

# MEMOIRE

Présenté

A l'Université Claude Bernard – Lyon 1

Pour obtenir le diplôme

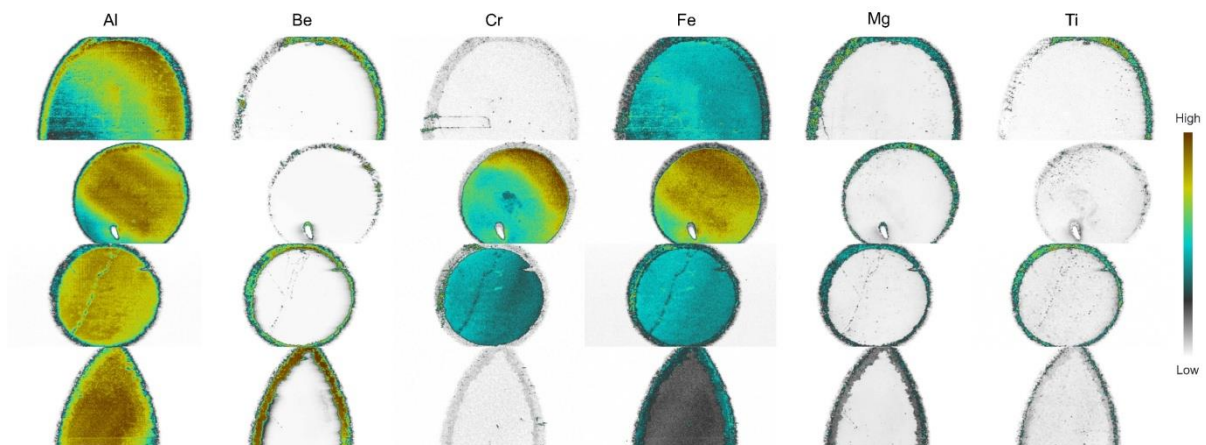
Diplôme Universitaire de Gemmologie

Spécialité : Physique-Chimie

Par

Clara PARISI

Les saphirs de couleur « padparadsha » traités par diffusion au béryllium et leur détection



Sous la direction de

Professeur Gérard PANCZER

2021



## Sommaire

I/ Introduction	5-7
II/ Les saphirs de couleur et le béryllium	
A. Corindon et saphir	
1. Description	8
2. Symétrie & projection stéréographique : cristallographie	9-10
3. Provenance	10-11
4. Caractéristiques gemmologiques	12
5. Structure atomique	13
B. Le béryllium	
1. Etymologie, origine	14
2. Tableau de Mendeleïev ou la classification périodique des éléments	14
3. Caractéristiques	14
C. La couleur (causes de la couleur)	15
D. Traitements des saphirs	
1. Les traitements passifs & actifs	16
2. Les traitements thermiques sans diffusion	
- Traitement thermique dit traditionnel à basse température	17
- Traitement thermique dit « lourd » à haute température	17
E. Traitements par diffusion	
1. Titane Ti	18
2. Béryllium Be	19-21
III/ Les échantillons	
A. Présentation, provenance	22
B. Préparation	22-23
IV/ Techniques analytiques	
A. Gemmologie conventionnelle	
1. Binoculaire	24
2. Réfractomètre	24-25
3. Densité	25
4. Polariscope	25

5. Filtre Chelsea	26
6. Dichroscope	26
7. Spectroscope	26
8. Immersion	27
9. Dureté	27
10. Dispersion	27
11. Fluorescence sous UVs	28
B. Gemmologie scientifique ou de laboratoire	
1. Raman	30
2. FTIR	31
3. Photoluminescence (émission du Cr <sup>3+</sup> )	32
4. Absorption optique UV-VIS-NIR	32-33
5. XRF	33-34
6. LIBS	34-35
V/ Résultats et interprétations	
A. Gemmologie conventionnelle	
1. Altération des inclusions	36-41
2. Halo orange	42
3. Fluorescence sous lumière UVC & UVL	42-43
B. Gemmologie scientifique	
1. Raman	44
2. FTIR	45-46
3. Photoluminescence	47-48
4. Absorption optique UV-VIS-NIR	48-49
5. XRF	49-51
6. LIBS	52-57
C. Interprétation des résultats	57-59
VI/ Conclusion, ouverture	60
Remerciements	61
Références bibliographiques	61-62

## I/ Introduction

Les saphirs de couleur traités par diffusion au béryllium ne sont aujourd'hui plus une exception. Il est donc nécessaire de savoir les reconnaître afin de pouvoir les différencier de ceux qui n'ont pas subi ce traitement, en le détectant, ce qui peut s'avérer très discret et difficile à mettre en évidence.

L'attrait commercial des couleurs provoquées par ce traitement a donné lieu à une explosion de ces saphirs de couleur traités par diffusion au béryllium sur le marché à partir de 2001. En effet, ces couleurs existant naturellement ont donné lieu à de nombreuses tentatives de les reproduire. De plus, ces saphirs de couleur naturelle ont la particularité d'être très recherchés, mais étant donné leur rareté dans la nature, ils sont d'un prix très élevé et sont donc peu accessibles. L'arrivée sur le marché de ces saphirs de couleur traités par diffusion au béryllium, a permis une accessibilité financière attrayante.

De nombreuses recherches et hypothèses scientifiques ont été effectuées autour de ce traitement particulier appliqué à ces saphirs de couleur afin d'une part de le détecter malgré les difficultés à la faire mais également de comprendre la place et le rôle du béryllium étranger à la composition de ces saphirs dans leur milieu de formation naturelle.

Les communautés scientifiques ne sont aujourd'hui toujours pas d'accord sur les interprétations des résultats menant à la détection de ce traitement hors norme par les méthodes à la fois de gemmologie dite « conventionnelle » à appliquer et de gemmologie dite « scientifique », pour ainsi le reconnaître et le différencier d'un autre traitement (indications dites caractéristiques de ce traitement).

Ainsi, vu les connaissances actuelles, les discussions passées et actuelles et les hypothèses apportées à propos de ce traitement et de sa détection, j'ai cherché d'une part à retracer les différentes méthodes de détection à la fois conventionnelle et scientifique et à les appliquer par la mise en pratique d'analyses sur des échantillons ayant subi ce traitement. Par la suite, grâce aux résultats de ces analyses, je me suis penchée sur la répartition du béryllium, et donc des données quantitatives en plus de celles simplement qualitatives ; au-delà de la « simple » détection, je me suis intéressée à la quantification du béryllium, pour finalement apporter ma contribution en proposant à mon tour une hypothèse de la place du béryllium diffusé dans la structure du saphir, qui est encore aujourd'hui un mystère non élucidé.

A travers ce mémoire de recherches, j'ai été confrontée à plusieurs types de difficultés. D'une part, bibliographiques, en effet, je me suis rendu compte que ce sujet était finalement peu traité puisque peu connu, car on ne comprend toujours pas ce que le béryllium fait dans

cette structure et comment le saphir en présence de cet élément peut garder une structure stable. Ainsi, j'ai dû faire face à un nombre restreint d'informations sur ce sujet, en outre lorsque ce sujet était traité, la majorité des données à son propos était en langue anglaise. D'autre part, j'ai été confrontée à la difficulté de détection de ce traitement à la fois par les méthodes dites « conventionnelles » mais également par celles dites « scientifiques » ou « de laboratoire ».

Par ailleurs, j'ai été confrontée à un certain nombre de difficultés qui se sont révélées non seulement nécessaires, mais aussi et surtout très intéressantes et constructives dans le cheminement de ce travail de recherche. En effet, j'ai effectué un très grand nombre d'analyses, gemmologiques conventionnelles et scientifiques, afin de chercher à détecter ce traitement ; au fil de mes recherches, je me suis rendu compte que la très grande quantité d'analyses menées était nécessaire pour comprendre et en déduire quelles analyses étaient réellement utiles grâce aux résultats qu'elles apportaient pour détecter ce traitement ; en effet seul un petit nombre d'entre elles se sont révélées pertinentes concernant la détection de ce traitement et particulièrement la détection de l'élément chimique béryllium. Ainsi j'ai obtenu des résultats significatifs que j'ai déduits d'une partie seulement de l'ensemble des analyses effectuées au cours de mes recherches.

Ainsi, j'ai fait le choix de ce sujet parce qu'il y a encore de nombreuses découvertes à faire, à comprendre, à chercher et à approfondir, et parce qu'il est nécessaire d'effectuer des recherches et d'apporter des hypothèses afin de réellement comprendre ce traitement.

Ainsi, nous consacrerons le premier temps de ce mémoire à la présentation des éléments conditionnant ce traitement, des termes, et des méthodes analytiques nécessaires à l'explication de ce traitement. Puis, nous verrons les résultats de ces techniques d'analyse pour ensuite interpréter ces données. Pour finalement, proposer à mon tour une hypothèse de la place du béryllium dans ces saphirs de couleurs traités par diffusion de l'élément béryllium.

Ce sujet m'a donné envie de pousser les recherches plus loin, ce qui nécessiterait donc plus de temps. Il aurait notamment été idéal de voyager dans les pays pratiquant ce traitement afin de pousser mes recherches plus loin et de mieux comprendre ce traitement et ses conséquences scientifiques.

A travers ce mémoire de recherche, j'ai voulu m'intéresser, au-delà de la « simple » détection de ce traitement, d'une part aux données qualitatives du béryllium dans les saphirs de couleur traités par diffusion (au béryllium), puis à la répartition du Be et donc aux données quantitatives, contrairement aux applications gemmologiques faites aujourd'hui qui sont, elles, uniquement qualitatives (simple mise en évidence de présence de béryllium). Ainsi, nous verrons à travers ce mémoire que nous pouvons aujourd'hui présenter des cartographies permettant de visualiser la répartition (inégale) du béryllium dans les

échantillons et enfin expliquer concrètement ce qu'on appelle une « diffusion profonde », dite aussi « bulk diffusion » qui signifie « en vrac », qui est donc un terme assez bien représentatif de la répartition aléatoire du béryllium du à ce traitement, cela m'a ensuite permis de pouvoir proposer une hypothèse de la place du béryllium dans ces saphirs de couleur une fois traités. Chaque traitement par diffusion du béryllium effectué est finalement une expérience, comme sa détection.

## II/ Les saphirs de couleur et le béryllium

### A. Corindon et saphir

#### 1. Description :

Les saphirs de couleur appartiennent à la famille des corindons. Ils ont pour composition de base  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (oxydes d'aluminium ou alumines), ce qui correspond aux teneurs élémentaires théoriques suivantes : 52.93% d'aluminium (Al) et 47.07% d'oxygène (O) (CorundumMineralData, 2008). Avec cette composition idéale pure, il s'agit de saphir incolore nommé leuco saphir ou gueuda (grisâtre) puisque le corindon est une pierre allochromatique (=se colore grâce à des éléments ou extrinsèques). En effet, pour que le corindon ait une certaine couleur, il faut ajouter à cette composition des éléments différents. C'est dans la famille des corindons que l'on trouve le saphir ( $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ti}^{3+}$  et/ou  $\text{Fe}^{3+}$ ) et le rubis ( $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cr}^{3+}$ ), deux pierres bien connues depuis des millénaires. Mais il faut savoir qu'il existe une multitude d'autres pierres, appelées saphirs de couleur ou saphirs fancies, qui compose cette famille.

Dans ce mémoire, nous nous intéresserons aux corindons de couleur autres que saphir et rubis, qu'on nomme saphirs de couleur ou saphirs fancies, et plus particulièrement les saphirs de couleurs entre l'orange et le rose qui ont des couleurs particulièrement recherchées, qu'on appelle « padparadsha » ( $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cr}$  (pour le rose) &  $\text{Fe}$  (pour le jaune-orange)) pour leur homologue naturel, qui correspond au corindon le plus rare qui existe dans la nature.

Beaucoup de théories spirituelles tournent autour de cette pierre en raison de sa rareté. Ces théories attirent et intriguent, ce qui crée en plus de sa rareté dans la nature un grand attrait commercial. (Sa rareté crée de nombreuses théories spirituelles.)

Les saphirs padparadsha furent découverts initialement au Sri Lanka, il y a près de deux millénaires. On en trouve aujourd'hui également à Madagascar mais également au Vietnam, ou encore en Tanzanie. Le terme « padparadsha » proviendrait, vu le lieu d'origine de sa découverte, du terme « padmaraga » qui signifie « fleur de lotus » en cingalais (langue nationale du Sri Lanka) pour sa ressemblance aux couleurs de cette plante aquatique très appréciée, et même sacrée dans les pays orientaux. Au Viêt-Nam, il s'agit même de la fleur nationale.



## 2. Symétrie et projection : cristallographie

Le corindon fait parti du système cristallin rhomboédrique, ce qui signifie que la maille élémentaire du corindon est un prisme de six côtés (ou faces), de douze arêtes et de huit sommets, composé d'un seul axe A3, de trois axes A2 perpendiculaires à trois miroirs M, par rapport à un centre C (figure 1). On note ces éléments de symétrie :  $A_3 3A_2/3M C$

Système rhomboédrique :

$$a = b = c$$

$$\alpha = \gamma = \beta \neq 90^\circ$$

Eléments de symétrie :

- 1 axe de symétrie 3 (A3)
- 3 axes de symétrie 2 (A2, A2', A2'') perpendiculaires à 3 miroirs (M1, M2, M3)
- 1 centre de symétrie (C)

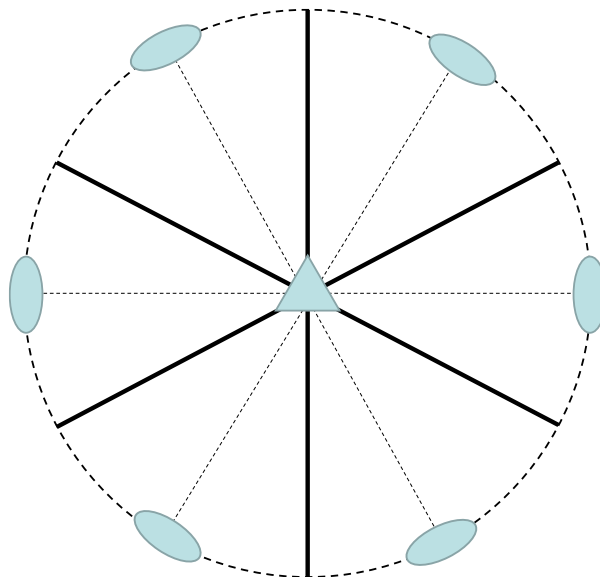




Figure 1. "Projection des axes et des plans de symétrie du corindon (système rhomboédrique).

 : axe A3

 : axes A2

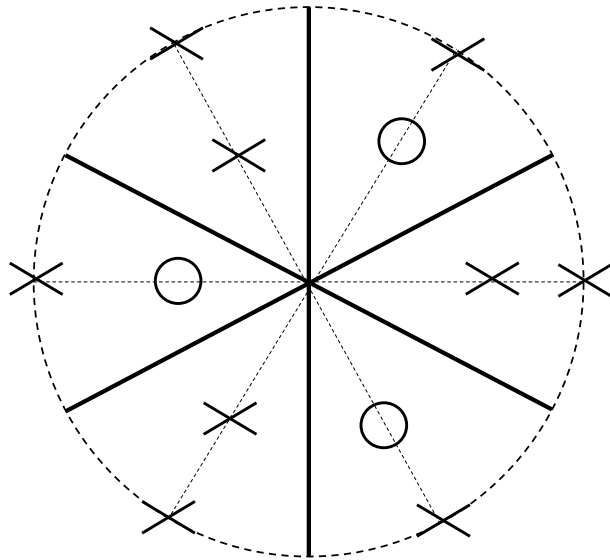


Figure 2. Projection des faces du corindon (système rhomboédrique)

Croix : pôle en biais faces supérieures

Ronds : pôle en biais faces inférieures

Grand cercle : miroir

### 3. Provenance :

Le corindon est présent dans de nombreux gisements. En effet, il peut se former dans les roches **magmatiques** ou bien dans les roches **métamorphiques**.

On entend par roches **magmatiques** des roches alumineuses sous-saturées en silice qui cristallisent à partir d'un magma (650 à 1200°C). Il s'agit de roches qui cristallisent très rapidement. On retrouve de nombreux gisements de corindons d'origine magmatiques à travers le monde. Parmi eux, on trouve notamment les corindons de Thaïlande (à Kanchanaburi qui sont caractérisés par leur couleur terne, bleu-gris, ou bien à Chantaburi caractérisés par leur couleur sombre), d'Australie (gisements exploités depuis 1970-80, corindons très foncés), au Viêt-Nam (à Quy Chan), dans le Nord de Madagascar (gisements exploités depuis 1990), au Cambodge, au Laos (corindons très foncés), en Chine (très foncés également), aux Etats-Unis (corindons ternes et foncés souvent traités thermiquement dans un milieu réducteur pour les éclaircir comme pour ceux de Thaïlande), en France, au Groenland (gisement récent découvert en 2005 et commercialisé en 2015, il s'agit là de corindons de belle qualité mais de petite dimension et en très faible quantité).

En somme, les corindons issus de gisements magmatiques sont le plus souvent de basse qualité de par la cristallisation très rapide de ces roches et leur particularité à contenir

beaucoup de  $Fe^{3+}$ . Ils sont alors presque automatiquement traités pour leur commercialisation, au moins par un traitement thermique voire d'un traitement plus lourd (exemple de la diffusion d'un élément étranger) afin de pouvoir les améliorer optiquement.

Les roches **métamorphiques**, quant à elles, riches en aluminium sont des roches qui se transforment, se déforment. Parmi ces roches, on retrouve de nombreux gisements, beaucoup plus recherchés pour la qualité de leurs corindons, tels que ceux du Sud de Madagascar (depuis 1990), ceux du Cachemire (depuis 1881) très réputés, ceux du Myanmar très réputés également (principalement à Mogok mondialement reconnus et recherchés), ceux du Sri Lanka (souvent traités mais très commercialisés, en grand nombre sur le marché de par l'équilibre proposé qualité/prix), ceux du Viêt-Nam (gisements de Luc Yen où les corindons sont de même qualité que ceux de Mogok au Myanmar mais de plus petites dimensions), et également ceux de l'Himalaya, c'est-à-dire des gisements regroupant les pays entourant l'Himalaya (Pakistan, Afghanistan, Tadjikistan, Népal).

Les corindons provenant de ces gisements ci-dessus sont en général de bien meilleure qualité que ceux provenant des roches magmatiques. Contrairement à ceux des gisements magmatiques, ils ont pour particularité de détenir peu de  $Fe^{3+}$ . On relève les célèbres gisements des saphirs dits « bleu roi » ou des rubis dits « sang de pigeon » de Mogok, au Myanmar, mais également les saphirs padparadsha du Sri Lanka, tous trois extrêmement recherchés.

On peut également trouver des corindons dans certaines roches **sédimentaires** détritiques (grès, sables) grâce à leur dureté (9 sur l'échelle de Mohs), qui leur permettent de se déplacer sans trop se dédommager et se retrouver transportés dans des endroits qui ne sont pas leur lieu de formation. On entend par roches sédimentaires, des roches formées à la surface de la terre résultant de l'accumulation de débris, de la précipitation à partir de processus physico-chimique plus ou moins complexes dans lesquelles peuvent se retrouver de nombreux minéraux si leur dureté suffisamment élevée leur permet de résister à ces conditions.

#### 4. Caractéristiques gemmologiques :

##### **Propriétés optiques**

Caractère optique : uniaxe négatif (noté U-)

Indices de réfraction ou  $n$  : 1.759 à 1.778

Biréfringence ou  $\Delta n$  : -0.008 à -0.009

Pléochroïsme : dichroïsme net

Dispersion : 0.018 (faible)

Eclat : vitreux à adamantin

Transparence : transparent à opaque

##### **Propriétés physiques**

Dureté : 9

Clivage : nul (aucun, se casse en trois directions)

Cassure : conchoïdale ou inégale

Résistance aux chocs : bonne

Système cristallin : rhomboédrique (ou trigonal)

Forme : prisme fusiforme (et tabulaire exclusivement pour les rubis). Peut également être trapézoïdale (6 sections autour d'une section centrale)

Système cristallin : rhomboédrique

##### **Propriétés chimiques**

Composition :  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (oxyde d'aluminium ou alumine)

Point de fusion : 2050°C

Densité : 3.9-4.1

## 5. Structure atomique :

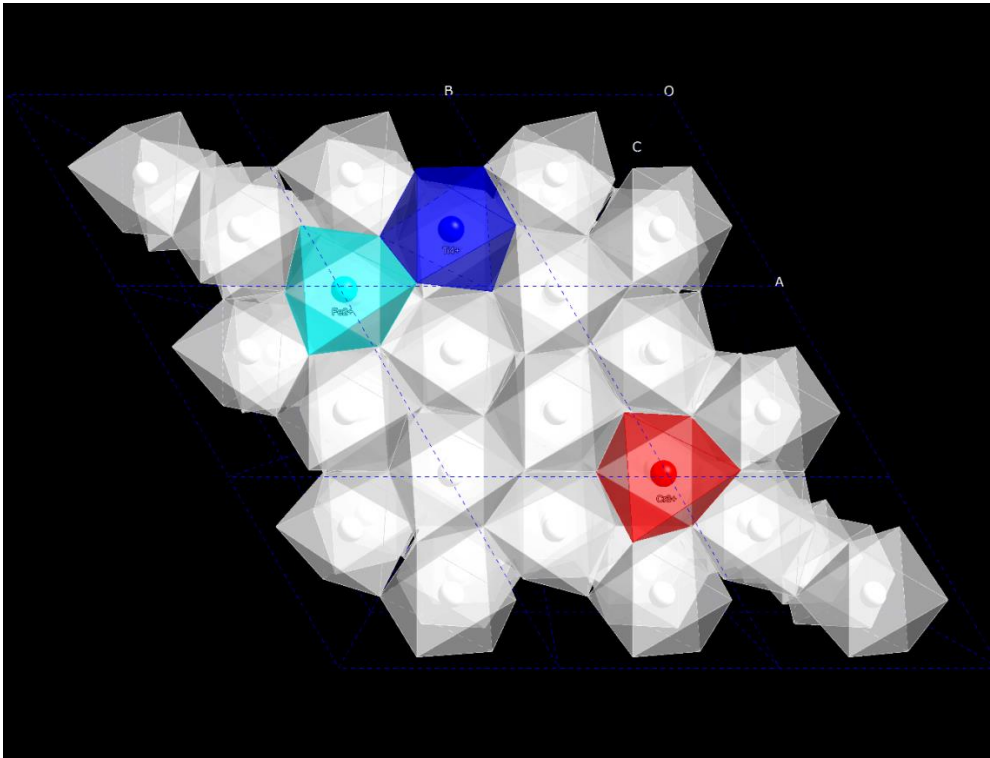


Figure 4. Structure rhomboédrique du saphir (corindon bleu) :  $[AlO_6]$  blanc ;  $Fe^{2+}$  turquoise ;  $Ti^{4+}$  bleu ;  $Cr^{3+}$  rouge.

Une structure atomique cristalline doit être électriquement neutre de par ses atomes la composant. Un atome doit être électriquement neutre afin d'être stable. Le saphir ayant une structure cristalline, il doit obligatoirement rester stable malgré la substitution d'éléments étrangers. De ce fait, il doit posséder autant de charges négatives que de charges positives.

La maille élémentaire du système rhomboédrique est caractérisée par le groupement  $AlO_6$ . Ainsi, un atome d'aluminium  $Al^{3+}$  (ion trivalent positif) est entouré de six atomes oxygène  $O^{2-}$  (ion divalent négatif), qui forment une structure atomique octaédrique (six sommets et huit faces), où chaque sommet est un atome d'oxygène. Ainsi, l'association régulière de ces octaèdres constitue la structure cristallographique du corindon. On note tout de même que seuls deux octaèdres sur trois sont composés d'un atome d'aluminium afin de respecter l'électro-neutralité.

Etant donné que le corindon est un minéral allochromatique, il doit ainsi s'accommoder d'éléments-traces présents dans leur lieu de formation afin d'obtenir une certaine couleur. On prend l'exemple du saphir (corindon de couleur bleue) qui s'accommode d'éléments-traces de fer ( $Fe^{3+}$ ) et de titane ( $Ti^{4+}$ ) présents dans son lieu de formation naturelle, responsables de sa couleur bleue (figure 4). Il s'agit en effet d'éléments chromogènes. Une substitution se fait alors avec l'aluminium afin de conserver sa structure électriquement neutre.

## B. Le béryllium

### 1. Etymologie, origine

Le béryllium, du grec βήρυλλος qui signifie béryl, qui lui-même provient du terme « bêrullos » qui signifie « cristal » utilisé initialement pour désigner l'émeraude et l'aigue marine. A cela on ajoute le suffixe « -ium » qui permet de désigner un métal.

### 2. Le tableau de Mendeleïev ou la classification périodique des éléments

C'est le quatrième élément chimique du tableau périodique de Mendeleïev, après l'hydrogène, l'hélium, et le lithium. Il a donc pour numéro atomique 4 et pour symbole Be. Il s'agit également du premier élément de la deuxième colonne. Ainsi, il est le premier représentant de la famille des métaux alcalino-terreux, famille qui correspond à tous les éléments de la deuxième colonne (béryllium, magnésium, calcium, strontium, baryum, radium). Il a pour état d'oxydation stable 2+. Ainsi, on le note  $\text{Be}^{2+}$ .

C'est un métal léger ( $1.85\text{g/cm}^3$ ) qui rappelle par certaines de ses propriétés le magnésium, mais surtout l'aluminium (cf Universalis Encyclopedia)

### 3. Caractéristiques

Il s'agit d'un élément extrêmement fragile, toxique et léger, donc volatile. De ce fait, il s'agit d'un élément difficile à analyser étant donné le peu de techniques analytiques capables de l'analyser et de sa légèreté qui lui permet de nous « échapper ».

Il a été découvert en 1828 par Wöhler (cf universalis encyclopedia), plus précisément isolé en 1828 en faisant réagir le chlorure de béryllium avec du potassium et donc découvert en tant qu'élément à part entière seulement à ce moment-là. On le connaissait au préalable dans des alliages de métaux par exemple, mais pas en tant qu'atome individuel.

Le béryllium fut initialement découvert sous la forme d'oxydes ou de cyclosilicate complexes qu'on nomme béryls (minéraux de composition  $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ )

Les principaux gisements de béryllium se trouvent aux Etats-Unis, en Chine et au Mozambique, donc loin des gisements de corindons.

Le béryllium est l'atome métal possédant le point de fusion le plus léger. Il est particulièrement léger, petit, mais beaucoup plus résistant que l'aluminium.

### C. La couleur (causes de la couleur)

La couleur des minéraux peut être due à plusieurs causes différentes.

Différentes causes :

- Les constituants atomiques intrinsèques (formule structurale) pour les minéraux idiochromatiques (ex : péridot  $Mg_2SiO_4$ )
- Les impuretés ou inclusions pour les minéraux allochromatiques (ex : quartz)
- Les défauts du réseau cristallin = défauts atomiques (ex : diamants : lacunes ; fluorite)
- Les structures électroniques spécifiques
- Les effets optiques
  
- Les métaux de transition constituant le minéral
- Les métaux de transition en impuretés
- Les transferts de charge inter-atomiques = transfert d'un électron à un autre élément à côté
- Les électrons mobiles
- Les centres colorés ou de couleur
- La texture du matériau

Plusieurs causes de la couleur peuvent jouer sur la même pierre. Pour les corindons, il s'agit d'éléments étrangers qui colorent la pierre, il s'agit donc d'un minéral allochromatique. On verra qu'on peut également modifier une couleur naturelle déjà présente par d'autres procédés.

## D. Traitements des saphirs

### 1. Les traitements passifs et actifs

Les traitements sont soumis à une législation stricte qui nécessite le signalement de nombreux traitements.

Les traitements des minéraux ont pour but de modifier les minéraux d'origine naturelle en améliorant visuellement la qualité et/ou la couleur donc d'améliorer l'apparence du minéral traité en reproduisant les phénomènes naturels et/ou en masquant ou éliminant les « défauts » ou inclusions dans un but avant tout d'attrait commercial grâce à différentes techniques appliquées depuis plusieurs millénaires.

Les premiers traitements consistaient à teindre (de manière interne grâce aux cavités présentes du minéral), peindre (externe) ou encore chauffer de manière rudimentaire et plus ou moins aléatoire afin d'améliorer la couleur de la pierre traitée. Puis, les traitements sont devenus de plus en plus sophistiqués, à tel point que certains traitements sont devenus peu voire quasiment indétectables. Ainsi, l'utilisation des sciences approfondies par le biais de techniques analytiques toujours plus sophistiquées sont de plus en plus sollicitées afin de pouvoir détecter un ou plusieurs traitements qu'une pierre a pu subir. A l'inverse, les traitements plus anciens étaient détectables à l'œil nu voire à la loupe x10.

Il y a plusieurs sortes de traitements : on parle de traitements passifs (n'ayant pas d'influence sur la pierre elle-même, n'ayant pas de modification autre qu'optique sur la pierre traitée) et de traitements actifs (qui modifient les caractéristiques internes de la pierre, la structure atomique).

**Traitements passifs** : coloration et imprégnation, enrobage ou coating, huilage et remplissage à la résine pour les émeraudes et au verre chargé en plomb (BT) pour les corindons, la caramélisation des opales nobles, le blanchissage des jades, le noircissement des perles.

**Traitements actifs** : diffusions simples ( $Ti^{4+}$ ) et en profondeur ( $Be^{2+}$ ), irradiation, remplissage glass filled (HT) ou verre au plomb (BT), traitement thermique (BT et HT et HPHT) = sans ajout d'élément chimique, et traitements chimiques (utilisation de produits chimiques pour éclaircir ou blanchir le corail, l'ivoire, le jade ou les perles).

Dans ce travail de recherche, on se focalisera sur un traitement bien particulier, celui par diffusion au Béryllium dans les saphirs de couleur jaune, orange à rose, dits padparadsha. Nous verrons que plusieurs procédés rentrent en compte dans l'application de ce traitement. En effet, un traitement thermique est essentiel afin de pouvoir procéder à la diffusion interne d'un élément chimique.



## 2. Traitements thermiques sans diffusion

### - Traitement dit traditionnel à basse température (BT)

A basse température, ce traitement est pratiqué depuis de nombreux siècles de manière rudimentaire au Sri Lanka par des « blow pipe » ou « batakubala » (termes désignant les personnes pratiquant ce procédé), en soufflant dans une canne de bambou sur des braises de manière constante et régulière pour chauffer les corindons amalgamés de boue séchée en chaleur constante de **800°C à 1100°C**. Il s'agit souvent de geuda ou leuco saphir qui sont des saphirs blancs, gris, ternes ou bien des saphirs de couleur avec des couleurs ternes, trop clairs ou trop foncés afin de leur donner un attrait commercial. Il faut savoir qu'on considère que 95% des saphirs qui se retrouvent sur le marché sont chauffés de la sorte.

Ce traitement, toléré sans besoin de le mentionner (admis légalement), permet d'obtenir d'éclaircir en milieu réducteur (sans oxygène O<sub>2</sub>-) des pierres trop foncées ou d'obtenir une couleur plus prononcée et plus homogène du corindon traité, ainsi que moins d'inclusions ou bien de les rendre moins visibles pour ainsi obtenir des pierres plus « pures ».

Dans les saphirs qui ont à l'origine une nuance de bleu plus ou moins prononcée, ce traitement provoque une diffusion du titane déjà présent dans la pierre, le titane étant responsable de la couleur bleue naturellement, il s'agit donc d'un élément chromogène.

La détection de ce traitement étant difficile, il est donc considéré comme un traitement admis légalement, et donc toléré sans besoin de la mention précisant le traitement thermique subi par la pierre.

### - Traitement thermique dit « lourd » à haute température (HT)

Par haute température, on entend plus de **1800°C** (jusqu'à **2 000°C**) sous atmosphère contrôlée également. Ce traitement doit légalement être déclaré puisqu'on parle également de synthèse partielle interne.

Afin d'augmenter la couleur, on place les saphirs sous atmosphère réductrice (= sans oxygène O<sub>2</sub>). Provoque une dissolution du titane donc rend la couleur des pierres plus marquée, plus forte, et avec moins d'inclusions, plus pure. Dans ce cas, le fer ferreux Fe<sup>3+</sup> présent initialement dans un saphir (bleu) devient du fer ferrique Fe<sup>2+</sup>.

Afin de diminuer la couleur, on place les saphirs sous atmosphère oxydante (= avec oxygène O<sub>2</sub>). Le titane avec l'oxygène à haute température provoque une cristallisation des aiguilles de rutile (refroidissement 1°C/h). Cette technique permet également la création d'astérisme (saphir étoilé), ou encore d'homogénéiser la couleur dans les rubis de Mong Hsu par exemple (rubis au cœur bleu caractéristique de ce gisement). Fe<sup>2+</sup> devient Fe<sup>3+</sup>.

La détection, l'analyse et la déduction du traitement subi par l'échantillon sont assez nettes s'il y a une présence d'inclusions puisque ce traitement modifie ses inclusions.

## E. Traitements par diffusion

### 1. Traitement par diffusion au titane (Ti)

Diffusion dite « simple » ou « en surface ». Chauffage à haute température : **1600-1700°C**, avec présence d'élément titane (Ti<sup>4+</sup>) étranger à la pierre d'origine pour procéder à sa diffusion.

Uniquement sur pierre déjà **taillée** puisque diffusion en surface. Si nouveau polissage, perte des améliorations visuelles (couleur) obtenues par la diffusion.

Le Titane étant un élément « lourd » (= avec un poids atomique élevé), la diffusion se limite à la surface contrairement au béryllium.

Même principe que traitement thermique à **haute température** (voire D.1.) avec ajout de titane qui sert d'**élément chromogène** pour ce traitement. Traitement lié au traitement thermique, dans un creuset à une température autour des **1600°C**, sous l'effet de la haute température, les ions chromogènes vont migrer à la surface d'une gemme taillée. Une couleur artificielle est produite sur une très faible profondeur de surface et laisse une surface granuleuse après traitement donc nécessité de repolissage. Mais si polissage trop profond, la couleur produite artificiellement disparaît pour laisser place à la couleur d'origine. Ce pourquoi, on parle de traitement de « surface ». La détection de ce traitement peut se faire par immersion (concentration de la couleur en périphérie et sur les arêtes), par l'observation professionnelle des inclusions, ou bien par microanalyses afin de repérer des teneurs en Ti anormalement élevées au niveau du pourtour. En effet, on considère qu'un saphir a été traité par diffusion de titane (Ti<sup>4+</sup>) si la teneur de cet élément chromogène dépasse les 2 000 ppm. Pour une valeur inférieure (<2 000 ppm), on considère que la teneur du titane présent dans l'échantillon analysé est naturelle.

## 2. Traitement par diffusion au béryllium (Be)

Le traitement par diffusion au béryllium appelé aussi « bulk diffusion » (qui signifie « en vrac »), ou diffusion « en profondeur », ou encore diffusion « à cœur » est un traitement actif principalement appliqué aux saphirs jaune, orange, rose permettant de retrouver la couleur padparadsha tant recherchée chez leur homologue naturel, mais également aux rubis, saphirs, saphirs vert (permettant de devenir jaune), saphirs brun-rouge (leur permettant de retrouver la couleur du rubis). Par ce traitement on cherchait initialement à imiter/retrouver les couleurs du saphir padparadsha aux couleurs roses, oranges et jaunes, puis cela était appliqué à toutes sortes de corindons.

Aujourd'hui, on a de plus en plus recours à ce traitement pour son efficacité et sa difficulté à le détecter, mais aussi pour ses capacités à pouvoir traiter toute sorte de saphirs ou rubis. En effet, malgré les nombreuses recherches scientifiques autour de ce traitement depuis son apparition sur le marché, on ignore encore le rôle et la place exacts du béryllium dans les corindons.

On sait que ce traitement provoque une modification de la structure initiale, un changement atomique des saphirs ayant subi ce traitement et que contrairement au titane, le béryllium n'est pas un agent chromogène, mais un catalyseur. De plus, comme nous l'avons présenté plus haut, le béryllium est un élément plus petit, plus léger et donc plus volatile que le fer ou le titane. Ainsi, le béryllium peut donc se diffuser en profondeur. La diffusion du béryllium est donc plus facile qu'avec le titane.

L'apparition des saphirs de couleur traités au béryllium se fait aux alentours des années 2000-2001 sur le marché. Ce traitement est alors découvert par hasard autour des années 2000 en Asie, au Sud-est de Bangkok (Thaïlande) avec des pierres provenant de Madagascar et de Thaïlande (Gem News International : *A new corundum treatment from Thailand. Gems & Gemology*, Vol 38, n°1 : 86-90). Il s'agit donc d'un traitement récent. Il n'y a pas de date précise des débuts de cette pratique étant donné qu'il n'y a pas de brevet ni de technique déposée pour ce traitement. En effet, encore aujourd'hui les techniques de diffusion au béryllium tentent de rester secrètes. Il s'agit principalement d'un savoir intra familial, pour lequel les familles pratiquant ce traitement gardent le secret. En effet, je n'ai pas réussi à obtenir d'informations concernant la pratique de ce traitement ni quelles familles possèdent ce savoir. Cette date est déduite de par l'apparition des ces saphirs sur le marché. On émet l'hypothèse que ce traitement a commencé à se pratiquer quelques années plus tôt, dans les années 90 donc.

Le **but** de ce traitement est d'obtenir une couleur plus prononcée, plus homogène et de s'approcher des couleurs des saphirs les plus recherchés à partir des pierres de basse qualité initialement de Tanzanie, de Madagascar, du Sri Lanka, de Thaïlande, puis provenant de nombreux autres gisements. La couleur est donc renforcée, plus homogène, et les saphirs ont moins d'inclusions voire plus d'inclusions dans certains cas.

Cependant, vu la température supérieure à celle utilisée pour la diffusion de titane, les inclusions peuvent également être beaucoup plus endommagées (voire résultats d'analyses partie V. + partie IV.).

**Procédé :** Le saphir est placé dans un creuset avec une poudre contenant du béryllium (poudre composée en général de : poudre de chrysobéryl, borate, et phosphate) servant de solvant. Le creuset est placé dans un four en le chauffant à **1800°C** (température pouvant aller jusqu'à **2000°C** donc proche de température de point de fusion du corindon donc recristallisation après ajout de l'élément béryllium) en atmosphère oxydante (présence de  $O^2$ ) pendant environ 100 heures. Pendant ce temps la température et l'oxygène sont surveillés afin de garder une constante. Procédé ressemble presque à un procédé de synthèse.

On peut parler de « synthèse partielle intérieure » puisqu'on modifie la structure (=modification interne) de la pierre grâce à cette très haute température (= a des conséquences sur/dans la pierre après avoir été chauffée à une telle température -> modification de la couleur à partir de 800-900°C) + ajout par diffusion d'un élément étranger à la pierre naturelle.

**Conséquences :** modification optique (esthétique : couleur et modification, réduction voire élimination totale des inclusions) et changement structure atomique (composition chimique modifiée).

Il s'agit d'un traitement chimique (ajout d'élément dans la structure initiale naturelle) ajouté à un traitement thermique de haute température, ce qui explique le terme d'un traitement « lourd ».

La diffusion d'un élément aussi léger permet une diffusion souvent à cœur et non juste en surface comme on le fait avec d'autres éléments dits « lourds » (exemple du titane dans le saphir pour améliorer le bleu du saphir). On parle d'éléments « lourds » lorsque l'élément a un poids atomique élevé.

Premier traitement fait par hasard avec du chrysobéryl (de composition chimique  $BeAl_2O_4$ ) qui est lui aussi un oxyde mais d'aluminium et de béryllium. Donc deux oxydes de composition différente. Afin d'améliorer visuellement des saphirs et des chrysobéryls, ces gemmes se sont retrouvées dans le même four afin de les traiter thermiquement.

Le Be étant volatile, s'est retrouvé dans les alumines (saphirs). Résultat : très belle couleur recherchée de par sa rareté chez son homologue naturelle (padparadsha). Couleur chez son homologue naturelle très rare donc particulièrement recherchée et donc avec beaucoup de valeur (appréciation visuelle & commerciale) = belle alternative sur le marché.

Arrivée en masse soudaine, explosion sur le marché 2001-2002. A partir de cette arrivée en masse, les scientifiques, sachant ces couleurs rares dans la nature, font de nombreuses analyses et détectent le béryllium dans les corindons. Or le béryllium dans le corindon naturel ne devant pas s'y trouver naturellement, on déclare alors l'apparition de ce nouveau traitement (cf article SSEF Be).

Plusieurs hypothèses ont été apportées sur la place du béryllium dans ces saphirs traités par diffusion. On peut notamment émettre l'hypothèse de la place du béryllium et des modifications structurales qu'il implique en substituant un  $\text{Al}^{3+}$  par un  $\text{Be}^{2+}$  (figure 5) sachant que l'aluminium a une coordinance tétraédrique et le béryllium une coordinance octaédrique. L' $\text{Al}^{3+}$  est donc entouré de six  $\text{O}^{2-}$ . Il serait alors nécessaire que le béryllium soit entouré de deux lacunes ( $\text{V}^-$ ) et de ses quatre oxygènes afin de rétablir une électroneutralité. Cette hypothèse est inspirée de celle de Vigier M. et al., 2021, elle-même inspirée de Akselrod et al., 2003., qui explique la place du béryllium à partir d'un défaut créé par le dopage par des cations divalents dans les corindons, ici du béryllium  $\text{Be}^{2+}$ .

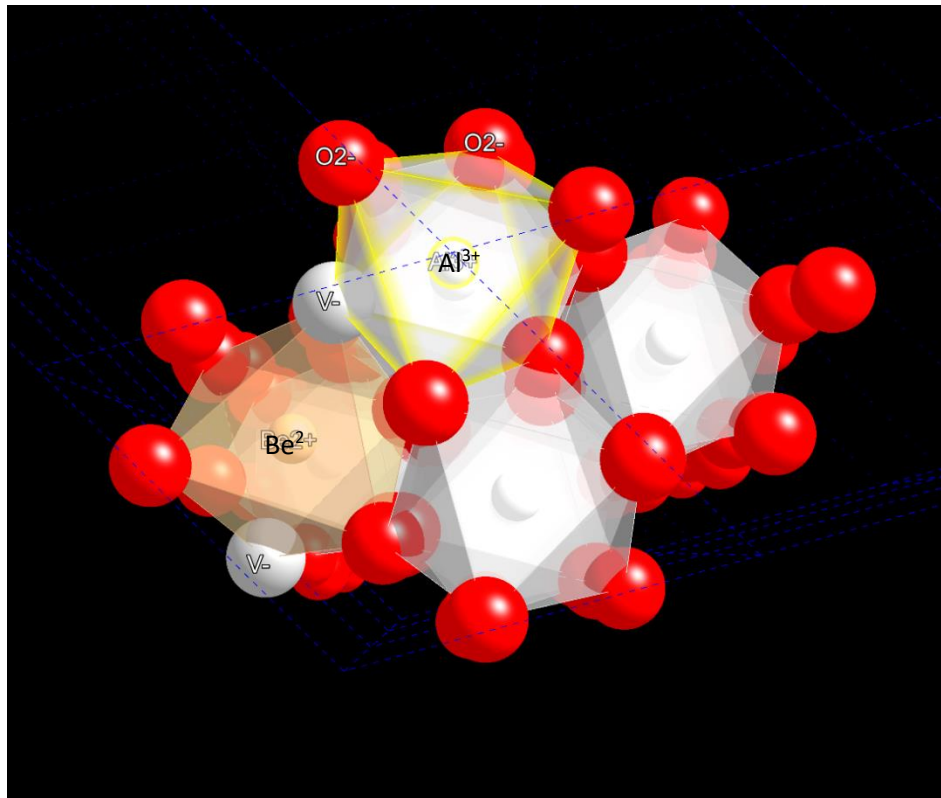


Figure 5. Insertion de l'élément  $\text{Be}^{2+}$  dans la structure atomique du corindon avec la création de lacunes  $\text{V}^-$  ( $\text{Al}^{3+} + 6\text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{Be}^{2+} + 4\text{O}^{2-} + 2\text{V}^-$ ) d'après Vigier et al., 2021.

### III/ Les échantillons

#### A. Présentation, provenance

Les échantillons analysés proviennent d'un fournisseur de Bangkok, en Thaïlande, nommé Viva Gems Compagny Ltd, mais il semblerait que ces gemmes viendraient originellement de Madagascar. Ce fournisseur de Bangkok les aurait achetés à Madagascar pour les traiter par diffusion au Béryllium en Thaïlande avant de les proposer sur le marché, en Thaïlande également. Ces informations restent approximatives du fait que ce fournisseur n'a pas souhaité s'exprimer.

La maison Brochier Vulliod, à Lyon, a accepté de me fournir ces échantillons afin de les analyser. Ces pierres ont été achetées en mai 2007 au prix de 0.40\$/ct. Si ces saphirs étaient non traités mais avec la même couleur auraient pu se vendre au moins 1 000x plus chers (peut atteindre jusqu'à 100 000x plus chers !).

Il s'agit donc d'échantillons déjà traités, d'échantillons récupérés après traitement. Malheureusement, je ne suis pas parvenue à obtenir ces mêmes échantillons avant traitement. Il aurait été intéressant de les analyser avant et après traitement afin d'analyser en profondeur le rôle du traitement par diffusion au Be et plus particulièrement le rôle du Be dans ces corindons.

Si j'avais eu plus de temps pour faire ce mémoire de recherches et hors période covid-19, je serais allée sur place récolter des informations plus précises auprès des personnes vivant là-bas, et j'aurais pu récupérer des échantillons avant traitement, les analyser, les traiter, pour ensuite les analyser une fois traités.

#### B. Préparation

Les pierres ont été achetées « pré-polies » (figure 7), c'est-à-dire qu'elles ont seulement la forme brute de ce pour quoi elles sont prévues (ovale, navette, ronde) et non taillées (polies puis facettées), ce qui explique également le prix d'achat au-delà du traitement lourd subi par ces gemmes.

Nathalie Salado, lapidaire de la maison Brochier Vulliod à Lyon, a eu la gentillesse de polir ces pierres de deux faces planes et lisses parallèles entre elles (figure 8), suffisamment larges pour chaque échantillon afin que je puisse les analyser dans les meilleures conditions.

On nommera les échantillons tel qu'indiqué sur les photos ci-dessous réalisées sous une lumière incidente blanche.

**Avant polissage :**



*Figure 7. Échantillons diffusés pré-polis étudiés, achetés tels quels à Bangkok*

**Après polissage :**



*Figure 8. Echantillons étudiés après polissage de deux faces planes parallèles entre elles.*

## IV/ Techniques analytiques

### A. Gemmologie conventionnelle

#### 1. Binoculaire & microscope électronique

Cette analyse permet une technique analytique d'observation non destructive des deux yeux simultanément permettant une vision en relief et donc proche de la réalité (peut permettre un zoom jusqu'à x90 en fonction de la binoculaire utilisée).

La présence éventuelle d'inclusions, de cassures et d'éclats peut permettre d'orienter/en déduire grâce aux connaissances à quelle famille voire quelle origine la pierre étudiée appartient. Cette technique analytique doit être complétée par d'autres afin de confirmer ou non le résultat déduit. En effet, cette analyse à elle seule ne permet pas une conclusion fiable, même si cette analyse peut s'avérer très significative et reste obligatoire dans l'analyse d'un minéral.

Cependant, cette analyse peut se confronter à une certaine limite : si l'échantillon analysé est propre (sans inclusions ou défauts internes), cette analyse s'avère alors inutile puisqu'elle ne donne dans ce cas aucune indication et donc aucun résultat.

#### 2. Réfractomètre

Le réfractomètre permet une analyse physique de l'échantillon analysé. Il permet de lire des mesures d'indices de réfraction de l'échantillon, de calculer sa biréfringence et de définir son caractère optique ainsi que son signe optique. Le réfractomètre applique le principe de réflexion totale interne.

Sur une échelle graduée de 1.35 à 1.80 à l'intérieur du réfractomètre apparaissent deux zones : une claire correspondant aux rayons qui ont subi la réflexion totale interne, et une zone sombre correspondant aux rayons réfractés. La limite entre ces deux zones correspond à l'angle critique et indique les indices de réfraction de l'échantillon analysé. L'indice de réfraction est lu à travers l'oculaire du réfractomètre.

A l'aide d'une lumière monochromatique jaune à 589 nm, d'un prisme de verre très dense ( $n=1.96$ ) hémicylindrique à fort pouvoir de dispersion, et d'un liquide de contact très dense également (diiodométhane saturé en soufre où  $n=1.78$ ), on peut ainsi relever les indices de réfraction propres à chaque famille minéralogique (classification minéralogique) en raison de sa composition chimique et de sa structure cristalline, et ainsi en conclure son appartenance.

Cette technique analytique est très utile et fiable dans l'analyse physique d'un échantillon mais ne permet pas de mettre en valeur la trace d'un quelconque traitement.

Il est donc nécessaire de compléter cette analyse physique par d'autres analyses afin de préciser l'échantillon (lequel est, caractéristiques, traitements ou synthèses).



En effet, l'échantillon traité aura les mêmes indices de réfraction (1.759-1.778), la même biréfringence (-0.008 à -0.009), le même caractère optique et signe optique (uniaxe négatif) que son homologue non traité. Le traitement n'a donc pas d'impact sur cette analyse. Il permet uniquement de conclure que l'échantillon appartient bien à la famille des corindons.

### 3. Densité

La densité ou masse spécifique, exprimée sans unité, est égal au rapport entre le poids de l'échantillon et celui d'un volume égal d'eau pure (par définition  $d_{\text{eau}}=1$ ). Il s'agit donc d'une information physique d'un échantillon.

La densité se mesure grâce à l'utilisation d'une balance hydrostatique qui permet de calculer la densité d'un échantillon avec précision. Pour cela, il est nécessaire d'appliquer le théorème d'Archimède avec la formule suivante :

$$d = \text{masse dans l'air} / (\text{masse dans l'air} - \text{masse dans l'eau})$$

Cette technique permet de confirmer à quelle famille appartient l'échantillon analysé. En générale, elle complète la prise de mesure d'indices de réfraction obtenue grâce à la lecture du réfractomètre.

Ainsi, pour un corindon peu importe sa couleur, qu'il soit naturel, traité ou synthétique, il aura toujours la même densité : 3.97-4.05

Un traitement (hors remplissage avec un matériau d'une densité différente) n'aura pas d'impact sur cette analyse.

### 4. Polariscope

Le polariscope est utilisé dans la détermination du caractère optique d'un échantillon. Il permet de définir si l'échantillon analysé est isotrope (mono réfringente) ou anisotrope (biréfringente). Par ses filtres (l'un polarisant, l'autre polariseur) en position parallèle l'un au dessus de l'autre, la lumière doit pouvoir les traverser afin de procéder à une analyse. Ainsi, il est nécessaire que l'échantillon soit transparent ou translucide et non opaque.

Le résultat obtenu d'un saphir de couleur qu'il soit naturel ou traité sera le même. En effet, l'échantillon polarisé rétablira la lumière tout les quarts de tour, significatif d'un échantillon anisotrope. Cependant, il peut également présenter des anomalies de tensions visibles par observation dues au traitement lourd subi par l'échantillon

## 5. Filtre Chelsea

Technique d'analyse chimique par observation, mise en évidence du Chrome et du Cobalt  
DONC pas d'utilité pour la mise en évidence du traitement par diffusion au béryllium.

## 6. Dichroscope

Le dichroscope permet une technique analytique physique qui donne la possibilité de différencier le caractère optique d'un échantillon, à savoir de déterminer s'il s'agit d'un minéral isotrope (visualisation d'une seule couleur), uniaxe (visualisation de deux couleurs), biaxe (visualisation de trois couleurs) en mettant en pratique le phénomène de pléochroïsme. Le pléochroïsme est lié à la décomposition des rayons lumineux grâce à l'utilisation d'un dichroscope composé de deux filtres polarisants côte à côte et dans des plans de polarisation à 90°. Ce phénomène peut également être visible à l'œil nu dans certains cas, on parle de polychroïsme.

Le saphir de couleur est un minéral de caractère optique uniaxe, on parle alors de dichroïsme. Ainsi, lors de cette analyse, on observe deux couleurs différentes polarisées composant la couleur de l'échantillon visible à l'œil nu. Que l'échantillon soit naturel ou traité, cette technique n'aura pas de conséquence sur la détection d'un quelconque traitement. En effet, le pléochroïsme sera le même.

## 7. Spectroscope

Le spectroscope permet la mise en place de la spectroscopie qui est une technique d'analyse chimique d'observation. La spectroscopie permet d'observer les bandes et raies d'absorption de la lumière d'un minéral, mais également les raies d'émission du Cr<sup>3+</sup> dans certains cas. La principale cause de la couleur d'un minéral est l'absorption, mais dans certains cas, la luminescence influe également.

Un système dispersif (prisme d'Amici ou réseau diffractant) est interposé sur le trajet de la lumière blanche, l'observateur voit la décomposition de la lumière blanche en la palette de couleurs composant la lumière blanche. Le spectroscope permet donc la visualisation de la lumière absorbée par l'échantillon analysé et donc de ses éléments chromogènes. Le spectre observé dépend de la présence de ses éléments chromogènes et de leur teneur.

Cette technique ne permet pas de mettre en évidence la présence d'un traitement par diffusion au béryllium. En effet, elle peut uniquement mettre en avant les éléments lourds.

## 8. Immersion

Plongé dans de l'iodure de méthylène aux indices de réfraction 1.72, donc proche du saphir ( $n=1.76-1.78$ ), l'échantillon analysé « s'efface » une fois immergé et met en évidence la couleur non originelle et non naturelle de l'échantillon, il peut aussi être plongé dans de l'eau ( $n=1.34$ ) mais cette technique est moins fiable du fait de la plus grande différence d'indices de réfraction. Cette technique analytique met en évidence des zonations de couleur suivant les contours de la pierre et/ou concentration de la couleur sur les arêtes de la pierre facettée, caractéristiques du traitement. En effet, si l'échantillon n'était pas traité par diffusion au Be, lorsque plongé en immersion dans du iodure de méthylène, l'échantillon « disparaîtrait » complètement.

## 9. Dureté

Il s'agit d'une technique analytique physique destructive mettant en application l'échelle de Mohs qui est une échelle ordinale (capacité de l'un à rayer l'autre) qualitative et non quantitative allant de 1 (le talc) à 10 (le diamant). La dureté d'un minéral est jugée par son aptitude à résister à la rayure.

Cette technique permet de savoir à quelle famille l'échantillon analysé appartient mais ne permet pas d'avoir d'information concernant un quelconque traitement.

Le saphir de couleur appartenant donc à la famille minéralogique du corindon à une dureté de 9 sur l'échelle de Mohs, qu'il soit fin, traité ou synthétique.

## 10. Dispersion

La dispersion est la variation de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde. Elle s'effectue à l'œil nu ou à l'aide d'un réflecteur qui permet de mesurer la dispersion de l'échantillon analysé. Chaque famille minéralogique a sa propre dispersion caractéristique.

Cette technique permet uniquement de compléter les autres analyses physiques de l'échantillon analysé afin d'en déduire à quelle famille minéralogique il appartient, et permet de mettre en évidence un seul traitement, qui est celui du remplissage au verre puisque le verre n'a pas le même indice de dispersion. Le corindon, qu'il soit traité ou naturel a une dispersion de 0.018. Cette analyse n'a donc pas d'utilité dans la détection du traitement par diffusion au béryllium.

## 11. Fluorescence sous lumière à ultraviolets

On parle d'ultraviolets courts (UVC) à une longueur d'onde de 254 nm et ultraviolets longs (UVL) à une longueur d'onde à 365 nm.

La fluorescence correspond à l'émission de lumière visible suite à son absorption par un matériau sous excitation d'une radiation électromagnétique. Il s'agit d'un effet induit par exposition à un rayon lumineux ultraviolet. La plupart du temps, la fluorescence est due à des défauts ou impuretés qui causent l'absorption ou bien la présence d'éléments chimiques luminescents (exemple du chrome dans le rubis).

Cette technique peut donner des indications de traitement par diffusion si on a la présence d'une concentration de lumière émise par les UVs en périphérie caractéristique des pierres ayant subi un traitement par diffusion au béryllium. (Indication si contour plus fluorescent que centre ou si couleurs trop homogènes mais résultats non fiables car voir article AFG revue n°211 + analyses plus bas)

Le traitement thermique à haute température subi par une pierre peut également être visible sous ultraviolets par l'observation de zones laiteuses.

(Fer = poison de luminescence = fer absorbe lumière uv mais ne la réémet pas)

Ainsi, on constate qu'on se retrouve assez limité pour démontrer le traitement de diffusion au Be par les techniques analytiques de gemmologie conventionnelle. En effet, mis à part l'observation des inclusions présentes par binoculaire qui permet de détecter des inclusions ou défauts modifiés par le traitement par l'observation par un œil expert, l'immersion d'un échantillon dans de l'iodure de méthylène, ou bien l'observation de l'échantillon sous une lumière ultraviolets, peu de techniques analytiques permettent de détecter le traitement par diffusion au béryllium. De plus, ces techniques ne sont malheureusement pas toujours suffisantes ou significatives de ce traitement. Il est donc nécessaire de procéder à l'utilisation de techniques analytiques de gemmologie dites scientifiques qui permettent également la prise de mesures scientifiques et ne se contentent pas de la « simple » observation.

En effet, tel qu'on l'a vu ci-dessus + explications AFG (dossier central n°211) les résultats/ réactions des pierres sous UVC et UVL peuvent être trompeurs, ne sont pas automatiques, ainsi on ne peut pas se fier aux résultats sous UVs afin de conclure si une pierre a été diffusée au Be ou non. La concentration de lumière lumineuse émise par les UVs en périphérie serait la seule observation de cette méthode analytique caractéristique des corindons ayant subi un traitement par diffusion au béryllium mais cette dernière n'est pas toujours présente sur un échantillon ayant subi un traitement par diffusion au béryllium.

Cependant, ces inclusions ne sont pas forcément caractéristiques de ce traitement uniquement, ni même présentes dans certaines pierres, ce qui nécessite de recourir à la gemmologie scientifique ou de laboratoire permettant ainsi d'effectuer des mesures qui récoltent des données de mesure afin de pouvoir les traiter, les exploiter et en déduire s'il y a ou non présence de ce traitement.

## B. Gemmologie scientifique ou gemmologie de laboratoire

### 1. Raman

Découvert en 1928 par Sir Chandrasekhara Venkata Raman (prix Nobel de physique en 1930), il s'agit d'une technique analytique physique qui met en pratique la diffusion inélastique (appelée aussi diffusion Raman) des vibrations (fréquences) caractéristiques de chaque maille élémentaire (ou structure) qui constitue une famille minérale.

Cette méthode consiste à bombarder l'échantillon analysé de rayonnements visibles en réémettant des photons. Il s'agit d'une technique d'analyse moléculaire vibrationnelle et non destructive donnant des indications sur la structure atomique de l'échantillon analysé et non chimique.

Ainsi, cette technique permet de conclure à quelle famille minéralogique l'échantillon appartient par le traitement des raies Raman qui correspondent à la signature spectrale du minéral. Chaque raie correspond à un mode de vibration. Chaque groupement (exemple du groupement  $\text{AlO}_6$  pour la maille élémentaire  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) vibre avec ses 4 modes de vibration (bending – bending antisymétrique – stretching – stretching antisymétrique).

La spectrométrie vibrationnelle Raman est efficace si les matériaux analysés ont une structure cristalline. Il s'agit d'une analyse non destructive et peut être utilisée sur surfaces brutes, polies, facettés ou montées (sur bijoux) qui s'avère donc très pratique et permet une analyse rapide d'utilisation (2-3 minutes). De plus, cette technique analytique ne nécessite aucune préparation des échantillons. Cette méthode permet de tout analyser (pas de limites).

Il s'agit donc d'une analyse essentiellement physique mais si on a l'apparition d'une raie d'émission, qui correspond à de la fluorescence (ou photoluminescence) d'un élément, on a donc une information également chimique.

Cette technique d'analyse peut également être utile pour l'analyse des inclusions (nature) et donc dans la recherche de l'origine de l'échantillon analysé.

Cette méthode ne donne pas d'informations concernant un quelconque traitement, mais peut s'avérer utile pour mettre en évidence la nature synthétique d'un échantillon. En effet, la visualisation de raies larges serait caractéristique d'un échantillon d'origine synthétique, tandis que les raies fines seraient d'origine naturelle puisqu'elles seraient la conséquence d'une meilleure cristallisation.

Raman = risque de fluorescence donc régler longueurs d'onde du laser/ A 633nm laser rouge, à 473nm laser bleu-vert

$$10^7/\text{nm} = \text{cm}^{-1} = 1/\text{cm}$$

Crystalsleuth : logiciel / RRUFF : base de données

## 2. FTIR

La technique analytique FTIR ou Fourier Transform Infra Red Spectroscopy, donne elle aussi des indications sur la structure de l'échantillon analysé. Il s'agit d'une méthode de spectrométrie infrarouge vibrationnelle. Contrairement à la spectrométrie vibrationnelle Raman, le FTIR est plus efficace avec des matériaux amorphes et organiques (colorants, imprégnation) que des matériaux à structure cristalline.

Le FTIR a de nombreuses applications gemmologiques, parmi lesquelles l'identification des différents types de diamants (Ia, Ib, IIa, IIb) et certains de ses traitements, la détection des charges dans les échantillons à partir du moment où ils sont cristallisés, mais également la possibilité de différencier certains échantillons s'ils sont naturels, synthétiques ou avec une présence de traitements (si présence de matière étrangère : traitements de remplissage). Cependant, le FTIR donnant des spectres aux raies plus fines que celles du Raman, les modifications dans la structure des échantillons est donc plus difficile à distinguer. Vu qu'il utilise une énergie plus faible que le Raman, le FTIR présente donc l'avantage de ne pas exciter la fluorescence. Les résultats sont similaires au Raman : ces techniques sont donc complémentaires.

Le FTIR peut s'utiliser de deux manières différentes, qui lui permet une application très large :

- en application **ATR** (Attenuated Total Reflectance) qui est une technique rapide non destructive pour laquelle, contrairement à l'application en transmission, aucune préparation n'est nécessaire. Il s'agit d'une méthode basée sur le principe de réflexion interne (grâce à un diamant IIa qui absorbe traces) dans laquelle le trajet optique de mesure dépend de la profondeur de pénétration de l'énergie infrarouge dans l'échantillon. Le trajet optique de mesure est indépendant de l'épaisseur de l'échantillon. Cette technique est moins sensible qu'en transmission mais non destructrice.
- En application en **transmission** qui est, elle, une technique destructive pour laquelle il est nécessaire de procéder une préparation. L'acquisition du spectre infrarouge passe par la dilution (diminution de sa concentration) de l'échantillon analysé en le réduisant en poudre et en le mélangeant avec de la poudre de bromure de potassium (KBr) invisible aux infrarouges afin d'en créer une pastille grâce à une pression sous vide. En général, cette technique est plus sensible qu'en ATR pour une application gemmologique.

Comme pour la méthode Raman, chaque raie correspond à la vibration d'un groupement (raie de vibration = modes). L'infrarouge (faible énergie) permet de vibrer les éléments atomiques qui correspondent à des raies d'absorption infrarouge. Les raies d'absorption négatives sont significatives de l'absorption infrarouge (IR).

Minimum 400cm<sup>-1</sup> à 4000cm<sup>-1</sup> / Infrarouge = faible énergie (750nm)

### 3. Photoluminescence (émission du Cr<sup>3+</sup>)

Grâce à la méthode Raman, à une excitation laser à 473 nm (laser de couleur bleue) : émission du Cr<sup>3+</sup>

UV = forte énergie (peut altérer patrimoine génétique) 380nm

La luminescence Raman permet d'obtenir des résultats de la fluorescence du Chrome de chaque échantillon et de son intensité.

La luminescence absorbe la lumière pour la réémettre.

Lorsqu'un échantillon est éclairé par un laser à 473 nm (bleu), la photoluminescence, en plus de la diffusion Raman, peut se produire si la teneur en chrome le permet. A une longueur d'onde à 633 nm (laser rouge), la teneur de photoluminescence du chrome sature par rapport à la diffusion Raman et donne des spectres illisibles.

La photoluminescence peut fournir des informations sur la composition et la structure de l'échantillon.

Le spectromètre Raman permet ainsi deux technique d'analyse en une.

La photoluminescence provient d'un processus d'absorption puis de réémission entre deux niveaux d'énergie électronique. La quantité et le type de photoluminescence dépendent de l'échantillon analysé et de la longueur d'onde du laser utilisé. Le choix d'une longueur d'onde permet d'éviter des interférences de fluorescence non voulues car trop intenses.

### 4. Absorption optique UV-VIS-PIR ou UV-VIS-NIR (=Near Infra Red)

Elle donne des informations sur les éléments chromogènes lourds (poids atomique élevé)

Cette technique d'analyse permet d'accéder à la composition de l'échantillon (dosages quantitatifs), d'identifier un échantillon en fonction de son empreinte spectrale (dosages qualitatifs).

Cette méthode ne nécessite aucune préparation d'échantillon, est non destructive et permet une technique d'analyse rapide (2-3 minutes).

Il s'agit d'une méthode de mesures (longueur d'onde et intensité) de la lumière proche infrarouge par l'échantillon analysé. Son principe repose sur les propriétés vibrationnelles des molécules et leur interaction avec la lumière.

L'absorbance est proportionnelle à la concentration de l'échantillon analysé. Les constituants se retrouvent ainsi sur un même spectre qui est la somme de toutes les absorptions élémentaires.



Cette technique se base sur l'analyse du rayonnement électromagnétique de la matière avec la lumière.

Éléments absorbants = éléments chromogènes

Spectromètre d'absorption optique = absorption UV-VIS-PIR (ultraviolets visibles proches infrarouge)

## 5. XRF

La technique analytique XRF ou X-Ray Fluorescence (fluorescence à rayons X) est une analyse chimique non destructive qualitative et quantitative (grâce au logiciel) des éléments chimiques. Il s'agit de la spectrométrie de fluorescence à rayons X. L'échantillon est bombardé par des photons à rayons X émis par un tube à rayons X qui bombardent l'échantillon. L'absorption du rayonnement est suivie de l'émission de rayons X.

Une source lumineuse émet des rayons X de différentes énergies sur les atomes ou ions du matériau. Il s'agit d'éjecter une énergie qui sera remplacé par un électron donc l'électron perd son énergie et émet une lumière X (très haute énergie). Les rayons X désignent les ultraviolets invisibles (photons), qui sont des rayons ultra énergétiques (par opposition aux infrarouges).

Les longueurs d'ondes sont caractéristiques de l'atome bombardé.

Le spectre obtenu par cette spectrométrie de fluorescence à rayons X permet un dosage des éléments lourds présents dans l'échantillon analysé donc les éléments majeurs mais également des éléments-traces (notamment les éléments chromogènes responsables des différentes couleurs des corindons : Fe, Cr, V, Ti).

La mise en évidence des éléments-traces présents dans l'échantillon et de ses inclusions (leur nature) sont en général caractéristiques du milieu de formation, ce qui peut permettre de déterminer l'origine en plus de l'authenticité de l'échantillon analysé à partir du moment où il a une structure cristalline.

Ce dosage est exprimé en pourcentage (%) pour les teneurs élémentaires (qui correspond pour les corindons aux oxydes AlO) et en partie par million (ppm) pour les éléments-traces. Ces unités correspondent à des proportions et sont donc des unités de concentration. Les résultats obtenus par la méthode XRF correspondent donc aux pourcentages atomiques des éléments majeurs et mineurs (intermédiaires), exprimés en ppm lorsqu'il s'agit d'éléments en très faible concentration.

1% = 10 000 ppm & 500 ppm = 0.05%

4 modes de mesures/ 120s / Echelle logarithmique

Cependant, cette technique d'analyses permet de doser les éléments uniquement à partir de l'élément magnésium (Mg). Les éléments précédents sont trop légers pour être détectés par la technique d'analyses XRF. En effet, cette spectrométrie n'émet pas suffisamment d'énergie X afin de pouvoir doser les deux premières lignes du tableau périodique de Mendeleïev. Ainsi, le béryllium ne peut être dosé avec la fluorescence à rayons X. Il est donc nécessaire d'avoir recourt au LIBS afin de le détecter.

## 6. LIBS

Le LIBS ou Laser Induced Breakdown Spectroscopy est une technique d'analyse chimique de spectrométrie sur plasma induit par laser faiblement destructive reposant sur l'utilisation d'un rayonnement monochromatique non ionisant. Cette technique permet de prendre des mesures sur la composition chimique de tous les éléments (à la différence de la spectrométrie XRF).

Le premier à avoir utilisé la méthode LIBS pour une application gemmologique est le laboratoire SSEF (Bâle, Suisse) en 2004 (voire article afg n°152. 2005).

Cette méthode consiste à procéder par une ablation de surface micronique. Un laser pulsé (= non continu) à haute énergie entraîne l'ablation d'un petit volume dans un plasma. Les ions et atomes excités contenus dans le plasma permettent de collecter des spectres une fois le plasma refroidit (on dit qu'ils retournent dans leur état de base), grâce au spectromètre.

Le LIBS permet ainsi de calculer la concentration massique. Grâce à cette technique analytique, on peut ainsi en déduire la concentration de tous les éléments présents dans l'échantillon analysé (de l'hydrogène à l'uranium) de manière très sensible et précise et ainsi choisir de mettre en avant certains éléments chimiques tels que le béryllium par exemple.

La méthode LIBS est jusqu'aujourd'hui utilisée de manière « minimaliste » dans le domaine de la gemmologie, elle consiste à procéder à une seule ablation au niveau du feuilletis afin de diminuer la visibilité du prélèvement puisqu'il s'agit d'une analyse destructive, ce qui suffit en soit pour détecter la présence ou non de béryllium (puisque concentration la plus forte en Be est sur le contour, les extrémités). En effet, cet impact se fait traditionnellement au niveau du feuilletis afin de, à la fois pouvoir limiter les endommagements visuels subis par l'échantillon analysé mais, nous verrons plus bas, que c'est également placé précisément à cet endroit puisque c'est là que la concentration du Be est la plus forte. En procédant ainsi, si l'échantillon est traité par diffusion au Be, la présence de Be est obligatoirement présente au niveau du feuilletis.

Le LIBS, ainsi que le logiciel permettant de l'utiliser et de traiter ses données, utilisés dans ce travail de recherche ont été conçus par M. Motto-Ros, dans le cadre de nombreuses années de recherches (figure 9 & 38).



*Figure 9. Système LIBS conçu par M. Motto-Ros (ILM).*

Le principe du LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) consiste à faire un impact qui correspond à procéder à une ablation sur l'échantillon grâce à la génération d'un plasma extrêmement lumineux et intense et très brillant sur une période de temps très courte ; cela permet de prendre une image de la lumière et de la décomposition spectrale de la lumière à un temps parfaitement maîtrisé, 800 nano secondes ; après l'impact de l'impulsion laser sur l'échantillon on prend une photo pendant 5 micro secondes afin de pouvoir analyser la composition chimique de chaque plasma de manière très précise.

Le laser infrarouge présent dans le LIBS fonctionne à 100 Hz afin de contrôler/maitriser l'arrivée des tirs 20 Hz sur l'échantillon. Ce laser est donc puissant et nécessite une protection oculaire avec des lunettes coupant les rayons infrarouges L'interaction entre le laser qui le compose et la pierre permet la production de spectres sensibles caractéristiques de la composition chimique de l'échantillon, mais est également et surtout précis puisqu'il permet de récolter une multitude de micro analyses et ainsi d'effectuer une analyse complète, sensible et extrêmement précise.

Il existe aussi le LAICP-MS (spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif) et le SIMS (spectrométrie de masse à ions secondaires) afin de détecter l'élément béryllium. Ainsi, avec le LIBS, il s'agit des trois seules techniques analytiques suffisamment sensibles capables d'identifier et de quantifier le béryllium.

## V/ Résultats et interprétations

### A. Gemmologie conventionnelle

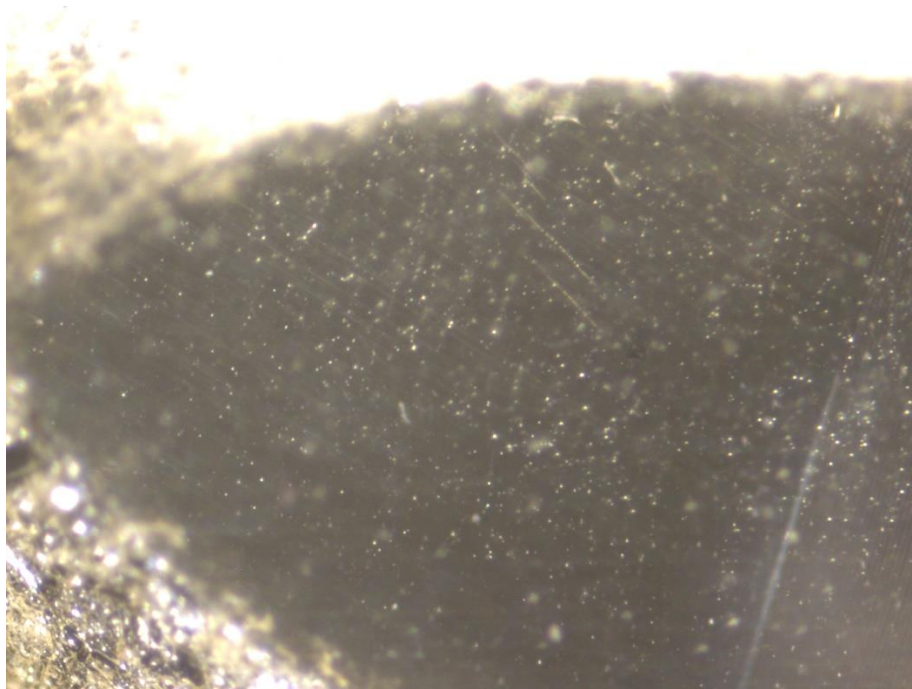
#### 1. Altération des inclusions (binoculaire & microscope électronique, loupe x10)

Le traitement thermique provoque une altération des inclusions caractéristique du traitement thermique HT, voire une élimination des inclusions (pierre propre).

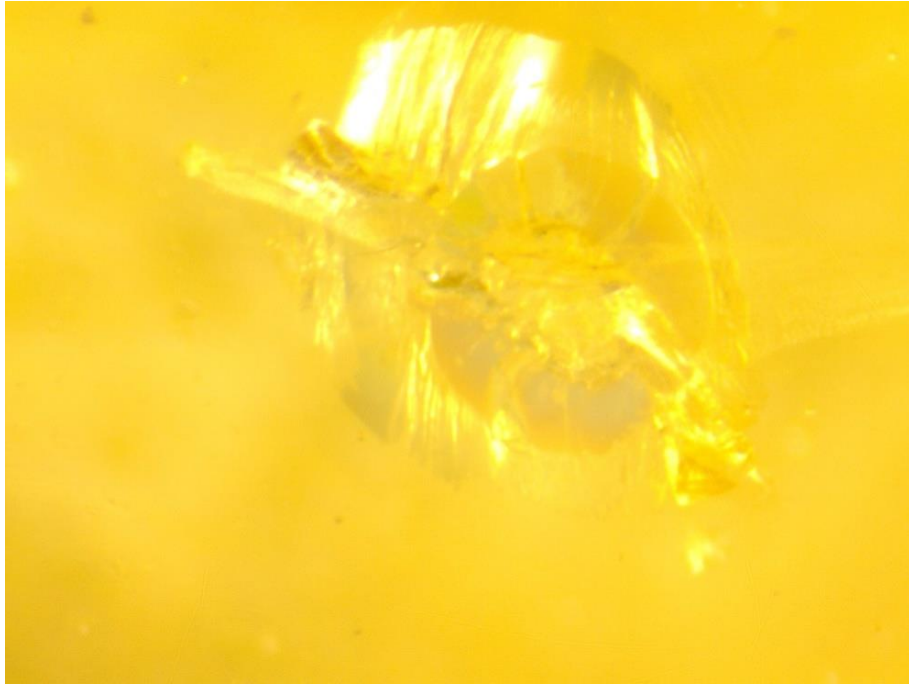
Plusieurs inclusions identifiables à la binoculaire (ou au microscope électronique) ou à la loupe x10 sont spécifiques d'un traitement thermique à haute température : les « halos de diffusion » bleus (ou « œufs de grenouille »), les lignes de rutile en pointillés (figures 10 & 20), voire complètement effacées, des matières vermiculées ou en « toile d'araignée » qui donnent un effet laiteux d'un point de vu optique, les cristaux positifs altérés (figures 11, 12 & 13), givres altérés, en pointillés ou en « empreinte digitale » (figures 12, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20).

Selon certains scientifiques, certaines inclusions (comme les halos bleus visibles autour de cristaux positifs) sont significatives de la diffusion au béryllium spécifiquement, mais cela ne fait pas l'unanimité.

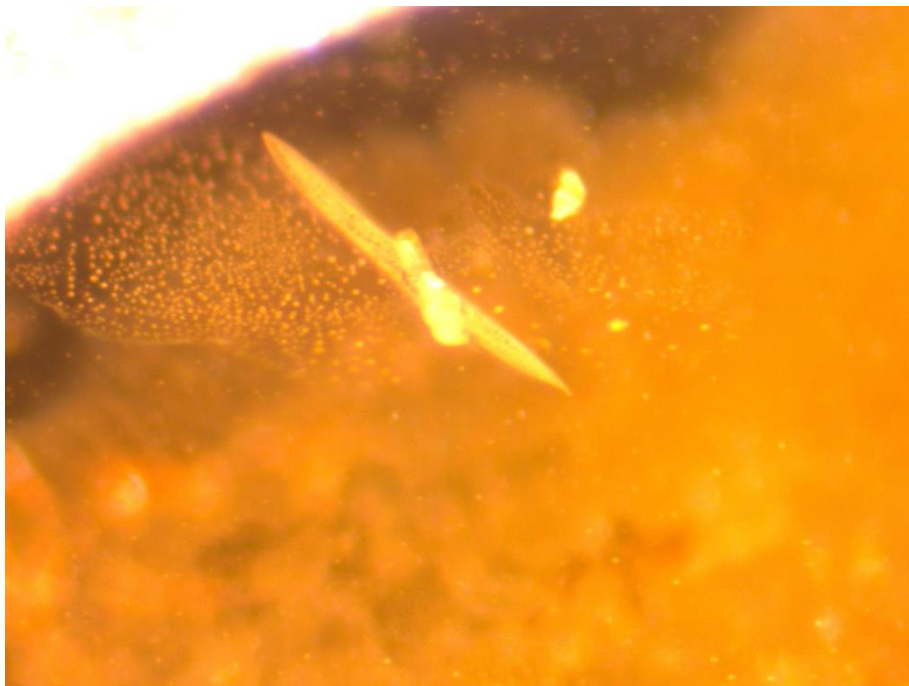
Les inclusions ci-dessous mettent en avant un traitement à haute température (>1700°C) mais pas la présence du Be spécifiquement. Ces éléments nous permettent uniquement de déduire que l'échantillon analysé a subi un traitement thermique à haute température (nécessaire à la diffusion de Be mais pas significatif uniquement de cette diffusion) mais il est donc nécessaire de compléter cette analyse par une analyse chimique d'éléments légers.



*Figure 10. Aiguilles (rutile ?) altérées par le traitement thermique à haute température subi par l'échantillon S052106.*



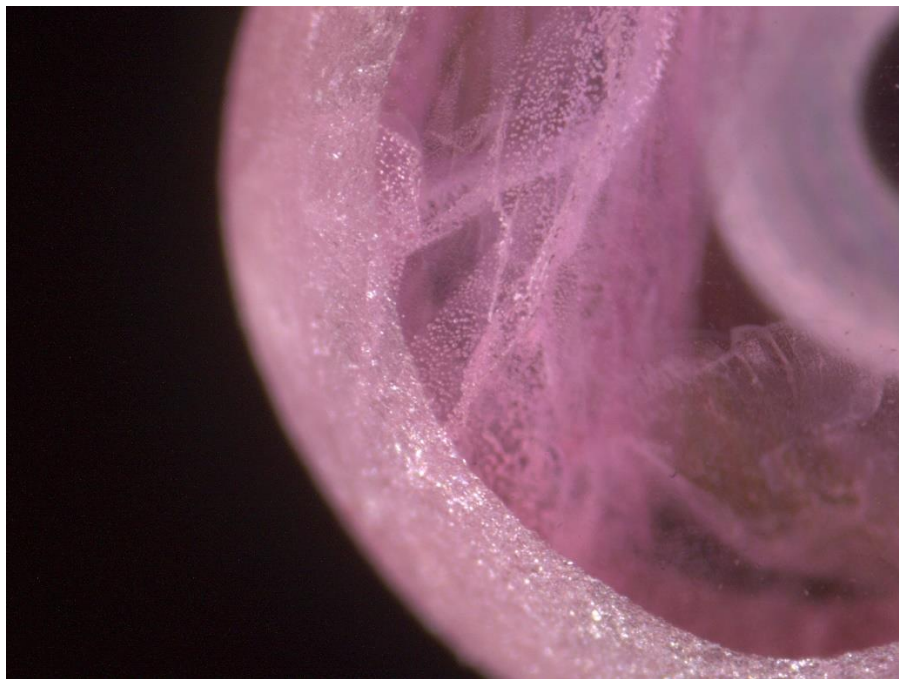
*Figure 11. Cristal positif altéré par le traitement thermique à haute température subi par l'échantillon S052101.*



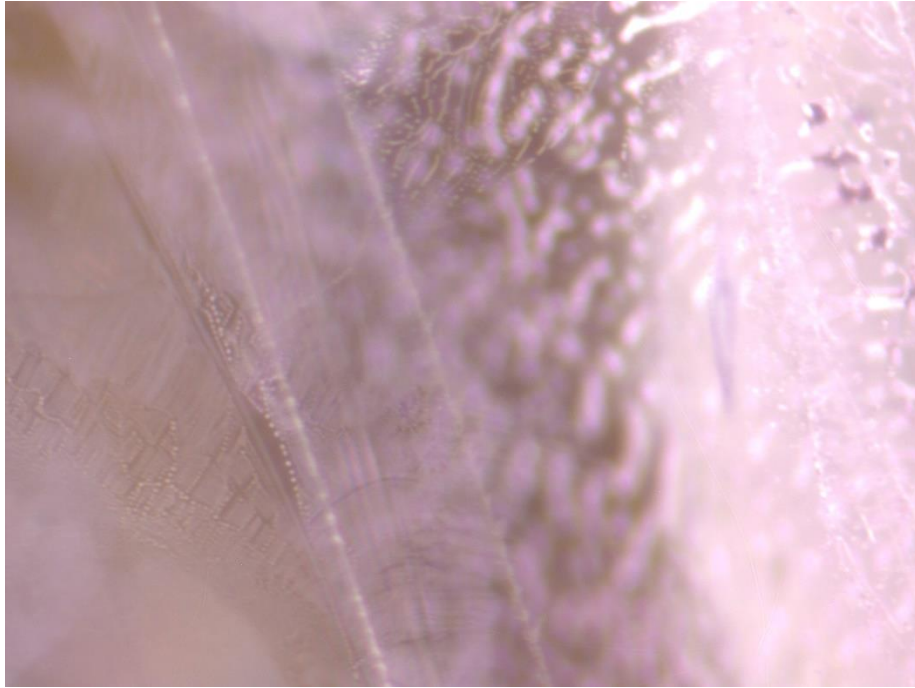
*Figure 12. Cristal et givres en « empreintes digitales » altérés par le traitement thermique à haute température subi par l'échantillon S052102.*



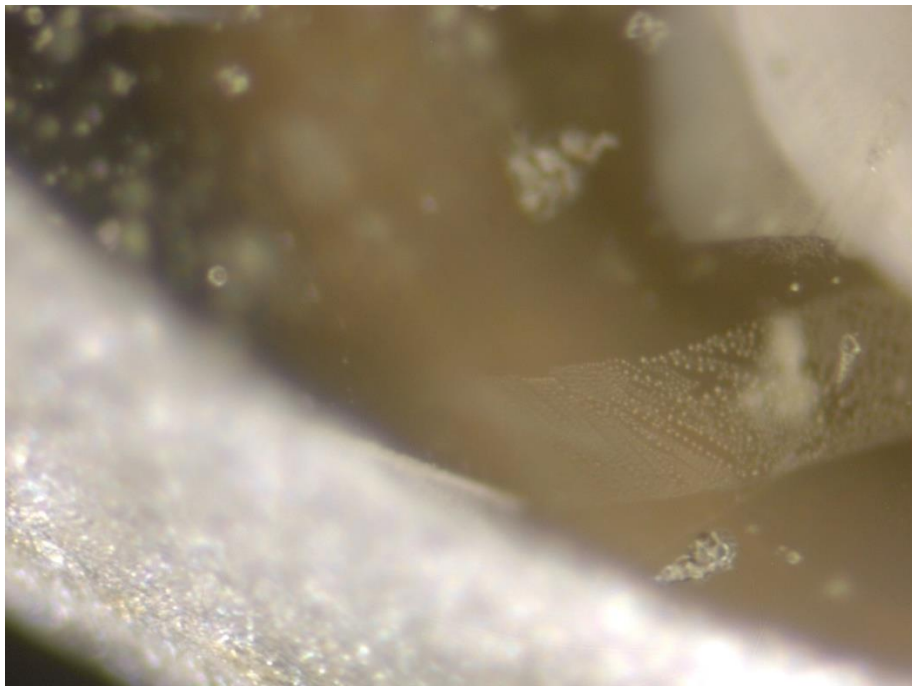
*Figure 13. Cristaux et givres altérés par le traitement thermique à haute température subi par l'échantillon S052104.*



*Figure 14. Givres altérés par le traitement thermique à haute température subi par l'échantillon S052105.*



*Figure 15. Givres altérés par le traitement thermique à haute température subi par l'échantillon S052105.*



*Figure 16. Givres altérés par le traitement thermique à haute température subi par l'échantillon S052107.*

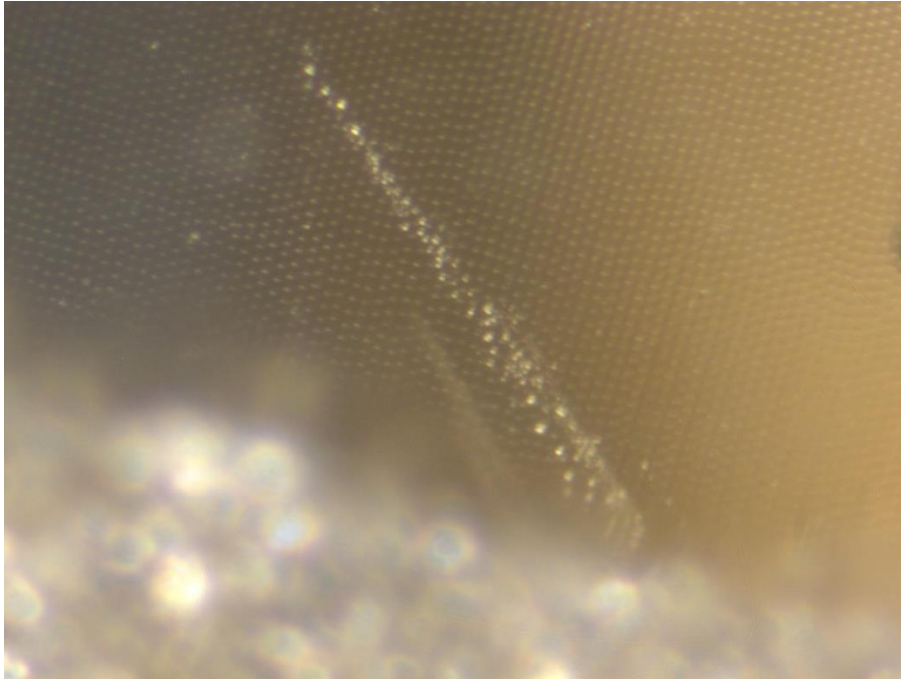


*Figure 17. Givres altérés par le traitement thermique à haute température subi par l'échantillon S052101.*

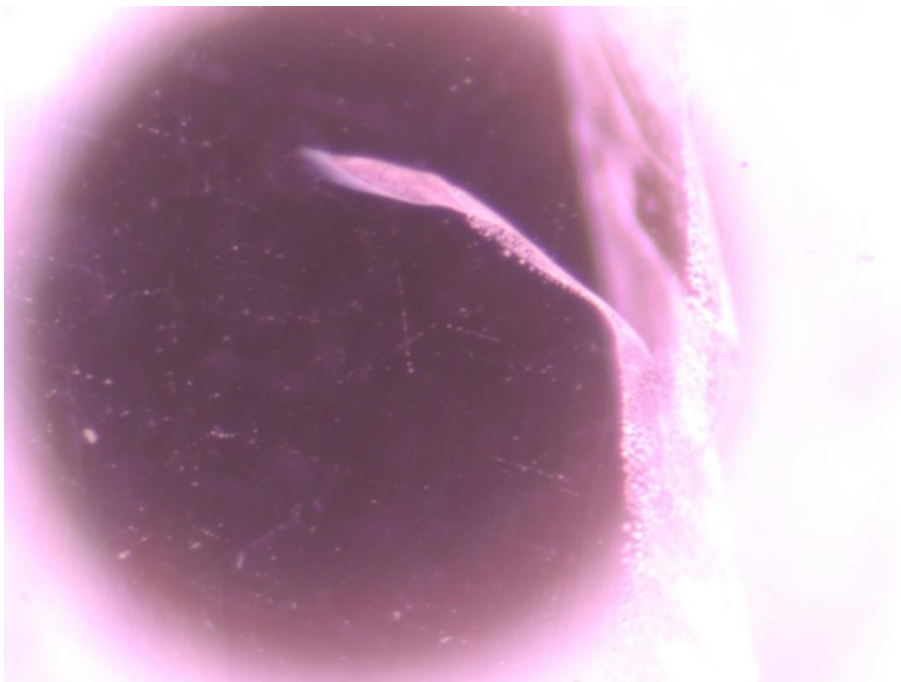


*Figure 18. Givres altérés par le traitement thermique à haute température subi par l'échantillon S052102.*





*Figure 19. Givres altérés par le traitement thermique à haute température subi par l'échantillon S052107 et ablations en surface créées par le LIBS.*



*Figure 20. Givres et aiguilles altérés par le traitement thermique à haute température subi par l'échantillon S052105*

## 2. Halo orange

L'observation d'un halo orange consiste à placer la table de l'échantillon s'il est facetté ou la surface plane la plus grande de l'échantillon sur une feuille de papier blanc mat afin de l'éclairer par dessus à l'aide d'une lumière incidente blanche. Si on voit apparaître sur le pourtour de l'échantillon analysé un halo orange qui « entoure » l'échantillon, cela peut donner une indication de présence du traitement par diffusion de béryllium. En effet, lorsque ce test est effectué avec des échantillons n'ayant pas subi de traitement par diffusion, ce halo n'apparaîtra pas. Cependant, ce halo orange n'apparaîtra pas automatiquement pour tout échantillon traité au béryllium. Ainsi, cette technique d'observation est utile lorsque ce halo orange est présent, mais n'est pas indicative si absent.

Cette technique d'analyse ne peut suffire à elle seule afin de conclure du traitement subi par l'échantillon analysé. En effet, elle vient compléter les techniques analytiques de gemmologie dite conventionnelle mais ne permet pas une conclusion par cette unique analyse.

## 3. Fluorescence (sous lampe à ultraviolets - UVC & UVL)

Il aurait été intéressant d'analyser ces échantillons également avant la diffusion au Be afin de voir s'il y a une différence de luminescence. La seule action du Be dans les saphirs sur excitation UV serait qu'il nous permet d'observer une luminescence plus intense au niveau de la périphérie de l'échantillon traité qu'à cœur, ainsi que des inclusions qui peuvent émettre une luminescence.

Donc Be serait lié à une modification de la structure de la pierre étant donné que c'est en fonction de la structure que la pierre luminesce ou pas. La cause de la luminescence est donc intrinsèque.

Centre coloré = défauts ponctuels liés à des erreurs dans l'organisation atomique de la maille, limités à un ou quelques atomes (AFG ; Papin et al., 1999). Lacune oxygène ou aluminium (vacancy ou  $V^0$ ) = défaut dans corindon.

Les échantillons S052104, S052105, S052106 et S052107 sont les échantillons ayant une luminescence prononcée sous ultraviolets longs à 365 nm (figure 21). L'échantillon S052101 a une très faible luminescence. Les autres échantillons n'ont pas de luminescence.

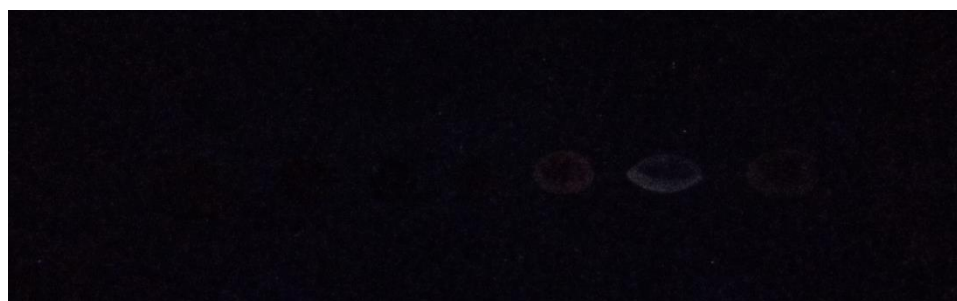


*Figure 21. Luminescence des échantillons de S052101 à S052107 de gauche à droite sous lumière à ultraviolets longs (UVL) à 365nm*

On remarque que la luminescence des échantillons est beaucoup plus intense sur les extrémités que dans le cœur des échantillons, ce qui est caractéristique des saphirs traités par diffusion au Be (cf dossier central de la revue n°211 AFG).

Cependant, les couleurs de la luminescence ne sont pas caractéristiques du traitement (AFG n°211, 2021) elles ne donnent donc pas d'information de traitement.

Nous mettrons en comparaison ces données sous ultraviolets longs à 265 nm avec les données de dosage des éléments de ces mêmes échantillons. En effet, cette luminescence pourrait avoir un lien avec la teneur en fer présent dans les échantillons, ou plus précisément la non-teneur en fer. En effet, on dit que le fer est un « poison » de luminescence : il absorbe les rayons ultraviolets mais sans les réémettre. Le fer présent dans la composition des échantillons pourrait alors fausser les résultats obtenus. Il se pourrait alors qu'il y ait un lien entre ces résultats et la teneur en fer dans leur composition.



*Figure 22. Luminescence des échantillons de S052101 à S052107 de gauche à droite sous lumière à ultraviolets courts (UVC) à 254 nm*

Les résultats obtenus sous les ultraviolets courts à 254 nm ne sont pas nécessaires à eux seuls étant donné leur très faible intensité, mais permettent de mettre en comparaison avec

ceux obtenus sous ultraviolets longs à 365 nm. En effet, cette étude permet uniquement de confirmer que les échantillons ayant une luminescence sont ceux de S052104 à S052107.

## B. Gemmologie scientifique ou de laboratoire

### 1. Raman

Les données récoltées grâce à la technique analytique de spectrométrie Raman au laser à 473 nm (figure 23 & 24) nous donnent des indications sur la structure physique de l'échantillon analysé. Ainsi, elles nous permettent uniquement d'en conclure que les échantillons analysés appartiennent bien à la famille des corindons (raie à 418nm caractéristique du corindon).

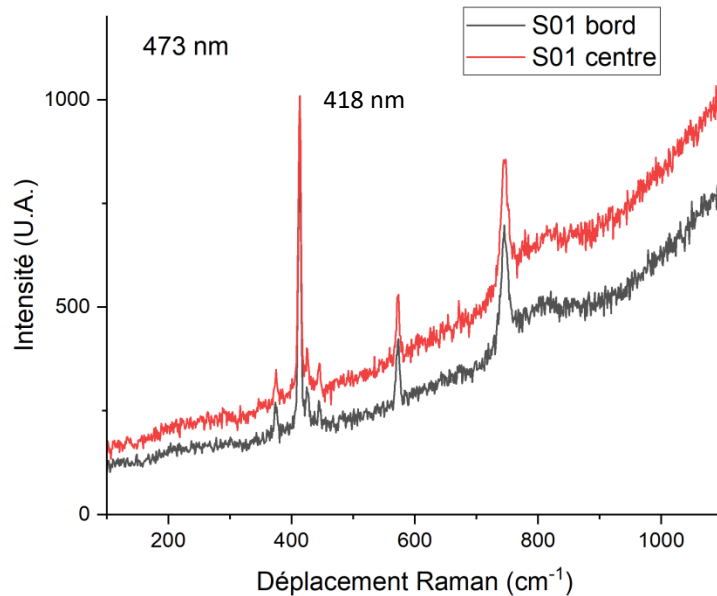


Figure 23. Spectre Raman à cœur et au bord de l'échantillon S052101

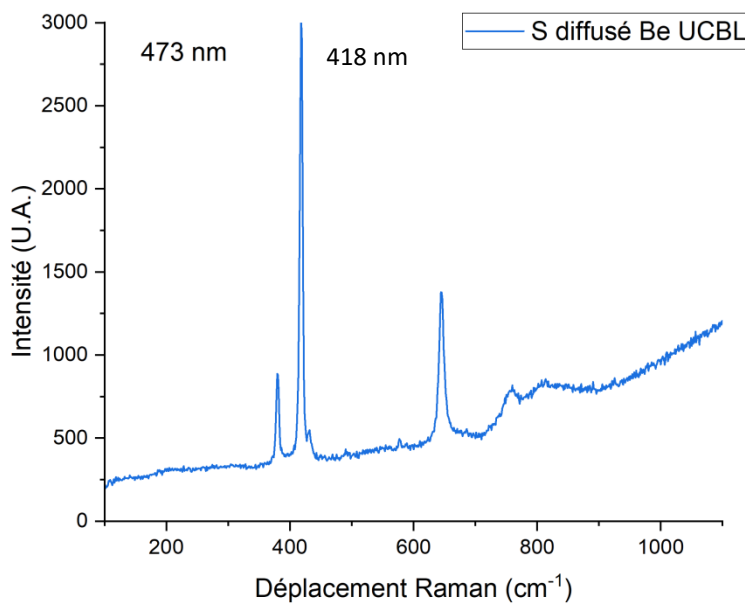


Figure 24. Spectre Raman à cœur de l'échantillon S052108

## 2. FTIR

Les analyses faites en ATR (figure 25) ne donnent aucun élément, allant même jusqu'à la déformation des données : ces données sont donc erronées.

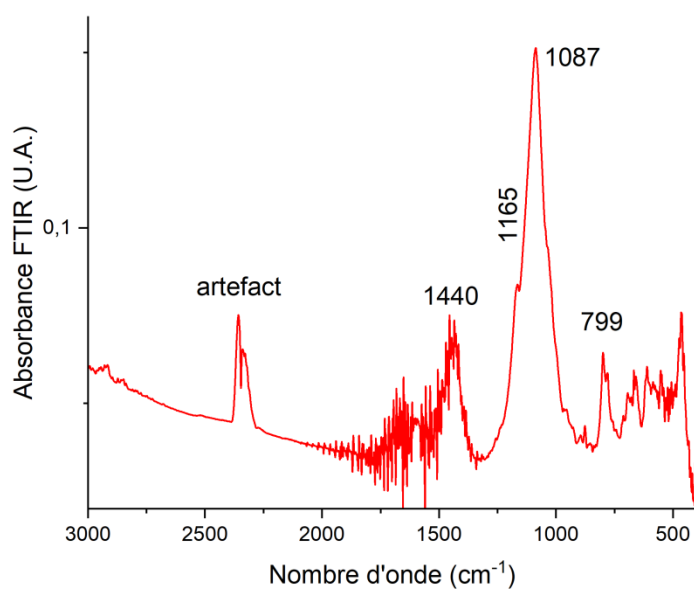


Figure 25. Spectre FTIR en ATR de l'échantillon S052106

Donc analyse en transmission (figure 26 & 27) : destruction partielle de l'échantillon S052106 pour récupérer des données. Fabrication d'une pastille avec de la poudre de bromure de potassium et de la poudre extraite de l'échantillon S052106 broyée assemblés sous pression de manière à former une pastille analysable compacte.

Les figures 26 & 27 mettent en évidence la structure du corindon grâce à la comparaison du spectre obtenu par la méthode FTIR en transmission de l'échantillon S052106 (bleu) avec un spectre de référence des données du logiciel (rouge) d'un corindon bleu (saphir).

Ces analyses nous permettent donc de confirmer qu'il s'agit bien d'un corindon grâce aux données physiques obtenues par le spectre de la méthode FTIR en transmission.

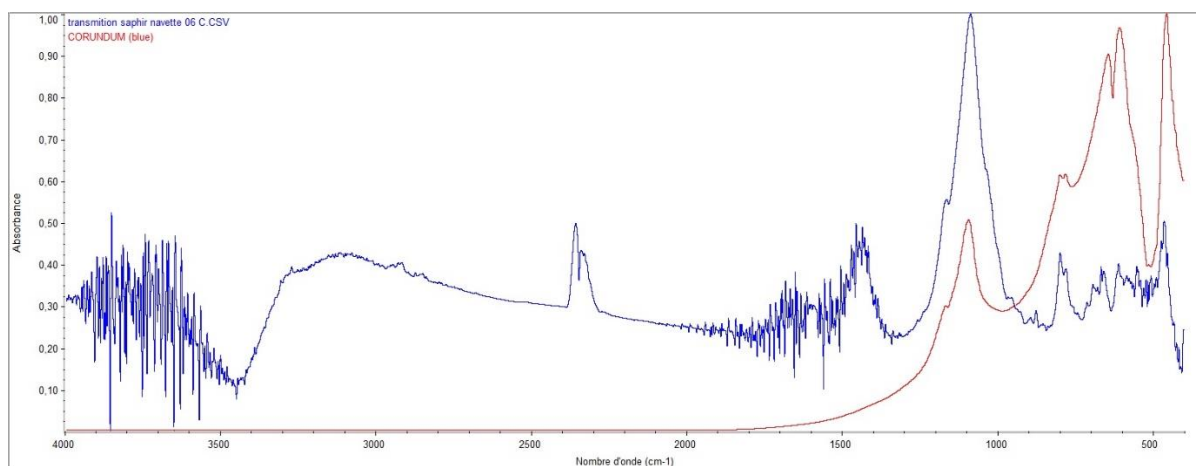


Figure 26. Spectre FTIR en transmission de l'échantillon S052106 (bleu) en comparaison avec le spectre FTIR de référence correspondant à un corindon bleu (rouge)

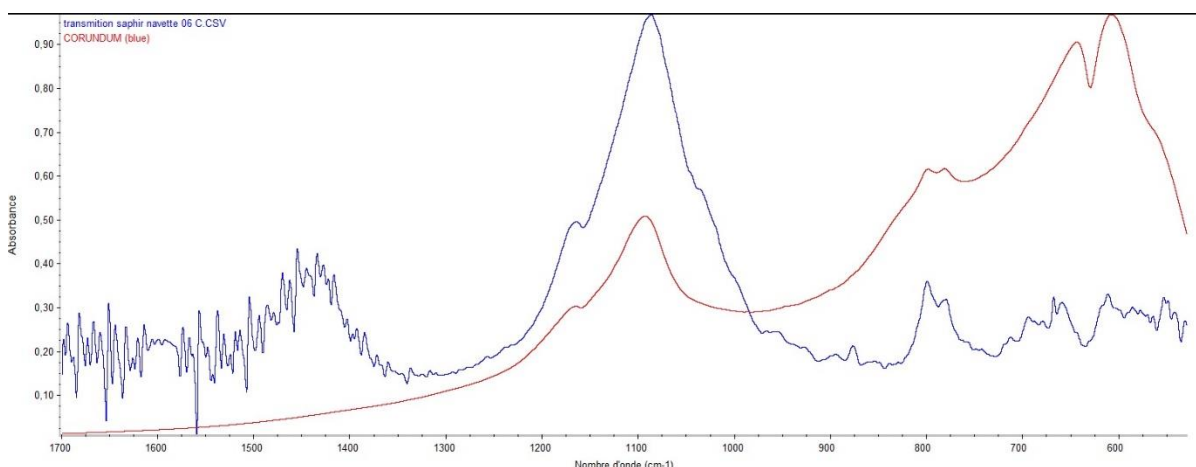


Figure 27. Zoom du spectre FTIR en transmission de l'échantillon S052106 (bleu) en comparaison avec le spectre FTIR de référence correspondant à un corindon bleu (rouge)

### 3. Photoluminescence (excitée par laser 473 nm - laser bleu)

Lorsque l'on fait l'essai de capturer les mesures du spectre de luminescence du  $\text{Cr}^{3+}$  à 633 nm (laser rouge) par la méthode Raman, la photoluminescence du chrome sature et le spectre qui en découle est donc faussé et illisible. En effet, le laser à 633nm provoque une excitation du chrome et crée donc une fluorescence Raman, ce pourquoi il a été nécessaire de réduire le laser à 473 nm afin d'en tirer un spectre lisible et significatif de la photoluminescence du chrome.

Le spectre de luminescence par spectrométrie Raman excitée par laser à 473 nm (figures 28 & 29) donne des indications chimiques sur les échantillons analysés. En effet, par sa luminescence, ce saphir indique une présence de chrome de plus de 40 000 coups. On peut observer que malgré le changement d'intensité du laser, le chrome sature toujours (figure 28).

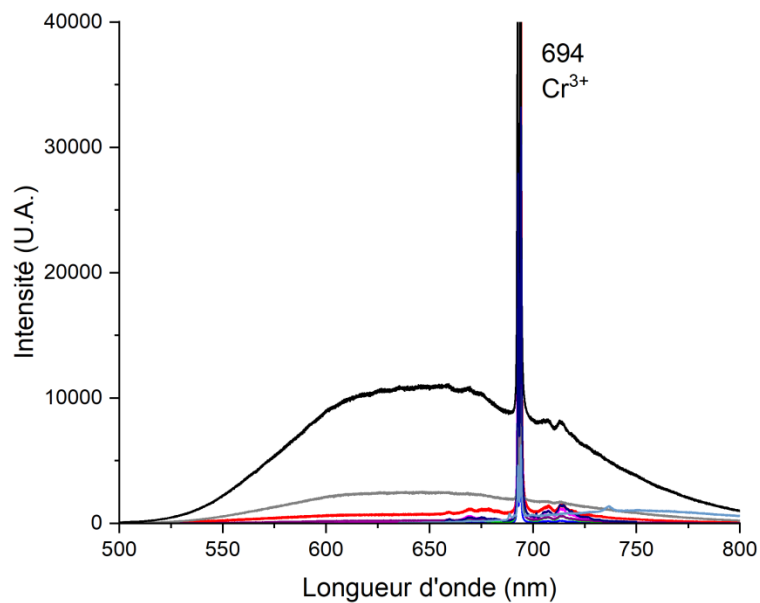


Figure 28. Spectre de luminescence (Raman) de l'élément Chrome<sup>3+</sup> à 694 nm de longueur d'onde détecté au laser à 473 nm (laser bleu)



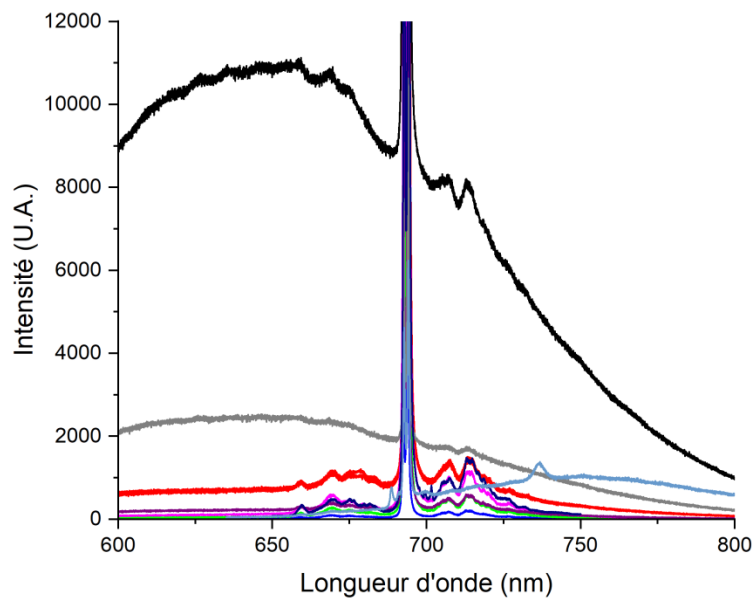


Figure 29. Zoom du spectre de luminescence Raman de l'élément Chrome<sup>3+</sup> à 694 nm de longueur d'onde détecté au laser à 473 nm

#### 4. Absorption optique UV-VIS-PIR (ou UV-VIS-NIR)

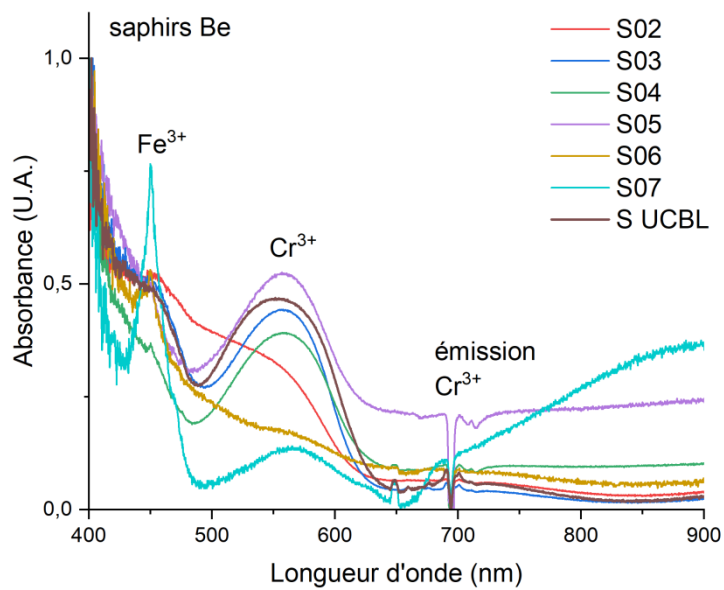


Figure 30. Spectres d'absorption optique VIS-NIR des huit échantillons

On retrouve l'émission du chrome qui correspond à sa fluorescence (figures 28 & 29) à 694 nm. Le fer est à 450 nm. Le chrome est à 560 nm. On a donc les éléments chromogènes de ces échantillons.

## 5. XRF

On rappelle que les données de composition en éléments obtenues par la méthode XRF dosent uniquement les éléments à partir du magnésium (Mg).

A comparer avec les spectres d'absorption (Fe et Cr)

+ tableau quantitatif éléments chimiques de chaque échantillon (indiquer pourcentage ou ppm = pourcentage par millions, des éléments caractéristiques ou indicatifs)

On remarque que les échantillons S052101 à S052103 qui ont une luminescence faible voire inexistante (figure 21), correspondent aux trois échantillons qui ont la plus grande quantité de fer parmi les sept échantillons sous lumière à ultraviolets (tableau 1). Il y a donc bien un lien logique entre la luminescence sous une lumière à ultraviolets et la composition chimique des échantillons analysés, en l'occurrence la teneur en fer. Si ces trois premiers échantillons avaient une plus petite quantité de fer, ils luminesceraient certainement eux aussi, de la même manière que les autres échantillons.

De plus, dans les résultats sous UVL (figure 21), on pouvait constater que l'échantillon S052101 avait une très faible luminescence. En comparaison de cette donnée avec celles de sa composition en éléments (tableau 1), sa teneur en fer avoisine les 3 000 ppm.

On peut alors considérer que lorsque le fer à une quantité supérieure à 3 000 ppm (ou >0.003%), le fer absorbe la lumière sans la réémettre. En quantité plus faible (<3 000 ppm), le fer n'a donc pas ou peu d'impact sur la luminescence de l'échantillon.

On sait que le fer est un « poison » de luminescence (=absorbe la lumière mais ne la réémet pas), on peut alors supposer que sans cette teneur supérieure à 3 000 ppm en fer, tous les échantillons seraient probablement luminescents.

Éléments-traces lourds caractéristiques des huit échantillons analysés

SAMPLE	S052101 Moyenne de 1	S052102 Moyenne de 2	S052103 Moyenne de 2	S052104 Moyenne de 2	S052105 Moyenne de 2	S052106 Moyenne de 2	S052107 Moyenne de 2	S052108 Moyenne de 2
	jaune	orange	rouge	rose	rose pale	incolore	cœur bleu	rouge UCBL
<b>Cr</b>	<b>361</b>	<b>133</b>	<b>892</b>	<b>336</b>	<b>79</b>	<b>26</b>	<b>LOD</b>	<b>877</b>
Cr error +/-	24	20	40	26	18	25	LOD	62
<b>Fe</b>	<b>3218</b>	<b>4791</b>	<b>5887</b>	<b>2917</b>	<b>1348</b>	<b>1496</b>	<b>2337</b>	<b>5110</b>
Fe error +/-	188	234	279	188	139	150	168	369
<b>Ga</b>	<b>57</b>	<b>28</b>	<b>38</b>	<b>53</b>	<b>37</b>	<b>38</b>	<b>43</b>	<b>37</b>
Ga error +/-	12	13	12	12	11	11	11	18
<b>Ti</b>	<b>54</b>	<b>114</b>	<b>81</b>	<b>79</b>	<b>LOD</b>	<b>LOD</b>	<b>74</b>	<b>LOD</b>
Ti error +/-	24	29	36	38	LOD	LOD	36	LOD
<b>V</b>	<b>19</b>	<b>LOD</b>	<b>35</b>	<b>42</b>	<b>58</b>	<b>LOD</b>	<b>35</b>	<b>777</b>
V error +/-	11	LOD	20	20	15	LOD	16	66

Tableau 1. Composition en éléments-traces (moyennes d'analyses) pour les échantillons S052101 à S052108 à l'aide de la méthode XRF (en ppm)

Les données en gras correspondent à la moyenne de plusieurs prises de mesures des éléments traces constituant les huit échantillons analysés. Les données sous ces moyennes correspondent à la marge d'erreur indiquée par le logiciel. En moyenne, ces marges d'erreur sont relativement faibles, donc on considère que ces données sont fiables afin de les traiter. Les données surlignées de couleur correspondent aux moyennes des éléments les plus élevées mises en comparaison d'un échantillon à l'autre.

Les données LOD correspondent à une mesure trop faible pour que la méthode XRF puisse les quantifier. On considère alors que leur teneur est nulle.

Ainsi, on peut alors comparer ces données récoltées par la méthode XRF avec les données d'absorption optique VIS-NIR, notamment des teneurs en chrome ( $\text{Cr}^{3+}$ ) et en fer ( $\text{Fe}^{3+}$ ).

Mise en comparaison de l'intensité de l'émission du chrome  $\text{Cr}^{3+}$  à 693 nm de la méthode de photoluminescence Raman avec la teneur en chrome (ppm) des données quantitatives de la méthode XRF

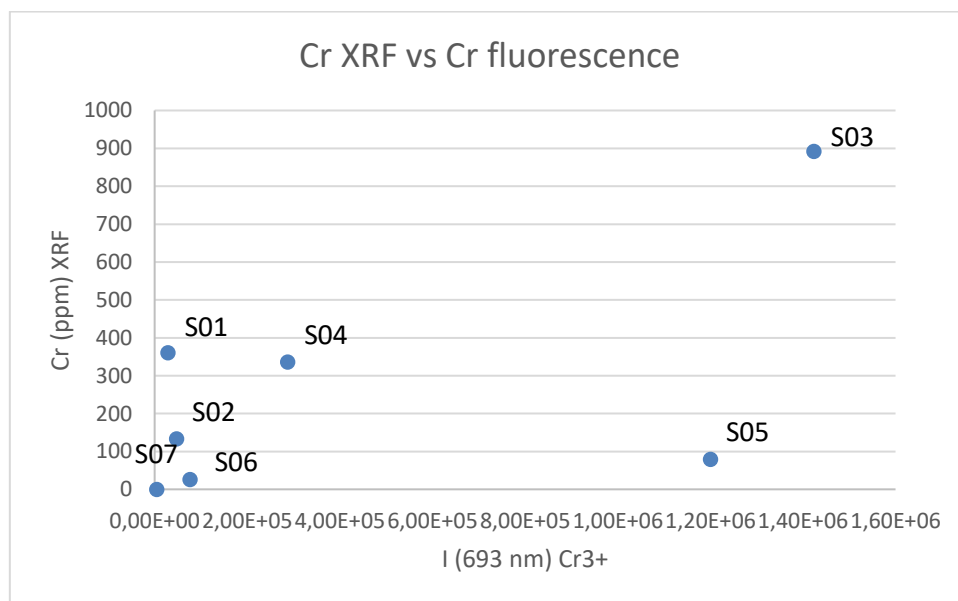


Figure 31. Comparaison de la quantité d'absorption du  $\text{Cr}^{3+}$  en ppm (XRF) et intensité de l'émission du  $\text{Cr}^{3+}$  (photoluminescence).

La figure ci-dessus (figure 31) correspond à la mise en comparaison de la teneur en chrome (absorption) avec l'intensité du chrome (émission). On remarque ainsi, que l'échantillon S052103 a une teneur et une intensité relativement proportionnelles et élevées, à l'inverse de l'échantillon S052107 qui le quel elles sont quasiment nulles. Seuls les échantillons S052101 et S052105 n'ont pas leurs données d'émission et d'absorption proportionnelles.

## 6. LIBS (chimique)

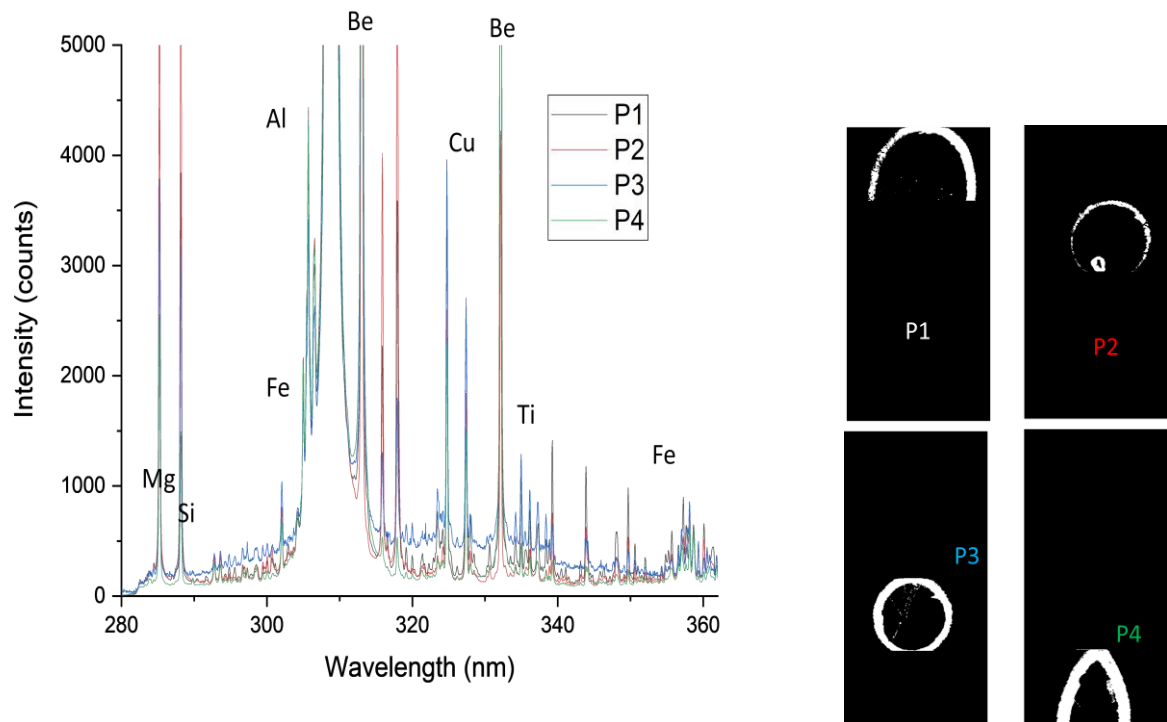


Figure 32. Spectres analyses LIBS des échantillons P1=S052101 P2=S052103 P3=S052104 P4=S052106 en périphérie.

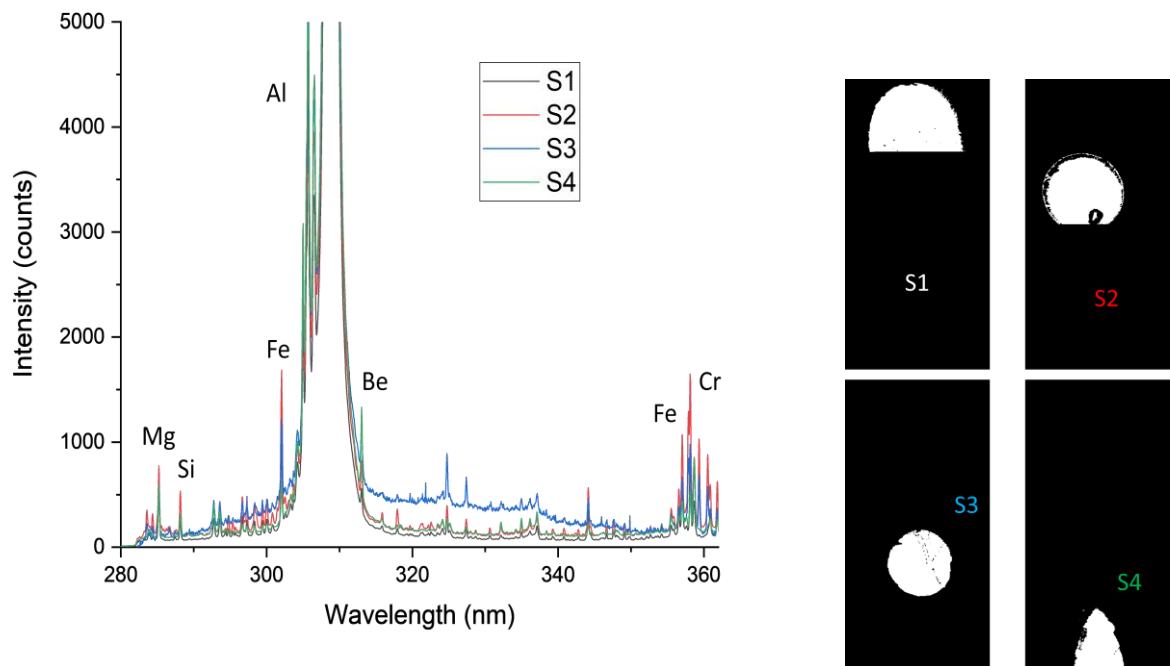


Figure 33. Spectres analyses LIBS des échantillons S1=S052101 S2=S052103 S3=S052104 S4=S052106 à cœur

Cartographies qualitatives et quantitatives des éléments composant les quatre échantillons analysés par la méthode LIBS

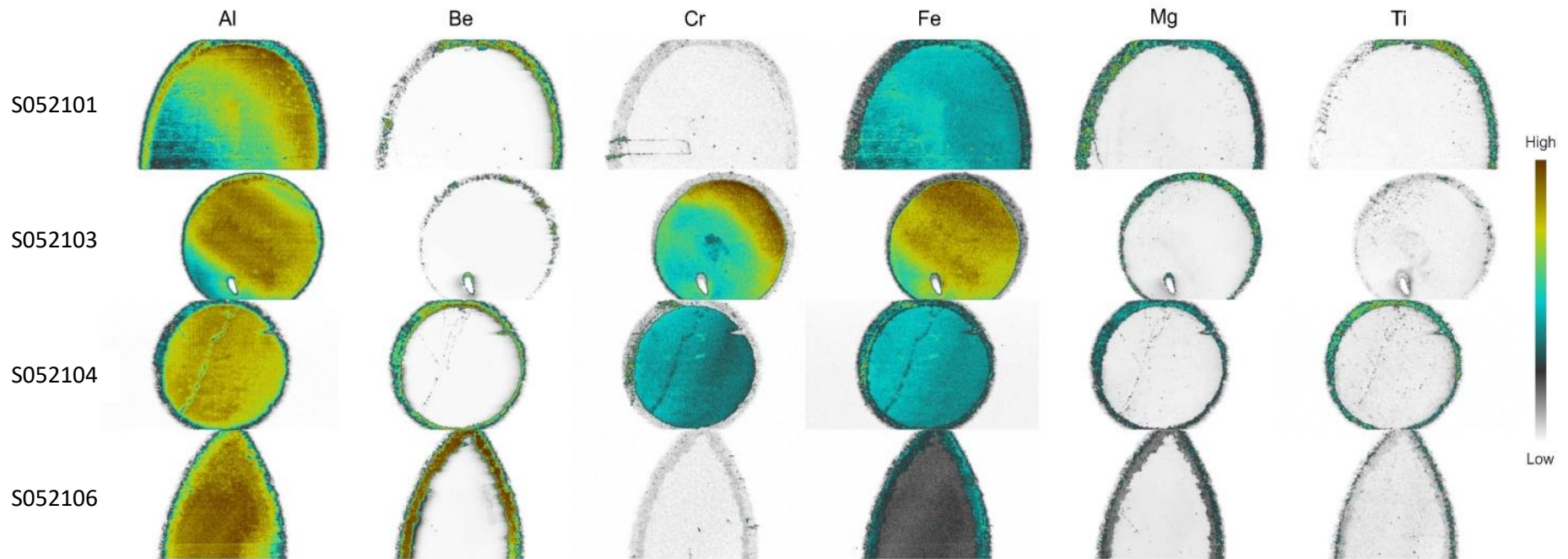


Figure 34. Cartographies des échantillons obtenus par la méthode LIBS des éléments  $Al^{3+}$ ,  $Be^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ti^{4+}$  pour les échantillons S052101 (ovale jaune), S052103 (rond rouge), S052104 (rond rose), S052106 (navette incolore)

Par cette méthode LIBS, les données d'environ 120 000 spectres (30 000 spectres x 4 échantillons = 120 000 spectres) ont du être traité afin de pouvoir réaliser ces cartographies des éléments (figure 34). En effet, afin de pouvoir réaliser la cartographie d'un seul échantillon, il a été nécessaire de procéder à l'ablation d'environ 30 000 tirs (donc 30 000 cavités) qui permet de récolter 30 000 spectres par échantillon.

Le traitement des données de ces 30 000 spectres permet ainsi de décomposer la composition en éléments de manière très sensible et donc précise pour chaque échantillon analysé. M. Motto-Ros a également procédé par la suite à plusieurs normalisations de ces données afin de pouvoir mettre en évidence la teneur des différents éléments composants pour chaque échantillon analysés par la méthode LIBS. Il s'agit donc de données qualitatives et quantitatives des éléments composants.

Une seule ablation provoquée par la méthode LIBS permet d'obtenir un spectre de tous les éléments présents à l'endroit précis de l'ablation. De plus, une seule ablation a un rayon de moins de un micron ( $<1 \mu\text{m}$ ), ce qui ne lui permet pas d'être vue à l'œil nu (figures 35 & 36).

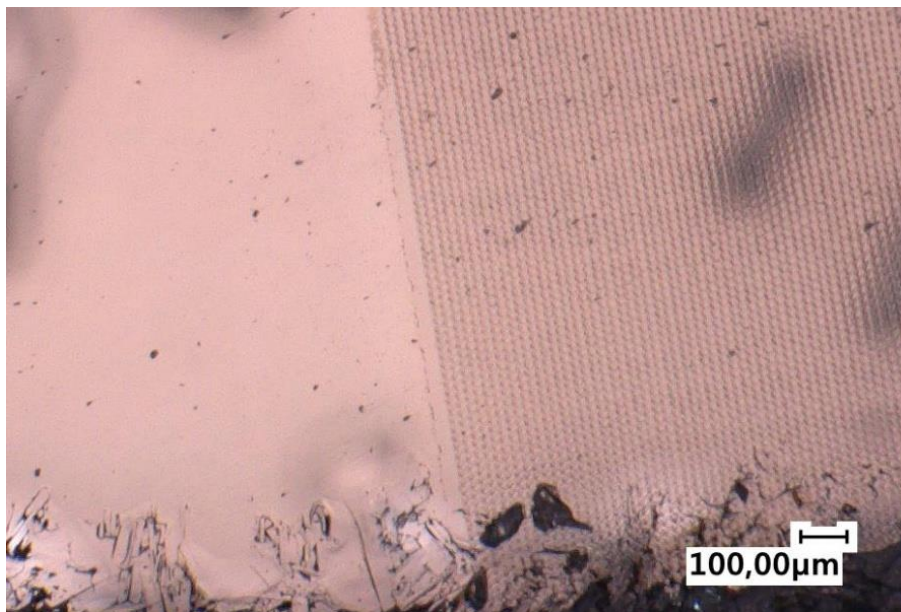
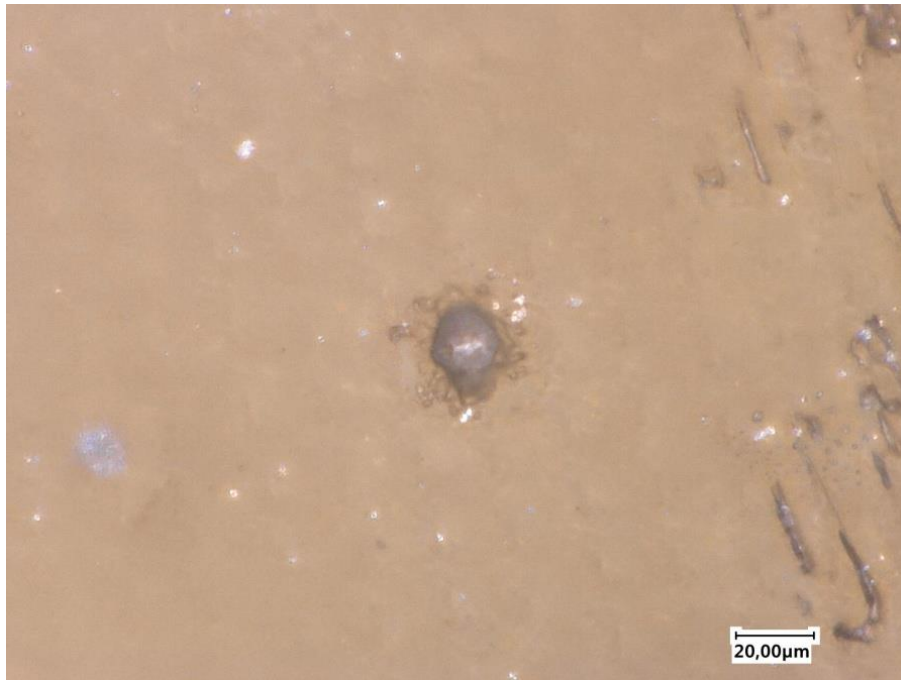


Figure 35 : Cratérisation LIBS, avant (gauche) / après (droite) à la surface d'un saphir poli.



*Figure 36. Cratère d'ablation de 30 tirs réalisés par la méthode LIBS.*

La figure ci-dessus (figure 36) nous montre le rayon de l'ablation de 30 tirs par la méthode LIBS subie par l'échantillon correspondant à un diamètre mesurant  $18 \mu\text{m}$ . Ainsi, on considère qu'une seule ablation (de un seul tir) représente  $18/30 = 0.6 \mu\text{m}$ .

Grâce à toutes ces données récoltées, on peut ainsi comparer ces cartographies LIBS (figure 34) avec les spectres LIBS (figures 32 & 33) avec les spectres d'absorption VIS-NIR (figure 30) avec les données XRF (tableau 1).

On remarque que les échantillons S052103 & S052104 ont une teneur en cuivre (figure 32) en périphérie et inexistante à cœur (figure 33) qui n'a pas été détecté par la méthode XRF (tableau 1), ce qui prouve donc la haute sensibilité de la méthode LIBS, et qui doit très certainement être liée à soit des résidus de creuset (lors du traitement), soit des résidus de polissage.

On constate à partir de ces spectres (figures 32 & 33) que le béryllium a une concentration beaucoup plus élevée en périphérie qu'au cœur des échantillons. En effet, la forte concentration en béryllium se visualise d'une part par la forte intensité du béryllium à 313 nm, mais également par la présence du second pic du béryllium à 333 nm significatif d'une forte teneur en  $\text{Be}^{2+}$  (figure 32). En effet, on peut voir sur les spectres à cœur que ce pic à 333 nm n'est plus du tout présent, ainsi que la nette régression de l'intensité du pic à 313 nm (figure 33).

La concentration de béryllium en périphérie prouve donc bien la diffusion par l'extérieur de l'élément béryllium.



Cependant, même si c'est en faible teneur, on retrouve tout de même du  $\text{Be}^{2+}$  au centre des échantillons (contrairement à la diffusion à l'élément titane qui reste uniquement en périphérie) ce qui va à l'encontre des hypothèses qui ont pu être faites sur la diffusion du Be (cf McClure S., and al. 2002), cela nous permet donc d'expliquer le terme de « diffusion en profondeur » du traitement, sans nous contenter de la seule explication de la couleur qui ne disparaît pas si on effectue un repolissage (en opposition à la diffusion de l'élément titane  $\text{Ti}^{4+}$ ). En effet, grâce à ses propriétés, le béryllium est capable de s'introduire jusqu'au centre des échantillons ayant subi un traitement par diffusion au béryllium.

Par ailleurs, la cartographie des éléments (figure 34) nous permet de visualiser, en comparaison avec le tableau des éléments obtenus par la méthode XRF (tableau 1) ainsi qu'avec les spectres obtenus par la méthode LIBS (figures 32 & 33), que lorsque la concentration du béryllium est plus forte en périphérie, celle de l'aluminium est amoindrie ; tandis que lorsque la concentration du béryllium est plus faible à cœur, celle de l'aluminium est beaucoup plus intense (figure 37).

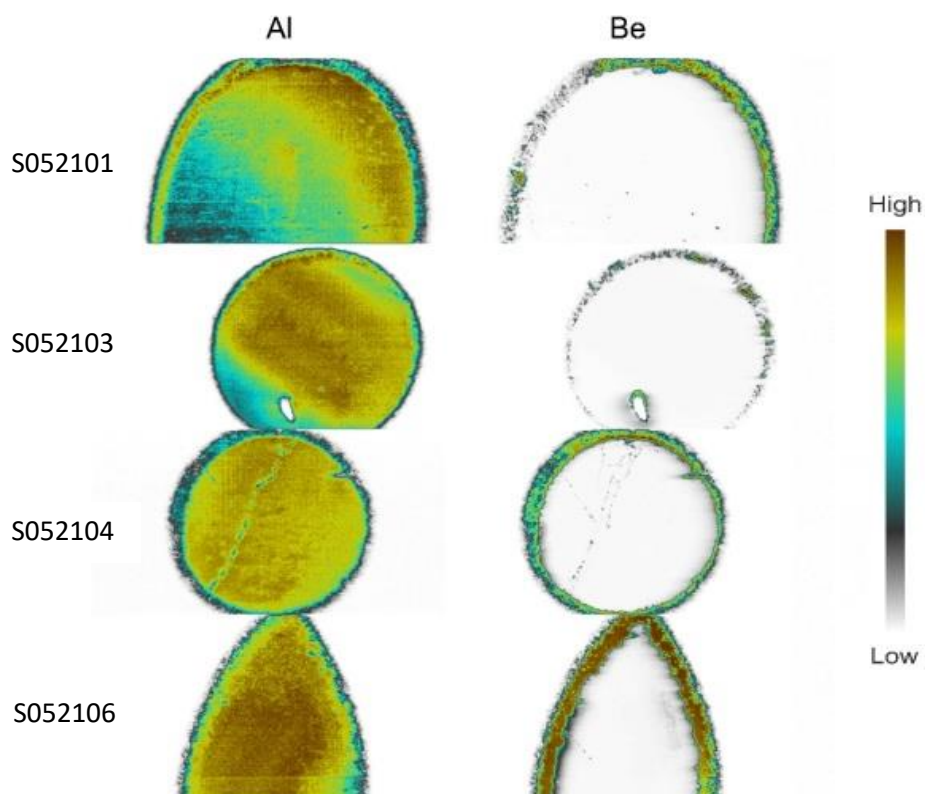


Figure 37. Zoom des cartographies par les données de la méthode LIBS en éléments  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{Be}^{2+}$  des échantillons S052101, S052103, S052104, S052106

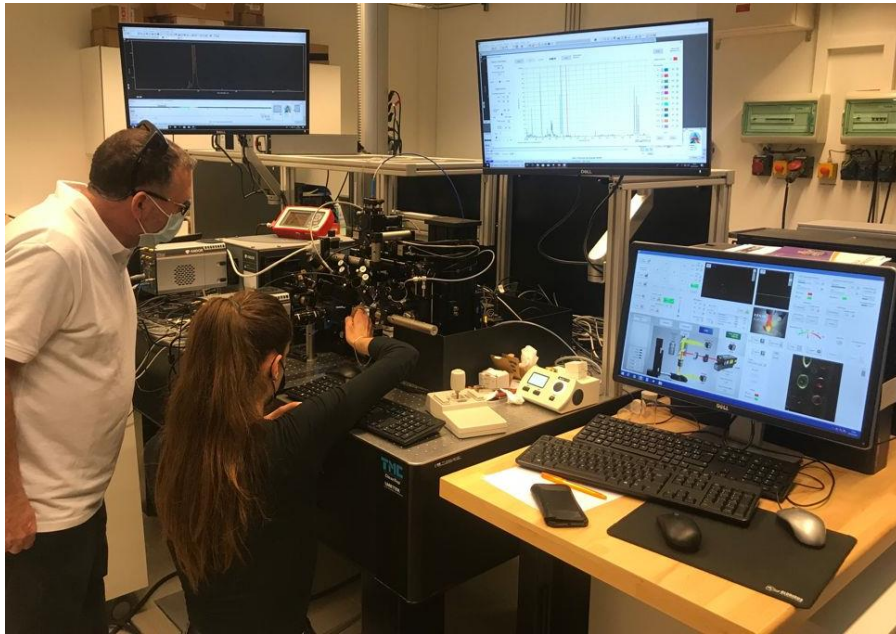


Figure 38. Equipement d'analyse LIBS (ILM, ISA Villeurbanne)

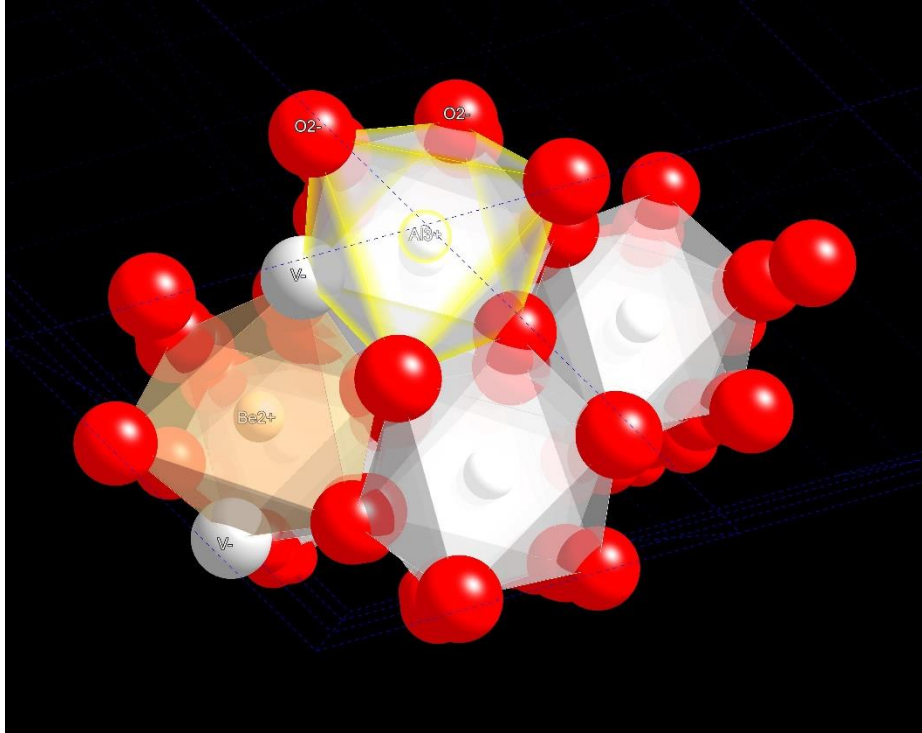
### C. Interprétation des résultats

#### **Hypothèse de la place du Béryllium dans la structure du corindon.**

On constate donc dans les données XRF (tableau 1) que lorsque le Be est présent (figure 37), on relève une concentration moindre d'Al. On émet l'hypothèse d'une substitution couplée de l'aluminium par le béryllium. Afin que la substitution puisse être possible (figure 39), il faudrait substituer deux atomes d'aluminium  $Al^{3+}$  entourés chacun de six oxygène  $O^{2-}$  associés une lacune (ou vacancy)  $V^0$ , à trois atomes de béryllium  $Be^{2+}$  entourés chacun de quatre atomes d'oxygène  $O^{2-}$  afin que la structure puisse rester stable (ou électriquement neutre).

En effet, on sait que l'oxyde de béryllium (groupement atomique  $BeO_4$ ) a une coordinance tétraédrique (CN4), ce qui signifie que l'ion béryllium doit être entouré de quatre ions oxygène ; tandis que l'oxyde d'aluminium (groupement atomique  $AlO_6$ ) a une coordinance octaédrique (CN6) ce qui signifie que l'ion aluminium doit être entouré de six ions oxygène.

Afin qu'une substitution puisse se faire, il est alors nécessaire de coupler ces atomes. Il serait alors possible que le l'élément béryllium se placerait dans la structure de l'alumine afin de retrouver une structure stable selon la manière suivante :  $3\text{Be}^{2+}\text{O}^{2-}_4 \leftrightarrow 2\text{Al}^{3+}\text{O}^{2-}_6 + \text{V}^0$ . On parle alors de substitution couplée.



*Figure 39. Hypothèse de la place du béryllium dans la structure atomique du corindon (alumine  $[\text{AlO}_6]$ ) par substitution couplée de trois atomes de béryllium (en orangé) avec 2 atomes d'aluminium associés à la création d'une lacune (vacancy  $\text{V}^0$ ) afin de rester électriquement neutre.*

Les échantillons S052101, S052102 et S052103 qui ne fluorescent pas (figure 21), correspondent aux trois échantillons qui ont la plus grande quantité de fer (>3000 ppm) des sept échantillons sous lumière à ultraviolets (voire tableau 1). Il y a donc bien un lien logique entre la luminescence sous une lumière à ultraviolets et la composition chimique des échantillons analysés.

On peut mettre en lien la présence de béryllium et luminescence des échantillons traités par diffusion au béryllium sous excitation de lumière à ultraviolets qui ont une luminescence plus prononcée en périphérie qu'à cœur (figure 21). Il y aurait donc un lien entre le béryllium et la luminescence. Le béryllium, prisonnier de la structure d'alumine, aurait donc tendance à émettre une luminescence d'une certaine intensité à partir du moment où la teneur en  $\text{Fe}^{3+}$  est inférieure à 3000 ppm.

Par ailleurs, on constate également qu'en périphérie, l'élément  $\text{Al}^{3+}$  a une teneur beaucoup plus faible qu'à cœur, contrairement à l'élément  $\text{Be}^{2+}$ , qui a lui une teneur beaucoup plus élevée en périphérie qu'à cœur. Or l'aluminium est l'un des éléments majeurs (composition allochromatique) du corindon (on rappelle que le corindon a pour composition idéale pure  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), ainsi, on devrait normalement retrouver une forte concentration de l'aluminium à cœur également.

Par ailleurs, vu les propriétés du béryllium, on sait que le béryllium migre facilement dans le corindon à haute température, et qu'il n'est pas un agent chromogène. De plus, il rappelle par certaines de ses propriétés l'aluminium, mais est plus léger donc se déplace plus facilement, et est beaucoup plus résistant que l'aluminium (cf universalis encyclopedia). De ce fait, une réaction chimique complexe se produirait afin de provoquer le changement de couleur du à la présence artificielle du béryllium (McClure S., and al. *A new corundum treatment from Thailand*).

Le béryllium, dans la structure du corindon, devrait s'accommoder d'oxygènes afin de devenir un oxyde de béryllium. L'oxyde de béryllium (groupement  $\text{BeO}_4$ ) étant extrêmement dur (cf universalis encyclopedia), comparable au carbure de titane (dureté 9 sur l'échelle de Mohs), il pourrait tout à fait s'imposer face aux oxydes d'aluminium présents naturellement dans le corindon et ainsi les « remplacer ».

On sait que le béryllium, vu sa petite taille, ne peut s'accommoder d'une coordinance de six atomes d'oxygène comme pour celle de l'aluminium mais d'une coordinance de quatre atomes d'oxygène. Pour que la neutralité électronique reste, il serait donc nécessaire que le béryllium provoque la substitution couplée suivante :  $3\text{Be}^{2+}\text{O}^{2-}_4 \leftrightarrow 2\text{Al}^{3+}\text{O}^{2-}_6 + \text{V}^0$

#### Rayons atomiques :

Al : 0.1428 nm = 142.8 pm

Be : 0.112 nm = 112 pm

Donc substitution : rayons de deux atomes Al = 0.2856 nm & rayons de trois atomes Be = 0.336 nm

Donc  $0.336 - 15\% = 0.2856$  nm

Donc substitution atomique couplée  $2\text{Al}+1\text{V} \leftrightarrow 3\text{Be}$  possible

## VI/ Conclusion

Le traitement au béryllium aurait été effectué pour la première fois par hasard en Thaïlande (aujourd'hui pays qui traite le plus les saphirs de couleur par diffusion au béryllium) avec du chrysobéryl laissé involontairement dans four avec corindons. Le béryllium étant volatile, est allé dans les corindons présents dans le même four. On remarque en effet une explosion des padparadsha sur le marché vers 2001, ce qui a amené à différentes analyses de ces corindons qui ont mis en évidence la présence atomique anormale de béryllium.

Vu la grande quantité de saphirs de couleur traités par diffusion au béryllium qui est proposée actuellement sur le marché, il est nécessaire de savoir les détecter puisqu'ils n'ont pas du tout la même valeur : ce traitement a des avantages avant tout commerciaux grâce aux propriétés optiques qu'il engendre, mais dévalue considérablement par ce traitement lourd subi la pierre qui a pourtant la même apparence que son homologue naturel.

Or, on note que dans les padparadsha naturels (non traités) il ne se trouve pas de béryllium, contrairement à ceux traités (dopage du Be par diffusion). C'est ce qui permet donc de distinguer le naturel du traité, même si le Be reste difficile à détecter et la possibilité de le mesurer est très restreinte.

Le béryllium ne devrait pas se retrouver dans le corindon puisque la structure atomique de ce dernier est  $Al_2O_3$  ; il s'agit donc d'un oxyde d'aluminium et non d'un oxyde de béryllium qui correspond au minéral appelé chrysobéryl (oxyde de béryllium et d'aluminium). De plus, les gisements de béryllium étant très éloignés géographiquement des gisements de corindons, le béryllium ne peut donc se trouver dans les corindons naturellement.

Parmi toutes les analyses effectuées grâce aux différentes techniques décrites (partie IV), celle la plus sensible et donc fiable reste le LIBS. Ce dernier permet en effet non seulement de mesurer directement l'élément béryllium mais également de le doser, et permet donc une analyse complète qualitative mais également quantitative (partie V.B.6) ce que les autres techniques analytiques ne permettent pas puisque le béryllium est un élément très léger et volatile (voir partie II.B.,3.). Cependant, il n'est pas sans importance de relever que cette méthode est une méthode destructive.

Ainsi, au terme des recherches que j'ai pu effectuer, mon hypothèse est que le béryllium délogerait l'aluminium de la structure du corindon par une substitution atomique couplée en conservant la neutralité de cette structure du corindon. On pourra alors se pencher sur la question de la place et du rôle exacts du béryllium dans ces saphirs de couleur diffusés, développer la recherche pour comprendre la place que le béryllium occupe dans ces saphirs de couleur et ainsi en déduire son rôle afin de comprendre ce qui amène à un changement de couleur dû à la modification atomique qu'il engendre (voir partie .V.C., *Hypothèse de la place du béryllium*).

## Remerciements

Je tiens à remercier tout particulièrement Professeur Gérard Panczer, directeur de mémoire, pour son précieux soutien, son investissement et son accompagnement tout au long de mes recherches.

Je tiens également à remercier Vincent Motto-Ros pour son temps, les discussions concernant la méthode LIBS et son travail d'analyses de calibration.

Je remercie Nathalie Salado, lapidaire de la Maison Brochier Vulliod à Lyon pour son travail de polissage, grâce à qui j'ai pu analyser les échantillons dans les meilleures conditions.

Je remercie la Maison Brochier Vulliod pour les échantillons fournis.

## Bibliographie

Akselrod, M.S., Akselrod, A.E., Orlov, S.S., Sanyal, S., and Underwood, T.H. (2003). Fluorescent aluminium oxide crystals for volumetric optical data storage and imaging applications. *Journal of Fluorescence*, 13(6) : 503-511.

Emmet J.L., Scarratt K., McClure S.F., Moses T., Douthit T.R., Hughes R., Novak S., Shigley J.E., Wang W., Bordelon O., Kane R.E., (2003). *Beryllium diffusion of ruby and sapphire*. Gem & Gemology, Vol. 39, n°2 : 84-135

Scarratt K., (2002). *Orange-pink sapphire alert*. American Gem Trade Association (AGTA)

Peretti A., Günther D., (2002). *Colour enhancement of natural fancy sapphires with a new heat-treatment technique (Part A)*. Contributions to gemology, Vol. 1 : 1-48

McClure S., Moses T., Wang W., Hall M., Koivula J.I., (2002). *Gem News International : A new corundum treatment from Thailand*. Gems & Gemology, Vol 38, n°1 : 86-90

Hänni H.A., Krzemnicki M.S., Kiefert L., Chalain J.P., (2004). *Ein neues Instrument für die analytische Gemmologie : LIBS*. Zeitschrift der Deutschen Gemmologischen Gesellschaft, Vol 53, n° 2/3 : 79-86

Hänni H.A., Pettke T., (2002). *Eine neue Diffusionsbehandlung liefert orangefarbene und gelbe Saphire*. Gemmologie : Zeitschrift der Deutschen Gemmologischen Gesellschaft, Vol 51, n°4 : 137-152

Pisutha-Arnoud V., Häger T., Wathanakul P., Atichat W., (2004). *Yellow and brown coloration in beryllium treated sapphires*. Journal of Gemology, Vol. 29, n°2 : 77-103

Fritsh E., Chalain J.P., Hänni H., Devouard B., Chazot G., Giuliani G., Schwartz D., Rollion-Bard C., Garnier V., Barda S., et al. (2003). *Le nouveau traitement produisant des couleurs orange à jaune dans les saphirs*, Revue de gemmologie AFG n°147 : 11-23

Vigier M., Fritsh E., Segura O., (2021). *La luminescence orange des corindons, une origine pas classique pour les gemmologues*, Revue de gemmologie AFG N°211 : 12-19

Dr. Michael S. Krzemnicki, Pr. Henry A. Hänni, Roy A. Walters, Chalain J.P., (2005). *Une nouvelle méthode pour la détection des corindons traités par diffusion du béryllium : Laser-induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)*, Revue de gemmologie AFG n°152 : 12-15

Notari F., Fritsh E., Grobon C., (2003). *Comment l'observation de la luminescence (fluorescence) peut aider à l'identification des corindons jaunes, rose orangé et orange, traité par diffusion de béryllium*. Revue de gemmologie AFG, n°148 : 40-43

CorundumMineralData, (2008). <http://webmineral.com/data/Corundum.shtml>

<https://quantum-rx.com/>

Universalis Encyclopedia

Richard W. Hughes. *Beryllium diffusion in orange sapphire*. Lotus Gemology, <http://www.lotusgemology.com/index.php/library/articles/291-beryllium-diffusion-in-orange-sapphire-the-skin-game>

Pereck S., (2013). <https://www.elementschimiques.fr/?fr/elements/z/4>

Articles SSEF

Articles GIA