

Formation :

Diplôme Universitaire de Gemmologie

Établissement :

Université Claude Bernard Lyon 1

Professeur :

Gérard Panczer

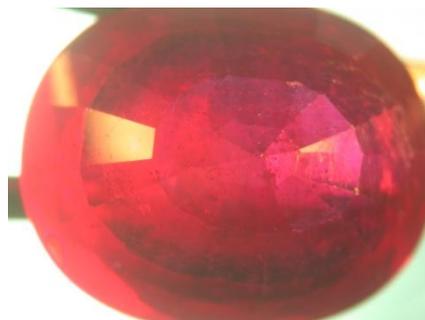
Étudiant :

Stanislas Padzunass

Période :

Février à Juin 2010

Étude des Rubis Traités au Verre dit « Enrichi en Plomb »
et Mise en Évidence des Principales Caractéristiques
d'Identification



Sommaire

➤ Remerciements	p.3
➤ Introduction	p.4
➤ <u>Partie 1</u> : Présentation des propriétés physique et optique des rubis naturels	
○ <i>Formule chimique et structure</i>	p.5
○ <i>Propriétés physiques</i>	p.7
○ <i>Contexte de formation et origines géographique</i>	p.8
○ <i>Inclusions</i>	p.10
○ <i>Origines de la couleur</i>	p.11
➤ <u>Partie 2</u> : Présentation et analyse du traitement dit « au verre enrichit en plomb »	p.13
➤ <u>Partie 3</u> : Présentation du matériel et méthode	
○ <i>Mallette laboratoire portable</i>	p.17
▪ Réfractomètre	
▪ Polariscope	
▪ Conoscope	
○ <i>Balance hydrostatique</i>	p.21
○ <i>Spectromètres</i>	p.21
▪ Spectroscope	
▪ Spectromètre d'absorption	
▪ Spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier	
▪ Micro-Raman 780 nm	
▪ Aramis Raman 325 nm	
▪ Spectromètre EDXRF (Energy Dispersive X-Ray Fluorescence)	
○ <i>Observations au microscope binoculaire à sec et en immersion</i>	p.26
○ <i>Radiographie</i>	p.27
○ <i>Microscope électronique à balayage</i>	p.28
➤ <u>Partie 4</u> : Présentation de l'échantillon, analyse et interprétation des résultats	p.29
➤ Conclusion	p.42
➤ Bibliographie	p.43
➤ Annexes	p.45

Remerciements :

Certaines choses ne se commandent pas, une envie, un désir, un sentiment, un besoin, une passion ...

Dans un monde où tout est contrôlé, où tout n'est que droit et devoir ; pourquoi devrions-nous plier sous le poids de ces quelques mots : « Il faut vivre dans la norme ! ».

Depuis mon plus jeune âge, je cultive une passion pour les pierres précieuses en général. Bien que de nombreux enfants partagent cette même fascination pour ces bijoux de la terre, j'ai quant à moi eu la chance de grandir dans un environnement privilégiant l'épanouissement de ma passion. Cela m'a permis d'avoir accès à un autre monde, un monde minéral, un monde où l'infiniment petit semble faire corps avec l'infiniment grand. Comment des forces aussi titanesques et brutales, comme les forces tectoniques, peuvent être les créatrices de bijoux si purs, symbole même de la perfection ?

Et je tiens, pour cela, à remercier la personne qui est à la base de cette passion qui m'anime :

Monsieur Roland Reynaud (DDR Serti) ;

car en me laissant aller ma passion, la gemmologie, il m'a fait comprendre que si je le souhaitais, rien, ni personne, ne pourrait un jour m'en détourner.

Les découvertes que j'ai faites lors de ma formation au Diplôme Universitaire de Gemmologie de l'Université Claude Bernard de Lyon, n'ont cessé de me faire évoluer tant au niveau personnel, que professionnel. C'est d'ailleurs à ce titre que je souhaite remercier tout particulièrement **Monsieur Gérard Panczer**, notre directeur de formation, ainsi que tous les intervenants et professeurs du Laboratoire de Physico-chimie des Matériaux Luminescents de l'Université Lyon 1 : **Madame Micheline Boudeulle**, **Monsieur Bernard Champagnon**, **Monsieur Dominique de Ligny**, ainsi que les intervenants extérieurs comme **Madame Katia Djvahirdjian** (Djeva) et **Monsieur Philippe Brunel** (Planète-Gemme).

Enfin, j'aimerais adresser un remerciement particulier à **Monsieur Alexandre Droux**, du Laboratoire Français de Gemmologie, pour son aide précieuse à l'analyse EDXRF et radiographique de mon échantillon.

Ce diplôme représente, pour moi, une porte ouverte vers l'avenir, une singularité essentielle, et donc un atout considérable pour mon orientation professionnelle à venir.

Introduction :

Considérant les récents problèmes que certaines grandes maisons de la joaillerie française ont pu avoir avec l'utilisation de rubis traité au verre enrichi au plomb, il m'est apparu intéressant de faire une étude sur les principales caractéristiques de ces derniers ; afin que leur différenciation avec les rubis naturels soit permise plus facilement.

Des études similaires ayant déjà été faites sur ce sujet, nous nous sommes donc attachés à la répétition des précédents résultats, à l'aide de nos propres observations ; mais aussi à la mise en lumière de nouveaux procédés d'analyses tant quantitatifs que qualitatifs, comme le microscope électronique à balayage.

Il est important de noter que le marché du rubis est actuellement en pleine croissance, du fait de la demande des pays d'Europe de l'Est, et de la récente découverte de nouveaux gisements à Madagascar et en Afrique de l'Est. Cependant, la piètre qualité de ces nouvelles gemmes a naturellement amené les extracteurs à traiter leurs pierres pour en augmenter artificiellement la valeur. L'amélioration chromatique par chauffage ne fut que le premier stade ; aujourd'hui, le traitement des fissures par remplissage de verre enrichi en plomb semble s'être très largement démocratisé. Ainsi, les pierres de plus mauvaise qualité, extraites des mines, généralement malgaches, sont acheminées jusqu'en Thaïlande pour y être traité puis polis ; pour ensuite être vendu une première fois à des acheteurs locaux, qui les revendront à des internationaux, par la suite.

Cette nouvelle polémique autour de malversations dans le commerce de pierres précieuses ne fait que ternir un peu plus ce monde méconnu du grand public.

C'est dans un souci d'équité envers ces grandes maisons de joailleries françaises qui se sont laissées bernées par des vendeurs malintentionnés, qu'il m'est apparu important de faire cette étude ; afin qu'un plus large spectre de personnes soit au fait de ce sujet d'actualité : **les rubis traités au verre enrichi au plomb.**

Partie 1 :

Présentation des propriétés physique et optique des rubis naturels

Formule chimique et structure :

Les rubis sont des pierres gemmes appartenant à la famille des corindons, de formule chimique Al_2O_3 ; ce sont donc une forme d'alumine cristallisée. On distingue deux types de corindons : les rubis (de couleur rouge et toutes les nuances qui l'accompagnent) et les saphirs (toutes les autres couleurs : blanc, bleu, vert, jaune, orange, rose).

En général, les rubis, comme tous les corindons, ont une structure cristalline dite rhomboédrique (ou trigonal, en anglais) ; c'est-à-dire que dans un repère (x ; y ; z), on a : $a = b = c$ et $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$, soit¹ :

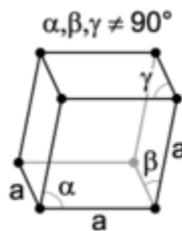


Fig.1.1 : Rhomboèdre élémentaire

Veillez noter qu'il vous sera bien plus aisé de vous représenter la structure cristalline d'un rubis, avec les modélisations suivantes :

Fig.1.2 : Maille élémentaire du Corindon

(Al en bleu ; O en rouge) :

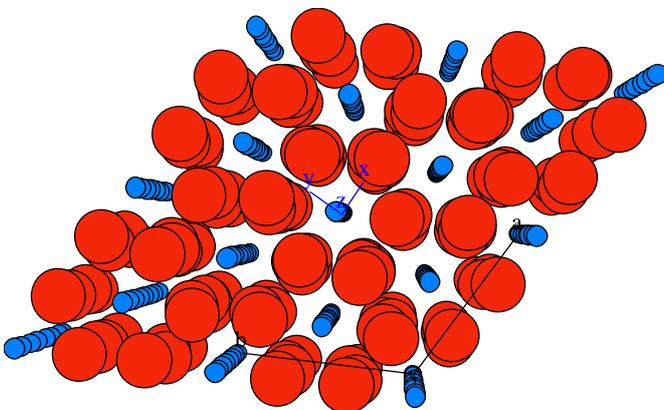
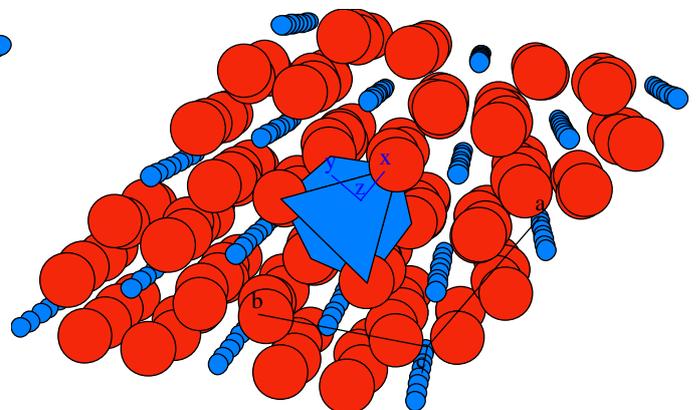
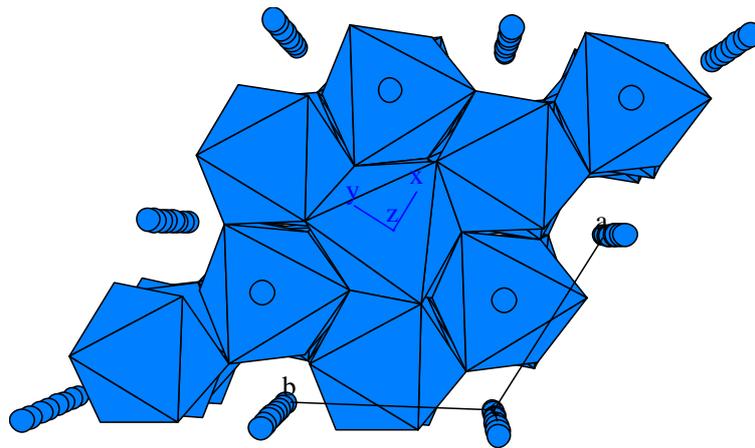


Fig.1.3 : Fig.1.2 + polyèdre AlO_6 :



¹ www.techno-science.net : Rhomboèdre élémentaire

Fig.1.4 : Représentation de tous les polyèdres AlO_6



Comme on peut le deviner sur les figures précédentes, la structure rhomboédrique est caractérisée par des symétries particulières qui lui sont propre :

$A_3 3A_2/3M C$

Fig. 1.5 :

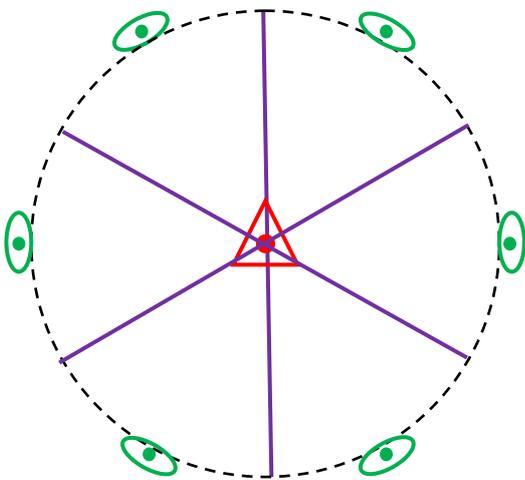


Fig. 1.6 :

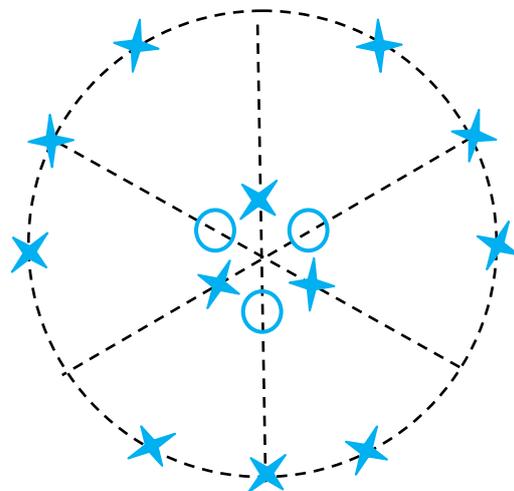


Schéma des différentes symétries présentes

Avec :

-  : A_3
-  : A_2
-  : M
-  : C

Représentation des faces d'un cristal de Corindon

Avec :

-  : Faces supérieures
-  : Faces inférieures

Propriétés physiques :

Comme on le sait, l'un des premiers critères d'identification physique des pierres gemmes, est la dureté. Toutes les pierres connues sont référencées et classées selon leur degré de dureté.

En 1812, un minéralogiste allemand, du nom de Friedrich Mohs, inventa une échelle de classification des minéraux, en fonction de leur dureté. Cette échelle est basée sur dix minéraux de référence que l'on peut se procurer assez facilement. Comme c'est une échelle ordinale, on doit procéder par comparaison avec deux autres minéraux dont on connaît déjà la dureté (capacité de l'un à rayer l'autre).²

Le tableau ci-dessous est la représentation détaillée de l'échelle de Mohs, avec en surbrillance : la catégorie des corindons qui nous intéresse tout particulièrement dans nos travaux.

Tableau 1.1 : Echelle de Mohs

Dureté	Minéral	Composition chimique	Structure cristalline
1	Talc : friable sous l'ongle	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$	Monoclinique
2	Gypse : rayable avec l'ongle	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	Monoclinique
3	Calcite : rayable avec une pièce en cuivre	$CaCO_3$	Rhomboédrique
4	Fluorite : rayable avec un couteau	CaF_2	Cubique
5	Apatite : rayable avec un couteau	$Ca_5(PO_4)_3(OH-, Cl-, F-)$	Hexagonale
6	Orthose : rayable à la lime, par le sable	$KAlSi_3O_8$	Monoclinique
7	Quartz : raye une vitre	SiO_2	Hexagonale
8	Topaze : rayable par le carbure de tungstène	$Al_2SiO_4(OH-, F-)_2$	Orthorhombique
9	Corindon : rayable au carbure de silicium	Al_2O_3	Rhomboédrique
10	Diamant : rayable avec un autre diamant	C	Cubique

Le second critère d'identification physique des pierres gemmes, est la notion de poids spécifique, permettant de connaître la densité. Pour un minéral quelconque, ce calcul est une comparaison entre sa masse dans l'air et dans l'eau.

La relation entre la densité et la masse est donnée par l'équation suivante :

$$d = \frac{m_{air}}{m_{air} - m_{eau}} \times \rho_{eau} \quad ; \text{ avec } \rho_{eau} = 1 \text{ L.mol}^{-1}$$

² www.techno-science.net : Echelle de Mohs

Tous les corindons (saphir et rubis), ont, à peu près, la même densité. Cependant, on donne un encadrement de la densité pour chacun d'eux. Ainsi, la densité d du rubis naturel est comprise entre 3,97 et 4,05.

Contexte de formation et origines géographique :

Bien que l'on puisse trouver des gisements de rubis aux quatre coins du globe (avec une prédominance en Asie du sud-est), des chercheurs (tels Gaston Giuliani et Virginie Garnier du Centre de recherches pétrographiques et géochimiques du CNRS à Nancy,) ont réussi à déterminer un contexte de formation commun à tous ces gisements d'Asie³.

En effet, il s'avère que sans la présence initiale de calcaire et de sels, le rubis n'aurait, sans doute, jamais vu le jour. Ces éléments étaient présents dans des lagons comportant une sédimentation océanique importante. Des phénomènes tectoniques majeurs, tel que la collision entre la plaque indienne et la plaque eurasiennne, seraient la clef de la transformation des minéraux, initialement présents, en rubis.

Lors d'une collision intercontinentale, les calcaires se transformèrent en marbre sous l'effet de la pression et de la température. De même, lorsque la totalité des roches présentes fut portée à des températures avoisinant 650°C, pour 3 à 4 kilo bars de pressions, des roches extrêmement riches en sels, communément appelées évaporites, entrèrent en fusion. Par conséquent, un fluide salé véhiculant énormément de gaz carbonique, se mit à traverser le marbre, emportant avec lui l'aluminium présent, ainsi que les quelques traces de chrome, de fer, ou de vanadium (sachant que ces trois derniers éléments sont les principaux colorants des rubis). Puis, ce fluide se précipita et cristallisa pour donner des rubis dans certaines cavités du marbre. C'est ce que les géologues appellent : un gisement métamorphique.

Pour les autres gisements, la formation des rubis serait probablement d'origine magmatique⁴. En effet, ces gisements présentent des caractéristiques communes :

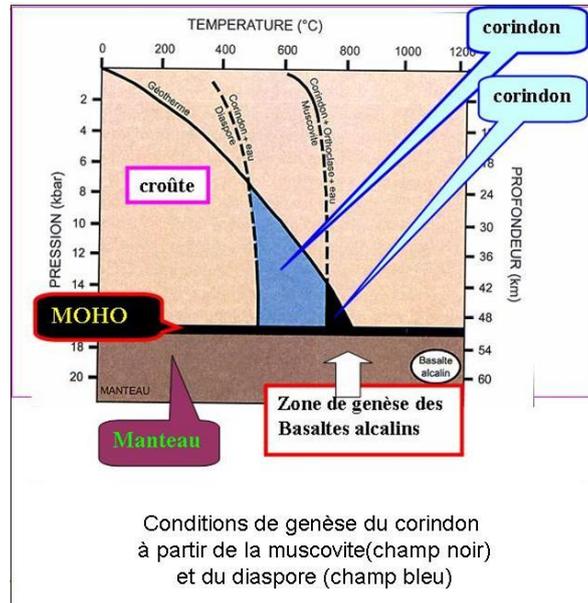
- Ce sont des basaltes alcalins intraplaques, associés à des zones de rift ; les remontés mantelliques anormalement chaudes sont liées à l'extension.
- Les rubis et leurs inclusions n'ont pu cristalliser à partir de ces magmas ; ils sont donc exogènes.

³ www.ensg.inpl-nancy.fr

⁴ D.U de Gemmologie Université Claude Bernard Lyon : cours dispensés par Monsieur Dominique de Ligny

- Les basaltes renferment des xénolithes ultramafiques, enclaves mécaniquement arrachées, emballées dans la roche magmatique.
- Les rubis proviennent de ces xénolithes disloquées et dissous dans le magma.

Fig. 1.7 : Schéma des conditions de formation des rubis magmatiques :



Comme on peut le voir sur ce schéma explicatif, deux réactions peuvent avoir comme résultat, la genèse du corindon, et plus particulièrement dans notre cas, du rubis. De plus, il faut savoir que les rubis se forment uniquement dans des roches sédimentaires alumineuses métamorphisées (Réaction 1) ou dans des roches métamorphisées fortement concentrées en bauxite (Réaction 2).

○ **Réaction 1 :**



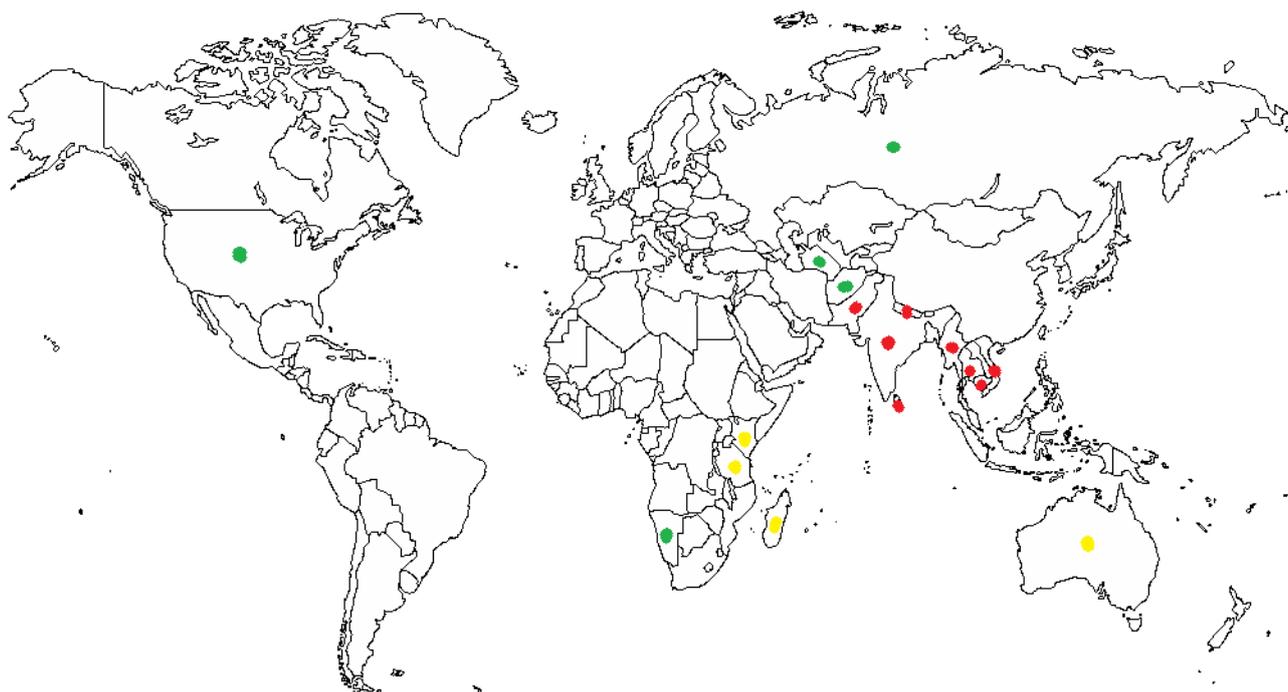
○ **Réaction 2 :**



A savoir, que dans le cas de réactions comme celles-ci, les xénolithes métamorphiques libèrent les minéraux les plus réfractaires : les zircons et les corindons.

On retrouve actuellement les plus importants gisements de rubis dans le sud-est asiatique, ce sont tous des gisements métamorphiques : Myanmar (ex-Birmanie), Thaïlande, Cambodge, Viet Nam, Pakistan, Népal, Inde et Sri Lanka. Cependant, on connaît des gisements à importance croissante, en Afrique, et notamment dans l'axe du rift, donc d'origine magmatique : Tanzanie, Kenya et Madagascar, mais aussi en Australie. Des gisements moins connus, mais d'importance sont à citer, tels que : la Namibie (magmatique), les Etats Unis (magmatique), la Russie (magmatique), l'Afghanistan (métamorphique) et le Tadjikistan (métamorphique).

Fig. 1.8 : Carte des gisements de rubis dans le monde (Carte établie par Stanislas Padzunass)



● *Gisements principaux* ● *Gisements en devenir* ● *Gisements secondaires*

Inclusions :

Lorsque l'on étudie des rubis, nous sommes très souvent amenés à constater la présence d'inclusion dans le cristal. Ces inclusions peuvent être visible à l'œil, ou à la loupe en grossissement par dix, et peuvent être de trois états : gazeuses, liquides, ou solides.

Les inclusions sont très soigneusement étudiées par les gemmologues, car elles servent d'indicateurs sur la gîtologie de la pierre, et donc de ça provenance. Nous distinguons, d'ailleurs, deux types de rubis, auxquels correspondent de nombreuses inclusions ⁵ :

- Les rubis de gîtes calcaires, provenant donc de gisements tel que : Afghanistan, Myanmar, Népal, Pakistan, Russie, Sri Lanka, Tanzanie, Vietnam. Dans ces derniers gisements, nous distinguons plusieurs inclusions caractéristiques, parmi lesquelles nous pouvons citer : des cristaux de calcite, de courtes aiguilles de rutiles (soies) brunâtres en lumière transmise et argentées en lumière réfléchi. Des zones de couleurs en chevron ou droites, très rectilignes et de couleurs contrastées.

⁵ www.subtil-diamant.com

- Les rubis d'origine volcanique, provenant donc de gisements tel que : Cambodge, Inde, Kenya, Madagascar. Ces rubis volcanique se récoltent, le plus souvent, dans des placés alluvionnaires. Là encore, il ya de nombreuses inclusions caractéristiques, parmi lesquelles nous comptons : de grandes aiguilles de Boéhmite en se croisant à 90°, des plans de macles, des inclusions de micas, des cristaux négatifs à aspect terreux, sans brillance, des cavités liquides avec bulles de gaz, et parfois des ailes d'insecte autour du cristal.

Ainsi, toutes ces inclusions sont à la fois des géo-indicateurs pour les gemmologues, car elles permettent à ces chercheurs de connaître avec précision leur lieu de formation, mais elles s'avèrent être aussi des renseignements très précieux pour d'autres spécialistes tels que les géologues qui sont renseignés, quant à eux, sur l'histoire des sols autour des gisements.

Origines de la couleur :

Lorsqu'une personne, quel qu'elle soit, regarde une pierre gemme ou non, elle ne peut s'empêcher de demander : « Pourquoi cette pierre est-elle de cette couleur ? »

Depuis très longtemps, des études sont menées afin de connaître et de répertorier toutes les causes de la couleur dans les pierres. Ainsi les chercheurs ont pu déterminer six causes différentes⁶ :

- Les métaux de transition constituant le minéral (idiochromatisme)
- Les métaux de transition en impuretés (allochromatisme)
- Les transferts de charge inter-atomiques
- Les électrons mobiles (conducteurs et semi-conducteurs)
- Les centres de couleur (défauts ponctuels)
- La texture du matériau

Pour les besoins du sujet, nous aborderont uniquement l'allochromatisme, car c'est la cause de la coloration rouge des rubis.

En effet, comme nous l'avons déjà dit, lorsque le fluide salé riche en gaz carbonique percole le marbre, il emporte les atome d'aluminium (en grande quantité), mais aussi certains éléments traces tel l'ion chrome 3 (Cr^{3+}), voir du vanadium ou du fer. Mais attardons nous sur le chrome.

⁶ D.U de Gemmologie Université Claude Bernard Lyon : cours dispensés par Madame Micheline Boudeulle

Ainsi le chrome est absorbé, et lorsque le fluide cristallisa, les ions Cr^{3+} se substituèrent à certains atomes Al des molécules initiales. Ce phénomène est possible pour deux raisons⁷ :

- D'une part s'agissant d'ions Al^{3+} , Cr^{3+} a donc le même état de valence,
Et
- Il s'avère aussi que Cr^{3+} a un rayon ionique de 1,2 Å alors que Al^{3+} en a un de 1,1 Å ; cependant, cette différence est trop faible pour empêcher la substitution, car il a une tolérance de $\pm 15\%$ dans la taille des diamètres ionique pour que cela reste possible.

Lorsque l'on étudie la coloration des rubis par le Cr^{3+} , on s'aperçoit qu'il y a des échanges énergétiques entre plusieurs couches électroniques ; c'est-à-dire qu'il y a des électrons qui, littéralement, sautent d'un niveau énergétique à un autre ; et cela sans interruption. Ce sont ces « bonds » énergétique qui provoquent une absorbance de la lumière blanche reçue. De plus, à chaque « bond » correspond ça bande d'absorption, ainsi on peut identifier, dans le cas du Cr^{3+} dans les rubis, des bandes d'absorption à⁸ : (*voir le spectre complet dans la rubrique correspondante*)

- 2,2 eV, correspondant à 560 nm : jaune-vert.
- 3 eV, correspondant à 415 nm : violet

Celles-ci arrivant même à se chevaucher (ne laissant qu'un peu de bleu passer, vers 2,5 eV) étaieraient le troisième point.

- On s'est aperçu que l'absorption de la lumière blanche dans le rubis, était nulle au dessous de 2 eV (> 620 nm), ce qui explique par conséquent la couleur rouge vif de ces derniers.
- De plus, lors du retour à leur état fondamental, les électrons émettent de la lumière correspondant à une énergie de 1,79 eV, soit 690 nm. C'est ce dernier phénomène que l'on appelle la fluorescence du rubis, et qui participe pour beaucoup à l'intensité du rouge dans ces pierres.

Considérant ces preuves de la coloration rouge des rubis, il est donc un peu plus simple de se représenter les passages énergétiques conduisant à des absorptions, ou des émissions lumineuses, qui finissent par donner sa couleur à un minéral.

⁷ www.espci.fr/enseignement/download.php?e=cmi&id=78

⁸ www.espci.fr/enseignement/download.php?e=cmi&id=78

Partie 2 :

Présentation et analyse du traitement dit « au verre enrichi en plomb »

Avant toute chose, il faut savoir que certains problèmes terminologiques peuvent apparaître lorsqu'il s'agit d'aborder le traitement dit « du verre au plomb » ou « lead glass » en anglais. Ces problèmes sont principalement dues au fait que le traitement, lui-même n'est pas très bien connu, mais aussi du fait qu'il existe de nombreuses formules de verre différentes : les oxydes de plomb purs, les oxydes de plomb mixés avec du silicium ou d'autres composés chimiques tel que le borax qui est un minéral de bore, appelé aussi tétraborate de sodium⁹. Nous devons souligner que les températures de chauffe, certains paramètres, mais aussi les résultats de traitement peuvent être très différents. Nous pouvons penser que dans un futur plus ou moins proche, d'autres études plus approfondies pourront être faites sur ces problèmes en particulier.

Maintenant, voici un descriptif précis, et étape par étape, du traitement des rubis dans une entreprise thaïlandaise de Chanburi¹⁰ :

Les rubis destinés à être traités sont sélectionnés suivant leur potentiel de coloration, mais aussi par leur densité de fissures. En effet, il apparaît évident, que plus cette dernière densité est importante, plus le traitement sera efficace. Actuellement, ce sont les rubis d'Andilamena (Madagascar) qui semble être les meilleurs candidats au traitement ; bien qu'il soit prouvé que n'importe quel autre rubis puisse l'être aussi.

Le procédé de traitement au verre enrichi en plomb comporte de nombreuses étapes allant du chauffage (procédé assez commun), à l'utilisation de différents mélanges chimiques enrichis en plomb pour remplir toutes les fissures et cavités des pierres choisies. Ce traitement ne subit apparemment aucune contraintes lorsqu'il s'agit du poids de la pierre, car il est assez commun de voir des pierres brutes traitées, pesant moins d'un carat.

*Toutes les photos sont extraites de :
Asian Institute of Gemological
Sciences Gem Testing Laboratory
“Lead Glass Filled/Repaired Rubies”
by Vincent Pardieu*



Fig. 2.1 : Rubis après nettoyage

⁹ fr.wikipedia.org/wiki/Borax

¹⁰ Asian Institute of Gemological Sciences Gem Testing Laboratory

“Lead Glass Filled/Repaired Rubies” by Vincent Pardieu

(Version 04, Updated February, 16th 2005; Original version published on January, 17th 2005)

Première étape : Les pierres sont nettoyées, à l'aide de différents solvants, ce qui a pour but d'éliminer toutes traces de la matrice initiale, ainsi que toutes les impuretés présentes en surface.

Deuxième étape : Les pierres sont chauffées. Ce procédé de chauffage est indispensable, car il permet de nettoyer l'intérieur des fissures de toute impureté qui gênerait la mise en place du verre enrichi en plomb ; mais il permet aussi dans certains cas d'améliorer la couleur des pierres.

Les pierres sont chauffées entre 900°C et 1400°C, cela dépend du type exact de ces dernières (i.e. : leur provenance). Une chauffe à 900°C n'est pas suffisante pour éliminer tous les types d'impuretés ; par exemple, les aiguilles de rutile (TiO₂), ce qui confère à certaines de ces pierres un aspect non-chauffé, bien qu'en réalité, elles l'ont été.

Troisième étape : Les pierres sont ensuite mélangées avec différents oxydes en poudre, et chauffées une deuxième fois. Ces oxydes en poudre sont principalement un mélange de silicium et de plomb, mais d'autres éléments comme le sodium, le potassium, le calcium, ou encore certains oxydes métalliques tels que le vanadium ou le bismuth peuvent aussi rentrer dans la composition du verre.

En ce moment, il n'y a que deux compositions différentes de verre qui sont utilisées pour le traitement du rubis, mais des recherches sont actuellement en cours pour établir de nouvelles compositions.

D'une part, il y a la formule dite « basique », qui s'avère être un verre transparent enrichi en plomb uniquement. Cette formule est utilisée pour le traitement de grosses pierres de bonnes qualités. Cette poudre orange donnera, après chauffage, un verre



Fig. 2.2 : Rubis après



Fig. 2.2 : Différents types de poudres utilisés



Fig. 2.3 : Creuset usagés avec résidus jaune-orangés et poudre utilisée

jaune-orangé, comme vous pouvez le constater dans cette photo d'un creuset usagé.

Dans ce cas précis, la température de chauffe n'a pas excédées les 900°C, mais cette dernière peut être bien plus élevée dans le cas où la composition du verre change.

D'autre part, il y a la formule dite « populaire », qui est composé d'autres oxydes métalliques, ce qui a pour but d'obtenir un verre qui améliorera la couleur et l'aspect des pierres traitées. Après mélange des différentes poudres d'oxydes et après un chauffage aux alentours des 1000°C, on obtient un verre de couleur rose tirant vers le fuchsia.

Ensuite, les oxydes sont ajoutés aux pierres, qui ont été antérieurement huilées, ce qui permet à la poudre de les couvrir entièrement. Par conséquent, les pierres sont placées dans des creusets, puis amenées dans le four. Avec la chaleur, les poudres se liquéfient et se transforment en verre.

Note : Un verre ayant une composition parfaitement équilibrée, est la clef pour obtenir un vers transparent, avec la fluidité suffisante pour remplir entièrement toutes les fissures. La stabilité du verre est aussi un facteur important, car celle-ci détermine la durabilité temporelle du verre, et donc par extension, la qualité commerciale de la pierre traitée. Des verres avec une meilleure fluidité sont actuellement à l'étude, ce qui donnera de meilleurs résultats de traitement.

Les pierres vitrifiées sont, par la suite, chauffées sous atmosphère réduite, dans des fours électriques. Des précautions doivent être prises, durant cette étape, dû à l'utilisation de composés plombés portés à hautes températures : masques à gaz et gant sont de mises, ainsi qu'un matériel et des produits spéciaux pour nettoyer les vêtements et la zone de traitement. Ces procédés de chauffe, mettant en scène de telles espèces chimiques,



Fig. 2.4 : Creuset usagés avec résidus rose-fuchsia et poudres utilisées



Fig. 2.5 : Fours utilisés lors du traitement



Fig. 2.6 : Rubis vitrifiés et

nécessitent des connaissances accrues, tant au niveau technique pour les manipulations, qu'au niveau des normes sécuritaires, car il faut savoir que les vapeurs de plomb sont extrêmement toxiques, voir même potentiellement mortelles.

Après cette étape, les pierres sont vitrifiées et chauffées à nouveau, toujours avec le même mélange, ce qui a pour but d'améliorer encore plus le résultat. Certaines pierres peuvent être chauffées de nombreuses fois avec de multiples oxydes, jusqu'à obtenir le résultat escompté.

Finalement, les pierres sont taillées et polies. Il arrive, parfois, que l'on traite les surfaces des pierres taillées avec certains produits chimiques qui ont pour principal but d'améliorer l'aspect lustré de celles-ci.



Fig. 2.7 : Rubis traités et taillés

Partie 3 :

Présentation du matériel et méthode

Mallette laboratoire portable :

Sur le terrain, les gemmologues ont besoin d'un minimum de matériel pour étudier les pierres rencontrées. Bien de certains d'entre eux, de part leur expérience, arrive à faire un premier tri sans matériel, nombreux sont ceux qui ont recourt à une mallette laboratoire portable comprenant, en général, un Réfractomètre, un Polariscope, un Conoscope, un Spectroscope, divers sources de lumières tel un tube à UV, mais aussi parfois un Microscope.

Fig. 3.1 : Photographie d'une Mallette laboratoire portable de Gemmologue¹¹ :



Décrivons, plus en détail, les trois principaux composants de cette mallette, et voyons comment les utiliser :

- **Le réfractomètre** : cet appareil peut être considéré comme l'un des plus efficaces, en gemmologie.

Un réfractomètre sert à déterminer le ou les indices de réfractions d'une gemme. Pourquoi dit-on que cet appareil est l'un des plus importants, car les indices sont propres à leur famille de gemme ; ainsi les saphirs et les rubis n'auront pas les mêmes indices.

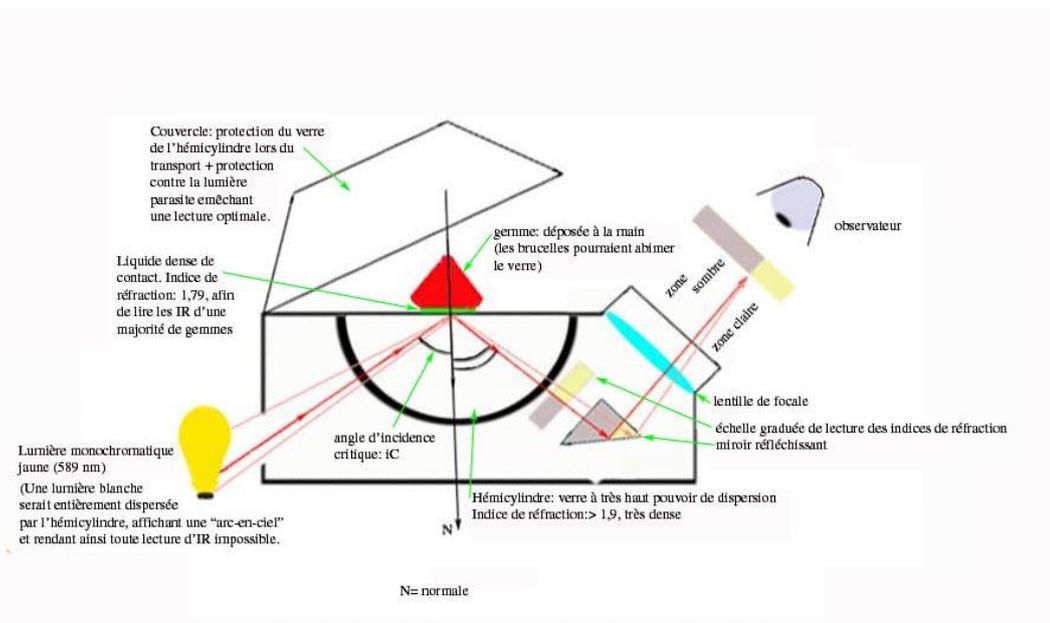
¹¹ www.gemoptic.free.fr

Nous utilisons un liquide pour optimiser le contact entre la table de travail du réfractomètre et la gemme étudié. Ce liquide s'appelle du diiodométhane saturé en soufre ; il est très toxique. Une lumière monochromatique, de type celle correspondant à la raie D du sodium (partie jaune-orangée de la lumière blanche) est le meilleur éclairage pour réaliser cette expérience, car il donnera des résultats plus précis. Cependant, l'indice de réfraction n'est pas l'unique information donnée par le réfractomètre ; il y a aussi la biréfringence, le caractère optique et son signe.

Fig. 3.2 : Photographie d'un réfractomètre¹² :



Fig. 3.3 : Schéma explicatif du fonctionnement d'un réfractomètre¹³ :



¹² www.geminterest.com

¹³ D.U de Gemmologie Université Claude Bernard Lyon : cours dispensés par Monsieur Gérard Panczer

Grâce à cette appareil, j'ai pu déterminer que mon échantillon avait les indices suivant : 1,757 – 1,764 ; ce qui nous donne une biréfringence de – 0,007.

- **Le polariscope** : cet appareil, d'utilisation très simple, nous sert à savoir si une pierre est monoréfringente ; c'est-à-dire, si elle isotrope (système cubique, ou amorphe : verre, ambre... ; ou si la pierre est biréfringente ; c'est-à-dire, si elle est anisotrope (système autre que cubique).

Un polariscope se compose de trois parties : une source de lumière, un filtre polarisant situé au-dessus de cette lumière, et un second filtre polarisant à travers lequel la pierre est examinée ; ce dernier filtre est appelé « analysateur ».

L'échantillon est posé sur le filtre du bas ; ensuite, le filtre du haut est mis en position croisée, donc aucune lumière ne peut passer. A ce moment là, nous devons tourner la pierre de 360°, lentement, pour voir les effets de lumière qu'elle pourra produire. Si la pierre s'éteint et s'allume 4 fois, alors l'échantillon est biréfringent, soit anisotrope ; cependant, si la pierre reste complètement éteinte, lors de la rotation, alors l'échantillon est monoréfringent, donc isotrope. Par contre, si la pierre reste allumée, alors l'échantillon est dit microcristallin ; c'est-à-dire, que la pierre est composé d'une multitude de microcristaux orientés de façon aléatoire, et c'est pour cela que la lumière peut passer. Un exemple de pierre microcristalline connue, est l'agate.

Ainsi, les résultats obtenus nous permettent d'éliminer certaine catégories de minéraux, et donc de mieux orienter et de mieux adapter nos analyses à l'échantillon. En effet, pour une pierre isotrope blanche, il sera judicieux d'utiliser un testeur diamant, par exemple.

Fig. 3.4 : Photographie d'un polariscope¹⁴ :



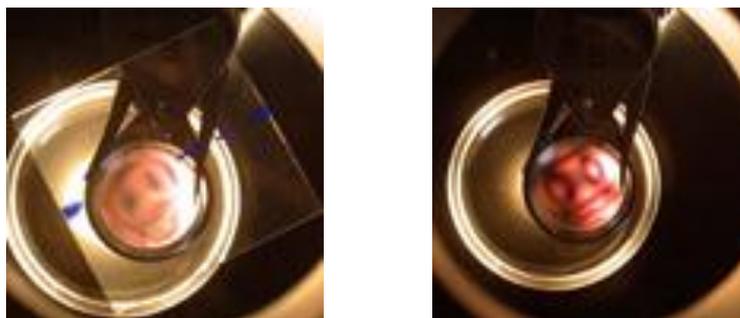
¹⁴ www.gemoptic.free.fr

- **Le conoscope** : ou lentille de Bertrand, est donc une lentille que l'on place entre les deux filtres du polariscope, ce qui nous sert à observer les figures d'interférences, et ainsi déterminer si une pierre est uniaxe ou biaxe. Il est même possible de connaître le signe de l'axe optique : positif ou négatif.

Fig. 3.5 : Photographie d'un conoscope monté sur un polariscope¹⁵ :



Fig. 3.6 : Photographies des interférences lumineuses d'une pierre uniaxe négative¹⁶ :



¹⁵ www.free-form.ch

¹⁶ www.geminterest.com

Balance hydrostatique :

Une balance hydrostatique est un appareil nous permettant de calculer le poids spécifique d'une gemme, en se basant donc sur le principe d'Archimède¹⁷ :

Tout corps plongé dans un liquide (ou un gaz) reçoit une poussée, qui s'exerce de bas en haut, et qui est égale au poids du volume de liquide déplacé.

Fig. 3.7 : Photographie d'une balance hydrostatique¹⁸ :



Spectromètres :

Pour notre étude, nous avons eu recours à de nombreux instrument de mesure, et notamment, à un total de six spectromètres différents, dont nous allons détailler les fonctions.

- **Le spectroscope¹⁹** : cet appareil est utilisé pour étudier l'absorption des couleurs dans les gemmes. En effet, lorsque l'on disperse de la lumière blanche, on observe l'apparition de toutes les couleurs de l'arc-en-ciel, ce qui veut dire qu'elles sont toutes des composantes de cette même lumière blanche. Cependant, lorsque la lumière blanche traverse, par exemple, une gemme, elle en ressort altérée. Ceci s'explique par le fait qu'une partie de cette lumière initiale a été capturée par la matière qu'elle a traversé. C'est ce dernier phénomène qui explique la chose la plus commune qui soit ; à savoir que l'on ne voit pas tous les objets incolores, mais certain rouge, d'autre bleu ou vert ... etc.

¹⁷ www.walter-fendt.de

¹⁸ media.achat-ville.com

¹⁹ minerauxetgemmes.over-blog.com

Exemple : Si un objet, quel qu'il soit, est de couleur verte, alors cela veut dire qu'il absorbe toutes les couleurs composant la lumière blanche, sauf le vert.

Donc, nous pouvons dire que chaque chose, et dans notre cas chaque gemme, à sa propre identité spectroscopique, qui ressemble d'ailleurs fortement à un code barre. En effet, dans une gemme, l'absorption lumineuse se manifeste, au niveau spectral, de deux manières :

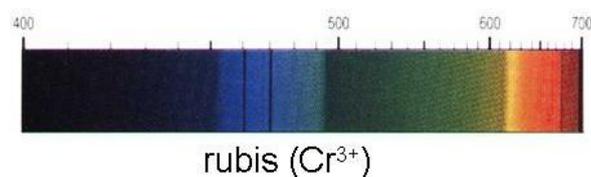
- Soit par l'apparition d'une raie (semblable à un trait) noire de valeur égale à la longueur d'onde absorbée.
- Soit par l'apparition d'une bande d'absorption, se qui veut dire que l'absorption, totale ou non, se fait sur un intervalle de longueurs d'ondes.

Cependant, il arrive que certaine gemme, tel le rubis, présente dans leur spectre une ou plusieurs raie d'émission qui sont le résultat de phénomènes chimique et optique, dus notamment au Cr^{3+} dans le cas des rubis.

Fig. 3.8 : Photographie d'un spectroscopie²⁰ :



Fig. 3.9 : Spectre du rubis avec ces raies caractéristiques²¹ :



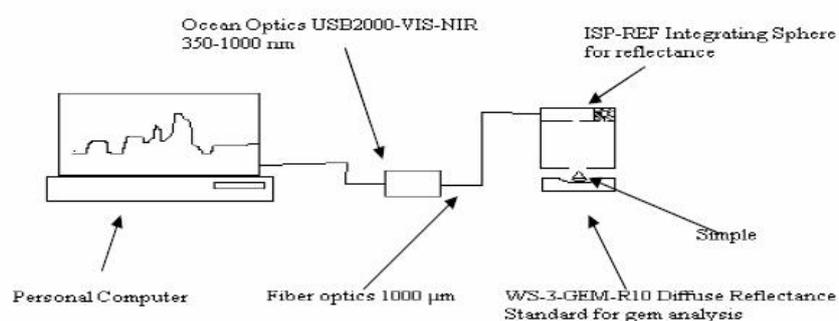
○

²⁰ www.free-form.ch

²¹ D.U de Gemmologie Université Claude Bernard Lyon : cours dispensés par Monsieur Gérard Panczer

- **Le spectromètre d'absorption** : cet appareil arrive en complément du spectroscopie. En effet, infiniment plus précis, il nous permet d'obtenir un graphique d'absorption, dans lequel il est possible d'identifier la ou les espèces chimiques à la base de l'absorption lumineuse. De plus, il permet aussi de constater les phénomènes d'émission, comme c'est le cas dans les rubis. Pour finir, ce matériel à une approche tout aussi qualitative que quantitative, car plus l'absorption est importante sur la courbe, plus nous pouvons en déduire que l'élément qui la cause est présent en grande quantité.

Fig. 3.10 : Photographie du matériel utilisé + schéma explicatif²² :



²² Mémoire d'Ali Abdulah D.U Gemmologie 2006 de l'Université Claude Bernard Lyon

Le spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier²³ (IRTF) : cet appareil repose sur l'analyse de l'absorption d'un rayonnement infrarouge par l'échantillon étudié. Il permet de détecter les vibrations caractéristiques de certaines liaisons chimiques présentes dans l'échantillon analysé.

Malheureusement, ce procédé s'est avéré inutile pour notre étude, car la grosseur de notre échantillon (5,21 carats) additionnée au traitement au verre au plomb, ainsi que son importante teneur initiale en Cr^{3+} , ont fait saturer toutes nos tentatives d'analyses IRTF.

- **Le spectromètre Micro-Raman 780 nm** : cet appareil sert, dans le cadre de notre étude, à identifier des espèces chimiques présentes dans les gemmes.

L'effet Raman a été découvert en 1928 par Chandrasekhara Venkata Raman.

Cette technique étudie les transitions vibrationnelles des atomes d'un matériau (le déplacement est mesuré en nombre d'ondes = 0 à 4000 cm^{-1} par rapport à l'excitatrice) à partir du processus de diffusion inélastique de la lumière²⁴.

Ce procédé est utile pour des analyses de surface (quelques microns de profondeur, tout au plus), il sert notamment à l'analyse de certaines inclusions, pour déterminer la gîtologie de la gemme étudiée.

Comme chaque espèce de gemme a son spectre Raman propre, il est alors extrêmement simple de déterminer la nature d'un échantillon, en analysant ses raies Raman. Prenons par exemple un diamant, si l'on fait son analyse Raman, il en découlera un graphique avec une seule raie à 1332 cm^{-1} . Ainsi, il est impossible de se tromper sur la nature des pierres, après une analyse Raman.

Dans notre cas, l'utilisation du Micro-Raman 780 nm (780 nm étant la longueur d'onde du laser servant de source lumineuse monochromatique au Raman ; excitant donc dans l'infrarouge), s'est avéré utile, dans le sens où elle nous a permis d'identifier formellement notre échantillon comme étant un corindon, de couleur rouge, donc un rubis.

- **Le spectromètre Aramis Raman 325 nm** : cet appareil est très similaire au spectromètre Micro-Raman 780 nm, décrit plus haut, mise à part qu'au lieu d'avoir comme source de lumière monochromatique un laser à 780 nm, il en a une à 325 nm, donc excitant dans l'UV.

Sachant que le Cr^{3+} émet dans l'infrarouge (aux environ de 700 nm ; voir résultats absorption), il nous a paru judicieux de faire une spectrométrie Raman excitant dans l'UV, pour enlever au maximum cette saturation que nous rencontrions avec le Micro-Raman 780 nm.

²³ www.biophyresearch.com

²⁴ pcml.univ-lyon1.fr/texte-theses_pdf/these_de_Bonfils.pdf

- **Le spectromètre EDXRF (Energy Dispersive X-Ray Fluorescence)²⁵** : cet appareil est appelé, en français : Spectromètre à fluorescence X à dispersion d'énergie.

L'appareil utilisé dans cette étude appartient au Laboratoire Français de Gemmologie (LFG) à Paris, et l'étude nous a été faite par Monsieur Alexandre Droux, qui par ailleurs est aussi un étudiant du D.U de Gemmologie à L'Université Claude Bernard de Lyon.

Le système EDXRF est utilisé pour la détermination qualitative de la composition chimique d'une pierre précieuse. Un faisceau de rayons X illumine l'échantillon, cette énergie fait émettre des Rayons X à la matière qui sont caractéristiques des éléments chimiques majeurs et mineurs dans la pierre. L'EDXRF est utile dans la détection des éléments métalliques de transition, qui sont les agents colorants dans les matériaux de nombreuses pierres, ainsi que d'autres éléments qui sont la preuve de certains procédés de traitement.

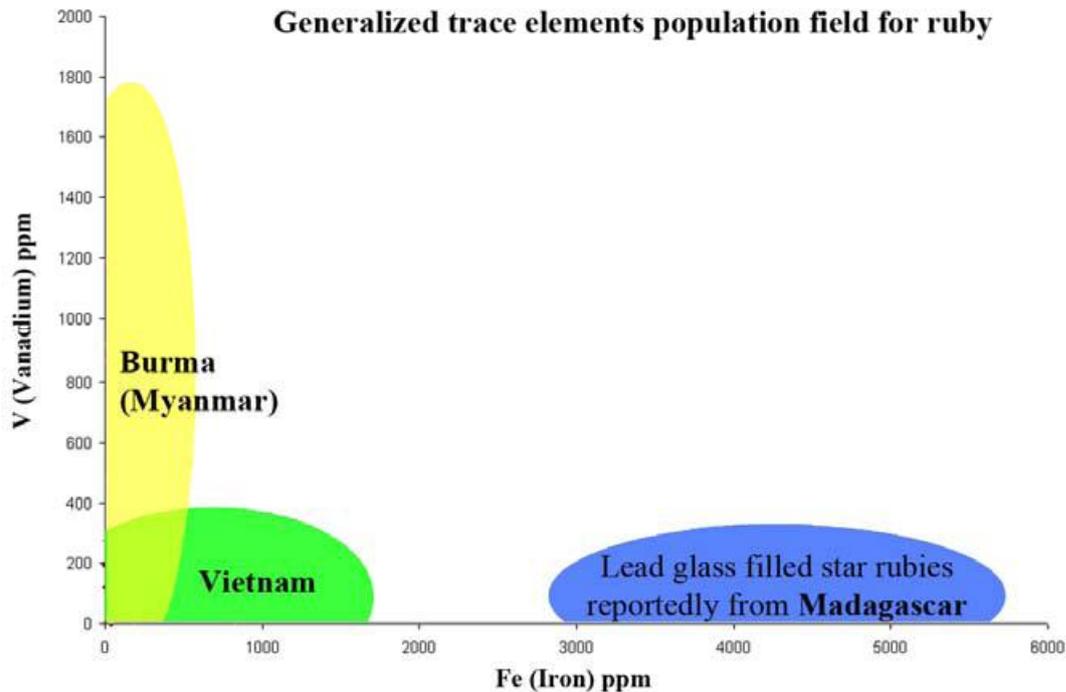
Fig. 3.11 : Photographie du spectromètre EDXRF appartenant au LFG²⁶ :



²⁵ www.gemselect.com

²⁶ Mémoire de Pierre Baiochi D.U Gemmologie 2006 de l'Université Claude Bernard Lyon

Fig. 3.12 : Gîtologie des rubis en fonction de leur concentration en Vanadium et en Fer²⁷ :



Cependant, nous constatons que notre échantillon ne comporte aucune trace de vanadium (V), ce qui, grâce à ce dernier graphique, nous permet de dire qu'il y a très peu de chance pour que notre rubis provienne d'Asie du Sud-est. Si à cette dernière constatation, nous ajoutons qu'il a été prouvé que les rubis comportant les plus fortes concentrations en Fe^{3+} provenaient de gisement basaltique²⁸ ; c'est-à-dire de gisements magmatiques, à savoir majoritairement africains.

Considérant l'état actuel du marché du rubis, il est fort probable que celui-ci provienne d'une mine malgache, car Madagascar est le plus gros extracteur de rubis en Afrique, dont la majorité est traitée au verre au plomb en Thaïlande, du fait de leur médiocre qualité.

Observations au microscope binoculaire à sec et en immersion :

Communément, le microscope binoculaire est utilisé en gemmologie pour l'étude visuelle des gemmes. Lorsque nous parlons « d'étude visuelle », nous sous-entendons une étude en grossissement par 10, dans un premier temps, puis par 20 ou 40, s'il y a lieu, dans un second temps.

Un microscope binoculaire est le plus souvent composé d'optiques (10, 20 et 40), d'une source de lumière fixe située sur le socle, d'une source de lumière amovible (sous la forme d'une

²⁷ Lead glass filled star rubies by Vincent Pardieu

²⁸ www.crg-dug.fr/Resumes%20de%20Soutenances.htm

fibre optique) qui nous sert à éclairer l'échantillon sous différents angles suivant les observations que l'on veut faire. De plus, il est possible d'avoir un microscope binoculaire disposant du matériel nécessaire à la manipulation et l'étude d'échantillons en immersion. Dans cette configuration, les optiques peuvent être basculées verticalement de 180°, puis de 90° de l'avant vers l'arrière. Ainsi, ces dernières font face à un dispositif constitué d'un plateau réglable en hauteur et en profondeur, sur lequel est posé un petit bac à immersion, au dessus duquel nous avons pris soin de fixer une pince pour maintenir l'échantillon.

Ces études permettent aux gemmologues de faire les premières constatations de l'état général de la pierre, et de pouvoir déterminer, avec plus de précisions, la présence d'inclusions ; solides, liquides, ou gazeuses ; ainsi que dans certains cas, la présence de traitement.

Dans la plupart des cas, l'étude approfondie des inclusions permet aux gemmologues de faire des hypothèses fondées sur la gîtologie de leur échantillon. Cependant, cela n'est possible que lorsque ces inclusions sont situées en surface de la pierre.

Radiographie :

En gemmologie, l'étude radiographique reste assez peu utilisée sur les pierres, mais bien plus sur les perles.

En effet, la radiographie permet de différencier les perles naturelles des perles traitées, en observant d'une part les lignes de croissance, mais aussi la présence ou non de colorations synthétiques.

Le principe de la radiographie en gemmologie reste assez simple, dans le sens qu'il apparaît être le même que celui utilisé en radiographie médicale. En effet, il s'agit d'une impression photographique par les rayons X sur un film argentique (plus précisément une cassette contenant un film sensible à la lumière visible et recouverte généralement de un ou deux écrans renforçateurs qui s'illuminent lorsqu'ils sont exposés aux rayons X), la quantité de rayons X reçue dans les différentes zones du film dépendant de l'absorption des rayons X par les différentes couches traversées soit leur densité²⁹.

Ainsi, c'est pour cela que les zones traitées d'une pierre gemme ou d'une perle apparaîtront sur le cliché soit plus claires (si le traitement est plus dense que la gemme) soit plus foncées (si le traitement est moins dense que la gemme).

²⁹ <http://membres.multimania.fr/jsnwinoc/radiofct.htm>

L'appareil utilisé dans cette étude appartient, tout comme l'EDXRF, au Laboratoire Français de Gemmologie. Cette étude nous a été faite conjointement par Messieurs Alexandre Droux et Pierre Baiochi, un actuel étudiant du D.U de Gemmologie de l'Université Claude Bernard pour le premier et un ancien de ce même diplôme pour le second.

Microscope électronique à balayage :

La microscopie électronique à balayage (ou MEB) est une technique de microscopie basée sur le principe des interactions électrons-matière. Un faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Différents détecteurs permettent d'analyser ces particules et de reconstruire une image de la surface³⁰.

Fig. 3.13 : Photographie d'un MEB³¹ :



Un microscope électronique à balayage est essentiellement composé d'un canon à électrons et d'une colonne électronique dont la fonction est de produire une sonde électronique fine sur l'échantillon, d'une platine porte-objet permettant de déplacer l'échantillon dans les 3 directions et de détecteurs permettant de détecter et d'analyser les rayonnements émis par l'échantillon. En outre l'appareil doit nécessairement être équipé d'un système de pompes à vide³².

³⁰ www.techno-science.net

³¹ www.techno-science.net

³² www.techno-science.net

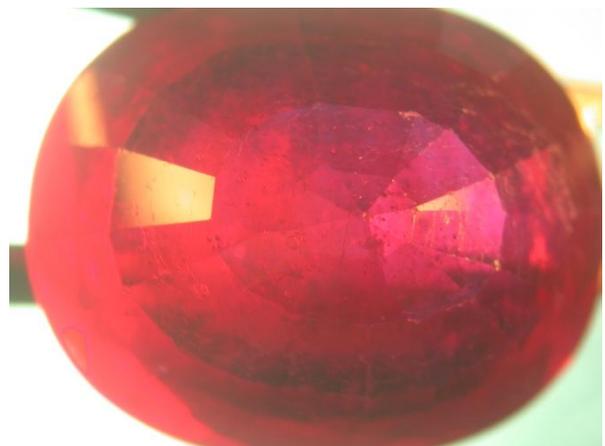
Partie 4 :

Présentation de l'échantillon, analyse et interprétation des résultats

Présentation de l'échantillon :

L'échantillon étudié est un rubis taille ovale d'origine inconnue, pesant 5,21 carats, de couleur rouge intense avec quelques nuances de rose-fuchsia, qui nous a été prêté par un négociant parisien. De plus, cette gemme est déclarée « rubis traité au verre au plomb », ce qui, au regard de la législation en vigueur, est une appellation erronée car on devrait dire « rubis composite ». Compte-tenu de son poids, l'échantillon s'avérait particulièrement intéressant pour le sujet d'étude, car il est vrai que plus la pierre est grosse, plus le traitement est potentiellement important.

Photographie 4.1 : vue dessus, x10 + zoom ¼ : Photographie 4.2 : vue dessous, x10 + zoom ½ :



Sur les clichés ci-dessus, il est assez aisé de remarquer la présence de nombreuses inclusions dans la pierre, que nous prendrons soin d'étudier un peu plus tard dans l'analyse.

Cependant, veuillez noter l'intensité de la couleur de ce rubis, qui, au dire de certains experts, apparaît très proche de la couleur des rubis Mogok (rubis de Birmanie). Comme nous l'avons déjà énoncé, l'origine de cette pierre est inconnue, alors il ne serait pas très scientifique, ni même professionnel, d'énoncer l'hypothèse que ce dernier, au vu de ces caractéristiques chromatiques, viendrait de Birmanie ou de Thaïlande.

Analyse et interprétation des résultats :

Le réfractomètre : Grâce à cet appareil, j'ai pu déterminer que mon échantillon avait les indices suivants : $1,757 - 1,764$; ce qui nous donne une biréfringence de $- 0,007$.

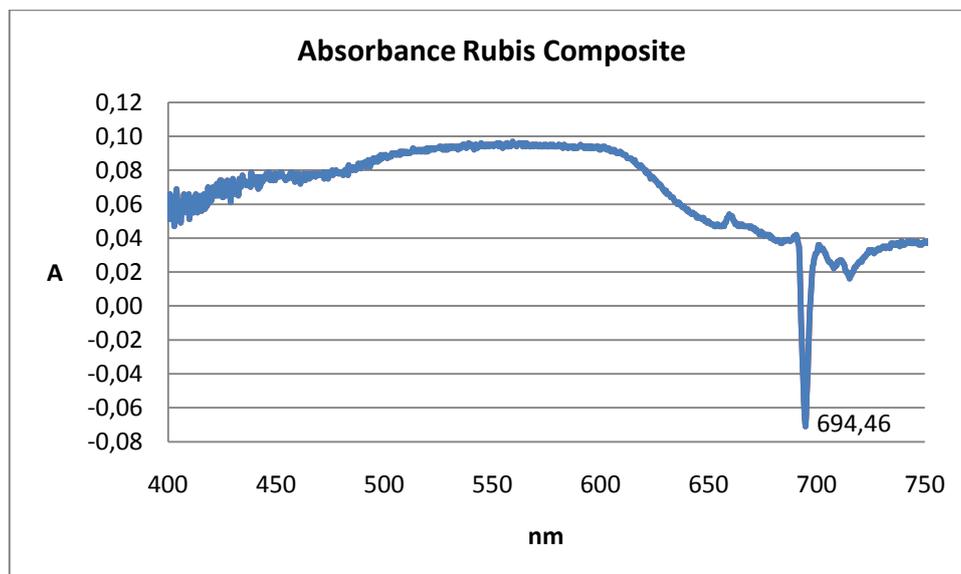
Le polariscope : Dans notre cas, la pierre s'est avérée être biréfringente, elle s'est donc allumée et éteinte 4 fois, s'est donc un cristal anisotrope ; ainsi il n'appartient pas au système cubique.

Le conoscope : Dans le cas de notre étude, il s'est avéré que la pierre était uniaxe négative. Ce qui explique aussi le signe de sa biréfringence ($- 0,007$).

Balance hydrostatique : Dans le cadre de notre étude : tout d'abord, nous pesons notre échantillon dans l'air, et nous trouvons une masse de : $m_{\text{air}} = 1,0428$ g. Ensuite nous répétons l'opération, mais dans l'eau, et nous trouvons une masse de : $m_{\text{eau}} = 0,7831$ g. Puis, nous utilisons la formule de calcul de la densité (précédemment énoncée dans le paragraphe des « Propriétés physiques »), et nous trouvons une densité de : $d = 4,015$; ce qui tombe parfaitement dans l'encadrement correspondant au rubis ; à savoir une densité allant de 3,97 à 4,05.

Le spectromètre d'absorption : En utilisant le spectromètre d'absorption pour notre étude, nous avons pu obtenir un graphique d'absorption de notre échantillon :

Fig. 4.1 : Graphique de l'absorbance de notre échantillon :

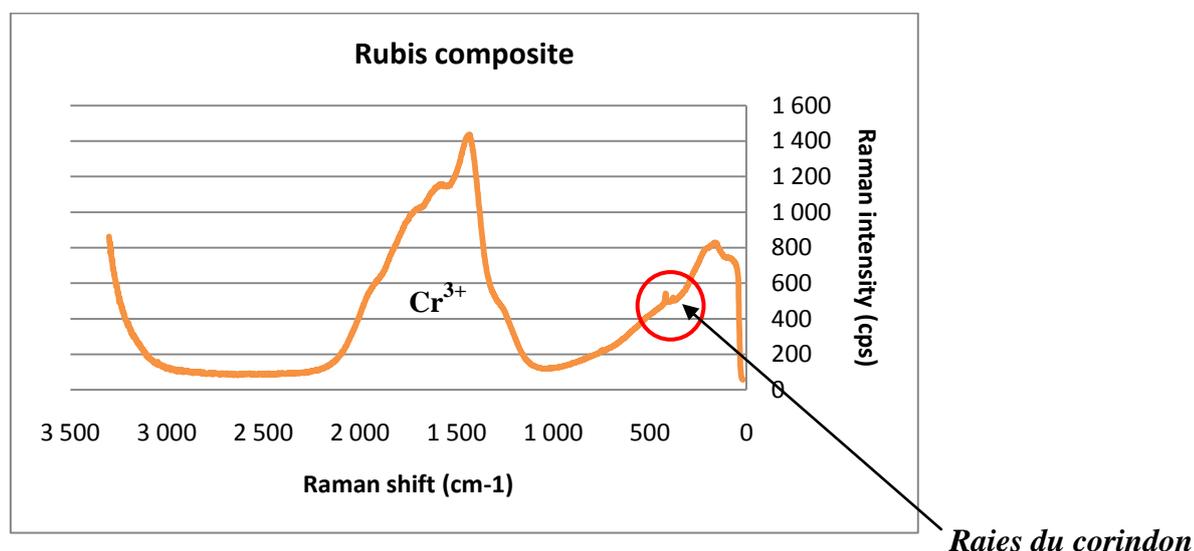


Sur ce graphique, nous constatons une très forte absorbance (presque totale) entre 480 nm et 630 nm, ce qui correspond aux couleurs : bleu, verte et jaune ; nous disons « presque totale », car nous constatons tout de même que notre échantillon laisse légèrement passer la lumière entre 400 nm

et 480 nm, mais sans doute pas assez pour que cela soit remarquable à l'œil nu. Ensuite, le rubis laisse passer de plus en plus la lumière entre 630 nm et 750 nm, ce qui correspond une bande allant de l'orange foncé, au rouge intense. Puis, nous constatons un très grand pic d'émission à 694,46 nm (donc dans le rouge) qui est un pic caractéristique du Cr^{3+} ; principal responsable de la couleur rouge vif des rubis.

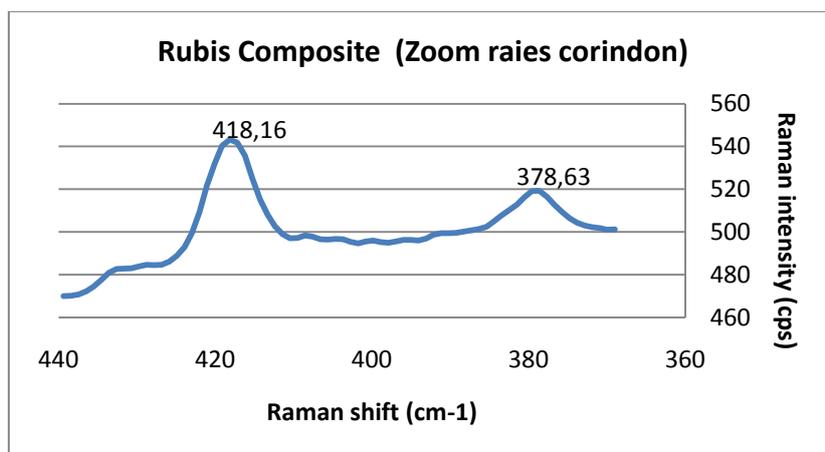
Le spectromètre Micro-Raman 780 nm : Comme vous pouvez le voir dans les graphiques ci-dessous, il apparaît parfaitement deux raies Raman : la première à environ 418 cm^{-1} et la seconde aux alentours de 380 cm^{-1} ; ces valeurs étant caractéristiques du corindon. De plus, nous avons pu constater une saturation des bandes (dans la largeur) due aux Cr^{3+} , ce qui ajoute un argument au fait que l'échantillon soit un corindon de type rubis.

Fig. 4.2 : Spectre Raman 780nm de notre échantillon :



Voyez dans le graphique suivant, un zoom sur ces raies caractéristiques des corindons, présentes dans notre échantillon (voir graphique précédent pour une vue globale du spectre Raman) :

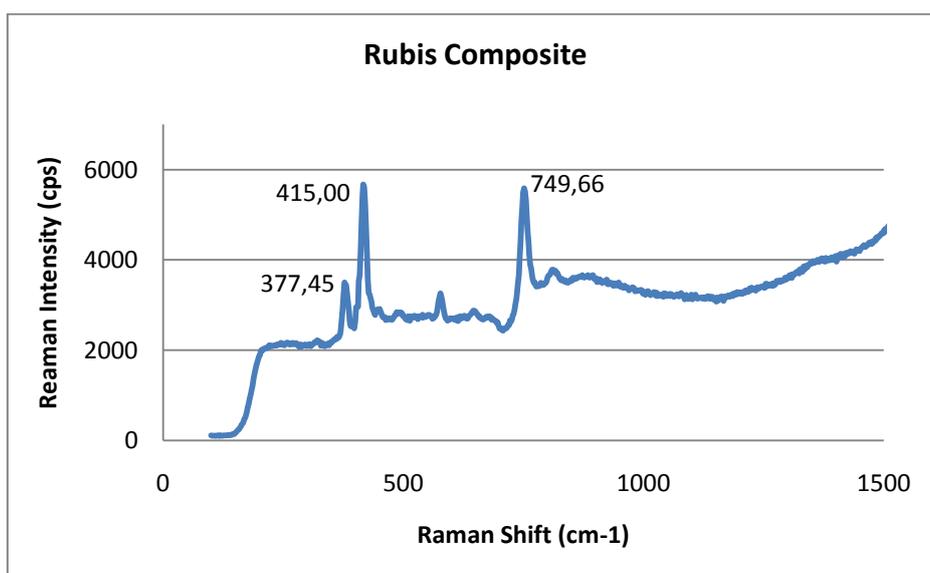
Fig. 4.3 : Zoom sur les raies caractéristiques du corindon dans la Fig. 4.2 :



Ce dernier graphique nous a permis d'être absolument certains de la nature de la gemme étudiée, car comme on peut le constater dans le spectre Raman entier (en orange), la saturation due au Cr^{3+} masque presque entièrement les raies Raman caractéristiques. Pour expliquer cette déduction, il nous suffira de souligner le fait que les raies Raman sont, d'ordinaire, très fines, alors dès que l'on observe des bandes très larges sur un spectre Raman, nous sommes en présence d'une saturation de celui-ci.

Le spectromètre Aramis Raman 325 nm : Comme on peut le constater dans le spectre suivant, l'Aramis Raman 325 nm, nous a permis d'identifier une autre raie caractéristique des corindons : à 749,66 nm. Sachant que la base de données « ruff »³³ nous en donne une aux alentours de 735 nm.

Fig. 4.4 : Spectre Raman 325 nm de notre échantillon :

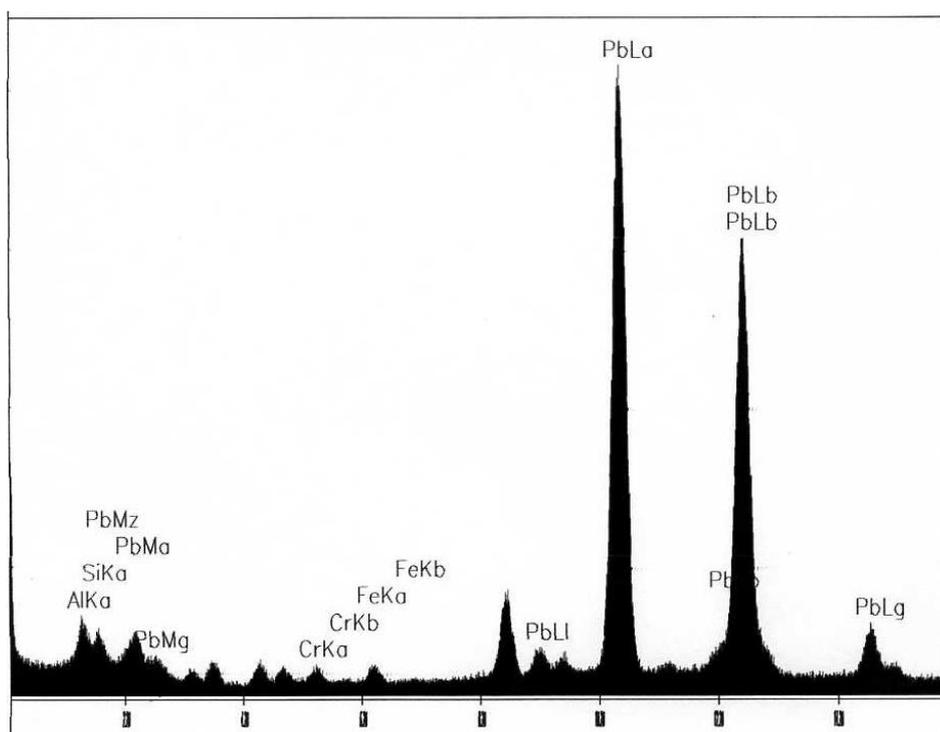


³³ ruff.info/corundum/R060020

Ainsi, après avoir éliminé, au maximum, les saturations dues au Cr^{3+} , nous voici en présence d'un spectre Raman exploitable, puisqu'il apparaît bien plus précis que ceux précédemment obtenus.

Le spectromètre EDXRF (Energy Dispersive X-Ray Fluorescence) : Dans le cadre de notre étude, l'EDXRF a été utilisé pour mettre en évidence la présence d'un traitement au verre au plomb. En effet, grâce à cet appareil, nous avons pu obtenir une mesure quantitative de la teneur en plomb et silicium de notre échantillon ; Pb et Si étant les composants majoritaires du verre au plomb.

Fig. 4.5 : Graphique de l'étude EDXRF de notre échantillon :



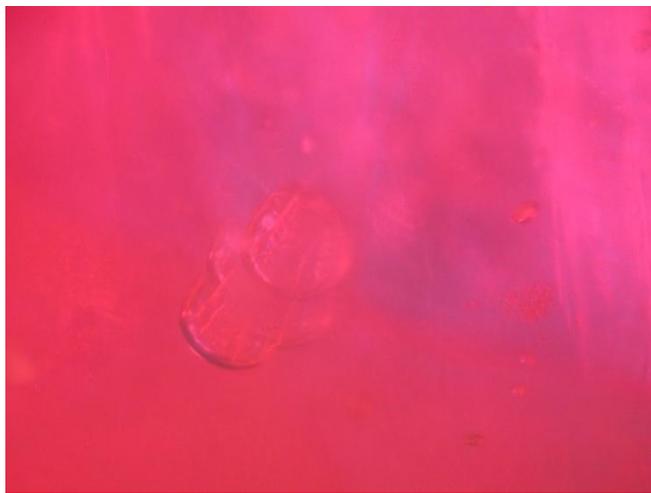
Nous observons ci-dessus, des concentrations extrêmement élevées de plomb et silicium dans notre échantillon, indiquant donc que celui-ci a été lourdement traité au verre au plomb.

De plus, nous constatons une nouvelle chose ; notre rubis a pour constituant de sa couleur, non seulement du Cr^{3+} mais aussi du fer, ou Fe^{3+} dans notre cas. Ce qui peut nous donner des informations sur sa provenance. En effet, il a été prouvé que la teneur, des éléments colorant des rubis, pouvait être caractéristique de leur milieu de formation. D'après le graphique de la page 25 de ce document, nous pourrions supposer que notre rubis proviendrait d'un gisement malgache, du fait de sa forte teneur en Fer et de l'absence de Vanadium. Cette hypothèse pourrait être appuyée par le fait que la grande majorité des rubis de grosses tailles traités au verre enrichi au plomb proviennent de Madagascar.

Observations au microscope binoculaire à sec et en immersion : Dans notre cas, l'observation au microscope binoculaire simple (c'est-à-dire à sec) nous a permis d'identifier la présence de bulles à de nombreux endroits dans l'échantillon. Ensuite, nous avons pu constater que notre rubis comportait de nombreuses fissures plus ou moins profondes.

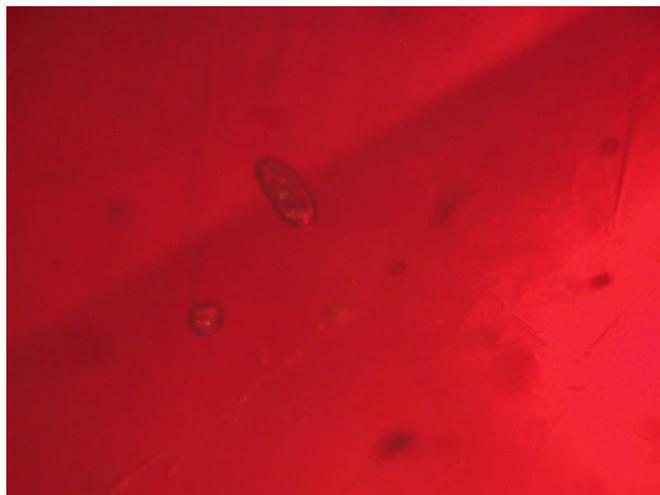
Photographie 4.3 : Bulles aplaties présentes à moyenne profondeur dans notre échantillon

(x20) :



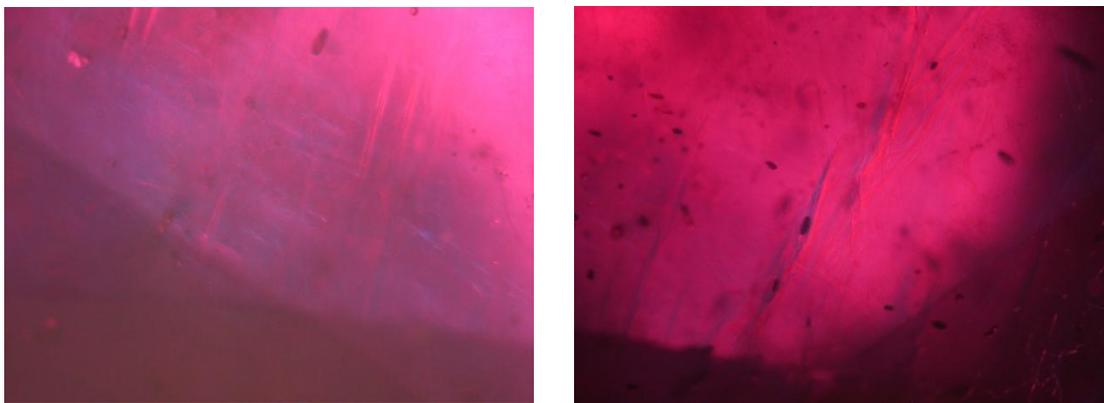
Photographie 4.4 : Bulles rondes présentes à moyenne profondeur dans notre échantillon

(x40) :



L'étude au microscope binoculaire en immersion s'est avérée nécessaire pour notre étude, du fait que les phénomènes optiques, de type « flash bleutés », caractéristiques du traitement au verre au plomb n'était que très difficilement identifiable en binoculaire simple. En effet, de nombreux gemmologues, et notamment Messieurs Shane F. McClure, Christopher P. Smith, Wuyi Wang, et Matthew Hall du Gemological Institute of America (GIA)³⁴, ont put faire la constatation suivante : la majorité des rubis traités au verre au plomb présente, sous un certain angle et éclairé d'une certaine façon, des « flashes bleutés » résultant de l'interaction entre la lumière et des fissures remplies par du verre au plomb.

Photographies 4.5 & 4.6 : « flashes bleuté » observés dans notre échantillon (x10 + zoom) :



Radiographie : Lors de notre étude, cette manipulation fut plus que déterminante, dans le sens qu'elle a permis de prouver sans conteste la présence de traitement au sein de notre rubis. Bien sûr, la radiographie ne nous permet pas d'identifier ce traitement, c'est donc une analyse uniquement quantitative.

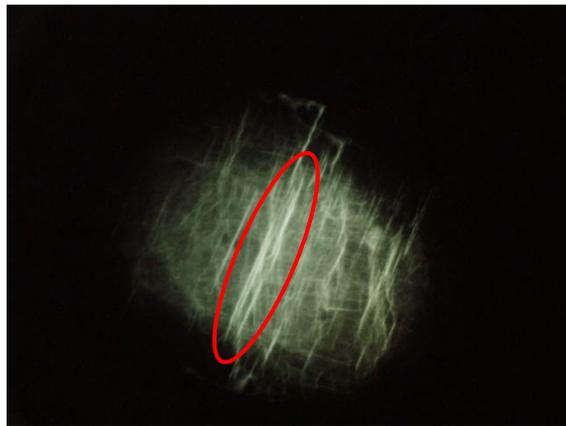
Fig. 4.5 : Cliché radiographique de notre rubis traité :



³⁴ IDENTIFICATION AND DURABILITY OF LEAD GLASS-FILLED RUBIES
By Shane F. McClure, Christopher P. Smith, Wuyi Wang, and Matthew Hall

Comme nous pouvons le voir dans le cliché radiographique de la page précédente, notre rubis comporte de multiples fractures internes. Cependant, de simples fractures ne seraient probablement jamais apparues, tels de longs sillons blancs, si elles n'avaient pas été préalablement remplies d'un matériau suffisamment dense pour qu'il puisse arrêter les rayons X. De plus, les différences de contraste entre les fissures peuvent nous faire supposer que d'une part certaines fissures sont tellement fines que le matériau les comblant n'est pas assez épais pour arrêter totalement les rayons X ; mais d'autre part, cet écart d'intensité peut être synonyme de profondeur ; c'est-à-dire, certaines fractures de surface apparaîtraient plus blanches que celles se situant au cœur de la pierre. Cette dernière constatation est appuyée par le fait que nous avons pu identifier, au microscope en immersion, une large fracture de surface coupant la table du rubis dans sa hauteur, et il est assez aisé de la remarquer dans ce dernier cliché radiographique :

Fig. 4.6 : Cliché radiographique de notre rubis traité :



Par ailleurs, cette dernière constatation exclue totalement l'éventualité d'un traitement post-taille, car dans le cas contraire, les fractures internes seraient invisibles à la radiographie.

Microscope électronique à balayage (MEB) : Lors de notre étude, l'analyse de l'échantillon au microscope électronique à balayage s'est avérée extrêmement utile d'un point de vue quantitatif.

Tout d'abord, pour rendre cette analyse possible, nous avons dû recouvrir notre rubis d'une fine pellicule de carbone pour le rendre conducteur. Cette étape c'est faite à l'aide d'un métalliseur sous vide : Edwards Pirani Penning Model 4. En effet, la pellicule de carbone rendant le rubis conducteur, et les électrons émis par le MEB pourront rendre une image par contraste chimique ou par contraste lumineux.

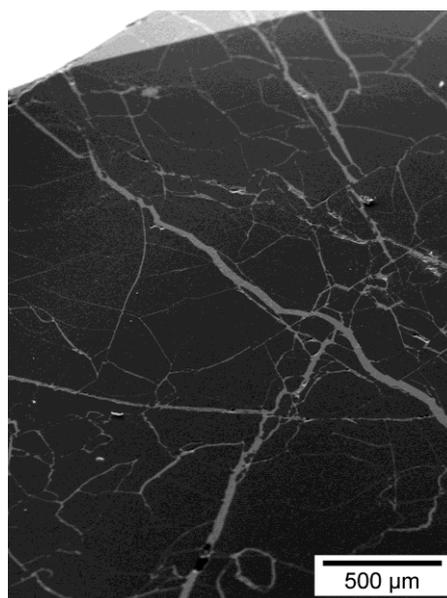
Fig. 4.7 : Métaliseur Pirani Penning³⁵ :



Par la suite, nous avons étudié, avec le MEB, diverses parties de notre échantillon. Au total, nous avons pu prendre une quinzaine de clichés (rétrodiffusé et par électrons secondaires).

Les clichés par électrons secondaires présentent un contraste topographique à la surface de notre pierre. En toute logique, nous aurions dû voir une vaste étendue grise dont les contrastes indiqueraient un changement de facette (i.e. passage de la table à la dentelle) ; mais contre toute attente, dès le premier cliché, de vastes sillons clairs se dessinèrent à la surface, nous indiquant donc toutes les fissures superficielles qui avaient été comblé par le traitement.

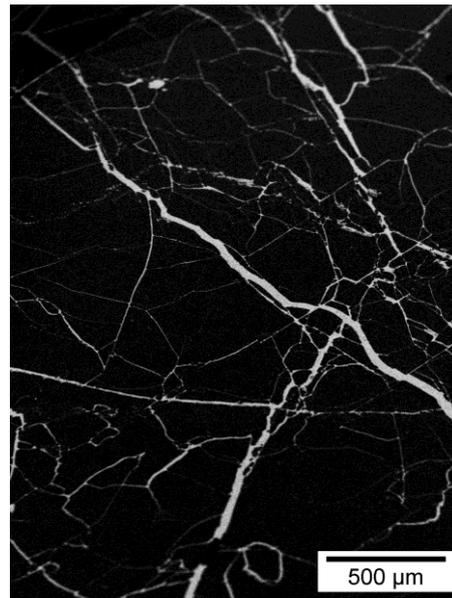
Fig. 4.8 : Premier cliché (zone 1) obtenu avec le MEB par électrons secondaire :



³⁵ <http://www.quorumtech.com>

Par la suite, nous avons fait le même cliché en utilisant la rétrodiffusion, pour nous permettre d'observer le contraste chimique de la même région (zones à éléments légers apparaissent sombres; zones à éléments lourds apparaissent claires), et ainsi de nous assurer que les contrastes lumineux obtenus en électrons secondaire n'étaient pas dus à un dysfonctionnement de la machine ou une mauvaise interprétation de notre part.

Fig. 4.9 : Premier cliché (zone 1) obtenu avec le MEB par rétrodiffusion :



Dans ce dernier cliché, nous sommes forcés de constater que les fissures préalablement aperçues ont une composition chimique totalement différente de celle du rubis. Cette dernière constatation vient compléter et terminer notre liste d'arguments indiquant la présence de traitement dans notre échantillon ; sans toutefois dire lequel.

Cependant, le MEB n'est pas le dernier mot quant à l'étude de notre échantillon. En effet, il possède en son sein, un outil d'analyse dite « ponctuelle » nous permettant d'obtenir des résultats tant quantitatifs que qualitatifs sur la composition chimique d'une zone donnée de l'échantillon.

Voici les différents clichés, d'une même zone de notre rubis, obtenus en fonction de l'élément présent : *(notez que les zones noires sont dépourvues de l'élément chimique étudié)*

Fig. 4.10 : Cliché n°1 relatif à l'Aluminium :

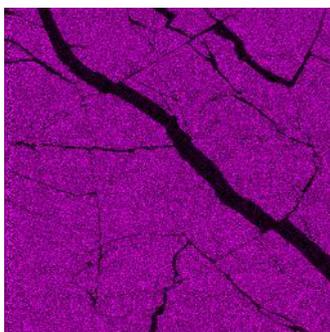
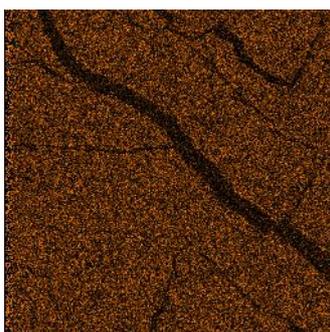
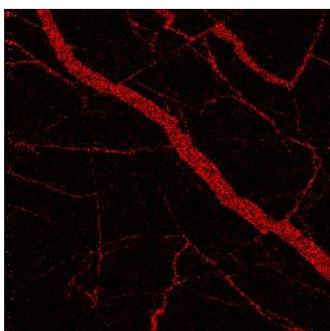


Fig. 4.11 : Cliché n°2 relatif à l'Oxygène :



Ces deux clichés mettent en évidence toute les parties de la zone étudiée qui correspondent à du corindon (Al_2O_3). Nous constatons dans le cliché n°2 la présence d'oxygène dans les fissures, ce qui peut s'expliquer par le faite que ce dernier rentre dans la composition du traitement.

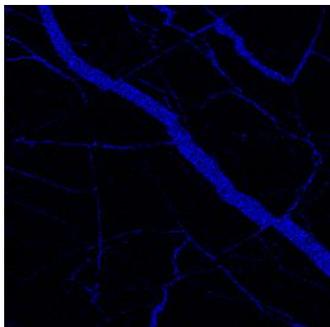
Fig. 4.12 : Cliché n°3 relatif au Silicium :



Le cliché n°3 est extrêmement intéressant, car en prouvant la présence de Silicium dans les fissures, et donc par extension dans le traitement, il démontre que le traitement serait sans doute

« une sorte de verre » bouchant toutes les fissures et ayant des propriétés optiques suffisamment proches du corindon pour que ces dernières deviennent invisibles à l'œil nu.

Fig. 4.13 : Cliché n°4 relatif au Plomb :



Le cliché n°4 apparaît comme étant la preuve ultime de notre étude ; à savoir qu'il prouve que notre rubis a subi un traitement au verre enrichi en plomb. Effectivement, il est aisé de constater que la concentration de point bleu (indiquant le Plomb) se fait exclusivement au niveau des fissures.

Pour ajouter un dernier élément d'analyse à notre étude, le MEB et son outil d'analyse ponctuelle nous a fournis un graphique et un tableau indiquant les pourcentages de chaque élément présent sur une zone donnée de l'échantillon.

Fig. 4.14 : Cliché (zone 2) obtenu avec le MEB par électrons secondaires :

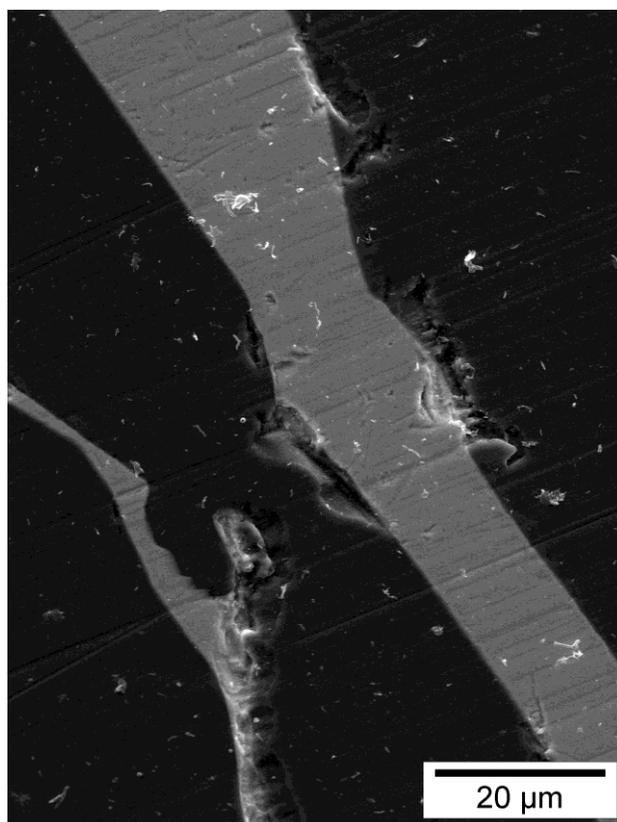


Fig. 4.15 : Graphique de l'analyse ponctuelle faite par le MEB sur la zone 2 :

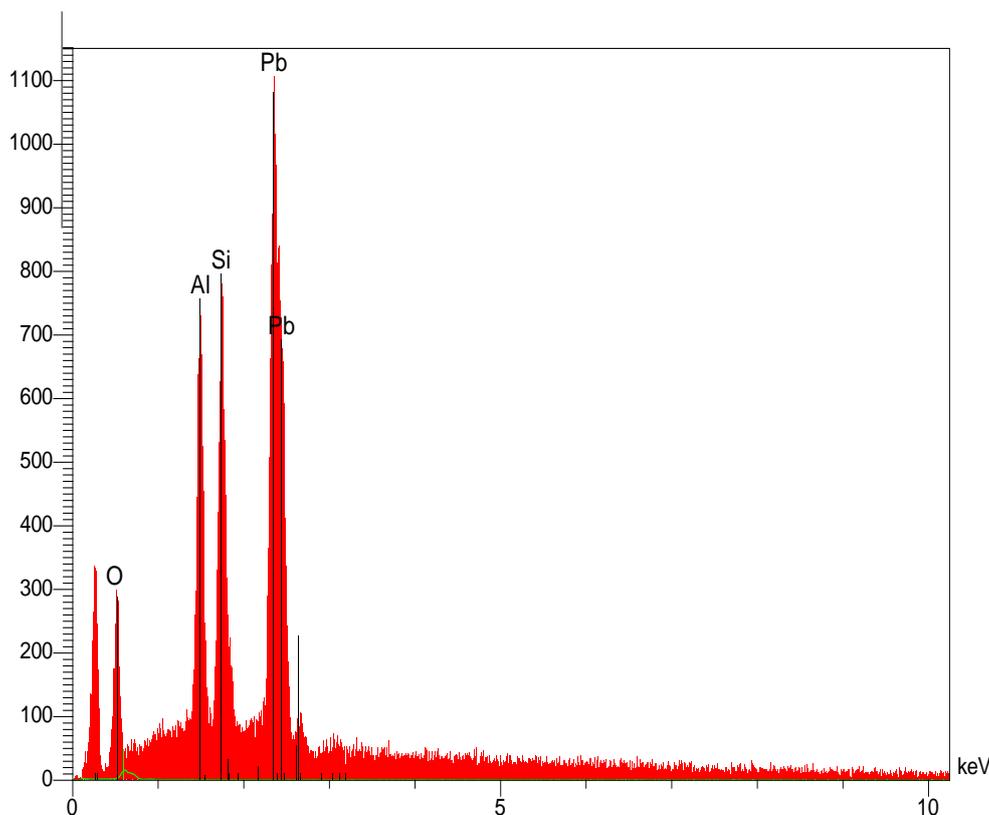


Tableau 4.1 : Résultats quantitatifs de l'analyse ponctuelle faite par le MEB :

Elt	Ligne	Int	Erreur	K	Kr	P%	A%	ZAF	Formule	Ox%	Cat#
O	Ka	27.2	4.3959	0.0692	0.0514	15.40	46.24	0.3336		0.00	0.00
Al	Ka	85.9	6.8850	0.1124	0.0834	10.50	18.69	0.7945		0.00	0.00
Si	Ka	99.6	6.8850	0.1399	0.1039	12.10	20.70	0.8583		0.00	0.00
Pb	Ma	151.8	6.8850	0.6785	0.5037	61.99	14.37	0.8125		0.00	0.00
				1.0000	0.7424	100.00	100.00			0.00	0.00

Nous constatons donc que dans la zone 2, et notamment, aux abords direct de la fissure, nous avons : 62% de Plomb, 12% de Silicium, 10,50% d'Aluminium et 15,50% d'Oxygène.

En outre, ces chiffres donne une assez bonne idée de la composition généra du verre enrichit en plomb utilisé pour traiter notre rubis ; à savoir : 60-65% d'oxyde de plomb, 10-15% de silicium et 20-30% de composés chimiques diverses, servant probablement à intensifier la couleur du rubis.

Conclusion :

Tout au long de notre étude, nous avons put établir une liste non-exhaustive de critères d'analyse et de comparaison entre un rubis traité au verre enrichi au plomb et un rubis naturel.

Parmi ceux-ci, nous privilégierons les observations visuelles qui seront bien plus utiles au gemmologue de terrain. Ainsi, il est primordial de vérifier : la présence de bulles circulaires de surfaces à moyenne profondeur ; mais aussi, l'apparition de flashes bleutés au niveau des lignes de failles, indicateurs caractéristiques d'un possible traitement au verre enrichi au plomb.

Par la suite, si nous obtenons des observations visuelles favorables à un traitement au verre enrichi au plomb, il serait bon d'approfondir ces résultats par des études qualitatives, en laboratoire, à l'aide d'une radiographie et/ou d'un spectromètre EDXRF de l'échantillon pour avoir la certitude que le rubis a été traité au verre enrichi au plomb.

D'un ordre plus général, des études plus poussées s'avèreraient, sans doute, nécessaires d'un point de vue qualitatif ; notamment aux niveaux du spectromètre d'absorption et du spectromètre UV (325 nm et inférieur), dans le but d'obtenir des graphiques parfaitement caractéristiques du traitement au verre enrichi au plomb. En effet, comme on peut le constater dans notre étude, le matériel utilisé ne sembla que très peu adapté à ce type de traitement.

Enfin, l'étude faite au MEB de notre échantillon, nous a apporté, contre toute attente, des résultats d'une importance cruciale, qui mériteraient d'être étudiés plus en détail par des personnes ayant les compétences analytique requises pour ce genre de recherche.

Comme mot de la fin, nous aimerions ajouter que la terminologie actuelle de « rubis composite » servant à décrire un rubis traité au verre enrichi au plomb, est aux vues de notre étude, une terminologie complètement inappropriée. C'est donc pour cela que nous voudrions que les termes « rubis traité au verre enrichi au plomb » ou « rubis traité au plomb » soient utilisés pour nommer ces derniers.

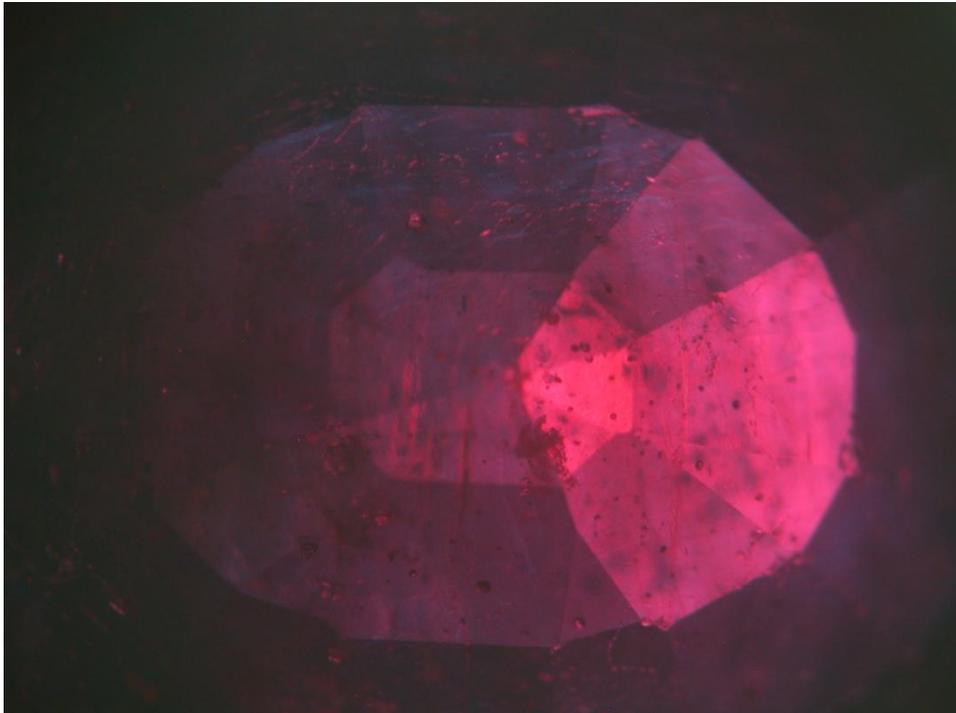
Bibliographie :

- Asian Institute of Gemological Sciences Gem Testing Laboratory
“Lead Glass Filled/Repaired Rubies” by Vincent Pardieu
- (Version 04, Updated February, 16th 2005; Original version published on January, 17th 2005)
- Biophyresearch.com
- Crg-dug.fr/Resumes%20de%20Soutenances.htm
- D.U de Gemmologie Université Claude Bernard Lyon : cours dispensés par Madame Micheline Boudeulle
- D.U de Gemmologie Université Claude Bernard Lyon : cours dispensés par Monsieur Dominique de Ligny
- D.U de Gemmologie Université Claude Bernard Lyon : cours dispensés par Monsieur Gérard Panczer
- Ensg.inpl-nancy.fr
- Espci.fr/enseignement/download.php?e=cmi&id=78
- Free-form.ch
- Geminterest.com
- Gemoptic.free.fr
- Gemselect.com
- IDENTIFICATION AND DURABILITY OF LEAD GLASS–FILLED RUBIES
- by Shane F. McClure, Christopher P. Smith, Wuyi Wang, and Matthew Hall
- Lead glass filled star rubies by Vincent Pardieu
- Membres.multimania.fr/jsnwinoc/radiofct.htm
- Mémoire d’Ali Abdulah D.U Gemmologie 2006 de l’Université Claude Bernard Lyon
- Mémoire de Pierre Baiochi D.U Gemmologie 2006 de l’Université Claude Bernard Lyon
- Media.achat-ville.com

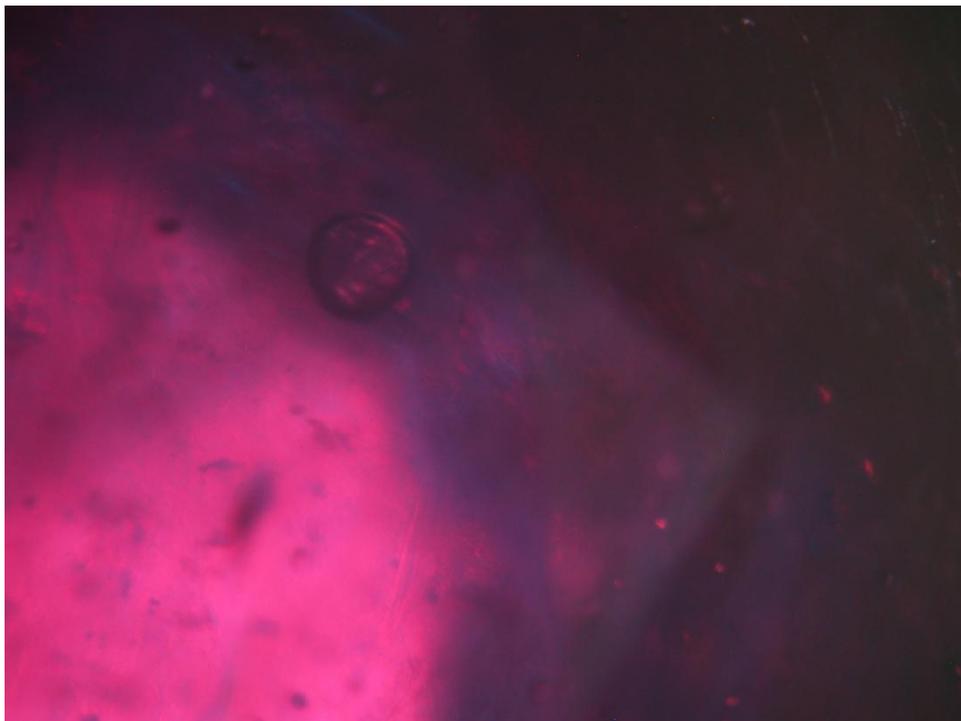
- Minerauxetgemmes.over-blog.com
- Pcml.univ-lyon1.fr/texte-theses_pdf/these_de_Bonfils.pdf
- Quorumtech.com
- Rruff.info/corundum/R060020
- Subtil-diamant.com
- Techno-science.net : Echelle de Mohs et Rhomboèdre élémentaire
- Walter-fendt.de
- wikipedia.org/wiki/Borax

Annexes :

Photographie de culasse de notre échantillon, avec flashes bleutés :



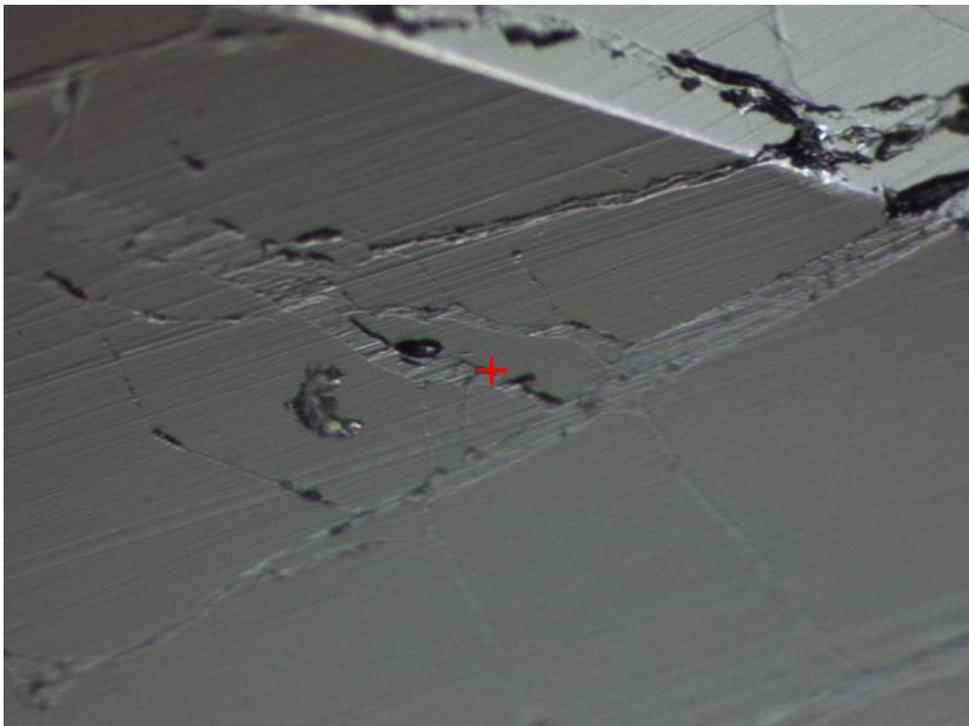
Photographie à moyenne profondeur de bulles + flashes bleutés :



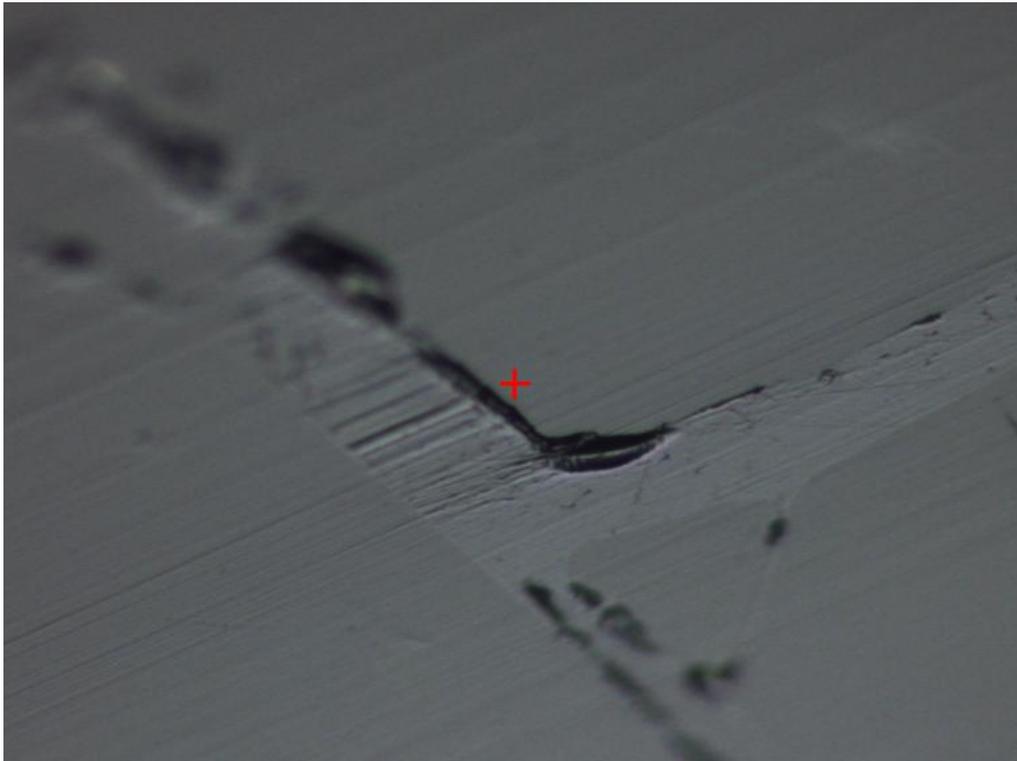
Radiographie négative de l'échantillon :



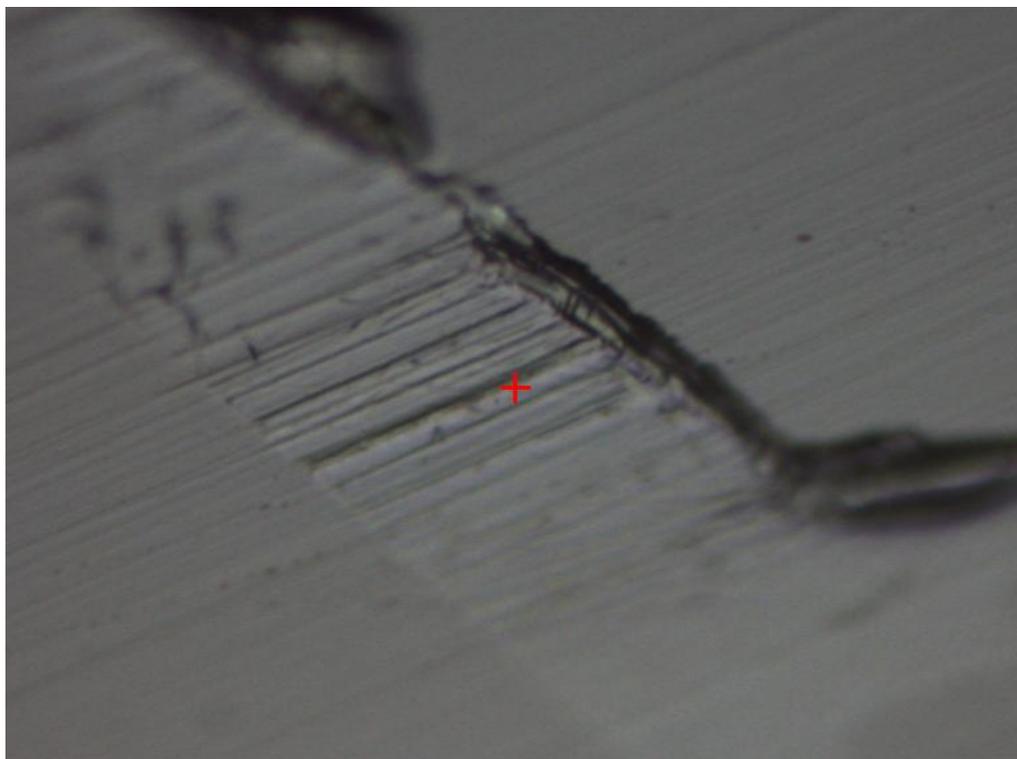
Photographie au MEB (x10) en électrons secondaires d'une fissure type:



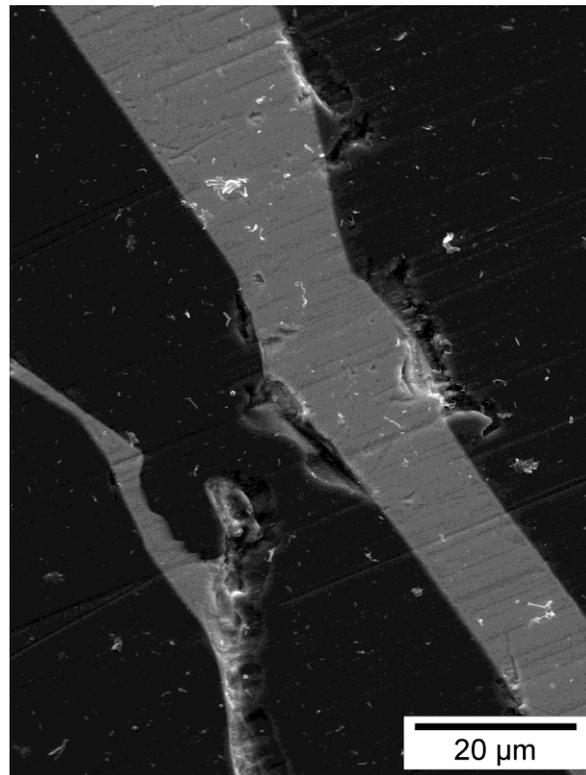
Photographie au MEB (x20) en électrons secondaires d'une fissure type :



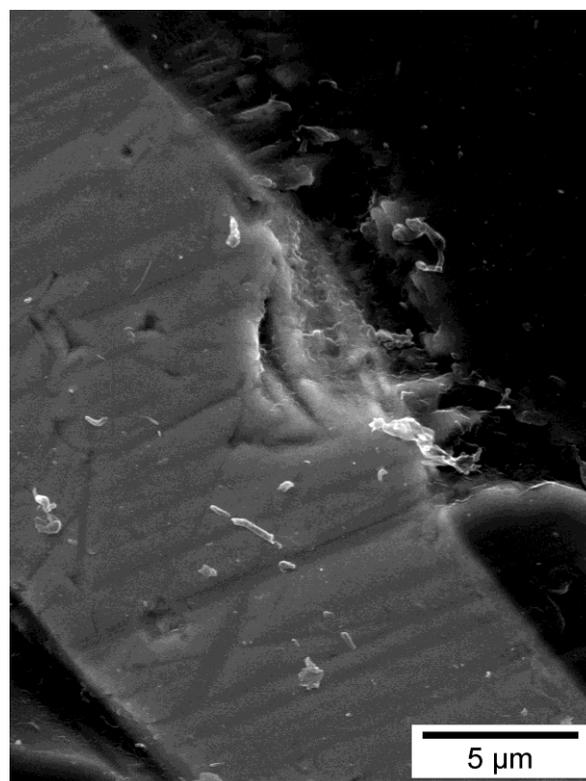
Photographie au MEB (x50) en électrons secondaires d'une fissure type :



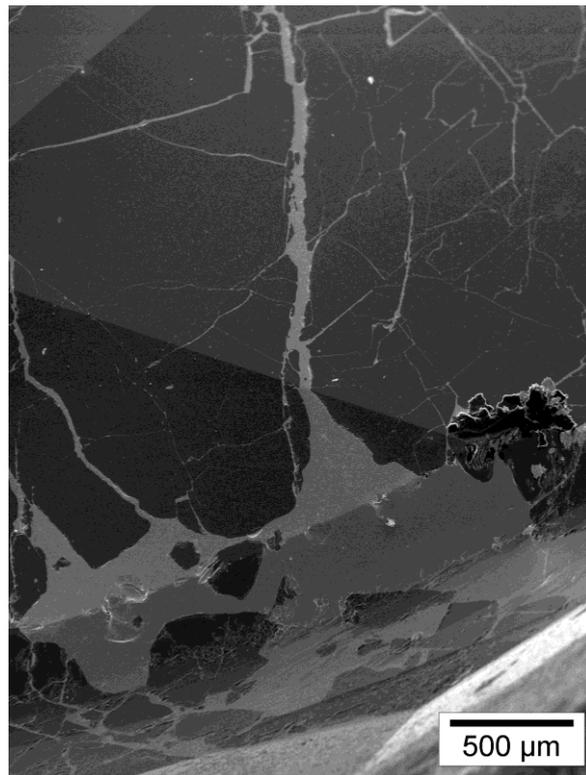
Cliché obtenu avec le MEB, par électrons rétrodiffusés (contraste chimique), de la zone photographiée précédemment en réflexion :



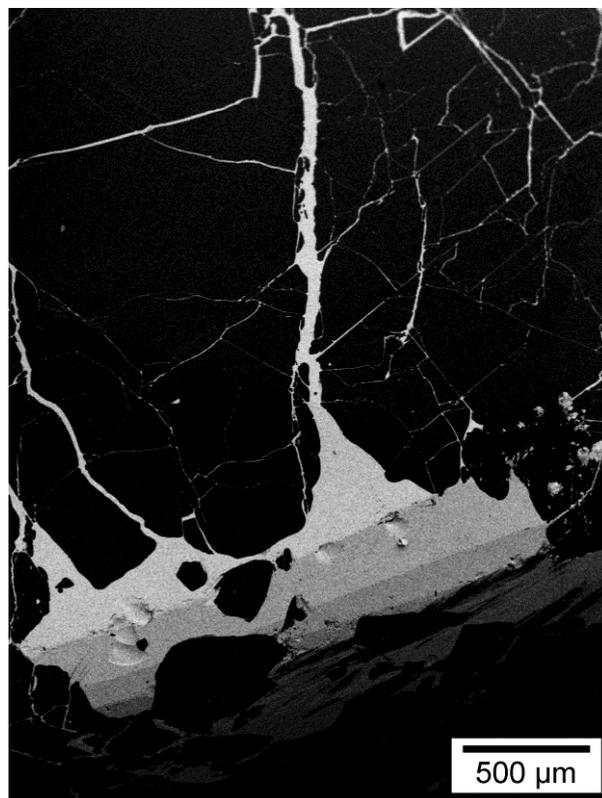
Même cliché que le précédent, avec un agrandissement plus grand :



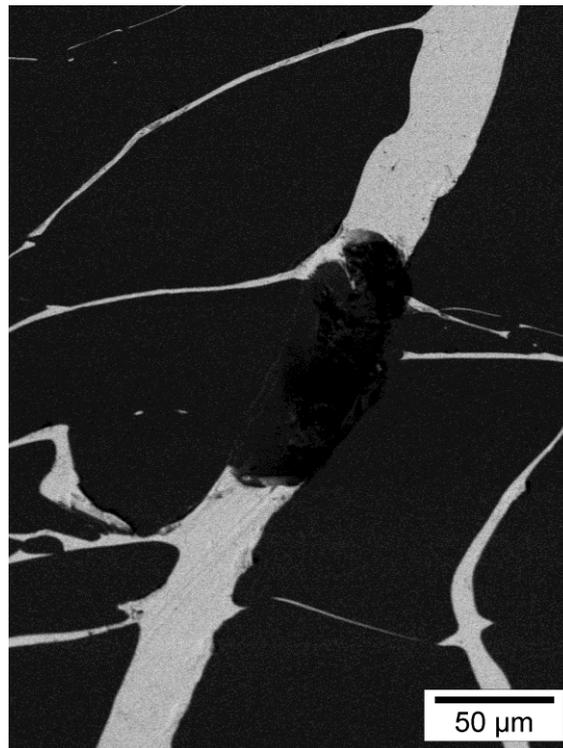
Cliché obtenu avec le MEB par électrons secondaires :



Même cliché obtenu avec le MEB par rétrodiffusion :



Cliché obtenu avec le MEB par rétrodiffusion, attestant d'une taille post-traitement :



Même cliché que le précédent, avec un agrandissement plus grand :

