

2009

DIPLÔME D'UNIVERSITÉ DE GEMMOLOGIE

Présenté

**Devant l'Université de Nantes
U.F.R. des Sciences et des Techniques**

Par

Mme Claire SALANNE

**ETUDE de la TURQUOISE
de ses traitements et imitations**

Soutenu publiquement le 19 juin 2009

**Au Département des Sciences de la Vie et de la Terre
devant la commission d'examen composée de :**

M. E. FRITSCH	Professeur	Président
M. B. RONDEAU	Maître de conférences	Vice-Président
M. H. GARCIA-GUILLERMINET	Directeur du Laboratoire Français De Gemmologie	Examineur
M. F. NOTARI	Directeur, GemTechLab	Examineur
M. C. EWELS	Chargé de recherche	Examineur
M. C. MONNIER	Maître de conférences	Examineur
M. B. LASNIER		Invité

SOMMAIRE

INTRODUCTION

I ETAT DES CONNAISSANCES

I.1 LES TURQUOISES NATURELLES

I.1.1 GENERALITES

1.1.1 Un peu d'histoire

1.1.2 Gisements

1.1.3 Fiche technique

1.1.4 Origine de la couleur

I.1.2 METHODES D'IDENTIFICATION

1.2.1 Tests de gemmologie classique

1.2.2 Les techniques de laboratoire

1.2.2.1 Analyse spectrométrique

a/ La spectrométrie infrarouge

b/ La spectrométrie de diffusion Raman

1.2.2.2 Analyse structurale par diffraction X

I.2 LES TURQUOISES TRAITEES

I.2.1 LES TURQUOISES TRAITEES PAR ADJONCTION DE PRODUITS

2.1.1 Le procédé

2.1.2 Tests de gemmologie classique

2.1.3 Techniques de laboratoire

2.1.3.1 Analyse spectrométrique

2.1.3.2 Analyse structurale par diffraction X

I.2.2 LES TURQUOISES RECONSTITUEES

I.2.3 LE PROCEDE ZACHERY

I.3 LES TURQUOISES SYNTHETIQUES

I.3.1 Les tests de gemmologie classique

I.3.2 Les techniques de laboratoire

I.4 LES IMITATIONS DE LA TURQUOISE

I.4.1 LES IMITATIONS FABRIQUEES DE LA MAIN DE L'HOMME

I.4.2 LES MINERAUX TEINTES LES PLUS COURANTS

4.2.1 Les carbonates

4.2.1.1 La calcite

4.2.1.2 La magnésite

- 4.2.1.3 La dolomite teintée
- 4.2.2 La howlite
- 4.2.3 La gibbsite (hydrargillite)
- 4.2.4 Les Néolithes

II RECHERCHE PERSONNELLE

II.1 MATERIAUX ET METHODES

II.1.1 LES ECHANTILLONS

II.1.2 DEMARCHE ET APPAREILS UTILISES

II.2 LES RESULTATS

II.2.1 LES TESTS DE GEMMOLOGIE CLASSIQUE

- 2.1.1 Etude visuelle
 - 2.1.1.1 Les inclusions
 - 2.1.1.2 Les matières
 - 2.1.1.3 Organisation artificielle
- 2.1.2 La couleur
- 2.1.3 Test de l'aiguille chauffée au rouge
- 2.1.4 Spectroscopie à main

II.2.2 LA MICROANALYSE AU MEB

- 2.2.1 Spectre de turquoise naturelle, non traitée
- 2.2.2 Spectres de turquoises traitées
- 2.2.3 Spectres de turquoises reconstituées
- 2.2.4 Spectres non déterminants
- 2.2.5 Spectre de turquoise traitée par procédé Zachery
- 2.2.6 Spectre de turquoise synthétique Gilson
- 2.2.7 Spectres des imitations de la turquoise
 - 2.2.7.1 Spectre de verre
 - 2.2.7.2 Spectre de magnésite
 - 2.2.7.3 Spectre de dolomite
 - 2.2.7.4 Spectre de gibbsite
 - 2.2.7.5 Spectres de feldspaths

II.2.3 LA SPECTROMETRIE DE DIFFUSION RAMAN

- 2.3.1 Spectre Raman de turquoise naturelle, non traitée
- 2.3.2 Spectres Raman de turquoises traitées et reconstituées
 - 2.3.2.1 Les turquoises contenant de la cire
 - 2.3.2.2 Les turquoises contenant des résines
 - 2.3.2.3 Les turquoises contenant des résines en forte proportion
 - 2.3.2.4 Les turquoises reconstituées
 - 2.3.2.5 Turquoise traitée par procédé Zachery
- 2.3.3 Spectre Raman de turquoise synthétique Gilson

2.3.4 Spectres Raman des imitations de la turquoise

2.3.4.1 La magnésite et la dolomite

2.3.4.2 Les feldspaths

2.3.4.3 La gibbsite et les matériaux contenant de la gibbsite

II.3 DISCUSSION

CONCLUSION

REFERENCES

INTRODUCTION

Depuis l'antiquité la turquoise est utilisée comme parure ou ornement d'objets précieux ou rituels. Plus ou moins en vogue selon les époques, on la retrouve cependant tout au long de l'histoire agrémentant de sa belle couleur bleue, les bijoux de l'antiquité à nos jours. Par ailleurs, depuis qu'elle est connue et exploitée, la turquoise a été imitée ou traitée ; on retrouve déjà des substituts de turquoise sur des parures antiques.

L'identification d'une turquoise est rendue difficile par la nature et la texture de ce minéral bleu opaque. De plus il existe une grande variété de matériaux utilisés pour imiter les turquoises, ce qui ne facilite pas la tâche.

Il m'a paru intéressant de mener un travail de DUG sur ce vaste sujet pour essayer d'y voir un peu plus clair.

Dans ce mémoire nous dresserons un catalogue des différentes imitations et synthèse de la turquoise, ainsi que des différents traitements possibles. Nous décrirons les méthodes d'identification qui s'offrent au gemmologue telles que les ont expérimentées les chercheurs dans leurs travaux.

Dans un second volet nous aborderons l'utilisation des techniques de gemmologie classique et des techniques de laboratoire qui ont permis d'identifier nos échantillons. Nous aborderons l'analyse chimique au MEB et la spectrométrie à diffusion Raman dans la différenciation des turquoises naturelles, et de leurs imitations. Nous montrerons toute l'aide que cette dernière technique nous a apporté dans l'identification de nos échantillons.

I ETAT DES CONNAISSANCES

I.1 LES TURQUOISES NATURELLES NON TRAITEES

I.1.1 Généralités sur les turquoises naturelles

I.1.1.1 UN PEU D'HISTOIRE

Dans leur "Larousse des pierres précieuses" (1985) P. Bariand et J.P. Poirot retracent de façon très concise l'étymologie et l'histoire de la turquoise. Il semblerait que ce minéral bleu opaque était déjà utilisé au IVème millénaire avant Jésus-Christ par les égyptiens qui l'exploitaient dans les mines du Sinaï. On en retrouve le nom gravé, "mafkat", sur les stèles pharaoniques à proximité des mines.

Pline l'ancien, dans son Histoire Naturelle la désigne sous le nom de "Callais" issu du grecque "Kallos" qui signifie beauté.

Le nom de "Turquoise" n'apparaît qu'au début du XIIIème siècle. De Virtutibus Lapidum écrit par Arnoldus Saxo semble être l'un des plus anciens textes connus dans lequel ce minéral est désigné par son nom moderne : "La turquoise est une pierre bleue appelée ainsi car elle provient de Turquie[...]."

Si la Turquie n'est pas productrice de turquoises, elle sert de plate-forme pour le commerce de la turquoise entre l'Iran, pays d'origine et l'Occident consommateur.

La turquoise était connue en Chine depuis plus de 3000 ans. Elle y était fort appréciée, et on l'utilisait pour réaliser des sculptures de petite taille. En 1977, dans des ruines datant de la dynastie YIN (env. 1300 av. J.C), furent découvertes plus de 1000 statuettes en turquoise, représentant des grenouilles et des petits animaux de toutes sortes (Fuquan, 1986) (Fig. 1).

Au Tibet, elle est utilisée depuis très longtemps pour orner les bijoux et les objets de culte en or et en argent (Fig. 2).

En Amérique centrale, la turquoise était aussi très appréciée. On la retrouve en ornementation d'objets rituels et masques votifs dans les civilisations précolombiennes (Fig. 2). Poirot et al (1985) nous rappellent que Juan de Crijalva (découvreur du Yucatan) décrivit en 1518 les masques de bois locaux comme étant incrustés de turquoises. Cortes rapporta de ses expéditions nombre de boucles d'oreilles, sculptures d'animaux, et mosaïques ornés de turquoises. Chez les précolombiens, cette pierre était le symbole des dieux, notamment du dieu Quetzalcoatl qui était représenté par un masque de turquoises évoquant le serpent(coatl) et orné de plumes de quetzal. Elle était de ce fait réservée aux dieux et il était interdit aux hommes d'en porter.



Fig. 1 : Collection de tabatières chinoises en turquoise sculptée, art chinois ancien. (d'après pgosse.chez.com, 2009).

Fig. 2 : Boîte de prière en argent sertie de turquoises et corail, art tibétain (d'après tibertartwork.com, 2009).



Fig. 3 : Sculpture Aztèque recouverte d'une mosaïque de turquoises, 15ème/16ème siècle, 20.50 cm X 43.30 cm. British Museum (d'après artknowledgenews.com, 2009).



Fig. 4 : Ensemble de bijoux anciens Zunis et Navajo, en argent sertis de turquoises (d'après scottdaletradingpost.com, 2009).

La turquoise garde son importance pour certaines tribus d'indiens d'Amérique. Elle représente le Ciel pour les indiens Hopis de l'Arizona ; les Apaches ornent leurs arcs ou leur fusil d'une boule de turquoise pour une visée plus sûre, les Zunis s'en servaient pour se protéger des démons (50 000 pierres sculptées et polies ont été découvertes à Pueblo Bonito dans le Chaco Canyon) (Poirot et al, 1985). De nos jours, la création et le commerce de bijoux artisanaux sertis de turquoises reste une part importante de l'activité de ces tribus (Fig. 4).

Depuis très longtemps, en Europe, la turquoise a été utilisée en joaillerie mais de façon assez ponctuelle. C'est dans les années 1960 qu'elle est remise à l'honneur par les grands joailliers français. Depuis quelques années on voit à nouveau des bijoux ornés de turquoises parer les vitrines des joailliers de la place Vendôme (Fig. 5) De plus elle, ou ses différentes imitations, sertissent de façon abondante la bijouterie plus populaire et fantaisie.



Fig. 5 : De haut en bas et de gauche à droite : la turquoise à l'honneur pour des bijoux de haute joaillerie de collections récentes : CHANEL collier "pluie de turquoises" ; BULGARI, collier pectoral ; Lydia COURTEILLE, bracelet "Bambou" ; CARTIER, pendants d'oreilles "les délices de Goa" (d'après Joyce.fr, 2009).

I.1.1.2 GISEMENTS

Véritable mine d'information, le Larousse des Pierres Précieuses de Bariand et Poirot, (1985) déjà cité, nous renseigne sur les gisements de la turquoise. Toutes les informations contenues dans cette partie en sont issues sauf mention contraire.

Un peu de géologie

La turquoise est un minéral d'altération superficielle en climat aride dans les roches alumineuses d'origine éruptive ou sédimentaire ;

C'est un minéral d'altération supergène des gisements de minerai de cuivre. Elle se trouve généralement à l'affleurement des gîtes de cuivre très importants de type porphyres cuprifères (Bariand et al, 1985).

"Ces porphyres cuprifères sont formés d'un lavis de veinules quartzuses cuprifères contenant de la chalcopryrite (CuFeS_2), de l'énargite (Cu_3AsS_4), parfois de la molybdénite (MoS_2) et de l'or (Au) qui s'entrecroisent dans une monzonite ou une granodiorite souvent porphyrique (il ne s'agit donc pas d'un porphyre dans le sens ancien du terme). La turquoise peut aussi provenir de roches volcaniques pyriteuses ayant subi une altération fumerollienne" (Bariand et al, 2004) (Fig. 6).

Dans la carrière de Montebbras dans la Creuse (France) qui s'est formée dans une pegmatite, elle est un produit d'altération de l'amblygonite (phosphate de lithium, $(\text{Ni Na})\text{Al}[\text{F},\text{OH}]\text{PO}_4$) (comm. pers. Rondeau, 2009) (Fig. 7).

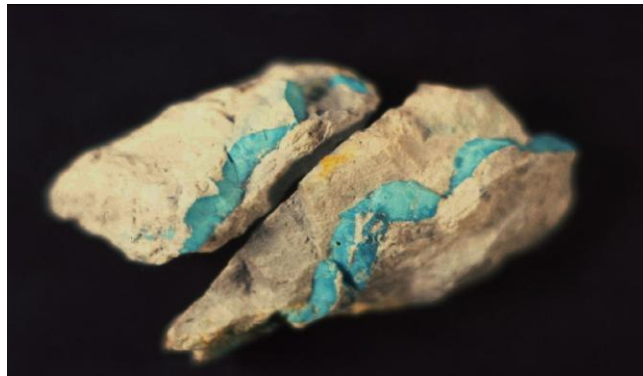


Fig. 6 : Veine de turquoise dans roche mère, échantillon d'environ 80 à 100 mm (Australie, Bottrill photo, d'après Mindat.org, 2008)



Fig. 7 : Association typique de turquoise et d'amblygonite $(\text{Ni Na})\text{Al}[\text{F},\text{OH}]\text{PO}_4$ dans cet échantillon (3.5 cm X 2.5 cm) provenant de la mine de Montebbras (Limousin, France) (collection et photo Arliguie M. d'après Mindat.org, 2009).

Situation géographique des gisements

Les plus importants gisements de turquoise sont situés en Iran, en Asie centrale (Tadjikistan, Tibet, Chine Centrale à la limite des provinces Hubei et Shaanxi) et au Sud-Ouest des Etats-Unis (Arizona, Nevada, Nouveau Mexique, Colorado) (Fig. 8).

Aujourd'hui la production est surtout chinoise et tibétaine avec un contrôle de 80% du marché, les 20% restant venant pour la plupart des Mines de Sleeping Beauty, Turquoise Montain, Globe, Arizona et Kingman dans le Nord Ouest de l'Arizona aux USA (Jewelsinfo4u.com, 2008), et d'Iran.

On trouve aussi de la turquoise dans des sites plus anecdotiques ou sans réelle signification commerciale de nos jours : Egypte (Sinai), Afghanistan, Arabie, Pérou, Chili, Brésil, Ethiopie. Mais aussi en France (Montebras) ; et en Allemagne (Silésie Thuringe, Saxe), en Angleterre ; en Australie ...

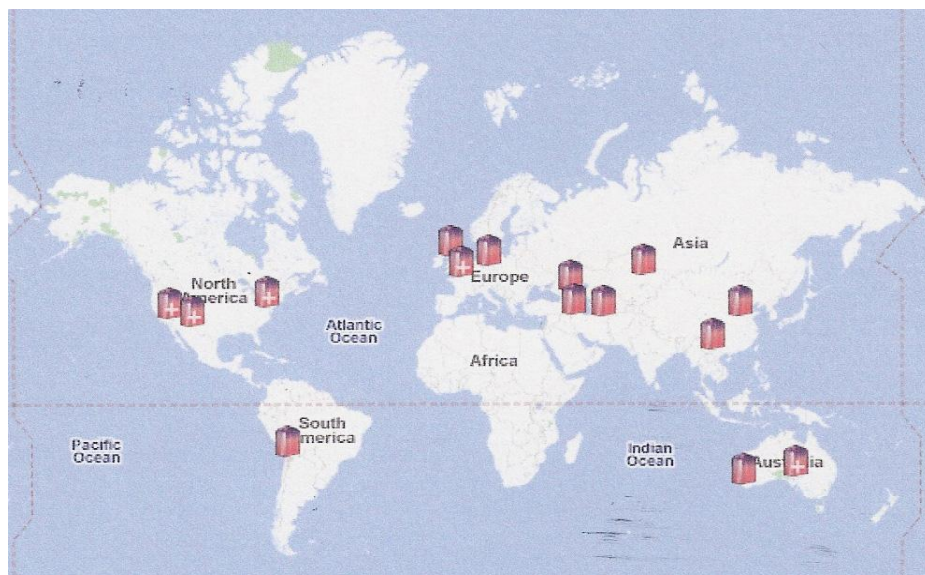


Fig. 8 : Les principaux sites où se trouve la turquoise et où elle est exploitée (d'après mindat.org, 2008). Certains gisements signalés sur cette carte ne sont que des indices sans importance économique.

EN IRAN

On retrouve très tôt mention des mines de turquoise iraniennes dans les récits de voyage.

Chardin voyageur français (1643-1713) en fait cette description :

"Les mines de turquoises sont à Nichabour, au Corassan, et entre l'Ircanie et la Parthide à quatre journées de la mer Caspienne, dans une montagne nommée Phirouscou ou Mont de Phiroux [...] découverte sous le règne de Phiroux (roi sassanide Péroz 459-484) et mise en exploitation sur ordre de ce prince, cette mine reçut son nom qu'elle a conservé et qui s'est étendu à son précieux produit. En effet la pierre fine que l'on en tire et que nous appelons turquoise, parce que le pays d'où elle vient est la Turquie ancienne et véritable, est appelée dans tout l'Orient Firouzé[...]. On a découvert d'autres mines de ces pierreries mais elles ne sont pas aussi belles ni aussi vives. On les appelle turquoises nouvelles.[...]. On garde tout ce qui vient de la vieille roche pour le roi[...]"

Le gisement de Nichapur

C'est le plus célèbre gisement de turquoise du monde. Il est situé près du village minier de Maadan qui signifie "la mine " en persan et à environ 40 km au nord-ouest de la ville de Nichapur.

Il est exploité depuis des siècles et se développe sur environ deux kilomètres carrés dans des roches volcaniques altérées.

"La turquoise forme dans les zones broyées des petits filonnets s'effilochant en chapelets : à proximité de la turquoise, la roche prend une couleur rouge caractéristique, due à la présence de limonite ; l'alunite bleue ($KAl_3[(OH)_6((SO_4)_2)]$), la jarosite ($KFe_3[(OH)_6(SO_4)_2]$), la pyrite (FeS_2) sont présentes, mais peu abondantes" (Bariand et al, 2004).

Le gisement a été activement exploité depuis la fin du XIX^{ème} siècle, époque de forte volonté de rentabilisation des ressources liée à la volonté d'amélioration des conditions de travail à la mine. Le gisement est toujours exploité.

Dans la région de Kerman

C'est une zone importante puisqu'elle couvre environ 50 000 km² au sud-ouest de la ville de Kerman, dans des roches volcaniques et sédimentaires de l'âge tertiaire dont l'altitude s'élève à 4000 m.

Exploitée mais de façon irrégulière depuis très longtemps puisque Marco Polo mentionne déjà les gisements de la région de Kerman dans le Kurdistan.

La découverte de cuivre du type porphyre et l'analyse systématique des minéralisations cuprifères de la région dès 1967, ont mis en évidence la présence de turquoise sur plusieurs sites qui correspondent probablement aux anciennes exploitations : Kuh-e-Panj, Sar-Chechmeh, Iju, Meiduk etc (Bariand et al, 2004).

DANS LE SINAI

Ce sont les gisements les plus anciennement exploités au monde, d'abord systématiquement par les égyptiens et les différentes dynasties pharaoniques tout au long de leur histoire puis oubliés pendant près de 3000 ans. Ils sont situés sur la côte ouest de la presqu'île du Sinaï, à Wadi Maghareh et Serabit el-Khadem.

Sir William Flinders a étudié en 1906 des inscriptions dédiées à la déesse Hator à proximité des mines, qui indiquent l'intense activité de cette zone au temps des pharaons. Cette région était autrefois appelée "Mafkat" ou "pays des minéraux verts". Elle est aujourd'hui surnommée par les Bédouins "vallée des cavernes" en raison des traces laissées par l'ancienne activité minière.

Une inscription représentant Semerkhet le septième roi de la première dynastie indique que Wadi Maghareh fut le premier site exploité (- 3200 av J.C.).

Il semble que les mines furent encore exploitées sous Thoutmès III (1504-1450), puis laissées à l'abandon.

Plusieurs expéditions d'européens se succédèrent à partir de 1762 (Danois, Français, Anglais), qui mirent en évidence une petite activité sur les sites, elles tentèrent successivement d'en reprendre l'exploitation, mais en vain car elles se heurtèrent à l'hostilité des peuples Bédouins (Bariand et al, 2004).

EN AMERIQUE DU NORD

Les gisements du sud-ouest des Etats-Unis ont été la principale source de turquoises pour les populations préhispaniques .

Au Nouveau-Mexique à Los Cerillos il subsiste les vestiges d'une très importante carrière de 100 m de long sur 60m de profondeur envahie par des pins plusieurs fois centenaires. Ce site témoigne de l'importance de l'activité déployée pour trouver de la turquoise à la période précolombienne (Fig. 9). Les tribus indiennes connaissaient les sites où trouver de la turquoise, certains sont encore en activité.

On dénombre une quarantaine de mines en activité. Les plus importantes mines sont (Fig. 10) :

En Arizona : Bisbee, Morenci, Courtland, Gleeson, Copper Cities (avec la Sleeping Beauty Mine).

Au Nouveau-Mexique : Burro Mountains (avec Azur Mine), Eureka, Oro Grande.

Au Colorado : King, Creede, Volla Grove, Holy Cross, Saint Kevin.

Au Nevada : Bullion, Copper Basin (avec Blu Gem Mine), Cortes où fut trouvée une masse unique de plus de 100 kg (Bariand et al, 2004).

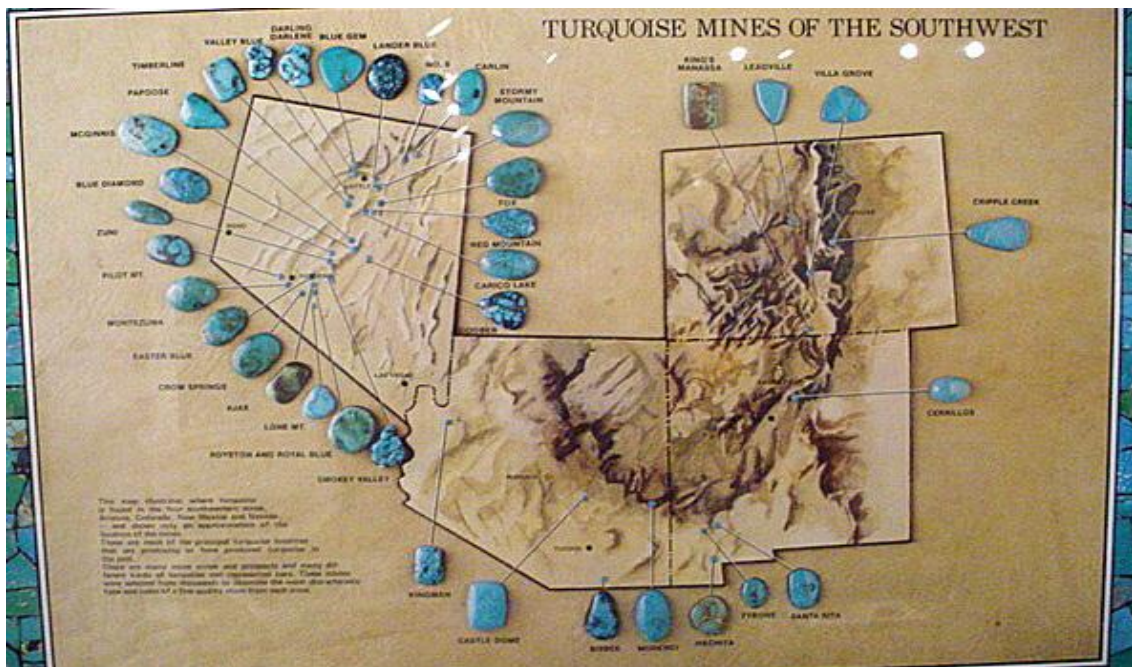


Fig. 10 : Les plus importantes mines de turquoise historiques et actuelles du sud-ouest des USA. De gauche à droite les mines du Néveda, de l'Arizona, du Colorado et du Nouveau Mexique. Las Vegas Natural History Museum (d'après bwsmigel.info/GEOL, 2008).

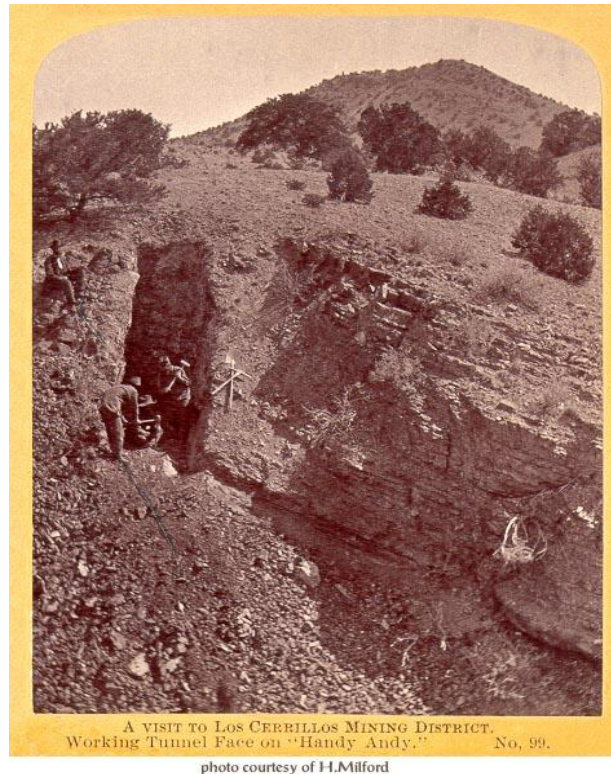


Fig. 9 : Mineurs de Cerillos Mine en 1880, G.C.Bennett (Cerrilloshills.org, 2008)

EN CHINE

On ne sait pas exactement à quelle période précise de l'antiquité les chinois ont commencé l'exploitation de leurs mines de turquoises, mais de nombreux petits objets et ornements ont été retrouvés lors de fouilles archéologiques et datent de plusieurs milliers d'années (Fuquan, 1986). Les gisements les plus exploités en Chine sont localisés dans la partie nord-ouest de la Province de Hubei, à Yunxian et Zhushan et près de Shanyang dans la Province de Shaanxi (Keller et al, 1986) (Fig. 11). La turquoise provenant de Chine est abondante et souvent de moins bonne qualité que celle provenant des Etats-Unis. Cependant, Les turquoises extraites de ces mines peuvent parfois rivaliser avec la très belle turquoise d'Iran (Fuquan, 1986).

Elles se présentent sous la forme de nodules qui se trouvent en surface ou très proches de la surface du sol. On y trouve communément des nodules dont la taille dépasse les 8 cm. Des turquoises d'une masse beaucoup plus importante ont également été extraites de ces mines. Le Musée Géologique de Beijing possède une statue en turquoise appelée "les neuf lions" qui pèse 3 kg et mesure 24 cm de haut. Elle est sculptée dans un bloc de turquoise provenant de la Province de Hubei (Keller et al, 1986).



Fig. 11 : Localisation des principales mines de turquoise à l'est de la Chine, dans la Province de Hubei (à Yunxian et à Zhushan) et dans la Province de Shaanxi (à Shanyang), matérialisées par des demi disques noirs. D'après Keller et al, 1986.

Les mines les plus actives actuellement exploitées en Chine sont les suivantes :
(D'après Mindat.org, 2009)

- Ma'anshan Prefecture, Anhui Province, China**
- Yungai Mine, Yun Co, Shiyan Préfecture ; Hubei, China**
- Zhuxi Mine, Yun Co, Shiyan Préfecture ; Hubei, China**
- Huangcheng Mine, Zhushan Co, Shiyan Préfecture ; Hubei, China**
- Jinliantong Mine, Zhushan Co, Shiyan Préfecture ; Hubei, China**
- Labashan Mine, Zhushan Co, Shiyan Préfecture ; Hubei, China**
- Qingu Mine, Zhushan Co, Shiyan Préfecture ; Hubei, China**
- Shangzhou District, Shangluo Prefecture ; Shaanxi Province, China**
- Gejiu Sn-polymetallic deposit, Gejiu Co, Honghe Autonomous Prefecture ; Yunnan Province, China.**

I.1.1.3 FICHE TECHNIQUE

Un peu de chimie et de cristallographie

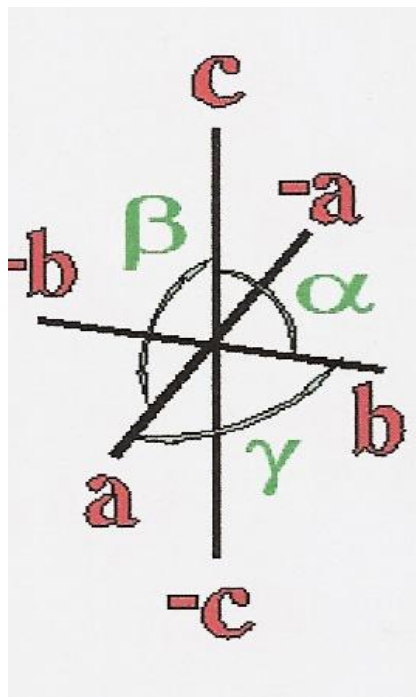
La turquoise est chimiquement un phosphate hydraté d'aluminium et de cuivre contenant des proportions notables de fer (Cervelle, 1985), ayant pour formule $\text{CuAl}_6(\text{OH})_8(\text{PO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Fleischer, 2008), bien que l'on puisse trouver également dans certains articles la formule chimique décrite différemment à savoir $\text{CuAl}_6(\text{OH})_8(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Hoyos et al, 1980 ; Rossman, 1981 ; Fuquan, 1986 ; Fritsch, 1987 ; Fritsch et al, 1999) également $\text{CuAl}_6(\text{OH})_8(\text{PO}_4)_4 \cdot 4-5\text{H}_2\text{O}$ (Pavese et al, 2005).

Selon Robert (1986), sa formule stœchiométrique est :

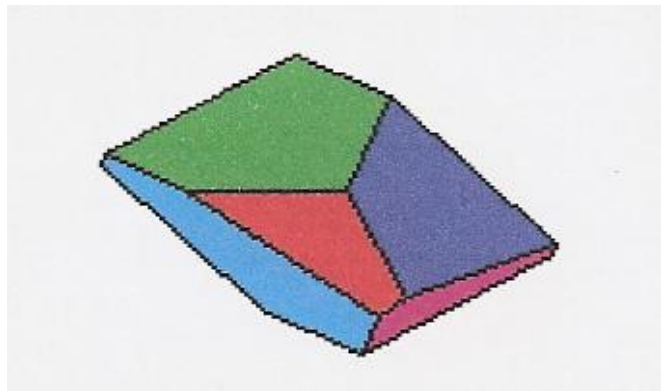
Cu : 9,78% ; Al_2O_3 : 37,60% ; P_2O_5 : 34,90% ; H_2O : 17,72%.

Cependant, il est fréquent de trouver une proportion d'eau supérieure à ce chiffre (Robert, 1986).

La turquoise appartient au système cristallin : TRICLINIQUE, elle cristallise en classe 1 de ce système, sur le mode Pinacoïdal (Fig. 12) (www.mindat.org).



$a = 7.409(1) \text{ \AA}$, $b = 7.635(1) \text{ \AA}$, $c = 9.914(2) \text{ \AA}$
 $\alpha = 111.356^\circ$, $\beta = 114.973^\circ$, $\gamma = 69.532^\circ$



$[214]$, $[104]$, $[024]$,
 $[100]$, $[010]$

Fig. 12 : A gauche le système cristallographique triclinique avec ses axes de référence et ses paramètres et à droite l'exemple de cristal pinacoïdal avec indices des faces (d'après webminéral.com).

"Les atomes de cuivre entourés par des molécules d'eau et des groupements hydroxyles, occupent les larges cavités d'une charpente oxygénée (assemblage d'ions oxygène) maintenue par des ions phosphore (entourés de quatre ions oxygène) et par des ions aluminium ou fer ferrique (entourés de six entités d'oxygène, hydroxyle, eau) (P. Bariand et JP. Poirot, 2005) (Fig. 13).

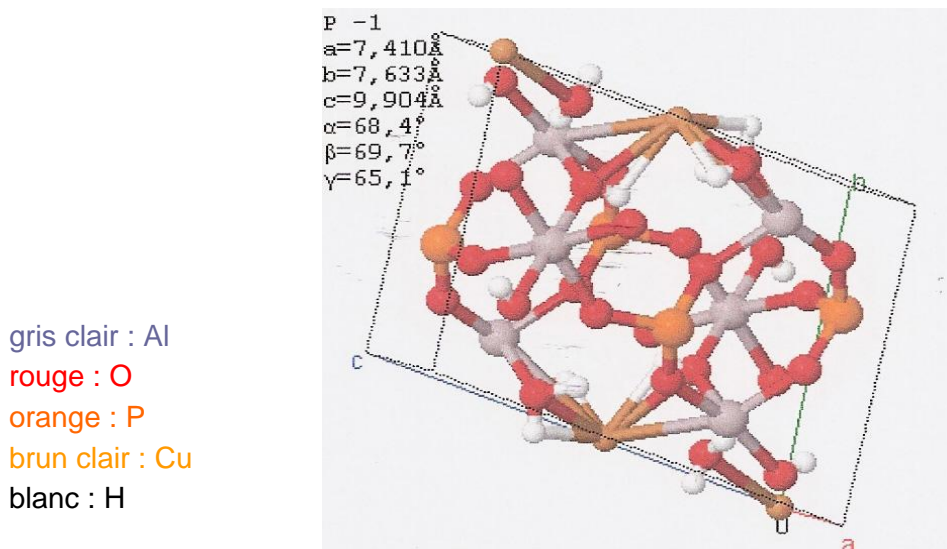
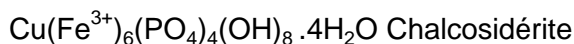
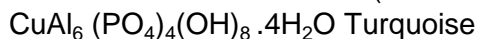


Fig. 13 : Structure d'un cristal de turquoise, assemblage des atomes (d'après Kolitsch et al, 2000 ; mindat.Org).

Une substitution de fer trivalent dans le site de l'aluminium conduit à une série continue à la chalcosidérite (D. Robert, 1986).



Les cristaux automorphes observables à l'œil nu sont très rares. La turquoise se présente la plupart du temps sous forme de nodules composés d'agrégats microcristallins voire cryptocristallins, d'apparence macroscopique amorphe (Hoyos et al 1980).

Cervelle (1985) indique que le minéral naturel n'a été trouvé qu'une seule fois en cristaux automorphes de 2 à 3 mm visibles à l'œil nu et de forme aplatie à Lynch Station Virginie (Etats-Unis) (Fig. 14).



Fig. 14 : Cristaux visibles à l'œil nu, de 2 à 3 mm, rareté découverte à Lynch Station, Virginie (d'après Lou Perloff/photo Atlas of Minerals X10).

Propriétés optiques :

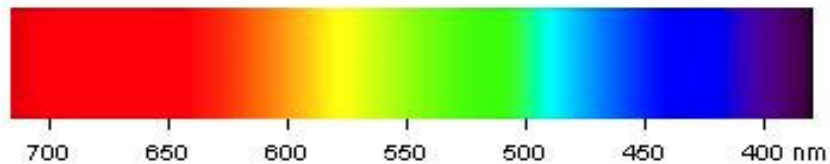
Caractère optique : biaxe positif (non observable en gemmologie)

Polariscope : opaque (translucidité superficielle)

Son indice de réfraction est de 1.61 à 1.65

Pléochroïsme : faible - incolore à bleu pâle (très difficilement observable)

spectre : bande large dans le bleu marquée à 450 nm due à l'absorption du fer trivalent Fe³⁺.



UV : luminescence faible et variable.

Propriétés physiques :

sa densité de 2.60 à 2.85

dureté 5 à 6

résistance aux acides : soluble dans l'acide chlorhydrique, attaquée par les acides gras (parfums, etc.), ce qui présente un vrai problème en bijouterie.

cassure : **conchoïdale mate, légèrement gréseuse**

Fragile de par sa faible dureté la turquoise est également de structure poreuse, ce qui la rend friable et cassante lors de la taille et du polissage.

couleur

La couleur de la turquoise peut varier du beau bleu céleste au vert malachite.

Elle peut présenter une couleur uniforme ou être veinée de roche mère appelée "Matrix". Dans ce cas elle est souvent désignée par le terme "spider web" turquoise (Fig.15).



Fig. 15 : A gauche, cabochon de turquoise d'Iran d'un beau bleu céleste ; à droite deux cabochons de forme poire de turquoise veinées de matrix noire dites "Spider web" (d'après bwsmigel.info/GEOL, 2008).

I.1.1.4 ORIGINE DE LA COULEUR

La turquoise a une teinte qui peut varier d'un beau bleu couleur des mers du sud, au vert en passant par toutes les nuances du bleu/vert.

La belle couleur bleue est la plus recherchée, elle est cependant susceptible d'évoluer dans le temps vers un vert nettement moins apprécié.

Il est intéressant de comprendre la raison de cette modification de la couleur dans le temps.

Origine cristalochimique de la couleur

D'après Cervelle (1985), la turquoise tient sa couleur du cuivre et du fer qu'elle contient. Les éléments suivants proviennent de son étude :

Dans la turquoise, les électrons périphériques des ions cuivre divalents subissent des transitions, sous influence d'un rayonnement de lumière visible. C'est ainsi que la belle couleur bleue de la turquoise est due à la présence des ions Cu^{2+} qui absorbent dans la partie orange et rouge du spectre entre 600 et 800 nm, ce qui a pour effet de privilégier les longueurs d'ondes bleues et vertes entre 400 et 580 nm.

De plus, dans les turquoise, on observe couramment que l'aluminium est partiellement remplacé par du fer trivalent Fe^{3+} , et le cuivre par du fer divalent Fe^{2+} . Alors que Fe^{2+} dans les turquoise ne produit aucune absorption observable dans le spectre du visible (car masquées par celles du cuivre) ; le Fe^{3+} absorbe dans les longueurs d'ondes bleu-violet. La couleur d'une turquoise contenant ces deux cations sera donc bleu/vert.

Les variations de concentration des ions Cu^{2+} et Fe^{3+} produisent la gamme de couleur de la turquoise qui varie du bleu au vert "malachite". Lorsqu'elle est plus riche en ions Fe^{3+} , on observe une bande d'absorption plus large à 420 nm qui réduit l'influence des radiations bleues, la couleur devient plus verte. Il est à noter, comme exemple, que les turquoise d'Iran ne contiennent que très peu de fer ferrique : elles sont plus bleues que les turquoise américaines qui en contiennent (Fig. 16).

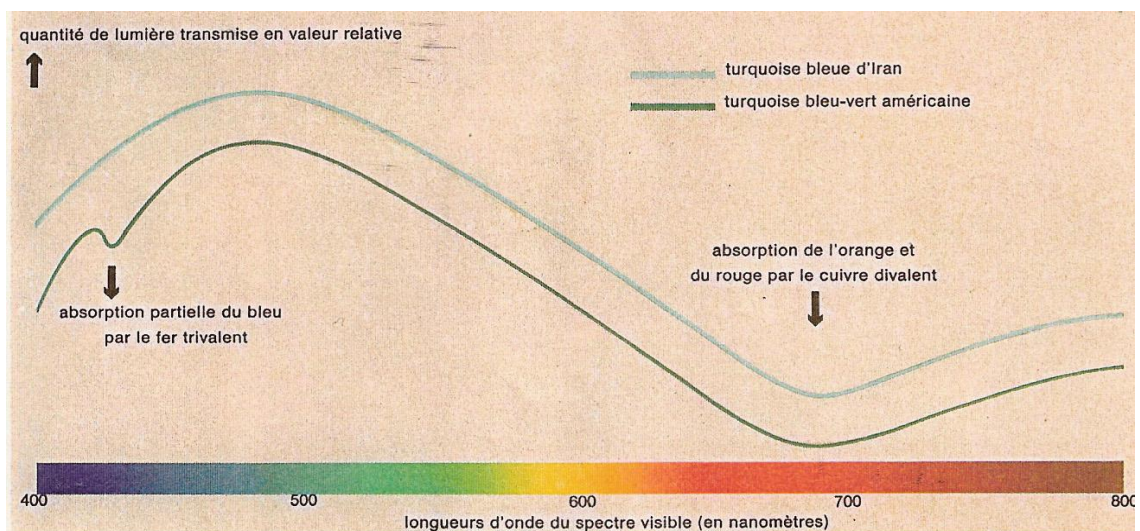


Fig. 16 : Comparaison de l'absorption de la lumière dans une turquoise bleu/vert américaine et dans une turquoise bleue d'Iran. On observe une bande d'absorption supplémentaire à 420 nm due la présence de fer trivalent dans la turquoise américaine ce qui lui donne une couleur plus verte (D'après Cervelle 1985).

La couleur d'une turquoise peut aussi évoluer dans le temps, elle devient parfois verte sous l'action d'ions oxydants. On ne connaît pas encore parfaitement le processus déclenché. Il semble que les chercheurs (Cervelle,1985 ; Dontenville et al, 1986) s'accordent à émettre l'hypothèse que, oxydé par les produits acides comme les parfums, les cosmétiques, la transpiration ou les graisses, le Fe^{2+} passe à l'état de Fe^{3+} . Il absorbe alors progressivement les longueurs d'ondes bleues et ne laissant plus apparaître que les longueurs d'ondes vertes.

I.1.2 METHODES D'IDENTIFICATION

Identifier la turquoise naturelle n'est pas simple et peut se révéler un vrai casse-tête pour le gemmologue.

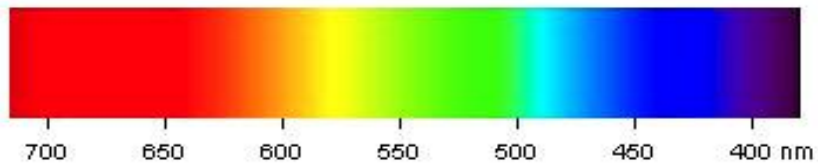
I.1.2.1 TESTS DE GEMMOLOGIE CLASSIQUE

Lorsqu'on a affaire à une turquoise non sertie on peut effectuer une prise d'indice de réfraction, ainsi qu'une pesée hydrostatique. Cependant il est déconseillé d'utiliser le réfractomètre à cause de la porosité de la turquoise (joint optique dégradant).

n : 1.61 à 1.65

densité : 2.6 à 2.8

Spectro à main : bande large dans le bleu marquée à 450 nm due à l'absorption du fer trivalent Fe^{3+} .



I.1.2.2 TECHNIQUES DE LABORATOIRE

1.2.2.1. Analyse spectrométrique

a/ La spectrométrie infrarouge

Cette technique a été souvent utilisée ou évoquée dans les études portant sur l'identification de la turquoise, des traitements et imitations (Rossman, 1981 ; Lind et al, 1984 ; Dubois, 1985 ; Pavese, 2005 ; Dontenville et al, 1986 ; Fritsch, 1987). Dans toutes ces études, elle a montré son efficacité en permettant la différenciation des turquoises naturelles, des synthétiques, des traitées par imprégnation de diverses résines et des imitations.

Le principe :

Les molécules vont absorber de façon distincte selon leur nature et les spectres ainsi obtenus seront différenciés en fonction du matériau.

La méthode :

Les infrarouges sont utilisés en réflectance (le rayon analysé est le rayon réfléchi) ou en transmittance avec la technique des poudres (2 mg de l'échantillon pour 200 mg d'un corps inerte à l'infrarouge le KBr). Cette dernière technique présentant le grand désavantage d'être destructive.

Les analyses ont été effectuées dans le visible et le proche infrarouge ; ainsi que dans le moyen infrarouge.

a.a/ Etude dans le visible et le proche infrarouge

Dans cette partie consacrée à la turquoise naturelle la spectrométrie dans le domaine du visible et du proche infrarouge nous apporte de nombreuses informations (Dontenville et al,1985).

Trois zones sont observées dans le spectre Visible et proche infrarouge de la turquoise (Dontenville et al, 1985, réflectance diffuse) (Fig. 17).

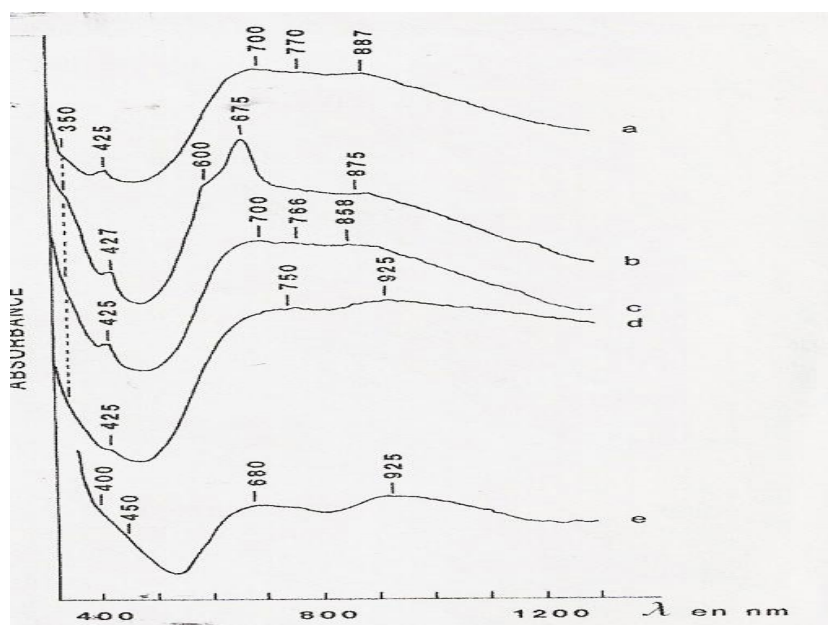


Fig. 17 : spectre visible-proche infrarouge de turquoises, d'après Dontenville et al, 1985.

a-turquoise naturelle des Etats-Unis ; b-turquoise américaine traitée par du plastique ; c-turquoise reconstituée avec du plastique incolore ; d-turquoise synthétique Gilson ; e-turquoise dite "morte".

Absorption due aux ions cuivriques Cu^{2+}

La zone d'absorption des ions Cu^{2+} se situe entre 700 et 1000 nm ; avec trois pics identifiés à 700-760 et 880 nm (Dontenville et al, 1985).

Absorption due aux ions ferreux Fe^{2+}

On observe une bande d'absorption large entre 1000 et 1100 nm (Dontenville et al, 1985).

Absorption due aux ions ferriques Fe^{3+}

Dans la turquoise, Fe^{3+} absorbe sous la forme d'un épaulement à 350 nm et d'un pic à 425 nm d'intensité variable en fonction de la couleur de l'échantillon (Dontenville et al, 1985) (Voir page 17).

a.b/ Etude dans le moyen infrarouge

C'est dans le moyen infrarouge que les chercheurs (Rossman, 1981 ; Dontenville et al, 1985 ; Fritsch 1987) ont réussi à mettre en évidence des différences notables, qui permettent de "faire le tri" entre les turquoises naturelles, traitées et synthétiques (Transmittance ; échantillons pastillés dans KBr) (Fig. 18).

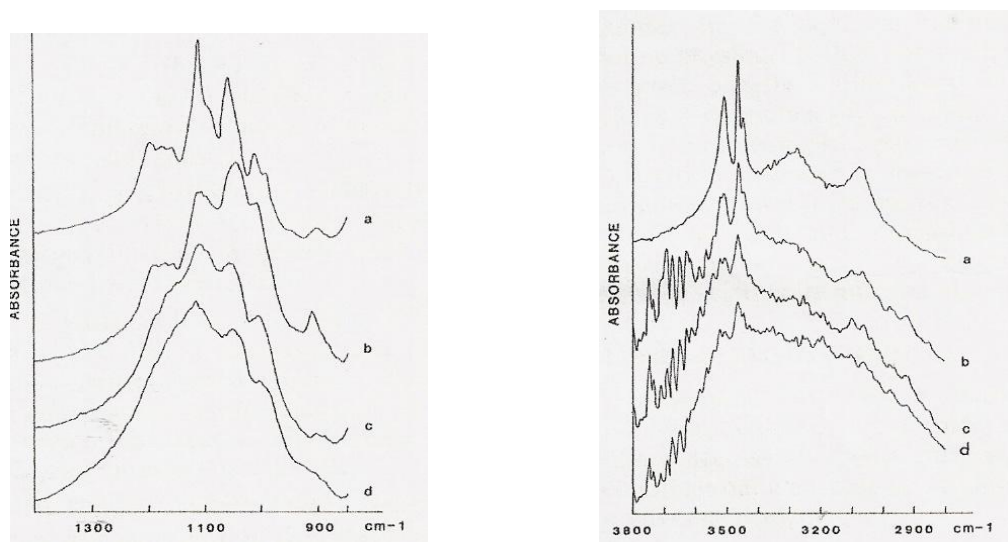


Fig. 18 : spectres infra-rouge, détail de la région d'absorption des groupements phosphates (à gauche) et hydroxyles (à droite) d'après Dontenville et al, 1985.

a-turquoise naturelle d'Arizona ; b-turquoise morte ; c-turquoise naturelle de Montebrias ; d-turquoise synthétique Gilson.

Absorption due aux phosphates

Les phosphates absorbent dans la zone $1200-550\text{ cm}^{-1}$ avec des pics vers 600 cm^{-1} dus aux vibrations des déformations des groupements phosphates (Dontenville et al, 1985).

Les pics vers 1000 cm^{-1} à 1058 cm^{-1} , sont dus au mode d'étirement de la liaison P-O (Dontenville et al, 1986 ; Dubois, 1985).

Absorption due aux liaisons O-H

Elles apparaissent entre 3100 et 3650 cm^{-1} .

Deux pics fins à 3512 et 3486 cm^{-1} sont dus aux groupements hydroxyles ; alors que les deux pics larges à 3290 et 3073 cm^{-1} sont dus aux vibrations de l'eau structurale.

Les absorptions vers $3500-3650\text{ cm}^{-1}$ sont dues aux vibrations de l'eau d'imbibition, et ne sont pas présentes dans les turquoises naturelles (Dontenville et al, 1986).

b/ La spectrométrie de diffusion Raman

Il existe peu d'exemples de l'utilisation de la spectrométrie de diffusion Raman dans les études scientifiques concernant la turquoise et ses imitations. Pinet et al dans leur recueil de spectres Raman de référence (1992), mentionnent que "le spectre Raman de la turquoise ne donne qu'une multitude de faibles pics".

Depuis, la sensibilité des appareils utilisés s'étant fortement améliorée (E.Fritsch, cours de DUG 2004/2005), on obtient pour la turquoise une suite de pics tout à fait caractérisée, avec un pic important à 1042 cm^{-1} (Fig. 19).

Sur ce spectre de turquoise typique on relève les pics suivants :

107 141 156 178 209 232 336 418 470 551 593 642 813 986 1042 1104 1161

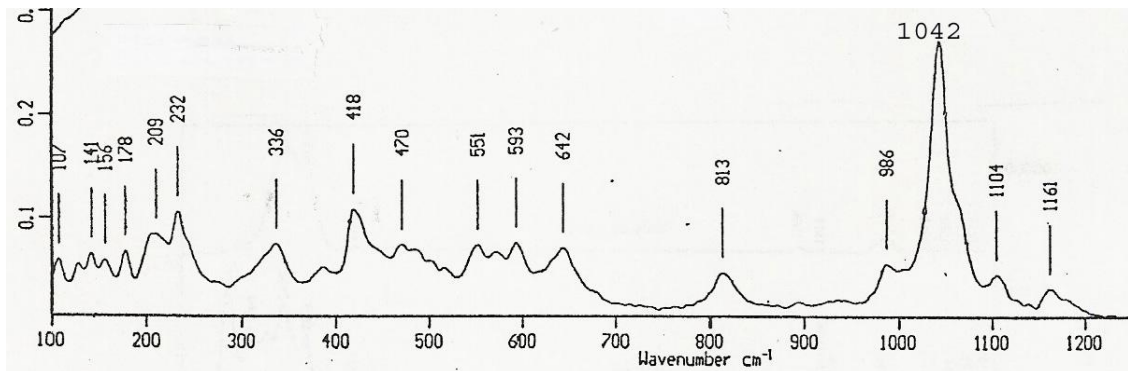


Fig. 19 : spectre Raman de turquoise naturelle, avec un grand pic caractéristique à 1042 cm^{-1} et une multitude de pics plus petits relevés à 107,141, 156, 178, 209, 232, 336, 418, 470 551, 593, 642, 813, 986, 1104 et 1161 cm^{-1} d'après E. Fritsch (cours de DUG 2004/2005).

1.2.2.2. La Diffraction aux rayons X

C'est le test le plus performant pour différencier la turquoise de ses imitations. Il permet d'identifier sans ambiguïté le seul phosphate naturel de cuivre (Cu) et d'aluminium (Al) cristallisé Turquoise (Cervelle,1985).

En effet par cette technique de laboratoire, on obtient une véritable empreinte digitale du matériau étudié (Fig. 20).

La diffraction de poudres aux rayons X nécessite une très petite quantité de l'échantillon soit environ 1 mg (Lind et al, 1984), mais c'est un moyen d'investigation lourd et coûteux et surtout destructif, ce qui limite son utilisation sur les pierres taillées.

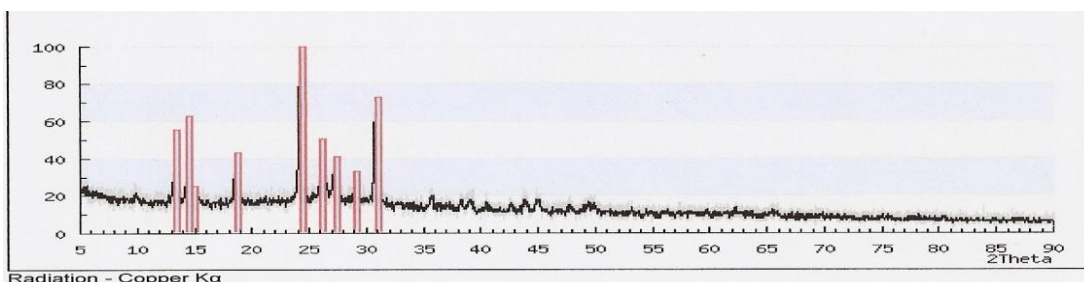


Fig. 20 : Diffractogramme de turquoise obtenu par diffraction aux rayons X (mindat.org, 2008).

I.2 TURQUOISES TRAITÉES

La turquoise est fragile en raison de sa faible dureté, elle est également poreuse ce qui la rend friable et cassante lors de la taille et du polissage.

En outre la plupart des turquoises sont d'une couleur peu soutenue voire verdâtre, et dans le cas contraire, leur belle couleur bleue est susceptible d'évoluer dans le temps vers un vert nettement moins apprécié.

C'est pourquoi divers traitements ont été mis au point, ils ont pour objectif de rendre commercialisables certaines de ces pierres, ayant un effet double tant au niveau de la couleur que de leur porosité (Nassau, 1989). On entend communément les termes "turquoise stabilisée", "turquoise imprégnée" et variantes.

I.2.1 TURQUOISES TRAITÉES PAR ADJONCTION DE PRODUITS

I.2.1.1 LE PROCÉDE

Les turquoises poreuses sont trempées dans une résine polymérisable suffisamment fluide pour que successivement la mise sous vide et la mise sous pression provoquent le remplissage des pores (Robert, 1999).

Certains ont observé des échantillons contenant jusqu'à 20% de résines époxy (Robert citant P.Zecchini, 1999).

Dans tous ces cas de figure, les turquoises sont traitées par imprégnation de composés organiques ou inorganiques. Ceux-ci peuvent être colorés ou pas, mélangés à de l'époxy ou autres résines, plastiques incolores ou bleus avec une base de polyester ou polyacryl. Il est possible également d'ajouter d'autres matériaux aux turquoises comme la paraffine, ce qui a pour but de renforcer la couleur, de la rendre plus stable dans le temps tout en facilitant le polissage (Lind et al, 1983).

On utilise également des sels de cuivre pour améliorer la couleur des turquoises, certaines sont réhydratées avant d'être imprégnées de plastiques (Cervelle, 1985).

I.2.1.2 TESTS DE GEMMOLOGIE CLASSIQUE

La densité des échantillons traités avec ces procédés apparaît plus faible que pour les turquoises naturelles (Cervelle, 1985), plus près de 2.30, ce qui s'explique par la combinaison de la densité de la turquoise (2.60 à 2.80) et de celle des plastiques qui est de 1.20 à 1.80 environ.

Test de l'aiguille chaude

Lorsqu'on chauffe une aiguille au rouge, et que l'on "pique" la turquoise traitée avec des résines, on observe la réaction caractéristique des traitements plastiques : l'aiguille s'enfonce dans la matière (Cervelle, 1985)

I.2.1.3 TECHNIQUES DE LABORATOIRE

2.1.3.1. Analyse spectrométrique

a./ Etude dans le moyen infrarouge

Dans plusieurs études, les "chercheurs" (Lind et al 1983, Dontenville et al 1985, Dubois 1985, Pavese 2005) mettent en évidence la présence de résines dans les turquoises traitées par l'observation de leurs spectre dans le domaine du moyen infrarouge (méthode d'échantillons pastillés dans KBr et réflectance pour Pavese 2005). Dontenville et al (1985) mentionnent la présence de pics supplémentaires dus aux absorptions du plastique d'imprégnation à 2933, 2860, 1734, 1457 et vers 1170 cm^{-1} (Fig. 21).

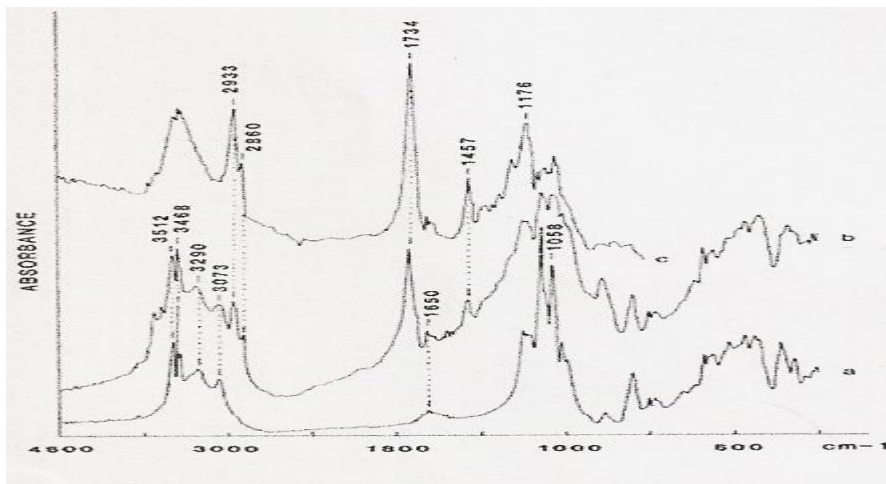


Fig. 21 : Spectres infrarouge de turquoises naturelle d'Arizona (a) ; de turquoise traitée par imprégnation de plastique (b) et comparaison avec le plastique d'imprégnation (c). D'après Dontenville et al (1985).

Lind et al (1983) ainsi que Dubois (1985) mentionnent une bande forte à 1725 cm^{-1} montrant la présence de résine. Elle est due à la liaison $\text{C}=\text{O}$ typique de la résine de type polyester. Barnejee en 1972 (cité par Lind et al, 1983) fait état quant à lui de bandes d'absorption à 1450 et 1500 cm^{-1} dues également à la présence de résines.

2.1.3.2. La Diffraction aux rayons X

Lind et al (1983) montrent l'efficacité de l'analyse par diffraction aux rayons X (méthode des poudres Debye-Scherrer), dans la mise en évidence de la présence de plastiques colorés ou pas dans la turquoise, plastiques qui pourtant ne diffractent pas. En effet, dans leur recherche, ils signalent la présence additionnelle de lignes de berlinite (AlPO_4) qui n'appartiennent pas à la turquoise naturelle. La berlinite peut se former dans les traitements de stabilisation des turquoises lorsque l'on chauffe la turquoise dans le processus d'imprégnation de plastique. Par contre cette technique ne permet pas d'identifier la présence de paraffine, les lignes additionnelles apparaissant étant celles de la berlinite, dues au chauffage et donc identiques à celles observées dans les cas d'imprégnation plastique (Lind et al, 1983).

I.2.2 TURQUOISES RECONSTITUEES

Les turquoises reconstituées sont très présentes sur le marché, elles sont proposées sous l'appellation de "Chalk" (Fig. 22).



Fig. 22 : Echantillons de "Chalk" ou turquoise reconstituée, percées, briolettes, perles plates, perles rondes (d'après luckygemstones.com, 2008).

On trouve assez peu d'études qui mentionnent des turquoises reconstituées. Selon Galia (1977) cité par Lind et al (1983) elles seraient produites à partir de poudres de turquoise fine avec comme principal composant de la turquoise agglomérée par des résines.

Pour les identifier :

Le test de l'aiguille chauffée au rouge reste valable pour mettre en évidence la présence de résines (Voir page 23).

I.2.3 PROCEDE ZACHERY

Tous les éléments de ce chapitre sont issus de l'étude menée par Fritsch et al (1999), ainsi que les photos et les figures.

La majorité des traitements appliqués aux turquoises sont connus et reconnaissables, alors qu'un procédé particulier? le "procédé Zachery" reste assez mystérieux bien que tout à fait identifiable. Les effets obtenus par ce traitement sont très réussis : les turquoises deviennent d'un très beau bleu et d'une texture bien homogène (Fig. 23). Ce processus est original car il a été mis en évidence que le traitement de la porosité se fait sans imprégnation de plastiques, d'huiles ou de laques naturelles ou synthétiques.



Fig. 23 : Bijoux sertis de turquoises provenant de la Mine Sleeping Beauty, traitées par le "procédé Zachery", le cœur d'une largeur de 35 mm ; d'après Fritsch et al (1999), photo Harold et Erica Van Pelt.

Les tests de gemmologie classique :

Spectro à main :

Ne permet pas d'identifier le traitement car tous les échantillons étudiés, naturels ou traités par le procédé Zachery, présentent une bande d'absorption à 430 nm (Fritsch et al, 1999).

Microscope :

On observe parfois une concentration de couleur en bordure de l'échantillon et le long des fractures en profondeur quand l'échantillon a d'abord subi un traitement pour la couleur avant d'être soumis au traitement de surface (Fritsch et al, 1999) (Fig. 24).

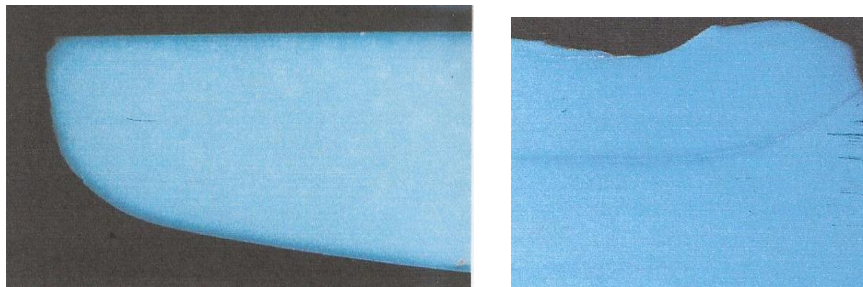


Fig. 24 : Concentration de couleur en bordure de l'échantillon et le long d'une fracture même en profondeur quand l'échantillon a d'abord subi un traitement pour la couleur avant le traitement de surface (d'après Fritsch et al (1999), photos Shane F.Mc Clure X10).

Les techniques de laboratoire :

Plusieurs techniques d'analyse ont été utilisées : spectroscopie infrarouge, Diffraction X, qui ne permettent pas de différencier les turquoises traitées par le procédé Zachery des turquoises naturelles. En effet il semble que les spectres obtenus ne montrent pas de différences significatives (Fritsch et al, 1999).

ANALYSE CHIMIQUE SEMI-QUANTITATIVE PAR EDXRF

Cette approche permet de détecter avec certitude les traitements effectués par le procédé Zachery. En effet l'analyse chimique semi quantitative au EDXRF montre, dans tous les cas étudiés une présence de potassium (K) plus importante que dans les turquoises naturelles et toujours plus élevée que le pic du calcium (Ca) (Fritsch et al, 1999) (Fig. 25).

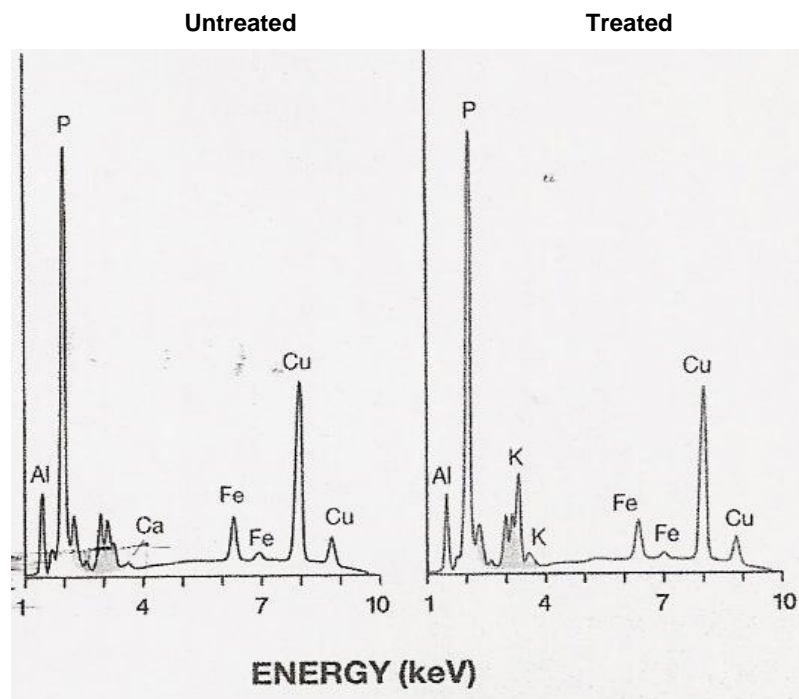


Fig. 25 : Spectres EDXRF de deux échantillons de turquoise provenant de la mine Sleeping beauty à gauche, turquoise non traitée ; à droite, turquoise traitée par le procédé Zachery, qui fait apparaître un pic de potassium (K) plus important que le pic du calcium (Ca) pointé à gauche : d'après Fritsch et al (1999).

I.3 **TURQUOISE SYNTHETIQUE**

La seule turquoise synthétique actuellement sur le marché est la turquoise de synthèse fabriquée par Gilson. En effet, elle est le seul produit synthétique qui contient de la turquoise cristallisée (Lind et al, 1983). Elle peut être veinée de noir comme une turquoise matrix ou "spider web", ou de couleur uniforme comme une belle turquoise d'Iran (Fig. 26).

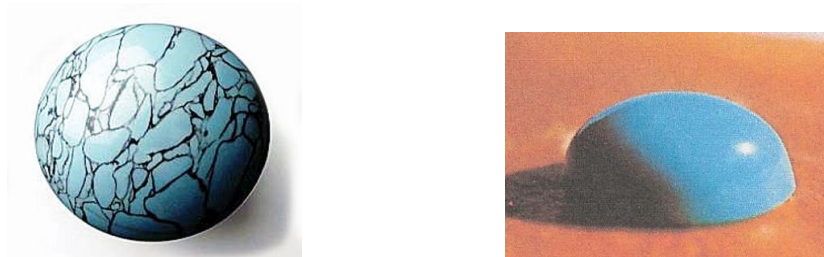


Fig. 26 : Sphère de turquoise synthétique Gilson veinée noir "spider web", et cabochon ovale de turquoise synthétique Gilson d'un beau bleu uni (photo www.dkimages.com, 2008 et d'après Rossman, 1981).

I.3.1 **Les tests de gemmologie classique :** **Microscope :**

L'observation d'une turquoise synthétique Gilson au microscope binoculaire montre une structure en "gâteau de semoule" (Cervelle, 1985), bien différente d'une turquoise naturelle (Fig. 27).

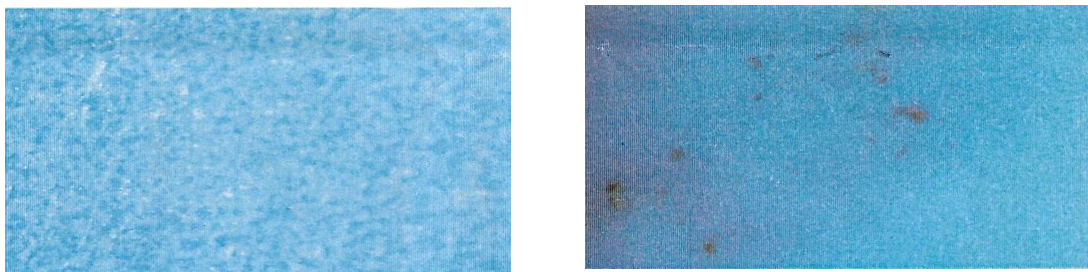


Fig. 27 : A gauche, une turquoise synthétique Gilson (X120), à droite une turquoise naturelle d'Iran (X80) (d'après J.P.Poirot). Remarquons l'aspect "gâteau de semoule" de la turquoise de synthèse.

I.3.2 Les techniques de laboratoire:

La spectrométrie infra-rouge

Le spectre infra-rouge d'une turquoise synthétique Gilson se différencie du spectre infra-rouge d'une turquoise naturelle (Rossman, 1981 ; Dontenville et al , 1985 ; Dubois, 1985 ; Fritsch, 1987 ; Pavese et al, 2005). En effet, même si le profil du spectre est comparable (Fig. 28), on observe que le spectre de la turquoise synthétique Gilson est moins bien défini ; les pics sont plus larges. Ceci s'explique notamment par le fait que la turquoise synthétique Gilson est moins bien cristallisée que la turquoise naturelle, les atomes sont plus pauvrement organisés (Rossman, 1981 ; Fritsch, 1987).

Ceci se confirme quand on remarque que dans la turquoise synthétique Gilson les absorptions dues à l'eau (Fig. 18 page 21) et aux groupements O-H dans la zone $3100-3650\text{ cm}^{-1}$ sont peu différenciées ainsi que les absorptions dues au phosphates entre $1000\text{ et }1200\text{ cm}^{-1}$ (Dontenville et al, 1986).

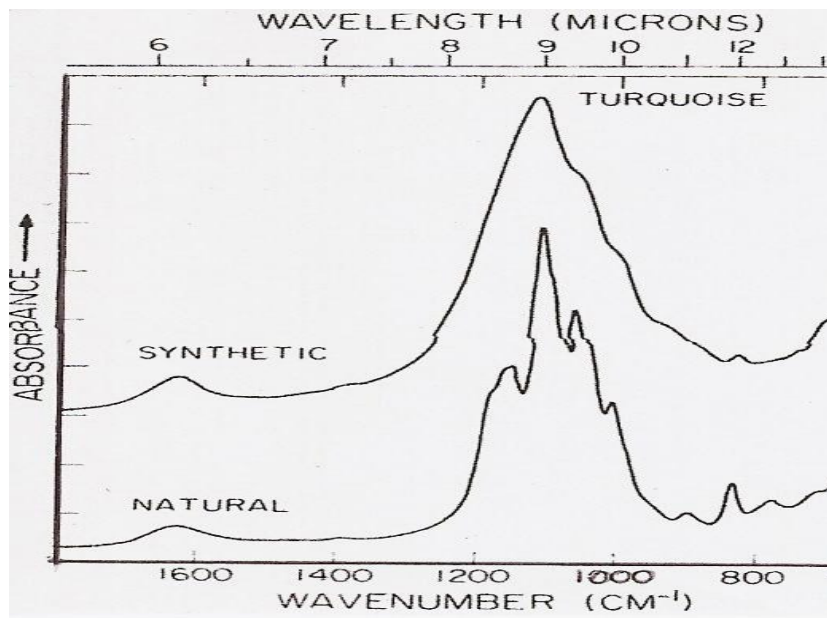


Fig. 28 : Spectres infrarouges comparatifs d'une turquoise naturelle et d'une turquoise synthétique Gilson ; le profil est le même ; le spectre de la turquoise synthétique Gilson comporte des bandes plus larges, les pics confondus dans un contour plus flou, qui montrent la moins bonne cristallisation du matériau (d'après Rossman, 1981).

I.4 LES IMITATIONS DE LA TURQUOISE

Sous ce terme sont regroupées toutes les matières qui sont utilisées pour remplacer les turquoises dans la joaillerie, la bijouterie classique ou la bijouterie fantaisie.

I.4.1 LES IMITATIONS FABRIQUEES DE LA MAIN DE L'HOMME

Certaines imitations sont fabriquées de la main de l'homme : les plus courantes sont les verres colorés, les céramiques, les émaux et plastiques (Fig. 29).



Fig. 29 : De gauche à droite , perle en verre de Murano, deux scarabées en céramique, perle en résine (photos Forzieri Italia, www.artisanat-egypte.com, www.matierepremiere.fr).

Les tests de gemmologie classique :

Les indices de réfraction et les densités peuvent être différentes de celles des turquoises, cependant les échantillons souvent montés ne permettent pas ce type de mesures. Il est quand même utile de rappeler quelques données relatives à ces imitations :

Le verre :

n : 1.48 à 1.70

densité : 2.30 à 2.50

Le plastique :

n : 1.46 à 1.70

densité : 1.20 à 1.80

Les céramiques :

n : variable, non déterminant

densité : variable, non déterminant

La gemmologie classique permet une identification rapide de ce type d'imitations, car si elles peuvent être assez convaincantes vues "de loin", elles ne résistent pas à un examen rapproché. En effet, en observant l'échantillon au microscope binoculaire, on note la présence de traces provoquées par la fusion et de bulles, éventuellement de traces de moulage (pour les plastiques et les verres) ce qui permet de conclure.

I.4.2 MINÉRAUX NATURELS TEINTÉS

Il n'existe pas de minéral naturel courant qui possède la couleur bleue si particulière aux turquoises ; par contre certains minéraux en possèdent l'aspect et peuvent créer l'illusion une fois teintés.

Plusieurs minéraux sont teintés pour imiter les turquoises. Les plus courants sont la calcite, la magnésite, la dolomite, la howlite et la gibbsite. Certains fossiles ou matières organiques sont également colorés (ivoire, ondotolite), utilisés à certaines époques, on les rencontre plus rarement de nos jours.

La gemmologie classique est rapidement limitée car il est courant que les pierres à identifier soient montées et que des mesures telles que la densité soient impossibles à effectuer.

I.4.2.1 LES CARBONATES :

En raison de leur faible dureté de 3 pour la calcite à 4.5 pour la magnésite, les carbonates finement cristallisés utilisés en joaillerie sont taillés en cabochons. Abondants donc peu onéreux, on les teinte couramment pour imiter certaines gemmes plus rares. Teintés en bleu turquoise, ils présentent les imitations de turquoise les plus courants sur le marché du bijou fantaisie.

Les carbonates utilisés pour imiter la turquoise sont principalement : la calcite, la magnésite et la dolomite (Fig. 30).

Nous allons examiner comment identifier ces imitations.



Fig. 30 : De gauche à droite, de la calcite, de la magnésite, de la dolomite, les trois carbonates que l'on teinte pour imiter la turquoise (photos www.agrebec.ca ; www.vio.spinder.com ; www.steatiteindia.com)

4.2.1.1. LA CALCITE

FICHE TECHNIQUE

Formule chimique : CaCO_3

Composition chimique : CaO 56%, CO_2 44%

Système cristallin : rhomboédrique

Propriétés optiques

Uniaxe négatif

n : de 1.486 à 1.658, calcite massive $n=1.50$ environ

UV : souvent rose aux UV long (Mn) , bleuâtre orangé

Propriétés physiques

Densité : 2.6 à 2.8

Dureté : 3 (fragile. Par convention , minéral de référence de Mohs)

Résistance aux acides : très mauvaise

Cassure : conchoïdale

Couleurs : incolore, blanche, jaune, brune, rougeâtre, bleuâtre à noire (Fig. 31).

La calcite blanche est teinte en bleu pour imiter la turquoise mais peut aussi être traitée par enrobage de résines ou de matières plastiques.



Fig. 31 : Calcites de diverses couleurs, les calcites blanches (au centre) seront teintées en bleu pour imiter la turquoise (photos de gauche à droite : gwydir.demon.co.uk ; dragonsreverie.com ; crystal-cure.com).

Les tests de gemmologie classique :

Identification des carbonates : test de l'acide chlorhydrique

Lorsqu'on plonge l'échantillon dans de l'acide chlorhydrique, on observe une effervescence qui prouve que le matériau est un carbonate (Reinitz, 1990). Pour limiter l'altération de l'échantillon on peut également déposer une petite goutte d'acide sur une face cachée de la pierre et observer la réaction au microscope ou à la loupe.

Mise en évidence de la présence de plastiques

Test de l'aiguille chaude :

L'aiguille chauffée au rouge s'enfonce dans la matière, ce qui prouve la présence de plastiques ou résines.

Test de l'acide chlorhydrique :

Après avoir été plongé dans l'acide chlorhydrique ou déposé une goutte d'acide pendant 15 min, l'échantillon laisse apparaître des fractures et des résidus ressemblant à du plastique, présence vérifiée à l'odeur et plus scientifiquement aux infrarouges (Reinitz, 1990) (Fig. 32).



Fig. 32 : Craquelures et résidus de surface dus aux plastiques après test à l'acide chlorhydrique (X45) (Reinitz, 1990) (photo D. Hargett).

Les techniques de laboratoire :

La spectroscopie infrarouge

J.Dubois (1985) montre que le spectre de la calcite est différent de celui de la turquoise naturelle (IR en transmittance 2 mg de poudre de l'échantillon pastillés dans KBr).

Elle note la présence d'une large absorption à 1450 cm^{-1} et un pic à 880 cm^{-1} typique des carbonates.

La spectrométrie de diffusion Raman

Les spectres Raman de tous les carbonates non hydratés montrent un pic important entre 1000 et 1100 cm^{-1} . Il est dû à l'étirement symétrique des trois atomes d'oxygène autour de l'atome de carbone qui se situe au centre du groupement (CO_3) (Pinet et al, 1992).

Pour la calcite il se situe aux alentours de 1086 cm^{-1} (Fig. 33). D'après Pinet et al (1992), les pics déterminants de la calcite sont :

1086 712 280 153 cm^{-1}

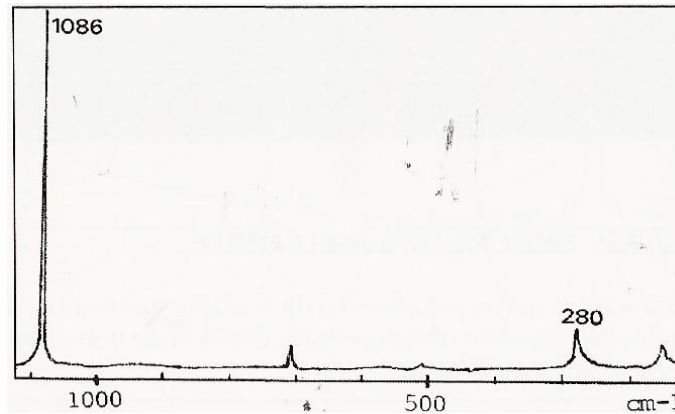


Fig. 33 : Spectre Raman de calcite avec son pic à 1086 cm^{-1} et les autres pics déterminants à 712, 280 et 153 cm^{-1} , d'après Pinet et al (1992).

4.2.1.2. LA MAGNESITE

FICHE TECHNIQUE

Formule chimique : $MgCO_3$

Composition chimique : MgO 47,81%, CO_2 52,19%

Système cristallin : rhomboédrique

Propriétés optiques

n : 1.51 à 1.70

UV : inerte

Propriétés physiques

Densité : 3

Dureté : 4 à 4,5 (fragile)

Cassure : conchoïdale

Couleurs : blanche, grise, jaune, brune et noire

En imitation de la turquoise, la magnésite blanche est toujours teintée, et peut également être additionnée de résines (Fig. 34).



Fig. 34 : Suite de perles et colliers en magnésite blanche et teintée dans différentes nuances de bleu pour imiter la turquoise (Photo russnobbs static.flickr.com).

Les tests de gemmologie classique :

Rayons X : inerte

UV Longs : inerte

UV Courts :

La partie teintée reste inerte alors que la partie non teintée présente souvent une fluorescence violette (Kane, 1985).

Coton imbibé d'acétone

Si l'on frotte la pierre avec un chiffon imbibé d'acétone, la coloration imprègne le coton ce qui permet de conclure que l'échantillon a été teinté (Weise, 2005) (Fig. 35).



Fig. 35 : Traces de teinture laissées sur le chiffon imbibé d'acétone, qui montrent que la pierre a été teintée (Photo Uli Zeisberg, Weise, 2005).

Test de l'acide chlorhydrique :

Lorsqu'on dépose sur l'échantillon une goutte d'acide chlorhydrique dilué à 10% à température ambiante, rien ne se passe. Par contre si l'on chauffe légèrement l'acide, on obtient une effervescence (Kane, 1985).

Les techniques de laboratoire :

La spectroscopie infrarouge

La comparaison du spectre infra-rouge en réflectance de la magnésite au spectre référent de la turquoise fait apparaître des différences notables quant à la position des différents pics (E.Fritsch cours de DUG 2004/2005) (Fig. 36).

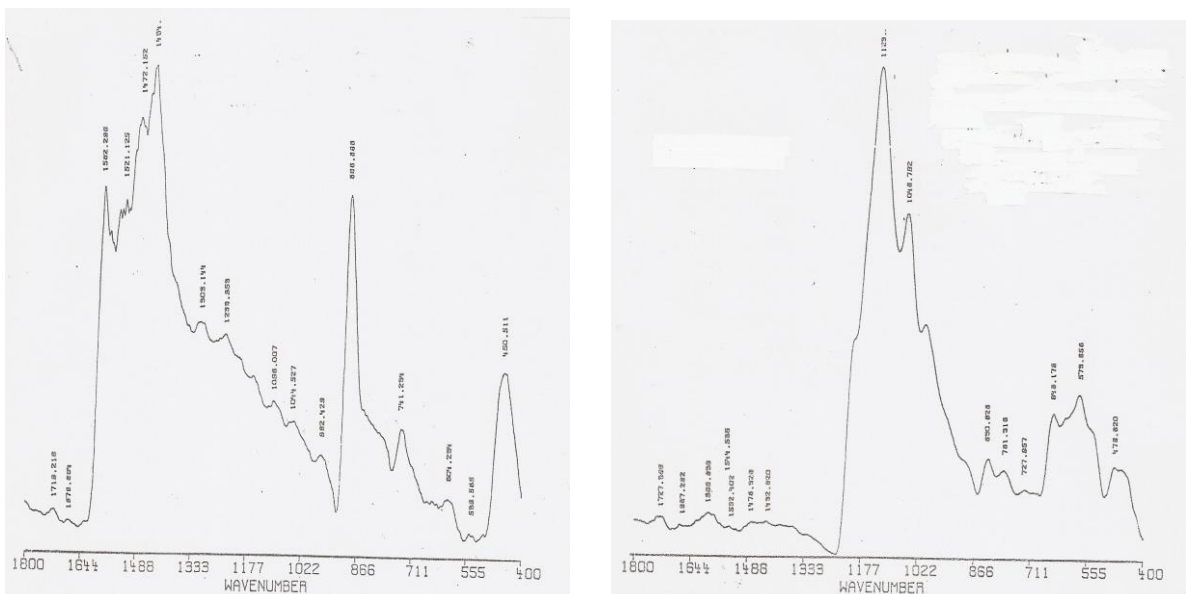


Fig. 36 : Le spectre Infra-rouge en réflectance de la magnésite (à gauche) fait apparaître des pics autres que ceux de la turquoise (à droite) à savoir un pic principal vers 880 cm^{-1} et une bande large à 1450 cm^{-1} typique des carbonates (Dubois, 1985) (d'après E.Fritsch cours de DUG 2004/2005).

La spectrométrie de diffusion Raman

Le pic caractéristique de la magnésite se situe à 1095 cm^{-1} , il est accompagné de pics de moindre importance vers 739 , 331 et 214 cm^{-1} (Fig.37).

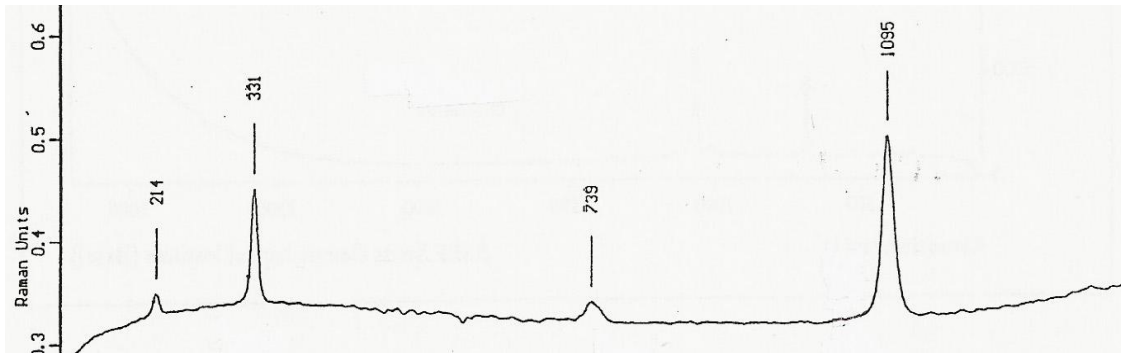


Fig. 37 : Spectre Raman de magnésite avec ses pics déterminants, le plus important à 1095 cm^{-1} , puis à 739 , 331 et 214 cm^{-1} ; d 'après E.Fritsch (cours de DUG 2004/2005).

4.2.1.3. LA DOLOMITE TEINTEE

FICHE TECHNIQUE

C'est un carbonate de calcium et de magnésium

formule chimique : $\text{Ca Mg} (\text{CO}_3)_2$

Système cristallin : rhomboédrique

Propriétés optiques

n : 1.5 à 1.72

Propriétés physiques

Densité : 2.85 à 3.02

Dureté : 3.5 à 4 (fragile)

cassure : conchoïdale

Couleurs : blanche, grise, rouge brunâtre

La dolomite blanche est teinte en bleu pour imiter la turquoise.

Les techniques de laboratoire :

La spectroscopie infrarouge

J.Dubois (1985) montre que le spectre de la dolomite est différent de celui de la turquoise naturelle (IR en transmittance 2 mg de poudre de l'échantillon pastillés dans KBr).

La dolomite étudiée présente une large absorption de 1450 cm^{-1} à 1410 cm^{-1} et un pic entre 880 cm^{-1} et 860 cm^{-1} aussi typique des carbonates.

La spectrométrie de diffusion Raman

Pour la dolomite le pic principal de la liaison CO_3 se situe aux alentours de 1099 cm^{-1} (Fig. 38). D'après Pinet et al (1992), les pics déterminants de la dolomite sont :

1099 300 175 cm^{-1}

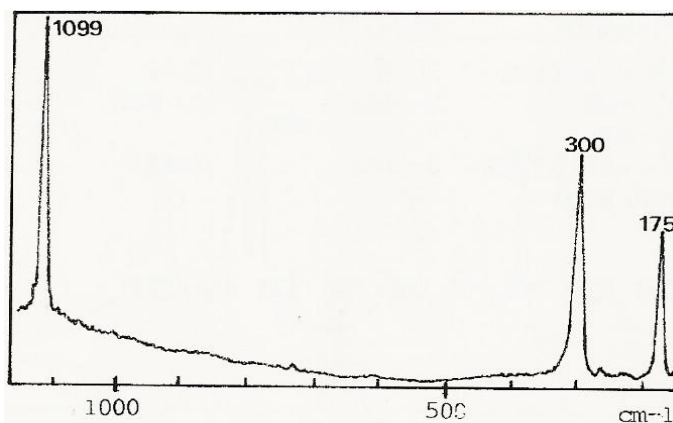


Fig. 38 : Spectre Raman de dolomite d'après Pinet et al (1992), pics caractéristiques à 1099 , 300 et 175 cm^{-1}

I.4.2.2 LA HOWLITE

FICHE TECHNIQUE

La howlite est un borosilicate de calcium.

formule chimique : $\text{Ca}_2 \text{B}_5 \text{Si O}_9 (\text{OH})_5$

Système cristallin : monoclinique

Propriétés optiques

n : 1.59

Propriétés physiques

densité : 2.53 à 2.59

dureté : 3.5

Couleurs : incolore, blanc, blanchâtre.

La howlite blanche est souvent teintée en bleu pour imiter la turquoise (Fig. 39).



Fig. 39 : En haut à gauche, howlite blanche polie (photo www.enchanled.denlightennent.com), à droite et au dessus, howlite teintée en bleu pour imiter la turquoise (photos : www.verslasource.com).

Les tests de gemmologie classique :

Spectro à main :

On observe une bande d'absorption large dans le vert du spectre.

Les techniques de laboratoire :

La spectroscopie infrarouge

Reprenons l'étude de J.Dubois (1985), déjà évoquée : celle-ci montre une large absorption entre 1100 cm^{-1} et 900 cm^{-1} typique des silicates.

I.4.2.3 LA GIBBSITE (hydrargillite)

FICHE TECHNIQUE

C'est un hydroxyde d'aluminium.

Formule chimique : $\text{Al}(\text{OH})_3$

Composition chimique : Al_2O_3 65,4%, H_2O 34,6%

Système cristallin : monoclinique

Propriétés optiques

n : 1.58 à 1.59

Propriétés physiques

densité : 2.5 à 3

Dureté : 2.5 à 3

Couleurs : blanche, gris-blanc, blanc verdâtre.

La gibbsite est teinte ; elle peut également être additionnée de résines (Fig. 40).



Fig. 40 : Collier formé de boules de gibbsite teinte et imprégnée de plastique avec des inclusions de pyrite (d'après Hurwit K.N (1988) photo Chuck Fryer) ; et perle cylindrique de 8 mm de diamètre de gibbsite teinte pour imiter la turquoise (d'après Gem Trade Lab Notes (1983), photo de Mike Havstad).

Les tests de gemmologie classique :

Spectro à main : pas de bande d'absorption à 432 nm

Test de l'aiguille chaude :

L'aiguille chauffée au rouge s'enfonce dans la matière, ce qui peut prouver la présence de plastiques ou de résines (Hurwit, 1988). Cependant la très faible dureté de la gibbsite peut permettre à l'aiguille de s'enfoncer même s'il n'y a pas de résine. Ce test n'est donc pas concluant dans le cas de la gibbsite.

Les techniques de laboratoire :

La spectroscopie infrarouge

La spectrométrie infrarouge permet ici encore d'identifier l'imitation gibbsite de la turquoise naturelle.

On observe une absorption à 1020 cm^{-1} typique de l'hydroxyde d'aluminium (Dubois, 1985 ; Fritsch, 1987) (Fig. 41).

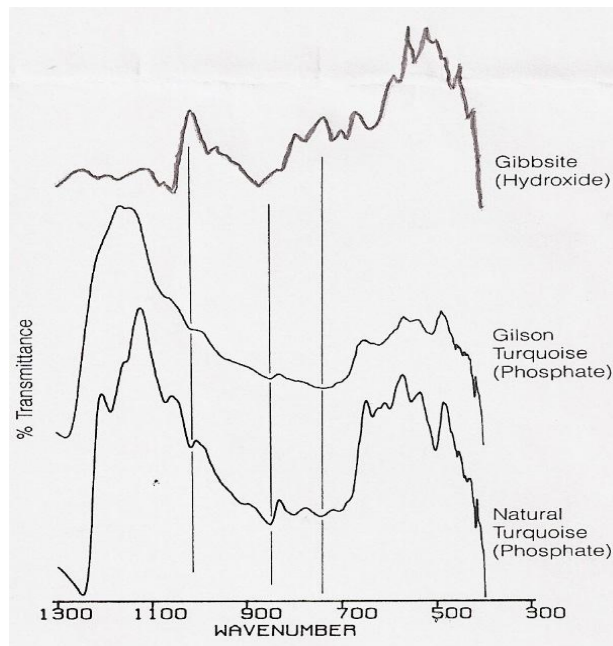


Fig. 41 : Spectres de gibbsite et de turquoise, obtenus par spectrométrie infrarouge (Fritsch, 1987), notons le pic à 1020 cm^{-1} typique de l'hydroxyde d'aluminium.

La diffraction aux rayons X

Cette méthode permet l'identification de la phase cristalline $\text{Al}(\text{OH})_3$ soit le minéral gibbsite et a prouvé son efficacité dans de nombreuses études (Lind et al 1983 ; Hurwit, 1988 ; Pavese et al, 2005).

I.4.2.4 LES NEOLITHES & divers

Ces matériaux ont été décrits comme des poudres ou agglomérats de gibbsite et de résines colorées (Dubois, 1985) ou cités sans indication de composition (Pavese et al, 2005).

C'est un terme que l'on rencontre peu de nos jours, bien que ces imitations existent toujours.

La diffraction aux rayons X

Pavese et al (2005) ont étudié certains échantillons qui n'avaient pas pu être déterminés par spectrométrie infra-rouge au moyen de la diffraction aux rayons X.

L'étude de ces échantillons a révélé la présence de minéraux aussi variés que de la gibbsite, du talc, de la turquoise, de la calcite, de l'aragonite, de la dolomite, ou de la barite ; ce qui montre bien la difficulté de l'identification d'échantillons "bleu turquoise"!

La spectroscopie infrarouge

Reprenons l'étude de J.Dubois (1985), déjà évoquée. Celle-ci a établi deux spectres de matériaux identifiés chimiquement comme des agglomérats de poudre de gibbsite et de résines colorées.

Elle observe une absorption à 1020 cm^{-1} typique de l'hydroxyde d'aluminium et toujours la résine à 1725 cm^{-1} . L'un des échantillons étant plus riche en résine, le second en matière minérale.

II / RECHERCHE

II.1 MATERIAUX ET METHODES

II.1.1 LES ECHANTILLONS

Pour réaliser cette étude, nous avons réuni 49 échantillons variés de pierres brutes et/ou polies, éléments de bijoux : perles, rondelles, pampilles.

Volontairement, la plupart de ces échantillons ont été sélectionnés uniquement sur leur couleur bleu "turquoise".

Quelques échantillons ont été aimablement prêtés par E.Fritsch comme turquoise traitée "procédé Zachery", turquoise naturelle et magnésite.

Les échantillons collectés dans le commerce étaient vendus comme de la turquoise naturelle.








Deux échantillons ont été prêtés comme turquoise synthétique Gilson.

Un échantillon de roche blanche a été retenu car il présentait une apparence ressemblant à certains échantillons de couleur bleue.







TABLEAU DES ECHANTILLONS








<i>PHOTO</i>	<i>N°</i>	<i>POIDS et DIM</i>	<i>INDICE DE REFRACTION</i>	<i>DENSITE</i>	<i>IDENTIFICATION</i>
	CS01	8.27 ct 19.4X18.1 mm	1.55/1.56	2.66	AGREGATS DE GIBBSITE et d'autres composants
	CS02	5.53 ct 12.5X13.1 mm	1.61	2.14	TURQUOISE TRAITEE
	CS03	3.65 ct 18.5X11.8 mm	1.61		TURQUOISE NATURELLE
	CS04	74.79 ct 23.7X26 mm	1.55	2.94	MAGNESITE teintée+ cire
	CS05	21.51 ct 20.6X17.2 mm	1.50/1.60	2.74	MAGNESITE teintée+ cire
	CS06	25.28 ct 19.6X23 mm	1.54	2.64	FELDSPATH Plagioclase proche de l'albite
	CS07	28.11 ct 26X18 mm	1.45/1.46	2.63	VERRE OU CERAMIQUE








PHOTO	N°	POIDS et DIM	INDICE DE REFRACTION	DENSITE	IDENTIFICATION
	CS08	19.79 ct 18X8.5 mm	1.40	3.04	VERRE
	CS09	51.31 cm	1.58/1.60	2.33	MAGNESITE
	CS10	5.56 ct 12.5X8.7 mm	1.67	3.61	VERRE
	CS11	9.17 ct 13.1X15.5 mm	1.61/1.62	2.55	TURQUOISE TRAITEE
	CS12	17.27 ct	1.60	2.48	TURQUOISE NATURELLE
	CS13		1.60	impossible à prendre	TURQUOISE ENROBEE DE CIRE
	CS14	6.55 ct 23.3X10.5 mm 2.85 ct	1.62	2.54	TURQUOISE TRAITEE par PROCEDURE ZACHERY

PHOTO	N°	POIDS et DIM	INDICE DE REFRACTION	DENSITE	IDENTIFICATION
	CS15	17.38 ct	poreux, pas possible	2.54	TURQUOISE NATURELLE
	CS16	18.37 ct 17.3X22.2 mm	1.60	2.70	TURQUOISE TRAITEE par PROCEDE ZACHERY
	CS17	10.71 ct 20.1X15.1 mm	1.61	2.68	TURQUOISE TRAITEE par PROCEDE ZACHERY
	CS18	5.2 à 12 mm de diamètre	1.41	2.63	VERRE AU PLOMB
	CS19	6.30 ct 16X12.5 mm	1.60		TURQUOISE NATURELLE
	CS20	20.04 ct 23.4X10.9 mm	1.61	2.74	TURQUOISE NATURELLE
	CS21	17.56 ct	1.61	2.53	TURQUOISE NATURELLE

<i>PHOTO</i>	<i>N°</i>	<i>POIDS et DIM</i>	<i>INDICE DE REFRACTION</i>	<i>DENSITE</i>	<i>IDENTIFICATION</i>
	CS22	9.66 ct 13.5X10.6 mm	1.61	2.80	TURQUOISE NATURELLE
	CS23	1.17 ct 7.6X5.8 mm	1.61		TURQUOISE NATURELLE
	CS24	2.18 ct 10.8X9 mm	1.60	2.62	TURQUOISE NATURELLE
	CS25	2.64 ct 7mm de diamètre	1.50	2.70	VERRE AU PLOMB
	CS26	9.53 ct 6.3X9.9 mm	1.65	2.57	CERAMIQUE
	CS27	31.74ct 21.3X19.1mm	1.65	2.65	MAGNESITE teintée
	CS28	48.11 ct	1.54	3.13	FELDSPATH MICROCLINE?

PHOTO	N°	POIDS et DIM	INDICE DE REFRACTION	DENSITE	IDENTIFICATION
	CS29	1.75 ct 6.8X12 mm	1.57/1.58	2.17	GIBBSITE teintée
	CS30	2 ct 8.9X5.8 mm	1.52/1.54	2.76	MAGNESITE teintée
	CS32	4.07 ct 9X11 mm	1.62/1.63	2.77	TURQUOISE SYNTHETIQUE GILSON
	CS34	6.25 ct 10.4X82 mm	1.62	2.68	TURQUOISE TRAITEE
	CS35	8.20 ct 14X6.1 mm	1.61	2.73	TURQUOISE avec quelque chose dessus?
	CS36	2.16 ct 16.6X5.5 mm	1.60	2.14	TURQUOISE TRAITEE
	CS37	3.78 ct 16 mm de diamètre	1.58/1.60	2.22	DOLOMITE teintée

<i>PHOTO</i>	<i>N°</i>	<i>POIDS et DIM</i>	<i>INDICE DE REFRACTION</i>	<i>DENSITE</i>	<i>CONCLUSIONS</i>
	CS38	6.34 ct 18.6X17.2 mm	1.55	2.59	TURQUOISE TRAITEE
	CS39	6.17 ct 18.4X13 mm	trop irrégulier pas possible de prendre n	2.18	agrégat comprenant les composés chimiques de la turquoise
	CS40	2.81 ct 14.4X11.8 mm	1.54	1.96	TURQUOISE RECONSTITUEE
	CS41	2.91 ct 8.2 mm de diamètre	1.60	2	GIBBSITE TEINTEE
	CS42	23.13 ct	1.61	2.81	TURQUOISE TRAITEE
	CS43	2.63 ct 13.1X11.1 mm	1.58/1.60	1.89	TURQUOISE RECONSTITUEE
	CS44	7.35 ct 18X9.8 mm	1.55	2	TURQUOISE RECONSTITUEE

<i>PHOTO</i>	<i>N°</i>	<i>POIDS et DIM</i>	<i>INDICE DE REFRACTION</i>	<i>DENSITE</i>	<i>IDENTIFICATION</i>
	CS45	6.22 ct	1.55/1.60	1.85	TURQUOISE RECONSTITUEE
	CS46	5.71 ct 17.9X11.2 mm	1.60	2.04	TURQUOISE RECONSTITUEE
	CS47	3.09 ct 8.2 mm de diamètre	1.64	2.43	TURQUOISE TRAITEE
	CS48	3.61 ct 8.2 mm de diamètre	1.58	2.56	TURQUOISE TRAITEE
	CS49	2.05 ct 9X8mm	1.61	2.08	AGREGATS DE CRISTAUX DE GIBBSITE
	CS50	6.33 ct 22.9X15.2 mm	trop irrégulier pas possible de prendre n	2.12	TURQUOISE RECONSTITUEE
	CS51	7.23 ct 15.6X12 mm	1.55	2.33	TURQUOISE TRAITEE

II.1.2 DEMARCHE ET APPAREILS UTILISES

Dans un premier temps nous avons étudié les échantillons avec des techniques de gemmologie classiqu : prise d'indices de réfraction et densité ont été les premiers pas.

L'étude visuelle des matières à la loupe et au microscope binoculaire nous a apporté de nombreux indices notamment concernant les teintures. Nous l'avons poursuivi par le test de l'aiguille chauffée au rouge pour mettre en évidence la présence éventuelle de résines ou autres matériaux de remplissage.

L'utilisation du MEB a permis de bien avancer dans l'identification des échantillons. Le support d'imagerie à très fort grossissement nous a parfois alerté sur la présence de plusieurs composants dans le même échantillon. Nous avons alors pu effectuer des analyses chimiques complémentaires, le MEB que nous avons utilisé nous le permettant.

La spectrométrie de diffusion Raman, nous a été très utile pour confirmer les déterminations obtenues par analyse au MEB ; elle a souvent été indispensable pour déterminer la présence d'adjonctions de produits divers dans le traitement des turquoises.

LE REFRACTOMETRE

Les mesures ont été effectuées sur un réfractomètre TOPCON.

La nature des échantillons (opacité, forme) a conditionné une prise d'indices en lecture cabochon.

LE MEB

Les analyses chimiques de cette étude ont été réalisées au Microscope Electronique à Balayage (MEB) JSM - 5800 LV. Les échantillons étant tous plus ou moins lisses et plus ou moins poreux, ce sont des analyses qualitatives qui on été réalisées tout au long de cette étude, en Low Vacuum.

Cette technique nous a permis d'éviter les contraintes de la métallisation des spécimens poreux, cependant elle a pris souvent un certain temps du fait de l'important dégazage des matériaux.

LE RAMAN

Les spectres Raman ont été réalisés sur un spectromètre à transformée de Fourier BRUKER RFS 100. Le champ de mesure retenu se situe entre 0 et 4000 cm^{-1} , à la résolution de 4 cm^{-1} , à raison de 100 scans par spectre.

II.2 LES RESULTATS

D'un point de vue général, sur l'ensemble des 49 échantillons étudiés, nous avons identifié : 9 échantillons de turquoise naturelle ; 13 échantillons de turquoise traitée tous procédés confondus ; 1 échantillon de turquoise dont on n'a pas pu déterminer si elle est traitée ; 6 échantillons contenant de la turquoise que nous avons classés en turquoise reconstituée ; 1 échantillon de turquoise de synthèse ; 5 magnésites dont deux teintées et 2 "cirées" ; 1 dolomite ; 2 gibbsites teintées ; 2 gibbsites agglomérées ; 2 feldspaths ;

4 verres ; 1 céramique ; 1 verre ou céramique.

1 échantillon n'a pu être déterminé.

II.2.1 LES TESTS DE GEMMOLOGIE CLASSIQUE

Un tableau récapitulatif des tests effectués pour ce chapitre se trouve en page 57. Les échantillons ont été classés par densité.

II.2.1.1 Les indices de réfraction et les densités :

La plupart des indices de réfraction et des densités mesurés sur les échantillons correspondent aux identifications finales. A ce propos il est à noter que :

Mesurés en lecture cabochon, les indices relevés sont de fait moins précis. De plus certains indices de réfraction n'ont pu être relevés compte tenu de la porosité de l'échantillon (CS15 et CS33) ou du fait que l'échantillon ne présentait aucune partie polie (CS39 et CS50).

Concernant les densités, certaines n'ont pu être mesurées (CS31, CS13).

Certaines mesures de densité sont faibles et révèlent peut-être une erreur de manipulation lors de la mesure. En effet pour les échantillons tels que les perles percées (CS30, CS37 et CS41), il est bien difficile de "chasser l'air" contenu dans le cylindre du trou, ce qui expliquerait une densité plus basse que la moyenne attendue pour ces matériaux.

Comme on pouvait s'y attendre la plupart des turquoises traitées ou reconstituées ont une densité plus faible que les turquoises naturelles, entre 1.85 et 2.43 due à la présence de résine. Trois d'entre-elles font exception, ainsi que les turquoises traitées par le procédé Zachery (voir tableau p. 57).

Le tableau des échantillons classés par densité montre la variété des possibilités d'identification pour des densités communes ou voisines.

C'est pour cela que la seule étude des densités et des indices de réfraction n'a pas permis l'identification des échantillons.

II.2.1.2 Etude visuelle

L'étude à la loupe X 10 et au microscope binoculaire donne de nombreuses indications très intéressantes, certaines sont déterminantes.

2.1.2.1 Les inclusions :

Dans cette étude, sept échantillons ont pu être identifiés de cette manière : les verres et les céramiques.

La gemmologie classique permet une identification rapide de ce type d'imitation, car si elles sont assez convaincantes vues "de loin", elles ne résistent pas à un examen rapproché. En effet, en observant l'échantillon à la loupe et au microscope binoculaire, on note la présence de traces provoquées par la fusion, de bulles, éventuellement de traces de moulage ce qui permet de conclure (Fig. 42 et 43).



Fig. 42 : Bulles et bulles éclatées, traces provoquées par la fusion du verre (échantillon CS10) (X10).

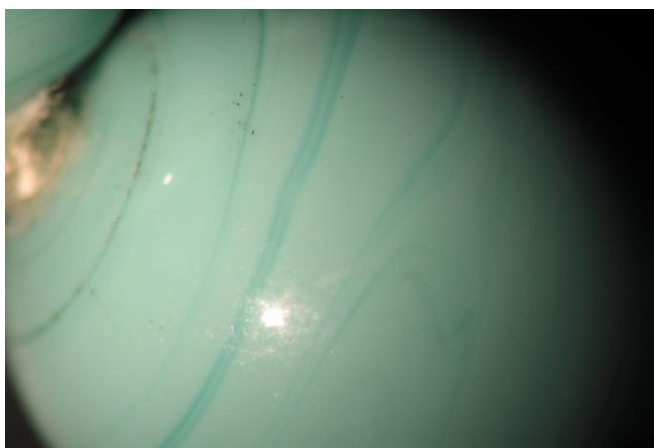


Fig. 43 : Figures d'écoulement apportant la preuve d'une fusion dans l'échantillon CS18 (X10).

2.1.2.2 Les matières :

La turquoise synthétique Gilson, présente une texture en "gâteau de semoule" très caractéristique (Fig. 44), observable et identifiable à la loupe ou au microscope binoculaire. CS32 est l'échantillon que nous avons déterminé de cette façon.

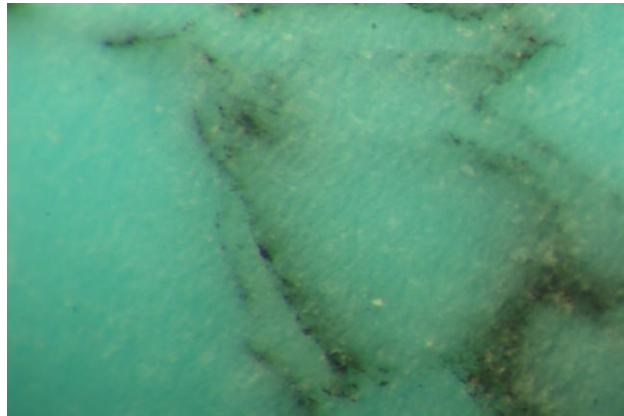


Fig. 44 : Aspect "gâteau de semoule" dans la turquoise synthétique Gilson échantillon CS32. (X40)

2.1.2.3 Organisation artificielle :

Dans certains cas l'aspect d'ensemble peut mettre la puce à l'oreille du gemmologue pour l'inciter à aller plus loin.

L'échantillon CS50 a été fait pour imiter une turquoise dite spider web c'est-à-dire qui est veinée noir ou brun : une matrix noire et pailletée méandrant entre des zones bleues (Fig. 45).



Fig. 45 : L'échantillon CS50 (à gauche) a été fait pour imiter la turquoise spider web (ici à droite échantillon CS12). Pour le néophyte, les parties bleues séparées par la matrix noire pailletée peuvent faire illusion. (X1.5)

Observées de plus près, et comparées à une turquoise spider web naturelle (CS12), les zones bleues de l'échantillon CS50 sont trop bien délimitées, trop bien organisées et paraissent artificiellement construites, comme un pavage (Fig. 46).



Fig. 46 : De plus près (X4) ; dans CS50 (à gauche) les morceaux bleus "cimentés" entre eux par une matière noire apparaissent comme un pavage artificiel en comparaison de la turquoise spider web naturelle à droite (CS12) qui présente des zones moins "calibrées".

2.1.2.3 LA COULEUR

Les teintures

Dans certains cas, la présence des teintures utilisées se décèle très bien à la loupe ou au microscope binoculaire.

La teinture peut être cantonnée en surface, concentrée dans les fractures ou répartie de façon inhomogène (Fig. 47-48).

Nous avons identifié plusieurs échantillons comme étant teintés (Voir tableau page 57).

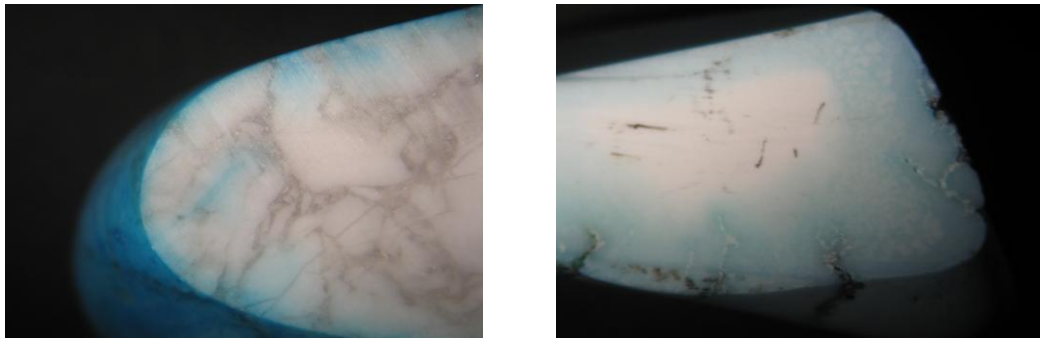


Fig. 47 : La teinture n'a pas pénétré à cœur : elle reste en surface , le cœur de l'échantillon reste blanc (à droite échantillon CS04, à gauche échantillon CS05).

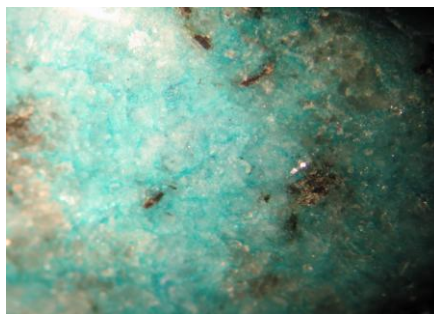


Fig. 48 : La teinture a pénétré de façon inhomogène dans les fissures (échantillon CS28).

Procédé Zachery

Il peut aussi y avoir une répartition peu naturelle de la couleur (Fig. 49) sans adjonction de teinture comme dans les turquoises traitées par le procédé Zachery (Voir page 26).

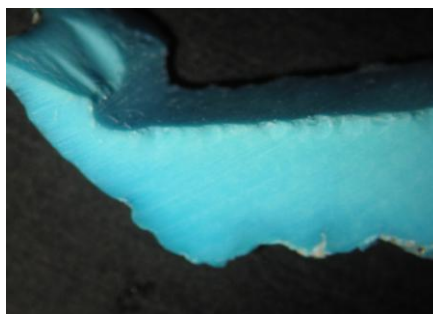


Fig. 49 : Couleur concentrée au pourtour de l'échantillon (CS16).

II.2.1.3 Test de l'aiguille chauffée au rouge

En chauffant une aiguille au rouge à la flamme d'un briquet et en l'appliquant sur l'échantillon, nous avons pu observer que la résine fond autour de l'aiguille et que celle-ci s'enfonce très superficiellement (Fig. 50).



Fig. 50 : Trace de l'aiguille chauffée au rouge qui a fait fondre la résine présente dans l'échantillon CS36.

Ce test a mis en évidence la présence de résine dans six échantillons (voir tableau page 57).

II.2.1.4 Spectroscopie à main

Dans la littérature, on peut lire que la turquoise présente un spectre d'absorption visible à 450 nm sous forme d'une bande large résultant de l'absorption du Fe^{3+} (voir page 16).

Dans le cas de notre étude nous n'avons pu observer aucun spectre de cette manière.

TABLEAU DES ECHANTILLONS CLASSES PAR DENSITE

échantillon	INDICE DE REFRACTION n	DENSITE d	Teinture visible	résine avérée par le test de l'aiguille	IDENTIFICATION
CS45	1.55/1.60	1.85	non	oui	TURQUOISE RECONSTITUEE
CS43	1.58/1.60	1.89	non	laisse trace	TURQUOISE RECONSTITUEE
CS40	1.54	1.96	non	oui	TURQUOISE RECONSTITUEE
CS41	1.60	2	oui	non	GIBBSITE teintée
CS44	1.55	2	non	non	TURQUOISE RECONSTITUEE
CS46	1.60	2.04	non	non	TURQUOISE RECONSTITUEE
CS49	1.61	2.08	non	non	AGREGAT DE CRISTAUX DE GIBBSITE
CS50	pas de partie polie	2.12	-	légère trace	TURQUOISE RECONSTITUEE
CS02	1.61	2.14	non	non	TURQUOISE TRAITEE
CS36	1.60	2.14	oui	oui	TURQUOISE TRAITEE
CS29	1.57/1.58	2.17	oui	non	GIBBSITE teintée
CS39	pas de partie polie	2.18	non	oui	agrégat comprenant les composés chimiques de la turquoise
CS37	1.58/1.60	2.22	oui	non	DOLOMITE teintée
CS09	1.58/1.60	2.33	-	non	MAGNESITE
CS51	1.55	2.33	non	non	TURQUOISE TRAITEE
CS47	1.64	2.43	oui	non	TURQUOISE TRAITEE
CS12	1.60	2.48	non	non	TURQUOISE NATURELLE
CS21	1.61	2.53	non	non	TURQUOISE NATURELLE
CS14	1.62	2.54	oui	non	TURQUOISE TRAITEE par PROCÉDÉ ZACHERY
CS15	poreux	2.54	non	non	TURQUOISE NATURELLE
CS11	1.61/1.62	2.55	non	non	TURQUOISE TRAITEE
CS48	1.58	2.56	oui	non	TURQUOISE TRAITEE
CS26	1.65	2.57	-	non	CERAMIQUE
CS38	1.55	2.59	oui	non	TURQUOISE TRAITEE
CS19	1.60	2.61	non	non	TURQUOISE NATURELLE
CS24	1.60	2.62	non	non	TURQUOISE NATURELLE
CS07	1.45/1.46	2.63	-	non	VERRE OU CERAMIQUE
CS18	1.41	2.63	-	non	VERRE AU PLOMB
CS23	1.61	2.63	non	non	TURQUOISE NATURELLE
CS06	1.54	2.64	oui	non	FELDSPATH Plagioclase proche de l'albite?
CS27	1.65	2.65	oui	non	MAGNESITE teintée
CS01	1.55/1.56	2.66	non	non	AGREGAT DE GIBBSITE et d'autres composants
CS17	1.61	2.68	oui	non	TURQUOISE TRAITEE par PROCÉDÉ ZACHERY
CS34	1.62	2.68	non	non	TURQUOISE TRAITEE
CS16	1.60	2.70	oui	non	TURQUOISE TRAITEE par PROCÉDÉ ZACHERY
CS25	1.50	2.70	-	non	VERRE AU PLOMB
CS03	1.61	2.72	non	non	TURQUOISE NATURELLE
CS35	1.61	2.73	non	non	TURQUOISE NATURELLE?
CS05	1.50/1.60	2.74	oui	non	MAGNESITE teintée + cire
CS20	1.61	2.74	non	non	TURQUOISE NATURELLE
CS30	1.52/1.54	2.76	oui	non	MAGNESITE teintée
CS32	1.62/1.63	2.77	non	non	TURQUOISE SYNTHETIQUE GILSON
CS22	1.61	2.80	non	non	TURQUOISE NATURELLE
CS42	1.61	2.81	oui	non	TURQUOISE TRAITEE
CS04	1.55	2.94	oui	non	MAGNESITE teintée + cire
CS08	1.40	3.04	-	non	VERRE
CS28	1.54	3.13	oui	non	FELDSPATH MICROCLINE
CS10	1.67	3.61	-	non	VERRE
CS13	1.60	Impossible à prendre	non	non	TURQUOISE ENROBEE DE CIRE

II.2.2 LE MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE : MEB

ANALYSE CHIMIQUE :

Les analyses que nous avons réalisées avec le MEB sont qualitatives. Les spectres obtenus indiquent les éléments chimiques présents dans les échantillons mais ne donnent qu'une idée relative de leurs proportions (selon la hauteur des pics). Nous avons parfois eu recours à l'imagerie à fort grossissement pour essayer de comprendre l'organisation des matières présentes.

II.2.2.1 SPECTRE DE TURQUOISE NATURELLE NON TRAITEE

La turquoise étant un phosphate hydraté d'aluminium et de cuivre, avec des proportions notables de fer, le spectre d'une turquoise naturelle obtenu au MEB doit faire apparaître les éléments chimiques qui la composent et uniquement ceux-là.

Reprenons la formule stœchiométrique de la turquoise déjà citée :

$\text{CuO} : 9,78\%$; $\text{Al}_2\text{O}_3 : 37,60\%$; $\text{P}_2\text{O}_5 : 34,90\%$; $\text{H}_2\text{O} : 17,72\%$.

Sachant que l'hydrogène, trop léger, n'apparaît pas sur le spectre, nous devons par ailleurs obtenir un spectre faisant apparaître dans l'ordre décroissant et de façon importante de l'oxygène (O), de l'aluminium (Al), du phosphore (P) un peu de cuivre (Cu) et une pointe de fer (Fe) (Fig. 51).

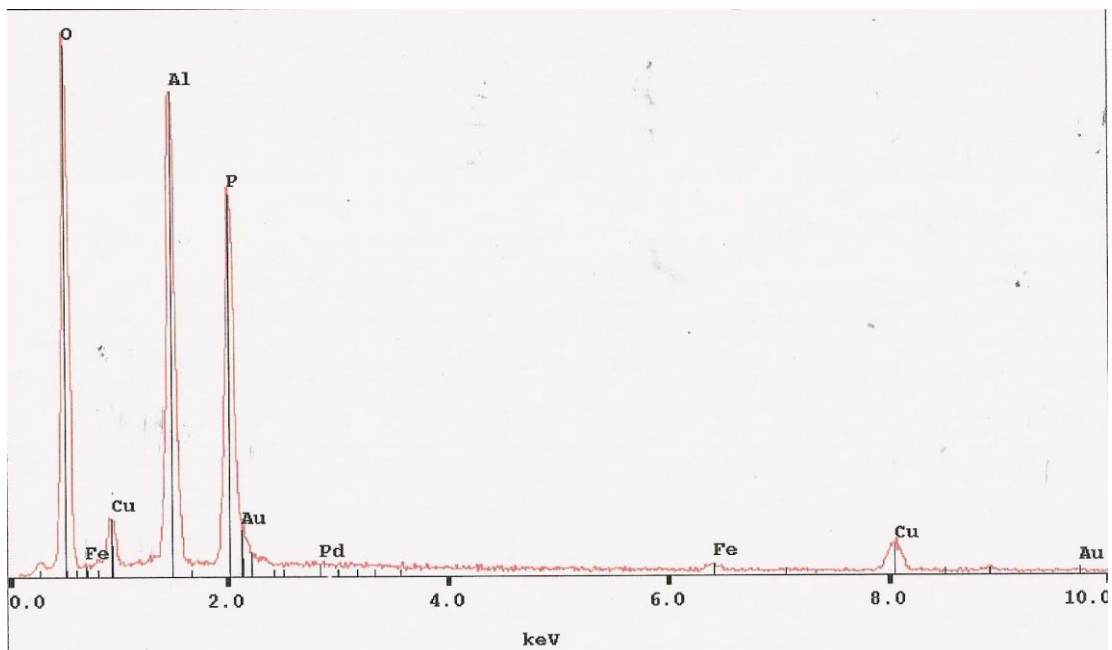


Fig. 51 : Spectre de turquoise au MEB (CS03) : les éléments chimiques de la turquoise sont présents : de l'oxygène (O), de l'aluminium (Al), du phosphore (P), du cuivre (Cu) et du fer (Fe) ; leur proportion relative est approximativement respectée.

Les échantillons CS03, CS15, CS19, CS22, CS23, CS24, produisent un spectre identique au MEB. Ces échantillons sont de plus négatifs aux tests de l'aiguille chaude pour les résines et ne semblent pas avoir été teintés. Les spectres Raman pour les échantillons CS03, CS15 et CS22 confirmeront qu'il s'agit de turquoises naturelles.

L'imagerie à fort grossissement nous sera très utile tout au long de cette étude pour aborder les structures visuelles des matières (Fig. 52).

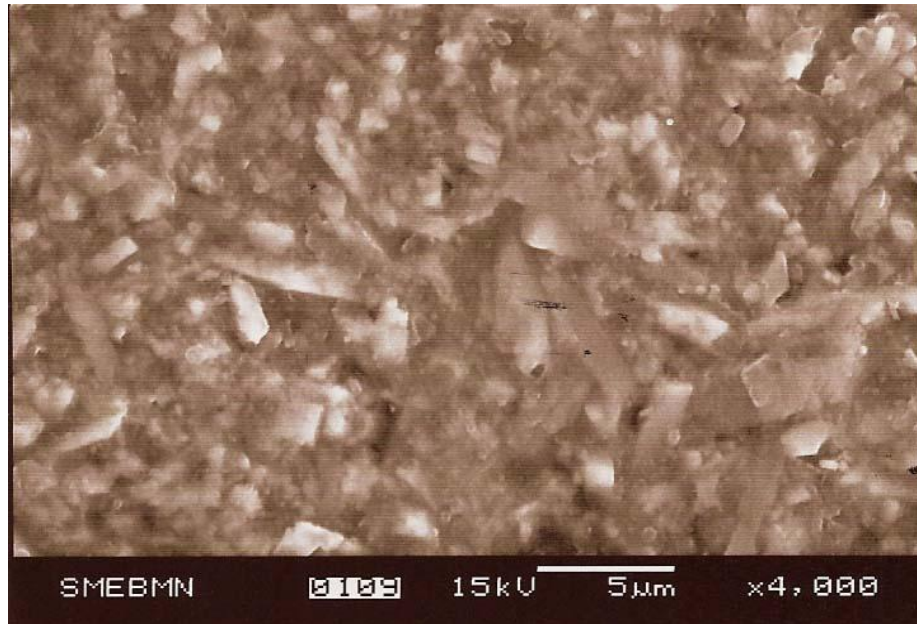


Fig. 52 : Cristaux de turquoise de l'échantillon CS03 (MEB X4000).

II.2.2.2 SPECTRES DE TURQUOISES TRAITÉES

Les analyses chimiques au MEB des turquoises traitées ne donnent pas des résultats homogènes, nous avons obtenu des résultats très variés selon les échantillons, ce qui s'explique.

En effet le MEB analyse ponctuellement le matériau à l'endroit précis que l'on pointe en s'aidant de l'imagerie. En conséquence les résultats ne tiennent pas obligatoirement compte de tous les composants de l'échantillon. C'est ainsi que lorsqu'on obtient un spectre avec la présence de composants on est sûr qu'ils font bien partie de la matière, mais on n'est pas sûr qu'il sont les seuls.

CS38, CS47 et CS51 possèdent un spectre avec les composants de la turquoise avec un pic d'aluminium (Al) un peu plus important (Fig. 53). Ce qui peut tout simplement dépendre de la géométrie de l'échantillon.

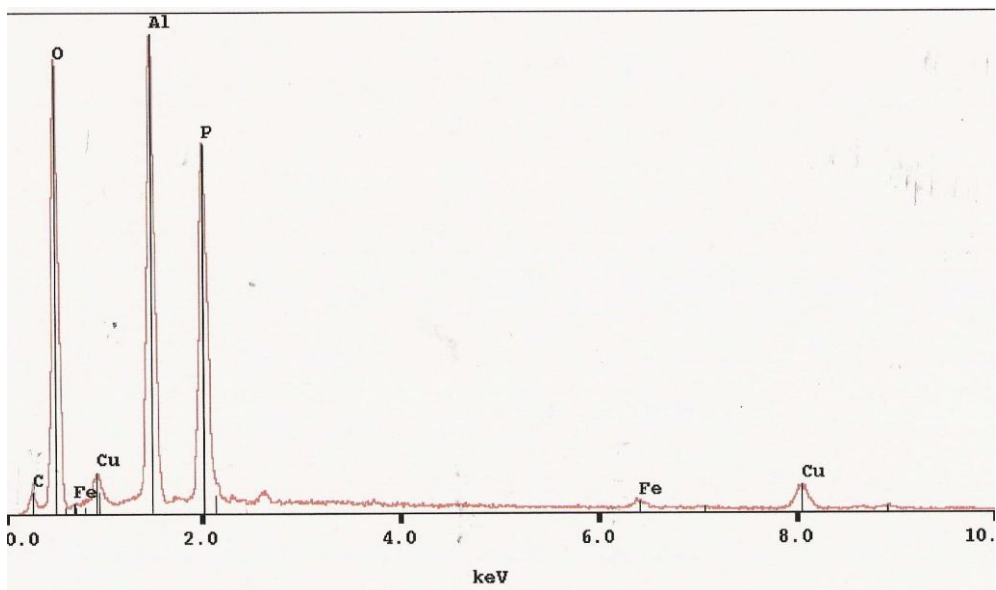


Fig. 53 : Dans cette turquoise traitée, le pic d'Aluminium (Al) est plus important que la norme dans la turquoise (SC38) (MEB).

Les échantillons, CS36 et CS11 produisent un spectre de turquoise, mais nous verrons plus loin que le spectre Raman de CS11 montre que cet échantillon contient autre chose que de la turquoise.

L'échantillon CS48 contient les éléments de la turquoise, mais les proportions ne sont pas respectées, le spectre montre de plus des éléments autres tels que du Silicium (Si) du magnésium (Mg) du titane (Ti) et du potassium (K).

L'échantillon CS02 présente les composants d'un phosphate sans cuivre, ainsi que d'autres éléments tels que du silicium (Si).

II.2.2.3 SPECTRES DE TURQUOISES RECONSTITUEES

Nous avons identifié grâce au MEB cinq échantillons de turquoises reconstituées.

Les échantillons CS45, CS40, CS44, et CS46 présentent les spectres de la turquoise ; cependant l'imagerie à fort grossissement montre une structure composée d'éléments clairs "noyés" dans une matrice plus sombre (Fig. 54) ou assemblés (Fig. 55). A l'analyse, il apparaît que les cristaux inclus ont la composition de la turquoise pour les trois échantillons et que les matrices ont une composition de turquoise avec des variations dans les proportions. On y trouve en quantité supérieure à la norme : de l'aluminium (Al) et/ou de l'oxygène (O) et du carbone (C) en prime (Fig. 56) et parfois du cuivre (Cu) en "trop" (CS46).

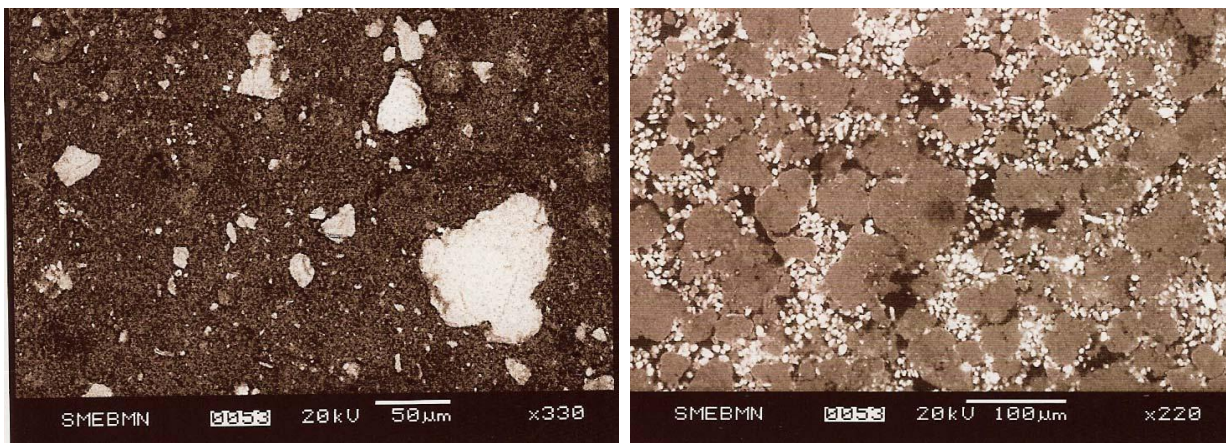


Fig. 54 : La structure de l'échantillon CS45 montre des cristaux clairs "noyés" dans une matrice plus sombre. Et fig. 55 : Assemblage de matières dans échantillon CS46 (MEB X330 à gauche et X220 à droite).

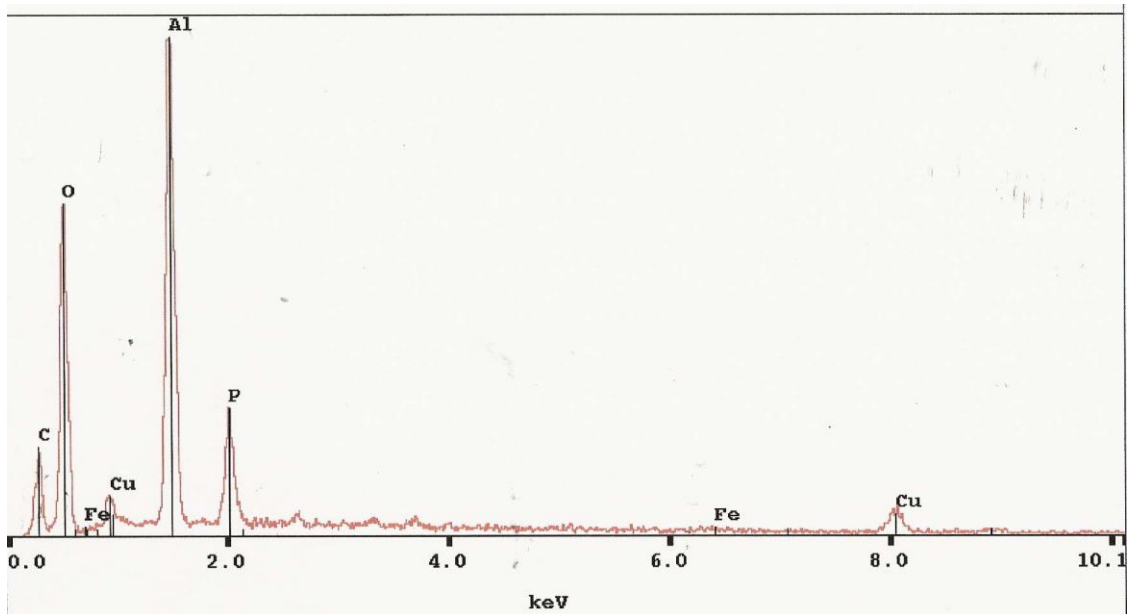


Fig. 56 : La matrice de CS45 montre une composition chimique de turquoise additionnée d'éléments tels que de l'oxygène (O), de l'aluminium (Al) et du carbone (C) (MEB).

CS50 est un bon exemple de morceaux de turquoises assemblées avec un "ciment". L'imagerie X65 (Fig. 57) montre bien les parties sombres constituées de turquoise ou plus probablement de poudre de turquoise agglomérée. En effet l'analyse chimique montre une proportion très élevée d'aluminium (Al) dans ces parties (Identique à Fig. 56) alors que le "liant" est constitué d'un matériau riche en fer (Fe) (Fig. 58).

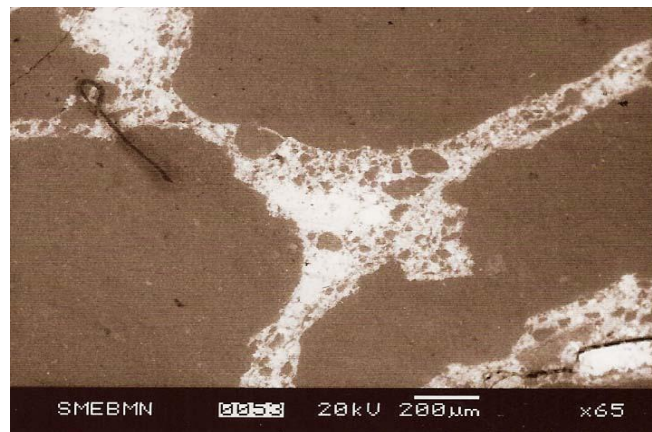


Fig. 57 : L'imagerie montre le "pavage" de turquoise ou poudre de turquoise lié par une matière plus claire (CS50) (MEB X65).

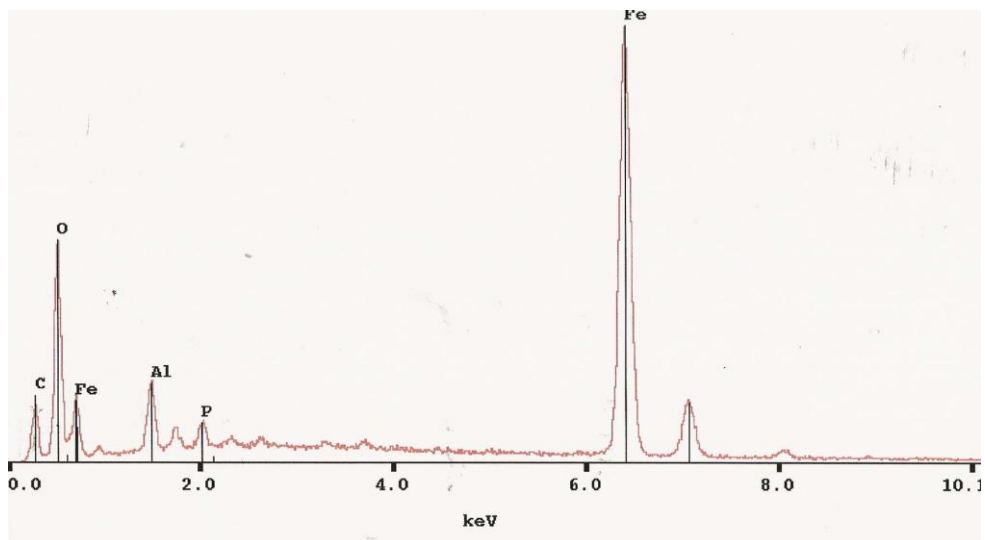


Fig. 58 : composition riche en fer (Fe) pour les parties servant de liant (CS50) (MEB).

Dans cinq de ces échantillons, l'analyse en spectrométrie de diffusion Raman montrera la présence de gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$) et de résines.

II.2.2.4 SPECTRES NON DETERMINANTS

CS39 présente un spectre possédant les composantes de la turquoise mais pas dans les bonnes proportions, s'y ajoutent du sodium (Na) du chlore (Cl) et du carbone (C). Nous n'avons pas réussi à déterminer de quel matériau il pouvait s'agir à cette lecture. L'aspect "pâteux" de cet échantillon nous fait penser qu'il pourrait s'agir d'un agglomérat de matières diverses.

II.2.2.5 SPECTRE DE TURQUOISE TRAITÉE PAR PROCÉDE ZACHERY?

Dans notre étude, deux turquoises sont avec certitude traitées par procédé Zachery, les échantillons CS16, CS17 (cf. E.Fritsch) ; une troisième semble pouvoir prétendre à ce traitement c'est l'échantillon CS14. En effet le spectre de cette turquoise correspond à celui d'une turquoise naturelle à ceci près qu'il apparaît un pic de potassium (K) assez important (Fig. 59). Nous n'avons pas observé ce phénomène pour les turquoises non traitées ou traitées avec un autre procédé. Ce fait est peut-être à rapprocher des conclusions de l'étude menée par Fritsch et al (1999) qui ont relevé la présence de potassium (K) toujours plus importante que le pic du calcium (Ca) au moyen d'analyse chimique semi quantitative au EDXRF. Il serait bon de pouvoir vérifier cette hypothèse avec une telle analyse. On observe également un plus fort pic de phosphore (P) que dans les autres spectres de turquoise.

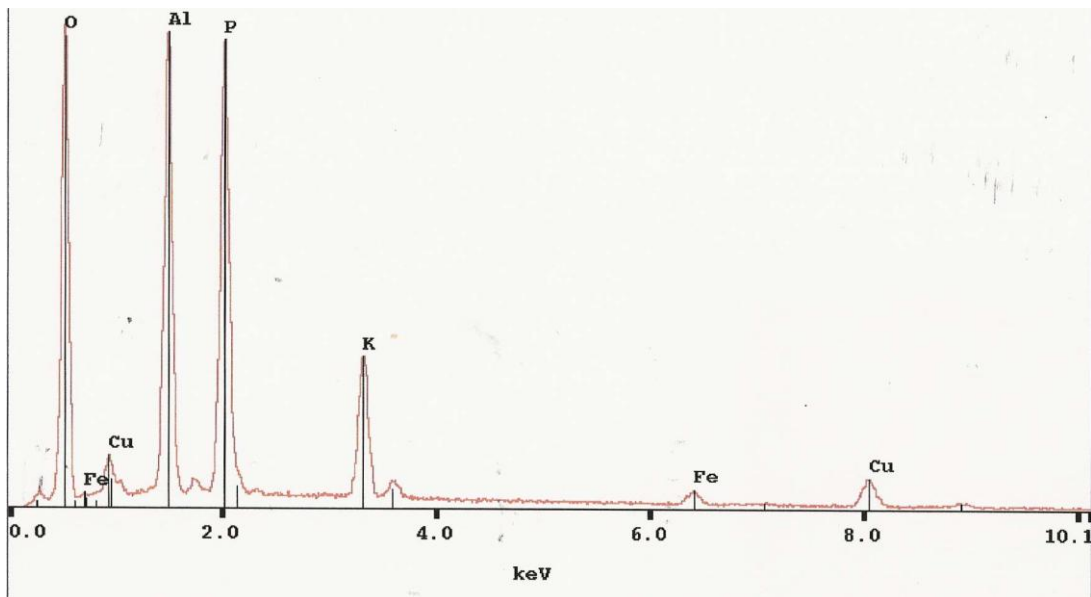


Fig. 59 : Dans l'échantillon CS14 il apparaît un pic de potassium (K) assez important c'est un phénomène que nous n'avons pas observé dans les autres échantillons de turquoise pour lesquels nous avons procédé à une analyse chimique au MEB ; peut-être à rapprocher des conclusions de Fritsch et al, 1999, qui nous donneraient la turquoise CS14 comme traitée Procédé Zachery? (MEB).

II.2.2.6 SPECTRE DE TURQUOISE SYNTHETIQUE GILSON

Sur les deux échantillons prêtés comme turquoise synthétique Gilson, un seul se révèle être une turquoise synthétique. Il s'agit de l'échantillon CS32.

Comme elle est composée des mêmes éléments chimiques dans les mêmes proportions, la turquoise synthétique Gilson présente sans surprise un spectre identique à la turquoise naturelle (Fig. 60). L'analyse chimique au MEB ne permet donc pas de différencier une turquoise synthétique d'une turquoise naturelle.

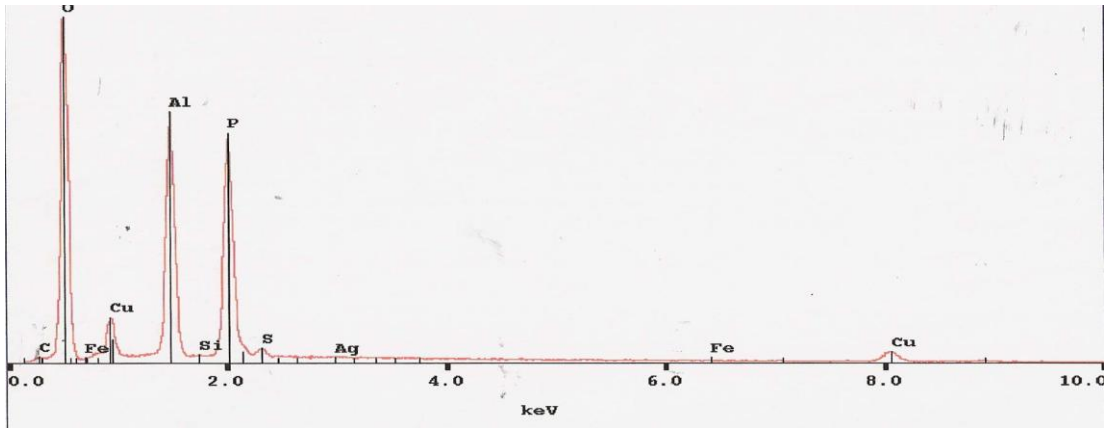


Fig. 60 : Spectre de turquoise synthétique Gilson (échantillon CS32) semblable à celui d'une turquoise naturelle (MEB).

II.2.2.7 SPECTRES DES IMITATIONS DE LA TURQUOISE

2.2.7.1 SPECTRE DE VERRE

L'analyse chimique au MEB présente sans surprise les composantes communes d'un verre dans l'échantillon CS18 (Fig. 61). Comme nous l'avons vu, le verre d'identifie sans grande difficulté à la loupe ou au microscope binoculaire. Cependant, il semblait intéressant de montrer à quoi ressemble un spectre de verre. D'autant plus que celui-ci est un verre au plomb, grand classique des imitations en bijouterie.

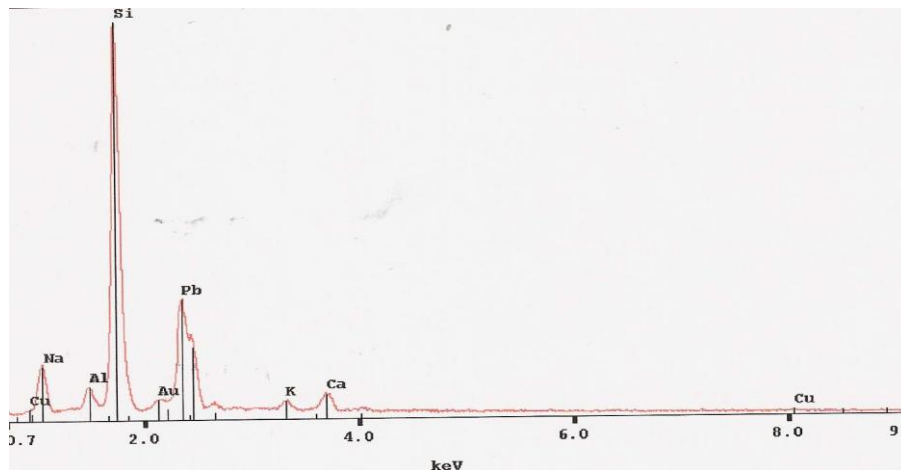


Fig. 61 : L'échantillon CS18 présente bien un spectre de verre. la présence de plomb montre qu'il s'agit ici de verre enrichi au plomb (MEB).

2.2.7.2 SPECTRE DE MAGNESITE

Nous avons identifié grâce au MEB cinq échantillons de magnésite : CS04, CS05, CS09, CS027 et CS030.

Tous présentent un spectre conforme au carbonate de magnésium qu'est la magnésite ($MgCO_3$) (Fig. 62).

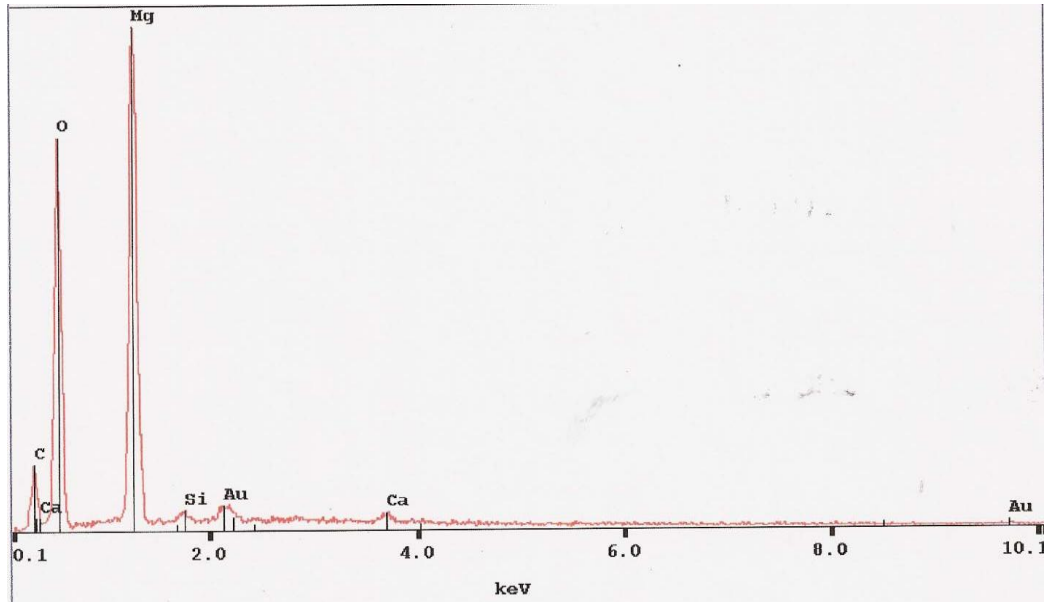


Fig. 62 : Spectre typique de magnésite $MgCO_3$ (échantillon CS05) (MEB).

2.2.7.3 SPECTRE DE DOLOMITE

L'échantillon CS37 présente un spectre qui pourrait être celui d'une dolomite, carbonate de calcium et de magnésium ($Ca Mg (CO_3)_2$) (Fig. 63). Ce qui sera confirmé plus loin avec le spectre Raman.

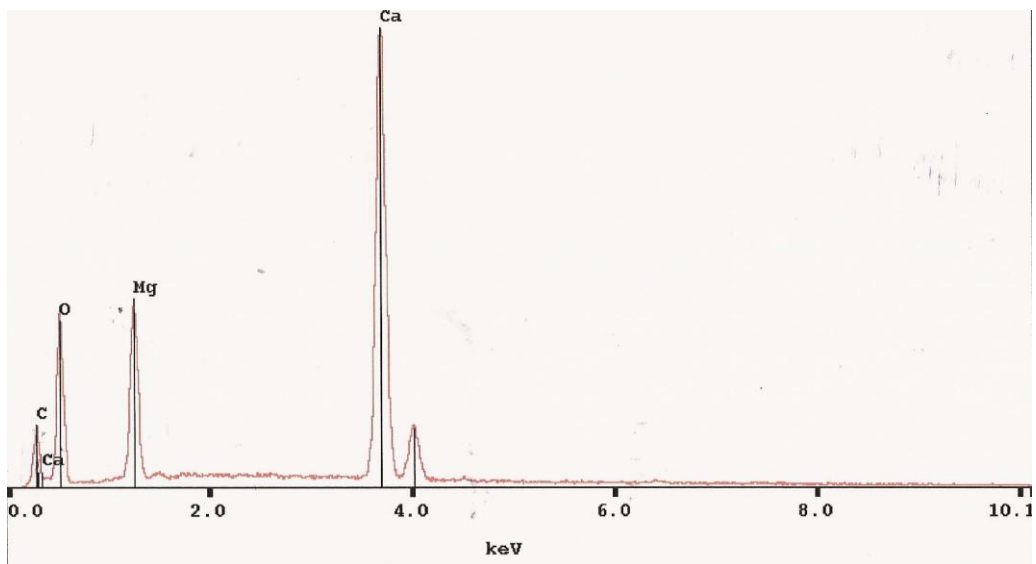


Fig . 63 : L'échantillon CS37 montre la composition de la dolomite $Ca Mg (CO_3)_2$ (MEB).

2.2.7.4 SPECTRE DE GIBBSITE

Un échantillon a été identifié comme gibbsite : CS29 ; trois échantillons ont été identifiés comme contenant de la gibbsite : CS41, CS49 et CS01.

Ils présentent tous des spectres d'hydroxyde l'aluminium ($\text{Al}(\text{OH})_3$) (Fig. 64). Comme sur un spectre de turquoise, l'hydrogène n'apparaît pas.

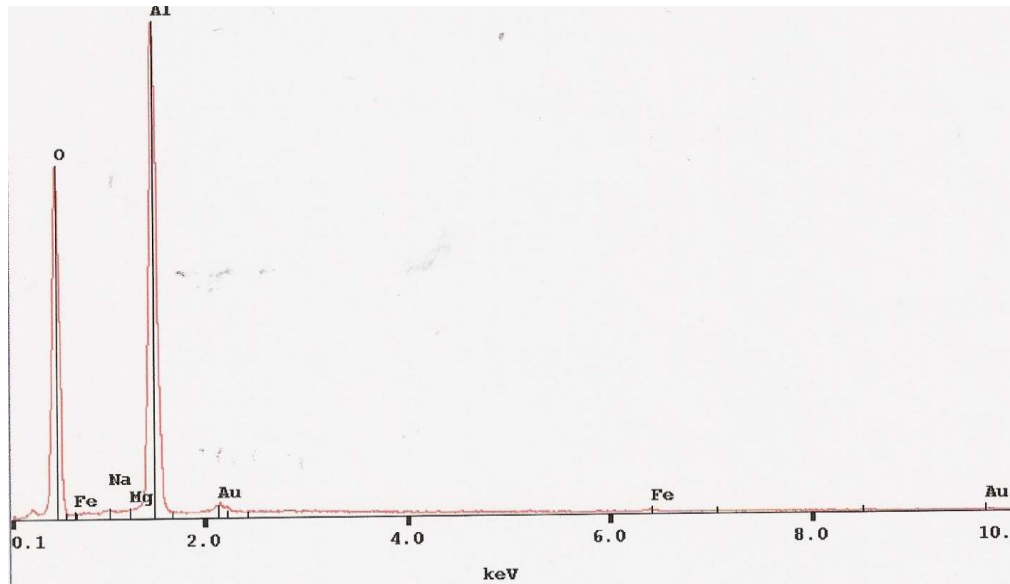


Fig. 64 : Spectre de gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$, échantillon CS29 (MEB).

L'échantillon gibbsite est veiné de noir, l'analyse au MEB de cet autre composant révèle qu'il s'agit d'un composant riche en fer (Fe) et en oxygène (O), peut-être de l'hématite? (Fig. 65).

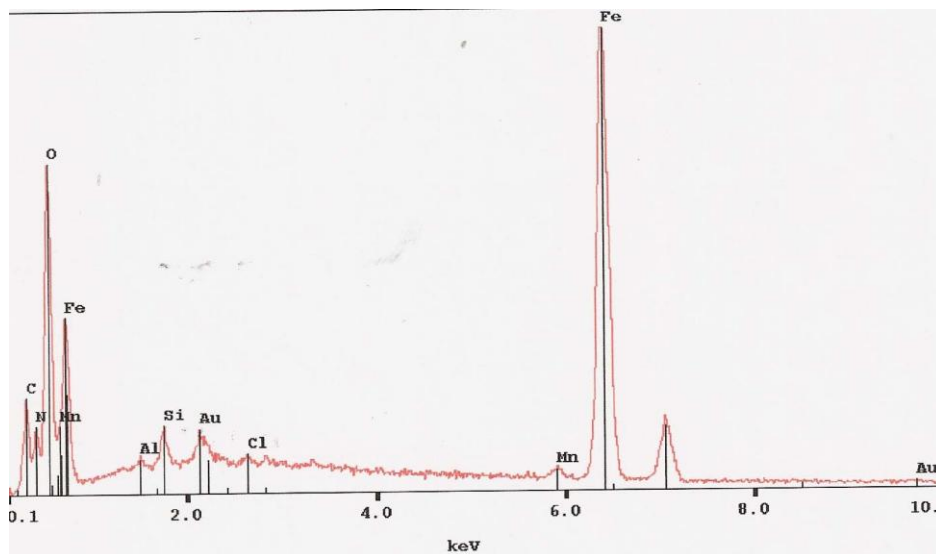


Fig. 65 : L'analyse chimique des inclusions noires révèle qu'il s'agit d'un composant riche en oxygène (O) et en fer (Fe), peut-être un oxyde de fer tel que l'hématite (CS29) (MEB).

Trois échantillons contiennent de la gibbsite, mais également un autre composant. L'imagerie poussée à fort grossissement que permet l'utilisation du MEB, montre la présence d'au moins deux matériaux différenciés dans les échantillons (Fig. 66 et Fig. 67).

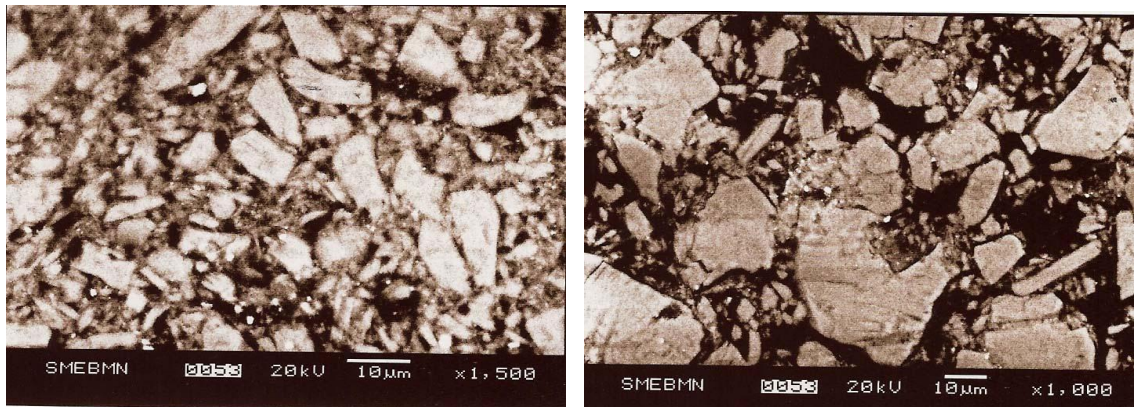


Fig. 66 et Fig. 67 : Dans ces échantillons CS41 et CS49, on distingue bien la différence de matière : les cristaux de gibbsite (plus clairs) qui semblent soudés dans un "ciment" plus sombre (MEB X1500 à gauche et X1 000 à droite).

Les cristaux en clair ont été analysés comme étant de la gibbsite et présentent un spectre identique à celui de l'échantillon CS29 (Fig. 64) ; la matière sombre a été analysée et contient des matériaux complémentaires (Fig. 68 et Fig. 69). Ces deux échantillons semblent être un agrégat de Gibbsite dans un autre matériau, différent.

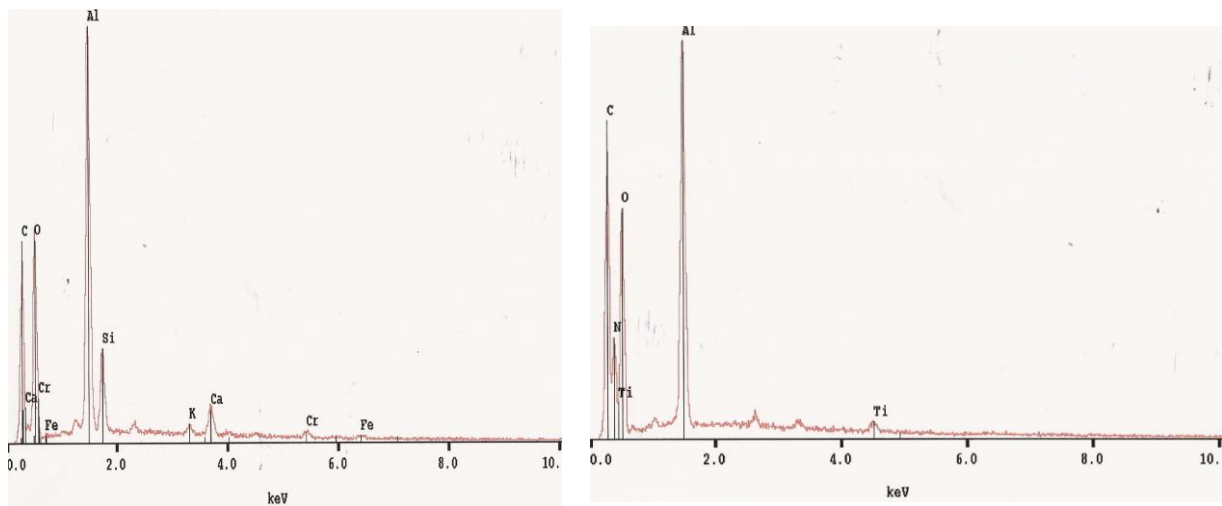


fig . 68 et Fig. 69 : Dans ces échantillons CS41 et CS49, les spectres donnent la composition de la matière qui permet la cohésion des cristaux de gibbsite, celle-ci est composée d'oxyde d'aluminium et riche en carbone. Peut-être un agrégat de gibbsite et de résine, sachant que l'hydrogène (H) trop léger, n'apparaît pas au MEB.

Quant au quatrième échantillon, CS01, au vu de l'imagerie qui présentait une structure qui semblait peu cristallisée (Fig. 70), nous avons effectué deux analyses : la première de la masse indique qu'il s'agit de gibbsite, la seconde d'un "grain", montre une autre composition contenant du cuivre (Cu) et du phosphore (P) (Fig. 71). L'analyse du spectre Raman, montrera la présence d'un composant supplémentaire : un phosphate de cuivre ! A l'inverse des deux précédents, il s'agirait donc de plusieurs matériaux agglomérés par de la gibbsite!

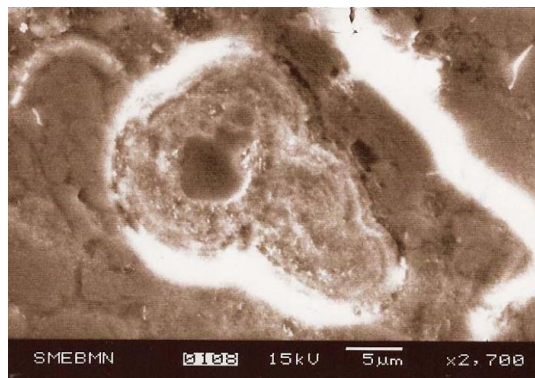


Fig. 70 : L'imagerie montre une matière qui semble peu organisée donc peu cristallisée (CS01) (MEB X2700).

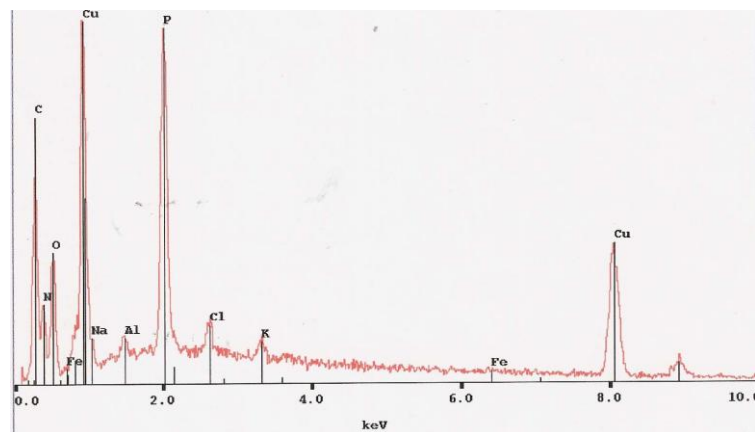


Fig. 71 : L'analyse du "grain" contenu dans la masse de gibbsite montre qu'il s'agit d'un autre composant riche en carbone (C), en phosphore (P) et en cuivre (Cu) ; peut-être s'agit-il d'un phosphate de cuivre (CS01) (MEB).

2.2.7.5 SPECTRES DE FELDSPATHS

Deux échantillons semblent être des feldspaths : ce sont CS06 et CS28.

Leur apparence est celle d'une roche opaque bleue formée de cristaux et parsemée de paillettes noires (Fig. 72).



Fig. 72 : Structure composée de cristaux bien visibles au microscope binoculaire X30, échantillon CS06.

Pour l'échantillon CS06, le spectre au MEB montre une composition qui pourrait correspondre à celle d'un feldspath plagioclase, proche de l'albite à savoir $\text{Na Al Si}_3\text{O}_8$ (Fig. 73). Les inclusions noires ont aussi été analysées, il s'agirait de phlogopite $\text{K Mg}_3 \text{AlSi}_3 \text{O}_{10}(\text{OH})_2$ (Fig. 74). Nous avons donc affaire à un feldspath plagioclase à inclusions de mica, ce qui sera confirmé par le spectre Raman (Voir p.80).

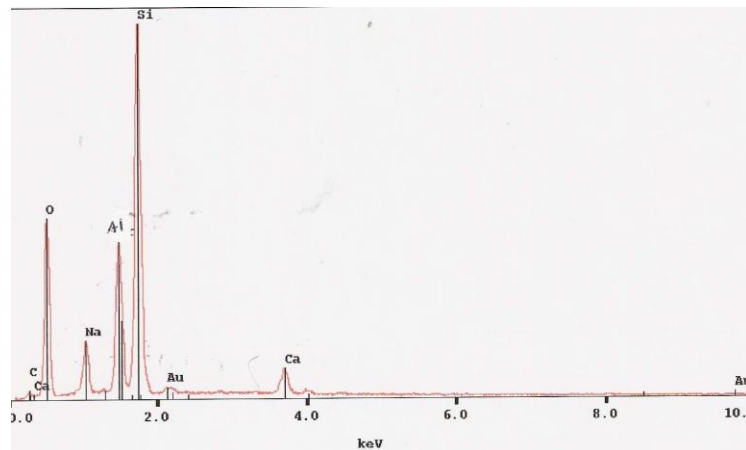


Fig. 73 : L'analyse chimique de CS06 montre la composition d'un feldspath plagioclase proche de l'albite $\text{Na Al Si}_3\text{O}_8$.

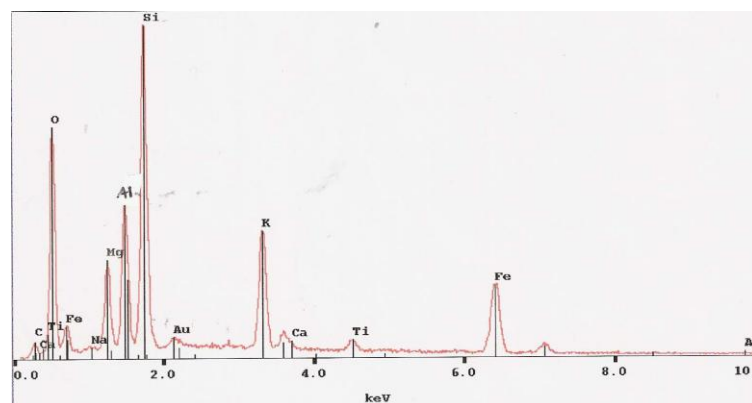


Fig. 74 : L'analyse des inclusions montre une composition de mica $\text{KMg}_3 \text{AlSi}_3 \text{O}_{10}(\text{OH})_2$.

L'échantillon **CS28** est d'apparence assez proche de l'échantillon CS06, l'analyse chimique montre qu'il s'agit d'une variété différente de feldspath.

L'imagerie à fort grossissement montre un assemblage de cristaux (Fig. 75). Nous avons analysé les parties les plus claires (grande majorité) et il résulte qu'il s'agirait d'un feldspath alcalin potassique (Fig. 76). Le spectre Raman viendra par ailleurs confirmer cette identification (microcline). Les parties plus sombres analysées semblent quant à elles correspondre à la composition de l'albite, le spectre obtenu étant similaire à celui montré comme tel fig. 73.

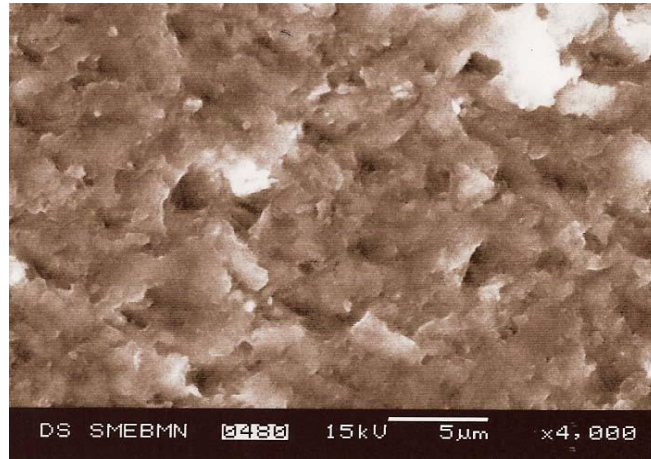


Fig. 75 : Assemblage de cristaux dans l'échantillon CS28 (MEB X4 000).

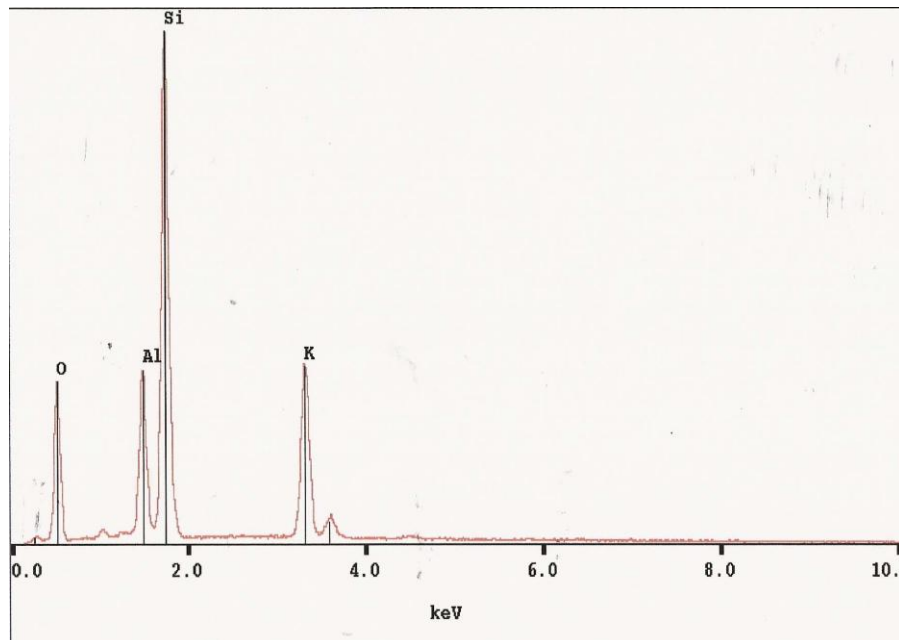


Fig. 76 : Composition de feldspath potassique ($KAlSi_3O_8$) pour l'échantillon CS28 (MEB).

II.2.3 LA SPECTROMETRIE DE DIFFUSION RAMAN DANS L'ETUDE DE LA TURQUOISE ET DE SES IMITATIONS

La spectrométrie de diffusion Raman analyse les vibrations moléculaires et les vibrations du réseau moléculaire (cours de DUG 2004-2005). Chaque matériau émet des vibrations caractéristiques spécifiques à son propre agencement moléculaire. Par conséquent la turquoise et ses imitations possèdent chacune un spectre Raman spécifique et distinct, caractéristique du matériau dont elles sont composées. Cette technique nous a été très utile dans l'identification de nos échantillons.

En effet nous avons eu la chance d'avoir affaire à des matériaux dont les spectres Raman ont pu être comparés et rapprochés pour la plupart de ceux fournis par la banque de données existante publiée dans le numéro hors série de l'AFG (1992). D'autres références nous ont été utiles pour identifier certains matériaux utilisés dans les traitements de la turquoise, elles seront citées dans l'exposé.

En spectrométrie de diffusion Raman, la plupart des minéraux montrent des vibrations dans le domaine compris entre 0 et 1200 cm^{-1} , alors que les matières organiques et les résines vont émettre également dans un domaine au-delà de 1200 cm^{-1} et jusqu'à 3500 cm^{-1} (D.Smith, 2008). Nous avons donc dans la plupart des cas élargi nos mesures à 3500 cm^{-1} .

II.2.3.1 SPECTRE RAMAN DE TURQUOISE NATURELLE NON TRAITEE

Comme nous l'avons déjà évoqué, le spectre Raman de la turquoise se localise entre 100 et 1200 cm^{-1} . Il se caractérise par un haut pic aux alentours de 1042 cm^{-1} typique des phosphates ; à deux faibles épaulements latéraux et plusieurs pics de moindre importance décroissants : vers 814, 640, 593, 550, 470, 418, 335, 232, 177 et 155 cm^{-1} avec un pic vers 1160 cm^{-1} (Fig. 72 en haut).

II.2.3.2 SPECTRE RAMAN DE TURQUOISE TRAITEE ET RECONSTITUEE

Lorsque l'on traite les turquoises, nous avons vu que les traitements se font pour la plupart par adjonction de produits divers permettant une meilleure cohésion du matériau poreux qu'est la turquoise de qualité moyenne. Dans notre étude, nous avons isolé les échantillons qui contenaient de la turquoise (Voir chapitre MEB page 58). En comparant leurs spectres Raman respectifs, nous avons pu déceler certaines similitudes et certaines différences dans les résultats obtenus, nous avons formé ainsi quatre groupes. Dans chacun de ces quatre groupes, apparaissent les pics de la turquoise comme décrits précédemment.

Nous observons en outre, la présence de pics additionnels aux pics caractéristiques de la turquoise. Nous avons pu identifier certains d'entre eux en les comparant à des spectres Raman de matériaux connus ce qui nous a permis de classer nos échantillons selon la nomenclature suivante :

2.3.2.1 LES TURQUOISES CONTENANT DE LA CIRE

Notre échantillon CS13 produit un spectre (Fig. 77 en bas) qui réunit celui de la turquoise naturelle (Fig. 77 en haut) et celui de la cire "paraffinwax", avec un doublet principal à 2850 et 2880 cm^{-1} , accompagné de pics plus modestes aux alentours de 1290 - triplet à 1419-1439-1458- 1750 et 2720 cm^{-1} (Fig. 77 au centre) (SSEF - Swiss Gemmological Institute). Cet échantillon est donc une turquoise qui a été traitée par adjonction de cire.

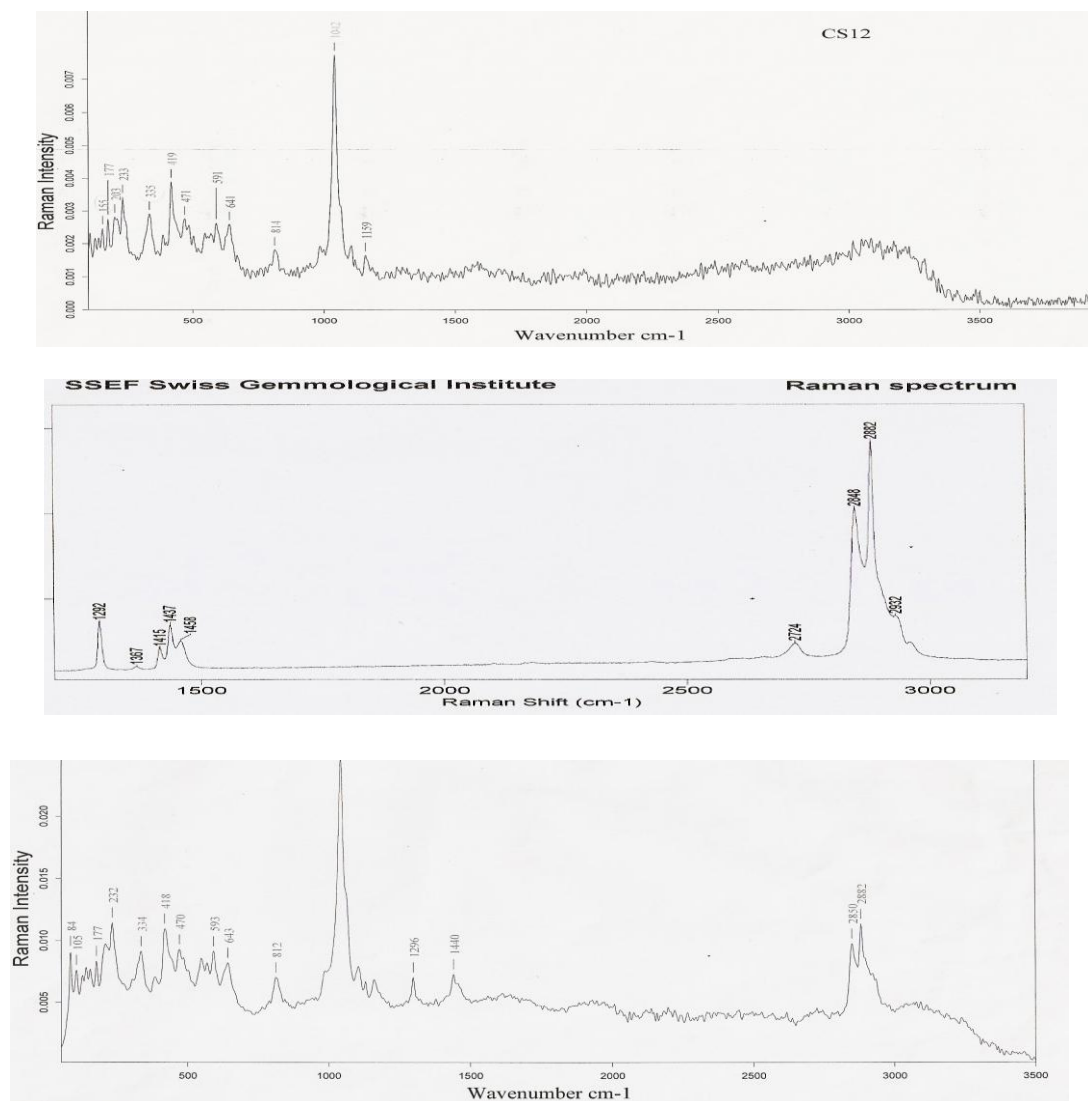


Fig. 77 : De haut en bas ; spectre d'une turquoise naturelle échantillon CS12 ; au centre : spectre de la cire "paraffinwax" avec des pics à 1290- 1419-1439-1458- 1750- 2720 cm^{-1} doublet principal à 2850 et 2880 cm^{-1} (d'après la SSEF) ; en bas : spectre de l'échantillon CS13, turquoise enrobée de cire, qui regroupe les deux spectres précédents.

2.3.2.2 LES TURQUOISES CONTENANT DES RESINES

Dans notre étude, six échantillons sont des turquoises additionnées de résines diverses. Ce sont SC02, CS11, CS 34, CS38, CS42 et CS51. Leur spectre Raman présente dans tous les cas les pics de la turquoise et reste net de tout pic supplémentaire dans le domaine compris entre 0 et 1200 cm^{-1} . Cependant dans le domaine 1200 à 3500 cm^{-1} il apparaît de nombreux pics additionnels communs à cinq de ces échantillons, pics que nous avons pu rapprocher du NOA65 soit Norland Optical Adhésive 65 que Moeet al (2007) avaient détecté dans des turquoises, bien que ces chercheurs n'aient pas fait mention des pics à 2950 et 3000 cm^{-1} (Fig. 78).

Les pics apparaissant sur les spectres en plus des pics de la turquoise sont aux alentours de:

1450-1609-1730-2950-3000 cm^{-1}

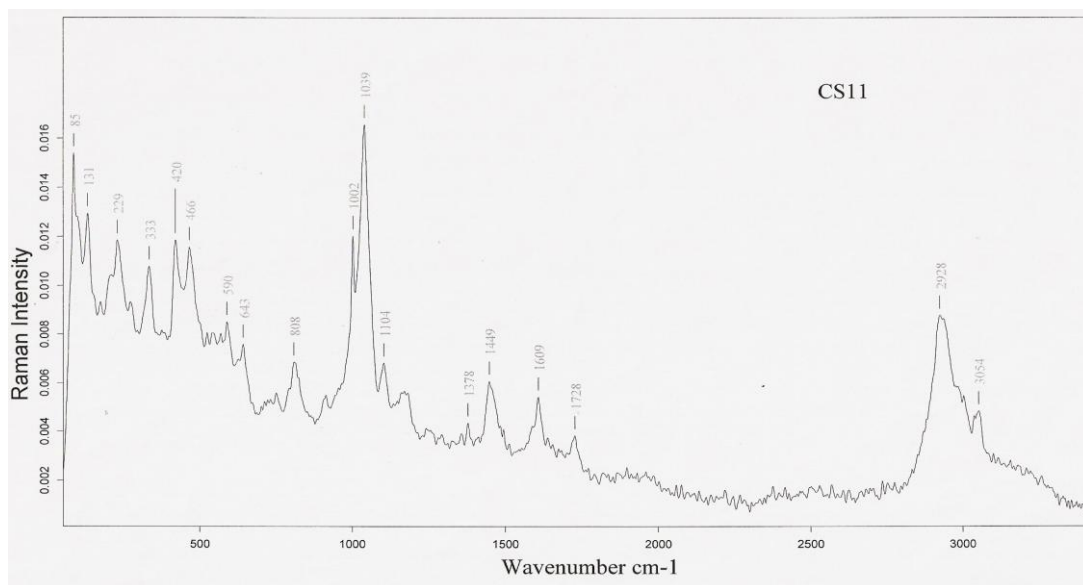


Fig.78 : Le spectre de cette turquoise traitée CS11 laisse apparaître les pics de la turquoise dans le domaine entre 0 et 1200 cm^{-1} , puis une succession de pics additionnels correspondant à une résine à 1450-1609-1730-2950-3000 cm^{-1} , les pics à 1450,1609,et 1730 cm^{-1} ayant été identifiés par Moe et al (2007) comme ceux du NOA65.

L'échantillon CS34 quant à lui présente un profil un peu différent. En effet, outre les pics de la turquoise il ne montre que trois pics supplémentaires.

Ce sont les suivants :

1473-1510-1593 cm^{-1}

Cependant, le spectre est relativement mal résolu (très plat), Peut-être que d'autres mesures plus poussées (nombre de scans plus élevé) auraient donné des informations plus exploitables.

Néanmoins, il y a bien une matière additionnelle à la turquoise, on peut donc sans trop prendre de risque classer cet échantillon dans les turquoises traitées.

2.3.2.3 LES TURQUOISES CONTENANT DES RESINES EN FORTE PROPORTION

Trois échantillons présentent un spectre Raman à profil similaire. Ce sont les échantillons CS36, CS47 et CS48.

L'analyse chimique au MEB de ces trois échantillons montre qu'ils contiennent de la turquoise. Le spectre obtenu pour CS47 était par ailleurs tout à fait semblable à celui d'une turquoise naturelle. Or si l'on observe les spectres Raman (Fig. 79) de ces échantillons, on constate :

Peu de pics sont visibles et ceux-ci faiblement marqués, noyés dans des courbes en "patates". On note d'une part, certains pics typiques de la turquoise comme le pic 1042 cm^{-1} , accompagné d'autres pics de la turquoise autour de $230, 330, 590, 810\text{ cm}^{-1}$. Cependant, tous ne sont pas présents sur les trois spectres. De plus, on observe une autre série de pics à $1400-1500\text{ cm}^{-1}$ et $1540-1600\text{ cm}^{-1}$. Ceux-ci semblent correspondre aux vibrations des groupements C-H des résines comme celle décrites dans les études de turquoises en infrarouge (Voir page 24). Se distinguent de la même façon très faiblement un îlot de plusieurs petits pics un peu avant 3000 cm^{-1} (Fig. 79). L'analyse chimique au MEB avait montré que CS48 contenait des éléments chimiques autres que ceux contenus dans la turquoise. Signalons en outre que le spectre Raman de cet échantillon montre un pic à 735 cm^{-1} que nous ne pouvons identifier.

L'analyse des spectres Raman montre qu'il s'agit très probablement de turquoise très imprégnée de résine. Peut-être à rapprocher des cas d'échantillon contenant plus de 20% de résine cités par Robert en 1999.

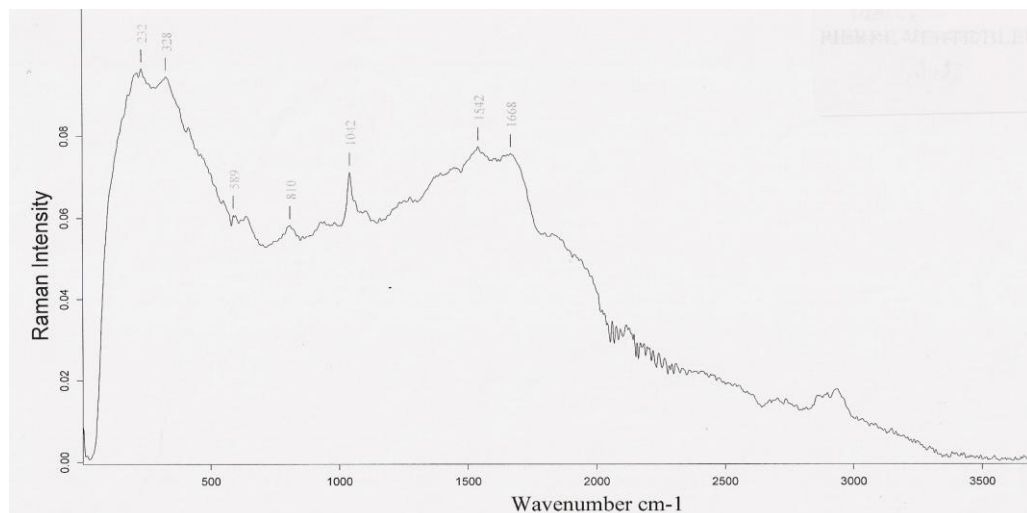


Fig. 79 : Spectre de la turquoise traitée CS47, montrant un profil mal défini, quelques pics caractéristiques de la turquoise à $232-328-589-810-1042\text{ cm}^{-1}$, deux pics additionnels à 1542 et 1668 cm^{-1} , pouvant correspondre à la présence de résine ou d'un matériau amorphe (notons le fond de luminescence).

2.3.2.4 TURQUOISES RECONSTITUEES

La spectrométrie à diffusion Raman nous permet d'identifier la composition des turquoises reconstituées. Certains échantillons avaient déjà été identifiés au MEB comme contenant de la turquoise mais également d'autres composants. Ils montraient de plus sur l'imagerie à fort grossissement une organisation relevant du "patchwork" ce sont les échantillons CS40, CS44, CS45, CS46 et CS50.

Par contre l'analyse chimique de l'échantillon CS43 ne montrait que les composants de la turquoise et pourtant...

Les spectres obtenus montrent bien la présence de turquoise même si les pics ne sont pas tous visibles.

Dans le domaine caractérisant la turquoise entre 0 et 1200 cm^{-1} , nous notons dans tous les cas des pics additionnels qui correspondent aux pics de la gibbsite. En effet si tous ne sont pas remarquables, le doublet proche de 538-568 cm^{-1} est présent sur chaque spectre (Fig. 80). De plus selon les échantillons, d'autres pics de la gibbsite sont présents : aux alentours de 240, 377 et 967 cm^{-1} .

Nous relevons des pics proches des pics déjà mentionnés plus haut, à savoir :

1451-1640-1727-2950-3000 cm^{-1} .

Nous pouvons conclure que ces échantillons sont un agrégat, à la fois de turquoise, de gibbsite et de résine.

Notons que les proportions riches en aluminium (Al) et en oxygène (O) dans les spectres au MEB de ces mêmes échantillons résultaient de la présence de gibbsite ou hydrargilite $\text{Al}(\text{OH})_3$.

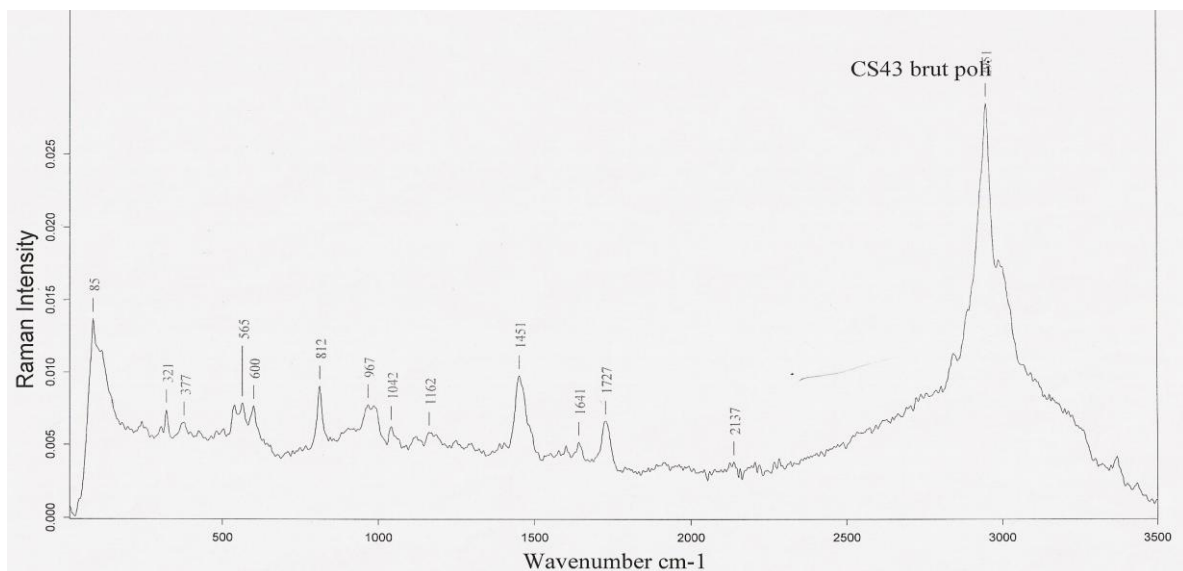


Fig. 80 : Le Spectre de CS45 montre les pics de la turquoise : 812-1042 cm^{-1} , très faibles mais présents ; proches à savoir 85 et 600 cm^{-1} , de plus les pics de la gibbsite sont présents : 240-377- 538-565- 967 cm^{-1} . On repère également les "pics résine" à 1451-1641-1727- 2951 et 3000 cm^{-1} .

2.3.2.5 SPECTRE RAMAN DE TURQUOISE TRAITEE PAR "PROCEDE ZACHERY"

Toujours classé à part, observons le spectre d'une turquoise traitée par procédé Zachery. C'est sans surprise que le spectre Raman d'une turquoise traitée par procédé Zachery présente des pics identiques à ceux d'une turquoise naturelle, en outre dans le domaine que nous avons appelé "des résines", rien n'apparaît non plus (Fig. 81). Notons la très bonne définition de ce spectre. La spectrométrie à diffusion Raman n'est donc pas efficace dans l'identification des turquoises traitées par procédé Zachery.

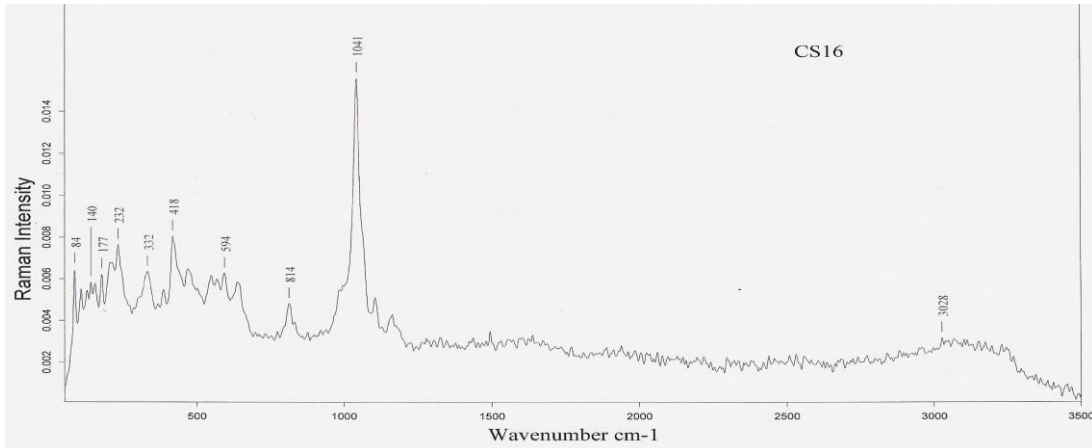


Fig. 81 : Spectre Raman d'une turquoise traitée par procédé Zachery (CS16), semblable au spectre Raman d'une turquoise naturelle.

II.2.3.3 SPECTROMETRIE A EFFET RAMAN DE LA TURQUOISE SYNTHETIQUE GILSON

Nous n'avons qu'une turquoise synthétique dans nos échantillons aussi, nous ne pouvons analyser qu'un spectre. Ceci étant, notre unique spectre présente à la fois des similitudes et des différences avec celui d'une turquoise naturelle (Fig. 82).

D'une part, le faciès général est "bruyant", les bandes sont plus larges, les pics sont moins bien définis, ils sont noyés dans le bruit et n'apparaissent pas tous. Nous relevons la présence des pics à 284-462-595-814-1043 cm^{-1} . D'autre part, des pics sont présents à 1496 et 1592 cm^{-1} , qui pourraient être ceux de résines additionnelles, la suite se perd dans une succession de pics multiples qui sont peut-être uniquement du bruit.

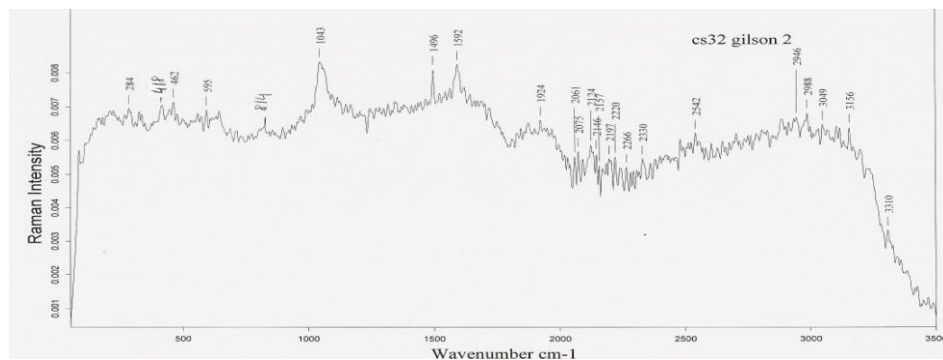


Fig. 82 : Présence des pics de la turquoise dans cette turquoise de synthèse Gilson, mais "noyés" dans un bruit de fond constant. Présence également de pics bien marqués à 1496 et 1592 cm^{-1} ,

II.2.3.4 SPECTROMETRIE DE DIFFUSION RAMAN DES IMITATIONS DE LA TURQUOISE

Certaines imitations de la turquoise ne produisent pas de spectre Raman lisible. Ce sont les matières à construction peu ou pas organisée. Dans notre étude elles font partie de ce que nous avons appelé les "imitations fabriquées de la main de l'homme", ce sont le verre, les pâtes de verre et les céramiques.

Nous avons effectué deux spectres Raman de verre et céramiques. Ils se présentent sous la forme d'une grosse "patate".

2.3.4.1 SPECTRE RAMAN DES CARBONATES

2.3.4.1.1 SPECTRE RAMAN DE MAGNESITE et de DOLOMITE

Nous avons effectué un spectre Raman sur quatre des cinq échantillons identifiés au MEB comme étant des magnésites. Les résultats sont conformes au spectre présenté en référence (Voir fig. 37) et viennent confirmer la première identification.

Les pics obtenus pour ces quatre spectres sont les suivants:

214 331 739 1095 cm^{-1}

Pour l'échantillon CS04 et CS05 nous avons élargi domaine du spectre à 3000 cm^{-1} . Plusieurs pics supplémentaires apparaissent que nous avons identifié comme ceux de la cire "paraffine" (Voir fig. 77).

Ainsi pour les deux échantillons trois pics supplémentaires sont visibles à 1295, 1442, 1763 cm^{-1} auxquels s'ajoute un doublet à 2847 et 2881 cm^{-1} pour CS05 (Fig. 83) mais pas pour CS04.

L'échantillon CS37 présente un spectre Raman qui possède les pics caractéristiques de la dolomite (Voir fig.38) à savoir 1098, 301, 178 cm^{-1} . Cependant il apparaît d'autres pics comme celui de la calcite à 1086 cm^{-1} et autres pics divers (Fig. 84). Peut-être s'agit t-il en fait d'un minéral composé de divers carbonates associés ? Et dans ce cas le MEB n'aurait analysé que la partie dolomite ?

Pics relevés échantillon pour CS37 :

155 178 301 346 726 783 976 1086 1098 1186 1342 1443 1539 cm^{-1}

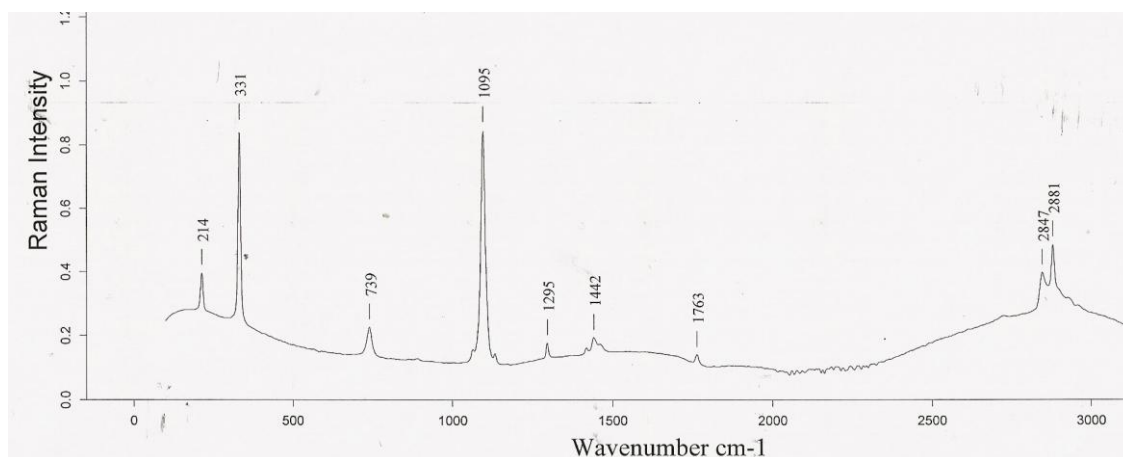


Fig. 83 : Spectre de magnésite (échantillon CS05). Le spectre est bien défini, les pics sont bien marqués et conformes à ceux décrits dans la littérature à savoir 214, 331, 739, 1095 cm^{-1} ; dans le domaine de 1100 à 3000 cm^{-1} , plusieurs pics supplémentaires bien marqués à 1295, 1442, 1763, 2847 et 2881 cm^{-1} qui correspondent aux pics Raman produits par la cire (Fig. 77 au centre).

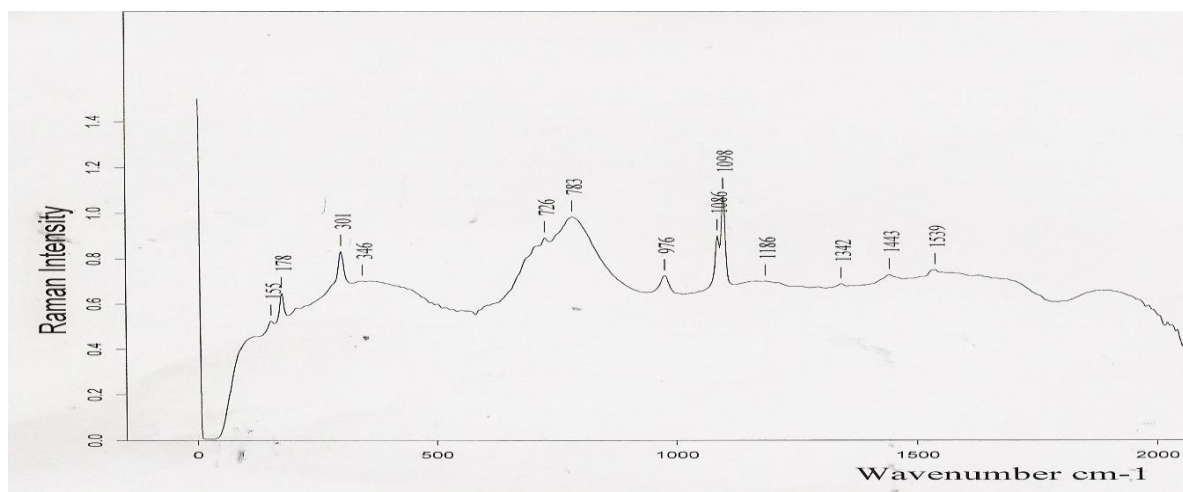


Fig. 84 : Spectre de l'échantillon CS37 présentant le profil principal de la dolomite : 1098, 301, 178 cm^{-1} ; avec une addition de pics multiples dont celui de la calcite à 1086 cm^{-1} .

2.3.4.2 SPECTRES RAMAN DE FELDSPATHS

Les échantillons **CS06** et **CS28** sont déjà présentés comme étant des feldspaths suite à l'analyse chimique au MEB (Voir page 69) les caractéristiques de leur spectre Raman confirment cette première identification.

Les feldspaths ont tous un pic Raman vers 510 cm^{-1} correspondant au pic des vibrations Si-O. Selon qu'ils sont alcalins c'est-à-dire contenant du potassium (K) comme le feldspath microcline (CS28) ou plagioclase comme l'albite donc contenant du sodium (Na) (CS06) leur spectre Raman va être un peu différent (Pinet et al, 1992).

L'échantillon CS06 présente un spectre classique de feldspath plagioclase proche de l'albite qui se caractérise par un haut pic à 510 cm^{-1} accompagné d'un second à 479 cm^{-1} , puis une série de pics déclinant jusqu'à 114 cm^{-1} (Fig. 85) à rapprocher du spectre décrit par Pinet et al en 1992.

510 479 375 329 290 268 255 164 114 cm^{-1}

Il est à noter que ces auteurs avaient décrit un pic à 980 cm^{-1} que nous n'avons pas vu. Nous avons par contre deux petits pics avant et après 800 cm^{-1} dont il n'est pas fait mention dans ce même ouvrage.

L'échantillon CS28, présente un spectre également identique au spectre Raman de référence (Pinet et al, 1992) de microcline, feldspath alcalin : avec un haut pic à 513 cm^{-1} , puis les pics caractérisant ce minéral :

1000 813 749 513 477 286 266 156 cm^{-1}

Des pics de moindre importance sont présents et cités dans la littérature ; il s'agit de pics aux alentours de : 995, 657, 454, 404, 371 et 331 cm^{-1} . Ne sont pas cités et pourtant bien présents sur notre spectre 1125 et 110 cm^{-1} (Fig. 86).

La principale différence entre ces deux spectres réside dans le domaine autour de 510 cm^{-1} , le feldspath plagioclase laissant apparaître un doublet à 479 et 510 cm^{-1} alors que le feldspath microcline montre un triplet dans la même zone à 454 - 477 et 513 cm^{-1} .

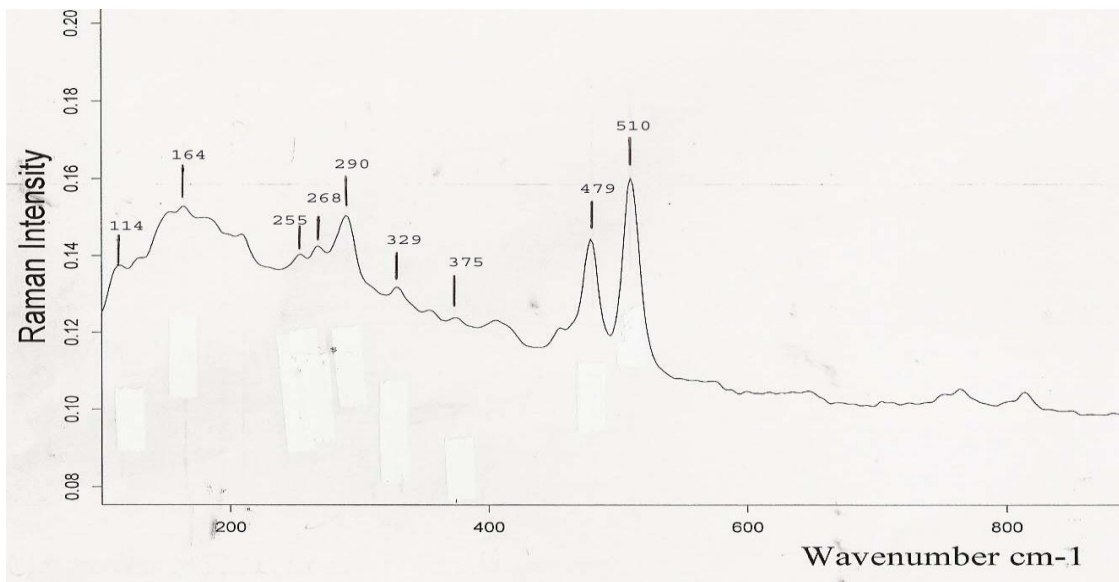


Fig. 85 : Spectre Raman de CS06, doublet de pics à 510 et 479 cm^{-1} , puis pics déclinant jusqu'à 114 cm^{-1} , classiques de l'albite (feldspath plagioclase) deux petits pics avant et après 800 cm^{-1} dont il n'est pas fait mention dans la littérature.

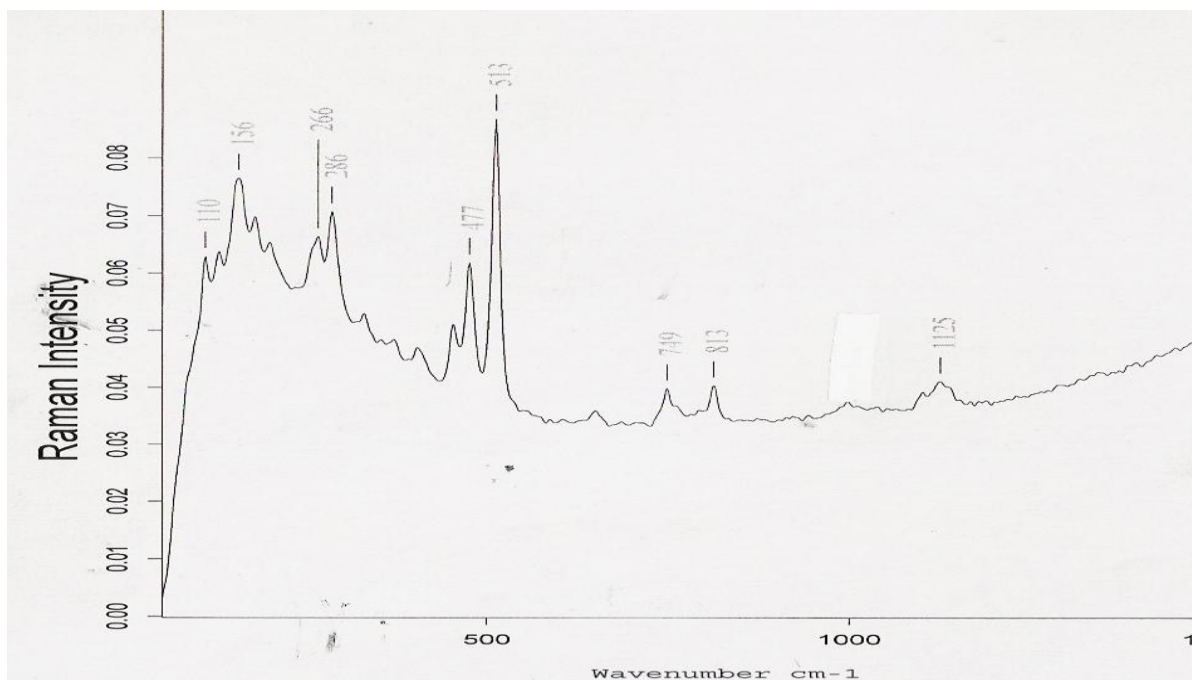


Fig. 86 : Spectre Raman de microcline, feldspath alcalin avec ses pics caractéristiques haut pic à 513 cm^{-1} composant le triplet 454- 477 et 513 cm^{-1} s'inscrivant dans la succession : 1000, 813 , 749, 513, 477, 455, 286 , 266 , 156 cm^{-1} ; échantillon CS28.

2.3.4.3 SPECTRES RAMAN DE GIBBSITE et de MATERIAUX CONTENANT DE LA GIBBSITE

L'analyse chimique au MEB de l'échantillon CS29 a montré qu'il s'agissait de gibbsite.

Le spectre Raman de cet échantillon fait apparaître un pic principal à 978 cm^{-1} , un doublet à 539 et 568 cm^{-1} dans une suite de pics comme suit (Fig. 87) :

116 183 243 322 378 539 568 689 818 898 978 cm^{-1}

Concernant deux des trois échantillons qui contiennent de la gibbsite CS41 et CS49, leurs spectres respectifs font également apparaître les pics de la gibbsite ce à quoi on pouvait s'attendre, mais mal définis et "noyés" dans des courbes ressemblant à nos "patates" de matériaux peu ou pas cristallisés, et additionnés de nombreux autres pics correspondant très vraisemblablement aux autres matériaux présents dans les échantillons à savoir des résines (Fig. 88 haut). C'est un peu moins visible sur le spectre de CS01 qui montre des pics plus petits mais cependant bien définis correspondant à la gibbsite, mais également la présence d'autres composants comme pour les deux autres échantillons (Fig. 88 bas).

Dans les échantillons CS01 et CS49 on note également la présence de pics supplémentaires bien marqués à 144 , 397 , 703 et 749 cm^{-1} qui prouveraient l'association d'un ou de plusieurs autres minéraux dans la composition de ces échantillons. De plus, on note à nouveau la présence de résines dans le domaine 1300 à 1600 cm^{-1} et plus loin vers 2800 à 3000 cm^{-1} .

Notons dans l'échantillon CS01, la présence de pics qui pourraient être ceux de la turquoise à savoir 1047 - 817 - 635 cm^{-1} ou d'un autre phosphate (Fig. 88 en bas). Rappelons que l'analyse chimique qualitative au MEB montrait la présence d'un phosphate (Fig.71).

La spectrométrie Raman permet ici de confirmer la présence de matériaux additionnels même s'il sont multiples.

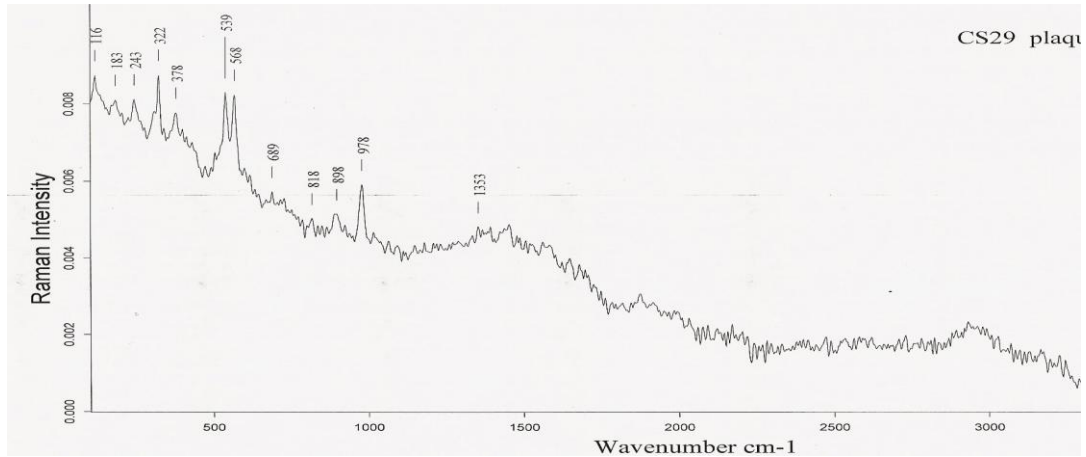


Fig. 87 : Spectre Raman de gibbsite avec ses pics à 116, 183, 243, 322, 378, 539, 568, 689, 818, 898, 978 cm^{-1} (échantillon CS29).

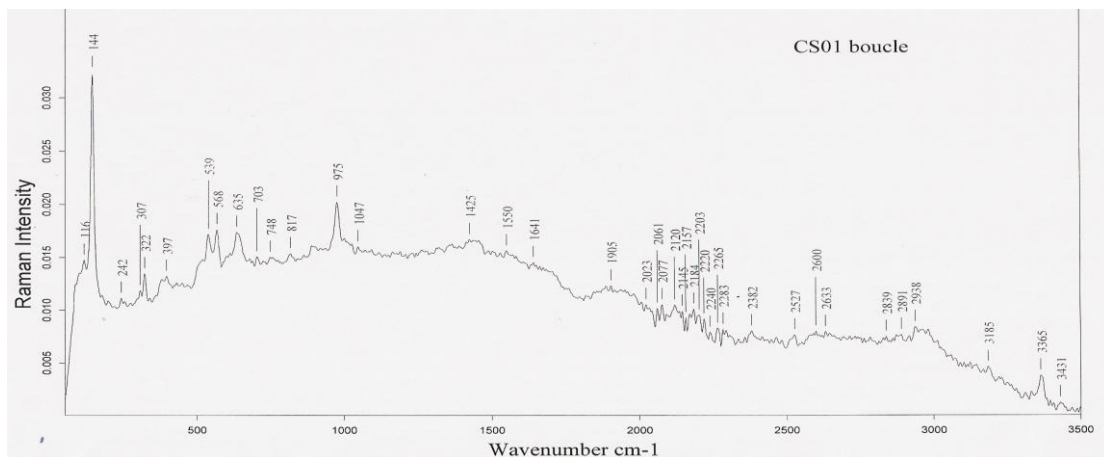
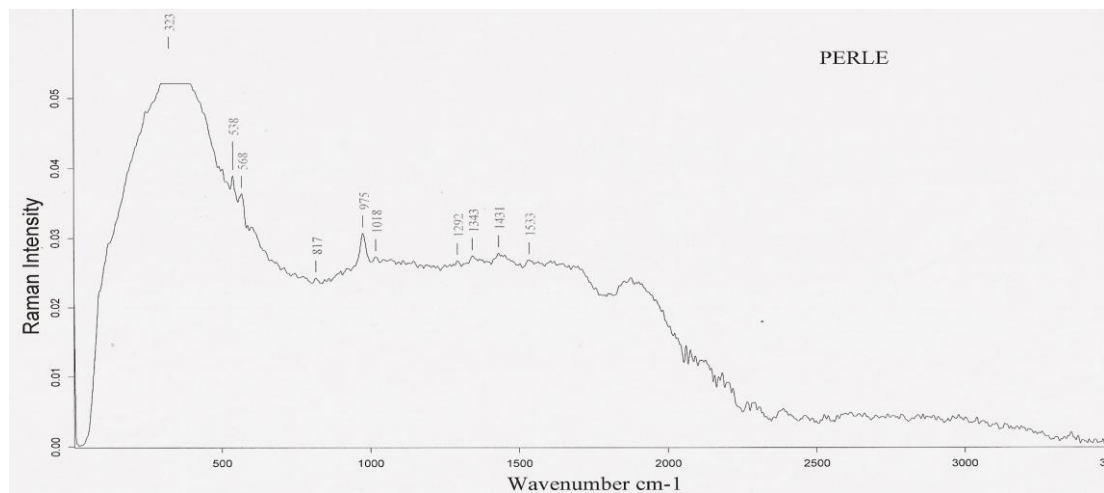


Fig. 88 : Le spectre Raman de la perle de gibbsite CS41 (en haut) présente des pics principaux identiques à ceux du spectre de la plaquette de notre référence CS29 à savoir : 323, 538, 568, 817, 975 cm^{-1} . On peut légitimement supposer que les pics qui n'apparaissent pas sont "masqués" par le bruit produit par les matières additionnelles ; sur les spectres des échantillons CS01 (en bas) apparaissent en outre des pics supplémentaires remarquables à 144, 397, 703 et 749 cm^{-1} et peut-être ceux de turquoise à 1047-817-635 cm^{-1} .

II.3 DISCUSSION

Dans notre étude, la nature de plupart des échantillons a pu être déterminée.

Nous avons montré que si l'analyse chimique qualitative au MEB nous apporte des informations précieuses quand au contenu purement chimique des échantillons, elle ne peut pas toujours permettre de conclure en ce qui concerne l'identification des turquoises et de leurs imitations. Le MEB nous a permis d'identifier et de différencier les minéraux tels que turquoise, magnésite, dolomite, gibbsite et feldspaths ainsi que le verre au plomb.

Par contre l'analyse chimique qualitative au MEB ne nous a pas permis de mettre en évidence la présence de résines ou de cires contenues dans nos échantillons ce qui pourtant fait partie des traitements courants des turquoises.

Comme exemple notre échantillon de turquoise traitée CS43 qui présentait un spectre de turquoise naturelle au MEB.

Cependant, nous émettons l'hypothèse que le traitement des turquoises par procédé Zachery peut être détecté par l'analyse chimique au MEB ce qui avait été prouvé par Fritsch et al (1999) par un autre type d'analyse chimique semi quantitative, cette fois par EDXRF.

La spectrométrie de diffusion Raman apparaît comme un excellent moyen pour séparer des turquoises naturelles de leurs imitations. En effet les spectres obtenus montrent la totalité des molécules composant la matière analysée.

C'est ainsi que nous avons confirmé la nature de plusieurs imitations de turquoises : magnésite, dolomite, gibbsite, feldspaths qui produisent des spectres bien différenciés de celui de la turquoise.

De cette manière il nous a été possible également de mettre en évidence la présence de cire en traitement de la turquoise et de la magnésite (CS13 et CS05), et de résines dans de nombreux échantillons de turquoises, turquoises reconstituées, gibbsites etc. ce qui n'avait pas été possible par l'analyse au MEB.

De plus nous avons montré que dans plusieurs échantillons de turquoises traitées et résinées se cachait également de la gibbsite ce qui de fait les qualifiait en turquoise recomposées.

Pour différencier la turquoise synthétique Gilson, la spectrométrie à diffusion Raman semble donner des indications, mais les résultats obtenus sur un seul échantillon ne sont peut-être qu'indicatifs.

Par contre la spectrométrie Raman ne permet pas d'identifier une turquoise traitée par "procédé Zachery" ; elle ne permet pas non plus de déterminer les matières pauvrement organisées les unes des autres.

CONCLUSION

Pour mener à bien cette étude de la turquoise et de ses traitements et imitations, nous avons souvent dû faire appel à plusieurs techniques d'investigation combinées entre elles. La spectrométrie de diffusion Raman nous a cependant semblé d'une grande efficacité pour déterminer la nature de nos échantillons. Cette technique possède de nombreux avantages. Outre qu'elle est d'une mise en œuvre simple et rapide et d'un coût très raisonnable, elle présente l'atout majeur d'être non destructive. Elle demande par contre de rapprocher les spectres obtenus d'une banque de données. Certes, il existe déjà de nombreux spectres référents, mais beaucoup de travail reste encore à faire dans ce domaine.

Afin de confirmer nos résultats il aurait été utile d'effectuer des analyses structurales des échantillons par diffraction X.

Il aurait été également intéressant d'effectuer des spectres Raman d'autres échantillons de turquoise synthétique Gilson, afin de vérifier s'ils sont toujours aussi "bruyants" et présentent un profil qui pourrait être caractérisant.

En conclusion, le sujet était vaste et complexe car rien ne ressemble plus à une pierre bleu turquoise opaque qu'une autre pierre bleu turquoise opaque. J'ai eu plaisir à démêler petit à petit les vraies turquoises de leurs imitations, les pierres traitées des turquoises naturelles en utilisant les moyens d'investigation aussi passionnants que le MEB et la spectrométrie de diffusion Raman et en collectant pas à pas les informations qui m'étaient nécessaires pour parvenir à faire le tri.

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier tous ceux qui m'ont soutenue pendant toutes ces années et qui m'ont permis de mener à bien ce projet qui me tenait à cœur depuis 1991. C'est Claire Daccunha, qui la première m' a communiqué cette envie, en décrivant combien cette formation était passionnante.

Un grand merci particulièrement au Dr Emmanuel Fritsch pour sa patience et sa disponibilité. Merci aussi à toute l'équipe de Nantes et notamment Alain Barreau, qui nous a si bien accueillis et aidés quand nous tâtonnions pour réaliser nos expériences. Tous ont partagé avec nous la richesse de leurs connaissances avec une grande simplicité.

Merci à Jean-Pierre Chalain de la SSEF pour son aide, à Jean-Pierre Guilhem pour ses échantillons si gentiment confiés.

Je n'oublie pas de saluer la constance de Françoise et de Yves, qui m'ont encouragée sans relâche.

Enfin, merci à Claude Ranval, à Maïté qui a permis mes déplacements, merci à Hector et à Charles.

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIE

Bariand P, Poirot J.P. (1985) Larousse des pierres précieuses. Larousse 1985, p.261-268.

Bouquillon A., Querre G., Poirot J.P. (1995) Pierres naturelles et matières synthétiques utilisées dans la joaillerie égyptienne. Revue de Gemmologie a.f.g , N°124, p. 17-22.

Cassedanne J.P et J.O (1976) La turquoise de Pau à Pique (Brésil). Revue de Gemmologie a.f.g , N° 49, p. 3-6.

Cervelle B. (1985) Turquoises : les bonnes, les brutes et les traitées. La Recherche, Vol 16, N°163, p. 244-247.

Daccunha C. (1989) Le Lapis Lazuli. Editions du Rocher. 1989.

Dill H.G., Henn U.(2005) Gemmology and economic geology of turquoise from igneous and sedimentary cu depositis. Z.Dt Gemmol.Ges. 54/2-3, p. 97-110

Deutsche Stiftung fur Edelsteinforschung (2004) Turquoise imitation. Z.Dt Gemmol.Ges. 53/2-3, p. 65-66

Dontenville S., Calas G., Cervelle B. (1985) Etude spectroscopique des turquoises naturelles et traitées lère partie. Revue de Gemmologie a.f.g , N° 85, p.8-10.

Dontenville S., Calas G., Cervelle B. (1986) Etude spectroscopique des turquoises naturelles et traitées 2ème partie. Revue de Gemmologie a.f.g , N° 86, p. 3-4.

Dubois J. (1985) La spectrométrie infra-rouge appliquée à l'étude de la turquoise et de ses imitations. Revue de Gemmologie a.f.g , N°83 , p. 5-6.

Duda R, Rejl L (1987). La grande encyclopédie des minéraux, Edition Grund. 1987.

Fritsch E. (1987) Infrared spectroscopy in gem identification. Gems & Gemology, Vol 23, N°1, Spring , p.18-26.

Fritsch E., McClure S.F., Ostrooumov M., Andres Y., Moses T., Koivula J.I., Kammerling R.C. (1999) The identification of Zachery-Treated Turquoise. Gems & Gemology, Vol 35 N°1, Spring 1999, p. 4-16.

Fuquan W. (1986) A gemological study or turquoise in China. Gems & Gemology, Vol 22 N°1, Spring 1986, p.35-37.

Groumingshield R.C. (1993) Gem Trade Lab Notes : Odontolite. Gems & Gemology, Vol 29 N°2, Summer 1993, p.127.

Gem Trade Lab Notes (1983) Turquoise, Imitation. *Gems & Gemology*, Vol 19 N°2, Summer 1983, p.117.

Henn U., Milisenda C.C. (2005) *Tuquoise - porperties and occurrences, imitations and treatments. Z.Dt Gemmol.Ges. 54/2-3, p. 97-110*

Hoyos M., Casas J., Medina J. (1980) Etude des turquoises au microscope électronique à balayage. *Revue de Gemmologie a.f.g* , N° 65, p.12-15.

Hurwit K.N (1988) Gem Trade Lab Notes : Imitation Turquoise with "Veins" and Pyrite. *Gems & Gemology*, Vol 24 N°1, Spring 1988, p.52.

Kane R.E (1985) Gem Trade Lab Notes : Turquoise Simulant, Dyed Magnesite. *Gems & Gemology*, Vol 21 N°1, Spring 1985, p.47-48.

Kane R.E (1984) Gem Trade Lab Notes : Turquoise "Hidden" Treatment. *Gems & Gemology*, Vol 20 N°3, Fall 1984, p.172-173.

Kane R.E (1986) Gem Trade Lab Notes : Turquoise, with Simulated Matrix. *Gems & Gemology*, Vol 22 N°2, Summer 1986, p.113.

Keller P.C., Fuquan W.(1986) Gemstones of China.*Gems & Gemology*,Spring 1986, p.12.

Lind Th.,Schmetzer K., Bank H. (1983) The identification of turquoise by infrared spectroscopy and X-Ray Powder diffraction. *Gems & Gemology*, Vol 19 N°3, Fall 1983, p.164-168.

Lind Th.,Schmetzer K., Bank H. (1984) Identification de la turquoise par spectroscopie infra-rouge et diffraction de poudre aux rayons X. *Revue de Gemmologie a.f.g* , N°78, p. 19-21.

Moe K.S., Moses T.M., Johnson P. (2007). Polymer-Impregnated Turquoise. *Gems & Gemology*, Summer 2007, p. 149-151.

Moreau M. (1983) Rappels élémentaires de gemmologie, La turquoise. *Revue de Gemmologie a.f.g* , N°76, p. 2-3.

Pavese A., Proserpi L., Dapiaggi M. (2005) . Use of IR-spectroscopy and diffraction to discriminate between natural, synthetic and treated turquoise, and its imitations. *Australian Gemmologist (2005) N°22, p. 366-371.*

Pinet M. Schubnel M., Smith D.C., Lasnier B. (1992). La miscosonde Raman en Gemmologie. *Revue de Gemmologie a.f.g* , N° hors série 1992.

Poirot J.P. (2004) *Minéralia Minéraux et pierres précieuses du monde. Artémis Editions Presv, Slovaquie 2004, p.128.*

Reinitz I. (1990) Gem Trade Lab Notes : Imitation Turquoise. *Gems & Gemology*, Vol 26 N°4, Winter 1990, p.299.

Robert D. (1986) A propos de turquoises plus ou moins fausses. Revue de Gemmologie a.f.g , N° 88, p.18-20.

Rossmann G.R (1981) Identification of Natural, Treated, Simulated , and synthetic : Turquoise. Gems & Gemology, Vol 17 N°2, Summer 1981, p.62-63.

Schumann W. (1989). Guide des pierres précieuses, pierres fines et pierres ornementales. Editions Delachaux & Niestlé. 1989.

Weise C. (2005) Türkis-Fälschung aus China. LAPIS 5/2005, p.5

SITES INTERNET

luckygemstones.com, décembre 2008

.verslasource.com, mars 2009

agrebec.ca ; février 2009

artisanat-egypte.com, décembre 2008

artknowledgenews.com, mai 2009

bwsmigel.info/GEOL, décembre 2008

Cerrilloshills.org, décembre 2008

crystal-cure.com, février 2009

dkimages.com, décembre 2008

dragonsreverie.com, février 2009

enchanted.denlightennent.com, mars 2009

gwydir.demon.co.uk, février 2009

Joyce.fr, mai 2009

matierepremiere.fr, décembre 2008

Mindat.org, mai 2008/ mai 2009

pgosse.chez.com, mai 2009

rusnobbs static.flickr.com, mars 2009

scottdaletradingpost.com, mai 2009

steatiteindia.com, février 2009

tibertartwork.com, mai 2009

vio.spinder.com, février 2009

webminéral.com, octobre 2008