered mode. The secondary electron mode offers, in comparison, a rather poor contrast between the host (corundum) and the target. The samples provided by suppliers B and C offer a slightly better contrast in cathodoluminescence than in the other modes.

The phenomena is reversed for samples provided by supplier D and E with the target zone offering a better contrast and bright luminescence reaction in the back-scattered and to a lesser extent in the secondary electron mode, while no conclusive reaction apart from a charging effect in the corundum/target junction is noted.



Msbu09 70x: filled cavity, cathodoluminescence mode

Luminescence reaction using the Luminoscope

The filled area of twenty-four ruby samples provided by six different suppliers where observed with the luminoscope. The zones of interests were observed using a voltage of 7 or 8 kV, and a current ranging from 80 to 400 mA.

The typical reaction observed in most samples was a medium to strong chalky colour in filled surface cavities, while filled fissures display a weak to strong red luminescent colour, colour that tends to be brighter and more pronounced when the current increases.

Luminescence reaction using the De Beers Diamond View® apparatus

Two samples (MSBU09 and MSBU01) were quickly observed using the very short excitation of the Diamond View. The whole network of fissures could be seen and showed a bright yellow luminescence.

Luminescence reaction using a Leica MZ FLIII fluorescence microscope

The stereo microscope is fitted with a filters carrousel that allows different possible viewing modes. As it is the case with the Diamond view, healing fissures are easily observable when the GFP fluorescent filter is selected (photos 5). However, fissures found in unheated rubies also displayed a luminescence reaction that did not noticeably differ form the reaction observed in their heated counterparts.



Photo 5: luminescence reaction of healing fissures in a heated ruby from Mogok. 50x

Raman analysis

The Jobin Yvon T64000 Raman spectroscope used at the University in Nantes is fitted with an Argon laser with an exciting ray at 514.5 nm. Two analysis of a filled cavity, and one analysis of the corundum matrix were performed. The three Raman spectra show a dominant Raman peak at 416 cm-1, while two minor peaks at 378cm-1 and 741cm-1 and a large band centered at approximately 1100 cm-1 are also present in the three spectra. Another broad band centered at approximately 480 cm-1 tends to develop in the third spectra, while still keeping the features described previously.

XRD analysis

A diffractogram of the two powders presumably used during the heat treatment of corundum was made using the Siemens apparatus of the university. The results on the first powder confirmed the identity of the "Borax" as sodium tetraborate, while the second powder labeled S and D did not find a proper match in the database of the diiffractometer.



Discussion of the results

Microscopy

Although the identification of filled surface fissures is relatively easy using a combination of high magnification and reflected light, filled cavities should not be confused with surface reaching crystals that were cut through during the cutting and polishing stages.

Being of a different nature, the crystals will also display a different luster than the one of the host corundum. In some cases, these may resemble filled cavities. However, a microscopic observation under cross polarizers reveals the isotropic or anisotropic nature of the zone of interest.

Note also that naturally occurring glass inclusions are also commonly found in Thai rubies, sometimes containing a gas bubble. Being totally enclosed within the host, they usually do not present a problem of identification. This may however be the case if such an inclusion breaks the surface of a ruby.

SEM

In view of the findings compiled in the results section, several observations can be made.

- The results obtained for rubies treated by the same supplier are consistent.
- The results obtained on the filled surface features of rubies from different suppliers shows a rather wide variation in the nature of the fillers.
- No traces of Boron, supposedly a major component of the Sodium tetraborate powder (confirmed with XRD) is detected using the SEM technique. It is therefore often difficult to establish whether such an element is present or not in the filled zones that were analyzed.

It is interesting to note that there appears to be a wide range of products from the alumium phosphate composition of supplier A, to the magnesium calcium aluminium silicate found in the fillers of the rubies provided by supplier E. The analyses made for the supplier B and C show reduced amount of phophorus and the incorporation of silicon with a bit of calcium, while the analyses of supplier D does not incorporate Phosphorous, but instead, display an increased amount of the Silica compound.

The above results imply that various substances and combination of substances are possibly used during the heat treatment of rubies. The Sodium (Borax) and sodium phosphate composition of the two powders can also be found, combined with other elements in the analyses of the filled cavities and surface reaching fissures.

This suggests, that chemicals of this type may have been used during the heat treatment of rubies provided by supplier A, B and C. In view of the results of supplier D, it is believed that the chemicals labeled "S and D" could not be used during the treatment process. This is also the case of rubies provided by supplier E. The results for this supplier also indicate that sodium Borax was probably not used during the treatment.

It has been known for a long time that the heat treatment of Corundum can well be associated to family secrets and very little transpires of the types of additives that are used during this process. Based on the experiences of each individual treater, one type of chemical or a combination of chemicals may be preferred rather than another. This is what the SEM analyses tend to show.

The semi quantitative analyses showed mixed results. One analysis is directly comparable to similar data published in the literature (Kane, 1984, Scarratt and al., 1986). The low total numbers imply either the presence of elements that are below the analytical range of the instrument, or a rather inadequate positioning of the samples which resulted in a "bad" total. Again, the variety of results (see annexe) reflects perfectly the diversity of products and techniques that are used for the heat treatment.

An obvious relationship was also found to exist between the presence of phosphorus in some of the filled zones, and the bright cathodoluminescence reaction of such zones. Accordingly, the absence of phosphorus translated into no peculiar luminescence reaction when the SEM was used in the cathodoluminescence mode.



Msbu09: secondary electron image

Msbu09: Back scattered electron image



Msbu09: Cathodoluminescence image

Luminoscope[®] and Diamond view

Although showing spectacular results in terms of visibility of the fissures and cavities, no additional information regarding the nature of the filling material can be gained with these methods. Note also that untreated rubies were not tested with the two methods, offering therefore no comparison means as whether the techniques are potentially interesting for the detection of filled fissures and cavities or not.

Raman spectroscopy



The spectra number 1 is an analysis of the corundum and shows typical Raman features for such a mineral. Spectra 2 and 3 are an analysis of a filled cavity, spectra 3 being an analysis of the thicker part of the cavity. Surprisingly, a corundum signal can still be resolved, suggesting that the incident ray goes through the amorphous filling and hits the matrix.

The thicker filling layer in analysis 3 yields a broad band centered at approximately 470cm-1, which is characteristic of amorphous material, while a weaker Corundum signal still remains. The broad band centered at approximately 1100 cm-1 is attributed to fluorescence.

The very small number of analysis performed with the Raman spectroscope does not allow us to determine if the technique has potential for the analysis of filled cavities. In theory, amorphous and crystalline substances are easily differentiated on the basis of their spectra. However, it can not be determined at this stage whether the different types of fillers identified with the SEM also yield different Raman spectra.

Analyses performed in Luzern (Switzerland)

The second part of the project consisted in the analyses of remnants trapped inside closed and partially healed fissures. Such analyses were performed in Luzern as part of an internal GGL research project. The following is a condensed version of a technical report that summarizes the various findings of the analyses.

Introduction

As part of the Gübelin Gem Lab (GGL) research project on the filling of heated rubies, the nature of the filling material present in fissures, was investigated using a Scanning Electron Microscope (SEM). This was put at our disposal by the insurance company SUVA in Lucerne. Four SEM sessions were organized there over a period of six months.

Thirty ruby samples of the John Saul mine in Kenya and of the Mogok and Mong Hsu mining areas in Burma have been analyzed. Part of the rubies were non-heated, while others have been heated with or without the addition of chemicals (see detailed list attached). It appeared to be very important to differentiate between these two later types, as many different people involved in the heat treatment of rubies are claiming to heat the stone without using any chemicals.

Other methods such as Raman spectroscopy and fluorescence microscopy were also used for the characterization of some of the samples.

A preliminary report has been written after the March 12th SEM session. This described the samples studied and discussed the results of the first analyses (*D.Schwarz, C.Dunaigre, 1999*). The following is a description of the remaining samples and a tentative analysis of the changes taking place during the heat treatment followed by a discussion of the processes that contribute to the filling of the fissures in rubies.

Samples and Results

As already mentioned above, samples of mainly three mining localities were studied: John Saul Mine in Kenya, Mogok and Mong Hsu, both in Myanmar.

1. John Saul Mine

Nine ruby samples coming from the John Saul mine were provided by a dealer in Idar-Oberstein, Germany. Among the nine samples, three are untreated, four have been heattreated in Germany without the addition of any chemicals, and two were heat-treated in Bangkok using chemicals.

1.1 Non-heated

Three untreated ruby cabochons were studied (JSMNHT01/02/04). Large fissures are readily visible on the surface of all the stones. Some fissures and cavities display a difference in luster when using reflected light; others appear under the same lighting conditions rather empty or "cleaned". Diffuse illumination reveals rather large opened fissures often filled with whitish material. Other healing fissures show densely packed reflective particles (probably negative crystals) which are not rounded and do not show channel like forms, as commonly seen in heated stones, but rather display angular and sharp features.

<u>SEM analysis</u> was performed on some of the surface reaching material present in cavities and fissures (that often extend from the cavities). The results show the presence of aluminium silicates with varying amounts of potassium (JSMNHT02), magnesium (JSMNHT01) and

calcium/sodium/magnesium (JSMNHT04). The results are consistent in both the fissures and the cavities. Raman analysis showed that the filling materials are phyllo-silicates: Fuchsite (Cr-Muscovite) in sample JSMNHT04 and Chlorite/Phlogopite in sample JSMNHT01 (see figure1). Under the Fluorescence microscope, they display a somehow brighter reaction in fissures than the luminescence reaction of the host. The healing fissures do not appear as composed of individual droplets and the angular/sharp aspect of the negative crystals in the healing planes is reinforced.



Photo 1: JSMNHT01. John Saul, Non heated, surface reaching material. 268x

1.2 Heated without chemicals

Four slabs of heat-treated rough rubies were studied (JSMHTN01-4). The rubies have been heat-treated without the addition of chemicals. One heated rough ruby from East-Africa was also provided by CPS (AFRHTN01).

One of the samples (JSMHT01) displays a 2mm thick whitish outcrop at the surface (unpolished), which also intrudes in fissures. On other parts of the sample, a colourless reflective film appears to coat the surface and gives it a shiny look. Large pools of a colourless substance are visible on the unpolished sides of the sample. SEM analysis of the porcelain like whitish outcrop and of the colourless reflective film revealed an aluminium silicate with varying amounts of Mg, K and Ti. Fluorescence microscopy showed bright channels accompanied by smaller and larger droplets visible in healed fissures. Some of the fracture planes also displayed mirror like reflections.



JSHTN02/03/04 are polished slabs that all possess large and prominent fissures showing a difference in luster compared to the host in reflected light. Diffused illumination showed some fissures with whitish and /or partly reflective zones. JSMHT03 shows a large round, opened, empty cavity with a filled zone on the side. The zone around the cavity is somehow reminiscent of what is seen in AFRHTN01 and shows partial devitrification.

JSMHTN02/04 both display a very interesting phenomena. Some droplets are coating the surface of the ruby in the same way as water is found at the surface of a human skin when the person sweats (see figure 4). This is also observed in AFRHTN01 and JSMHTN01.

SEM analysis of the droplets, fissures and cavities resulted in an aluminium silicate chemistry with lesser amounts of K and Mg for the three samples. Fluorescence microscopy showed pronounced red luminescence in the thick whitish zones. Raman spectroscopy did not yield any significant information (only a weak signal from the matrix), suggesting an amorphous structure ("glass-like" substances).

AFRHTN01 possesses a thick, crescent-like, semi transparent whitish outcrop coating part of the surface of the ruby. Some zones of the outcrop are translucent with a milky appearance, while others are more transparent. Multiple small fissures are also visible. This sample displays the same phenomena seen in JSMHT01, with similar sweating" effect, "pools", and a colourless coating on the surface of the ruby, as well as a partial devitrification effect of the outcrop material.

<u>SEM analysis</u> revealed a similar composition of the outcrop and of the material present in the fissures (aluminium silicate with lesser amounts of Mg, Ca and Na).

The droplets and pools ("sweating effect") also displayed a very similar chemistry (aluminium silicate with Mg, Na, K and Ca). Fluorescence microscopy displayed a green fluorescence around the outcrop (dirt) while the luminescence of the coat showed no difference compared to the host and is only slightly duller in the milky area. The healed fractures fluorescend bright red in the reflective parts.

1.3 Heated with chemicals

Two polished cabochons heated with the addition of chemicals (probably Borax) in Bangkok were studied (JSMHTW01-02). Both samples displayed cavities extending into large fissures with the characteristic difference in luster when viewed in reflected light. Diffused illumination revealed whitish material in some fissures. Others show rounded, elongated and partly reflective features along with reflective channels. Some of the thick rounded material is similar to what is found in the rubies heated without chemicals (i.e. JSMHTN04).

SEM analysis showed an aluminium silicate composition with a certain amount of Na, and lesser amount of Mg and Ti. Raman spectroscopy yielded only a weak signal attributed to the matrix, again implying an amorphous structure ("glass-like" substance).

2. Mogok

Eight ruby samples coming from the Mogok mining area and provided by a dealer in Bangkok were studied. Among the samples, three are non-heated, two heated without and three heated with chemicals.

2.1 Non-heated

Three large polished non-heated ruby cabochons were studied (MOGNHT01-03). All stones are quite heavily fractured with large veins that run across the stones in all directions. Some orangy epigenetic staining is noticeable inside the fractures that are also packed with whitish, sometimes partly reflective material visible in diffused light. Reflected light shows a different luster than Corundum. The texture and general appearance of the whitish material is similar to what is described in the fissures of



Mong Hsu rubies by C.P. Smith (1995), who subsequently identified these features as the Aluminium hydro-oxide Diaspore. SEM analysis performed on the veins showed no obvious difference in chemistry with the one of the host. Although the aluminium/oxygen ratio is different in Corundum and Diaspore (Al₂O₃ versus AlO₂), such a difference is not easy to appreciate on the qualitative analysis performed with SEM. However, the presence of two different materials is clearly evidenced by the different luster (see photo 3) as well as the impact of the electron beam, which is not visible on the corundum matrix.

Raman analysis eventually established the identity of the veins as Diaspore (MOGNHT01), confirming the similarities with the unheated Mong Hsu samples studied by C.P.Smith.

2.2 Heated without chemicals

Two polished samples (one cabochon, one polished rough) heated without the addition of chemicals were studied (MOGHTN01-02). A large empty cavity with a thick melted rim and its surrounding area was selected as the zone of interest in **MOGHTN01**.

The thick rim displays a translucent, granular appearance. High magnification (300x) reveals stacked platelets with a rather hexagonal outline, while the cavity is traversed by parallel twin planes of the Corundum. The same "sweating" effect and surface coating phenomena described in the John Saul and CPS heated rubies is observed on the surface of the sample, around the cavity rim.

In diffuse illumination, healed fissures showed a variety of different features with rounded, elongated channels and tubules, and more symmetrical/sharply delimited particles.

A <u>SEM analysis</u> on the thick rim resulted in an aluminum chemistry with a certain amount of calcium. Hundreds of droplets resulted in a "sweating effect". The droplets show an

aluminium silicate composition, with lesser amounts of Ca and Mg. Surprisingly, analysis in between the droplets (colourless coating) yielded a corundum signal. The filling in the twin planes has however, a similar composition to the one of the droplets, with however reduced Si, Ca and Mg content (see picture 4).

MOGHTN02 is a polished rough stone that possesses the same characteristics as MOGHTN01 with an opened cavity accompanied by a thick rim and showing the "sweating effect". The droplets are not only concentrated along fractures and twinning planes, but are also arranged at random on the surface, with no obvious connection to fractures or cavities, thus reinforcing the"sweating" impression.

Melted particles (minerals?) "fused" to the surface of the stone are also visible. SEM spot analysis showed consistent results with the previous sample, with an aluminium silicate composition along with Ca and Mg on the droplets and in the fracture planes. Outside of these area a matrix signal only was observed

2.3 Heated with chemicals

Three ruby samples heated with the addition of chemicals (including two slabs cut from the same stone) were studied (MOGHTW01-03).

It is important to note that the addition of chemicals was simply assumed but can not be substantiated at this stage. Indeed the analyses presented below show similar results to those done on rubies heated without chemicals. They show also a "sweating" effect and melted particles on the surface (MOGHTW01). **MOGHTW02 and 03** are parts of the same stone sliced for the study.

Analysis of MOGHTW02 was made on the polished cab surface, whereas MOGHTW03 is an analysis of the cut slab (fissures inside). MOGHTW02 shows rather large filled cavities on the surface and MOGHTW03 displays fissures with the tale-tell difference in luster in reflected light. A coarse material is visible in the fissures.

Other fissures show larger and smaller droplet-like individuals as well as elongated, puzzlelike translucent features of the same nature, sometimes whitish in appearance. <u>SEM analysis</u> of both the surface cavity and the fissures in the slab show an identical result, implying an identical identity (aluminium silicate with Mg and Ca). Identical results are obtained for MOGHTW01 on the droplets and the fractures. As it was the case for the heated material without chemicals, a corundum "matrix signal" is obtained for spots between the droplets.

3. Mong Hsu

Thirteen ruby samples coming form the Mong Hsu mining area and provided by different gem dealers were used for the study. Four stones are non-heated, five heated without, and four heated with chemicals.

3.1 Non-heated

Two non-heated rough Mong Hsu rubies were sliced into two and polished afterwards (MSNHT01-04). The first sliced ruby (MSNHT01/02) shows interesting features on the polished surfaces. Large veins and cavities, opened in some area (probably due to the polishing) traverse the slabs . In reflected light, the material in the cavities and the fissures appears clearly different than the host appearance, with a more granular and brittle texture. In diffused light, the intruding material shows a whitish, dried-up appearance. Other unaltered fissures show rather angular and coarse particles in channels, while others also display more rounded and partly reflective features.

<u>SEM analysis</u> of the material inside the cavities, and the fissures extending from them indicated an aluminium silicate (with small amounts of K and Ti) in the cavities. The presence of K and Ti was not apparent in the fissures. MSNHT03/04 display exactly the same characteristics and a minor amount of K is also detected in the fissures. Other types of fissures that display a different luster compared to the host are also present in these specimens.

The SEM analysis gives an aluminium signal and Infrared analysis confirmed the presence of diaspore (see spectrum page 24).

3.2 Heated without chemicals

Four rubies heated without the addition of chemicals were studied (MHSHTN01-04).

MHSHTN01-02 are slices of two rough rubies. Porcelain like whitish material present on the unpolished outer part of the rough is also breaking the polished surface of MHSHTN01 and intrudes into some fissures, resulting in a "web" or dendrite-like appearance in the fissures in diffused light. Other healing fissures show elongated colorless features with a slightly different impression to what is commonly seen in rubies heated with chemicals. <u>SEM analysis</u> of the whitish material surprisingly yields in some parts only an aluminium signal, while other parts of the crust show Cu (from the polishing wheel?) with a compound tentatively identified as aBarium sulfate found lying adjacent to the copper material.

MHSHTN02 possesses many small-elongated cavities that have been partly "emptied" during

the polishing stage. These correspond to the rounded and/or stretched droplets in fissures that break the surface of the polished slab. Their appearance is similar to the one of fissures found in rubies heated with chemicals.

Analysis with SEM of theses

surface reaching droplets resulted in an aluminium silicate composition with Na, Mg and Ca in spots 1,2 and 4. Spot 3 is an analysis of the remaining material found in a cavity (that was mainly destroyed by polishing). A sodium chlorine compound was found alongside a silicate compound.

MHSHTN03 is a faceted gemstone with a large emptied cavity on the pavillion. A whitish compound is visible at the bottom of the cavity that was identified with SEM as an aluminium silicate with small amounts of Ca, Na and Mg.

MHSHTN04 is a faceted gemstone with fissures that show typically altered features in diffused light. As previously described for MHSHTN02, these break the surface (see photo 6). Here again the cavities have been partly "emptied" by polishing but the remnants still present showed identical aluminium silicate compounds with minor components such as Na, Ca, K, and Ti. Spot 3 analysis of the same zone yielded a Fe, Al, Ca, silicate.

3.3 Heated with chemicals

The four samples have been fully described in the summary of the first SEM session. Refer to this note for a detailed description of the samples.

Discussion

It became evident along the course of this project that the processes resulting in the filling of the fissures and cavities of rubies are multiple and complex. Furthermore, we had no control and knowledge on the heating conditions of the samples that we studied. This makes an accurate interpretation of the data even more complicated. As a result, we are not, at this stage of the project (and we may possibly never be), in a position to describe and explain each of the stages contributing to such a filling. However, the analysis of the results obtained on the ruby samples studied with the SEM and other analytical means, as well as the discussions with various people concerned, allow for some realistic interpretation of the processes taking place.

First, the results found for each of the mining area will be discussed, followed by a general conclusion.

John Saul

The presence of crystalline Silicate compounds was established with SEM and Raman analyses in fissures reaching the surface and in cavities of unheated rubies (crystalline state) . In fissures of rubies that have been heated without, and with the addition of chemicals, Silicates have been found.

The results of the three ruby types (non-heated, heated without and with chemicals) are essentially identical: Aluminium silicate with Mg, Na and sometimes Fe have been found in fissures. It is interesting to note that K and Ca are also present in the fissures of unheated rubies and of rubies heated without chemicals, but have essentially not be detected in the fissures of the two rubies heated with chemicals that were available for the study.

The results obtained on CPS african sample are consistent with the other John Saul rubies heated with no chemicals.

The presence of the whitish outcrop on CPS sample and John Saul heated (no chemicals) rubies may be explained as an remnant of the material that hosted the ruby crystal during its growth, which was not removed by a cleaning process at the time of the heat treatment.

The phyllo-silicates found in the fissures of non-heated rubies appear to have an important bonding effect as the stones become very brittle when this silicates are removed by acid cleaning (*DS pers.com*). The rubies heated in Idar Oberstein are therefore not cleaned before heat treatment and the phyllo-silicates present in fissures/cavities melt and may react with the walls of the host during the heat treatment.

While such a scenario is possible with very thin fissures, melting and dissolution of the walls of a larger fracture alone may not explain the complete filling of such a fracture. Additional products such as aluminium oxide may therefore also be used in such cases. Sodium Borax is also known to allow a better heat transfer during the treatment (*T. Themelis, 1992*).

The chemical compounds probably act as a bonding agent that contributes to the homogeneity and the non fragmentation of the stone during the treatment Partial healing may therefore take place, living droplets of a melted mixture that combines elements of the fracture walls, the material present in fissures before heat treatment and/or the chemicals compounds added for the treatment.

The short cooling period may not allow for a proper crystallization of the melt, which would explain its amorphous nature. The addition of chemicals may result in a reaction with these natural silicate compounds. Indeed, the similarity in chemistry of the amorphous silicate compounds found in rubies heated with and without chemicals, suggests that the chemicals may also be added to a non-cleaned rough.

Mogok

The presence of primary Silicate compounds in fissures could not be established in the Mogok unheated rubies that were used for the study. However an observation of fissures in diffused illumination shows a variety of, sometimes coloured, epigenetic compounds in these fissures which suggests that Silicates may indeed be found if more unheated Mogok samples were studied. The shallow veins that traverse the stones were positively identified with the Raman spectroscope as the aluminium hydroxyde diaspore.

Upon heat-treatment, diaspore is easily incorporated into the structure of corundum forming OH groups (C.Smith, 1995) and is therefore not present as hydroxide after treatment.

The same process previously described in John Saul rubies may take place with the epigenetic compounds of the host. These substances a well as added chemicals would allow melting and subsequent partial re-crystalization to take place. The "sweating" effect also observed in John Saul gemstones does not seem, in most cases, to be related to fracture planes. The fact that the silicate compound is not present in between the droplets suggests that the hypothesis of an "overflow" of melted material from adjacent fissures is not generally viable.

A piece of crucible that was used for the heat treatment of rubies was analyzed with XRF and revealed an aluminium silicate composition. A piece of the heater used by C.H Lapidaries was also analyzed with the same instrument and showed a very high silicate content with minor amounts of Fe, Ti and Mn. It is therefore possible that a contamination from the heater and/or the crucible is taking place during heat treatment, which may result in the sweating effect that was previously described. Such a contamination may also in part, explain the presence of silicates in fissures, although it is very likely that other forms (or sources) of silicate also plays an active role in the filling of fissures.

It should also be noted that the composition of the fissures and cavities of the rubies heated with chemicals (aluminium silicates with Mg, Ca and Na) is absolutely identical to the analysis on the bubbles and fissures of the stones heated without chemicals. This casts a small doubt on the real identity of the rubies heated with chemicals (again the addition of chemicals was assumed, but not proved).

Mong Hsu

Surprisingly enough, the combination of the two different features found in the fissures of unheated rubies from John Saul mine (silicate compounds) and Mogok (aluminium hydroxides) is present in unheated samples from Mong Hsu.

The presence of different compounds found at the surface of heated rubies does confirm the hypothesis of a melting of surrounding elements present prior to the treatment, that may recombine with the host and/or added chemicals as the stones are heated at high temperatures. The same process described for the two previous localities is assumed to be also taking place.

Mong Hsu rubies are famous for being heated with the use of chemicals, as in its rough state the stone is heavily fractured and hardly useable. As described above, packing the gem into a paste made up of various chemicals will have the dual effect of homogenizing (cementing) the stone, and avoid subsequent cracking. Different chemicals and different techniques are known to be used for such a purpose (*see, Filling in ruby project. Update 10th May 1999*). It is interesting to note that again, the chemical analyses of the filled fissures in the stones heated with chemicals show similar results with the stones heated without chemicals.

Only in one instance (Thai invoice) a totally different chemical composition was found for fillers in fissures and cavities reaching the surface of the polished slice of a ruby heated with chemicals (aluminium phosphate with sodium). This suggests a ruby packed in chemicals that were not encountered in the previous samples. It should however be noted that SEM analysis of one of the products brought back by R.E Kane and supposedly used during the heat treatment (identified by x-ray diffraction as sodium tetraborate) also displays a pronounced phosphate content. this suggests that similar chemicals where used during the heat treatment process of the stone in question.

Conclusions of the analyses performed in Luzern

It has become a common understanding among the most prominent laboratories that the presence of the so-called solid "residues" in the fissures and /or cavities of rubies should be disclosed on the front page of the certificate. Such a mention on a certificate is generally interpreted in the trade as : "there is some glass in the ruby!".

A few gem dealers and professional heat treaters have been however increasingly vocal about the fact that they are not using any chemicals during the heat treatment process.

As a result, an increasing number of dealers have been voicing concerns about the ability of the laboratories to positively recognize internal features that are purely an alteration due to the heat treatment, and features that should be attributed to the use of additional compounds. Some even claim, that since labs are not in a position to distinguish between natural and artificial residues, we would rather declare something (as there is a strong pressure to do so) than nothing at all.

The fact that the SEM technique does not allow the detection of lighter elements such as boron and lithium makes it more difficult to decide if fillers are natural or artificial. And even if such elements were to be detected, conclusions would have to be drawn carefully as some natural silicates may incorporate boron as a substitution atom in their crystal structure. There is however enough evidence with the present study to say that:

• A <u>natural</u> amorphous substance ("glass") is produced at high temperature by the melting of the compounds present in fissures prior to the treatment. In addition, the natural substances

may act as do the added chemicals, that is to say as a "flux" or "catalyst" and provoke a partial dissolution of the corundum along the walls of thin fissures.

• The Chemical composition of such a substance is, in many cases similar to the one of the amorphous substance produced during the heat treatment with the addition of chemicals.

• Microscopic examination does not permit, in many cases, a differentiation of the two products.

MHSHTN04: Small healing fissure made up of individual droplets and tubules in a Mong Hsu ruby heated without additives. 60x diffused illumination.. photo by C.Dunaigre

MHSHTN03: Healing fissure in a Mong Hsu ruby heated without additives. 80x diffused illumination. Photo by C.Dunaigre

Mong Hsu ruby heated with additives: small fissure made up of individual droplets. Approx 20x. Photo by C.P Smith

Mong Hsu ruby heated with additives: small fissure made up of individual droplets and tubules. Approx 50x.. Photo by C.P Smith

Discussion

The results of this study of filled fissures and cavities have only underlined the complexity of the dynamics taking place in fissures during the heat treatment of rubies.

Variables such as cleaning of the ruby prior to the treatment, the use or not of chemicals as well as their nature, the type of apparatus used for the heat treatment and the conditions of such treatment, all contribute, alone or in combination, to a change in appearance of the ruby. During the heating treatment, opened fissures and cracks are being filled, then healed therefore lessening their visible impact and improving the overall attractiveness of the gemstone, while other crack may also develop as a result of such a process (Peretti and al., 1995). Depending on the initial size of the fracture and on the above described variables, a more or less complete healing may take place.

The reconstruction of events leading to the formation of healing fissures has been sketched by Roedder (see below) after experiments performed by Eppler (1967) and others on different minerals, including Verneuil synthetic ruby. "Should cracks develop as a crystal is growing, the growth solutions penetrate into the open "wound" via capillary action. If the temperatures of the surrounding environment are high, Healing progresses rapidly, while at lower temperatures, the pace is much slower. The inner walls of the curving fracture are dissolved and solution redeposit this material, as well as any nutrients carried by the solution itself, forming flat crystal faces. Slowly, inexorably so, the crack is sealed, leaving pockets of undigested liquid in fanciful designs" (*R.Hugues, Corundum*).

Healing of a fracture: Roedder, 1984

Considering the above, it is most probable that the healing of the pre-exiting fissures of corundum follows a similar path. The nutrient that will assist in the dissolution of the fracture walls and the subsequent recrystallisation being composed of existing minerals present in the fissures of uncleaned/partially cleaned rubies and/or any chemical additives. Note also that a
contamination from the crucible itself as well as from the furnace's heater can not be ruled out, although difficult to prove.

Existing minerals such as Mica or chlorite present in these opened cavities or fissures will dissolve in the presence of borax and form borosilicates that are then trapped as artificial glassy fillings(*Perretti and Al, 1995*).

The reality as we know it today is that many rubies are heated with the addition of chemicals. It comes as no surprise that the current problem became especially acute when rubies from the Mong Hsu deposits appeared on the market. As stated previously, the Mong Hsu roughs comes out of the ground heavily fractured. Although heat treatment experiments in Germany demonstrated that no chemicals are needed to completely remove the blue colour component from the gemstones(Peretti and Al, 1995), chemicals such as Borax are often used during a second heating process to fill cracks and fissures exposed at the surface (Hugues, 1988, Peretti, 1993; Henn and Bank, 1993).

It has been said previously that the use of chemical responds to the dual purpose of protecting the stone during the heat treatment by allowing a better diffusion of the heat throughout the gem, and to assist in the healing of fissures by allowing the melted chemicals to enter the surface reaching cracks and fissures before healing of theses fissures begins. Both phenomena are always taking place when additives are used to heat treat the gemstone.

A differenciation between "by product of the heat treatment" and intentional filling of the rubies is often heard of in the trade when talking about "glass filling". These, most often relate to the healing stages of the fissures, and the presence or not of filled cavities.

When examined with a binocular microscope, such healing may range in appearance from very thin droplets and tubules to thick films with network of coarse tubules and droplets (see page 38). However, the fact that both healing stages are commonly found in the same heated ruby clearly shows that such a differentiation is not adequate. Indeed, the different healing stages have more to do with the size and width of the fissures prior to heat treatment. Aside cavities, it is not very common to find filled fissures in heated rubies that have not undergone some kind of healing (recrystalisation) stages.

As described above, the accidental (by products) or intentional (filling) debate does not make any sense. When it is the case, the use of chemicals during heat treatment is intentional, which results in a by products found in the healing fissures and cavities.

Whether the elements carried by the solution(flux) that will help dissolve the fractures walls and allow healing to take place includes additives or not is also very clearly a false debate. Cavities and filled surface features being so easily remove by acids, the trapped remnants of the solution which form the healing fissure should be considered by-products of the heat treatment.

During the heat treatment process, elements that surrounded and/or were present within the host (solution) interact and combine at high temperature to allow recrystallisation of corundum, or even of spinel in the presence of a magnesium rich solution (*ICAgazette*, 1992). The remaining, "undigested" part of the solution that forms the familiar fingerprint patterns have been determined to be amorphous substances of various chemical composition. The very fast heating and cooling time frame allowed during the treatment of the ruby may explain in part the presence of such remnants as well as their amorphous state.

Although "glass" is one of the few amorphous substances known (Webster, 1994), it is a term that may stricto-sensus apply to the description of the remnants present in healing fissures. This of course also includes remnants present in healing fissures of rubies that were heated <u>without</u> the addition of additives such as Borax. Being understood by the general public as an artificial, inexpensive product, the term glass is being misrepresented to such an extent that the absolutely negative image it carries in the public's mind has nothing to do anymore with the amorphous by products of the heat treatment found in healing fissures. For this reason the term glass or derivatives such as glassy should not be used in the description of healing fissures.

The term "filling" also carries in the general public's mind a very peculiar meaning. The term is not seen as a growth solution entering surface reaching fisssures and cracks during the heat process. Although most gemmologists understand this point, it is easy and logical for the lay -man to picture it as a molten glass being "stuffed", into cracks and fissures in a similar fashion as this is done for emeralds.

For all these reasons, it is clear that the terms "glass filling" does not reflect the reality taking place during the heat treatment as it conveys a totally deformed image of the issue in the mind of most people; A storm, in a glass of water.

Conclusion

Along the course of this project, it became evident that heat treated rubies have suffered from the broad conception that most were intentionally "glass filled" to improve their appearance. Very quickly, it appeared that such a conception was based, to a certain extent, on a misrepresentation of the whole issue. It is also evident that many have successfully manage to link the issue to another very "hot" topic that has shaken the gemstone industry for many years: The filling of fissures in emeralds.

Even though the heat treatment of rubies and the filling of opened fractures in emeralds do not have much in common other than the attempt to improve the appearance of the gemstones, the rubies have suffered from the very bad reputation that the emeralds created for themselves. The highly publicized court cases in the U.S.A (ie, Ward case) brought extreme pressure on the dealers and laboratories to adopt very drastic declaration policies, which eventually took the heat treatment of ruby out of its context and ultimately resulted in a loss of confidence in the red variety of corundum.

The filling and healing of fissures in ruby is, as was tentatively showed, a complex issue that involves the interaction of many factors that are still, at this stage not fully understood. Other micro techniques such as the highly sophisticated Laser Ablation Inductively Coupled Mass Spectrometry (LA-ICPMS) technique would permit the detection of lighter elements such as Boron and help determine more precisely the nature of these remnants.

Eventually, the exact nature of these remnants matters very little. The fact that the heat treatment of the ruby is fully declared, and that surface features such as cavities and large filled fissures are properly disclosed is by far more important that the use or not of additives such as Borax, during the heat treatment.

The LA-ICPMS technique may also prove useful in trying to shed some light on another related issue: Whether the recrystallized corundum (healed fissures) should be considered as Synthetic Corundum or not.

It is to be said however that being out of reach of most Gemmological laboratories, such a technique can not possibly be considered for the routine examination of gemstones and may only be used for research purposes.

The Gübelin Lab(GGL) thermal enhancement scale for Corundum

Due to the large amount of confusion that existed among the trade and the general public on the topic, the Gübelin Gem Lab introduced in May 2000 a new declaration system that directly addresses the problems that we mentioned previously. It had been generally felt that the previous declaration systems, far from clarifying the issue, added instead oil to the fire with sentences on the certificate that were interpreted very negatively.

In order to be fully comprehend and appreciate the new corundum enhancement scale proposed by the GGL, it is necessary to take a look at the way the heat treatment information was presented for the past 10 years.

History of the heat treatment declaration at the Gübelin Gem Lab (GGL)

Along the years, advances in research and technology and a better awareness of the public and the trade alike on the topics of heat-treatment directly influenced the way such an information information was declared on the gemstone report.

- October 1991:

Prior to 1991 the issue of ruby and sapphire enhancement is not what it is today. No disclosure comments were made relating to the non-thermally enhanced or thermally enhanced condition of a ruby or sapphire.

From October 1991 to January 1993:

Following European trade guideline at the time, the GGL did not disclose permanent enhancements. However, the laboratory felt that it would be beneficial to indicate when a stone had not been enhanced by heat. This brought the development of writing on the front of the Report:

No evidence of thermal treatment.

January 1993 to September 1998:

Saw a further development in the trend towards full disclosure. The Laboratory recognised that within the population of rubies that had been subjected to heat-treatment, there was a wide range of residual substances remaining within or on the gemstone.

Therefore the disclosure policy was modified slightly to begin addressing those that contained differing degrees or amounts of the residual material remaining in surface reaching cavities or within healed fracture planes.

This modification was also designed to service the full range of the GGL's clientèle base, which consists of parties from North American, that wanted more disclosure, across Europe to the Far East, which did not want any disclosure. Therefore the policy was a compromise in between, which was in accordance with European trade practices at the time.

The scale was a following:

Stones which had not been subjected to heat treatment.	No evidence of thermal treatment.	
	Modified from October 1994 to:	
	No indications of thermal treatment	
	-Written on the front of the Report-	
Stones which were heat treated and	Addressed by a standard	
may have contained a minor to	disclosure comment on the	
moderate degree/amount of "residue"	reverse side of the Report, with no comment made on	
process	the front of the Report.	
– or if we were unable to ascertain		
whether a stone had been heat treated		
or not.		
Stones which were heat treated and	Evidence of solid foreign	
contained excessive amount of such "residue" in surface cavities and	material in fissures (and cavities).	
within healed fracture planes.	-On the front of the Report-	

September 1998 to March 2000:

During the second half of the 1990's, events which were taking place in North America led to pressure from within and outside of the trade, for the full disclosure of ruby and sapphire enhancement. This trend began to also be adopted by much of the European community as the end of the millennium came nearer; even though South-east Asia and Far-East had not yet begun to demand such complete disclosure.

As a result, the GGL further expanded its enhancement disclosure policy and began placing the thermal enhancement disclosure information on the front of the Report. The previous enhancement policy had 3 levels of disclosure (as discussed previously). The policy was then expanded to include 6 levels of disclosure information.

Stones which show no sign of thermal alternation:	No indications of thermal enhancement.
An additional comment may be added to stones of a certain size and quality in order to assist the general consumer in putting this information into perspective.	Rubies/Sapphires which have not been enhanced by heat are scarce.
On rare occasions, stones may reveal conflicting information, certain traits	Natural corundum is commonly enhanced by heat, the effects of which are stable and permanent
been subjected to heat, whereas others	which are stable and permanent.
may suggest that it has. For such	It cannot presently be determined
stones the following comment is applied:	if this gemstone has been enhanced in this manner.
Stones which have been subjected to	Indications of thermal
heat treatment techniques, but do not contain any residue from the treatment process.	enhancement.

As added information to assist the general consumer with how to place this information into perspective, a special comment is also given to express the three primary questions that may arise relating to the fact that heat treatment is a common trade practice, it is stable and therefore will not alter or change over time and it is permanent, meaning it cannot be reversed.

Natural corundum is commonly enhanced by heat, the effects of which are stable and permanent.

A sub-division of this third category addresses the presence of the residual by-products remaining from the heat treatment process. The degree or amount of "residue" present within healed fracture planes and surface cavities is classified into 3 sub-divisions: Minor, Moderate and Prominent.

An additional sentence is then added below the thermal enhancement comment: Minor solid residue present in fissures.

or

Moderate solid residue present in fissures (and cavities).

or

Prominent solid residue present in fissures and cavities.

April 2000 to present time:

Taking into accounts the broad range of commercially available corundum, the lab established a six level system (TE1 to TE6) for classifying and quantifying the by products of heattreatment (a.k.a remnants or residues) that are found in the healing fissures and the surface cavities of heated corundum *(see page 38)*. The size, nature, and texture of the by- products are taken into consideration for such a classification. The system is based on a series of masterstones that are representatives of each category. Every time a ruby is submitted for testing, it is automatically compared to these masterstones, before deciding in which category it is best suited. Although deciding on a category is by nature a rather subjective exercise as it is perform by a human, the comparison with a set of masterstones allows for a very high degree of consistency and permits to reduce to a very minimum difficult judgement calls. Being very user friendly and easily applied to any Corundum, the system has the potential to help the ruby industry recover most if not all of it former shine.

Aknowledgements

The current author wishes to thank E.Frisch and B.Lasnier of the University of Science in Nantes (France), for their critical review, comments and discussions as well as their support along the duration of the project. These thanks also need to be extended to the staff of The Gübelin Gem Lab and in particular to C.P Smith and D.Schwarz who by their help, comments, discussions and critical review, made the above work possible.



A considerable amount of confusion exists within the wholesale and retail trade as to what happens to a ruby or sapphire during heat treatment. In non-technical terms, heat treatment may give rise to four essential modifications, which can take place singly or in combination with each other.

- Colour alteration: The appearance of some varieties of corundum can be altered subtly or dramatically by the generation or removal of certain colours. However, since the gemmological labs do not have access to the stones prior to treatment, it is generally not possible to determine the degree to which the colour of a gemstone has been modified.
- 2) Dissolving rutile inclusions to improve the transparency: Dense concentrations of rutile needles, generally referred to as silk, may be reduced or completely removed. Depending on the temperatures and conditions applied during the heating process, a genmological lab may or may not be able to assess the amount of rutile inclusions that were present in these areas of the genstone prior to treatment.
- 3) Healing of fractures: Corundum commonly comes from the mine with fractures (cracks). This is especially so in the case of rubies. During heat treatment, it is possible to heal, or seal, these fractures, thereby reducing their visibility and improving the overall durability of the gems. The effects of this may readily be seen by an experienced gemmologist with the use of a microscope or loupe.
- 4) Filling of open fractures and cavities: During the process of heat treatment, molten substances that assist the healing process may penetrate and fill open fractures and surface cavities that are present in some gems. These substances then solidify and typically become vitreous. The resulting material, commonly known as residue, can easily be distinguished from corundum with the aid of a microscope, particularly when the surface of the gemstone is examined in reflected light, owing to the difference in surface lustre.

There is no means systematically to quantify the effects of heat treatment as described in categories 1 and 2. Gems affected in this way are therefore described merely as thermally enhanced. For categories 3 and 4, however, the GGL has developed a system for classifying and quantifying this information. The system will also permit a better understanding of the complex effects of the heat treatment process in individual gemstones.

Taking into account the broad range of commercially available corundum, it was concluded that six levels would establish a workable and most importantly, repeatable means to describe a thermally enhanced gemstone. The GGL system classifies the size, number and constituents of healed fractures and the amount of residue that may be present in an enhanced ruby or sapphire, relative to the size of the gemstone.

GGL Thermal Enhancement Scale for Corundum

The thermal enhancement of corundum is a common trade practice, the effects of which are stable and permanent.

NTE - No indications of thermal enhancement. The characteristics of the gemstone do not show any signs of thermal alteration.

TE1 to TE6 exhibit indications of thermal enhancement. The primary result of the enhancement defined by categories TE1-TE3 commonly involves the healing of fractures, the modification of body colour and/or the dissolution of rutile inclusions. In addition to those features, TE4-TE6 possess partially healed and/or filled fractures that contain moderate to significant amounts of residue.



TE1 – No healed fractures are present or only a small number of fractures that consist primarily of tiny droplets and fine tubules.



TE4 – The healed fractures become more extensive, consisting of small droplets, networks of tubules and thin films.



TE2 – The constituents of healed fractures consist primarily of tiny droplets and small tubules.



TE5 – The partially healed fractures consist of coarse droplets, networks of coarse tubules and thick films. Small cavities with residue may be present.



TE3 – The size and number of the healed fractures increases and consist primarily of tiny droplets, small tubules and fine thin films.



TE6 – In addition to the features described in classifications TE1-TE5, these gemstones possess large cavities filled with residue.

The GGL Thermal Enhancement Scale for Corundum does not consider the number or extent of other inclusion features nor the degree to which the colour and clarity has been modified. *The GGL Thermal Enhancement Scale is not a classification of quality.*

Bibliography

Jack S.D. Abraham (1982) Heat treating Corundum: The Bangkok operation. Gems and Gemology, Summer 1982, 79-82

D. Federman (1998) Red Baiting. Modern Jeweler, November 1998, 38-46

Gemworld International, Inc. (1998) The Guide

Richard W. Hugues (1997) Ruby and sapphire pp103-108 (1990) Corundum (1988) Surface repaired corundum- Two unusual variations. Journal of Gemmology, Vol. 21, No.1, pp.8-10

R W. Hugues and O. Galibert (1998) Foreign Affairs: Fracture Healing/Filling of Mong Hsu rubies. Asia Precious, January 1998, 18-19

Robert E. Kane (1984)- Natural rubies with glass-filled cavities. Gems and Gemology, Winter 1984, 187-199

Henn U., Bank H. (1993) Neues Rubinvorkommen in Myanmar (Burma). Zeitschrift der Deutschen Gemmologischen Gesellschaft, Vol. 42, No. 2/3, pp.63-65

New glass treatment of ruby reported (1992). ICA gazette, August 1992

K.Nassau (1984). Gemstone Enhancement., p115-116

A.Peretti, K..Schmetzer, H-J. Bernhardt, F. Mouawad (1995) Rubies from Mong Hsu, Gems and Gemology, Spring 1995, 2-26

K.Scarratt, R.R, Hardings, V.K Din (1986) Glass fillings in sapphire. Journal of Gemmology 1986, 20, 4. 203-207

D.Schwarz and C.Dunaigre (1999) Summary of the SEM session at SUVA. March 1999, GGL internal report, unpublished

Christopher. P. Smith (1995) A contribution to understanding the infrared spectra of Rubies from MongHsu, Myanmar. *Journal of Gemmology.*, 1995, 24, 5 321-335

Ted Themelis (1992) The heat treatment of ruby and sapphire p109-135

R.Webster (1997) Gems, their sources, descriptions and Identification, p447