

ÉTUDE DU SPINELLE  
« JAPAN FLAG »  
DU MYANMAR



Laurent Massi

©Laurent Massi

Diplôme universitaire de gemmologie  
Andrea Pazery

Université Claude Bernard Lyon 1

Je remercie le Pr. Gérard Panczer pour sa confiance, son professionnalisme, le temps et l'énergie qu'il m'a consacrés, le Dr. Laurent Massi, pour ce sujet qu'il a apporté, pour sa confiance, le temps qu'il a consacré à cette étude, Alexandre Droux pour sa passion qu'il a partagé, ses bons conseils et ses encouragements, Jean-Emmanuel Martelat pour m'avoir fourni ses articles, Sophie Passot de la bibliothèque Géode de l'université Lyon 1 pour son aide, Vincent Pardieu pour m'avoir fourni ses articles, Thomas Leuleu pour ses talents de lapidaire, mes collègues de DUGem à l'université Claude Bernard Lyon 1, Taha Sai, Pouria Siroospour, Éric Blanc Gonnet, Pascal Aronin et le Dr. Niloofar Mousavipak, qui m'ont accompagnée, mon amie Laure et sa famille pour son aide inconditionnelle, et enfin, mon mari et mes enfants, sans le soutien desquels ce travail n'aurait ni pu commencer, puis ni même être mené à son terme. Et tous ceux amis, collaborateurs, gemmologues ou connaissances que j'oublie à cette heure, mais dont la bienveillance et l'amitié m'ont portée durant ce travail.

## SOMMAIRE

1. Introduction	6
1. Problématique	6
2. Synthèse des travaux antérieurs	7
2. Spinelles : généralités	7
3. Nature	7
1. géologie et Gîtologie	8
2. À travers l'histoire : le spinelle brille pour la gloire d'une autre	9
4. Symétrie et stéréographie	11
5. Structure et chimie	12
3. Données structurales	12
4. Caractéristiques physiques	13
1. macle	13
2. clivage	13
3. Parting	13
4. Ténacité	13
5. résistance chimique	13
6. résistance thermique	13
7. Cassure	13
8. Dureté	13
9. faciès des bruts	14
5. Chimie	14
1. Valence des ions de la formule stœchiométrique	14
2. Densité	14
6. Optique	15
1. Caractère optique :	15
2. Indices de réfraction :	15
3. Eclat	15
4. Dispersion	15
5. Effets optiques :	15
6. Description	15
1. Résumé des connaissances sur les causes de la couleur	15
3. Description des échantillons	17
1. Provenance	17

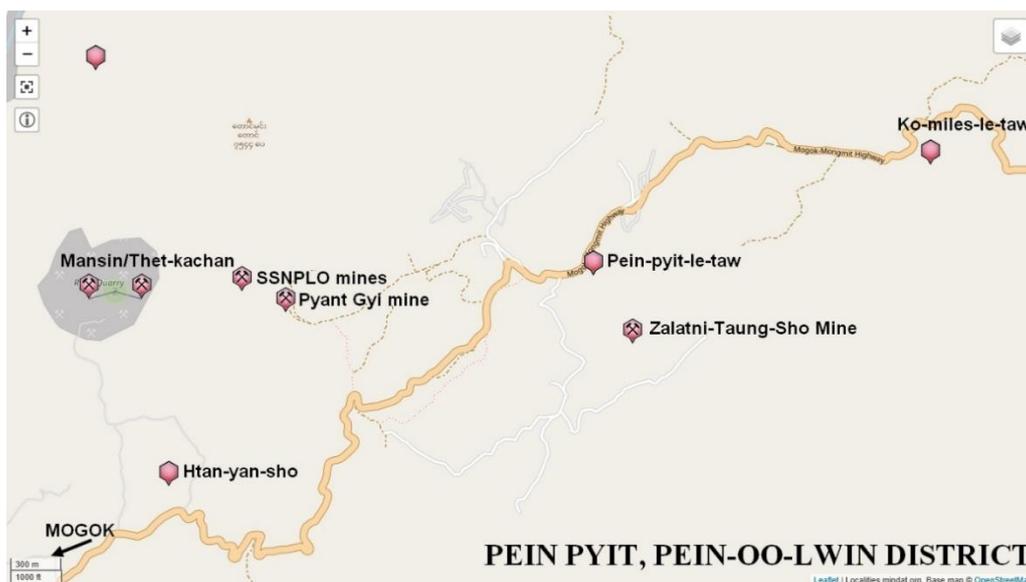
2.	Échantillons _____	18
1.	Spinelle monochrome _____	18
2.	Spinelles « Japan flag » _____	18
3.	Caractéristiques gemmologiques _____	21
4.	Traitements éventuels _____	22
4.	Techniques de caractérisation _____	23
1.	Principes, Appareillages, marques _____	23
1.	Raman _____	23
2.	Photoluminescence _____	24
3.	Absorption UV-Vis-IR _____	24
4.	Absorption infrarouge FTIR _____	24
5.	Fluorescence X (XRF) _____	25
6.	Microscopie à balayage MEB _____	25
7.	Illumination UV _____	25
8.	Ponçage _____	25
5.	Résultats bruts _____	26
1.	Raman _____	26
1.	Spectre Raman du spinelle _____	27
2.	Raman Des spinelles « Japan flag » _____	28
3.	Comparaison Raman zone rouge/incolore _____	31
4.	Raman des inclusions _____	32
1.	Raman des inclusions des zones incolores _____	32
1.	Cristaux de calcite isolés en zone incolore _____	33
2.	Cristaux négatifs _____	34
3.	Inclusion non étudiée _____	35
2.	Raman des inclusions des zones rouges _____	36
1.	Inclusions non identifiées _____	36
2.	INCLUSIONS A deux phases : Calcite/dolomite _____	37
3.	inclusions a trois phases : calcite/dolomite/apatite _____	40
4.	inclusion a trois phases : calcite/dolomite/magnesite _____	42
5.	DIASPORE _____	43
6.	inclusion deux phases : magnesite/diaspore _____	44
5.	Recherche de traitement thermique dans les spinelles SJF01 et SJF07 _____	46
2.	Photoluminescence _____	47
1.	Photoluminescence Particulière _____	47

2.	Recherche de traitement thermique par la PL _____	48
3.	Comparaison de la luminescence en zone incolore/rouge _____	50
4.	AUTRE Photoluminescence que le Cr <sup>3+</sup> _____	52
3.	Absorption optique Vis-IR _____	54
4.	FTIR _____	55
5.	XRF _____	56
1.	Comparaison zone rouge/incolore : _____	57
2.	Comparaison de l'échantillon de M13 aux « Japan flag » _____	57
6.	MEB _____	60
7.	Fluorescence UV _____	60
6.	Récapitulatif des minéraux en inclusion _____	66
7.	Interprétations _____	67
1.	Apportées par le Raman _____	67
2.	Apportées par la photoluminescence _____	67
3.	Apportées par l'UV-Vis-IR _____	67
4.	Apportées par le FTIR _____	67
5.	Apportées par le XRF _____	67
6.	Apportées par l'observation de la réaction aux UV _____	68
8.	Conclusions _____	68
9.	Références bibliographiques _____	68

# 1. INTRODUCTION

## 1. PROBLÉMATIQUE

En 2008, apparaissent sur le marché des spinelles particuliers, peu courants et souvent maculés, qui présentent un cœur rouge et un pourtour incolore avec des inclusions plutôt concentrées dans la zone centrale sphérique rouge. Ces spinelles sont appelés « Japan flag » du fait de leur ressemblance avec le drapeau japonais. Ces pierres sont originaires des gisements de Pein-Pyit (s'écrivant aussi Peinpyit, Painpyit, Pyangpyin, PyanPyit, ou Pyan pyin), une zone du district de Pyin-Oo-Lwin commençant cinq kilomètres au nord-est de Mogok



**Figure 1 : En haut, une vue générale de la zone de Pein-Pyit (liseré).  
En bas la vue détaillée de la répartition des mines de la zone ouest de Pein-Pyit.**

Si le spinelle est largement documenté dans la littérature universitaire, aucune étude ne décrit cependant cette variété de spinelles incolores à cœur rouge nommés « Japan flag ».

Les spinelles ont généralement une couleur assez uniforme. Les spinelles incolores sont rares dans la nature.

Ceux étudiés dans le présent mémoire comportent une zonation de couleur rouge apparemment de forme sphérique, plutôt concentrée dans le centre du cristal.

Pourquoi la couleur est-elle répartie en sphère ? Pourquoi n'a-t-on pas de zonation suivant la croissance octaédrique du cristal ou suivant le plan  $\{111\}$  (Fig.2), comme c'est le cas pour d'autres pierres comme la fluorite qui cristallise également dans le système cubique ? Ces cristaux ont-ils subi un traitement ?



**Figure 2 : répartition de la couleur en zonations droites dans la fluorite, à gauche parallèles à  $\{001\}$ , à droite selon le plan  $\{111\}$ .**

Nous tenterons d'éclaircir certains aspects relatifs à ces questionnements.

## 2. SYNTHÈSE DES TRAVAUX ANTÉRIEURS

Nous bénéficions à ce jour de nombreuses études sur les spinelles de toutes couleurs et de toutes provenances, ainsi que sur leurs divers traitements, mais aucune ne semble aborder ce phénomène particulier de concentration des inclusions et de la couleur.

## 2. SPINELLES : GÉNÉRALITÉS

### 3. NATURE

Le spinelle est un oxyde d'aluminium et de magnésium  $A^{2+}B_2^{3+}X_4^{2-}$  faisant partie de la solution solide des spinelles, série des spinelles (de formule  $MgAl_2O_4$ ).

Il est classé dans les oxydes selon la nomenclature de Strunz (classification chimique). Il cristallise dans le système cubique : c'est une gemme isotrope.

---

## 1. GÉOLOGIE ET GÎTOLOGIE

Les minéraux de la famille des oxydes cristallisent dans les milieux pauvres en silice ayant subi un métamorphisme de contact (intrusions magmatiques) ou un métamorphisme régional. Dans les milieux siliceux, le spinelle peut cristalliser, mais dans des conditions de températures et de pressions plus élevées (supérieures à  $850^\circ$ ).

Le silicium étant un élément très répandu dans croûte terrestre, les conditions pour que le spinelle ne se développe ne sont donc qu'exceptionnellement réunies ; ce qui explique la rareté des gisements.

Le spinelle cristallise dans les roches magmatiques basiques (gabbros, basaltes, péridotites...), dans les roches métamorphiques magnésiennes pauvres en silice (calcaires métamorphiques, c'est-à-dire marbres et talcschistes), plus rarement dans les roches du faciès granulite (roche métamorphique présentant des grains de minéraux relativement gros et une texture granulaire bien développée).

Dans les gisements primaires, on retrouve le spinelle le plus souvent sous la forme d'octaèdre, son faciès le plus commun, ou sous forme de macles.

Mogok, une région du monde où les trois phénomènes géologiques métamorphisme, volcanisme et sédimentation se côtoient à seulement à quelques kilomètres les uns des autres. Effectivement, cette région subit de très fortes contraintes géologiques induites par la subduction de la plaque indienne sous la plaque eurasiennne (formation de Himalaya), ce qui engendre au niveau de la plaque birmane des zones d'extension et de failles.

Dans cette région, les spinelles sont trouvés soit dans :

- Leur gîte dans roche mère, les marbres blancs. Il s'agit de gisements sédimentaires de carbonate de calcium riches en transformés par métamorphisme en marbre blanc. Le métamorphisme peut être régional ou de contact, ce dernier étant induit par des intrusions magmatiques dans les marbres magnésiens.
- Les gisements éluvionnaires et alluvionnaires par altération de la roche mère : La dégradation des marbres et des dolomies crée des cavités karstiques car les carbonates de calcium, roches solubles, subissent une dissolution par le mélange eau/dioxyde de carbone (eau et air). Le spinelle qui a une bonne résistance chimique ne se dégrade pas et vient s'accumuler dans les formations et cavités créées par cette même érosion (Pardieu, 2014, Giuliani *et al.*, 2015). En l'absence de cavités, le spinelle s'accumule par gravité dans le gravier gemmifère.

---

## 2. À TRAVERS L'HISTOIRE : LE SPINELLE BRILLE POUR LA GLOIRE D'UNE AUTRE

Le terme « spinelle » apparaît au XVII<sup>e</sup> siècle et vient du latin « spina » qui signifie épine en référence aux formes « pointues » de l'octaèdre (faciès de son brut), qui permettait de le différencier du rubis. Une autre étymologie viendrait du grec « spintha » qui signifie « étincelle » en référence à sa couleur rouge de braise.

Jusqu'au XVIII<sup>e</sup> siècle cependant, la chimie ne permet pas de faire la différence entre les pierres rouges, regroupées à l'antiquité et au Moyen-âge sous le terme « carbunculus » ou « escarboucle », qui signifie charbons ardents.

À partir de la Renaissance, on désigne le spinelle rouge de « rubis balais » ou « ballagius » probablement à cause d'une déformation de son lieu de production d'origine (depuis le Xe siècle au Badakhchan au nord-est de l'Afghanistan, une province à la frontière avec le Tadjikistan) où il est extrait des mines historiques de l'antiquité, et où on le trouve encore actuellement, non-loin des gisements historiques de lapis-lazuli de Sar-e-Sang, un minéral de la famille des oxydes également.

Au fil des siècles, sans cette possibilité de faire la distinction entre spinelle et rubis, la réputation du rubis est certainement largement façonnée par la mise en avant de spinelles rouges historiques, de dimensions imposantes et possédant une belle transparence, critères difficilement remplis par la majorité des rubis, que l'on trouve généralement d'une qualité moindre car souvent très inclus, et dont les grands formats sont très rares.

La distinction est d'autant plus complexe que ces deux pierres sont trouvées côte-à-côte dans les mêmes gisements, car faisant partie toutes deux de la famille des oxydes et hydroxydes, et nécessitant des conditions de croissance assez similaires.

Aujourd'hui encore, malgré la disponibilité de moyens scientifiques de terrain, de laboratoire, et une vulgarisation des connaissances, on a pu constater récemment au couronnement de Charles III, des erreurs de nomenclature concernant le « Rubis du Prince Noir » le spinelle emblématique de la couronne impériale britannique. Cette importante pierre rouge a encore été définie par les journalistes comme étant un « imposant rubis » sans le moindre instant évoquer le terme de spinelle.

On sait pourtant caractériser ces pierres par la chimie depuis 1783, grâce au minéralogiste français Jean-Baptiste Romé de l'Isle qui met au point des techniques permettant de déterminer que le rubis et le spinelle sont des espèces bien distinctes.

Nous savons par ailleurs que certains lapidaires établissaient déjà des distinctions avant cette caractérisation chimique tardive, en se basant simplement sur la dureté rencontrée lors de la taille (huit sur l'échelle de Mohs pour le spinelle contre neuf pour le rubis), ainsi que d'après le faciès du brut, s'il était appréciable (ce dernier critère excluant les pierres roulées en provenance de gisements secondaires).

Du moyen-âge au XVIII<sup>e</sup> siècle, le spinelle est donc nommé « rubis balais » ou « rubis valays ».

Ainsi, des pierres historiques considérées comme étant des rubis se sont en fait avérées être des spinelles comme :

- Le Rubis du Prince Noir (14<sup>e</sup> siècle, environ 170ct, environ cinq centimètres de diamètre) et le « Rubis Timur » (352,54ct) aussi appelé « Khiraj-i-alam » (Tribut du

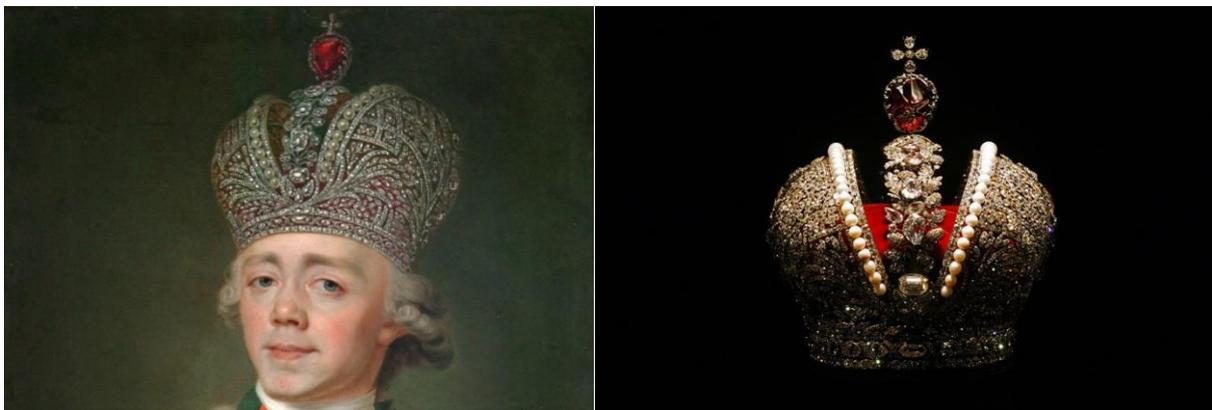
monde), appartenant actuellement aux bijoux de la Couronne britannique, précédente trésor des Shah persans puis des moghols. Il fût d'ailleurs placé sur le mythique trône du paon par Shah Jehan.

- Les « trois rubis de la Couronne » de France : le Côte de Bretagne, dont le brut faisait 206ct (Fig. 3) anciennement désigné de « rubis balais », un magnifique spinelle afghan rouge de 108,88 ct est le plus ancien des bijoux de la couronne de France conservé à ce jour. Brut à l'époque, il fait partie des huit pierres choisies par François 1er pour constituer les « Diamants de la Couronne » avec deux autres spinelles aujourd'hui disparus. Actuellement exposé dans la galerie d'Apollon au Louvre, il provient de la collection de son épouse Claude de France qui en a hérité de sa mère Anne de Bretagne, le tenant elle-même de Marguerite de Foix



**Figure 3: le côte de Bretagne.**

- La « Fève de Naples » (121ct, aujourd'hui disparu)
- « L'Œuf de Naples » (241ct, aujourd'hui disparu)
- La pierre principale de la couronne impériale de Catherine II de Russie, un des spinelles les plus important de l'histoire avec 398ct (Fig. 4)



**Figure 4 : A gauche, la grande couronne impériale de Russie et son spinelle portés par l'empereur Paul Ier. A droite, la couronne exposée à la chambre des armures du Kremlin à Moscou.**

De par leur splendeur, ces pierres ont très certainement contribué à la renommée du rubis, considéré lui comme pierre précieuse, au contraire du spinelle finalement relégué au rang de pierre fine.

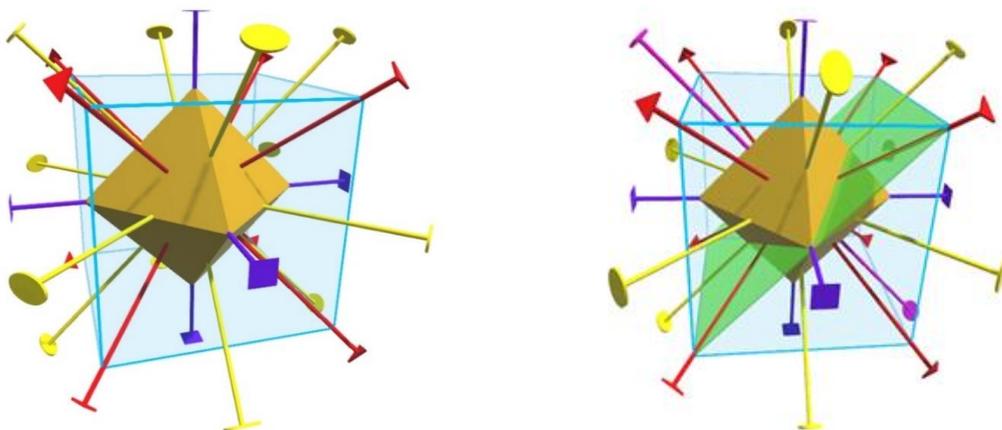
#### 4. SYMÉTRIE ET STÉRÉOGRAPHIE

Le spinelle présente les éléments de symétrie  $3A_4/3M$   $4A_3$   $6A_2/6M$  C, comme suit :

**Tableau I : Les différents axes de symétrie et miroirs présents dans le spinelle (système cubique)**

Les différents axes de symétrie	Miroirs associés
<ul style="list-style-type: none"> <li>3 axes de <b>symétrie d'ordre 4</b> : représentés en violet</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li><b>3 miroirs</b></li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>4 axes de <b>symétrie d'ordre 3</b> : représentés en rouge</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li><b>Aucun miroir</b></li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>6 axes de <b>symétrie d'ordre 2</b> : représentés en jaune</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li><b>6 miroirs</b></li> </ul>

Ces principes de symétrie se retrouvent dans chaque cristal (Fig. 5) sauf rares exceptions. Il y a trois axes d'ordre 4 (violets), quatre d'ordre 3 (rouges) et six d'ordre 2 (jaunes) dans la symétrie de l'octaèdre (système cubique), réalisée avec le logiciel SystemeCristallins de l'ICAP et l'université Claude Bernard Lyon 1 (G. Panczer). A droite, en vert, un des six miroirs d'un des six axes de symétrie d'ordre 2 (axe mauve parmi les violets).



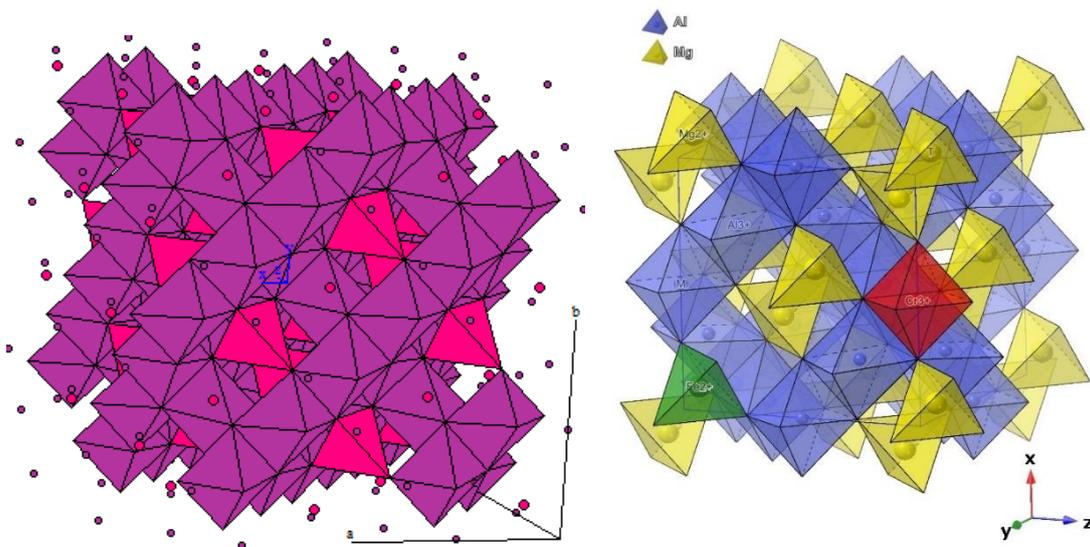
**Figure 5 : A gauche, les différents axes de symétrie de l'octaèdre, à droite en vert un miroir des axes.**

## 5. STRUCTURE ET CHIMIE

Le spinelle est un oxyde d'aluminium et de magnésium.

Appartenant au système cristallin cubique, la maille élémentaire du spinelle répond à un agencement des atomes typique inhérent au système cubique. C'est la répétition successive de cette maille élémentaire dans les trois dimensions de l'espace qui génère le cristal (Fig.6 à gauche).

Durant la croissance du cristal, certains ions peuvent venir se substituer dans la maille à ceux de la formule stœchiométrique à condition qu'il soient de valence et de rayon ionique proches (Fig.6 à droite).



**Figure 6 : Représentation de cristaux de spinelle. A gauche, on constate la forte compacité de la maille cristalline. A droite avec substitution de  $\text{Cr}^{3+}$  et de  $\text{Fe}^{2+}$ .**

A gauche un cristal dont la maille cristalline  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  ( $\text{AB}_2\text{O}_4$ ) généré grâce au logiciel Carine 3.1. En violet les Al en CN6 avec les O, en rose les ions Mg en CN4 avec les O.

A droite un cristal de spinelle  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  réalisé avec le logiciel CrystalMaker. Les cations  $\text{Al}^{3+}$  (octaèdres bleus) sont en coordination avec six oxygènes, les  $\text{Mg}^{2+}$  (tétraèdres jaunes) avec quatre oxygènes. On voit ici : en rouge une substitution d'un  $\text{Al}^{3+}$  par un  $\text{Cr}^{3+}$  qui est venu s'insinuer dans la maille ; en vert une substitution d'un  $\text{Mg}^{2+}$  par un  $\text{Fe}^{2+}$ .

Si quatorze atomes sont nécessaires à la construction de la maille primitive, ce ne sont pas moins de cinquante-six atomes qui constituent la forme la plus réduite du cristal (D'Ippolito et al. 2015).

---

## 3. DONNÉES STRUCTURALES

Le spinelle cristallise dans la classe  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ . Ses paramètres de maille sont (d'après Institute of experimental Mineralogy) :

- $a = 8,0861 \text{ \AA}$
- $b = 8,0861 \text{ \AA}$
- $c = 8,0861 \text{ \AA}$

Les coordonnées de chaque premier atome de la maille sont :

- Mg :  $x = 0,125$   $y = 0,125$   $z = 0,125$  avec un taux d'occupation de 1,00
- Al :  $x = 0,5$   $y = 0,5$   $z = 0,5$  avec un taux d'occupation de 1,00
- O :  $x = 0,2622$   $y = 0,2622$   $z = 0,2622$  avec un taux d'occupation de 1,00

---

## 4. CARACTÉRISTIQUES PHYSIQUES

---

### 1. MACLE

Le spinelle a tendance à produire des macles de façon très courante par pénétration ou contact selon les faces {111} (Handbook of Mineralogy, 2023).

### 2. CLIVAGE

Le spinelle ne clive pas.

### 3. PARTING

Quatre partings sur l'octaèdre.

### 4. TÉNACITÉ

Bonne ténacité aux chocs.

### 5. RÉSISTANCE CHIMIQUE

Bonne.

### 6. RÉSISTANCE THERMIQUE

Bonne

### 7. CASSURE

Le spinelle a une cassure subconchoïdale.

### 8. DURETÉ

Sa dureté 7.5- à 8 sur l'échelle de Mohs, ce qui en fait une gemme appréciée pour l'usage en joaillerie, notamment pour les bijoux portés quotidiennement.

---

## 9. FACIÈS DES BRUTS

Octaèdre, dodécaèdre rhomboïdal, macles.

---

## 5. CHIMIE

---

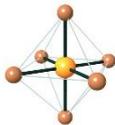
### 1. VALENCE DES IONS DE LA FORMULE STœCHIOMÉTRIQUE

Dans le spinelle de joaillerie et dans nos échantillons de formule structurale  $AB_2X_4$ , le site A est rempli par des cations divalents, le site B est rempli de cations trivalents, le site X est rempli d'anions oxygène divalents, ce qui donne  $Mg^{2+}Al_2^{3+}O_4^{2-}$  où :

- $Mg^{2+}$  est organisé en coordination tétraédrique (ou CN4) : cet ion de Mg forme un tétraèdre avec 4 atomes d'oxygène



- $Al^{3+}$  est organisé en coordination octaédrique (ou CN6) : cet ion d'Al forme un octaèdre avec 6 atomes d'oxygène



- $O^{2-}$  est organisé en coordination cuboctaédrique (ou CN12).

On a donc :  ${}^{\text{IV}}Mg^{2+} {}^{\text{VI}}Al_2^{3+} {}^{\text{XII}}O_4^{2-}$

Dans cette organisation cristalline, la structure est occupée par environ :

- 71,0% d'ions  $Al_2O_3$  (pourcentage d'oxyde)
- 28,5% de  $MgO$  (pourcentage d'oxyde)

selon D'Ippolito et Al. (2015).

---

## 2. DENSITÉ

L'imbrication des tétraèdres et des octaèdres entre eux confère à la maille cristalline une forte compacité, ce qui a pour conséquence une importante densité, d'en moyenne 3,60 à 3,64.

---

## 6. OPTIQUE

---

### 1. CARACTÈRE OPTIQUE :

Isotrope, le spinelle présente un avantage non négligeable pour le lapidaire par rapport au rubis : ses propriétés sont identiques dans les trois dimensions de l'espace : Il est monochroïque. Sa couleur est constante.

---

### 2. INDICES DE RÉFRACTION :

La lumière qui pénètre dans le cristal de spinelle est ralentie (densité plus forte que l'air), elle est déviée, mais le spinelle étant isotrope, elle n'est pas divisée en plusieurs rayon et n'est pas polarisée. Dans le spinelle, l'indice de réfraction est le même dans toutes les directions de l'espace : en conséquence, ses couleurs sont constantes.

$N=1,718$  environ (+0,017 et -0,008)

---

### 3. ECLAT

Vitreux

---

### 4. DISPERSION

Faible, de 0.020.

---

### 5. EFFETS OPTIQUES :

- Astérisme : si taillé en cabochon donne étoile à 6 branches selon les axes 3, à 2 branches selon les axes 4 et 2.
- Chatoyance possible.

---

## 6. DESCRIPTION

---

### 1. RÉSUMÉ DES CONNAISSANCES SUR LES CAUSES DE LA COULEUR

Le spinelle est un minéral allochromatique : il est incolore si pur.

Il est coloré par des éléments traces (métaux de transition) qui se substituent dans les différents sites du cristal en fonction de leur coordinence, de leur rayon ionique et de leur valence. Pour que ce remplacement ait lieu, il faut généralement que leur rayon ionique et leur valence soient proches de ceux de  $Al^{3+}$  et à  $Mg^{2+}$ .

**Tableau I : Résumé des causes de la couleur dans les spinelles de type  $MgAl_2O_4$  selon Zhang et al. (2023)**

COULEUR DU SPINELLE	ELEMENTS CHROMATIQUES	SITE (COORDINANCE)	EN SUBSTITUTION DE
Rose	Cr <sup>3+</sup>	CN6	Al <sup>3+</sup>
Orange	V <sup>3+</sup> > Cr <sup>3+</sup>	CN6	Al <sup>3+</sup>
Rouge	Cr <sup>3+</sup> > V <sup>3+</sup>	CN6	Al <sup>3+</sup>
Jaune (rare)	Mn <sup>2+</sup> et parfois Fe <sup>2+</sup>	CN4	Mg <sup>2+</sup>
Vert (plus souvent vert-gris)	Fe <sup>2+</sup> ↑	CN4	Mg <sup>2+</sup>
Bleu-vert (Co < 10ppm)	Fe <sup>2+</sup> et Fe <sup>3+</sup> (TC)	CN6	Al <sup>3+</sup>
Bleu (cobaltifère)	Co <sup>2+</sup> > Fe <sup>2+</sup> Co <sup>3+</sup>  Meilleure couleur si Fe = Co (TC meilleur, couleur meilleure que si TC par Fe)	CN4	Mg <sup>2+</sup>
Bleu pur (Co < 10ppm)	Fe <sup>3+</sup>	CN6	Al <sup>3+</sup>
Bleu (non cobaltifère)	Fe <sup>2+</sup> et Fe <sup>3+</sup> (TC)	CN4 et CN6	Mg <sup>2+</sup> et Al <sup>3+</sup>
Bleu-violacé (Co < 10ppm)	Fe <sup>2+</sup> (TC)	CN4	Mg <sup>2+</sup>
Violet	Co ?? > Fe <sup>2+</sup> , Cr <sup>3+</sup>	CN4 et CN6	Mg <sup>2+</sup> et Al <sup>3+</sup>
Gris (et sous teinte grisée)	Fe <sup>2+</sup>	CN4	Mg <sup>2+</sup>
Incolore (rare)	Le plus souvent très légèrement rosé par le Cr <sup>3+</sup> ou grisés par Fe <sup>2+</sup>	CN6 CN4	Al <sup>3+</sup> Mg <sup>2+</sup>

N. B. : l'augmentation du  $Fe^{2+}$  et secondairement du  $Fe^{3+}$  influence la teinte des spinelles roses, bleus, verts.

Légende : ↑ : important, TC : transfert de charge

### 3. DESCRIPTION DES ÉCHANTILLONS

#### 1. PROVENANCE

Les échantillons « Japan Flag » ont été acquis par le Dr. Laurent Massi sur les marchés de Mogok, Yangon (ex Rangoon) et Bangkok de 2008 à 2010. La plupart proviennent de Peinpyit ou Pyen Pit, zone de Pein-oo-Lwin, district de Mandalay, Myanmar, ex Birmanie (Fig.8).

Le spinelle rouge de référence (M13) qui n'est pas un « Japan flag » a été fourni par le Dr. Niloofar Mousavipak. Il provient du Myanmar, ex Birmanie (Fig. 7).

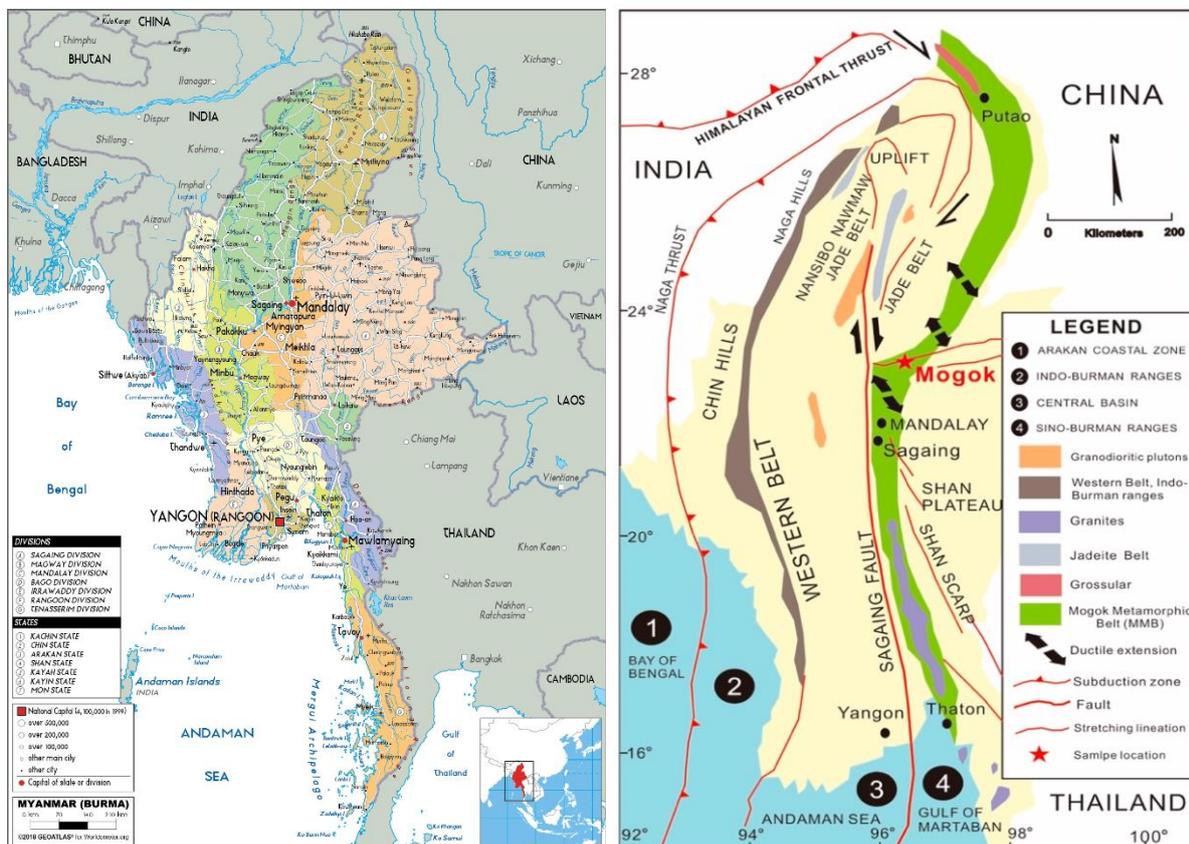


Figure 7 : Carte politique de Myanmar et carte géologique de la région de Mogok (Zhao et al. 2023).

Sur la carte ci-dessous (Fig.8), on constate que la zone de Pein-pyit possède un sous-sol marbreux et alluvionnaire, parsemée d'intrusions leucogranitiques.

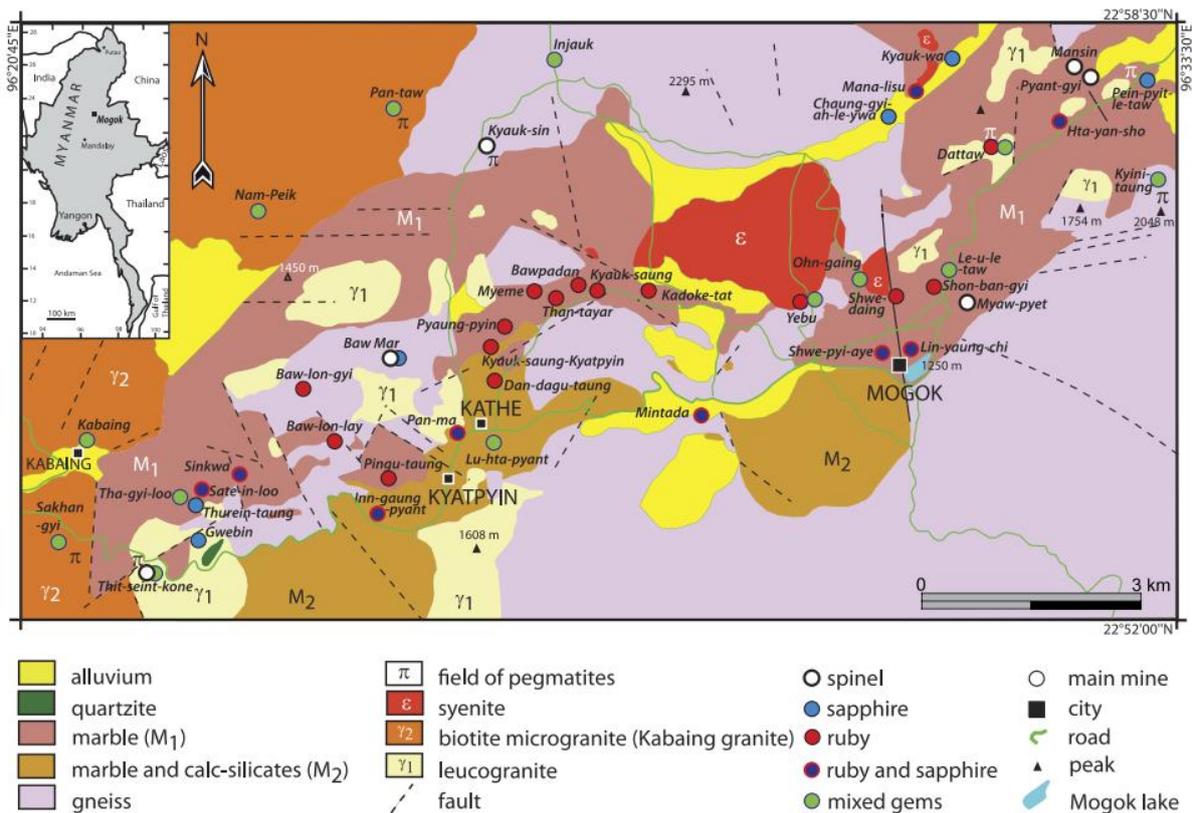


Figure 8 : Carte géologique de la région de Mogok, Guiliani et al. (2017).

## 2. ÉCHANTILLONS

### 1. SPINELLE MONOCHROME

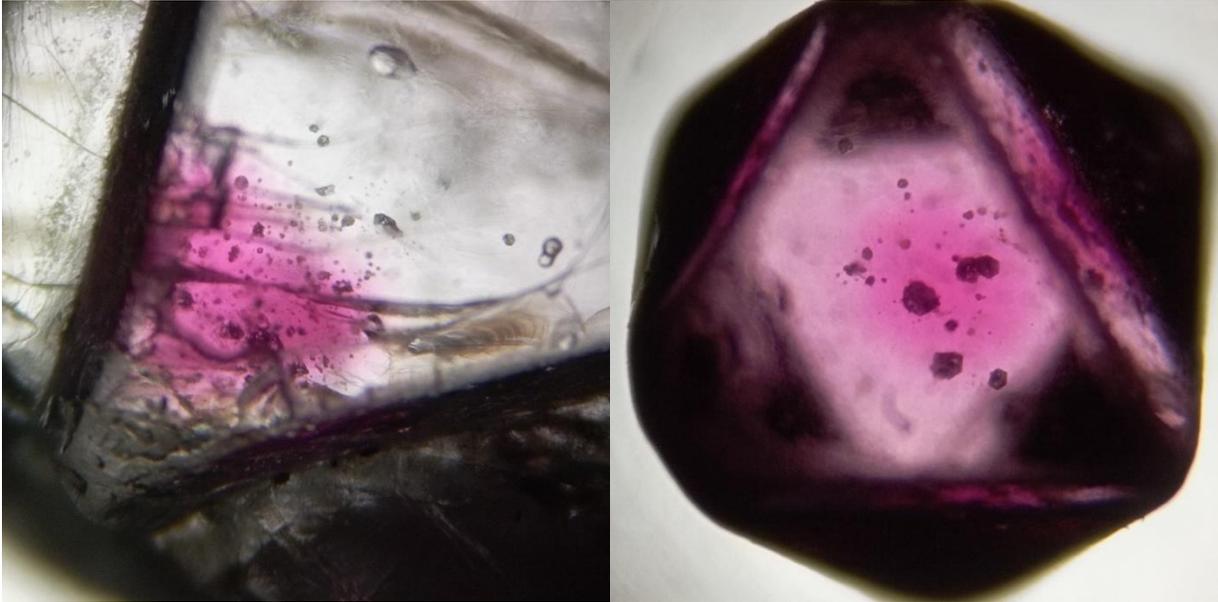
- M13 : notre spinelle rouge de référence, en provenance du Myanmar, maclé, (n'est pas de la variété « Japan flag ») (tableau II)

### 2. SPINELLES « JAPAN FLAG »

Dont les caractéristiques communes sont de présenter des concentrations de couleur rouge plus intense et des inclusions de cristaux positifs et négatifs en leur centre (tableau II)

- SJF01 : octaèdre roulé, présentant un cœur rouge intense, sera résiné pour être poli jusqu'à son centre afin de faciliter l'étude au Raman et au MEB (Fig. et tableau II).
- SJF02 : brut rectangulaire assez plat, dont on devine facilement la zone de couleur intense malgré une surface avant retaillée irrégulière, mâte et accidentée (tableau II)
- SJF03 : macle presque incolore, présentant une légère pointe de couleur rose vif dans un angle de la macle dont la source semble être le point de contact de la plus grosse macle (Fig. 9, à gauche). Quelques inclusions bordent la zone colorée, et se raréfient en s'éloignant. De face, la coloration semble suivre la croissance de la macle de façon rectiligne. Si la zone de coloration suivait la croissance du cristal et

donc fluctuait en fonction de la raréfaction des différents éléments, la couleur devrait plutôt être positionnée au centre de la macle, le point de départ de la croissance.



**Figure 9 : A gauche : zone de couleur et concentration de cristaux dans SJF03. A droite, dans la SJF05.**

- SJF04 : macle rouge intense (aucune nuance rose-violacé) de très fracturée, avec présence de coloration presque sur toute la pierre : elle ne comporte pas réellement de zone incolore mais plutôt une zone moins saturée. Inclusions digitées. La coloration semble suivre les fissures.
- SJF05 : Petit octaèdre à peine érodé de saturation très importante, avec un cœur rouge constellé d'inclusions d'aspect non chauffé (Fig. 9, à droite). Cette pierre présente une couleur intense remarquable. Si le cœur est plus intense que le reste de l'octaèdre, cette pierre ne comporte pas de zone totalement incolore.
- SJF06 : bel octaèdre érodé, très clair avec un cœur rose plus foncé. Sera résiné (Fig. 10).
- SJF07 : macle avec concentration sphérique nette et centrée de couleur et de cristaux (tableau II). Quelques inclusions dans la zone incolore. La zonation semble suivre certaines fissures alors que dans d'autres ce n'est qu'une illusion d'optique. Zone rouge très marquée, zone incolore très neutre.

L'échelle des spinelles SJF01-02-03-04-05 est donnée ci-dessous (Fig. 10), l'éclairage est une lumière artificielle à 6500k.

De prime abord, les inclusions sont plus nombreuses dans la zone foncée, comme concentrées vers le point central de la zonation rouge.

Le sujet du mémoire consistera en l'étude comparée des caractéristiques du cœur de couleur et de son amas d'inclusions, par rapport aux pourtours moins saturés en couleur (de rose à incolore).

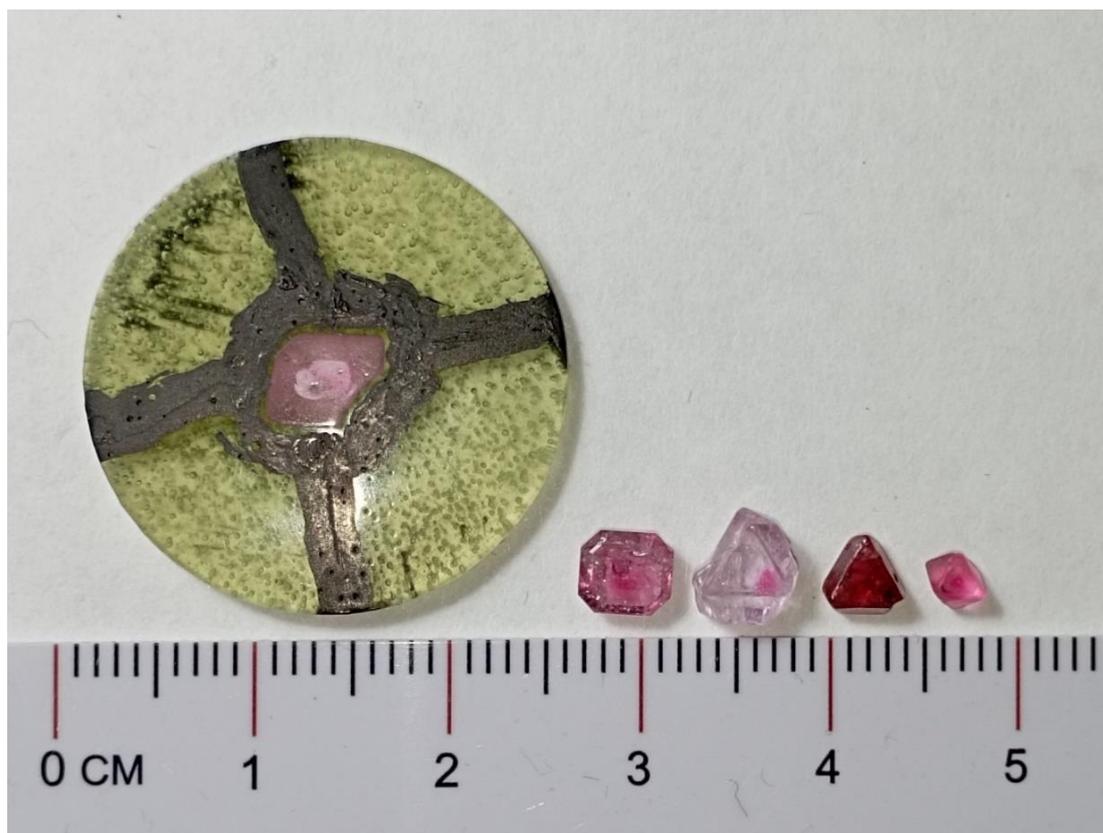


Figure 10 : De gauche à droite les échantillons SJF01, SJF02 (taillé), SJF03, SJF04 et SJF05.

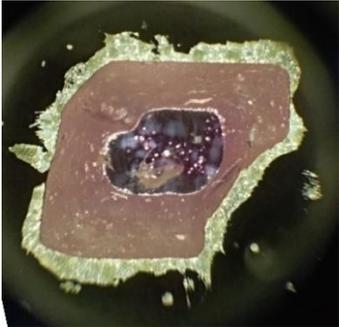
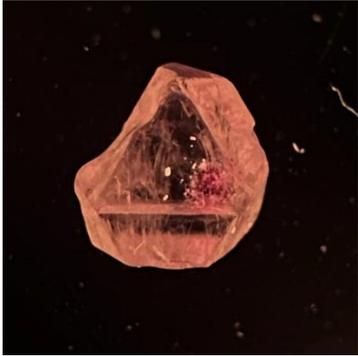
Tableau II : Les huit échantillons étudiés

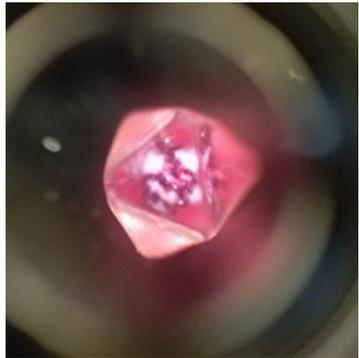
			
M13 (référence)	SJF01	SJF02 (brut)	SJF03
			
SJF04	SJF05	SJF06	SJF07

### 3. CARACTÉRISTIQUES GEMMOLOGIQUES

La densité des spinelles « Japan Flag » est un peu moins élevée que celle attendue (3,53 en moyenne contre 3,62 normalement, voir tableau III). C'est peut-être lié à la présence de fractures et de vides d'air qui font baisser la densité.

**Tableau III : Caractéristiques des échantillons étudiés**

Échantillon	Indice de réfraction	Densité	Dimensions	Poids en carats	Réaction au polariscope	Entre filtres croisés
SJF01	1.719	-	7,0 x 5,4 x 2,1 mm	-	Légère ER+ Anomalies de rétablissement d'inclusions cubiques	
SJF02	1.719	3,49 <i>sur brut</i>	4,9 x 4,4 x 2.1 mm (taillé)	1,85 brute 0,09 taillée	Extinction roulante +2 inclusions  R1/4T	
SJF03	1.712 à 1.714	3,56	5,8 x 5,2 x 3,6 mm	1,03	ER +  Inclusions R1/4T	

SJF04	1.719	3,54	4,2 x 3,7 x 2,1 mm	0,37	ER+ Inclusions R1/4T	
SJF05	1.719	3,53	3,5 x 2,9 x 2,8 mm	0,21	ER importante + 1 inclusion R1/4T	
SJF06	-	-	-	-	-	-
SJF07	-	-	-	0,34 à 0,37	-	-
M13		<b>3,62</b>	14 x 13 x 6 mm	1,60	Légère ER Inclusions R1/4T	

ER : extinction roulante ; NRP : ne rétablit pas ; R1/4T : rétablit chaque quart de tour

#### 4. TRAITEMENTS ÉVENTUELS

À la binoculaire, aucune des inclusions des différents échantillons ne montre de stigmatisme habituellement rencontré après la chauffe (halos, attols, retrait, etc.) sauf SJF01 (Fig. 27, 29, 30) et la SJF04 qui montre des cernes d'éclatement qu'autour de cristaux de calcite (Fig. 32 et 33).

Les couleurs sont vives. Elles ne présentent pas un aspect éteint ou grisâtre (voir les conséquences visuelles d'un traitement thermique dans Saeseaw et. Al, 2009).

Aucune coloration de surface n'est visible.

Aucun remplissage des fissures à l'aide huile ou des résines (observation confirmée par le FTIR).

## 4. TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

### 1. PRINCIPES, APPAREILLAGES, MARQUES

#### 1. RAMAN

**Appareillage :** Le spectromètre utilisé ici est un Aramis Horiba (lasers à 473 ou 633 nm), équipé d'un objectif x50. La gamme étudiée s'étend de 100 à 1200  $\text{cm}^{-1}$ .

**Principe :** Grâce à la diffusion élastique de la lumière, cet appareil permet de mettre en évidence de façon non destructive les vibrations des groupements atomiques ou moléculaires de la structure du matériau. Chaque gemme dispose de sa propre signature structurale qui permet de la différencier d'une autre. La base data de comparaison utilisée est RRUFF.

**Fonctionnement :** Émission d'une lumière monochromatique sur un échantillon, la lumière transmise par cet échantillon revient vers un réseau qui la disperse vers le détecteur. Le signal est alors analysé par un ordinateur. Le Raman permet d'identifier des inclusions plus grandes que trois microns.

Ci-dessous (Fig.12), les spectres représentant les différents modes vibrationnels des cinq types de spinelles alumineux ( $\text{TA}^{2+}\text{Al}_2\text{O}_4$ ), dont fait partie nos échantillons  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , et issu de l'étude D'Ippolito *et al.* (2015).

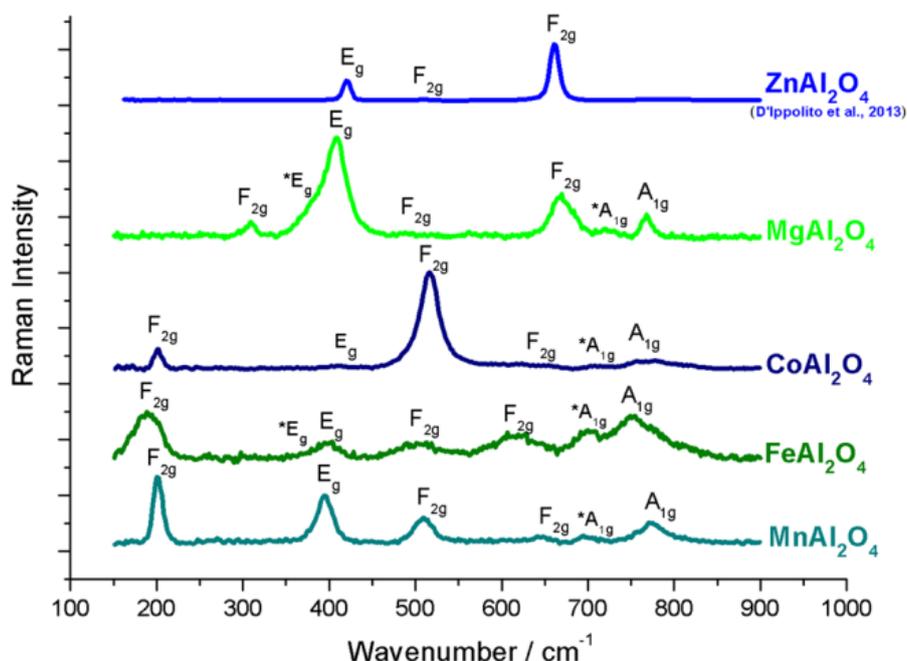


Figure 11 : Spectres décrivant les modes vibrationnels Raman de la solution solide des spinelles alumineux. Le spectre vert clair  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  correspond au type de nos échantillons de type « spinelle spinelle ».

---

## 2. PHOTOLUMINESCENCE

**Appareillage** : Spectromètre Aramis Jobin-Yvon Horiba (lasers à 473 ou 633 nm), équipé d'un objectif x50, la gamme étudiée se lit de 475 à 900 nm, réglé à une intensité de 1%, 2 accumulations d'2 secondes.

**Principe** : C'est une autre utilisation possible du micro-Raman, en mode photoluminescence : Il ne s'agit plus d'analyser ici une structure, mais la réémission de lumière (fluorescence) due à un élément présent dans la gemme. Certains éléments ont une luminescence bien spécifique qui dépend de leur agencement atomique dans la maille cristalline (mode de vibration, valence et coordinence). Ainsi du  $\text{Cr}^{3+}$  aura une signature bien différente dans du spinelle, de l'émeraude ou du corindon, qui nous permettra une identification croisée. Le spectre obtenu ne sera pas une absorption comme en mode Raman, mais une réémission.

**Fonctionnement** : Les atomes vont s'exciter avec le laser. Les électrons absorbent l'énergie, montent puis retournent à leur état fondamental en restituant une plus basse énergie (réémission de lumière plus faible que celle reçue). Le spectre de photoluminescence s'exprime en nanomètres.

---

## 3. ABSORPTION UV-VIS-IR

**Appareillage** : Absorption UV-Vis-IR en réflexion diffuse (Ocean Optics), gamme 380-1000 nm.

Donne une information sur les éléments chromogènes qui absorbent la lumière. Élément transmetteur dans l'absorption s'expriment en nanomètres.

**Principe** : Ce spectromètre permet de mettre en évidence de façon non destructive les éléments chromogènes (qui absorbent la lumière) responsables de la couleur d'une gemme. Il y a deux fonctionnements : en absorption et en transmission. Nous avons choisi le mode absorption.

**Fonctionnement** : une source de lumière blanche (allant des ultraviolets à l'infrarouge) est émise sur la gemme. La lumière qui n'est pas absorbée par la gemme est collectée par une sonde, analysée et restituée sous forme de spectre dont les positions des raies ou bandes hautes sont caractéristiques des éléments qui en sont la cause. De plus, pour le même élément, leur position diffère en fonction du minéral hôte). Les raies ou bandes basses représentent les transmissions. A leur somme correspond la couleur de la gemme.

---

## 4. ABSORPTION INFRAROUGE FTIR

**Appareillage** : Absorption infrarouge FTIR (Thermo Nicolet IS20) gamme  $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$

**Principe** : Le FTIR mesure l'absorbance de lumière infrarouge par les matériaux inorganiques. Il génère un spectre large basé sur les absorptions induites par les vibrations des groupements responsables.

**Fonctionnement** : Un laser infrarouge est émis sur l'échantillon grâce à un jeu de miroirs. Une sonde collecte la lumière après absorption au travers de la gemme. Les données sont transformées et analysées par un ordinateur pour former un spectre qui montre les absorptions.

**Limites** : Ne permet pas une analyse zonée des échantillons.

---

## 5. FLUORESCENCE X (XRF)

**Appareillage** : Analyseur XRF Thermo Scientific NITON XL3t 980 GOLDD +.

**Principe** : Cet appareil fonctionne sur le principe de la diffraction des rayons X. Il permet une analyse quantitative élémentaire sur les matériaux inorganiques.

**Fonctionnement** : Un laser émet des rayons X (primaires) sur la gemme, ce qui chasse un électron de la couche interne (électron de cœur). Un électron de la couche externe vient le remplacer (éjection d'un électron). La gemme émet donc une fluorescence spécifique, collectée par la sonde.

L'appareil analyse la composition chimique des éléments présents dans la gemme en pourcentage.

Deux résultats sont apportés :

- Les éléments majeurs présents (structuraux) en pourcentage d'oxyde : indiquent la composition de la structure minérale (en doublon du Raman au fonctionnement plus précis)
- Les éléments traces en ppm : permettant une détermination d'origine via les proportions des éléments représentatifs d'un gisement.

La concentration trop importante d'un élément permettra d'alerter sur un traitement ou le caractère synthétique d'une gemme.

**Limites** : Le XRF n'est capable d'identifier les éléments qu'à partir de Mg inclus. Tous les éléments plus légers ne sont pas quantifiés, c'est-à-dire que des éléments importants dans la constitution des pierres, tels que Li, Be, B, C, N, O, F ou Na.

---

## 6. MICROSCOPIE À BALAYAGE MEB

**Fonctionnement** : sous vide, un faisceau d'électron bombarde la surface de l'échantillon, venant « décrocher » des électrons au matériau, ce qui permet d'afficher la nature du matériau bombardé.

Cette technique a été utilisée pour tenter de déterminer la nature d'inclusions très luminescentes couvrant le signal Raman dans une précédente phase d'analyse. Malheureusement, elle n'a pas été concluante.

**Limites** : ne permet d'analyser que la surface d'un matériau.

---

## 7. ILLUMINATION UV

**Appareillage** : Lampe Vilbert Lourmat (UV longs 365 et UV courts 254 nm ; 2x6 W).

**Principe** : Emission sur la gemme de deux différentes longueurs d'ondes de lumière ultraviolette suscitant la photoluminescence de certains éléments en différentes couleurs et intensités, apportant un faisceau de conviction pour de plus amples mesures.

---

## 8. PONÇAGE

**Appareillage** : Polisseuse manuelle modèle Escil ESC300GTL, mono plateau à vitesse variable de 10 à 450t/mn ou 3 à 80t/mn, équipée de disques abrasifs 320, 500, 1 200, 2 400 et 4 000 grains/cm<sup>2</sup>.

Afin d'effectuer des mesures pertinentes et avoir la certitude d'arriver au cœur de la zone de

couleur rouge, SJF01 et SJF06 (Fig.12) ont été polies jusqu'à mi-profondeur. Pour réaliser cette opération, les pierres ont au préalable été coulées dans une résine polymère (Fig. 13).



Figure 12 : SJF06 (haut à gauche) et SJF01 (bas à droite) avant résinage.

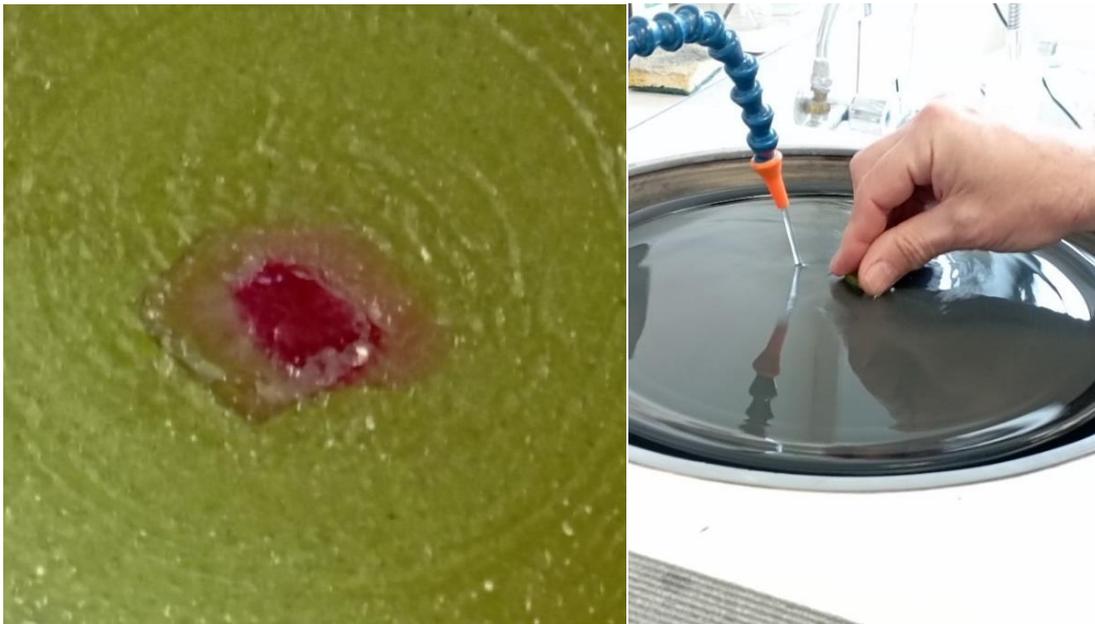


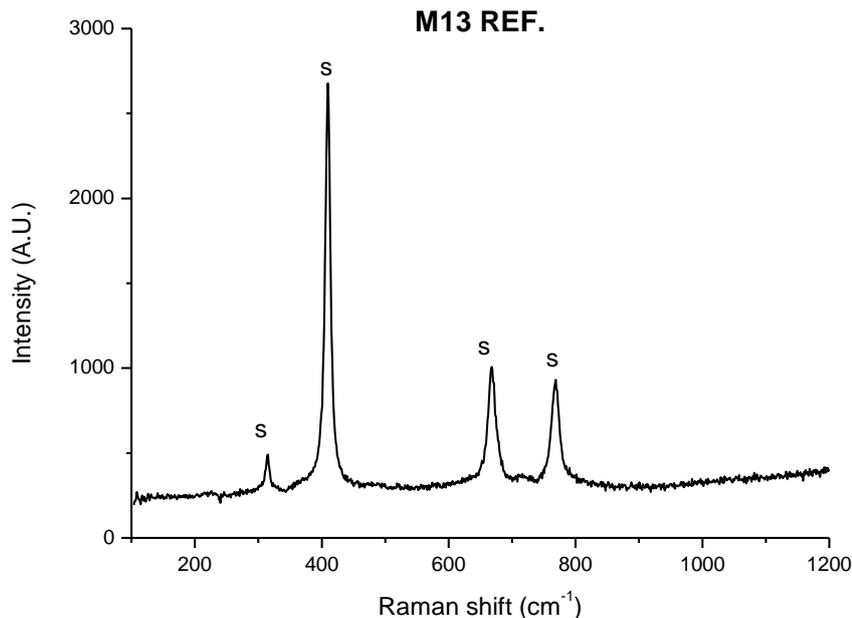
Figure 13 : A gauche l'échantillon SJF01 dans le polymère. A droite, sur le disque abrasif de grain 320.

## 5. RÉSULTATS BRUTS

### 1. RAMAN

## 1. SPECTRE RAMAN DU SPINELLE

Le spectre Raman générique du spinelle aluminomagnésien chromifère (rouge) est représenté par l'échantillon de référence M13 (Fig. 14). Ce spectre ne présente pas de fluorescence sous excitation à 473nm.



**Figure 14 : Spectre Raman du spinelle rouge de référence M13 sous excitation à 473 nm.**

Il s'agit bien là des modes de vibration d'un spinelle de type alumineux de structure  $AB_2O_4$  avec  $MgAl_2O_4$ . En comparant avec l'ensemble des spectres Raman relevés dans les différentes pierres de type « Japan flag » (Fig.15), on constate que tous les échantillons adoptent les cinq raies relatives à la structure vibrationnelle des spinelles  $Mg^{2+}Al_2^{3+}O_4^{2-}$  issu de la série continue des spinelles aluminieux  $AA_2O_4$  décrites par D'Ippolito et *al.* 2015 (Fig.17) :

1. La première raie à gauche correspond au mode de vibration  $F_{2g}(1)$  du site A, soit le groupement ionique  $Mg^{2+}O$  (bending V5).
2. La raie la plus intense est le mode de vibration  $E_g$  correspondant au groupement  $Mg^{2+}O_4$  en bending asymétrique (d'où sa forte intensité). Son épaisseur à mi-hauteur ou FWHM (full width at half maximum, en français largeur à mi-hauteur) est très représentative d'une désorganisation de cation due à un traitement de type haute pression ou haute température. Sa position en abscisses dépend du rayon de  $T A^{2+}$ .
3. La troisième raie majeure correspond au mode de vibration  $F_{2g}(2)$  et traduit les désordres au niveau des cations. Elle n'est que peu intense sur ces échantillons.

4. Le quatrième pic,  $F_{2g}(3)$ , est peu lié aux cations tétraédriques divalents, et vibre en bending (V5).  $A_{1g}^*$  est une bande peu intense et marque le mode de vibration de la liaison Al-O en stretching symétrique (V1).
5. La dernière raie correspond au mode de vibration  $A_{1g}$  en stretching symétrique (V1). Malgré son rattachement dans la littérature au groupe  $TdA^{2+}O$ , elle a en fait une dépendance mineure aux cations divalents, ce qui nous laisse envisager qu'elle soit plutôt liée aux cations trivalents (voir tableau IV ci-dessous).

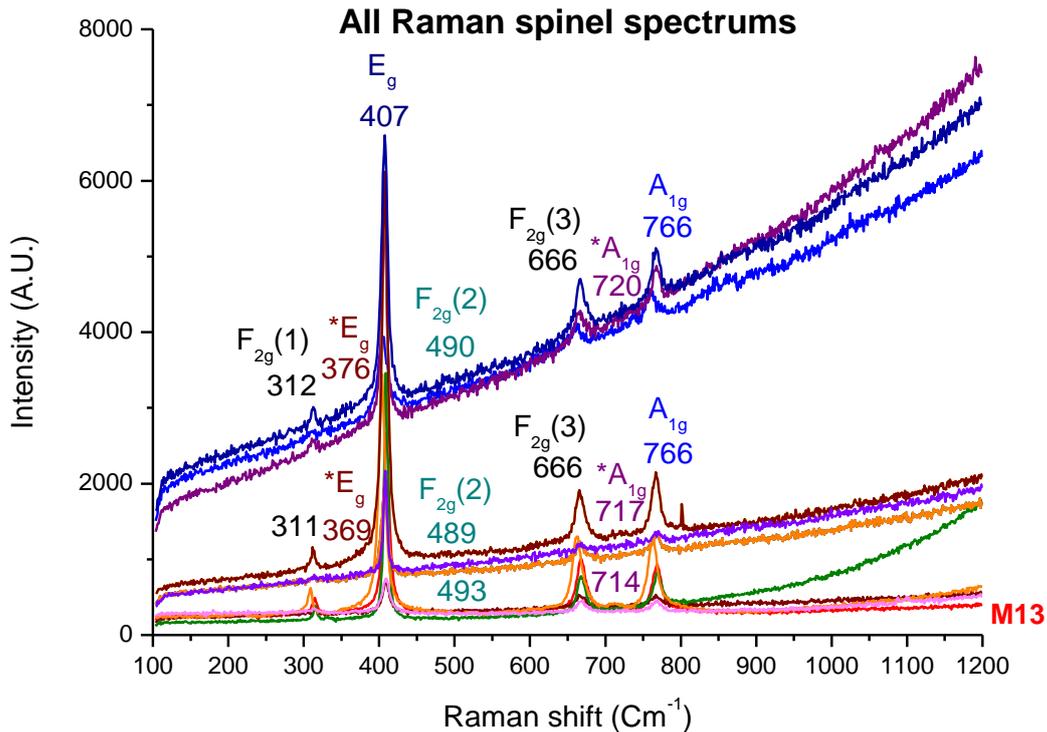


Figure 15 : Modes vibrationnels Raman des groupements ioniques de tous les échantillons.

## 2. RAMAN DES SPINELLES « JAPAN FLAG »

Le spectre Raman du spinelle « Japan flag » (Fig.16) présente mêmes raies vibrationnelles aux mêmes positions que M13. Il s'agit bien d'un spinelle alumino-magnésien.

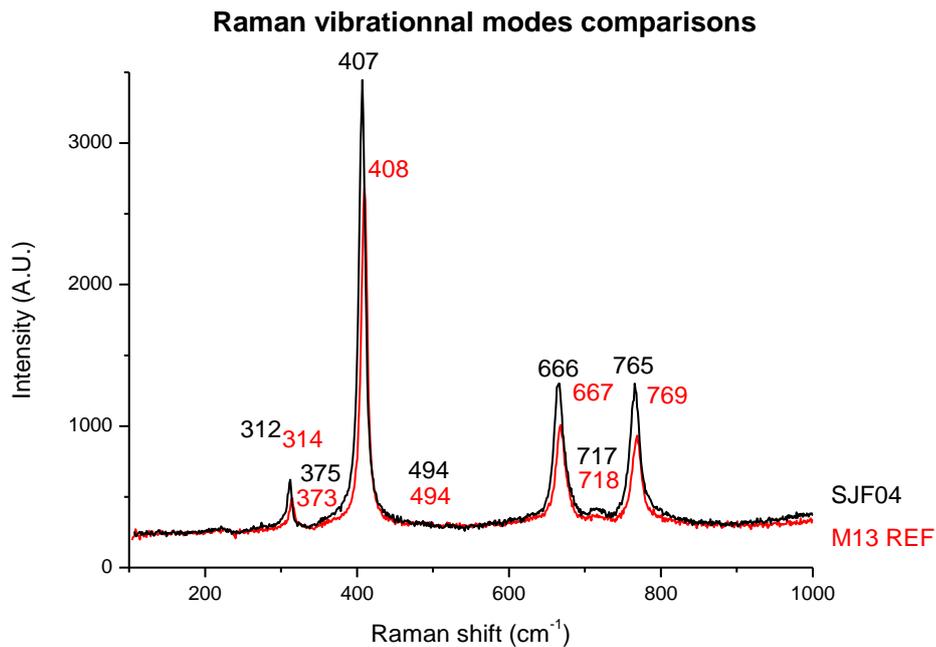


Figure 16 : Comparaison Raman des modes de vibration des groupes ioniques dans la pierre de référence M13 et le spinelle Japan flag SFJ04.

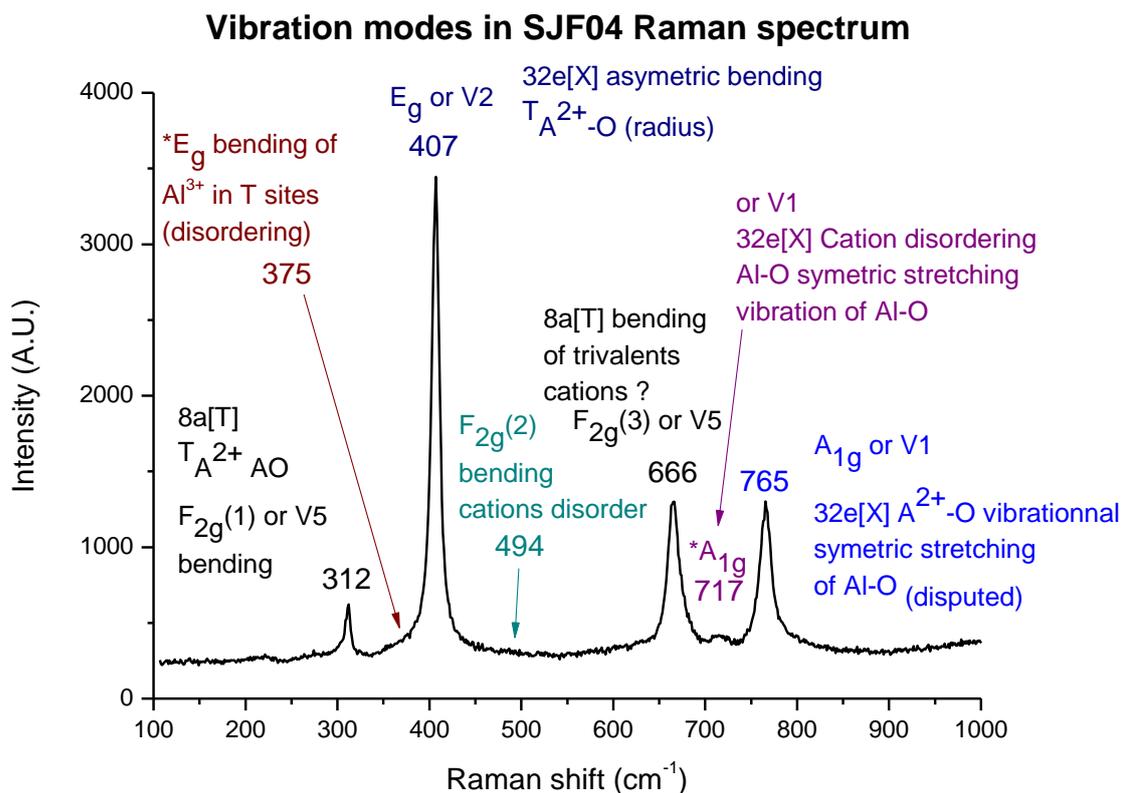


Figure 17 : Analyse des modes de vibration des groupements Aluminium-oxygène présents dans l'échantillon SJF04.

Comme précédemment, on retrouve les positions des raies vibrationnelles dans le spectre de la pierre SJF04 (Fig. 17) ce qui nous permet de les croiser avec l'étude D'Ippolito et *al.*, 2015 (tableau IV) :

**Tableau IV : Tableau des pics vibrationnels Raman rencontrés dans le spinelle SJF04**

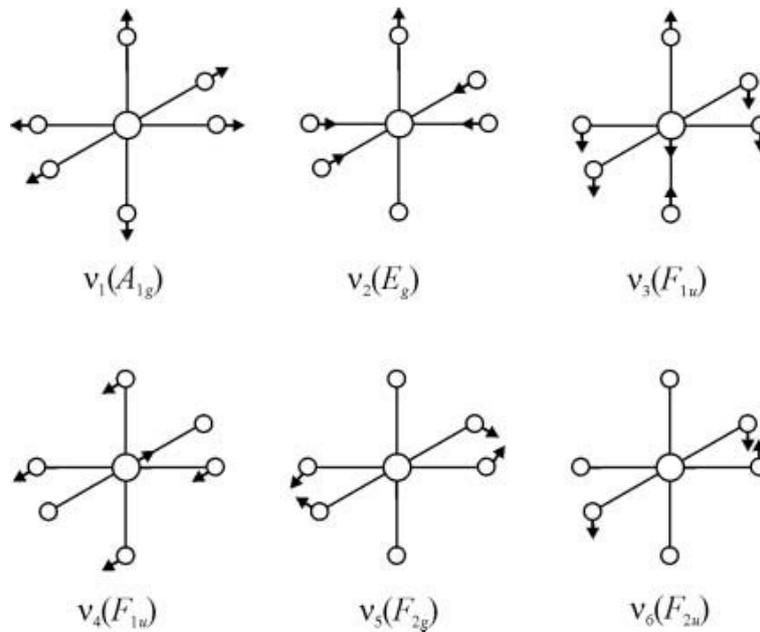
Modes vibrationnels	F <sub>2g</sub> (1)	*E <sub>g</sub>	E <sub>g</sub>	F <sub>2g</sub> (2)	F <sub>2g</sub> (3)	*A <sub>1g</sub>	A <sub>1g</sub>
v5 <b>5 modes Raman toujours présents dans MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	v5	v2 (Épaulement)	v2	v5	v5	v1	v1
D'Ippolito et Al. (2015)	308	375	408	493	670	720	768
SJF04	312	375	407	494	666	717	765
M13	314	373	408	494	667	718	769
Type de mouvement	Bending	BA	BA	Bending	Bending	SyS	SyS
Groupe-ments Concernés	T <sup>A2+</sup> -O	T <sup>A2+</sup> -O	T <sup>A2+</sup> -O	Désordre (cation)	Serait plutôt liée à <sup>M</sup> Al <sup>3+</sup> O <sub>6</sub> qu'à <sup>T</sup> Mg <sup>2+</sup> -O	Vibrations Al-O du groupe Al-O <sub>4</sub>	A <sup>2+</sup> -O du groupe Al-O <sub>4</sub> (Contesté)

\*si désordre dans les cations (Mg<sup>2+</sup> ou Al<sup>3+</sup>)

SyS : stretching symétrique, BA : bending asymétrique

Dans le spinelle, le mode de vibration F<sub>2g</sub> ou v5 est un stretching symétrique. Mais ce n'est pas toujours le cas : par exemple, dans le graphite où il est plus couramment rencontré, il s'agit d'un bending. Les différents modes de vibrations sont illustrés ci-dessous (Fig.18).

Au vu de cette comparaison des modes de vibration rencontrés dans les échantillons, la conclusion est que les spinelles « Japan Flag » sont bien des spinelles alumineux dont les modes de vibrations correspondent à ceux du spinelle alumino-magnésien de composition MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.



**Figure 18 : Représentation des différents modes vibrationnels des groupements ioniques rencontrés dans les spectres Raman de spinelles (Vtyurin *et al.*, 2012).**

### 3. COMPARAISON RAMAN ZONE ROUGE/INCOLORE

En comparant les différentes mesures Raman, on constate que la SJF02 montre une intensité vibrationnelle plus forte dans l'incoloro-rose que dans le rouge, et plus forte dans l'incoloro-rose que dans le rouge d'autres échantillons (Fig. 19).

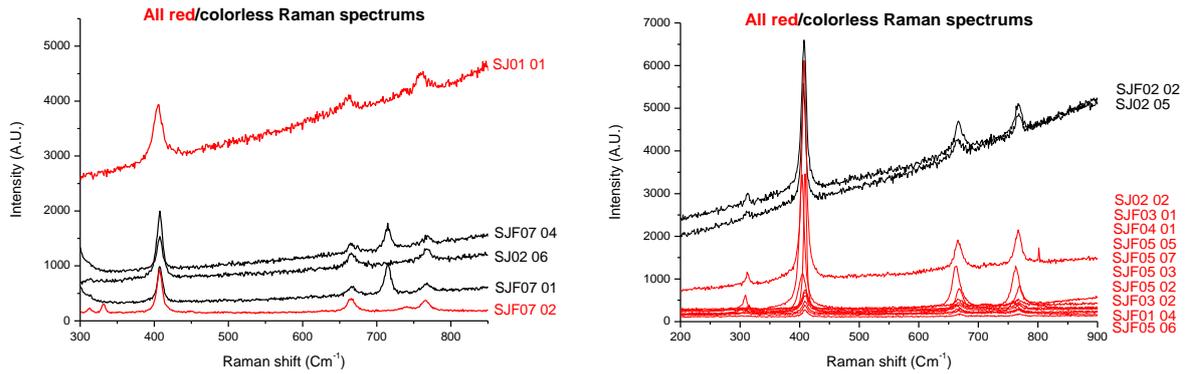
Cependant en fonction de la position de la mesure dans deux pierres différentes, on peut trouver à la fois une intensité plus importante dans le rouge que dans l'incoloro, et à quelques microns, une intensité moins forte dans le rouge que dans l'incoloro.

C'est le cas pour la SJF01 qui a un rouge moins intense que le rose-incoloro de la SJF02 dans spectre de droite, mais plus intense dans le rouge par rapport à la mesure incoloro-rose de la SJF02 dans le spectre de gauche.

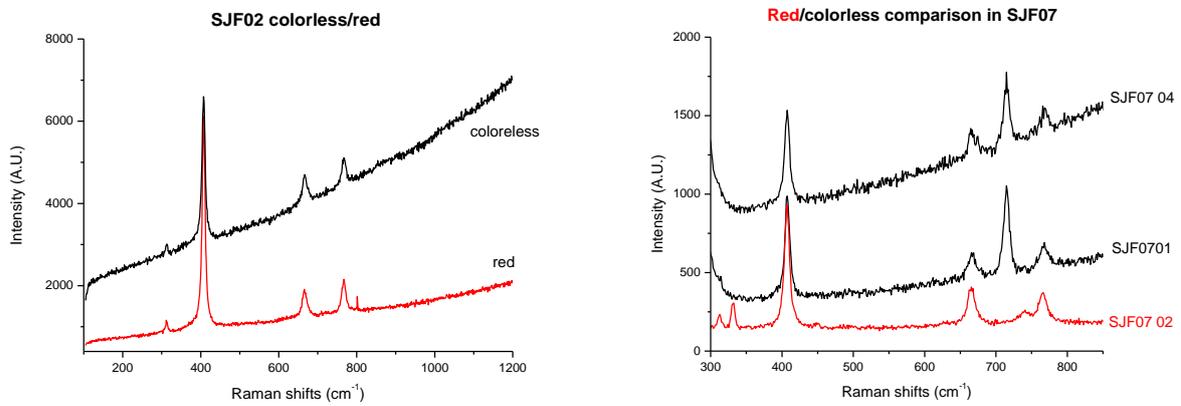
Il est donc difficile de tirer une conclusion rationnelle et méthodique par rapport à ces spectres, sauf de partir du constat que chaque spinelle Japan flag possède des caractéristiques distinctes difficilement comparable avec la spectrométrie Raman.

En revanche, une comparaison pierre par pierre semble plus appropriée. Ci-dessous (Fig. 20) dans le spinelle SJF02, dans les mêmes conditions de mesure Raman, le signal est plus intense dans l'incoloro que dans le rouge. La fluorescence enregistrée est plus intense dans l'incoloro également (ligne de base ascendante).

Le constat est le même dans le SJF07 (Fig. 20 à droite). La photoluminescence pourrait apporter un élément de réponse plus concluant.



**Figure 19 : A gauche, la comparaison des spectres Raman dans le rouge et dans l'incolor 10 secondes x2. A droite, à 30 secondes x2.**



**Figure 20 : A gauche, les spectres Raman dans l'incolor et dans le rouge de l'échantillon SJF02, à 473nm. A droite, dans la SJF07.**

## 4. RAMAN DES INCLUSIONS

### 1. RAMAN DES INCLUSIONS DES ZONES INCOLORS

Visuellement, les inclusions des « Japan flag » sont concentrées dans la partie plus rouge.

On les trouve parsemées et isolée dans les parties incolores, plutôt rapprochées de la zone rouge (Fig. 21). Il n'y a aucun cristal sombre en dehors de la zone rouge, et de très rares carbonates aux alentours.

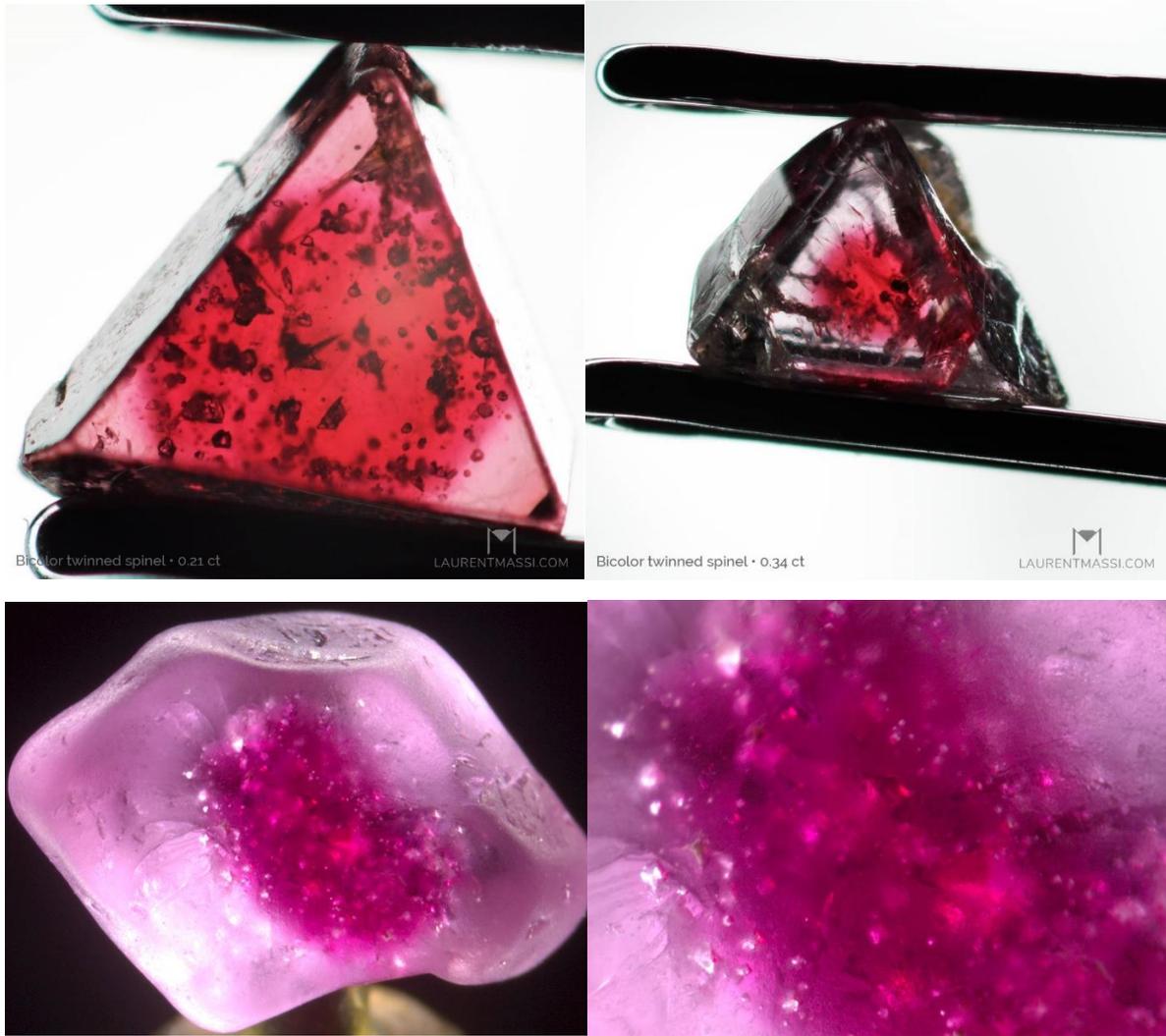


Figure 21 : En haut, deux Japan flag dont à droite la SJF 07, © Laurent Massi. En bas, la SJF01 avant résinage et ponçage : la concentration de couleur et de cristaux est très intense au cœur.

### 1. CRISTAUX DE CALCITE ISOLÉS EN ZONE INCOLORE

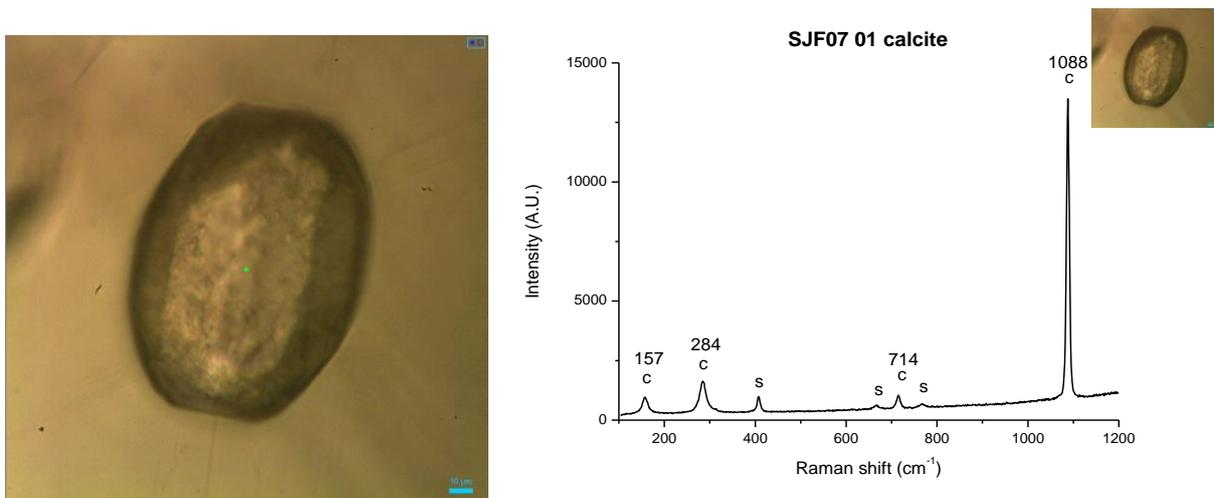


Figure 22 : A gauche ce cristal trapu incolore (SJF07 01) de forme ovale situé dans la zone incolore du spinelle comporte des angles. A droite, son spectre Raman.

Les inclusions situées hors de la zone rouge présentent les spectres Raman de la calcite (Fig.22 à droite et 24). L'une présente des angles (Fig. 22 à gauche), l'autre une surface d'aspect striée avec un pourtour arrondi (Fig. 23).

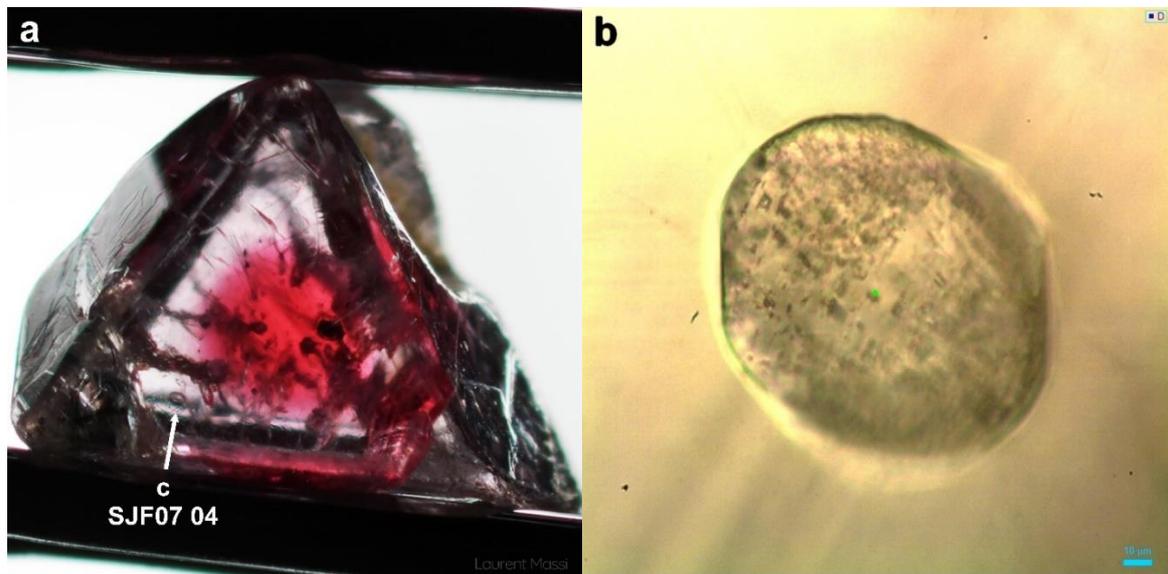


Figure 23 : a) Vue générale de l'échantillon SJF07, montrant l'inclusion SJF07 04, un des rares cristaux (calcite) à se situer en zone incolore, © Laurent Massi. b) ce même cristal observé en transmission, grossissement x50.

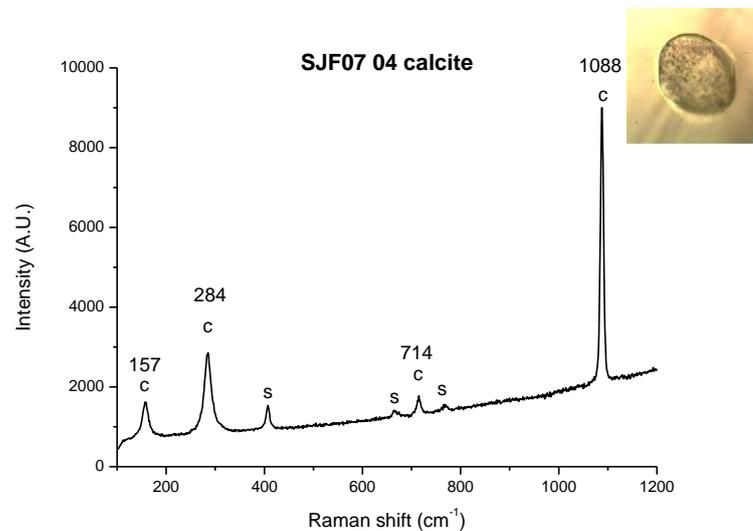
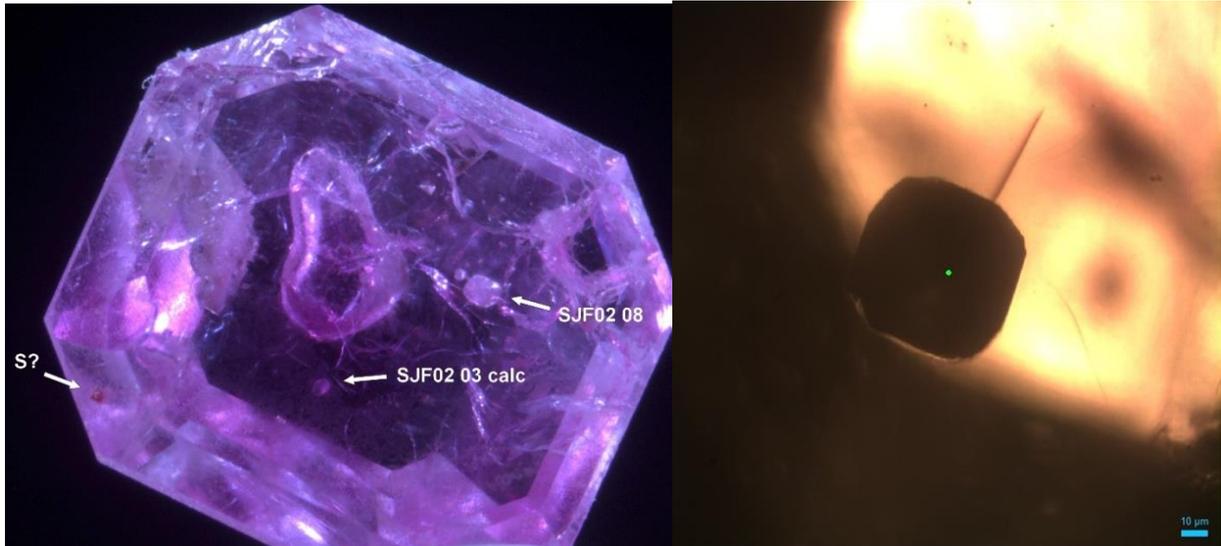


Figure 24 : Spectre du cristal de calcite situé hors de la zone rouge dans pierre SJF07.

Ces cristaux sont uniquement constitués de calcite. Ils ne montrent aucune trace de modification ou d'altération en une autre phase.

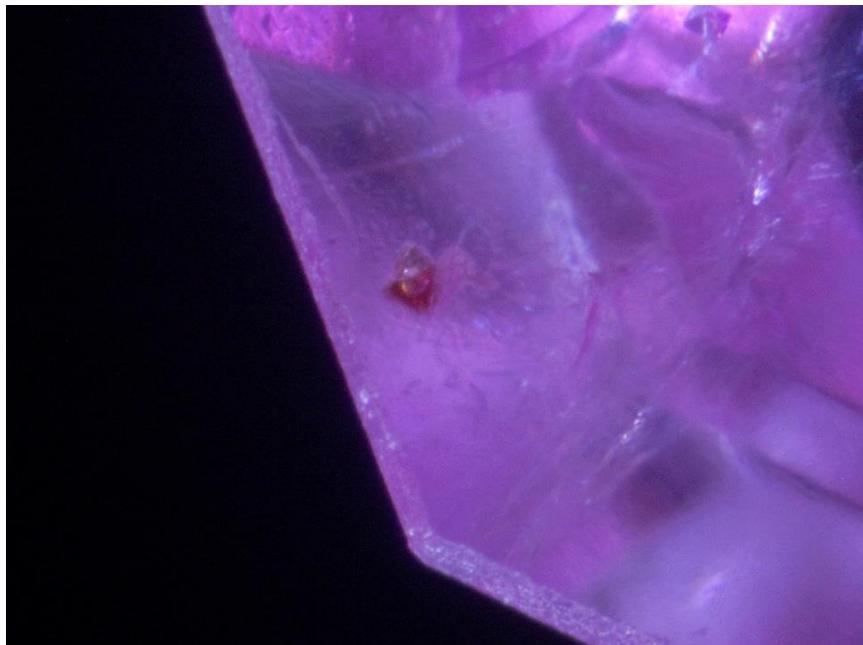
## 2. CRISTAUX NÉGATIFS



**Figure 25 : A gauche, positionnement des inclusions de la SJF02, darkfield. A droite, inclusion SJF02 08, grossissement x10, en transmission.**

De nombreuses lacunes sont visibles dont la SJF02 08 (Fig. 25, à droite) dans la zone incolore de la pierre SJF02 (Fig. 25, à gauche). Sa forme fait penser à celle d'une gemme carrée à pans coupés. Ces lacunes prennent plus généralement la forme de lacunes octaédriques.

### 3. INCLUSION NON ÉTUDIÉE



**Figure 26 : Cette inclusion rouge dans la zone incolore de la SJF02 n'a pu être étudiée.**

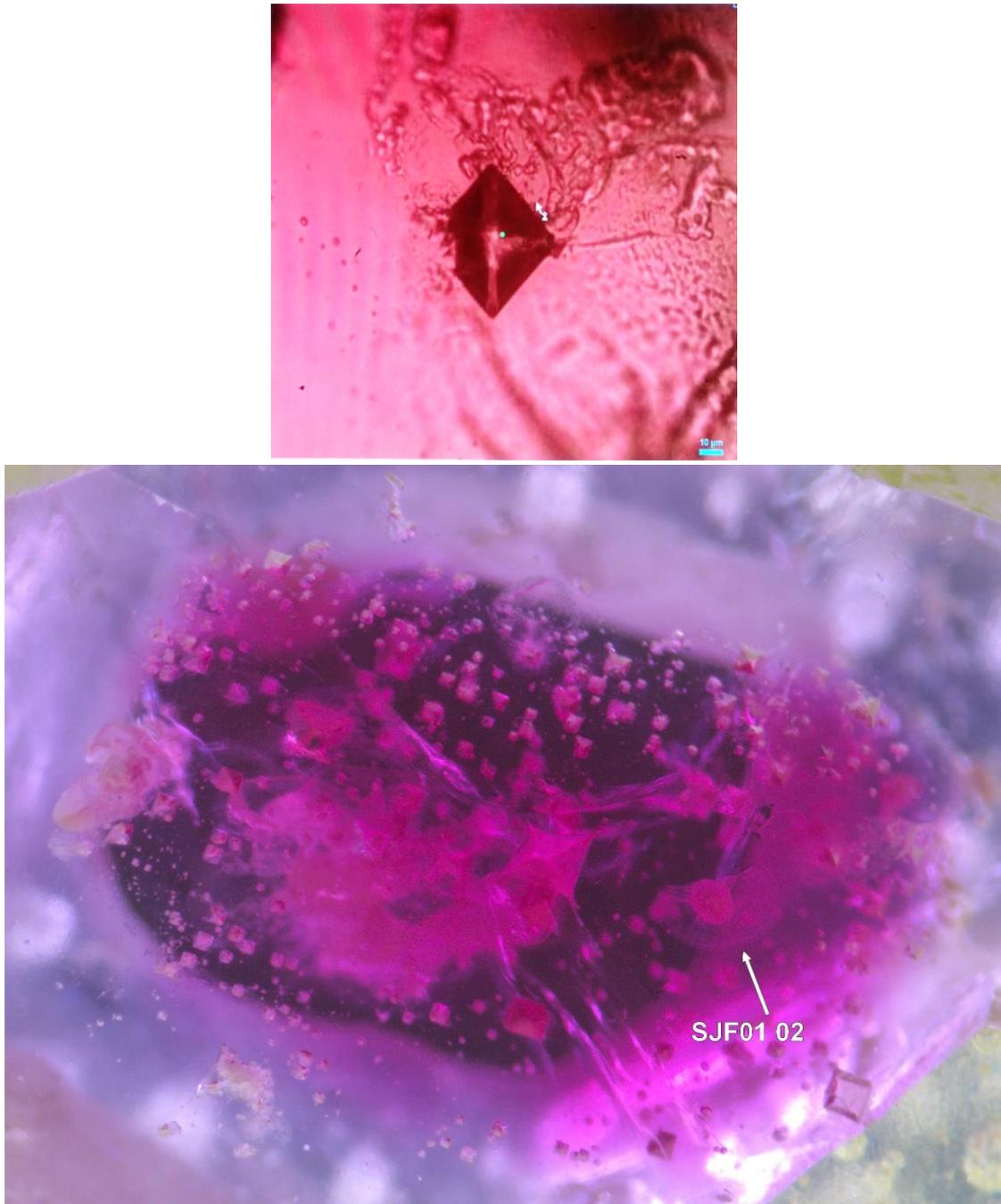
L'inclusion rouge ci-dessus (Fig. 26) n'a pu être étudiée et pourrait être une libelle contenant un cristal de soufre ou un liquide. Ce minéral a été documenté dans les spinelles de la région de Mansin par Phyo et Al. (2019) qui est très proche des gisements de Peinpyit d'où proviennent ces spinelles. La fluorescence de cette lacune sera étudiée plus tard.

---

## 2. RAMAN DES INCLUSIONS DES ZONES ROUGES

### 1. INCLUSIONS NON IDENTIFIÉES

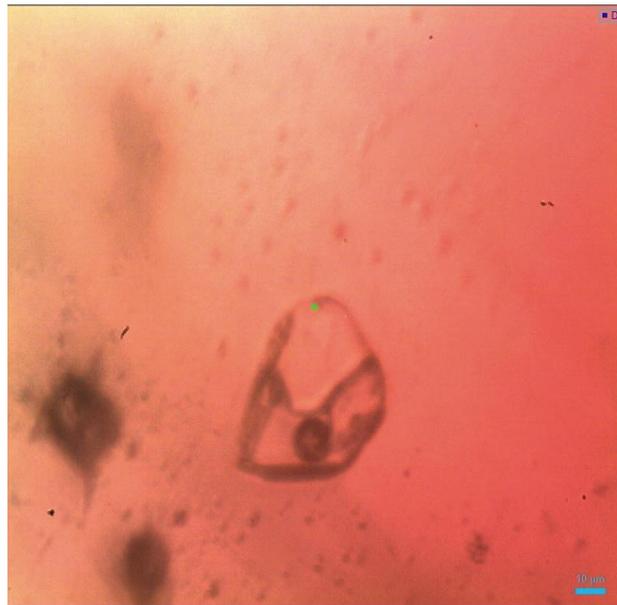
---



**Figure 27 : En haut, l'octaèdre rempli de la phase non identifiée. En bas, une vue générale des inclusions de SJF01. On peut apprécier l'altération de certaines inclusions.**

Cet octaèdre sombre aux arêtes bien définies (Fig. 27, en haut) entouré de ce qui semble être des stigmates de chauffe, présente une saturation photoluminescente qui aveugle la sonde (473nm). Même réaction pour l'inclusion SJF01 05 : le spectromètre Raman sature, l'analyse est impossible. Même constat avec le laser 633nm entre 640 et 900. Un spectre de photoluminescence est enregistré (Fig. 46).

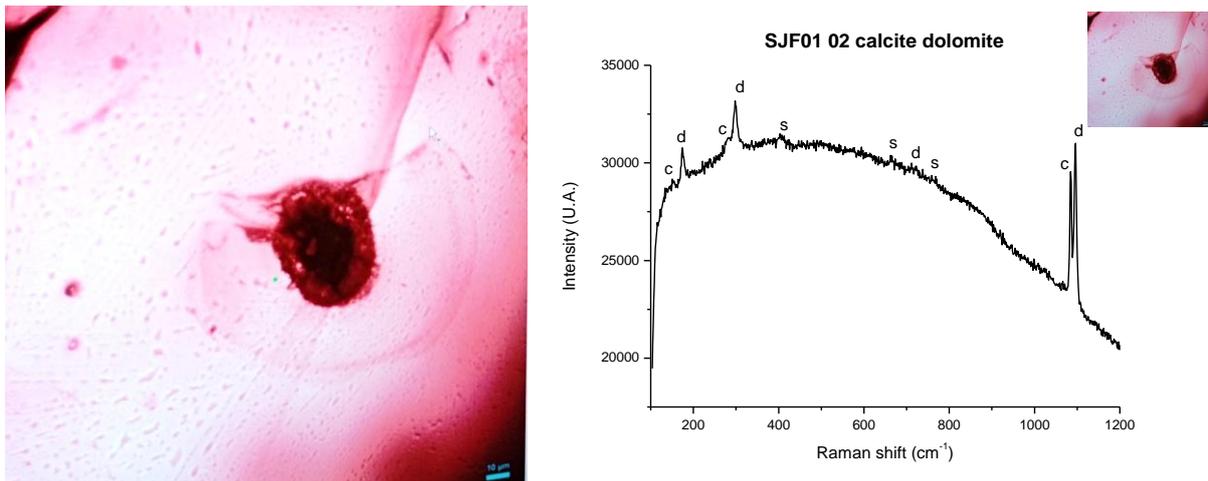
Plus loin, de petits prismes réfléchissants sont rencontrés, occasionnant toujours une forte saturation de la sonde.



**Figure 28 : Inclusion dans SJF07 : la partie haute de l'inclusion est de la dolomite, la partie basse présente une fluorescence extrêmement forte.**

La partie supérieure de cette inclusion (SJF07 07), où l'on peut apercevoir le pointeur vert du laser (Fig. 28) est constituée de dolomite, et d'une seconde phase dans sa partie basse dont la fluorescence a empêché toute mesure, même en photoluminescence (atténué 100 000 fois, c'est-à-dire à 0,01%). Il a donc été impossible de déterminer la nature de cette phase. Elle semble être composée du même minéral rencontré précédemment.

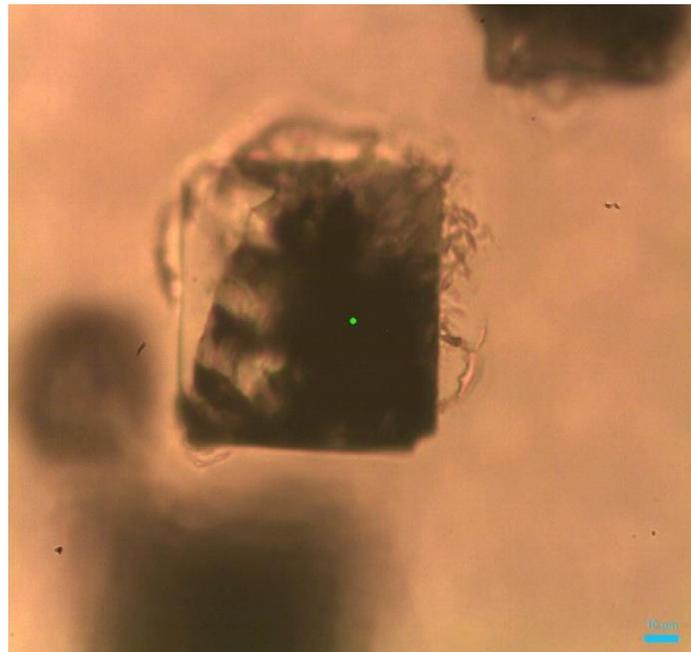
## 2. INCLUSIONS A DEUX PHASES : CALCITE/DOLOMITE



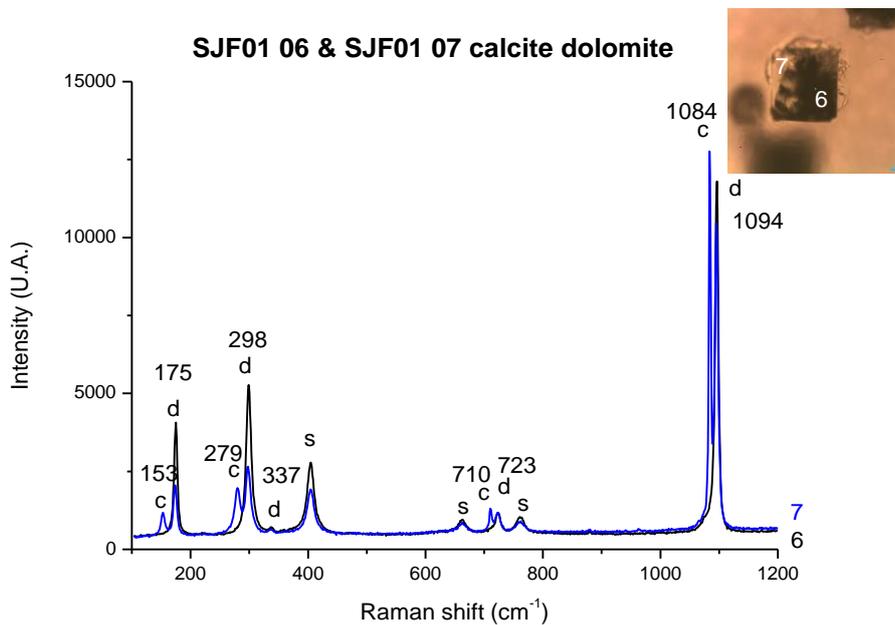
**Figure 29 : Octaèdre rempli de dolomite et de calcite entouré d'un halo discoïde dans la SJF01 02.**

Cet octaèdre lacunaire sombre (Fig. 29 à gauche), bordé de plusieurs halos ou stigmates de chauffe, présente une forte fluorescence. Ce type d'inclusion est souvent rencontré dans les spinelles birmanes (Gubelin & Koivula, PhotoAtlas vol.1, p. 376)

Sous la trame du spinelle (cristal hôte), ce vide est en fait rempli de dolomite et de calcite (Fig. 28 à droite).



**Figure 30 : Autre aspect pour cette inclusion présentant aussi les deux phases de calcite/dolomite simultanément dans le cristal hôte SJF01.**



**Figure 31 : Inclusion SJF01 06 et SJF01 07 : inclusion à deux phases. La partie sombre est de la dolomite, la partie claire un mélange de dolomite et de calcite.**

Cette inclusion d'apparence cuboïde (Fig. 30) est scindée en deux parties, une claire et une autre sombre. La partie noire (6) est uniquement constituée de dolomite. La partie incolore (7) quant à elle, est toujours un mélange de calcite et de dolomite (Gubelin & Koivula, PhotoAtlas vol.1 p. 377). La dolomite est une exsolution de la calcite : au contact d'un de volatils

riches en éléments, la calcite  $\text{CaCO}_3$  s'est chimiquement transformée en dolomite  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ , ce qui suggère un milieu de croissance riche en événements géologiques. En outre, cette inclusion présente des stigmates de chauffe. On retrouve également ces inclusions à deux phases dans la SJF04 (Fig.32), aussi entourées de cernes d'éclatement (Fig. 32, 33), et des fractures remplies d'oxydes de fer (Fig. 32, en bas à droite de la pierre).

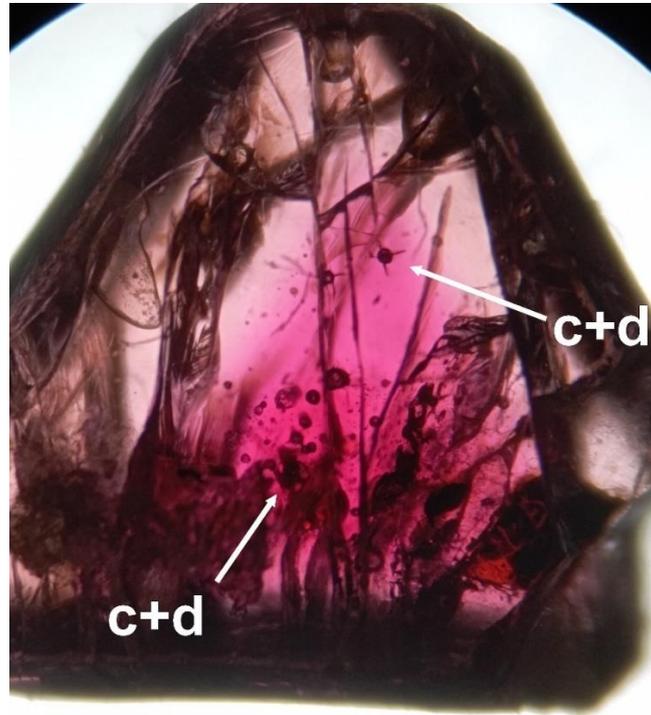


Figure 32 : Positionnements des inclusions dans la SJF04.

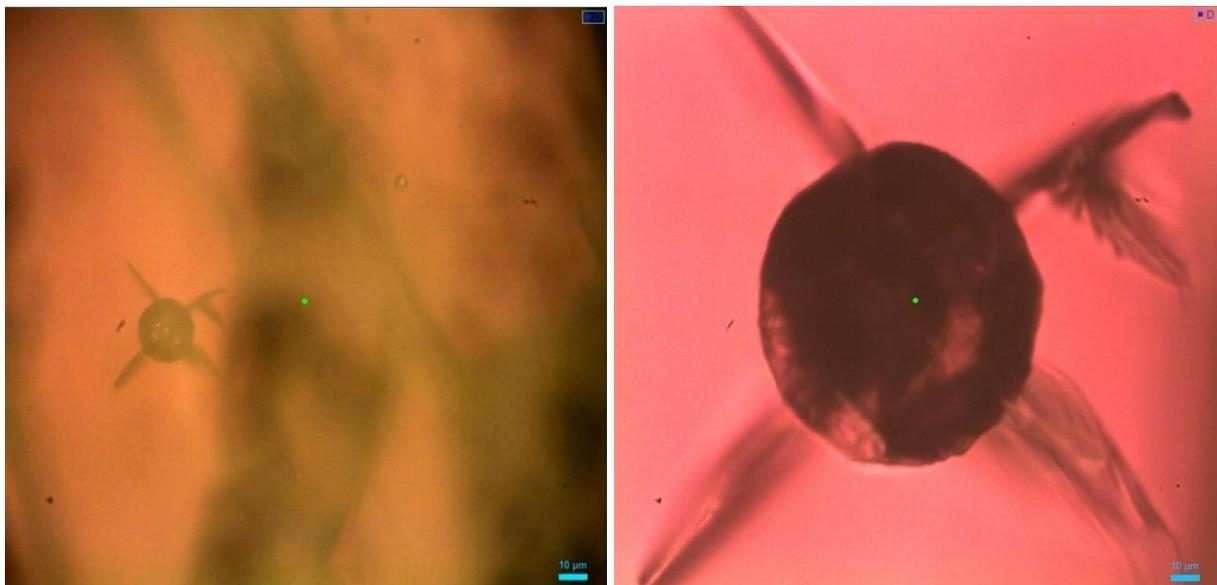


Figure 33 : A gauche, l'inclusion SJF04 05 semble transparente et contenir une libelle, grossissement x10 en lumière réfléchie. A droite en grossissement x50, en lumière transmise.

Il peut aussi s'agir de cristaux négatifs. Ces remplissages multiphase revêtent différents faciès (Fig.34).

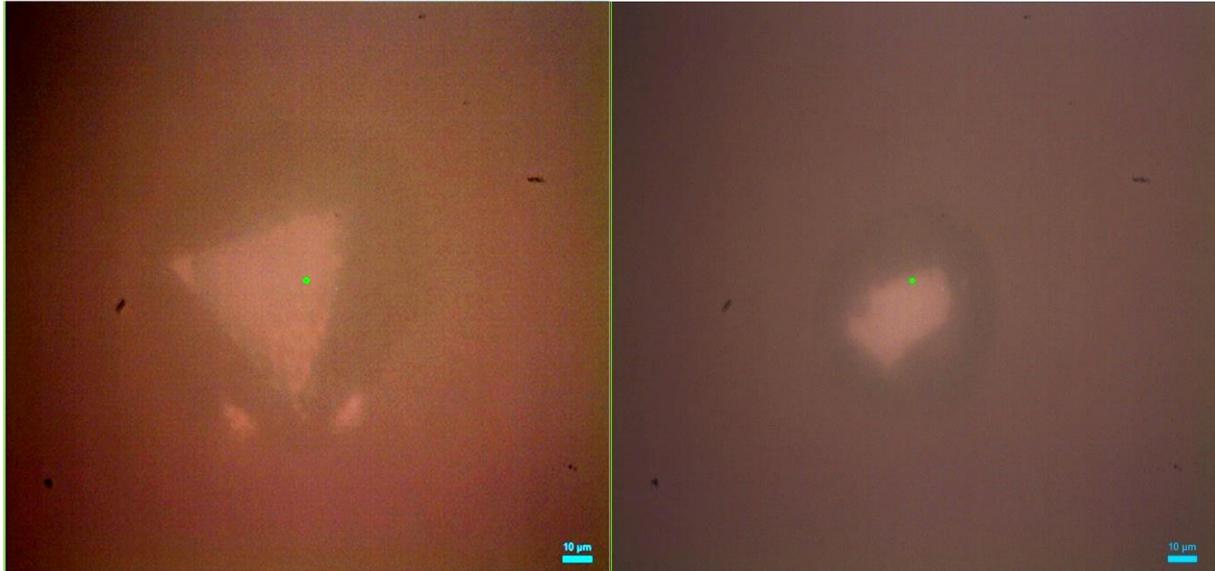


Figure 34 : A gauche, une lacune remplie de calcite/dolomite à la facette miroitante triangulaire dans SJF05 02, en réflexion, grossissement x50. A droite, une montrant une facette pentaédrique (SJF07 07).

### 3. INCLUSIONS A TROIS PHASES : CALCITE/DOLOMITE/APATITE

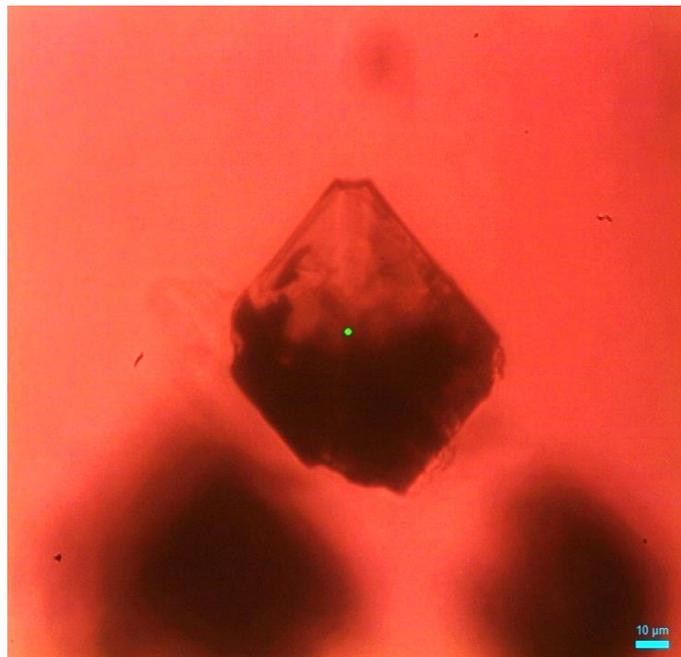
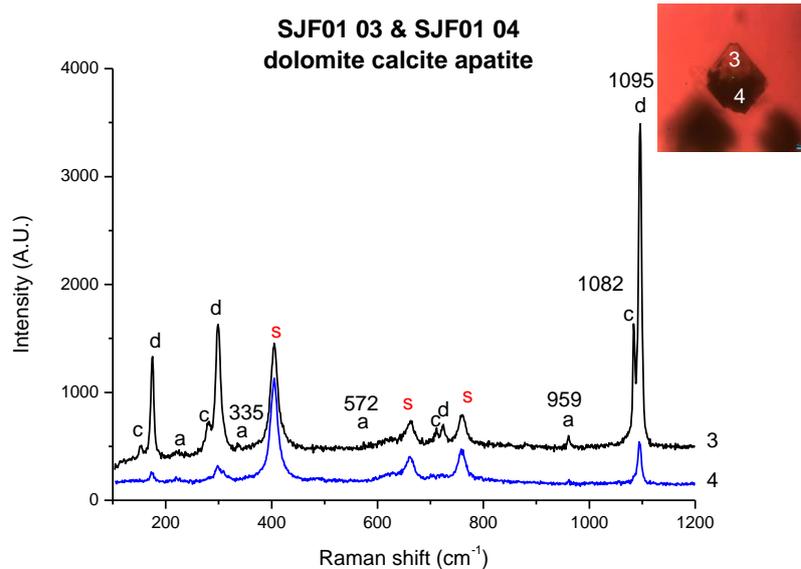
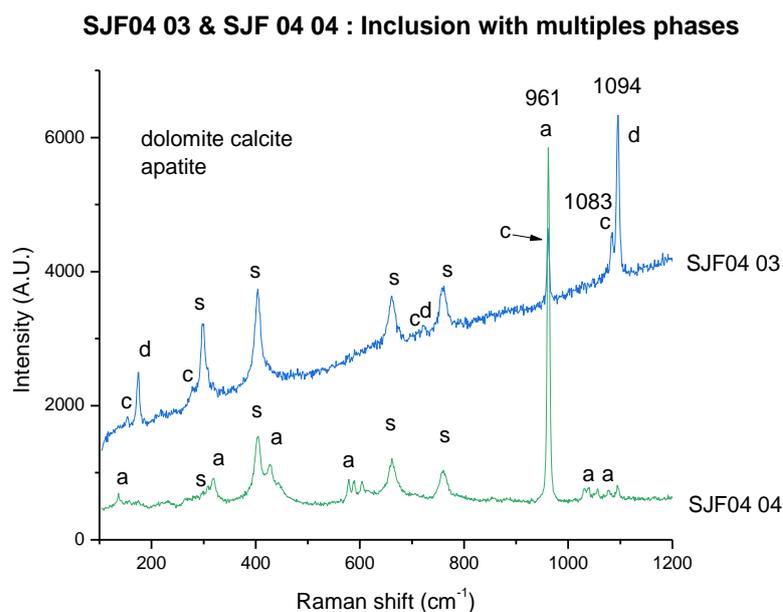


Figure 35 : Inclusion rhomboédrique SJF01 03 présentant plusieurs phases, dans la zone rouge de l'échantillon SJF01. La partie noire contient de la dolomite, une exsolution de la calcite, et de l'apatite. Dans la partie plus claire, les deux phases calcite et dolomite coexistent avec l'apatite.



**Figure 36 : Spectres Raman recueilli au sein de la partie supérieure incolore de l'inclusion rhomboédrique (3) et dans la partie sombre (4). Figurent la calcite, la dolomite et l'apatite dans un même minéral ayant subi une exsolution.**

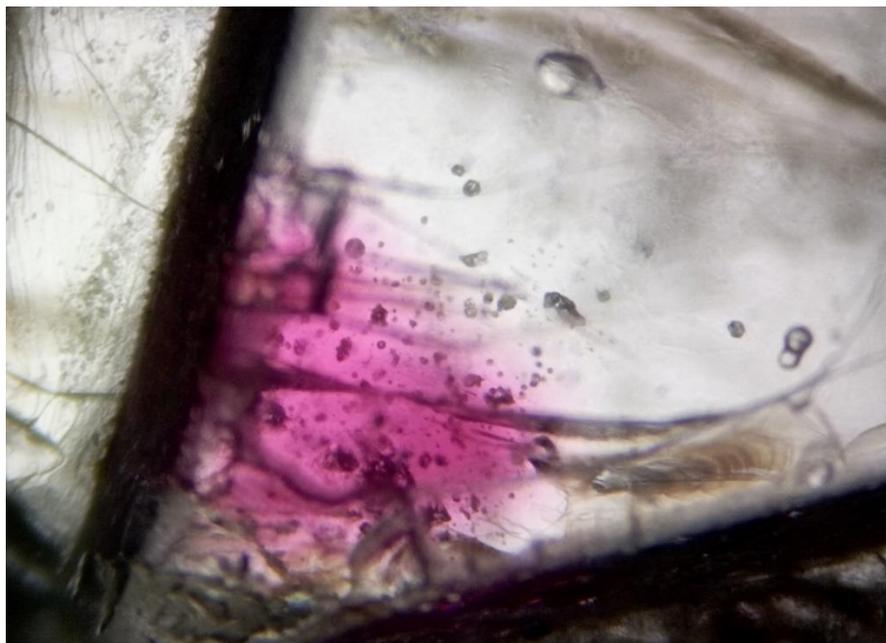
Dans l'inclusion rhomboédrique ci-dessus (Fig.35), la partie supérieure gauche incolore (3) est remplie par deux phases, de la calcite  $\text{CaCO}_3$  (c) et de la dolomite  $(\text{Mg,Ca})\text{CO}_3$  (d) (figure 25), cette dernière étant une exsolution de la calcite par des fluides. On note aussi, en arrière-plan la présence d'un troisième minéral : l'apatite  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F})$  (a). Dans la partie la plus sombre, on ne relève plus que de la dolomite et de l'apatite, cette dernière avec un signal très faible (Fig.35). Ces mêmes phases multiples dues à des exsolutions ont déjà été relevés dans les spinelles de la région de Mogok en inclusion multiphasés dans une même inclusion (Phyo *et al.*, 2019). Ce type d'inclusion figure aussi dans la SJF04 (Fig.37). Le spectre SJF04 03 présente de la calcite et de la dolomite.



**Figure 37 : Dans une lacune de forme octaédrique : le spectre SJF04 04 a été 5 µm plus à droite et plus profondément que SJF04 03.**

En déplaçant légèrement le laser 5 microns à droite, le spectre de l'apatite seule apparaît. Cette découverte concorde avec la publication de Phyo *et al.* 2019 qui précise que l'apatite est parfois rencontrée en inclusion dans les spinelles rouges de la région de Mogok. La seule occurrence dans laquelle il n'en a pour le moment jamais été trouvé étant le Tadjikistan.

#### 4. INCLUSION A TROIS PHASES : CALCITE/DOLOMITE/MAGNESITE



**Figure 38 : Aperçu de la répartition des inclusions dans SJF03.**

SJF03 (Fig.38) présente un autre type d'inclusion multi-phases : calcite, dolomite et magnésite (Fig. 39 et 40). Sur l'ensemble de nos pierres, seule celle-ci présente cette association.



**Figure 39 : Dans la SJF03, inclusion multiphase présentant en son sein calcite, dolomite et magnésite.**

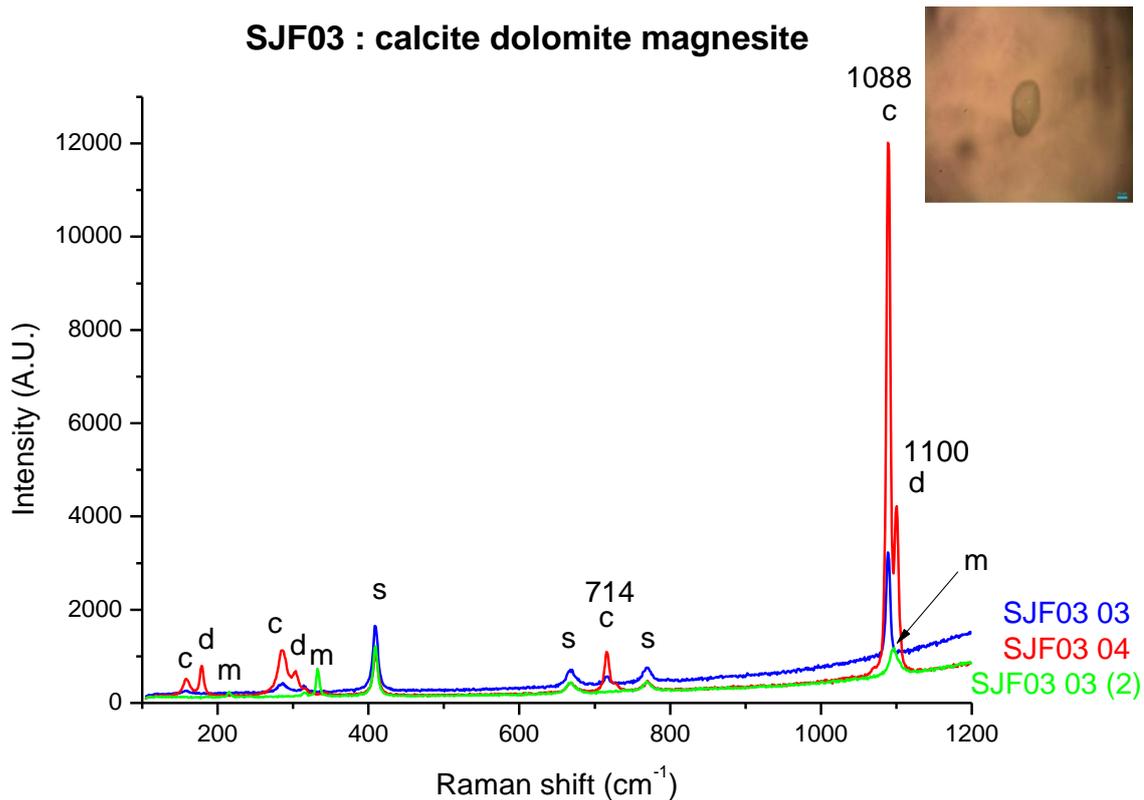


Figure 40 : La dolomite et la calcite présentes simultanément dans la même inclusion de la pierre SJF03 (c/d et c). La magnésite apparaît seule.

## 5. DIASPORE

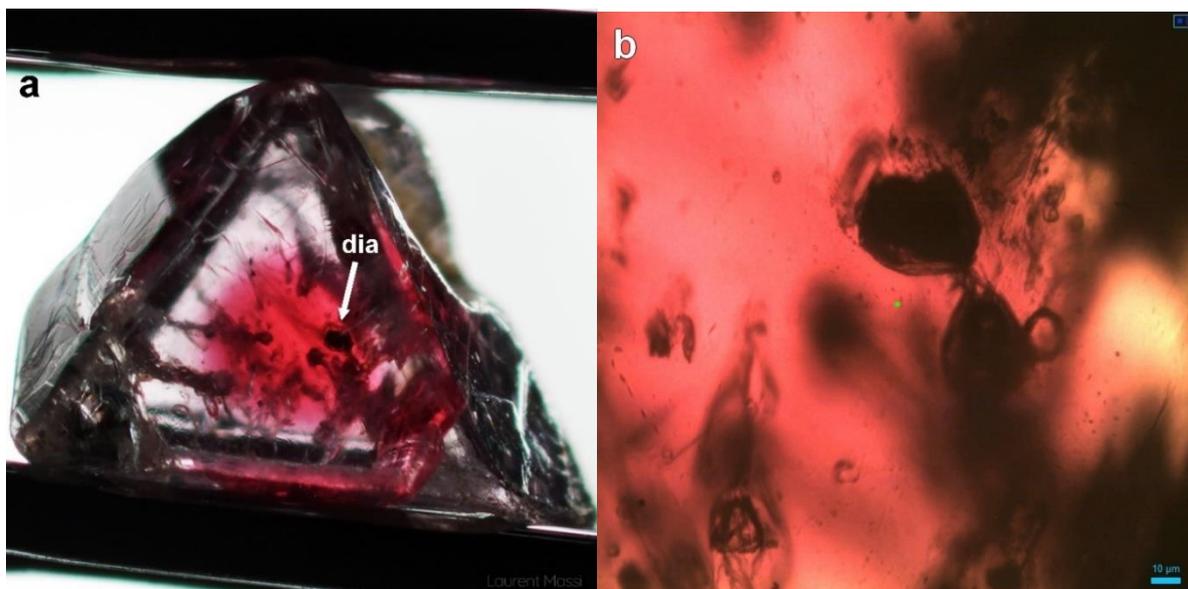
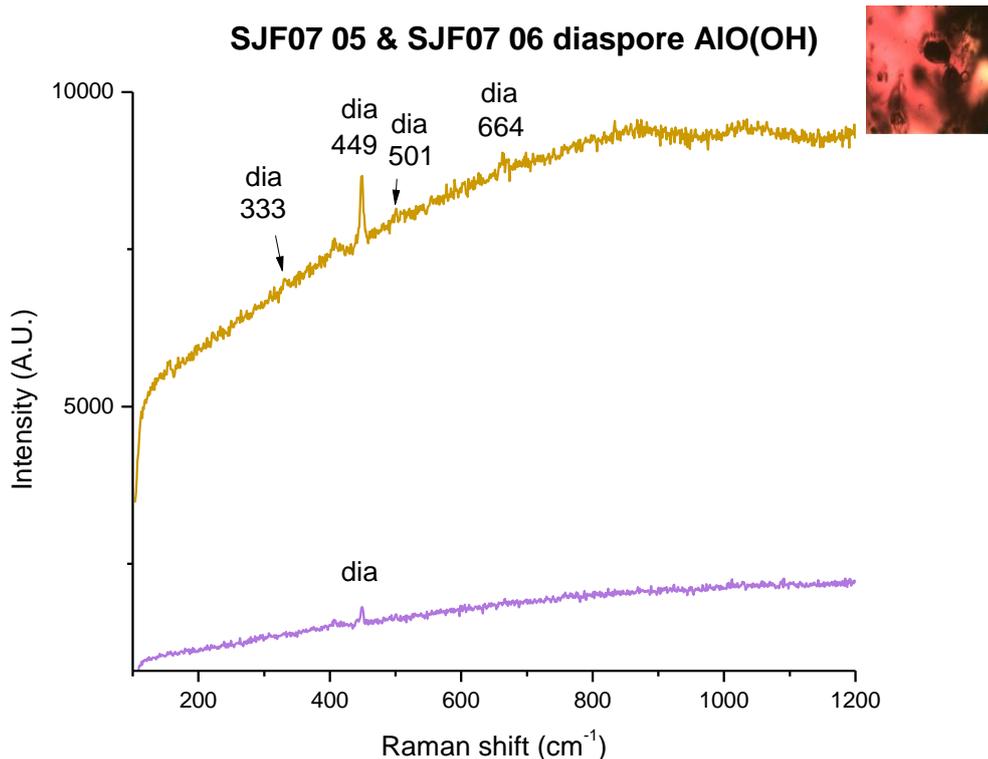


Figure 41 : a) Positionnement de l'inclusion de diaspore dans SJF07, ©Laurent Massi. b) Dans la zone rouge, cette large inclusion tabulaire sombre est du diaspore (SJF07 05 et SJF07 06).



**Figure 42 : Spectres Raman des inclusions de l'inclusion tabulaire noire (SJF07 05 et SJF07 06) avec une fluorescence forte.**

Si on ne recense aucun cristal sombre à opaque dans les zones incolores des spinelles « Japan flag », on trouve dans la SJF07 une inclusion foncée composée de deux « îlots » tabulaires (Fig. 41 b) dont le spectre Raman montre de faibles raies à 333, 501 et 664  $\text{cm}^{-1}$ , ainsi qu'un pic plus important à 449  $\text{cm}^{-1}$ , et ce malgré une forte fluorescence (Fig. 42).

Ces raies vibrationnelles sont relatives au diaspore (Al O(OH)). Le diaspore est un produit d'altération des corindons, qui croît dans les mêmes conditions et dans les mêmes gisements que le spinelle. Le diaspore est un minéral qui se déshydroxyle (il perd son OH) avec le laser du Raman de façon irrémédiable, à cause de la chaleur générée par ce dernier.

## 6. INCLUSION DEUX PHASES : MAGNESITE/DIASPORE

Ce cristal rhomboédrique SJF07 (Fig. 43) semble être constitué de deux matières : une partie incolore et translucide au centre de l'inclusion, et une autre plus foncée translucide à opaque en bordure.

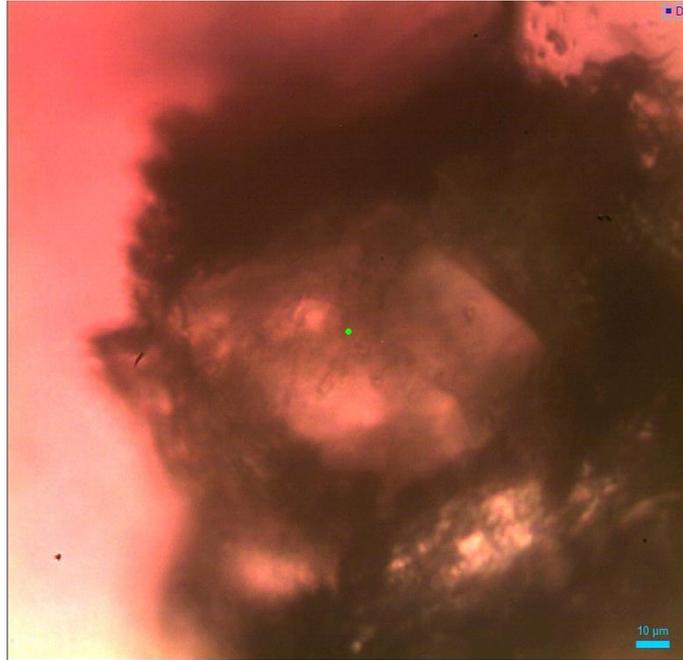


Figure 43 : Inclusion SJF07 02 située dans la zone rouge de l'échantillon SJF07 et entourée de matière noire opaque.

Sur fond du cristal hôte (le spinelle) les spectres de la dolomite et de la magnésite ont en commun le pic entre 1094 et 1111 $\text{cm}^{-1}$  (Fig. 44). Cependant, on ne constate pas ici les deux pics habituellement rencontrés 178 et 302  $\text{cm}^{-1}$  de la dolomite. En revanche, deux pics sont constatés à 214 et à 331, ainsi qu'un pic à 740  $\text{cm}^{-1}$  qui prouvent à eux trois que nous sommes plutôt en présence de magnésite, un carbonate de magnésium ( $\text{MgCO}_3$ ).

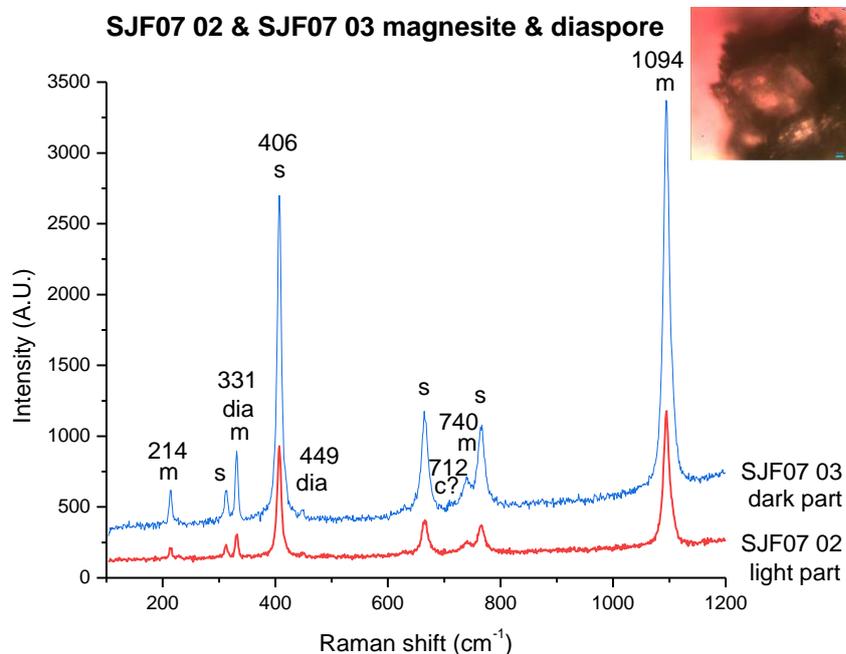


Figure 44 : Spectre Raman de deux spectres observés dans la partie claire (SJF07 02) et dans la partie foncée du cristal (SJF07 03).

Ces pics bien que faibles, sont constatés aussi bien dans la partie incolore (SJF07 02) que dans la partie foncée (SJF07 03).

La raie aux environs de  $710\text{ cm}^{-1}$  pourrait être le mode  $*A_{1g}$  plutôt que l’empreinte de la calcite, étant donné qu’aucune autre raie de la calcite n’est visible.

Enfin, les deux mesures Raman indiquent la présence de diaspore par de discrets pics à  $331$  et  $449\text{ cm}^{-1}$ . Le diaspore a été relevé plus distinctivement dans cette pierre sur d’autres spectres (Fig.40).

Les différences entre la partie incolore et la partie foncée se font sur l’intensité du signal de la magnésite, plus importante dans la partie foncée et la très discrète présence de diaspore dans la partie foncée également.

## 5. RECHERCHE DE TRAITEMENT THERMIQUE DANS LES SPINELLES SJF01 ET SJF07

Il est possible de déterminer si un spinelle a subi un traitement thermique grâce entre autres à la spectrométrie Raman (Saeseaw *et al.*, 2009). La largeur à mi-hauteur (FWHM) de la raie vibrationnelle à  $405\text{ cm}^{-1}$  reste inchangée jusqu’à  $750^\circ\text{C}$  entre  $6,8$  et  $10,6\text{ cm}^{-1}$  en fonction des origines géographiques des spinelles. En cas de chauffe supérieure à  $750^\circ$ , cette raie s’élargit jusqu’à  $33,66\text{ cm}^{-1}$  en s’écrasant sur elle-même (baisse d’intensité).

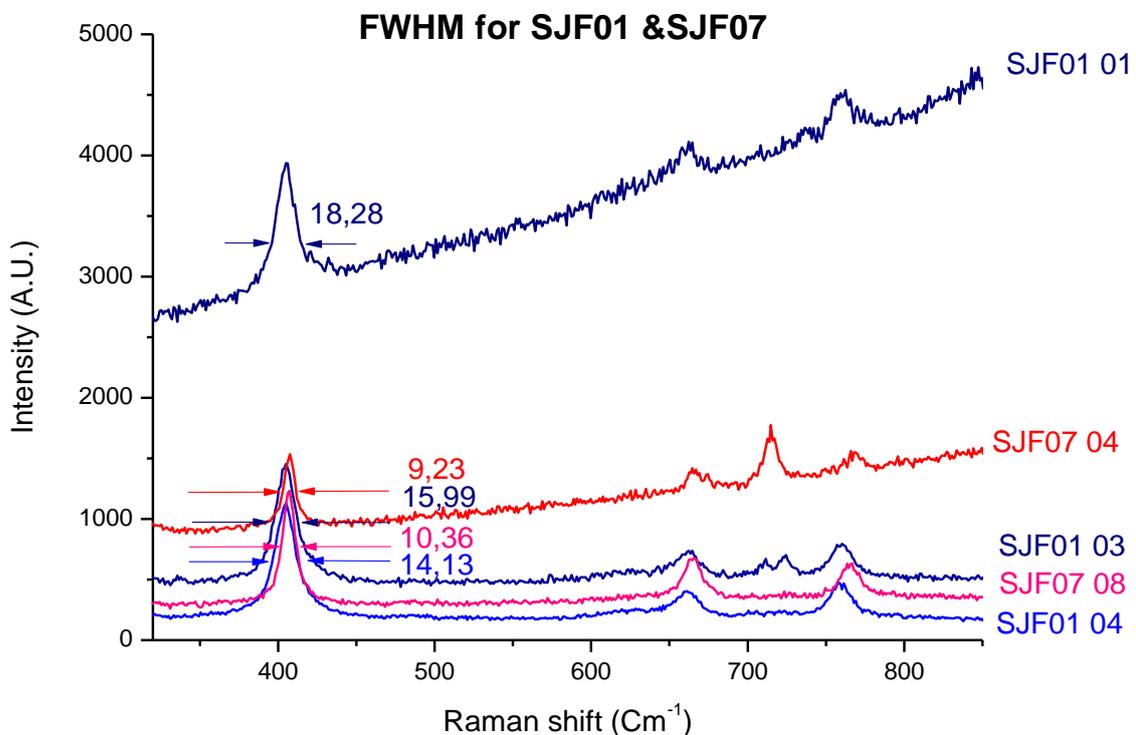


Figure 45 : Mesure des largeurs à mi-hauteur des raies vibrationnelles à  $405\text{ cm}^{-1}$  afin de déterminer un traitement thermique.

Les mesures indiquent donc que la pierre SJF07 (Fig. 45, couleurs chaudes) n'a pas subi de traitement thermique. En revanche, cinq mesures ont été effectuées sur la pierre SJF01 (couleurs froides) montrant toutes des valeurs comprises entre 14,13 et 18,28  $\text{cm}^{-1}$ . S'il faut relativiser, ces mesures ne reflétant pas les 33,7 $\text{cm}^{-1}$  de large obtenus après 15 heures de chauffe à 800°, il faut aussi prendre en compte qu'elles ne correspondent pas à la limite de 10,6 $\text{cm}^{-1}$  maximum pour une pierre sans traitement. Il est possible qu'un traitement aux alentours de 750°C ait été réalisé sur cette pierre, signature du désordre des sites tétraédriques (Mg) dans le spinelle alumineux.

En parallèle, les inclusions de la SJF01 présentent des stigmates de chauffe (Fig. 27, 29 et 30), confortant ces résultats.

## 2. PHOTOLUMINESCENCE

Les spectres de photoluminescence ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre (Aramis Horiba) sous excitation à 473 nm (laser bleu) en atténuant l'intensité à 1%. Ils correspondent essentiellement à l'émission par transitions radiatives ( ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ ) de  $\text{Cr}^{3+}$  en site octaédrique (Gaft *et al.*, 2015). La raie d'émission principale à 685 nm à zéro phonon est associée à des raies vibroniques (675, 698, 707, 717 et 722 nm).

---

### 1. PHOTOLUMINESCENCE PARTICULIERE

Lors de l'exploration des inclusions des échantillons, une matière très fluorescente masque le signal Raman (Fig. 27) et nous empêchant toute conclusion. En mode photoluminescence du Raman, l'inclusion révèle le spectre suivant (Fig. 46).

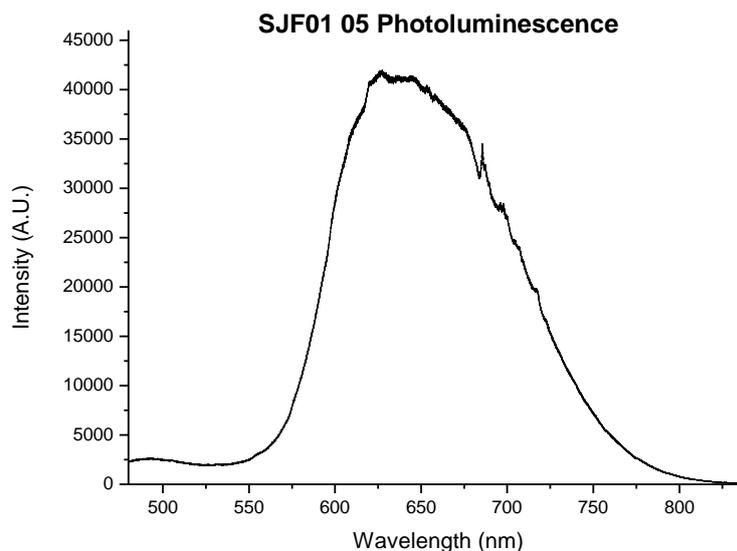


Figure 46 : Luminescence de l'inclusion octaédrique SJF01 05 en champ faible.

Il ne s'agit pas de  $\text{Cr}^{3+}$ , mais d'un autre ion de transition qui n'a pas été identifié. Une inspection au Microscope Électronique à Balayage (MEB) est envisagée.

## 2. RECHERCHE DE TRAITEMENT THERMIQUE PAR LA PL

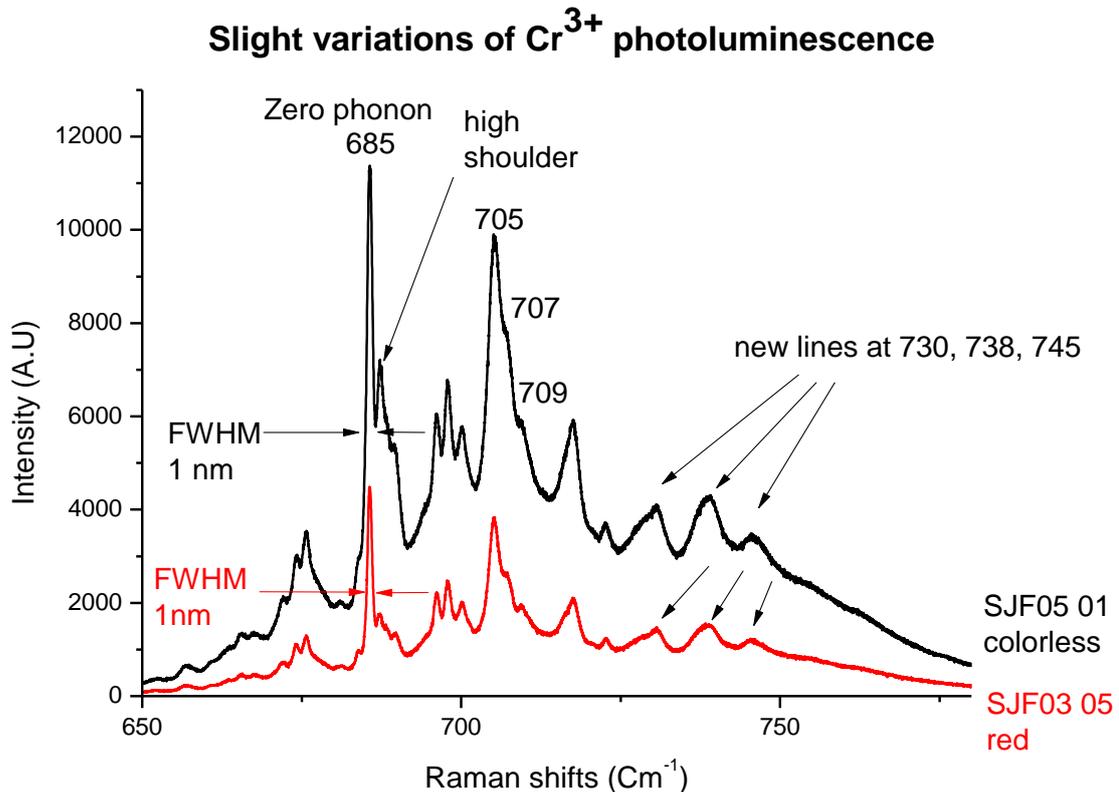


Figure 47 : Spectres de PL du  $\text{Cr}^{3+}$  légèrement différents dans SJF03 et SJF05.

Les spectres issus des différentes observations dans les échantillons montrent en grande majorité la luminescence du  $\text{Cr}^{3+}$  dans le spinelle. Cependant, certains présentent des variations (Fig. 49). Pour la SJF05 01 (Fig. 47), l'épaule à droite de la raie du zéro phonon de 685nm est beaucoup plus haut qu'habituellement. Dans l'étude Saeseaw *et al.* (2009), il est démontré qu'aux alentours de 750°C (soit en traitement à basse température), les spinelles  $\text{AB}_2\text{O}_4$  subissent des modifications de leur structure qui affectent l'aspect des raies de photoluminescence (PL) du  $\text{Cr}^{3+}$  : la largeur à hauteur moyenne (FWHM) originellement inférieure ou égale à 1nm, se retrouve multipliée par six environ, pour atteindre presque 6nm de FWHM après un traitement supérieur à 750°C .

Sans prendre en compte l'épaule droite de la raie zéro phonon à 685 nm, les échantillons SJF03 et SJF05 présentent une FWHM de 1nm. Une autre différence est une modification de la triplette de raies à 705, 707 et 709, dont la valeur maximale devrait être la centrale (la 707) mais qu'ici la plus importante est la 705 nm.

Par ailleurs, ces deux spectres présentent aussi des pics que l'on ne constate pas dans les

autres spectres qui pourraient être la photoluminescence d'un autre élément présent en inclusion à 730, 738 et 745nm (Fig.47). Cependant, d'autres spectres effectués dans ces mêmes pierres ne présentent pas cette anomalie (Fig.49 et 52), ce qui porte à penser qu'il pourrait s'agir de la présence d'élément très localisé plutôt sous forme d'inclusion.

D'après les mesures effectuées dans les spectres du Cr<sup>3+</sup> dans le spinelle (Fig. 49), nous pouvons conclure que M13 (FWHM de 1nm), SJF02 (0,92nm), SJF03 (0,95nm), SJF04 (1,2nm), SJF05 (1.25nm) n'ont pas subi de traitement thermique au-delà de 750°.

La comparaison d'un spectre de PL d'un spinelle chauffé à 800°C (Saeseaw *et al.* 2009) avec un spectre réunissant nos échantillons SJF02, SJF03, SJF04, SJF05 en fait la démonstration : les raies de nos échantillons sont fines et se détachent très nettement sans s'écraser, alors qu'elles ne forment plus qu'une masse dans celui chauffé (Fig. 48).

Les échantillons SJF01, SJF06 et SJF07 n'ont quant à eux pas pu être mesurés par la PL. Cependant, ces variations puisqu'elles affectent la structure du spinelle, sont aussi décelables dans les spectres Raman de façon évidente. Ces spectres Raman ont révélé que SJF07 n'a pas subi de chauffe à plus de 750°, contrairement à SJF01 (voir chapitre 5.5).

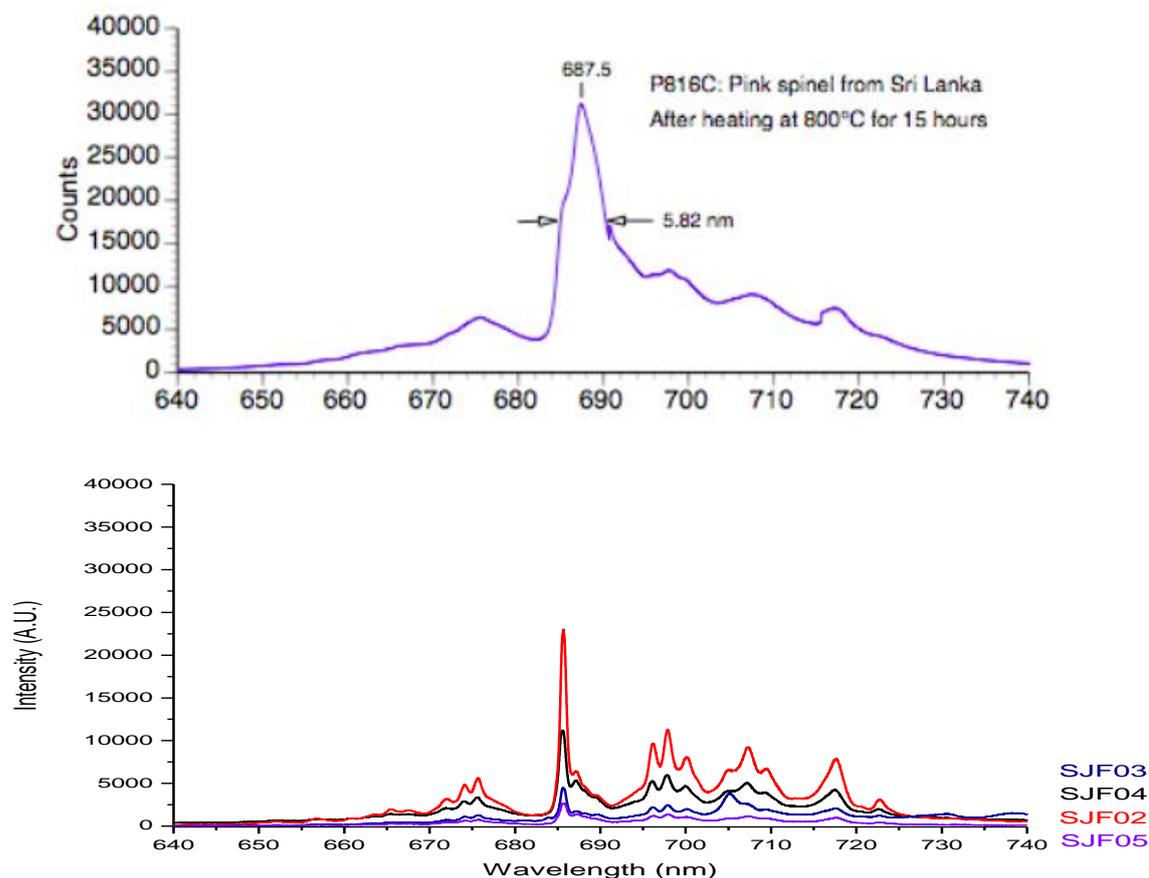
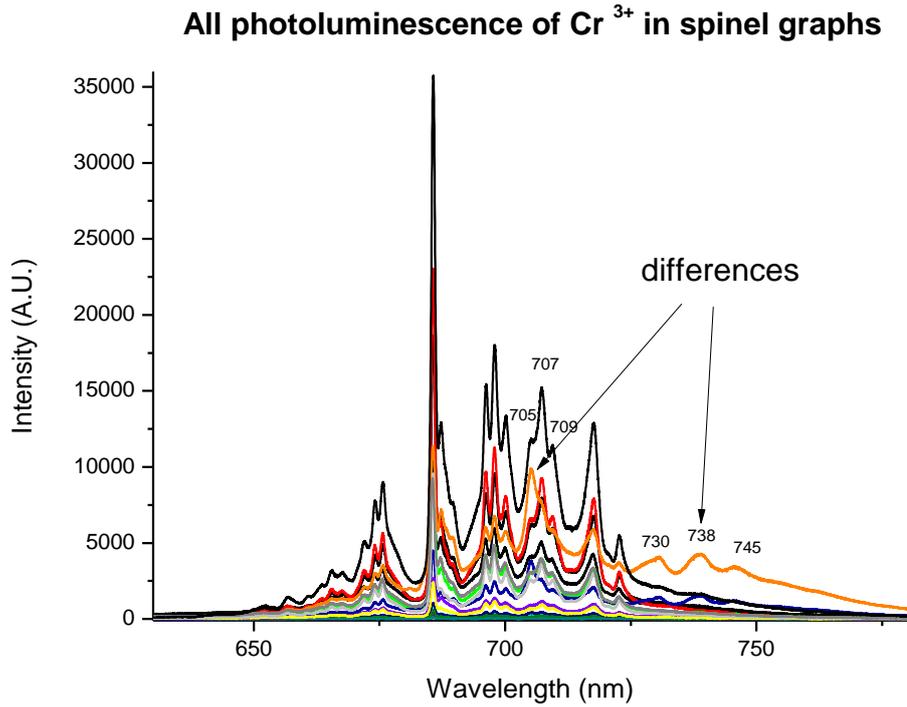
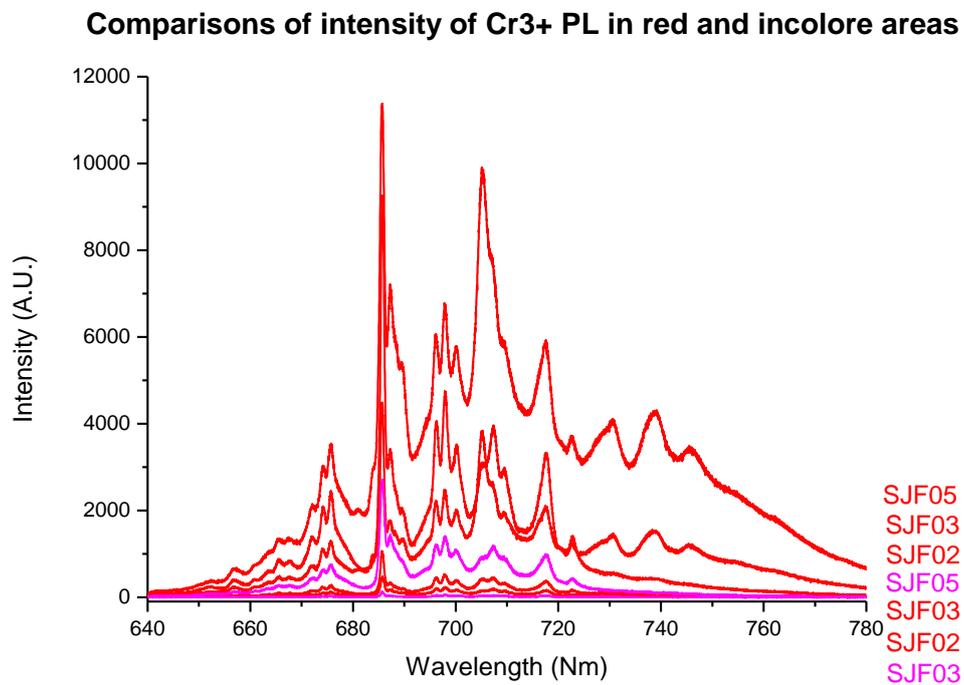


Figure 48 : En haut, apparence de la PL du Cr<sup>3+</sup> dans le spinelle après traitement thermique à 800°C. En bas, la PL de quatre des échantillons « Japan flag ».



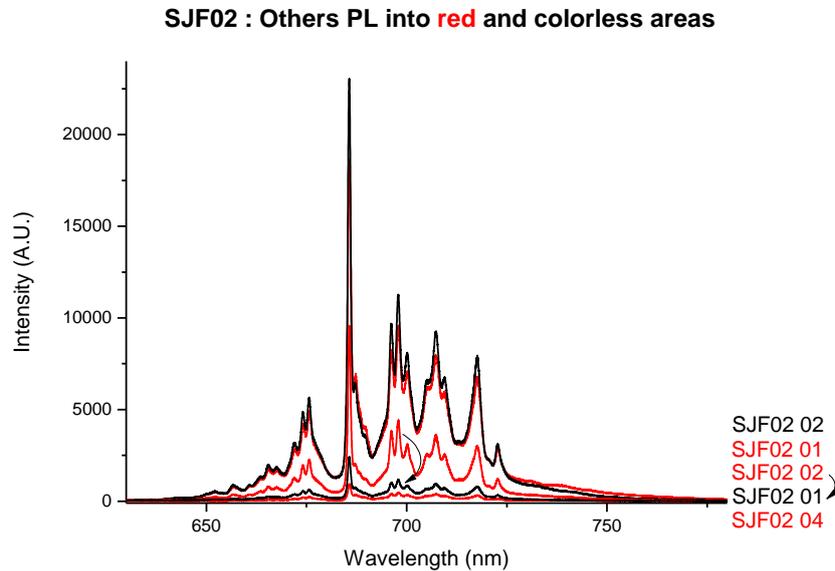
**Figure 49 : Tous les spectres de photoluminescence du Cr<sup>3+</sup> dans le spinelle.**

### 3. COMPARAISON DE LA LUMINESCENCE EN ZONE INCOLORE/ROUGE



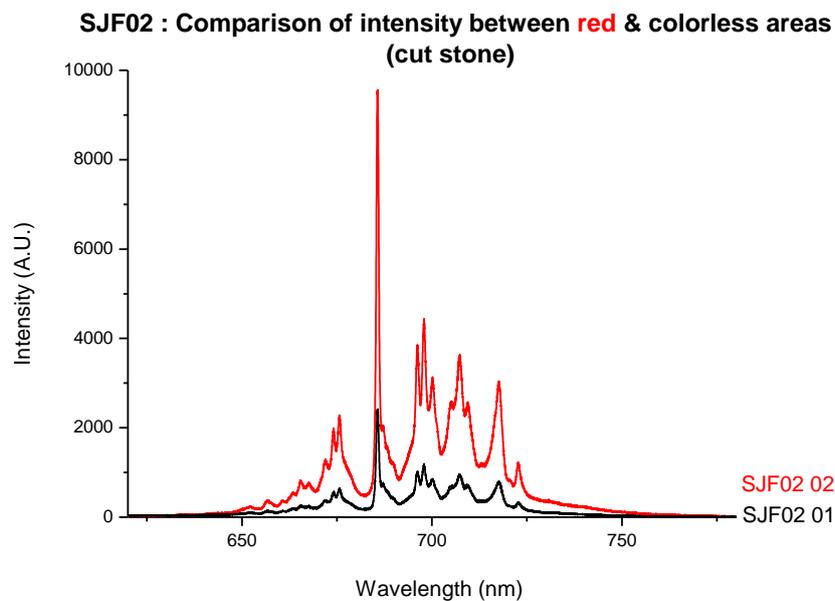
**Figure 50 : Comparaison inter-pierres des PL des zones rouges en rouge et des zones incolores en rose.**

En croisant les données de PL entre différentes pierres, on constate que même s'il y a une hiérarchie, une donnée d'une zone « incolore » peut générer plus d'intensité qu'une donnée captée dans le rouge en croisant les mesures de plusieurs pierres (Fig. 50).



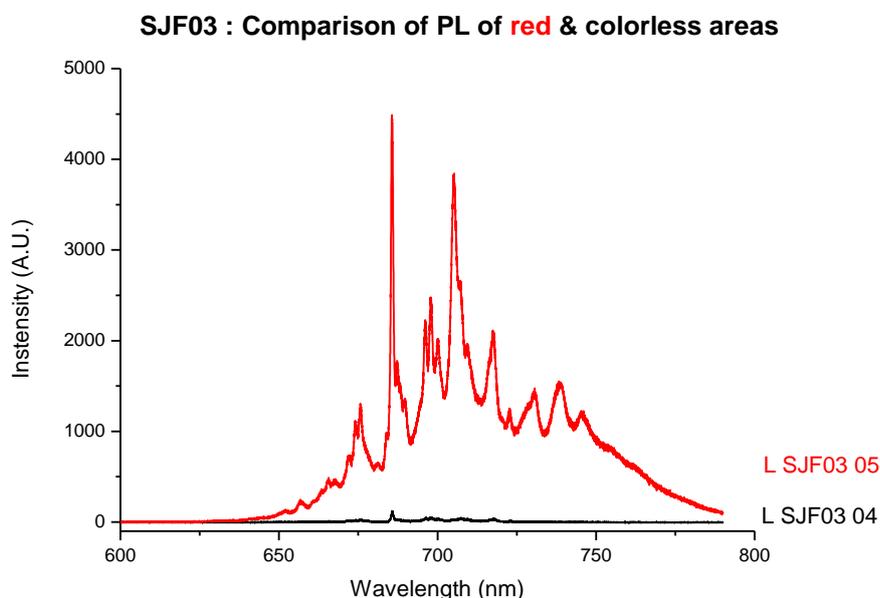
**Figure 51 : PL de la pierre SJF02 mesurées dans le rouge (en rouge) et dans l'incolore (en noir).**

Pour la SJF02 par exemple (Fig. 51), on peut expliquer que les valeurs dans l'incolore soit plus fortes que dans le rouge par l'imprécision générée par le brut. Les valeurs fléchées ont été prises après taille. Elles montrent une cohérence : la rouge est plus intense que l'incolore (Fig. 52). Les valeurs relevées dans SJF03, pierre très contrastée le confirment (Fig.53).



**Figure 52 : Comparaison de PL après taille de la SJF02.**

En comparaison inter-pierres sur les spectres, les intensités de PL plus importantes dans les parties « incolores » que dans les zones « rouges » d'autres pierres, on l'explique par la logique : on constate à l'œil nu que certains échantillons sont beaucoup plus saturés que d'autres en couleur (Fig. 10). Certaines parties « incolores » sont en fait rose vives, et à contrario, d'autres « cœurs rouges » sont juste rosés. On constate aussi que la couleur se refléchit dans des zones incolores. Ainsi, la comparaison entre échantillons peut être subjective.

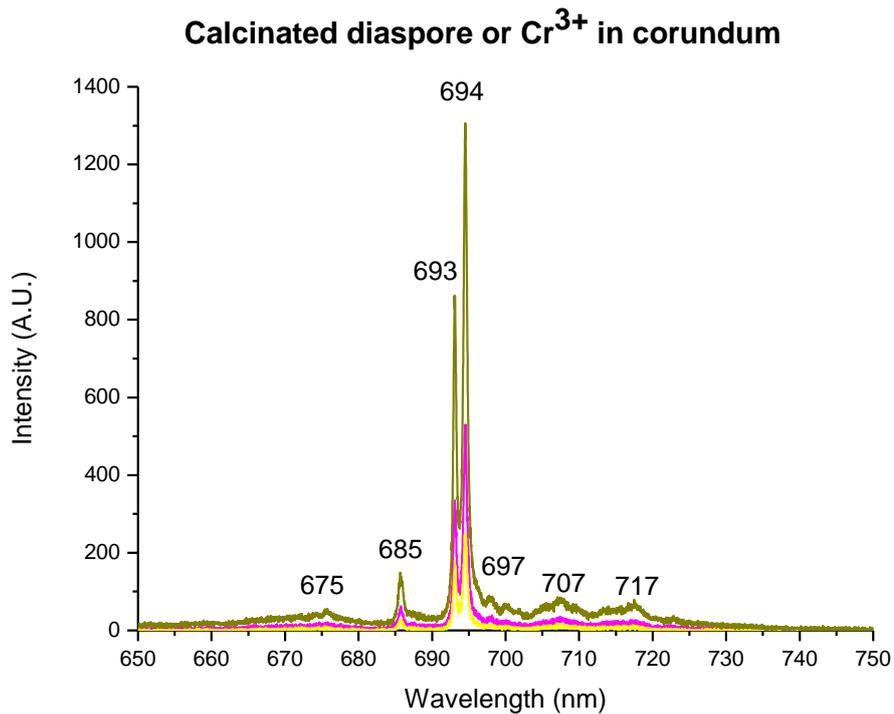


**Figure 53 : Comparaison entre la photoluminescence dans le rouge et dans l'incolore dans la pierre SJF03.**

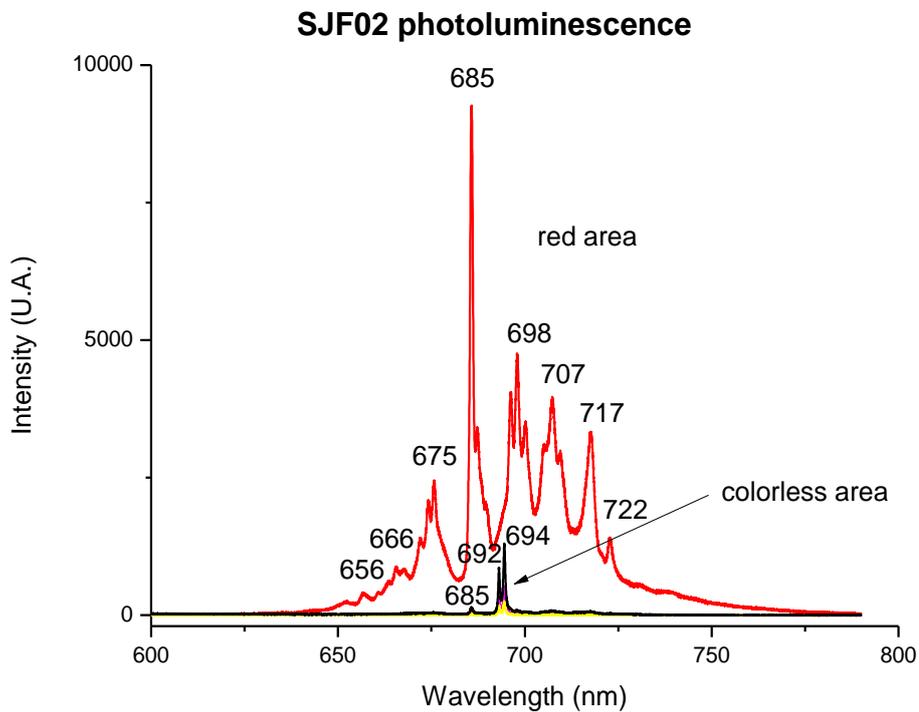
---

#### 4. AUTRE PHOTOLUMINESCENCE QUE LE $Cr^{3+}$

Autre constatation : en isolant les spectres L SJF02 05, L SJF02 07 et L SJF 02 06 (Fig. 54), on constate la présence d'une luminescence différente de celle du  $Cr^{3+}$  dans le spinelle, qui ressemble très fortement à celle du  $Cr^{3+}$  dans le corindon, ou à celle du diaspore calciné qui donne les raies de luminescence du  $Cr^{3+}$  dans le corindon au-delà de  $1000^{\circ}$ . Jusqu'à présent, aucune étude ou banque d'inclusion consultées ne mentionne du corindon en inclusion dans du spinelle, alors que l'inverse est largement renseigné (peut-être dû à une réaction chimique). De plus, des inclusions de diaspore ont été trouvées au Raman dans l'échantillon SJF07 (Fig. 41, 42 et 43). L'étude Shoval *et al.* (2003) semble étayer cette hypothèse. Ces spectres de PL du  $Cr^{3+}$  dans le diaspore calciné (corindon) ont été exclusivement relevés dans l'incolore de SJF02 (Fig.55).



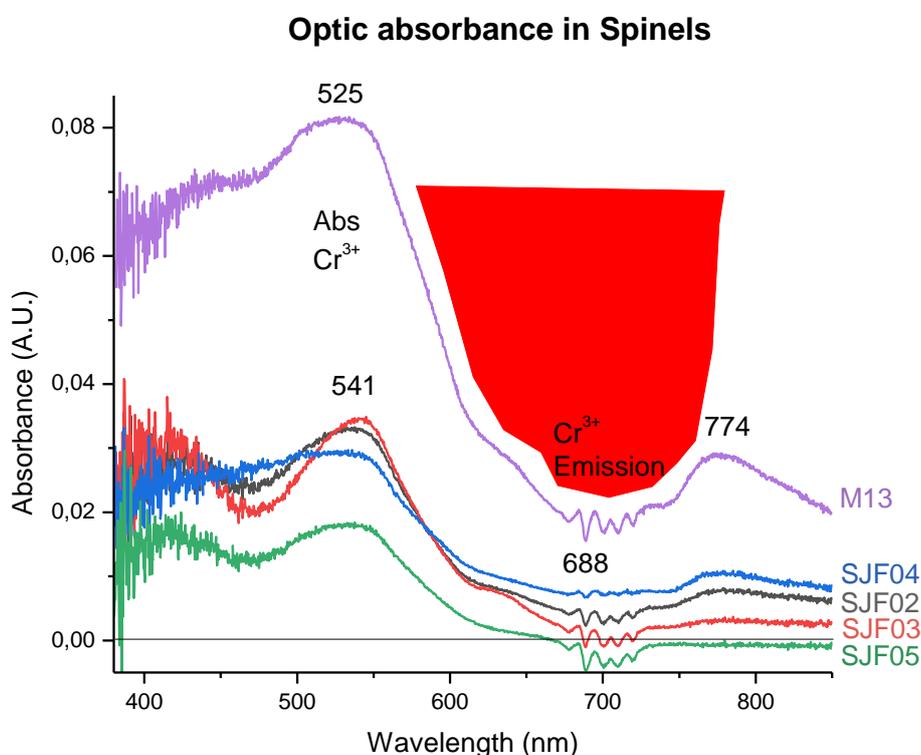
**Figure 54 :** Spectres de PL d'une inclusion de diaspore calciné ou d'une inclusion de corindon contenant du Cr<sup>3+</sup> en champ fort, dans l'incoloré de SJF02.



**Figure 55 :** Les spectres de photoluminescence du Cr<sup>3+</sup> dans le spinelle SJF02 enregistrés dans la zone rouge et l'incoloré de la pierre. Dans la partie incoloré, du diaspore calciné en inclusion ou Cr<sup>3+</sup> dans une inclusion de corindon

### 3. ABSORPTION OPTIQUE VIS-IR

Les techniques d'absorption ne permettent pas de faire la micro absorption : il n'est pas possible de comparer zone rouge et zone incolore. Les spectres représentent l'absorption globale. Ils correspondent au spectre d'absorption de  $\text{Cr}^{3+}$  (525 nm) et  $\text{Fe}^{2+}$  (774 nm). Ils présentent des raies négatives associées à la photoluminescence (688 nm) du chrome trivalent.



**Figure 56 : Absorption optique (Vis-IR) des spinelles de l'analyse.**

On constate que l'absorption du spinelle M13, l'échantillon de référence, est beaucoup plus importante que celle des autres spinelles.

Ceci est dû à deux facteurs :

- Plus la pierre est rouge, plus elle va absorber : M13, SJF04 et SJF02 ont une absorption plus importante que SJF03
- Plus la surface de la pierre est importante, plus l'absorption sera marquée : bien que SJF05 soit très intense, son volume est le moins important : SJF03 et SJF02 qui sont moins roses ont une plus grande absorption.

Les pierres « Japan flag » présentent globalement un spectre identique, celui du  $\text{Cr}^{3+}$  et du  $\text{Fe}^{2+}$  :

- Une bande d'absorption centrée entre 525 et 541 nm
- Une bande d'absorption à 774 nm

La SJF03 a un plus gros volume que les autres pierres, mais elle est presque incolore. Son pic d'absorption est plus centré vers le vert pur 541nm, les autres plutôt entre 525 et 534 nm tirant légèrement plus sur le vert-bleu : leu couleur transmise est légèrement différente.

Enfin, on note des raies d'émission négatives du  $\text{Cr}^{3+}$  aux alentours de 700 nm, que l'on retrouve en photoluminescence Raman par le spectre d'émission du  $\text{Cr}^{3+}$ .

#### 4. FTIR

Les spectres FTIR font appel à une technique qui ne permet pas la restitution d'une micro-absorption : la comparaison zone rouge/incolore n'est pas possible avec cette technique.

Ci-dessous, on constate les vibrations Al-O typiques aux spinelles aux alentours de  $600\text{cm}^{-1}$  (Fig.57).

Aucune présence d'eau ou de OH n'est constatée dans ces spectres : il n'est pas possible de confirmer ou d'infirmer la présence d'un traitement thermique via ce procédé.

On ne constate en revanche aucune trace d'huilage ou de résine.

Des raies d'absorption des groupements C-H sont visibles à  $2854$  et  $2926\text{cm}^{-1}$  (origine organique, certainement des traces de doigts). L'artefact du  $\text{CO}_2$  est observé à  $2350\text{cm}^{-1}$  (air).

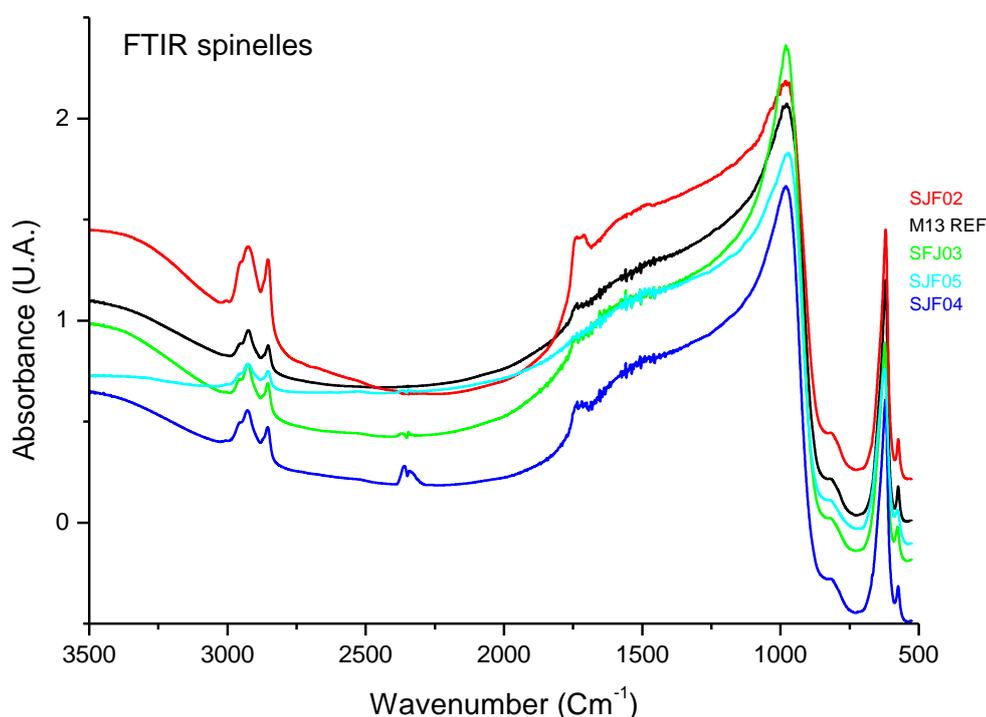


Figure 57 : Spectres d'absorption infrarouge des échantillons M13 à SJF05.

Les spinelles SJF01 et 06 n'ont pas été analysés car polymérisés. La SJF07 n'a pas pu être analysée.

## 5. XRF

Tableau V : Teneur des éléments traces dans les différents échantillons (en ppm).

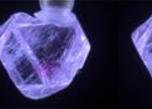
Photo													
Reading No	80	116	117	118	Moyenne zone rouge	119	167	168	Moyenne zone rouge	165	166	169	Moyenne zone incolore
Color area	rouge	rouge	rouge	rouge		INCOLORE	rouge	rouge		INCOLORE	INCOLORE	INCOLORE	
Time	10/05/2023 18:16	16/05/2023 14:56	16/05/2023 15:01	16/05/2023 15:06		16/05/2023 15:09							
Units	ppm	ppm	ppm	ppm		ppm	ppm	ppm		ppm	ppm	ppm	
SAMPLE	M13	SJF01	SJF01 01	SJF01 02		SJF01 03	SJF03 03	SJF03 04		SJF03 01	SJF03 02	SJF03 05	
Ca	<LOD	205	228	156	196	1134	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Cr	2024	12988	12904	12727	12873	188	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Fe	864	1033	910	974	972	337	578	454	516	<LOD	453	1010	732
Ga	172	72	68	59	66	31	139	93	116	<LOD	101	180	141
Ti	626	231	218	174	208	90	148	140	144	<LOD	212	<LOD	212
V	1982	421	410	392	408	165	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Zn	4327	379	361	363	368	182	2422	1965	2194	1481	1804	2819	2034

Photo										
Reading No	170	171	172	Moyenne zone rouge	173	174	Moyenne zone rouge	120	121	Moyenne zone incolore
Color area	Rouge	Rouge	Rouge		rouge	rouge		INCOLORE	INCOLORE	
Time								16/05/2023 15:14	16/05/2023 15:17	
Units	ppm	ppm	ppm		ppm	ppm		ppm	ppm	
SAMPLE	SJF04 01	SJF04 02	SJF04 03		SJF05 01	SJF05 02		SJF06 01	SJF06 02	
Ca	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	470	<LOD	470
Cr	411	<LOD	532	471	<LOD	<LOD	<LOD	45	51	48
Fe	1564	344	589	832	<LOD	<LOD	<LOD	550	747	649
Ga	<LOD	<LOD	17	17	39	<LOD	39	101	130	115
Ti	932	1120	1086	1046	1629	1024	1326	<LOD	96	96
V	1186	1358	1466	1336	164	149	157	165	192	179
Zn	631	808	742	727	286	81	184	1948	2437	2192

---

## 1. COMPARAISON ZONE ROUGE/INCOLORE :

De par leurs dimensions et la répartition de leur couleur, seules les pierres SJF01 et SJF03 ont permis des comparaisons des zones rouges et incolores (tableau VI).

- SJF01 : il y a 64 fois plus de Cr dans le rouge, 3 fois plus de Fe, 2 fois plus de Ga, de Ti et de Zn, 2,5 fois plus de V que dans l'incolore.  
En revanche, le Ca est 3 fois plus élevé dans l'incolore que dans le rouge.
- SJF03 : La limite de perception pour le Cr n'est pas atteinte dans l'incolore et dans le rouge.  
Il y a plus de Fe et de Ga dans l'incolore, une fois et demi plus de Ti dans l'incolore et la même proportion de Zn.
- La plus grande teneur de Ga est atteinte par SJF03 dans l'incolore.
- Dans SJF03, la teneur en Zn est plus élevée dans l'incolore que dans le rouge.

---

## 2. COMPARAISON DE L'ECHANTILLON DE M13 AUX « JAPAN FLAG »

- Il y a 6,4 fois plus de Cr dans SJF01 que dans M13, pour le même niveau de Fe, 2,5 fois moins de Ga, 3 fois moins de Ti, 5 fois moins de V, 11,5 fois moins de Zn.
- Tous les « Japan flag » contiennent moins de V que M13.
- SJF04, dont la couleur se rapproche beaucoup de celle de M13, (rouge plus orangé, plutôt que rose à violacé pour les autres « Japan flag ») possède une haute teneur en V, la plus élevée des « Japan flag ». Sa teneur en V est trois fois plus élevée que sa teneur en Cr. Elle montre aussi la teneur en Fe la plus importante de l'ensemble.
- La teneur en Zn est de 2 à 15 fois moins importante dans les Japan flag que dans M13.
- La plus grande teneur en Ti est atteinte dans la SJF04 avec 3 fois la valeur de M13.

Nous allons vérifier par étapes l'origine des échantillons, en les plaçant sur un diagramme Fe/Zn afin de situer leurs teneurs par rapport à d'autres provenances connues (Fig. 58 à 62).

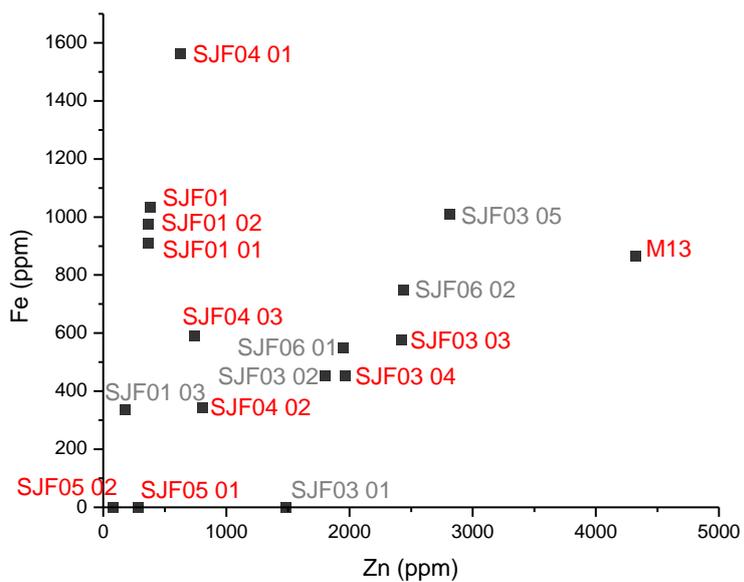


Figure 58 : Diagramme discriminant Zn contre Fe (en ppm) de nos échantillons

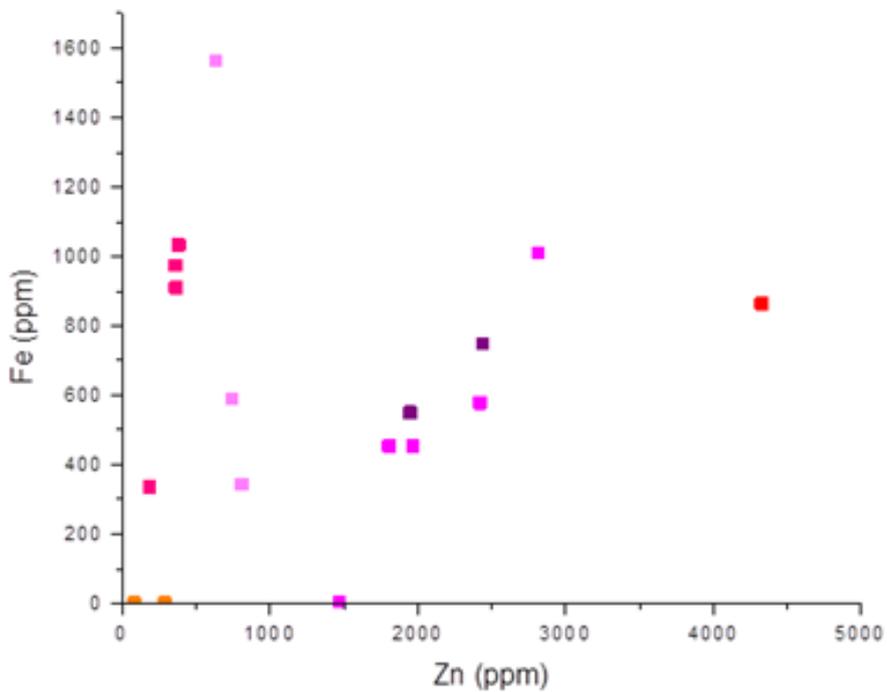


Figure 59 : Diagramme Zn/Fe regroupant les mesures de chaque pierre par couleur (se référer tableau VI).

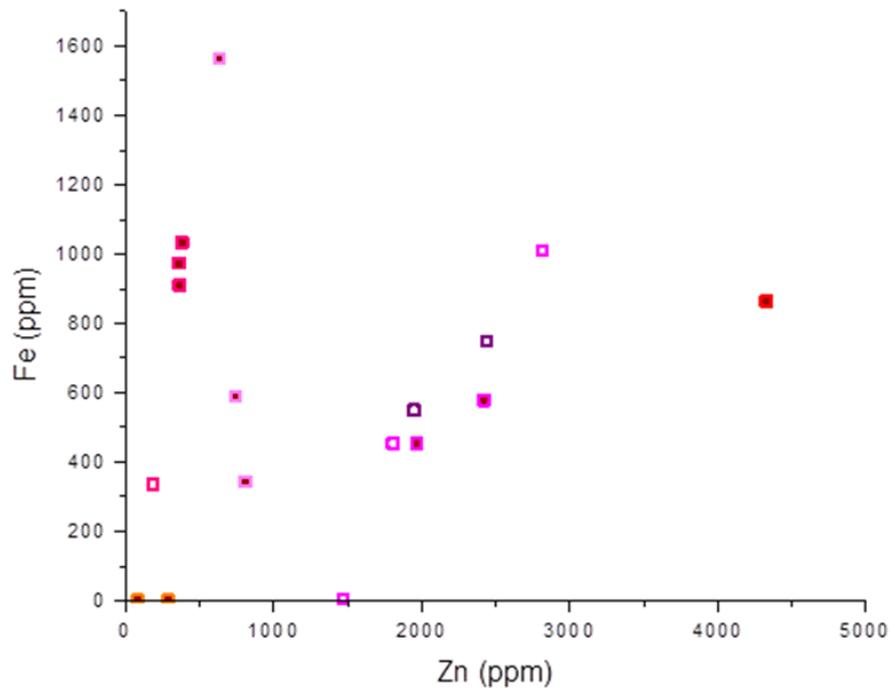


Figure 60 : Diagramme Zn/Fe incluant zone incolore (centre blanc) et zone rouge (centre bordeaux).

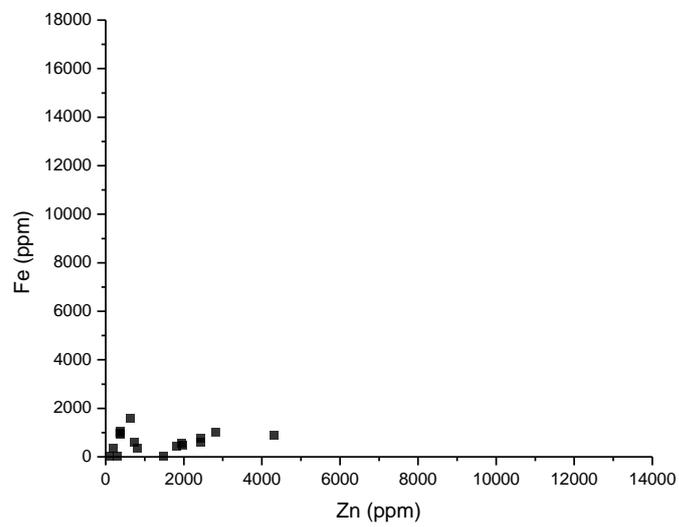
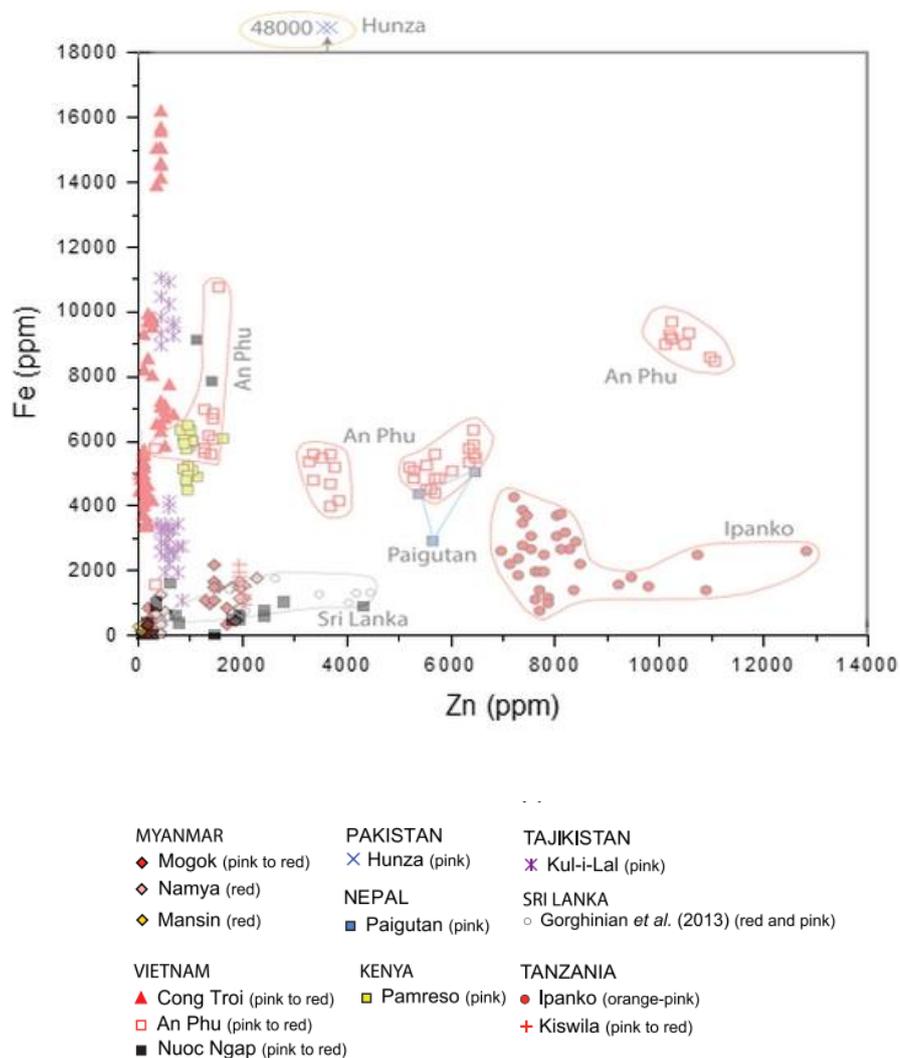


Figure 61 : diagramme rapporté à l'échelle de celui de Giuliani et al. (2017) afin d'être comparé.



**Figure 62 : Superposition du diagramme de Giuliani et al. 2017 et du diagramme des Japan Flag (en noir en bas à gauche)**

Nos échantillons se situent bien dans la partie occupée par les pierres en provenance de la région de Mogok (Fig.62).

## 6. MEB

Le recours au Microscope à balayage n'a pas permis de déterminer la nature minérale de l'inclusion très photoluminescente, ni de différencier graphiquement les multiphasés au cœur d'une même inclusion.

## 7. FLUORESCENCE UV

Sous excitation UV les spinelles présentent différentes intensités de fluorescence caractéristique du  $Cr^{3+}$ .

La pierre SJF02 brute semble contenir une cavité remplie d'un liquide qui fluoresce vert-grisâtre (Fig.63 en bas à droite). Cette fluorescence a quitté certaines lacunes après la taille, et reste dans d'autres (Fig. 65 haut et bas). La couleur verte de cette fluorescence pourrait nous aider à déterminer la nature de cette inclusion liquide rouge (soufre, diaspore ?).

On constate également que la répartition de la couleur rouge de la macle de spinelle SJF03 est bien sphérique (Fig. 66 à 68) contrairement à l'impression rectiligne que donnait l'observation sous lumière blanche (Fig. 10).

Suite au polissage, les zones de couleur rouges semblent beaucoup moins marquées. Elles changent de forme (de ronde à ovale dans la SJF06) et même sous UV, elles tendent à disparaître (SJF01 et SJF02) (Fig. 64 et 65).

Dans certains échantillons la couleur et la fluorescence semble se réverbérer. Ainsi les cœurs rouges de la SJF05 et 07 paraissent plus sombres que les parties moins rouges, les fractures et les surfaces planes renvoient la fluorescence dans la pierre (Fig. 69, 70 et 71).

Enfin, la fluorescence de certaines pierres très rouges paraît comme sourde (Fig. 63 et 69). C'est le cas de la SJF04 et de la M13, et ceux malgré des mesures maximales de 532ppm et 2024 respectivement.

Dans la SJF05 et 07, le cœur est si concentré en couleur que la fluorescence apparaît comme saturée à l'œil et prend l'aspect d'une masse sombre au cœur. Ce phénomène s'apprécie très légèrement dans la SJF03 également (Fig. 66, 68, 70 et 71).

**Tableau VI : Comparatif lumière blanche / excitation UVL à 365nm**



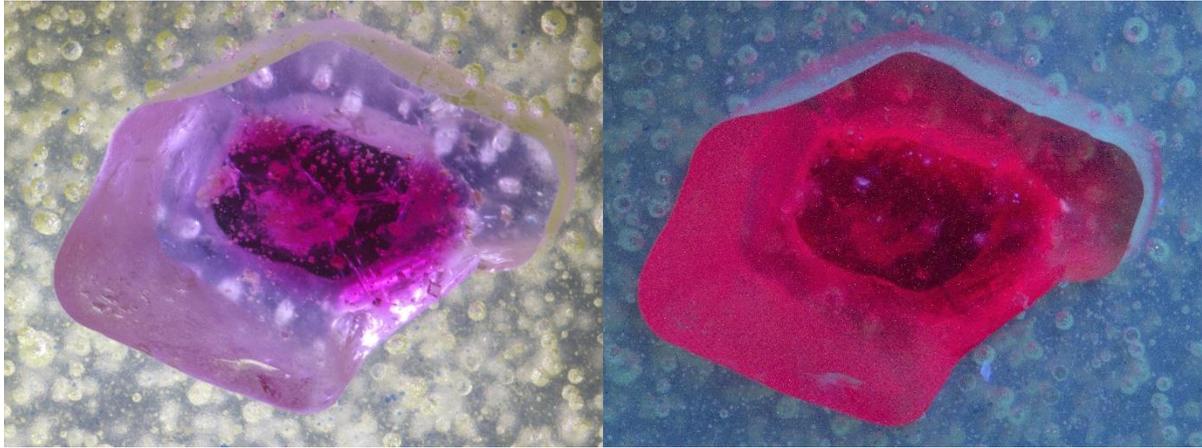


Figure 63 : De haut en bas : M13, SJF01 et SJF02 brute, en darkfield à gauche, puis sous excitation à UV 365 nm à droite. En bas, dans la SJF02, on constate des inclusions fluorescentes grisâtre à verdâtre.



Figure 64 : La SJF02 après retaille, en darkfield et sous excitation UV 365nm.

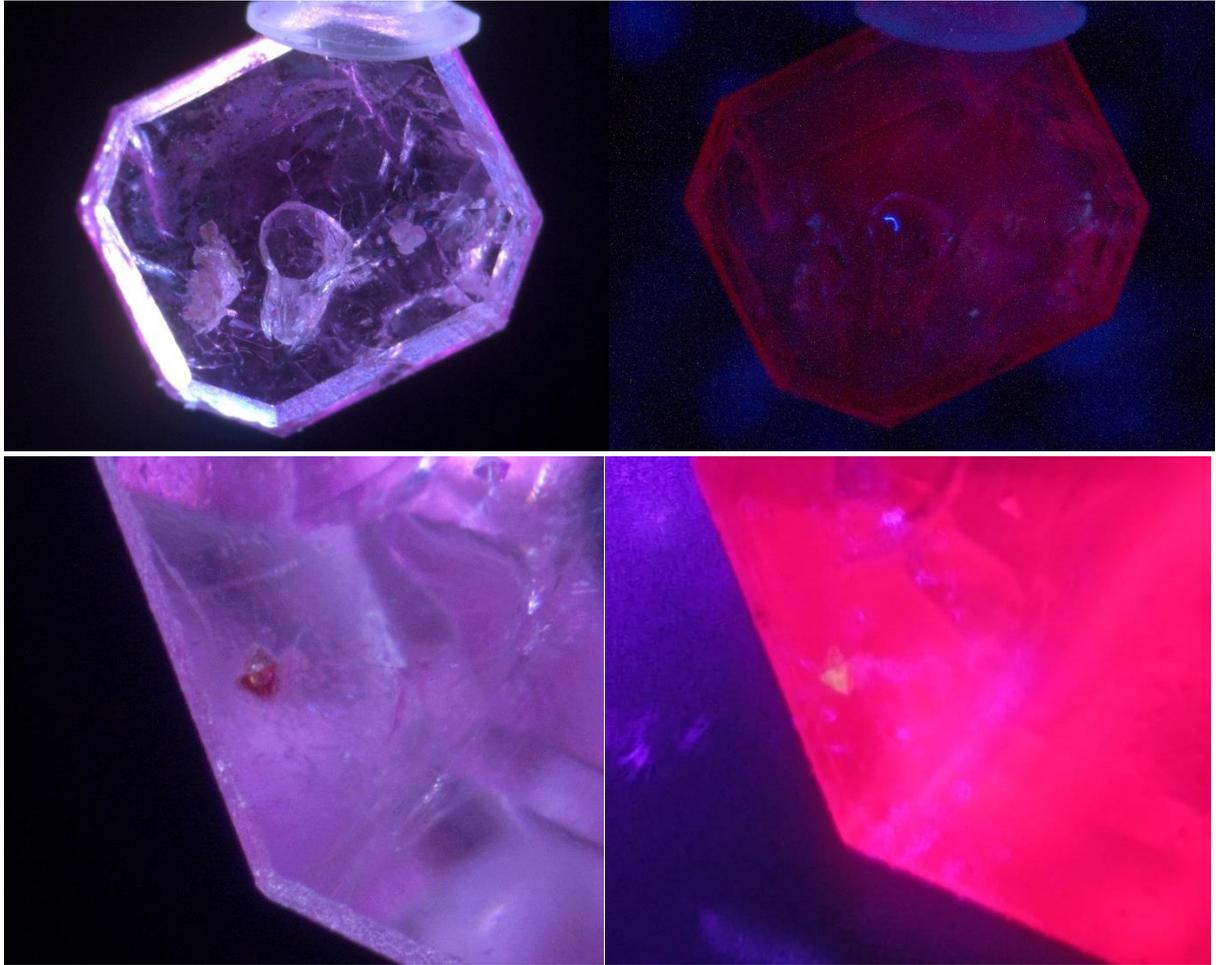


Figure 65 : Certaines inclusions de la SJF02 ont une fluorescence verdâtre à grisâtre (soufre, diaspore, corindon ?).



Figure 66 : SJF03 sur un de ses côtés, en darkfield à gauche, puis sous excitation UV à 365nm. Une sphère rouge est visible.

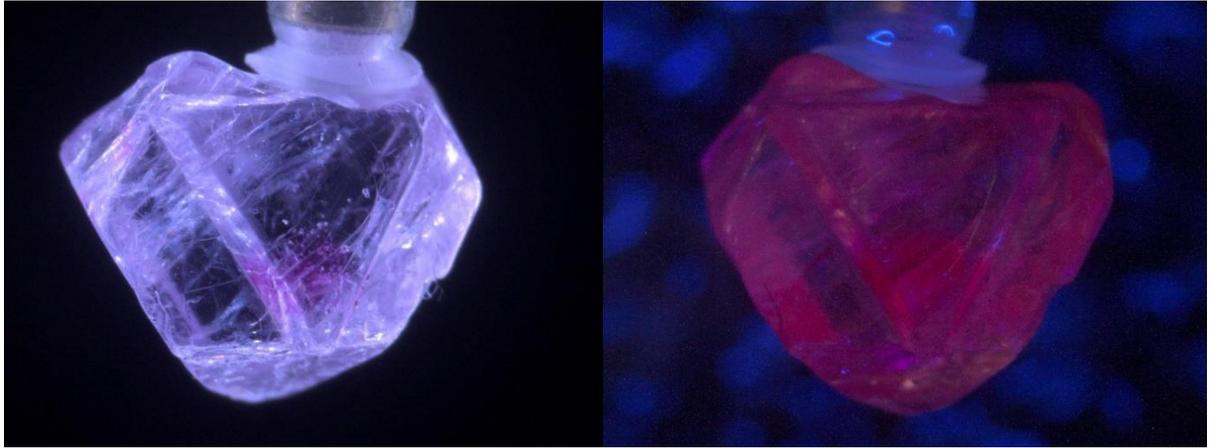


Figure 67 : SJF03 face au plan 111, en darkfield à gauche, puis sous excitation à UV 365 nm à droite.

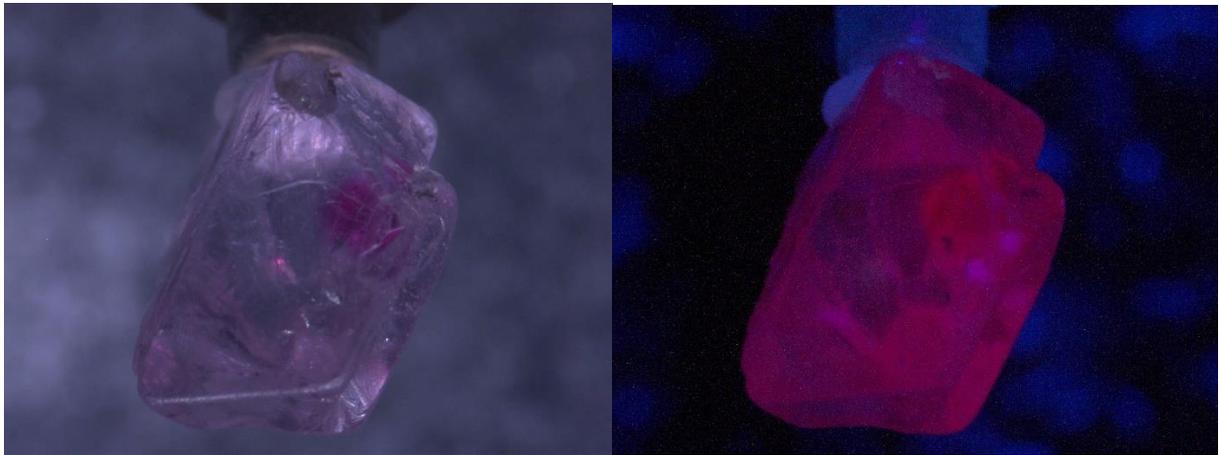


Figure 68 : SJF03 vu parallèlement au plan 111 en lumière transmise, puis sous excitation UV à 365nm. On distingue nettement une répartition sphérique de la couleur.



Figure 69 : La SJF 04 en darkfield, puis sous excitation UV : une fluorescence bien moins importante, en revanche, certaines inclusions ont une fluorescence grisâtre comme dans la SJF02.

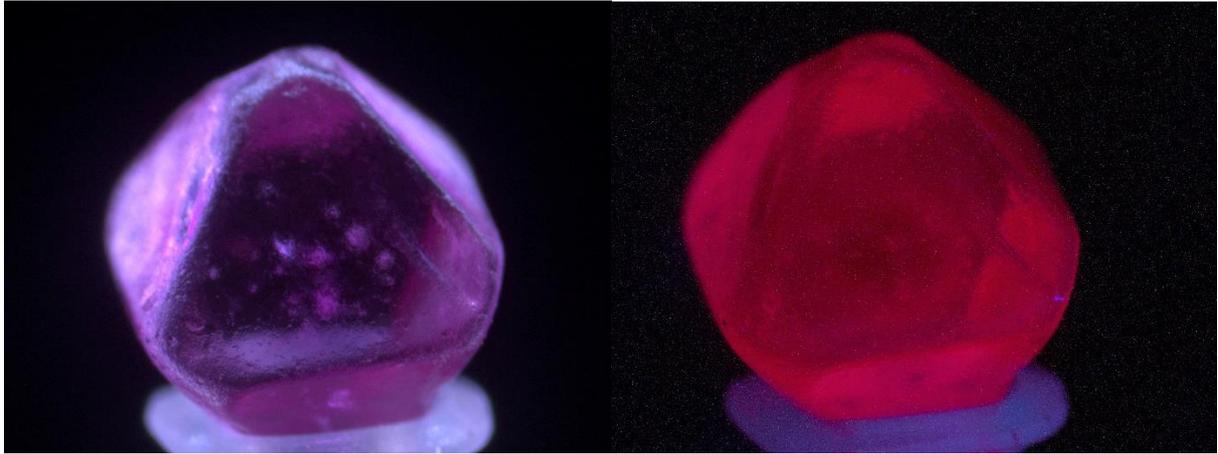


Figure 70 : la SJF05 en darkfield, puis sous excitation UV 365nm. La concentration centrale est bien visible. Le centre de la sphère fluorescente semble cependant plus sombre.

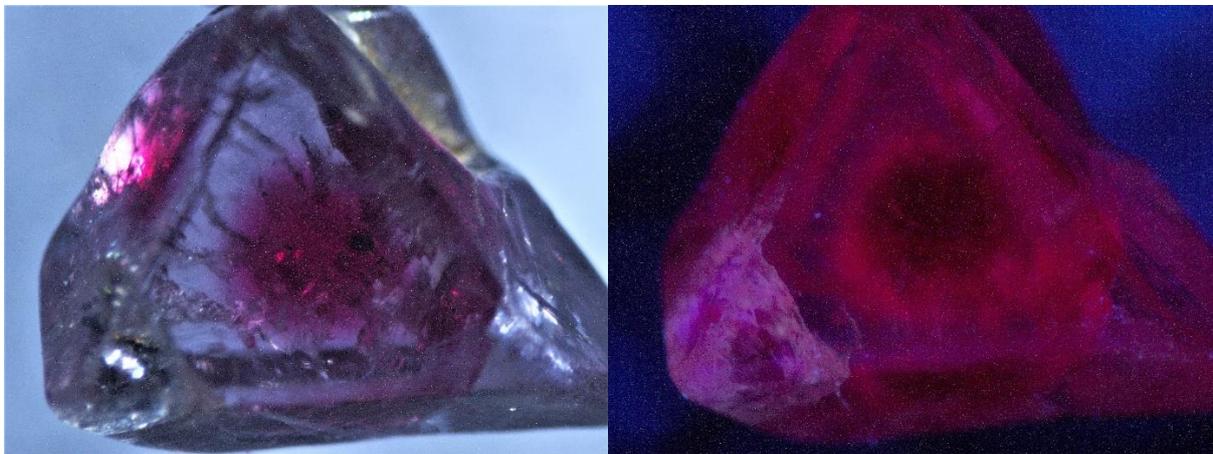


Figure 71 : La SJF07 en lumière transmise, puis sous excitation UV à 365nm. Encore ce même effet de cœur sombre avec un pourtour plus fluorescent.

## 6. RÉCAPITULATIF DES MINÉRAUX EN INCLUSION

Tableau VII : Résumé des minéraux en inclusion identifiés.

Minéral \ Échantillon	M13	SJF01	SJF02	SJF03	SJF04	SJF05	SJF07
2 phases calcite dolomite		X		X	X	X	X
2 phases magnésite et dias-pore							X
3 phases calcite dolomite magnésite				X			
3 phases calcite dolomite apatite		X			X		
Apatite		X			X		
Calcite seule		X	X	X	X	X	X
Diaspore							X
Diaspore calciné ou corindon			X				
Diopside	X						
Magnésite				X			X
Minéral très photolumines-cent au Raman		X	X				X
Silice		X		X	X	X	
Soufre ou sulfure			peut-être				

En noir : trouvé via la spectrométrie Raman

En bleu : trouvé grâce aux rayons X

En vert : grâce à la PL

## 7. INTERPRÉTATIONS

### 1. APPORTÉES PAR LE RAMAN

- L'intensité Raman peut-être plus importante dans l'incolore que dans le rouge (SJF02)
- Les spinelles « Japan flag » présentent les modes vibrationnels Raman du type de spinelle  $MgAl_2O_4$  (avec léger dérèglement Al-O à  $712\text{ cm}^{-1}$ ). D'autre part, bien qu'incolore, donc normalement exemptes ou très peu chargée en  $Cr^{3+}$ , une partie de la pierre SJF02 est malgré tout très fluorescente. D'où vient cette fluorescence ?
- Dans les inclusions SJF01 03 et SJF01 04 : la partie sombre ne contient pas de calcite
- Après mesure FWHM de la raie à  $405\text{ cm}^{-1}$ , SJF01 a probablement subi un léger traitement thermique aux alentours de  $750^\circ\text{C}$ . Ce n'est pas le cas de SJF07.

### 2. APPORTÉES PAR LA PHOTOLUMINESCENCE

- Grâce à la mesure FWHM de la raie zéro phonon des spectres de photoluminescence du  $Cr^{3+}$ , on sait que M13, SJF02, SJF03, SJF04 et SJF05 n'ont subi aucun traitement thermique au-delà de  $750^\circ\text{C}$ .
- La luminescence du diaspre calciné ou du  $Cr^{3+}$  dans le corindon est observée dans l'incolore de la SJF02. Cependant, cette pierre n'est pas chauffée (voir PL) comment du diaspre a l'état calciné pourrait y être en inclusion ?

### 3. APPORTÉES PAR L'UV-VIS-IR

Les spectres d'absorption correspondent à celui du  $Cr^{3+}$  (525 nm) et  $Fe^{2+}$  (774 nm) dans le spinelle avec des raies négatives associées à la photoluminescence (688 nm) du chrome trivalent.

### 4. APPORTÉES PAR LE FTIR

Les échantillons sont exempts de toute résine ou huile.

### 5. APPORTÉES PAR LE XRF

Les teneurs en Cr peuvent être soixante fois plus élevées dans le rouge que dans l'incolore et 6,4 fois plus élevées que dans un échantillon de spinelle rouge de la même région géographique.

Les teneurs sont plus importantes dans le rouge que dans l'incolore pour le Fe, Ga et le Ti (sauf SJF03) et les autres éléments sont globalement moins importants dans les « Japan flag » que dans le spinelle rouge classique.

Le Ca est plus important dans l'incolore pour SJF01.

Dans SJF03 le Zn est plus important dans l'incolore.

Les teneurs en Fe des Japan Flag sont comparables à celles de M13.

Les teneurs en V des « Japan flag » sont moins importantes que dans l'échantillon type M13.

La teneur en Zn est de 2 à 15 fois moins importante dans les Japan flag que dans M13.

La plus grande teneur en Ti est atteinte dans la SJF04 avec 3 fois la valeur de M13.

Nos échantillons présentent bien les caractéristiques chimiques des spinelles de Mogok.

## 6. APPORTÉES PAR L'OBSERVATION DE LA RÉACTION AUX UV

La luminescence du Cr<sup>3+</sup> est visible ainsi qu'une luminescence vert-grisâtre dans de rares inclusions.

## 8. CONCLUSIONS

Avec pour point commun la présence d'une sphère de Cr et d'inclusions concentrées, cette variété de spinelle aluminomagnésien surnommée « Japan flag » présente des caractéristiques assez variées.

Les inclusions redondantes sont caractéristiques de sa gîtologie marbreuse.

Certaines pierres semblent se distinguer, comme la SJF03 qui montre presque toujours des résultats différents des autres échantillons.

La majorité des « Japan flag » ne présente pas de traitement de quelque nature que ce soit : seule une pierre, la SJF01 présente un traitement thermique, ce qui peut arriver aux spinelles qui se retrouvent souvent chauffés de façon isolée dans des lots de rubis.

L'effet « Japan flag » n'est donc pas le résultat d'un traitement.

L'ensemble des mesures et comparaisons effectuées confirme que ces pierres présentent bien les caractéristiques des spinelles de la région de Mogok.

Ce mémoire aura, je l'espère, permis de mettre en lumière les caractéristiques et les inclusions typiques de cette variété, même si ces résultats ne sont pas exhaustifs.

Si cette étude n'a pas encore levé le voile sur les causes de cette singulière répartition de couleur et des inclusions, il n'est nul doute qu'un jour les causes de ces mécanismes nous seront connues.

La collecte d'autres échantillons de ce type et leur étude grâce à d'autres moyens tels que la cathodoluminescence par exemple, pourrait aider à aller plus loin vers ce but.

## 9. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Chankhantha C., Amphon R., Rehman H. U., Shen A. H. (2020) Characterisation of Pink-to-Red Spinel from Four Important Localities, *The Journal of Gemmology*, 37 (4), pp. 393-403, <https://doi.org/10.15506/JoG.2020.37.4.393>

- D'Ippolito V., Andreozzi G., Bersanib D. and Lottici P.P. (2015) Raman fingerprint of chromate, aluminate and ferrite spinels, *Journal of Raman spectroscopy*, July 2015, p.1-11, DOI 10.1002/jrs.4764
- Gaft M., Reinfeld, R., Panczer, G. (2015) *Modern Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials.*, 300 p., Springer Ed
- Giuliani G., Fallick A. E., Boyce A J., Pardieu V., Pham V. L. (2017), Pink and red spinels in marble : Trace elements, oxygen isotopes, and sources, *The Canadian Mineralogist* Vol. 55, pp. 743-761, DOI:10.3749/canmin.1700009
- Giuliani G., Martelat J.-E., Ohnenstetter D., Feneyrol J., Fallick A. E., Boyce A. (2015) Les gisements de rubis et de spinelle rouge de la Ceinture Métamorphique Néoprotérozoïque Mozambicaine, *Revue de gemmologie AFG*, juin 2015, N°192, p.11-18
- Gorghiniann A., Mottana A., Rossi A., Oltean F. M., Esposito A., Marcelli A. (2013) Investigating the color of spinel : 1. Red gem-quality spinels (« balas ») from Ratnapura (Sri Lanka), *Springer*, DOI 10.1007/s12210-013-0223-7
- Gübelin E. J., Koivula J. I. (1986) *PhotoAtlas of inclusions in Gemstones, Vol. 1*, ABC Edition, p. 372-382)
- Institute of experimental mieralogy (2023), Russian academy of science [WWW-MINCRYST information card - SPINEL \(iem.ac.ru\)](http://WWW-MINCRYST.information.card-SPINEL(iem.ac.ru))
- Krzemnicki M. S. (2010) Spinel : A gemstone on the rise, Schweizerisches Gemmologisches Institut SSEF
- Mineralogy Society of America (2023), *Handbook of Mineralogy*, [Spinel.pdf \(handbookofmineralogy.org\)](http://Spinel.pdf(handbookofmineralogy.org))
- Notari F., Grobon C. (2003), Spectrométrie de fluorescence du Chrome (Cr<sup>3+</sup>) dans les spinelles. Identification des spinelles synthétiques produits par dissolution anhydre et des autres matériaux dits « spinelles synthétiques » produits par fusion Verneuil, *Revue de l'AFG*, février 2003, N°147, p.24-29.
- Pardieu V. (2008) Spinel : Resurrection of a classic, In Color, été 2008, p.10-18
- Pardieu V. (2014) Hunting for Jedi Spinel in Mogok, *Gems & Gemology*, Vol.50, No. 1, pp.46-57, <http://dx.doi.org/10.5741/GEMS.50.1.46>.
- Peretti A. (2003), Spinel from Namya, Comparison of Mogok and Namya Spinel, *Contribution to Gemology*, No. 2 August 2003, p. 15-18
- Peretti A. (2015), GRS Alert : A new type of synthetic spinel appears at the Bangkok show, <https://www.gemresearch.ch/news/2015/09/14/grs-alert-a-new-type-of-synthetic-spinel-appears-at-the-bangkok-show>
- Phyo M.M., Bieler E., Franz L., Balmer W. and Krzemnicki M.S. (2019) Spinel from Mogok Myanmar- A detailed Inclusion Study by Raman Microspectroscopy and Scanning Electron Microscopy, *The Journal of gemmology*, 2019, 36 (5), p.418-435.

RRUFF Data base : <https://rruff.info>

Saeseaw S., Wang W., Scarratt K., Emmett J.L. and Douthit T.R. (2009) Distinguishing heated spinels from unheated natural spinels and from synthetic spinels : a short review of on-going research. <https://www.gia.edu/doc/Heated-spinel-Identification-at-April-02-2009.pdf>

Shoval S., Gaft M., Panczer G. (2003) Luminescence of Cr<sup>3+</sup> in natural and calcined dias-pore, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 71, p. 699-706

Smith C. P. (2012), Spinel and its Treatments : A current status report, *In color*, édition de printemps 2012, p.50-54, [www.gemstone.org](http://www.gemstone.org)

Vtyurin A. N., Krylov A. S. Krylova S.N., Goryainov S.V., Voronov V.N., Oreshonkov A.S., Hydrostatic Pressure-Induced Phase Transitions in Rb<sub>2</sub>KInF<sub>6</sub> and Rb<sub>2</sub>KScF<sub>6</sub> Crystals: Raman Spectra and Lattice Dynamics Simulations

Zhang L., He K. and Guo Q. (2023) – Spectroscopic Characteristics and Coloring Mechanisms of Different Colored Spinel from Myanmar, *Crystals* 2023, 13, 575. <https://doi.org/10.3390/cryst13040575>

Zhao L., Li G., Weng L. (2022), Gemological and Spectroscopic Characteristics of « Jedi » Spinel from Man Sin, Myanmar, *Minerals*, 12, 1359, <https://doi.org/10.3390/min12111359>

Zhao Y., Xu B, Zhao Z, Xu Q and Li Z. (2023) Gemological and Chemical Characterization of Varicolored Gem-Grade Spinel from Mogok, Myanmar. *Crystals*. 13(3):447. <https://doi.org/10.3390/cryst13030447>

