

RAPPORT D'EXPERTISE
GEMMOLOGIQUE DES
GRENATS DU MUSÉE
LUGDUNUM (TRÉSORS DES
LAZARISTES, DE VAISE ET DE LA
SAÔNE)



Avant de commencer :

Je remercie Monsieur Gérard Panczer, Monsieur Geoffray Riondet, Monsieur Eric Reynard ainsi que l'ensemble du personnel du musée pour leurs aides et leurs analyses méticuleuses sur ce rapport.

Je remercie personnellement Monsieur Gérard Panczer pour ses cours et toutes les expériences apportés durant cette année scolaire.

Table des matières

Introduction.....	6
I. Échantillons analysés et techniques analytiques	7
A. Bijoux et pierres analysées.....	7
B. Techniques analytiques.....	10
1. Spectroscopie vibrationnelle Raman.....	10
2. Résolution à la fluorescence X.....	11
3. Spectroscopie optique.....	11
II. Résultats	12
A. Description des grenats sous microscope	12
B. Résultats d'analyses	13
1. Résultats d'analyses par spectrométrie Raman	13
2. Résultats d'analyses par XRF	17
3. Résultat des spectres d'absorption	22
III. Interprétations des résultats et discussion	25
1. Interprétation des inclusions.....	25
2. Interprétation des résultats Raman	26
3. Interprétation des données XRF.....	28
4. Interprétation des spectres optiques.....	33
Conclusion	33
Références bibliographiques.....	35
Annexes	36

Table des figures

Figure 1. Représentation imagée de la série continue des grenats.....	7
Figure 2. Pendeloque de tête maillée provenant des lazaristes (LZ6) avec 1 grenat et 2 émeraudes pendante. Il mesure 89,64 mm de longueur, 14,68 mm de largeur et pèse 17,6 g. On pourra apprécier le maillage fait avec une justesse surréaliste pour l'époque. Et les émeraudes brutes polies sont percées pour pouvoir les enfiler au bout des pendants.	8
Figure 3. Une paire de boucles d'oreille du trésor de Vaise (V3, V4) serti de perles et grenats avec 2 émeraudes en pendant. La boucle la plus grande mesure 41,18 mm de hauteur, 21,46 mm de largeur, et pèse 3,4 g.	9
Figure 4. Collier des Lazaristes (LZ5) serti de 11 grenats et 7 grenats en pendant. Le collier mesure 24,9 cm de longueur, et pèse 5,4 g. Les cabochons de grenat sont enfilés entre eux un à un et le fermoir est gravé en forme de feuille et la technique utilisé pour fermer le collier est assez ancienne.	9
Figure 5. Collier retrouvé dans la Saône (SA1) enfilé de grenat et de pattes de verre en pendant. Il mesure 38 cm et pèse 47,5 g. Il contient 21 grenats et 15 gouttes de patte verres attachés en pendant sur les maillons de l'or.	10
Figure 6. Exemple d'un spectre Raman d'un grenat spessartite réalisé en laboratoire.	11
Figure 7. Représentation du système de la spectroscopie optique.	12
Figure 9. Photo au Q-scope du grenat de la Figure 2.....	12
Figure 8. Photo au Q-scope d'un grenat de la Figure 4.....	12
Figure 10. Photo au Q-scope d'un grenat de la figure 5.....	13
Figure 11. Superposition des spectres Raman des différentes pierres du Collier des Lazaristes.	14
Figure 12. Spectre Raman du grenat de la pendeloque de tête des Lazaristes à tendances grenat Almandin.	15
Figure 13. Spectres Raman des grenats des pendants d'oreille du trésor de Vaise.	16
Figure 14. Spectres Raman des grenats du collier retrouvé dans la Saône.	17

Figure 15. Diagramme triangulaire Pyr-Alm-Spe+Gro des données XRF de l'ensemble des grenats analysés par XRF. Les pierres sont repérées par leur labels (nom du bijou S=Saône, triangles ; L=Lazariste losanges ; V=Vaise, cercles et la référence de la pierre ; voir photos.....)	19
Figure 16. Diagramme triangulaire représentant les points analysés et les 4 groupes de grenat (Thoresen & Schmetzer, 2013) représentés par les carrés.	20
Figure 17. Graphique MgO (%) / CaO (%) avec les losanges qui représentent les lazaristes, les carrés sont les grenats de Vaise et les triangles sont ceux de la Saône.	21
Figure 18. Graphique FeO(%) / CaO(%) représentant les résultats bruts XRF avec les différents groupes de grenats.	22
Figure 19. Spectres d'absorption des grenats de la pendeloque de tête et du grenat 6 du collier des Lazaristes	23
Figure 20. Spectre d'absorption optique du grenat 4 du collier des Lazaristes avec 2 pics principaux, à 585 et 690.	24
Figure 21. Graphique de spectres d'absorptions regroupant les différents grenats analysés au musée.	24
Figure 22. Photos d'inclusions de Graphite avec 3 images récupérés de la publication de Son et al. (2015).	26
Figure 23. Représentation géographique des anciens gisements de grenat	27
Figure 24. Graphique représentatif des grenats analysés en MgO/CaO, ajouté aux données apportées de Thoresen & Schmetzer (2013). Ajouter à des bulles qui représentent chacune une localité prouvée par Calligaro.	30
Figure 25. Graphique triangulaire représentant les différents or utilisés dans les bijoux du musée. La notation est tel que : L5 = collier des lazaristes, L6 = pendeloque de tête des Lazaristes, V3 et V4 = pendentif d'oreille (Vaise), V5 = Collier de Vaise en émeraude, L1 = Boucle d'oreille en émeraude (Lazariste), L3 = pendentif d'oreille en émeraude (Lazariste) V1 et V2 = pendentif d'oreille de Vaise en émeraude, S = collier retrouvée dans la Saône.	36

Table des tableaux

Tableau 1. Tableau d'inventaire des bijoux analysés au musée Lugdunum comportant des grenats....	7
Tableau 2. Tableau représentant les concentrations en %oxyde des éléments contenues dans les grenats du musée.....	18
Tableau 3. Tableau des teneurs en éléments traces (en ppm) des grenats analysés du Musée.....	22
Tableau 4. Tableau en %Oxyde des éléments chimiques dans les grenats de Thorensen et Shmetzer (2013)	29
Tableau 5. Tableau Excel représentant les caractéristiques chimiques intéressantes des différents grenats du musée surligné en jaune.	32

Introduction

Le Musée Gallo-romain de Lyon (Lugdunum) nous a ouvert ses portes, nous permettant d'effectuer des analyses. Notre équipe constituée de quatre personnes s'est rendu sur le site. Les bijoux concernent les trésors des Lazaristes, de Vaise, et de la Saône. Ces études se sont portées principalement sur les grenats, les émeraudes et les ors des différents bijoux. Dans mon rapport, je me suis orienté sur les grenats sertis de ces bijoux. Des études antérieures ont été réalisées sur des grenats de la même époque dont le plus connu Calligaro ou plus récemment Thorensen notamment, sur qui nous allons nous appuyer pour nos travaux. Toutes ces études ont permis de réaliser des types de grenats en fonction du pourcentage de chaque élément.

Attention, les grenats englobent une série continue, ils ont 2 parties principales (Pyrospite-ougrandite) dans lesquelles il existe plusieurs pôles déterminés par le pourcentage de leurs éléments, voir *Figure 1*. Par exemple :

Grenat pyrospite(alumineux)= Pyrope(Mg), Almandin(Fe), spessartite(Mn) et grossulaire(Ca)

Les grenats alumineux :

Nom du grenat	Site X²⁺₃	Site Y³⁺₂	(SiO₄)₃
Pyrope	Mg	Al	(SiO ₄) ₃
Almandin	Fe	Al	(SiO ₄) ₃
Spessartite	Mn	Al	(SiO ₄) ₃
Grossulaire	Ca	Al	(SiO ₄) ₃

Pour ces grenats les éléments traces (Cr, V, Y...) remplacent l'aluminium en Y certaine fois car ce sont des éléments avec les mêmes caractéristiques électronique 3+.

Grenat ougrandite : grossulaire (Al), uvarovite (Cr), andradite (Fe)

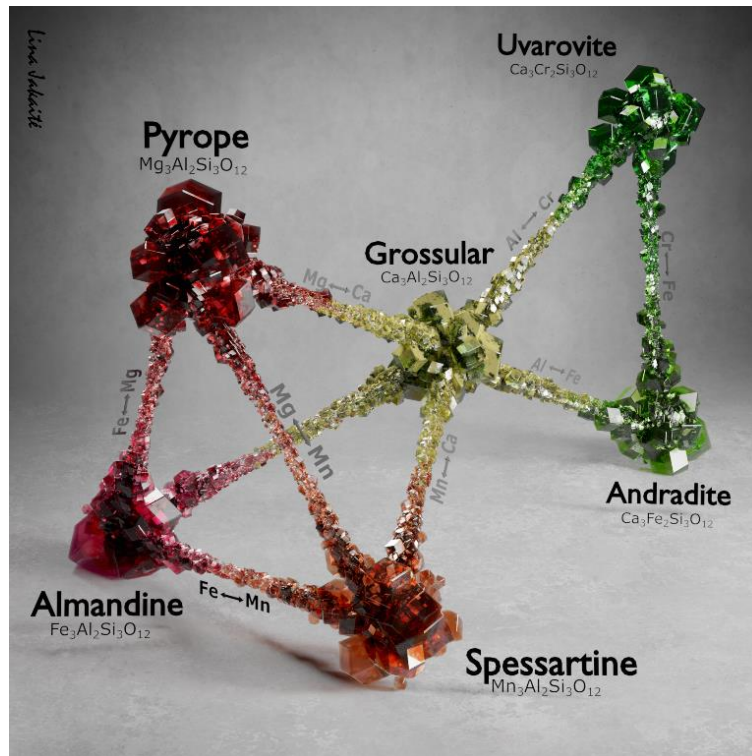


Figure 1. Représentation imagée de la série continue des grenats

Les grenats grossulaires font la jonction entre les 2 parties, certains grossulaires sont en pyralspite et d'autre ougrandite. Bien sûr ils ont des structures élémentaires différentes et sont localisés dans des mines différentes.

Dans ce rapport nous allons nous intéresser à la série Pyralspite, principalement les almandins comme nous allons le voir. L'objectif est de répondre grâce à nos données prises deux Questions :

- A quel type de grenat appartiennent-ils ?
- Quels sont leurs origines et pourquoi ?

I. Échantillons analysés et techniques analytiques

A. Bijoux et pierres analysées

Tableau 1. Tableau d'inventaire des bijoux analysés au musée Lugdunum comportant des grenats

Trésor	Nom	N° d'inventaire	Nombre de pierres
Lazariste	Pendeloque de tête	LZ6	2 émeraudes et 1 grenat
Lazariste	Collier de grenat	LZ5	11 grenats cabochon ovale et 7 grenats cabochon goutte
Vaise	Paire de pendentif d'oreille	V3 et V4	3 perles, 1 émeraude et 1 grenat X2
Saône	Collier de grenat	SA1	21 grenats et 15 gouttes en pendentif de patte de verre



Figure 2. Pendeloque de tête maillée provenant des lazaristes (LZ6) avec 1 grenat et 2 émeraudes pendante. Il mesure 89,64 mm de longueur, 14,68 mm de largeur et pèse 17,6 g. On pourra apprécier le maillage fait avec une justesse surréaliste pour l'époque. Et les émeraudes brutes polies sont percées pour pouvoir les enfiler au bout des pendants.



Figure 3. Une paire de boucles d'oreille du trésor de Vaise (V3, V4) serti de perles et grenats avec 2 émeraudes en pendant. La boucle la plus grande mesure 41,18 mm de hauteur, 21,46 mm de largeur, et pèse 3,4 g.



Figure 4. Collier des Lazaristes (LZ5) serti de 11 grenats et 7 grenats en pendant. Le collier mesure 24,9 cm de longueur, et pèse 5,4 g. Les cabochons de grenat sont enfilés entre eux un à un et le fermoir est gravé en forme de feuille et la technique utilisé pour fermer le collier est assez ancienne.



Figure 5. Collier retrouvé dans la Saône (SA1) enfilé de grenat et de pattes de verre en pendant. Il mesure 38 cm et pèse 47,5 g. Il contient 21 grenats et 15 gouttes de patte verres attachés en pendant sur les maillons de l'or.

B. Techniques analytiques

Les techniques utilisés sont non destructives pour préserver les bijoux et les pierres du musée. Les voici :

Pour l'analyse de ces échantillons, nous sommes partis avec un Spectre Raman, un pistolet XRF, un spectromètre d'absorption Vis.

1. Spectroscopie vibrationnelle Raman

L'objectif est d'envoyer un rayon lumineux pour faire vibrer les atomes entre eux qui donneront des signaux spécifiques sur un spectre graphique représenté en nm pour l'UV et en cm^{-1} pour le spectre

dans le visible. Cela permet de déterminer en fonction des bandes représentées la structure et donc la composition chimique d'une pierre. Pour ces données Raman j'ai réutilisé celle qui avaient été faite par Clothilde Faydieux dans lesquelles ils ont utilisé un laser à 780 nm (qui situe le faisceau dans le proche infrarouge) pour mieux comprendre je vais vous le représenter en graphique :

Les informations retranscrites donnent en générale un spectre tel que :

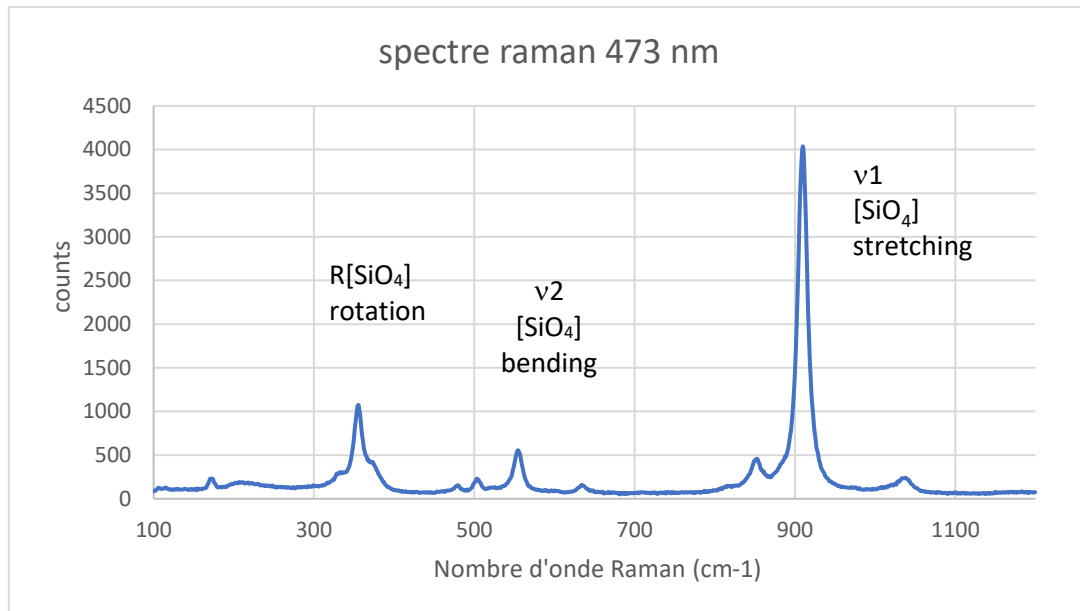


Figure 6. Exemple d'un spectre Raman d'un grenat spessartite réalisé en laboratoire.

Les raies Raman correspondent aux modes de vibration de la structure c'est-à-dire pour les grenats des groupements [SiO₄] et [AlO₆] voir Kolesov B.A. and Geiger C.A. (1998)

2. Résolution à la fluorescence X

Cet outil envoie un rayon X à travers la pierre, les différents capteurs réussissent à déterminer les proportions (ppm) des éléments présents. ATTENTION, tous les éléments plus petits que le magnésium (Mg) dans le tableau de Mendeleïev ne sont pas captés. Le magnésium est souvent capté par la XRF mais cela arrive que la partie analysée ne transmette pas le magnésium.

3. Spectroscopie optique

La spectroscopie optique est un moyen d'étudier les propriétés des objets physiques en mesurant comment un objet émet et interagit avec la lumière. L'objectif est d'envoyer un rayon lumineux sur la pierre et le rayon retransmis émettra un spectre d'absorption qu'on étudiera. Cette technique nous permet, pour les pierres, de déterminer notamment la composition chimique et les éléments à l'origine de sa couleur.

Pour mieux comprendre :

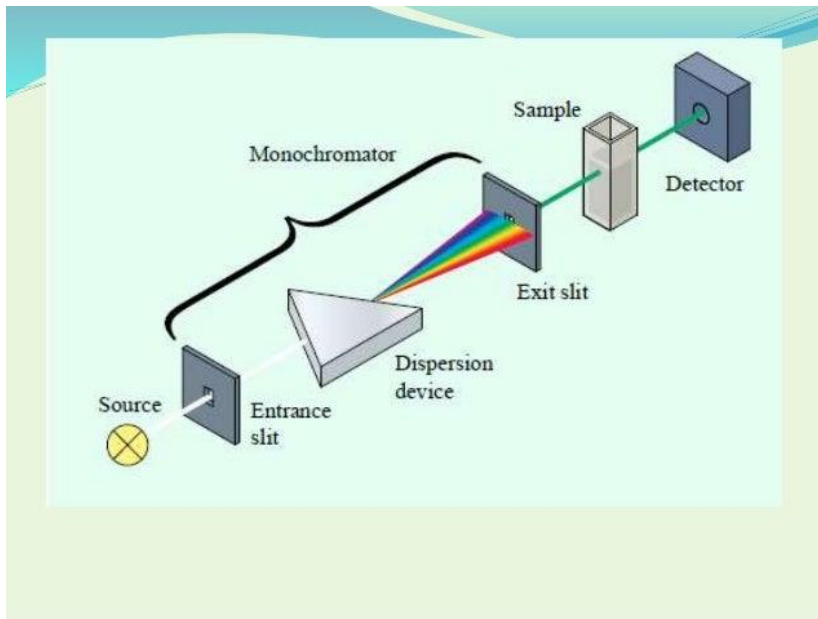


Figure 7. Représentation du système de la spectroscopie optique.

II. Résultats

A. Description des grenats sous microscope



Figure 9. Photo au Q-scope du grenat de la Figure 2



Figure 8. Photo au Q-scope d'un grenat de la Figure 4

Sur ces 2 premières photos appartenant au trésor des Lazaristes, nous observons des inclusions positives noires non géométriques et allongées. Sans compter, l'apparition d'un flux sur la figure 7 très apparent qui donne un aspect de flou et de profondeur.

Si on peut comparer les couleurs éclairées à la vue, celle de droite a un ton violet et des pointes rouges alors que celle de gauche montre une couleur rouge intense.



Figure 10. Photo au Q-scope d'un grenat de la figure 5

Dans cette image, on revoit ces mêmes types d'inclusions noires plus petites, certaines ressemblent même à de petites tâches en forme de goutte d'eau. Ces inclusions qu'on retrouve à chaque fois doivent sûrement appartenir à une même localité.

B. Résultats d'analyses

1. Résultats d'analyse par spectrométrie Raman

- Comparaison des spectre Raman des grenats du collier des lazaristes

Dans ce collier, nous voyons que les grenats ont des spectres représentant les structures $(\text{SiO}_4)_3$ d'un grenat composé des éléments :

- Fe Mn Ca

Donc des grenats qui sont composées majoritairement de Fer (Fe^{2+}) et de Manganèse (Mn^{2+}) à des concentrations pratiquement égales 1,48 pour le fer et 1,47 pour le Manganèse.

Ces résultats montrent une structure de grenat intermédiaire Almandin-Spessartite majoritaire qui ont une incidence sur sa couleur et sa localité.

Ces spectres montrent les grenats du collier lazariste L5 comme on le voit dans le tableau 1.

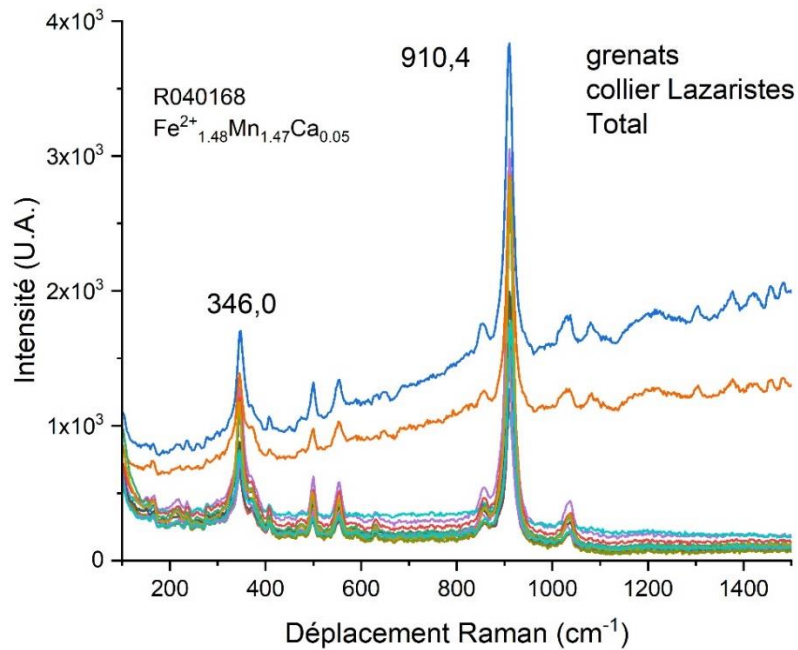


Figure 11. Superposition des spectres Raman des différentes pierres du Collier des Lazaristes.

- Spectre du Grenat de la pendeloque de tête des lazaristes

Dans cette pendeloque de tête, le grenat analysé montre un spectre Raman différent avec une structure (SiO₄)₃ d'un grenat composé des éléments :

- Fe Mg Mn Fe³⁺ Ca

Ce résultat comporte une majorité en Fe²⁺ beaucoup plus importante que les autres éléments présents avec 2,15 de Fer alors qu'on en a seulement 0,60 pour le Magnésium. Et 0,11 pour le Manganèse, les autres sont en quantité infime.

Ce grenat de pendeloque de tête des lazaristes est d'après son spectre Raman de structure Almandin.

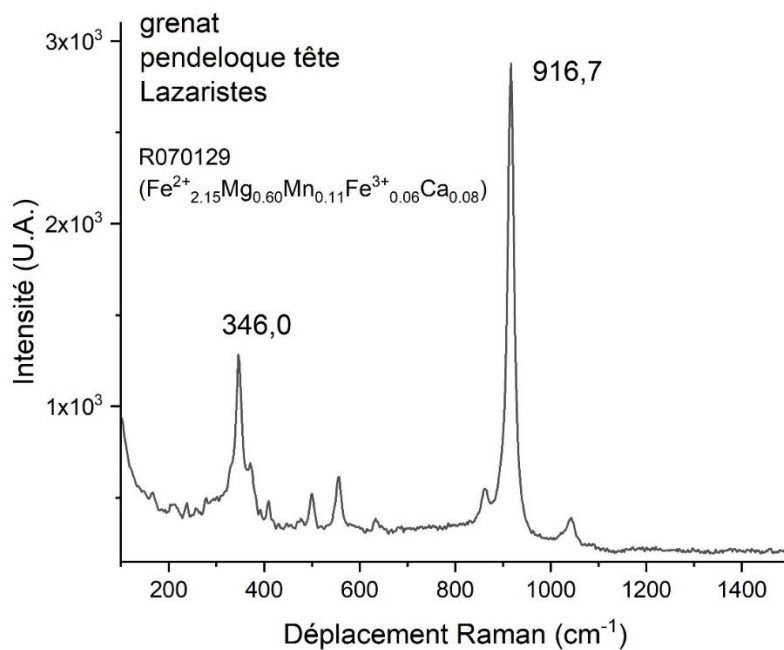


Figure 12. Spectre Raman du grenat de la pendeloque de tête des Lazaristes à tendances grenat Almandin.

- Comparaison des spectres Raman des deux grenats des pendants d'oreille de Vaise

Dans ces grenats du pendent d'oreille de Vaise, nous avons pour la première fois une particularité entre les deux analyses :

- Pour le premier spectre R050029, il montre une structure similaire à ceux étudié avant avec les éléments : Fe Mg Ca Mn.

Avec une ascendance en Fer (Fe²⁺), même si la concentration de Magnésium dans la structure de ce grenat fait penser à un grenats intermédiaire Almandin-Pyrope (1,34 pour le Fer et 1,26 pour le Magnésium).

- Pour le deuxième spectre R050112, à l'inverse du premier sa structure (SiO₄)₃ montre un grenat composé des éléments : Mg Fe Ca Mn.

Avec sa supériorité en Magnésium, il peut faire penser à un grenat Pyrope. Alors, cela voudrait dire que sur ces pendants d'oreilles, les 2 grenats proviendraient de différente localité. Mais sa concentration en Fer dans sa structure est assez importante et ramène ce grenat dans un état intermédiaire Pyrope-Almandin cette fois. Une question se pose : comment est-ce possible d'avoir des pierres de différentes localités dans un même bijou de l'époque Romaine ? ou ces différentes structures montreraient qu'au sein d'une même localité on aurait différents types de grenats Almandin ou pyrope ?

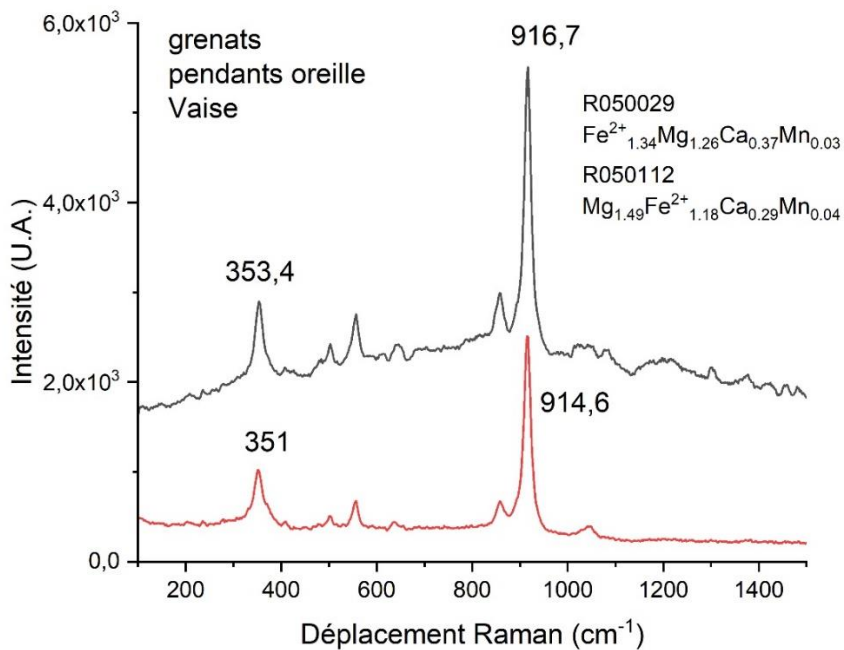


Figure 13. Spectres Raman des grenats des pendants d'oreille du trésor de Vaise.

- Comparaison des spectre Raman des grenats du Collier trouvé dans la Saône

Ces spectres représentent les structures des grenats du collier retrouvé dans la Saône. D'après leurs analyses structurales ils seraient tous des grenats composés des éléments : Fe Mg Mn Ca.

Ils ont une majorité en Fer réellement supérieur au magnésium tel que : Fer = 1,63 et Mg = 0,57. En comparaison avec les autres grenats ultérieurs, ils ont une concentration de manganèse au-dessus du calcium, ce qui les catégoriseraient dans un autre groupe de grenat :

- Les grenats Almandins améliorés en manganèse.

Ces éléments auront une importance pour la suite dans les différentes interprétations.

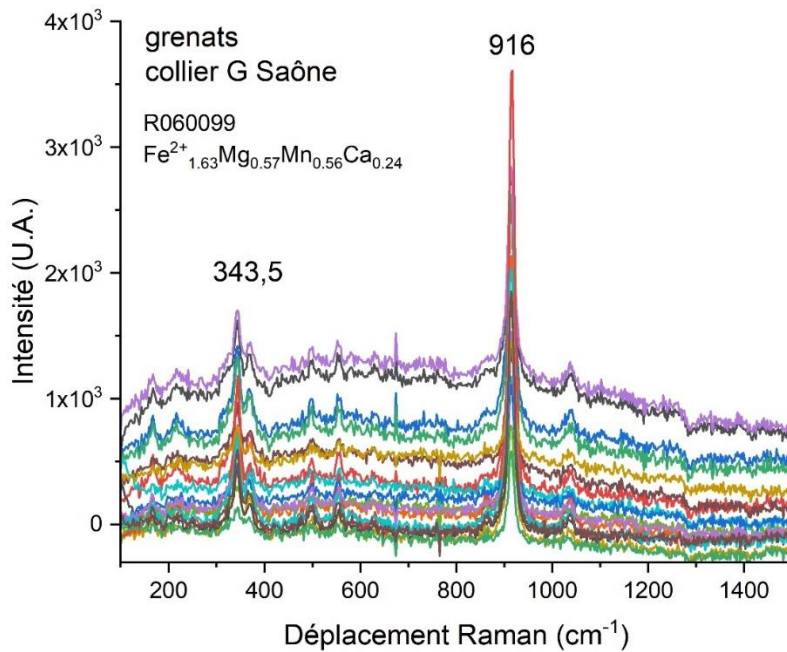


Figure 14. Spectres Raman des garnats du collier retrouvé dans la Saône.

2. Résultats d'analyses par XRF

Pour les garnats, nous avons essayés de réaliser au moins deux mesures sur les pierres étudiées pour avoir une sûreté des résultats car le magnésium n'a pas une très grande fiabilité. Pour représenter ces données, nous les avons pluggés sur un tableau triangulaire avec 3 pôles Pyrope(Mg), Almandin(Fe) et Spessartite(Mn)+grossulaire(Ca). Pour pouvoir les réaliser nous avons calculé le pourcentage de Pôle dans chaque pierre grâce au pourcentage d'oxyde donnée par la XRF. Ce sont ces pourcentages représentés dans le *tableau 2* ci-après.

Tableau 2. Tableau représentant les concentrations en %oxyde des éléments contenues dans les grenats du musée. Attention : #VALUE ! représente les données du magnésium qui n'ont pas pu être mesuré par la XRF.

Nom du bijou	Reading No							
		Al2O3	SiO2	CaO	FeO	MgO	MnO	TiO2
LZ5-GR1A11	28	31,99	43,75	6,07	31,28	3,51	0,52	0,05
LZ5-GR1A11	29	31,53	42,42	5,25	30,70	4,53	0,11	0,07
LZ5-GR1A11	30	25,26	39,14	5,81	24,22	#VALUE!	0,59	0,08
LZ5-GR1A11	31	31,31	42,48	4,43	33,18	3,66	0,16	0,08
LZ5-GR1A11	32	29,61	41,75	4,65	29,34	3,37	0,33	0,05
LZ5-GR1A11	33	28,85	40,39	5,06	29,57	2,55	0,47	0,00
LZ6-GR12	27	31,62	42,60	1,83	28,29	7,55	2,86	0,06
LZ6-GR12	34	29,16	40,50	1,64	26,67	7,59	2,67	0,04
V3-GR1	57	4,15	16,18	2,19	6,74	#VALUE!	0,36	0,03
V3-GR1	58	1,78	10,34	1,99	6,17	#VALUE!	0,31	0,02
V4-GR2	59	23,35	39,80	4,49	20,44	8,14	1,16	0,06
V4-GR2	60	22,99	39,69	4,46	20,23	8,88	1,26	0,06
SA1-GRGGA1A	65	21,56	35,04	1,48	35,63	#VALUE!	3,79	0,60
SA1-GRGGA1A	66	24,60	35,84	1,53	37,24	#VALUE!	4,54	0,47
SA1-GRGGA1A	67	21,86	36,62	1,69	35,62	#VALUE!	3,75	0,08
SA1-GRGGA1A	68	23,35	35,34	1,56	36,75	2,67	2,61	0,60
SA1-GRGGA1A	69	24,87	36,45	1,46	37,35	2,11	3,47	0,06
SA1-GRGGA1A	70	24,36	36,08	1,47	38,86	#VALUE!	1,77	0,12
SA1-GRGGA1A	71	9,63	18,54	1,36	23,20	#VALUE!	1,12	0,02

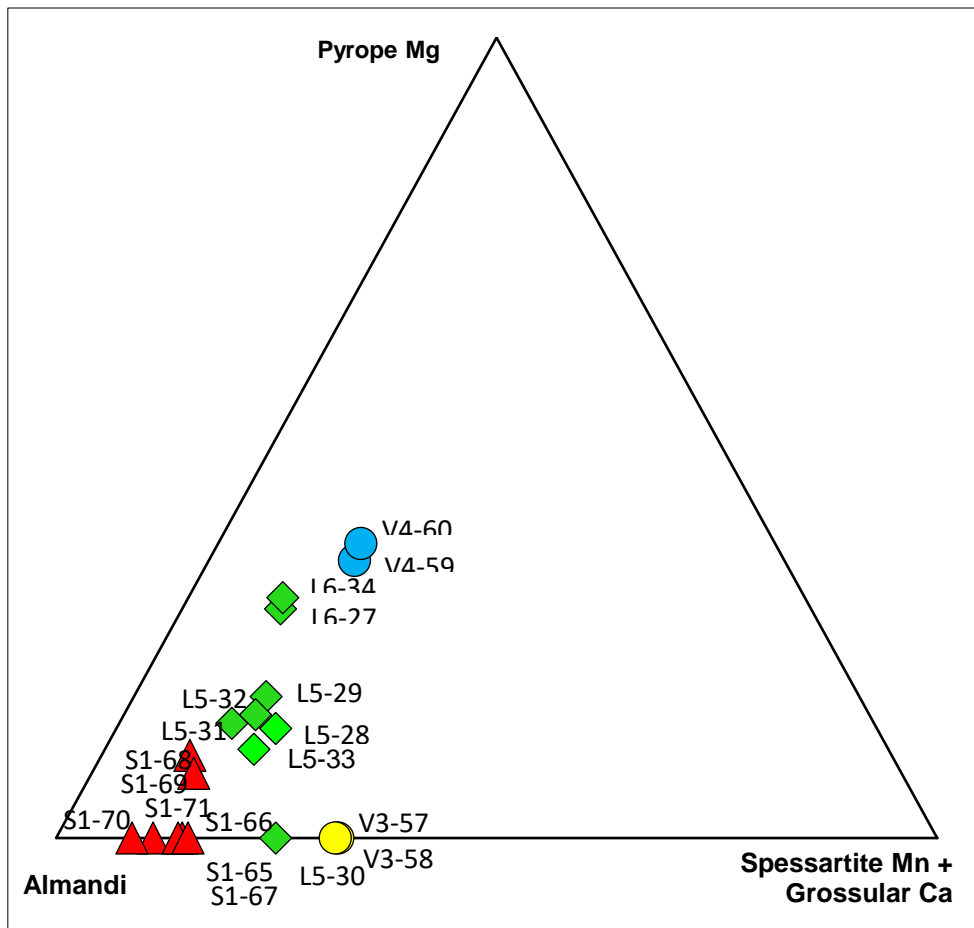


Figure 15. Diagramme triangulaire Pyr-Alm-Spe+Gro des données XRF de l'ensemble des grenats analysés par XRF. Les pierres sont repérées par leur labels (nom du bijou S=Saône, triangles ; L=Lazariste losanges ; V=Vaise, cercles et la référence de la pierre ; voir photos.....).

Dans ce tableau représentatif des grenats, nous pouvons observer les problèmes de détection du magnésium comme nous l'avons vu auparavant. Sept testes qui sont sur l'axe de l'almandin-spessartite. Ensuite, nous pouvons voir que les grenats de chaque bijou se rassemblent en agglomérat tel que les grenats de L5-28 à L5-33 ou les grenats de la Saône qui se situent similairement au même endroit. Ces résultats permettraient peut-être de dire que selon les époques et les familles, les grenats auraient la même source.

Pour pouvoir déduire les types et les sources de grenats de chaque trésor, nous avons comparé nos résultats aux autres en pluggant des données XRF et des bulles qui déterminent des groupes de grenats que j'ai repris de l'article de Thorensen qui s'appuie sur Calligaro.

Groupe 1 = Pyrope pauvre en chrome(Cr)

Groupe 2 = Almandin riche en manganèse (Mn)

Groupe 3 = Intermédiaire Pyrope-Almandin

Groupe 4 = Almandin riche en Ca

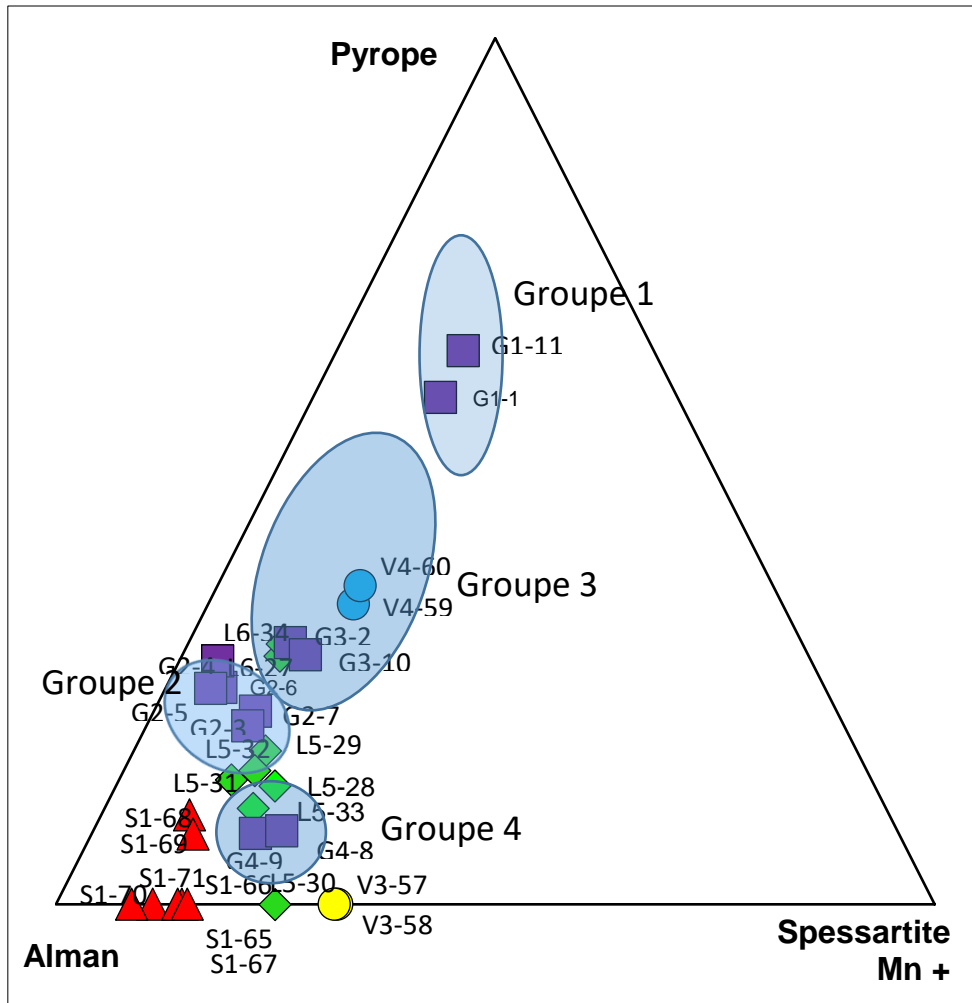


Figure 16. Diagramme triangulaire représentant les points analysés et les 4 groupes de grenat (Thoresen & Schmetzer, 2013) représentés par les carrés.

Pour comparer ces différents groupes et localités on utilise les données XRF cette fois-ci qu'on laisse en pourcentage d'oxyde. On crée deux tableaux élémentaires :

- 1- Tableau MgO (%)/CaO (%)
- 2- Tableau FeO (%)/CaO (%)

Sur ces deux tableaux on réutilise la notation des bulles en groupes qu'on avait dans la figure 14 au-dessus tel que :

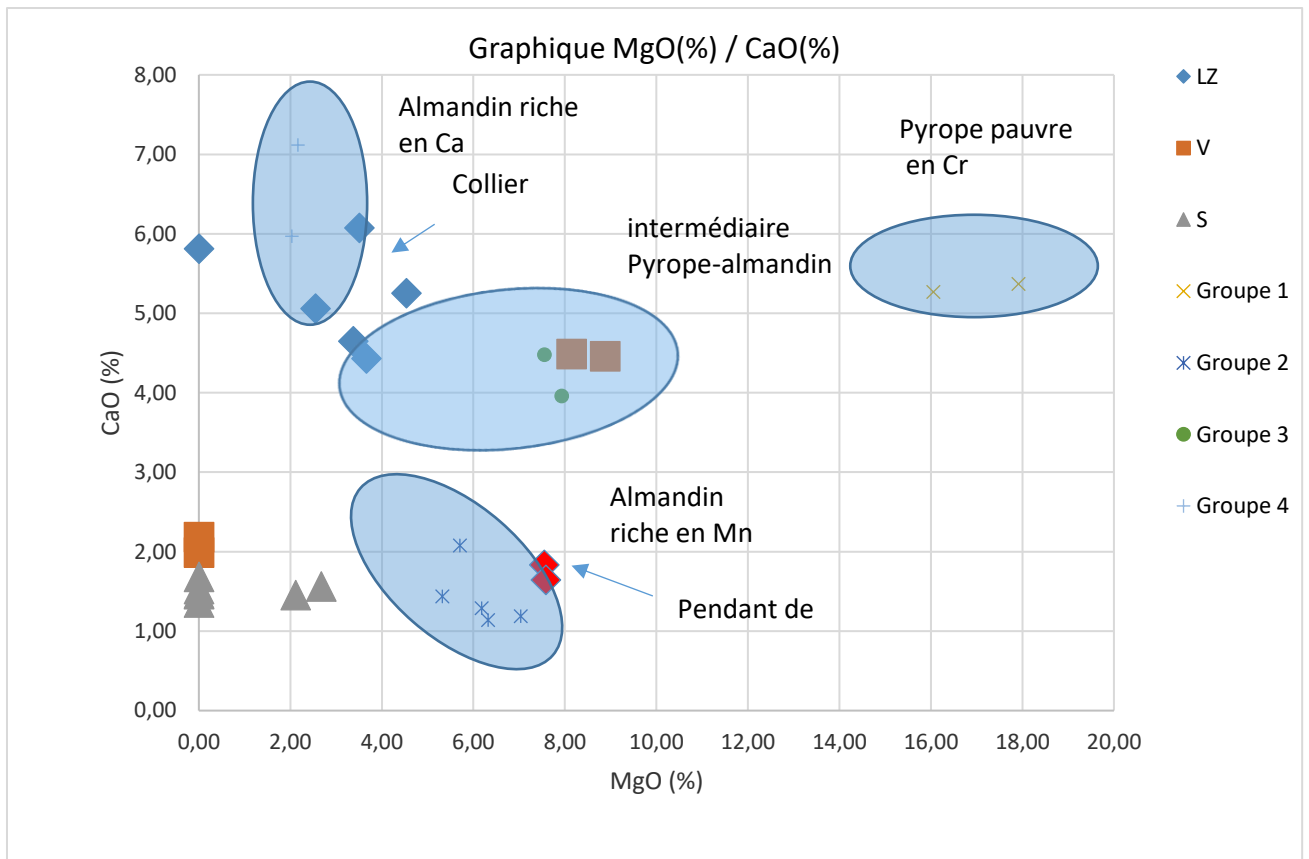


Figure 17. Graphique MgO (%) / CaO (%) avec les losanges qui représentent les lazardistes, les carrés sont les grenats de Vaise et les triangles sont ceux de la Saône.

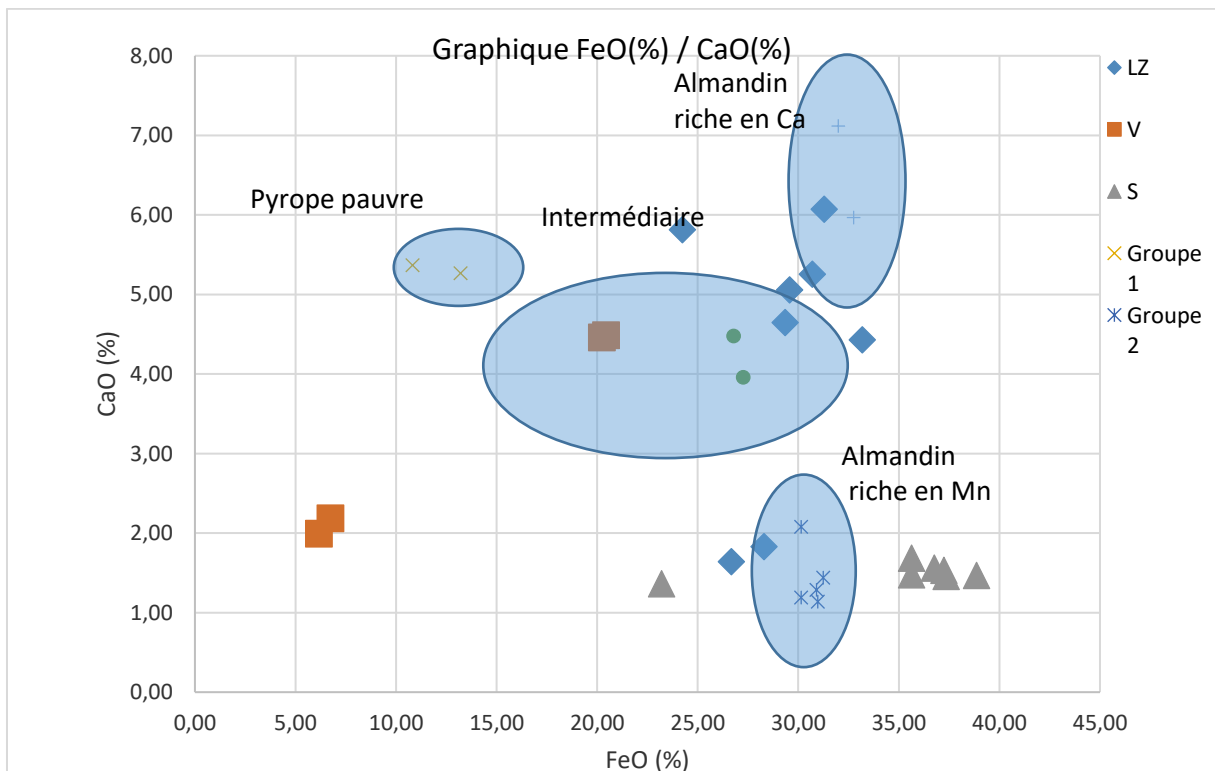


Figure 18. Graphique FeO(%) / CaO(%) représentant les résultats bruts XRF avec les différents groupes de grenats.

De plus, les analyses XRF permettent de déterminer les teneurs en ppm des éléments traces dans une pierre. Dont les plus importants sont représentés dans le tableau 3.

Tableau 3. Tableau des teneurs en éléments traces (en ppm) des grenats analysés du Musée.

Label des grenats analysés	Reading No	Ca (ppm)	Mn (ppm)	Cr (ppm)	V (ppm)	Y (ppm)	Fe (ppm)
LZ5-GR1A11	28	43388	3989	492	202	<LOD	243140
LZ5-GR1A11	29	37530	844	465	141	<LOD	238633
LZ5-GR1A11	30	41532	4548	233	146	57	188286
LZ5-GR1A11	31	31660	1235	335	108	<LOD	257877
LZ5-GR1A11	32	33199	2592	326	103	<LOD	228048
LZ5-GR1A11	33	36142	3665	310	141	<LOD	229844
LZ6-GR12	27	13093	22117	622	<LOD	875	219866
LZ6-GR12	34	11720	20672	460	<LOD	745	207277
V3-GR1	57	15613	2758	379	<LOD	<LOD	52417
V3-GR1	58	14222	2407	254	<LOD	<LOD	47940
V4-GR2	59	32051	9004	381	<LOD	9	158875
V4-GR2	60	31863	9755	358	<LOD	13	157244
SA1-GRGGA1A	65	10539	29319	431	<LOD	928	276964
SA1-GRGGA1A	66	10941	35170	661	167	811	289477
SA1-GRGGA1A	67	12037	29048	769	<LOD	1170	276883
SA1-GRGGA1A	68	11168	20214	441	115	1836	285658
SA1-GRGGA1A	69	10404	26853	389	80	1837	290341
SA1-GRGGA1A	70	10483	13686	445	257	289	302064
SA1-GRGGA1A	71	9739	8643	286	<LOD	339	180309

Le fer rentre dans les éléments traces car il est déterminant pour découvrir les localités même s'il est en élément majeure dans les grenats Almandin.

3. Résultats des spectres d'absorption

Lors du teste des grenats à l'absorption optique, les résultats obtenus n'étaient pas très fructueux en effet seulement 3 spectres sont utilisables que je vais vous afficher ci-dessous :

- Spectre du grenat de la pendeloque de tête de lazaristes
- Spectres de 2 grenats du collier des lazaristes

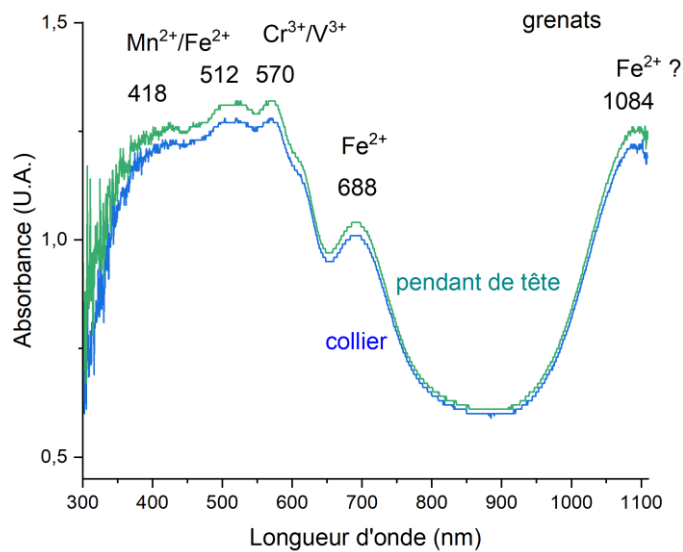


Figure 19. Spectres d'absorption des grenats de la pendeloque de tête et du grenat 6 du collier des Lazaristes

Dans la figure 19, nous voyons que les 2 spectres d'absorptions montrent les mêmes variations à des intensités différentes. Avec 5 pics influents : 418 nm, 512 nm, 570 nm, 688 nm et 1084 nm. D'après les études spectroscopiques de Sun et al. (2015) et Yang et Guo (2022) on distingue différentes longueurs d'ondes en fonction des éléments chimiques :

- Mn²⁺ correspondrait aux longueurs d'ondes comprises entre 410-430 nm et à 523 nm
- Cr³⁺ et V³⁺ correspondrait aussi aux longueurs d'ondes comprises entre 550 et 600 nm
- Fe²⁺ correspondrait à différentes longueurs d'ondes 504-521 et 687 nm

En s'appuyant sur ces résultats et analyses antérieures, on en déduit que les raies de ces spectres correspondent à : 418 au Manganèse (Mn²⁺), 512 au Mn²⁺/Fe²⁺, 570 au Cr³⁺/V³⁺, 688 au Fe²⁺ seulement. Pour la dernière Raie à 1084, il n'y a pas à ce jour de réel résultat qui montre à quel élément elle appartient, bien que on pourrait penser qu'elle corresponde au Fe²⁺.

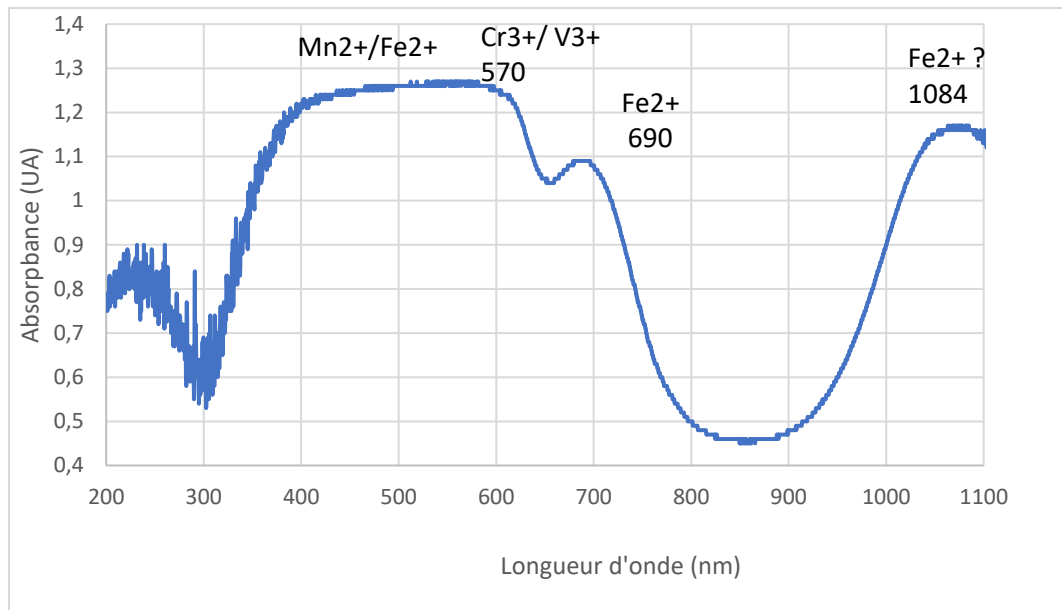


Figure 20. Spectre d'absorption optique du grenat 4 du collier des Lazaristes avec 2 pics principaux, à 585 et 690.

Dans la figure 20, nous voyons que le spectre d'absorption de ce grenat présente les mêmes longueurs d'ondes que les grenats de la figure 17. Avec les raies correspondant au Fer (Fe^{2+}) en 690, $\text{Cr}^{3+}/\text{V}^{3+}$ en 570 et la raie inconnue en 1084.

Les raies correspondantes au Manganèse et celles du Fer aux alentours de 512 nm ne sont pas réellement visibles en pique et sont comprises dans la bande entre 400 et 600 nm.

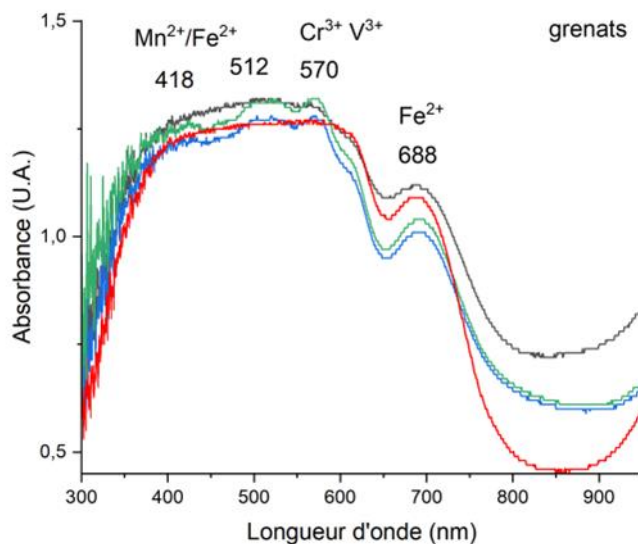


Figure 21. Graphique de spectres d'absorptions regroupant les différents grenats analysés au musée.

Dans la dernière figure 21, nous avons rassemblé tous les différents spectres analysés au musée pour pouvoir les comparer entre eux. Nous constatons que ces spectres sont tous similaires avec les mêmes pics, 2 spectres n'ont pas pu être bien réalisés avec une bande d'absorption entre 400 et 600 nm.

A partir des observations et des résultats présentés nous allons essayer d'interpréter les données pour répondre aux problématiques qui sont :

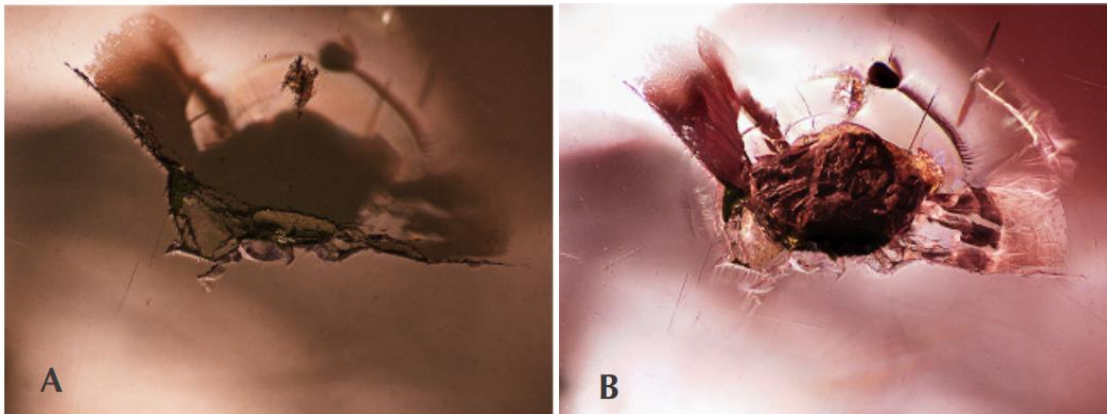
- A quel type de grenat appartiennent-ils ?
- Quels sont leurs origines et pourquoi ?

III. Interprétations des résultats et discussion

1. Interprétation des inclusions

Lors de nos analyses nous avons étudiés les inclusions sur place, mais aucune conclusion réelle n'avait été tiré. Mais certaines idées d'inclusions ont été soumises.

Dans l'image de la *figure 8*, des sortes d'inclusions noires qui n'avaient pas un aspect uniforme sont apparentes aux abords de la surface du cabochon. Cette non-uniformité est marqué par une étendue partielle de ces inclusions comme des impressions de fumées noires. Les seules possibilités seraient des cristaux noirs éclatés ou des halos autour des inclusions. Pour les halos, les seules inclusions noires qui en contiennent sont des cristaux de graphite comme présenté dans les images de la *Figure 20* tiré de la publication de Son et al. (2015).



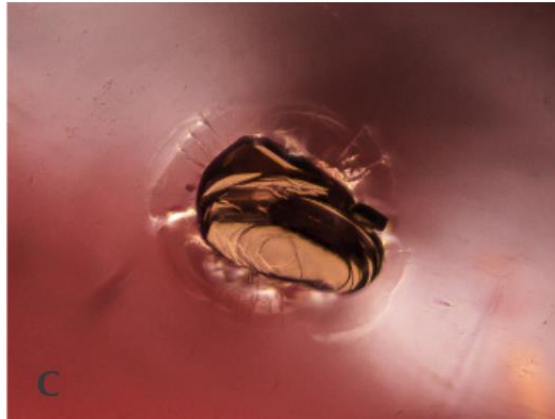


Figure 22. Photos d'inclusions de Graphite avec 3 images récupérés de la publication de Son et al. (2015).

Dans les grenats de couleur rouge-rosé, nous avons observé une impression de flux noirs en grande quantité dans les pierres. Pour ce type d'inclusion nous n'avons pas encore connaissance de ce que cela peut être. Dans pratiquement tous les grenats analysés, il y a ces 2 types d'inclusions qui sont sûrement un marqueur d'une localité précise. Aujourd'hui nous ne sommes pas capable d'en tirer plus de conclusions sur l'origine des grenats par les inclusions.

2. Interprétation des résultats Raman

Auparavant, dans la figure 11, nous avons vu que ces spectres Raman correspondent à des grenats almandin-spessartite. Dont des concentrations structurales de Fe^{2+} et de Mn^{2+} pratiquement égale sur tout le collier des lazaristes ce qui confirme que les pierres de ce collier ont toutes été achetées dans un même lieu. Aujourd'hui, nous les retrouvons dans les gisements de Tanzanie, Mozambique, Namibie et Madagascar. Mais ces gisements sont trop récents pour ces grenats qui ont été sertie au 3^{ème} Siècle. Pour les grenats almandin, nous les retrouvons au Sri Lanka et en Inde principalement, ces gisements peuvent correspondre car leur première découverte date du 2^{ème} siècle.

Dans la figure 12, nous avons déduis du spectre Raman du grenat de la pendeloque de tête un Almandin. Sa structure a laissé pénétrer quelques ions de Mg^{2+} en faible quantité. Ce grenat n'a pas la même structure chimique que les grenats de la figure 11, mais il est très proche du pôle almandin ce qui rend son origine plus précise pour des anciens gisements du Sri Lanka ou d'Inde. Donc ce spectre même différent rend compte d'une probable similarité du gisement.

Ensuite, nous avons observé dans les spectres de la figure 13, une structure intermédiaire Almandin-pyrope et Pyrope-almandin. Concernant le premier spectre, il se rapproche plus du pôle almandin que du pyrope, donc nous pourrions penser encore au gisement du Sri Lanka et d'Inde. Mais le second spectre, a une structure encore différente car il se dirige plus vers le pôle Pyrope qu'Almandin. Dans les anciens gisements de pyrope à l'époque romaine, l'histoire relate des gisements de Bohême. Mais leur structure correspond à un grenat Pyrope majoritaire avec de faible

concentration de Fe²⁺. Or ce spectre révèle un grenat pyrope intermédiaire avec l'almandin, une forte concentration de Fe²⁺ pour un grenat Pyrope. Le gisement de bohême est écarté. Les 2 seules gisements restant pour ce type de grenat sont encore le Sri Lanka ou l'Inde. D'après les informations de GemSelect, dans les gisements actuels de grenat à pôle pyrope le Sri Lanka y figure mais l'Inde n'apparaît pas. Donc le spectre de ce grenat intermédiaire pyrope-almandin nous ferait penser au gisement du Sri Lanka.

Enfin, la figure 14 du collier retrouvé dans la Saône, les spectres Raman montrent tous la même structure d'un grenat Almandin. En reprenant ce qu'on a évoqué dans les paragraphes précédents les grenats Almandins tirent leurs origines à cette période du Sri Lanka et d'Inde.

Pour conclure sur les spectres Raman, ils montrent tous une structure avec le pôle Almandin (Fe²⁺) même si sur un grenat le magnésium (Mg²⁺) est majoritaire. Ces structures de grenats qui ont été serti aux alentours du 3^{ème} Siècle, ne peuvent correspondre qu'à 2 origines seulement :

- Sri Lanka
- Inde

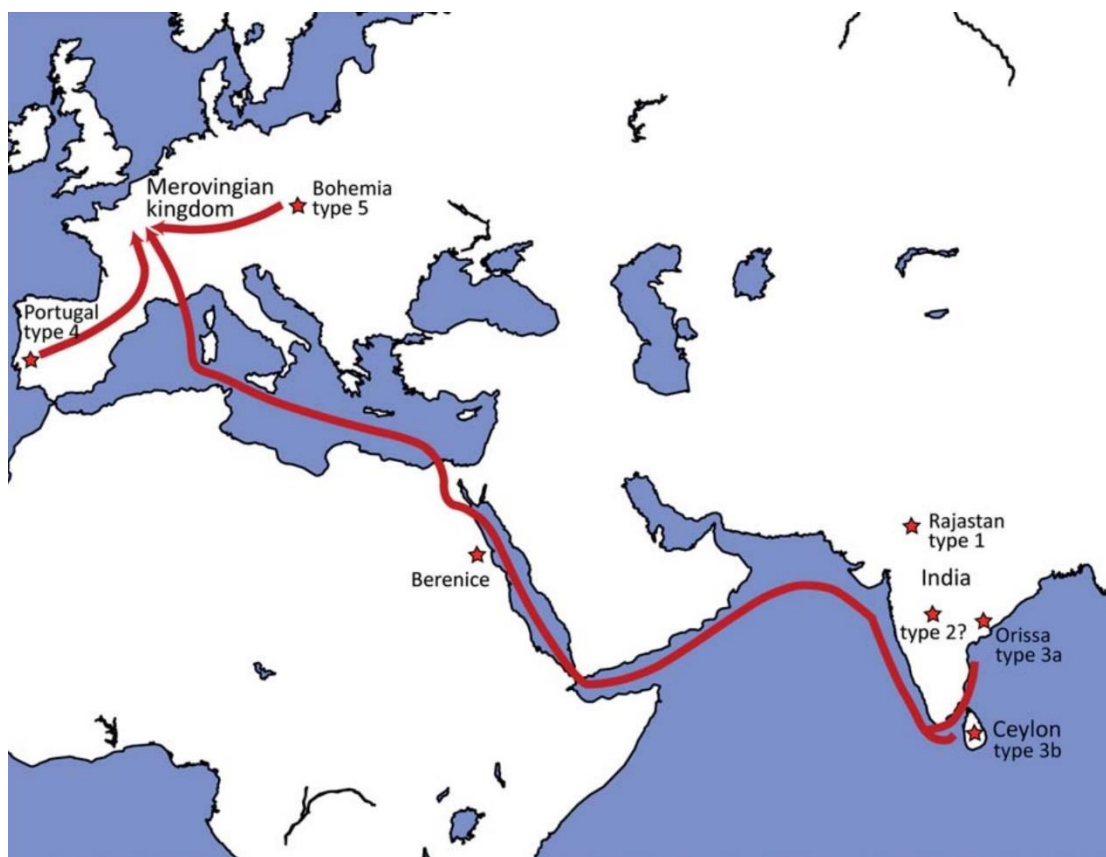


Figure 23. Représentation géographique des anciens gisements de grenat

Les données XRF et les spectres optiques préciseront leur origines (Inde ou Sri Lanka).

3. Interprétation des données XRF

Premièrement, la figure 15 représente toutes les données XRF prises au musée pour pouvoir faire la différence entre ces données et ceux d'autres sources. Avec ce nuage de point, une fois compris nous avons insérés d'autres données de Thorensen et Schmetzer (2013) avec 4 bulles représentant les 4 groupes de Grenat de Calligaro.

On constate, dans la figure 16, que :

- Le Groupe 3 contient les grenats de Vaise et lazaristes (pendant de tête)
- Le groupe 2 contient les grenats du collier des lazaristes mais seulement les mesures 32 et 29
- Le groupe 4 englobe les grenats du collier des Lazaristes (28 et 33)

Il ne reste que le collier de la Saône qui n'est pas indiqué car ils ne sont pas à l'intérieur des bulles mais aux alentours de la bulle du groupe 4. On peut penser qu'ils feraient parti des grenats riches en Manganèses.

Attention : ce diagramme triangulaire a un pôle pyrope qui correspond au Magnésium, avec la XRF il ne faut tirer des conclusions rapides avec cet élément car il est à sa limite de détection. Ce qui voudrait dire que ses proportions ne sont pas sûr.

Pour le moment, il est impossible d'en tirer des conclusions, il faut interpréter d'autres documents pour avoir une hypothèse.

Le document qui suit correspond à la figure 17, dans ce tableau on a mis en relation le magnésium en abscisse et le calcium en ordonnée. Dans ce graphique, on a aussi mis les données de Thorensen et Schmetzer (2013) et les groupes de grenats de Calligaro en forme de bulles.

On constate que :

- Le Groupe 3 englobe les grenats de Vaise et du collier des lazaristes seulement 2 mesure.
- Le groupe 4 contient le reste des grenats du collier des Lazaristes
- Le groupe 2 contient les grenats des lazaristes du pendant de tête et du collier de la Saône

Dans ce tableau les points correspondant au grenat de la Saône ne sont pas dans la bulle du groupe 2 mais sont assez proche et pratiquement au même niveau que les grenats riches en Manganèse. Ces grenats sont donc représentés à deux reprises autour du groupe 2 sans pénétrer dans la bulle.

Comme les bulles sont inspirés des graphiques de Thorensen, on ne peut réellement dire que ces bulles sont représentatives de tous les grenats du Groupe 2. D'après ces 2 graphiques, les grenats de la Saône pencheraient à être des grenats riches en manganèse.

Pour aller plus loin, on a représenté dans la figure 18 un tableau similaire à celui de la figure 14 mais avec le fer en abscisse et le calcium en ordonnée.

On voit que :

- Le groupe 3 contient les grenats de Vaise et 2 grenat du collier des Lazaristes
- Le groupe 4 contient le reste des grenats du collier des lazaristes

- Le groupe 2 englobe les grenats de la pendeloque de tête des lazaristes et du collier de la Saône.

Pour finir, ces 3 figures nous ont montrés que les grenats analysés au musée sont contenu dans 3 groupe :

Groupe 3 = Vaise et collier Lazariste (32,29)

Groupe 4 = Collier des Lazariste (28,33)

Groupe 2 = pendeloque de tête des Lazaristes et Collier de la Saône

Une fois que nous venons de démontrer dans quels groupes les grenats du musée se situent, nous allons essayer de les correspondre à des origines géologiques.

Tout d’abord, dans nos études sur les origines, nous avons comparé nos données à celles de Thorensen et Schmetzer (2013), Calligaro, et Bruni et al. (2021).

La figure 24, représente le même nuage de point que la Figure 17 avec des bulles qui, cette fois, montrent interprètent les différentes origines de grenat connu à cette période.

- Type 1 et Type 2 correspondant au bulles bleus appartiennent à 2 origines différentes de l’Inde.
- Type 3a représenté avec une bulle verte, est associé à une origine indienne (Orissa)
- Type 3b mis en valeur par les bulles orangées représentent les grenats du Sri Lanka
- Les autres types que nous voyons chez Thorensen et d’autre études n’ont pas besoin d’être interprétés aujourd’hui car ce sont les données sur les grenats de Bohême qui sont principalement des grenats pyrope, or nous n’en avons pas au musée.

Dans le figure, nous pouvons voir que :

- Les grenats de Vaise sont dans la bulle des grenats de type 3b.
- Les grenats du collier des Lazaristes aussi appartiennent au type 3b.
- Les grenats de la pendeloque de tête sont à la limite du type 2 indien.
- Les grenats de la Saône ne sont dans aucune bulle mais sont assez proche des type 1 et 2, nous pensons qu’ils pourraient être des grenats Indiens.

Tableau 4. Tableau en %Oxyde des éléments chimiques dans les grenats de Thorensen et Shmetzer (2013)

n° des pierres	SiO ₂	FeO	MgO	MnO	CaO	P ₂ O ₅
1	42.10	13,20	16,05	0,36	5,27	0.04
11	43.00	10,82	17,91	0,31	5,37	0.02
3	38.51	31,23	5,32	3,42	1,44	0.03
4	39.10	30,14	7,03	0,42	1,19	0.08
5	37.96	30,90	6,18	0,61	1,29	0.15
6	38.78	30,97	6,32	1,35	1,14	0.11
7	38.85	30,14	5,70	2,58	2,08	0.08
2	39.81	27,25	7,93	0,34	3,96	0.03
10	39.82	26,77	7,55	0,81	4,48	0.02

8	38.03	31,98	2,16	0,67	7,12	0.05
9	37.90	32,74	2,03	0,54	5,97	0.03

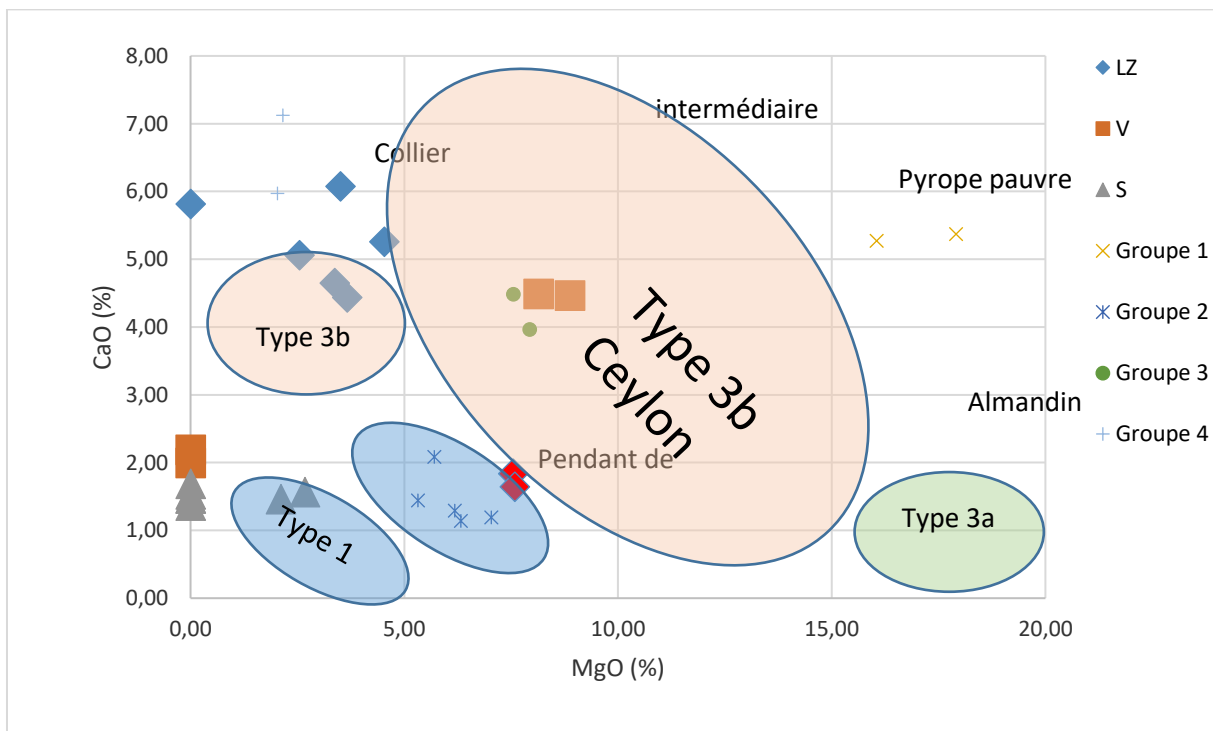


Figure 24. Graphique représentatif des grenats analysés en MgO/CaO, ajouté aux données apportées de Thoresen & Schmetzer (2013). Ajouter à des bulles qui représentent chacune une localité prouvée par Calligaro.

De plus, la figure 25 représente un graphique en nuage de point FeO(%) / MnO(%) dans lequel nous avons inséré nos données prises au musée sur les différents bijoux et les mesures de l'étude faite par Bruni et al. (2021).

Les grenats de cette étude sont des almandins comme les nôtres et sont principalement originaires d'Inde. Sur ces mesures, nous avons dessinés des bulles numérotées de 2 à 5.

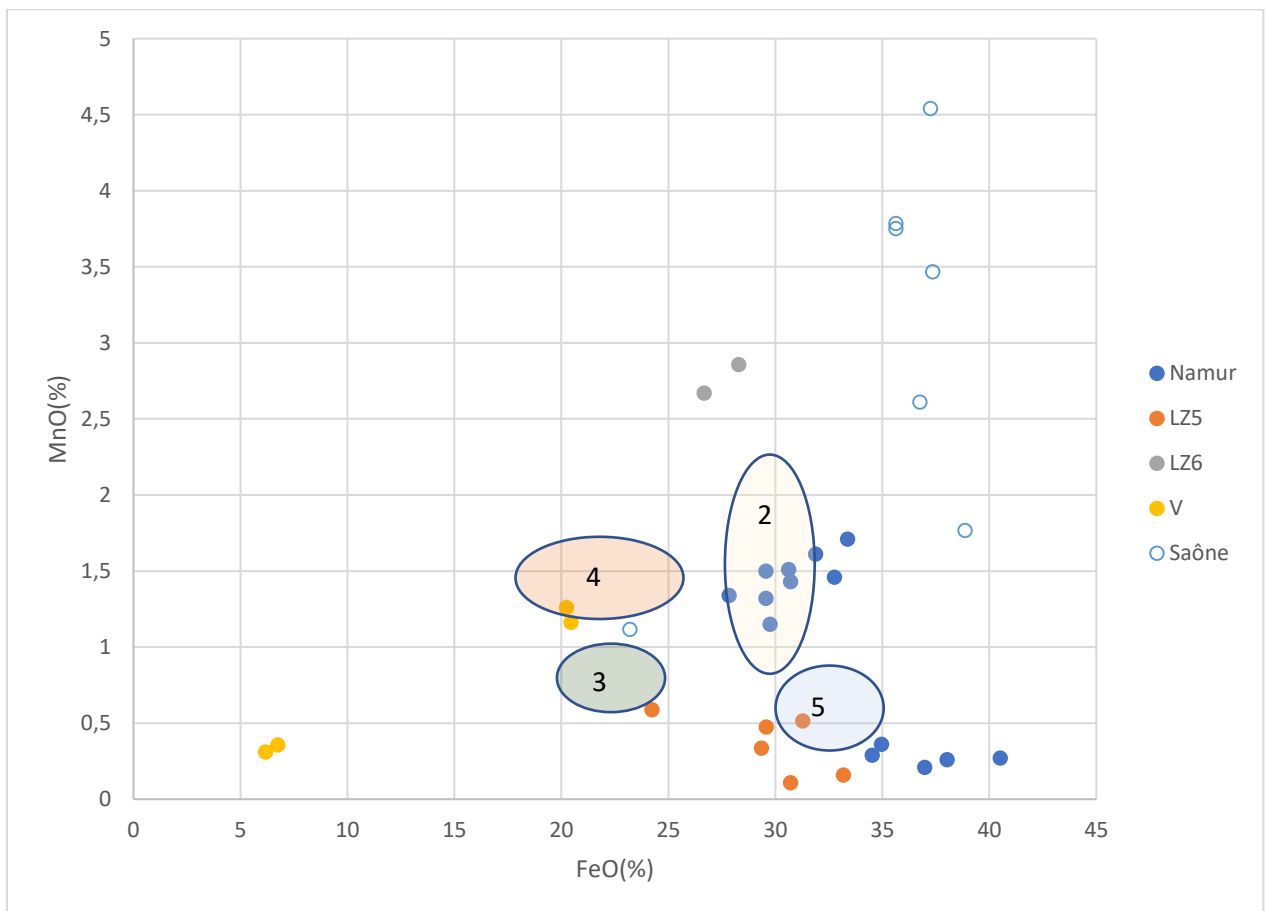
2 = Rajasthan

3 = Tamil Nadu

4 = Andhra pradesh

5 = Madhya Pradesh

Dans ce tableau, les mesures ne correspondent pas aux bulles et ne coordonnent pas avec nos interprétations précédentes. Il faut donc trouver d'autres éléments pour montrer d'où proviennent les grenats du Musée.



La XRF, nous a permis de connaître plusieurs manières de différencier les origines :

- La première est la classification des grenats dans plusieurs groupes :

Groupe 3 = Vaise et collier Lazariste (32,29)

Groupe 4 = Collier des Lazariste (28,33)

Groupe 2 = pendeloque de tête des Lazaristes et Collier de la Saône

- La deuxième est la reconnaissance de différentes origines :

Type 3b = grenats de Vaise et Lazaristes

Type 2 = grenat de la pendeloque de tête

Type 1 = grenats du collier de la Saône

En comparant ces résultats au tableau 3 représentant les éléments traces on remarque des choses intéressantes :

Par rapport au grenats du groupe 2 riche en Manganèse, on remarque que :

La concentration en ppm du Manganèse est plus élevée que les autres grenats du musée ce qui confirme les tableaux précédents. Ce qui devient intéressant est que ces grenats de la pendeloque de tête et du collier de la Saône sont aussi les seuls à avoir une concentration élevée d'Yttrium (Y). Nous pouvons penser que ces grenats de notre étude riche en manganèse sont liés à une concentration importante d'Y ce qui pourrait être un marqueur d'origine. D'après les interprétations, ces grenats s'apparenteraient à une origine indienne, donc est-il possible que les grenats indiens contiennent une plus grande concentration d'Yttrium que les autres ?

Tableau 5. Tableau Excel représentant les caractéristiques chimiques intéressantes des différents grenats du musée surligné en jaune.

Nom du bijou	Reading No	Ca	Mn	Cr	V	Y	Fe
LZ5-GR1A11	28	43388	3989	492	202	<LOD	243140
LZ5-GR1A11	29	37530	844	465	141	<LOD	238633
LZ5-GR1A11	30	41532	4548	233	146	57	188286
LZ5-GR1A11	31	31660	1235	335	108	<LOD	257877
LZ5-GR1A11	32	33199	2592	326	103	<LOD	228048
LZ5-GR1A11	33	36142	3665	310	141	<LOD	229844
LZ6-GR12	27	13093	22117	622	<LOD	875	219866
LZ6-GR12	34	11720	20672	460	<LOD	745	207277
V3-GR1	57	15613	2758	379	<LOD	<LOD	52417
V3-GR1	58	14222	2407	254	<LOD	<LOD	47940
V4-GR2	59	32051	9004	381	<LOD	9	158875
V4-GR2	60	31863	9755	358	<LOD	13	157244
SA1-GRGGA1A	65	10539	29319	431	<LOD	928	276964
SA1-GRGGA1A	66	10941	35170	661	167	811	289477
SA1-GRGGA1A	67	12037	29048	769	<LOD	1170	276883
SA1-GRGGA1A	68	11168	20214	441	115	1836	285658
SA1-GRGGA1A	69	10404	26853	389	80	1837	290341
SA1-GRGGA1A	70	10483	13686	445	257	289	302064
SA1-GRGGA1A	71	9739	8643	286	<LOD	339	180309

4. Interprétation des spectres optiques

Le faible nombre de spectre réalisé ne nous permet pas d'interpréter nos résultats de façon optimum. Néanmoins, ils nous ont permis de confirmer qu'ils correspondent à des grenats almandins, et certain almandin riche en manganèse.

Nous le constatons dans la figure 19, les deux courbes sont similaires et représentent le même type de grenat. Or, le spectre vert montre une légère différence de hauteur avec le spectre bleu au niveau des éléments Mn et Fe. Ce qui démontre que le grenat de la pendeloque de tête des lazaristes est riche en manganèse.

De plus, sur la figure 21, nous voyons que deux spectres n'ont pas été correctement analysés ce qui ne rend pas compte d'une bonne interprétation.

Donc nos résultats sur la spectroscopie optique ne sont pas assez significatifs pour pouvoir déduire une interprétation. Mais les résultats de la XRF et du spectre Raman nous permettent d'apporter une réponse à nos questions.

Conclusion

Les questions posées au début de notre rapport concernant les grenats du musée de LUGDUNUM à Lyon étaient :

- A quel type de grenat appartiennent-ils ?
- Quels sont leurs origines et pourquoi ?

Premièrement, les spectres Raman nous ont permis de connaître la structure de chaque grenat et de différencier dans la série continue, du côté des pyralspite. On en a déduit que :

- Spectre du collier des Lazaristes (LZ5) = grenat intermédiaire Almandin-Spessartite
- Spectre des grenats de la pendeloque de tête (LZ6) = grenat Almandin
- Spectre des grenats de Vaise = un grenat Almandin-Pyrope et un autre Pyrope-almandin
- Spectre des grenats du collier retrouvé dans la Saône = Almandin amélioré en Manganèse

Deuxièmement, les données prises par le pistolet XRF nous ont permis de déterminer à quel type de groupe ils appartiennent et de nous donner une idée sur leurs provenances. On en a déduit que :

- Dans le Groupe 3 nous avons : Les grenats de Vaise + deux grenats du collier des Lazaristes (LZ5)
- Dans le Groupe 4 nous avons : le reste des grenats du collier des Lazaristes (LZ5)
- Dans le Groupe 2 nous avons : le grenat de la pendeloque de tête des Lazaristes (LZ6) et les grenats du collier retrouvés dans la Saône

Ce sont nos interprétations des grenats analysés classés par groupe que nous avons repris des travaux de Calligaro et Thorensen et Schmetzer (2013)

Grâce à ces groupes, nous avons pu représenter leurs origines :

- Sri Lanka (Type 3b) : les grenats de Vaise et du collier des Lazaristes (LZ5)
- Indien (Type 2) : le grenat de la pendeloque de tête des Lazaristes (LZ6)
- Indien (Type 1) : les grenats du collier retrouvé dans la Saône

Et les résultats de la spectroscopie optique Visible, ne permettent de d'affirmer ou d'affiner nos recherches car ils ne sont pas concluant. Nous pouvons seulement confirmer que ce sont des grenats almandin avec plus de Manganèse pour certain.

Pour finir, les grenats du musée appartiennent donc au groupe des intermédiaires almandin-pyrope, almandin riche en manganèse et almandin riche en calcium. Avec ces groupes, nous n'avons que deux choix pour leur origine soit le Sri Lanka, soit l'Inde. Ces hypothèses se sont révélés vrai, en interprétant leurs origines, nous avons constatés qu'ils appartenaient au grenat du Sri Lanka et de deux localités indiennes.

Références bibliographiques

- Besson C. (2007) La bijouterie gallo-romaine en or : recherches sur les techniques de fabrication et essais de typologies. sous la direction de François Baratte, Université Paris 4, 2554 pages.
- Bruni Yannick, Frédéric Hatert, Philippe George, Hélène Cambier and David Strivay (2021). A gemmological study of the reliquary crown of Namur, Belgium.
- Calligaro T., Périn P., Vallet F., Poirot J-P. (2006-2007) Contribution à l'étude des grenats mérovingiens (Basilique de Saint-Denis et autres collections du musée d'Archéologie nationale, diverses collections publiques et objets de fouilles récentes). *Antiquités nationales*, tome 38, 111-144.
- Cano, D. (2022) Le trésor de Vaise et les émeraudes antiques dans les collections gallo-romaines du musée de Lugdunum.
- Comarmond, A. (1844) Description de l'écrin d'une dame romaine trouvé à Lyon en 1841, Paris-Lyon.
- Gilg H. A., Gast N., Calligaro T. (2010) Vom Karfunkelstein. In: Wamser, Ludwig (dir.): Karfunkelstein und Seide. Neue Schätze aus Bayerns Frühzeit, Archäologische Staatssammlung München. 37, 87-100.
- Gliozzo, E., Grassi, N., Bonanni, P., Meneghini, C., Tomei, M.A. (2011) Gemstones from Vigna Barberini at the Palatine hill (Rome, Italy). *Archaeometry*, 53, 3, 469–489
- Kolesov B.A. and Geiger C.A. (1998) Raman spectra of silicate garnets. *Phys Chem Minerals*, 25, 142–151.
- Krambrock K., Guimaraes F. S., Pinheiro M. V. B., Paniago R. , Righi A., Persiano A. I. C., Karfunkel J., Hoover D. B. (2013) Purplish-red almandine garnets with alexandrite-like effect: causes of colors and color-enhancing treatments. *Phys Chem Minerals*, 40, 555–562.
- Krippner A., Meinhold G., Morton A.C., von Eynatten H. (2014) Evaluation of garnet discrimination diagrams using geochemical data of garnets derived from various host rocks. *Sedimentary Geology*, 306, 36–52.
- Metzger, C. (1999) Les bijoux du trésor de Vaise. In : Le trésor de Vaise à Lyon (Rhône), Gérard Aubin, François Baratte, Jean-Paul Lascoux et Catherine Metzger Eds., Alpara, 1-21.
- Schmetzer K., Gilg H.A., Schüssler U., Panjekar J., Calligaro T. and Périn P. (2017) The Linkage Between Garnets Found in India at the Arikamedu Archaeological Site and Their Source at the Garibpet Deposit. *The Journal of Gemmology*, Vol. 35, N°7, 598-627.
- Seifert A.V. and Vrána S. (2005) Bohemian garnet. *Bulletin of Geosciences*, Vol. 80, No. 2, 113–124.
- Thoresen L. and Schmetzer K. (2013) Greek, Etruscan and Roman garnets in the antiquities collection of the J. Paul Getty Museum. *The Journal of Gemmology*, Volume 33, No. 7–8, 201-222.
- Puyue Yang 1 and Ying Guo 2 (2022), New Insights into Coloration Mechanism in Violet-Red Pyrope-Almandine. *Crystals*.

Zi Yin Sun, Aaron C. Palke, and Nathan Renfro (2015), VANADIUM- AND CHROMIUM-BEARING PINK PYROPE GARNET : CHARACTERIZATION AND QUANTITATIVE COLORIMETRIC ANALYSIS. FEATURE ARTICLES.

[Information sur les pierres précieuses Pyrope \(gemselect.com\)](http://gemselect.com)

Annexes

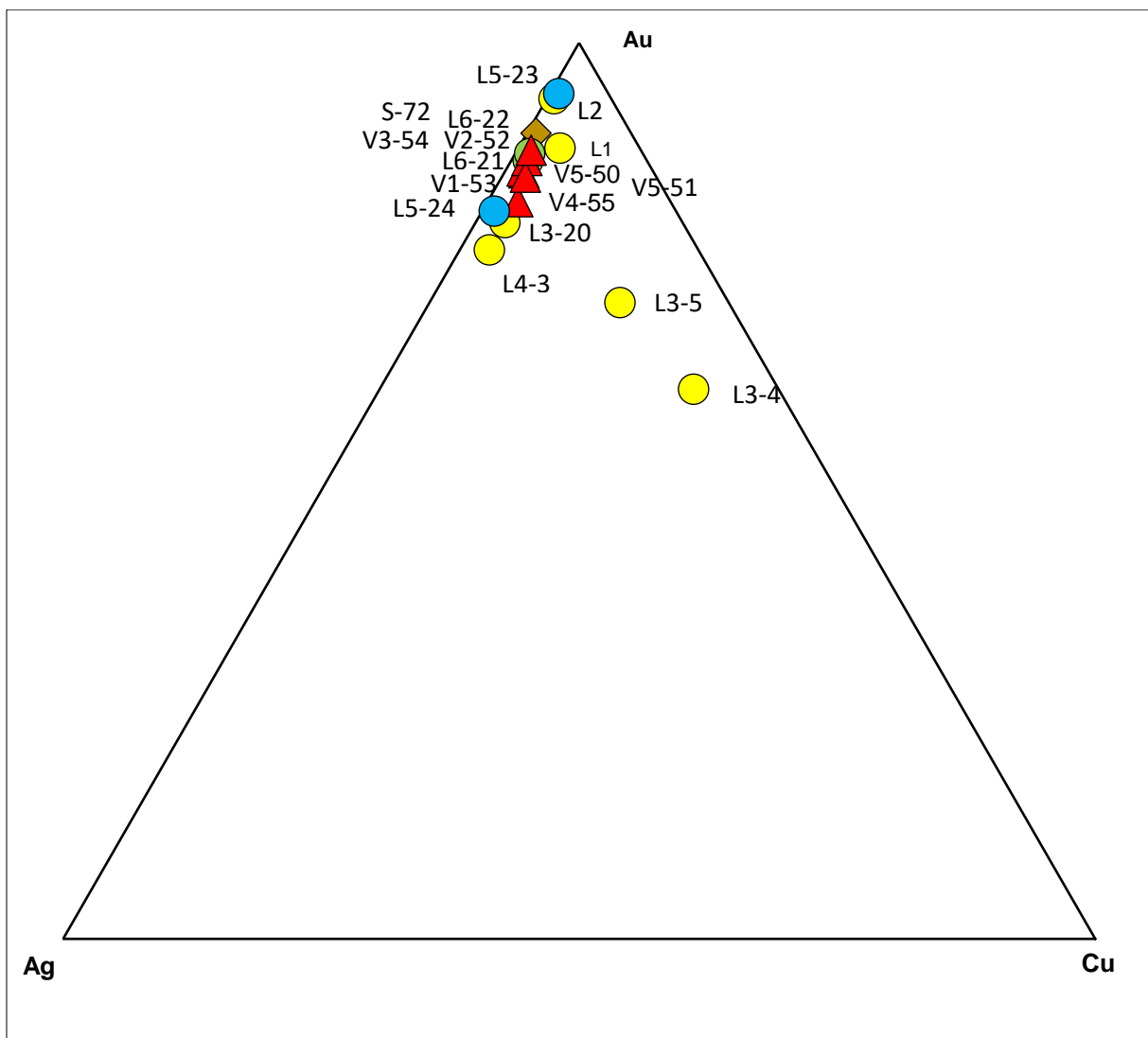


Figure 25. Graphique triangulaire représentant les différents or utilisés dans les bijoux du musée. La notation est tel que : L5 = collier des lazaristes, L6 = pendeloque de tête des Lazaristes, V3 et V4 = pendant d'oreille (Vaise), V5 = Collier de Vaise en émeraude, L1 = Boucle d'oreille en émeraude (Lazariste), L3 = pendant d'oreille en émeraude (Lazariste) V1 et V2 = pendant d'oreille de Vaise en émeraude, S = collier retrouvée dans la Saône.