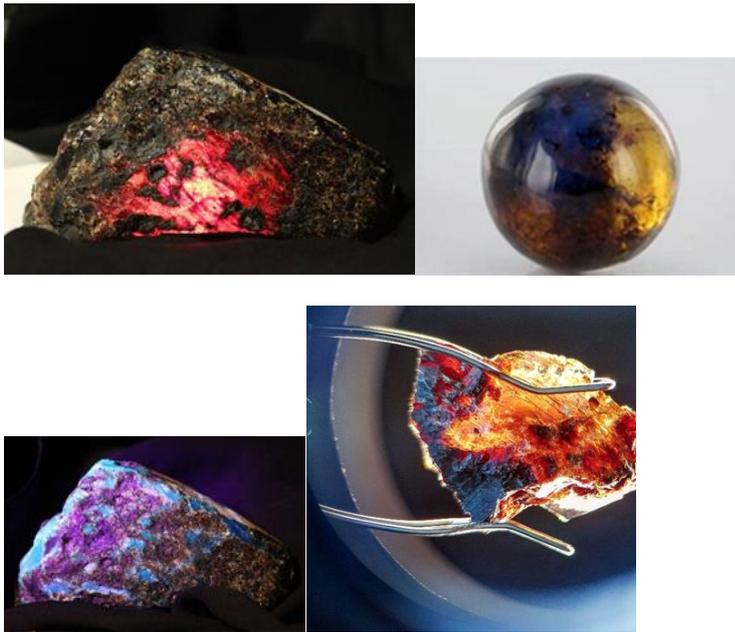


Les ambres bleues caractérisations et contrefaçons



DU GEMMOLOGIE Université Lyon 1

Septembre 2018

Par Josefina Peyronel

Table des matières

Introduction.....	5
I. Etat des connaissances sur les ambres et copals et certaines de leurs imitations ..	7
A. Les résines indurées ambre et copal	7
1. Généralités	7
2. Ambre et copal ; leurs caractéristiques gemmologie conventionnelle	8
3. Quelques caractéristiques de plusieurs « simulant » connus des ambres	10
4. Conclusion	10
B. La couleur bleue des ambres et copals	11
C. La spectroscopie Raman, FTIR et fluorescence des ambres et copals ; traitements et contrefaçons	14
1. Caractéristiques principales ambre et Copal – Raman et FTIR	14
2. Effet du traitement thermique sur les copals	17
3. Caractéristiques FTIR et Raman des contrefaçons « ambre »	18
4. Photoluminescence et fluorescence	20
5. Synthèse	22
II. Les échantillons et les techniques de caractérisations conventionnelles	26
A. Présentation de nos échantillons	26
B. Test aiguille chaude et acétone.....	28
C. Photos en diffusion et transmission des échantillons	32
1. Photos des échantillons.....	32
2. Synthèse	34
D. Photos sous polariscope des échantillons.....	34
1. Photos des échantillons.....	34
2. Synthèse	37
E. Photos sous UV des échantillons sûr n'est pas le seul critère.....	37
1. Protocole et photos des échantillons	37
2. Synthèse	39
F. Photos bi et trinoculaire	40
1. Photos des petits échantillons	40
2. Synthèse	41

G.	Synthèse, traitements éventuels supposés	41
III.	Techniques de caractérisations non conventionnelles	42
A.	Méthodologie spectrométrie Raman.....	42
1.	Le spectromètre Raman ; principes généraux	42
2.	Méthodologie.....	43
B.	Méthodologie FTIR	45
1.	Le FTIR ; principes généraux	45
2.	Méthodologie.....	46
C.	Photoluminescence ; principes généraux et protocole	48
D.	Fluorescence X.....	50
1.	Principes généraux	50
2.	Méthodologie.....	51
IV.	Résultats bruts.....	53
A.	Raman.....	53
1.	Les ambres Dominicaines	53
2.	Sumatra.....	56
3.	Comparaison des bruts	58
B.	FTIR.....	59
1.	Les ambres Dominicaines	59
2.	Les ambres de Sumatra.....	61
3.	Comparaison des ambres bruts	63
C.	Photoluminescence.....	66
1.	Les ambres Dominicaines	66
2.	Les ambres de Sumatra.....	66
3.	Comparaison des ambres bruts	67
D.	Résultats XRF.....	68
1.	Tableau récapitulatif	68
2.	Synthèse.....	69
V.	Interprétation et discussion	70
A.	Ambre, copal, simulant	70
1.	Synthèse.....	70

2. Discussion.....	71
B. Durabilité et beauté de la couleur	71
C. Approche d'une valeur des échantillons	73
Bibliographie.....	pages 75 à 76
Table des figures.....	pages 77 à 80
Table des tableaux.....	page 81
Annexes 1: les différentes mines d'ambre bleue.....	pages 82 à 89
Annexes 2 : Quelques spectres de références utilisés.....	pages 90 à 92
Annexes 3 : réponse par photoluminescence de certains colorants et ambres.	pages 93
Annexe 4 : spectres FTIR et Raman des échantillons	pages 94 à 106

Remerciements

Je remercie le professeur Panczer et l'équipe enseignante du DU de Gemmologie de l'Université Lyon 1 pour leur professionnalisme et la transmission de leurs savoirs et leur écoute. J'exprime ma gratitude envers les professeurs David de l'IMP et Bluet de l'INSA, qui m'ont permis de réaliser mes mesures. J'ai une énorme pensée pour mes camarades Judith, Anne, Vanessa et Amina qui m'ont soutenu et permis de combler mes lacunes en gemmologie conventionnelle .

Je remercie mes enfants de m'avoir permis de comprendre la beauté de la pierre gemme grâce à leur métier et notamment Louis pour son aide sur certaines expériences.

J'exprime ma reconnaissance envers Mme Vuillermoz qui m'a permis d'entreprendre cette reconversion professionnelle.

Introduction

De tous temps, les gemmes ont été une marchandise recherchée. Leur beauté, leur rareté, durabilité, ont fait d'elles de nombreux symboles. Parmi elles, l'ambre a toujours occupé dans l'imaginaire collectif une place de choix. Le mot « ambre », provient de l'arabe, "anbar" et signifie "résine fossilisée". Elle est utilisée pour les bijoux, décoration, médecine et parfums. Les spécimens avec des inclusions d'insectes et de plantes sont d'une grande importance scientifique et très appréciée par les collectionneurs. L'ambre est généralement jaune à brun et certains spécimens affichent des couleurs brun rouge ou rougeâtre. La couleur « bleue » - vendue d'un point de vue marketing - sous le terme « ambre bleue » est rare. Elle provient essentiellement de Saint Domingue, Indonésie et Mexique. Translucide ou opaque, elle prend cette couleur sous un certain angle à la lumière.

Le commerce des ambres rapporte encore annuellement plus de 30 millions de dollars à plusieurs pays. De nombreux forums se posent la question de savoir si l'ambre bleue est une ambre ou un copal. Suivant le type de métier de l'expert interrogé, la réponse peut être variable [1]. **Pour le bijoutier**, l'ambre est cette matière suffisamment dure et belle permettant de fabriquer des bijoux. Le copal est systématiquement tendre. **Pour le botaniste**, l'ambre est la production exclusive de Gymnospermes. Le copal est la production de plantes à fleurs, c'est à dire les Angiospermes. Cependant, on a découvert un acide caractéristique (alpha-amyrine) de quelques espèces d'Angiospermes dans de nombreux ambres. **Pour le chimiste**, les ambres sont classés en deux variétés selon l'abondance de l'acide Succinique dans la gangue fossile. Seules les matrices fossiles contenant de 3 à 8 % d'acide Succinique sont des ambres. Les autres sécrétions de Gymnospermes contenant moins de 3 % de cet acide sont des résinites. La composition chimique de l'ambre (plus de 70 composés) n'est pas complètement établie et il se pourrait, que l'acide succinique puisse apparaître selon la fermentation de la cellulose et ainsi fausser les données. **Pour le gemmologiste**, les ambres sont généralement jaunes, avec des variations, rouges et noires. Le copal a le plus souvent la couleur du champagne. Cependant, certaines copalites anciennes sont noires.

A travers cet imbroglio, se pose un problème économique, celui de la valeur. En effet, la valeur se réfère au caractère économique et mesurable d'un bien ou d'un service, compte tenu de son coût, de l'offre et de la demande. La dénomination ambre ou copal relève alors d'une décision stratégique de marketing et fixe durablement le prix de ventes des marchandises. L'appellation « ambre » devrait s'attacher à un concept de label de qualité. Cependant, l'identification correcte des ambres et des copals peut être extrêmement difficile en raison du foisonnement des contrefaçons. Les gemmologues sont non seulement censés être en mesure de les différencier, mais également être en mesure de reconnaître et d'identifier tous les traitements qui leur sont donnés. Malheureusement, ceux-ci augmentent constamment en nombre et en complexité.

La problématique soulevée sera triple, savoir si cette « ambre bleue » quelle soit de Saint Domingue ou d'Indonésie est véritablement **une ambre ou un copal**. Puis, je tenterai de savoir s'il y a aussi des différences fondamentales qui expliqueraient **la différence de valeur** entre les échantillons. En effet, la valeur moyenne d'un échantillon brut Indonésien de dimensions 45 x 30 x 25 mm, poids 20 gr est de 28 euros. Celui de Saint Domingue de même dimension est vendu 75 euros. Certaines ambres bleues de la République dominicaine, taille boule de 2,50 g sont vendues 1300 € H.T. Est-ce une question de qualité et de beauté intrinsèque ou simplement de marché ? Sont-elles traitées ? Enfin, à travers mes achats d'échantillons, **je tenterais de différencier les matériaux contrefaits ou non**.

Au préalable, un de nos objectifs étant de différencier ces minéraux organiques d'origine naturelle, il m'a semblé important de savoir ce qu'est une ambre et de tenter d'expliquer les rapprochements et divergences qui en découleront au niveau des compositions chimiques. En effet, d'après [2] « *En tant que pierre précieuse organique, l'ambre fin est très prisé. En étudiant ces résines en gemmologie, nous voulons nous rappeler que nous ne traitons pas de matériaux cristallins, mais d'un groupe complexe de molécules organiques. La terminologie et les méthodes d'essai doivent se tourner vers la chimie organique afin de comprendre les variations complexes dues au vieillissement naturel et artificiel, ainsi que l'impact de divers traitements.* »

Ma première partie sera consacrée à un état des connaissances sur l'ambre et le copal. Puis je décrirais les échantillons et les traitements éventuels que je suppose (II). La partie III sera destinée aux différentes techniques de caractérisations employées. Enfin j'exposerai les résultats bruts (partie IV) et enfin mes interprétations (partie V).

I. Etat des connaissances sur les ambres et copals et certaines de leurs imitations

A. Les résines indurées ambre et copal

1. Généralités

Après la mort des végétaux, la matière organique se décompose lentement. Cependant selon certaines conditions (forte température, pression élevée, absence d'oxygène) et sous réserve que ce processus dure suffisamment longtemps, il y a un « sorte de fossilisation ». C'est le cas pour la résine lorsqu'elle se trouve par exemple emprisonnée dans des couches sédimentaires.

Bon nombre de végétaux sécrètent cette substance liquide plus ou moins visqueuse qui transpire vers la surface, la résine. Cette exsudation permet de protéger le végétal en cas de blessure ou d'attaques de parasites, ou des hautes températures et de dessèchement. *Selon l'espèce végétale, l'âge de l'individu, le climat, le type de sol, différents liquides de type chimique vont apparaitre.* En effet, à l'intérieur des cellules végétales, des gouttelettes d'huiles essentielles sont présentes, ce sont des inclusions cytoplasmiques. *Elles sont complexes et de nature chimique variables.* Au contact de l'air, la résine liquide se met à durcir sous l'effet d'un phénomène physique – évaporation - et d'un phénomène chimique - la polymérisation. Elles sont composées de carbone, d'hydrogène, d'oxygène avec quelquefois un peu de soufre (jusqu'à 1%). L'ambre est donc une des rares gemme purement organique, que l'on ne doit pas confondre avec les minéraux biogènes tels que corail (calcite), perles et nacre (aragonite), ivoire (apatite)... Les composés organiques ont la propriété de brûler (combustion) en se décomposant en CO₂. L'IMA (International Mineralogical Association) ne reconnaît pas l'ambre comme un minéral défini ; néanmoins, les formules parfois proposées sont C₁₂H₂₀O ou C₁₀H₁₆O.

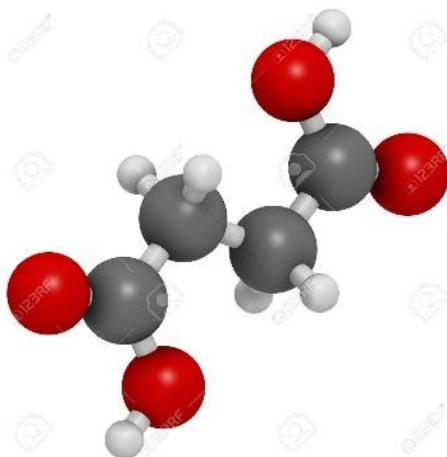


Figure 1 : Acide succinique (acide butanedioïque) molécule. Intermédiaire de cycle de l'acide citrique. Les sels et esters connus comme succinates. Les atomes sont représentés par des sphères avec codage couleur classiques : l'hydrogène (blanc), le carbone (gris), d'oxygène (rouge)

Les résines [3] sont formées majoritairement de composés appelés les terpènes, dont certains sont volatils et odoriférants *ou colorants*. Elles possèdent aussi des composés phénoliques secondaires issus de la transformation des sucres produits lors de la photosynthèse. Les esters des résines sont des composés organiques qui se forment lorsque des acides et des alcools naturels interagissent. Les composés majoritaires des copals sont les suivants :

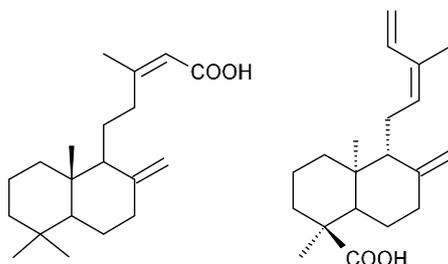


Figure 2 : composés majoritaires des copals africains et de Madagascar (famille des Fabaceae) (résines diterpéniques).

La naissance de ces matériaux provient ainsi, de la polymérisation des monomères de type isoprène [4]. Ces derniers se regroupent et se réorganisent de façon plus compacte par suite de réaction (cyclisation impliquant des doubles liaisons situées en bout de chaîne). *La composition des diverses résines fossiles est différente, non seulement parce qu'elles proviennent de végétaux différents suivant l'âge des couches où on les rencontre, mais encore parce que dans un même niveau géologique, elles ont pu être soumises à des conditions physiques différentes qui ont entraîné une oxydation secondaire d'intensité variée. Elles sont donc plus ou moins oxydées* [5]. Ainsi, « L'assemblage d'une oléorésine indurée est une polymérisation progressive sous sulfuration naturelle avec une imprégnation minérale exogène dans un schéma pétrolifère qui demande à être clarifié. » [1].

2. Ambre et copal ; leurs caractéristiques gemmologie conventionnelle

Comme nous l'avons dit précédemment, les substances organiques d'origine naturelles comme le copal et l'ambre sont des résines. Il est possible d'y trouver des inclusions d'insectes ou des végétaux [5]. Toutes les deux, sous certaines conditions peuvent être travaillées pour faire des bijoux. Pour ces deux substances, au-delà du point de fusion qui est variable, elles se transforment en pâte élastique et malléable. Le tableau [Tab 1] ci-après reprend quelques similitudes et différences entre les deux résines.

Tableau 1 : récapitulatif des propriétés majeures des ambres et copal, synthèse Peyronel d'après [1],[2],[3],[4],[5]

	AMBRE	COPAL
Formes et Faciès	Masses irrégulières amorphes dépourvues de clivage. Leur allure est conchoïde et l'examen microscopique y montre des poches à gaz. Elles englobent fréquemment des débris organiques végétaux ou animaux. Enfin, elles sont fréquemment imprégnées de pyrite.	Idem
Dureté	2 à 2,5, quelquefois 3 ; fragiles	1.
Échelle de Mohs		Ceci explique qu'il soit moins utilisé en joaillerie et plus de façon industrielle (mélangé à l'huile de lin ou de l'essence de térébenthine) pour élaborer des vernis gras et quelques enduits gras.
Densité	1,050 à 1,096 ; flotte dans une eau saturée de sel (transport loin de son lieu originel de formation - dépôts secondaires)	1.06 (+.04,-.03)
Coloration et éclat	Jaunes et diverses nuances, brunes, rougeâtres et blanches. Quelques-unes noires. Transparentes et translucides ; devenant opaques par altération. Eclat vitreux.	Souvent de couleur champagne. Il existe des copalites anciennes noires et bleues bien que rares. Le copal est très rapidement attaqué par l'acétone.
Propriétés optiques	Normalement monoréfringentes, mais présentant souvent des phénomènes de biréfringence par trempe. L'indice de réfraction est voisin de 1,54. Il Répond par fluorescence naturelle positive lorsqu'il est soumis à un rayon UV grande onde (3.650 Å) et/ou UV ondes courtes (2.537 Å). Il devient bleu, vert, rouge, ou blanc. Exposé au moins une semaine sous un fort rayonnement ultraviolet, il deviendra pulvérulent contrairement au plastique. La spectrométrie infrarouge montre <i>le pic carbone-oxygène à 1150 cm⁻¹</i> , qui est précédé <i>d'un large épaulement entre 1250 et 1375 cm⁻¹</i> , zone baptisée "épaule balte ».	Normalement monoréfringente. Indice de réfraction de 1.540 (-0.010) En UV ondes courtes , le copal non traité a une réponse d'avantage vert-bleuâtre. En UV ondes longues , que cela soit le copal ou l'ambre tous deux ont une réponse blanc-bleuté.
Température de fusion	Commence à ramollir à 150 degrés. Le point de fusion se situe à 250 à 350 degrés avec odeur aromatisée ; ces sécrétions se transforment en pâte élastique et malléable . Lorsque l'on place une aiguille chauffée à blanc sur l'ambre, elle dégage une odeur de résine de pin et une marque blanche, qui effrite l'ambre et le copal. À l'inverse, une pièce en plastique dégage une odeur âcre ; l'aiguille laisse une marque noire et colle au point de chauffe.	150 degrés il se liquéfie.
Propriétés électriques	Se charge d'électricité négative par friction.	Idem

3. Quelques caractéristiques de plusieurs « simulant » connus des ambres

Tableau 2 : récapitulatif de quelques caractéristiques des principales contrefaçons d'ambre d'après [1]

Type	Dureté	Densité	IR
Bakélites au formaldéhyde	2 à 2.5	1.25 à 1.3 quelquefois 2	1.54 à 1.70
Bakélites à l'urée (Pollopas formaldéhyde d'urée, amino resins, Beetle et Scarab)	2 à 2.5	1.42 à 1.55	1.60
Caséine de lait durcie au formaldéhyde; galalithe, lactoïde, érinoïde	2 à 2.5	1.32 à 1.43	1.54 à 1.56
Perspex (aussi appelée résine acrylique, Acrylate, Diakon, plexiglass)	2 à 2.5	1.18 à 1.19	1.49 à 1.52
Bernat ou Bernit	NC	1.23	1.54
Acétate de cellulose	1.5	1.25 à 1.8	1.47 à 1.5
Polystyrène (poly styrol – vinyle benzène, Trolutol, Distrène (2 à 2.5	1.05 à 1.07	1.59 à 1.67
Celluloïds	1.5	1.27 à 1.81	1,49 à 1.51
Polybern (petits fragments d'ambre naturel noyés dans polyester)	1.5	1.27 à 1.80	1.47 à 1.50
Acétate de polyvinyle ou chlorovynile	NC	1.15 à 1.35	NC

4. Conclusion

Les tests « gemmologiques » classiques ne semblent pas très utiles pour les résines. Nous savons que toutes les ambres flottent dans l'eau salée saturée, mais aussi les copals naturels ou traités, ainsi que l'ambre pressé. En général, les tests de gravité spécifique ne peuvent donc que différencier les résines naturelles et leurs « simulant », mais ne les identifient pas.

Les tests réservés aux produits organiques peuvent nous donner des indices, même s'ils ne sont que des guides grossiers. Par exemple, le test du point chaud. Plus la résine est mature (c'est-à-dire plus elle devient stable grâce à l'évaporation des substances volatiles et à la réticulation et à la polymérisation des composants chimiques), plus son point de fusion est bas et rapide. Plus l'odeur émise par la fusion est odorante, plus la résine est susceptible d'être jeune. Cependant, lorsque le copal est traité et « vieilli artificiellement » dans un autoclave, le test du point chaud donne un résultat incorrect car la surface a été « mûrie » [2] et donnera des résultats trompeurs en raison du vieillissement artificiel du matériau. Le même principe s'applique aux essais avec des solvants.

De la même manière, les résines naturelles provenant de diverses localités réagissent de manière très similaire sous filtres polarisants. Sous la lumière UV, les ambres de différentes localités peuvent fluorescer différentes couleurs ; par exemple, l'ambre de la Baltique émet une couleur plus pâle et plus crayeuse que beaucoup d'autres. Les matériaux traités ont tendance à moins « fluorescer ». *Cependant,*

la fluorescence est toujours plus forte dans les matériaux fraîchement coupés et a souvent tendance à s'estomper ou à changer de couleur avec le temps, de sorte que les résultats ne sont pas suffisamment clairs pour en tirer des conclusions.

Ainsi, nous avons non seulement besoin de savoir quels sont les matériaux mais aussi, les traitements qu'ils ont pu subir, à la fois à des fins scientifiques et pour le marché. Les traitements et élaboration de « simulants » étant de plus en plus complexes, nous aurons besoin de l'aide d'équipements plus sophistiqués que l'on trouve dans les laboratoires spécialisés.

B. La couleur bleue des ambres et copals

J'ai rassemblé en Annexe (1), les différentes mines de Saint Domingue, Mexique, Sumatra, Espagne ou on peut trouver des ambres bleues, ainsi que leurs spécificités car leurs qualités semblent variables. Ces spécimens assez rares ne sont pas bleus dans la masse. Sur une surface blanche et à la lumière artificielle, l'ambre dite bleue est jaune transparent légèrement bleuâtre. Mais, observés sur un fond noir ou foncé, ou en plein soleil alors apparaît un reflet bleu sur la surface. Certains ambres sont bleus quelle que soit l'orientation de la pièce d'ambre par rapport à la source lumineuse. D'autres bougent beaucoup et il existe plusieurs qualités de bleu. D'ailleurs, certaines de ces pierres sont de qualité gemmes et peuvent être taillées en cabochon ou en petites boules, avec ou sans inclusions (cf. infra).



Figure 3 : ambre bleue Indonésie photo par Maudhilla de Chille (a) ; boule ambre bleue Dominicaine, photo par Patrick Voillot

[1] nous dresse la réflexion suivante :

1) La couleur bleue des ambres baltes (gédanites) est toujours associée aux enrobages végétaux contenus dans les gemmes. Les nuances sont graduées autour des inclusions végétales.

2) La teinte bleue de surface qui nimbe le copal dominicain est un mécanisme optique (d'autant plus fort que les échantillons sont épais, = effet Usambara) né par l'imprégnation de molécules organiques (pérylène) à la suite d'incendies (pyrolyse incomplète des hydrocarbures du kérogène).

3) L'encroutement bleu du copal malgache est une imprégnation minérale dans les roches encaissantes.

[6] ont étudié les ambres bleues Dominicaines par mesures de fluorescence résolue en temps d'absorption optique et spectroscopie. L'analyse spectrale a révélé que les spectres des hydrocarbures sont de **forme très semblable à celles des solutions diluées de pérylène**. Selon cette étude, la variété « bleue » révèle une émission de fluorescence bleue intense dans la région de longueurs d'onde visibles, entre 430 et 530 nm, avec des caractéristiques spectrales typiques des hydrocarbures aromatiques. Ces derniers, produits par un procédé de pyrolyse, qui est initié via excitation U.V., se relâchent à leur état fondamental, absorbent des photons de haute énergie ultraviolettes et réémettent sous forme de photons visibles de plus basse énergie, selon l'absorbance d'une courbe du fluorophore. *Ainsi selon ces auteurs, « il y a une grande probabilité que la couleur bleue naisse d'une « combustion incomplète » des incendies de forêt des espèces éteintes Hymenaea Protera arbres environ 25 à 40 millions d'années. N'importe quel autre « ambre » (dont l'ambre Baltique) n'afficherait pas ce phénomène, car sa résine originale n'est pas dans l'arborescence de Hymenea Protera »*

Il est ainsi légitime d'approfondir la question du phénomène optique révélant cette couleur bleue et ses changements à la lumière (iridescence, phénomène U.V., Usambara). Par exemple, l'iridescence est un phénomène optique dans lequel une surface semble changer de couleur sous l'angle de vision ou l'angle de changements d'éclairage [7]. Bien que la plupart « des iridescences » ont pour cause des interférences, [8] ont constaté que dans les perles et les coquilles, ils résultent de la diffraction. Chaque couche de coquille et de perle est optiquement hétérogène. La lumière est alors fortement diffusée lors de son passage à travers les couches, causant la couleur blanche laiteuse observée. Pour ce faire, chaque couche devra être optiquement homogène et avoir une épaisseur de l'ordre des longueurs d'onde de lumière visible. *Ce n'est pas le cas pour les ambres.*

D'autre part, le phénomène par lequel la « couleur » varie en fonction de l'épaisseur d'une pierre est appelé ***l'effet d'Usambara***. [8] ont déterminé que *cette variation de couleur est causée par le changement d'angle de teinte correspondant à la longueur du trajet de la lumière à travers un matériau gemme*. Pour appuyer cette théorie, [9] ont étudié deux échantillons. Le premier est un cabochon en provenance de la République dominicaine et semble avoir une couleur extérieure bleue verdâtre. Le deuxième est un ambre brut indonésien avec une surface polie et a montré de la couleur bleue sur la surface. *Les deux échantillons ont montré une très forte fluorescence bleue verdâtre sous rayonnement UV de longueur d'onde à 365 nm et faible fluorescence sous UV à ondes courtes à 254 nm.*

Tous deux ont également montré une phosphorescence bleu verdâtre qui a duré plusieurs secondes. Le spectre de fluorescence UV de l'échantillon 2 a montré trois pics à près de **450, 485 et 500 nm**. *Cette partie du spectre de fluorescence UV est similaire à celle enregistrée par [6]. Selon [9] c'est cette partie du spectre de fluorescence de courte longueur d'onde qui provoquerait la « couleur externe » bleu verdâtre de l'ambre bleue. Quand la lumière UV heurte l'ambre bleue, il excite la fluorescence bleu verdâtre. Avec l'augmentation de la profondeur la fluorescence bleu verdâtre est finalement totalement absorbée limitant la capacité de changer totalement la couleur.*

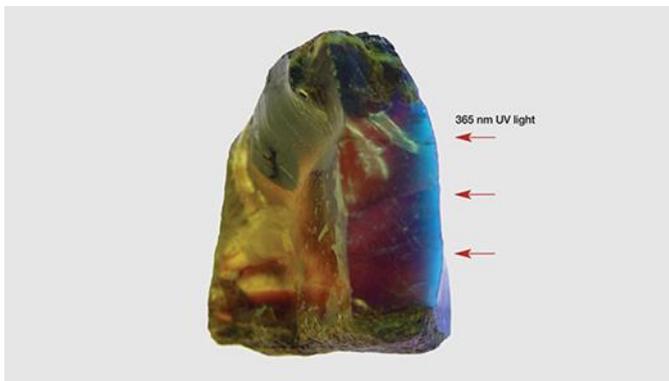


Figure 4 [8] Excitation 365 nm, photo par Yang L., 2014

Pour cette expérimentation, une source lumineuse de 365 nm UV sur le côté droit et un éclairage incandescent au-dessus et en dessous, sont appliqués. On peut noter dans la figure 4, cette fluorescence de surface qui est en accord avec les mesures théoriques. L'effet n'est que superficiel. En effet, la fluorescence bleu verdâtre de surface de l'ambre bleue est habituellement observée lorsque que cette dernière est maintenue sur un fond noir. Le fond noir limite la réflexion de la lumière et renforce la fluorescence.

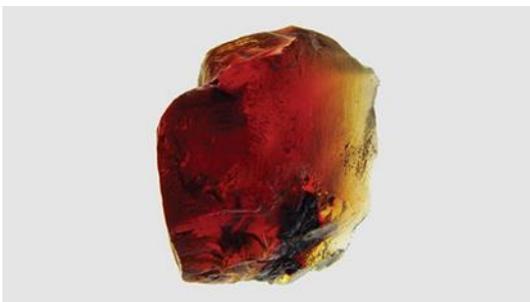


Figure 5 Effet Usambara [8] photo Yang L., 2014

Avec l'augmentation d'épaisseur la couleur de transmission passe du jaune au rouge (photo ci-dessus, figure 5). La teinte est jaune lorsque l'échantillon est mince puis passe au rouge orangé brunâtre lorsque l'épaisseur croît (effet Usambara).

C. La spectroscopie Raman, FTIR et fluorescence des ambres et copals ; traitements et contrefaçons

Une grande partie de la littérature scientifique concernant les ambres fait référence à des études non destructives fondées sur les spectres Raman et FTIR. A travers ce foisonnement de résultats, j'ai cherché à faire une synthèse des conclusions obtenues que je récapitulerai finalement sous forme de tableaux. En référence à notre problématique, j'ai d'une part rassemblé les spectres de différentes ambres et copal. Puis j'ai examiné l'effet d'un traitement thermique sur ces derniers. Enfin, étant donné les contrefaçons présentes sur le marché, j'ai rassemblé les spectres concernant différents procédés (ambre pressée, et résine synthétique principalement, certains colorants bleus). En effet, si le marché parallèle de l'ambre est en pleine expansion, celui du bijou « bleu » l'est aussi. Il existe beaucoup de bijoux ou bruts dopés aux plastiques, homogénéisés à l'huile de colza, à la paraffine et à la glycérine, puis colorés. Ils résultent d'un mélange « fondu » et construit par autoclave, où les couleurs sont l'expression de l'ajout de colorants. *Juste une seule publication FTIR fait référence à une couleur bleue et à du vert. Elle sera traitée en particulier puisqu'elle nous permettra de comparer les spectres indonésiens aux ukrainiens.*

1. Caractéristiques principales ambre et Copal - Raman et FTIR a) Raman

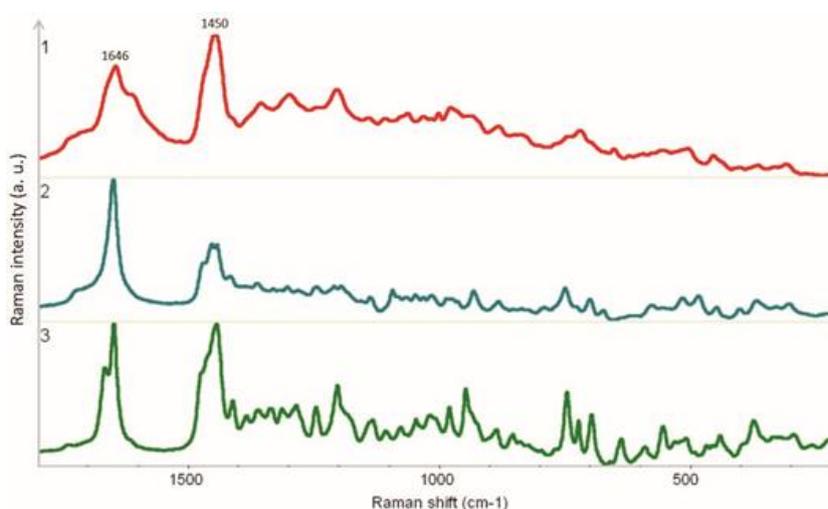


Figure 6 : spectre Raman 780 nm ; ambre baltique (1), copal Indonésie (2), copal Afrique de l'Ouest (3), d'après [10]

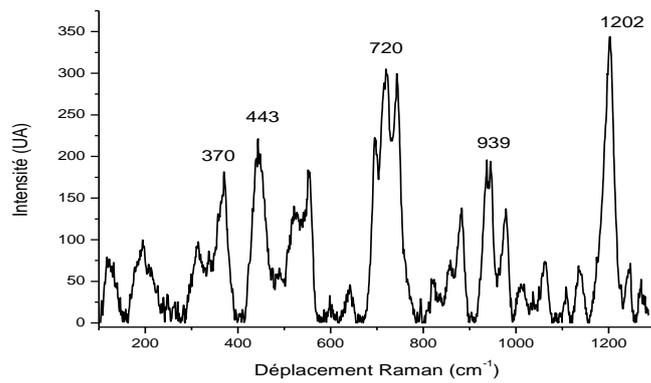


Figure 7 : spectre Raman de l'ambre source RRUFF

Bandes	370	443	720	939	1202
Correspondance approximative	CCC	CCO	CC	CH ₂ /CH ₃ /CC	CCH/CO

b) FTIR

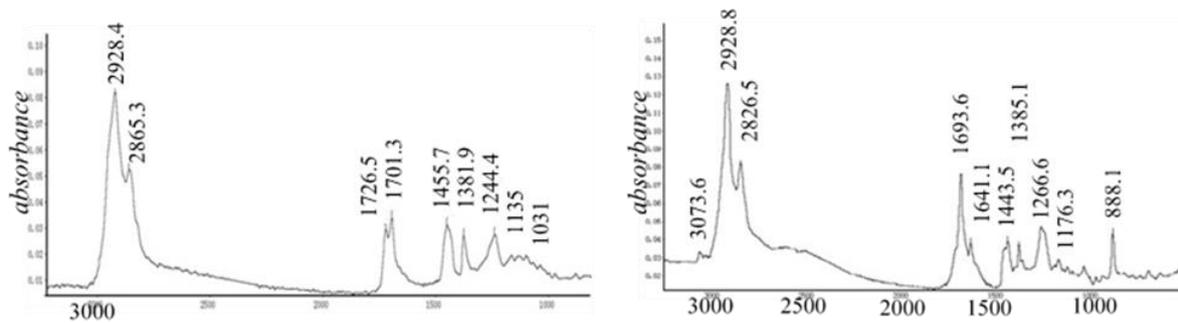


Figure 8 : spectre FTIR Thermo Scientific **Nicolet** iS10 FTIR résolution 4cm-1 ; ambre dominicaine (a) et copal colombien (b), d'après [11]

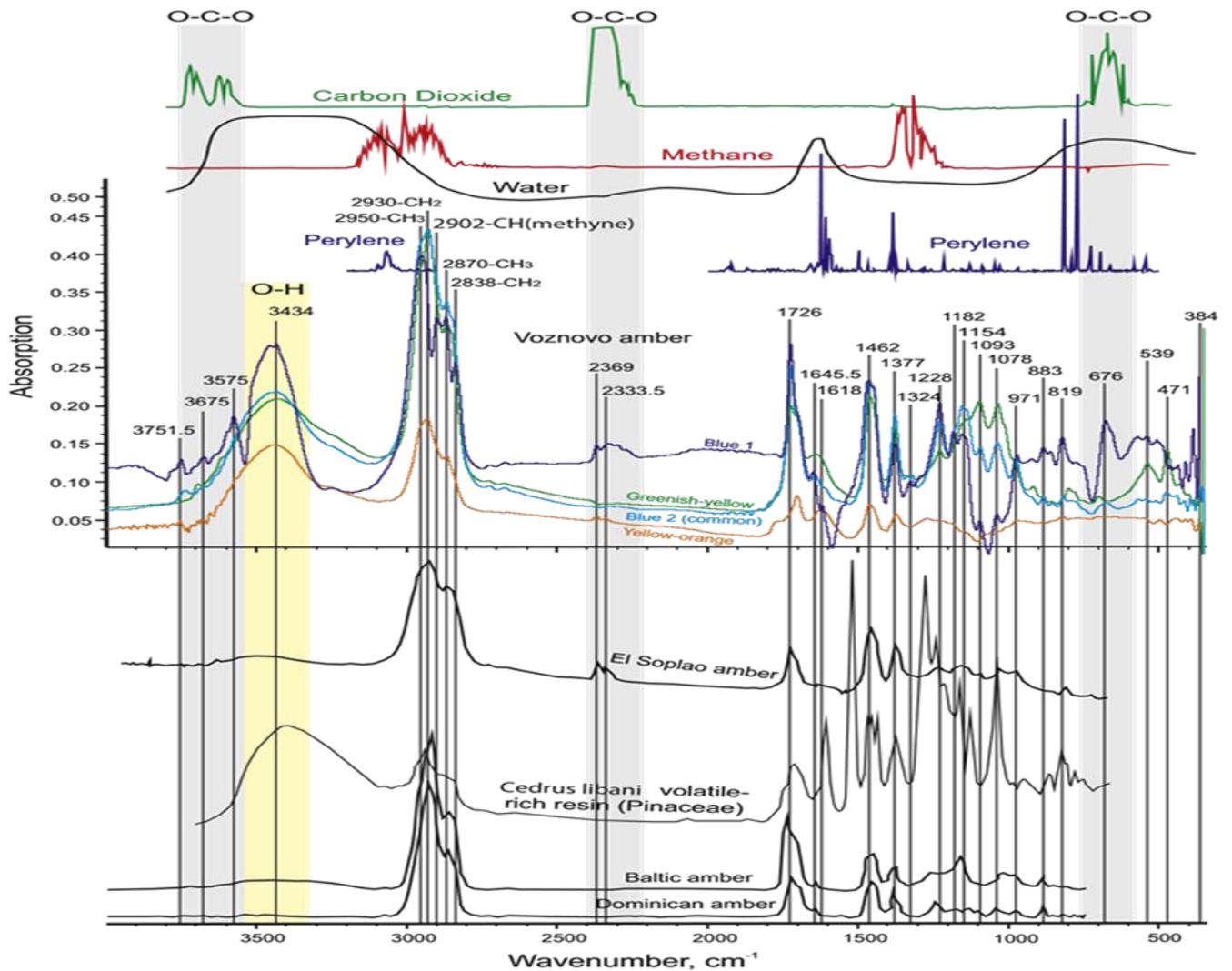


Figure 9 : spectres FTIR des ambres Voznovo (Ukraine) bleu et jaune verdâtre et de l'ambre jaune-orange, ainsi que certains matériaux de référence (eau, dioxyde de carbone, pérylène, résine de conifères et ambres usuelles). Synthèse de [Igor Yu. Et al, 2014] établie d'après les travaux de Smith (1982), Hudgins et Sandford (1998), Najarro et al. (2009), Tappet et al. (2011), et Khanjian et al. (2013), d'après [12]

c) Commentaires

La région spectrale autour des 3400 nm est caractéristique du groupe OH et est typique de certaines résines.

La forme des spectres aux alentours des 2900 nm correspond à du dioxyde de carbone, du CH₃, CH₂ et est typique de certaines ambres (el Soplao a par exemple un pic large).

La région 2350 nm correspond à un étirement O-C-O et est caractéristique de l'ambre Voznovo et El soplao.

2. Effet du traitement thermique sur les copals

a) Raman

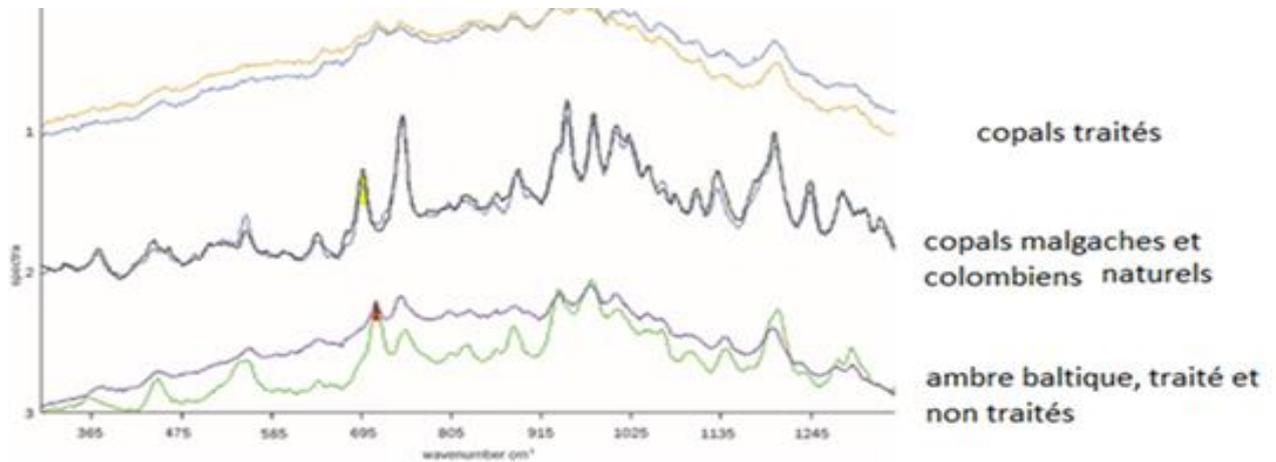


Figure 10 : ambres et copals naturels puis chauffés par autoclave spectre par Raman Enwave Optronics 785 nm, d'après [9]

b) FTIR

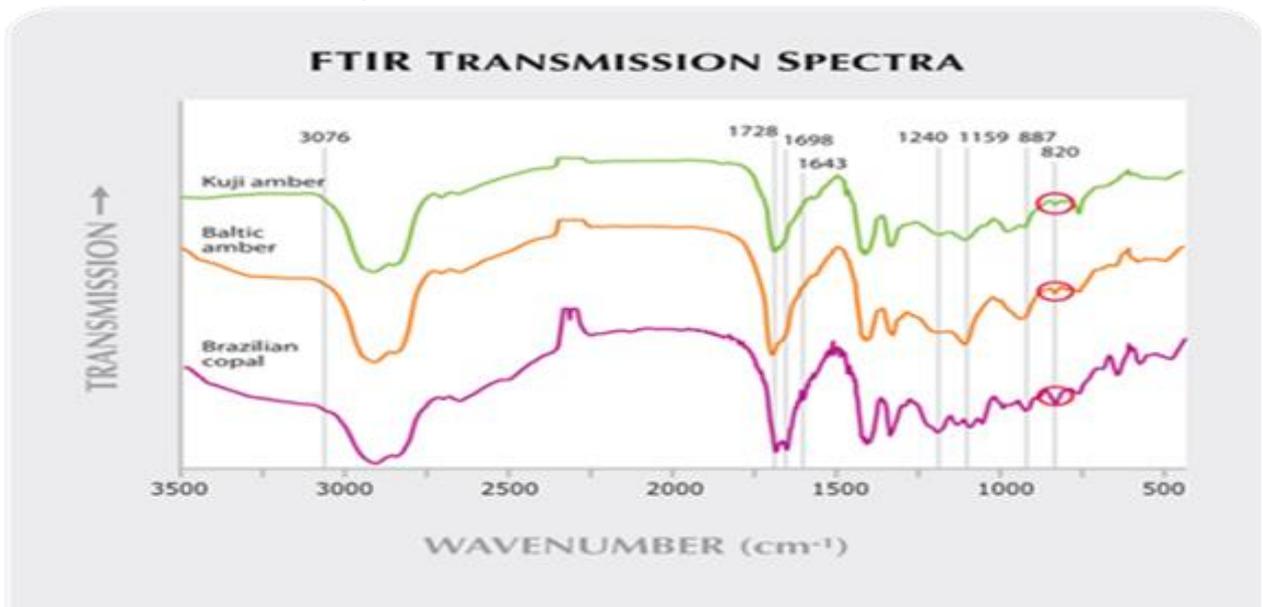


Figure 11 : ambre et copal chauffés sous pression ; FTIR transmission par spectromètre Shimadzu IR Prestige -21, détecteur DLATGS, résolution 4cm⁻¹, d'après [13]

c) Commentaires

Les copals traités par chauffage haute pression (HPT) ont des spectres Raman lissés. Pour les ambres et copal chauffés on observe un nouveau pic FTIR à 820 nm.

3. Caractéristiques FTIR et Raman des contrefaçons « ambre »

a) Raman

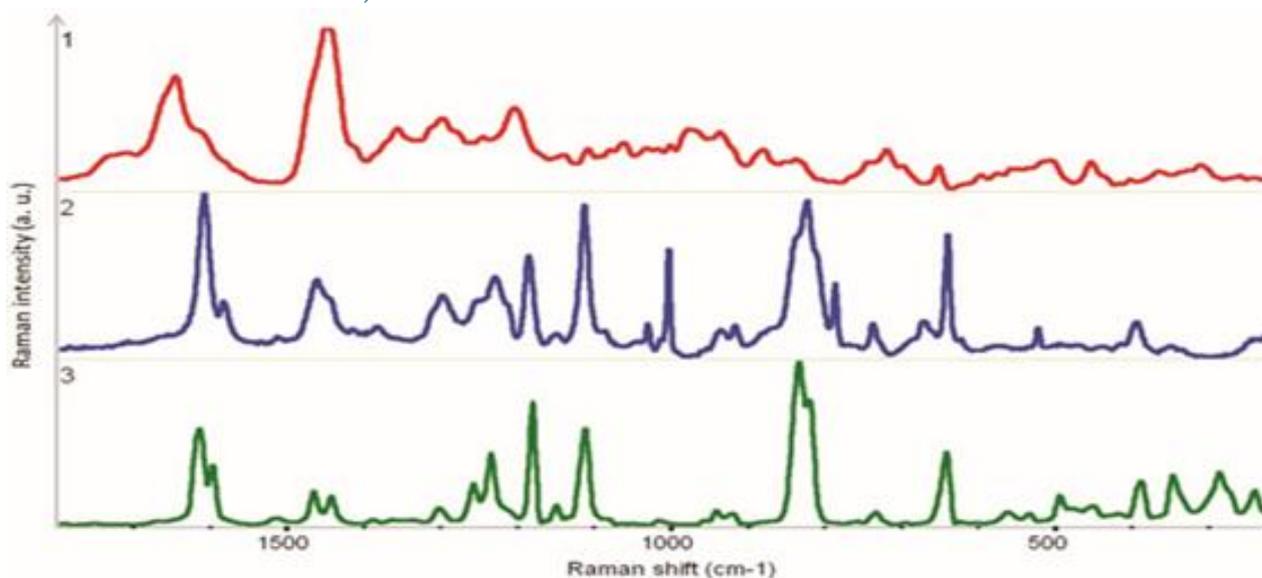


Figure 12 : ambre véritable (1), boucle d'oreille résine Epoxy (2), bisphénol-A (3), relevés Raman d'après [10] Raman 780 nm excitation 14 mW, d'après [13]

L'allure des courbes Raman de ces 3 échantillons entre 1200 et 600 nm est absolument distinctive.

b) FTIR

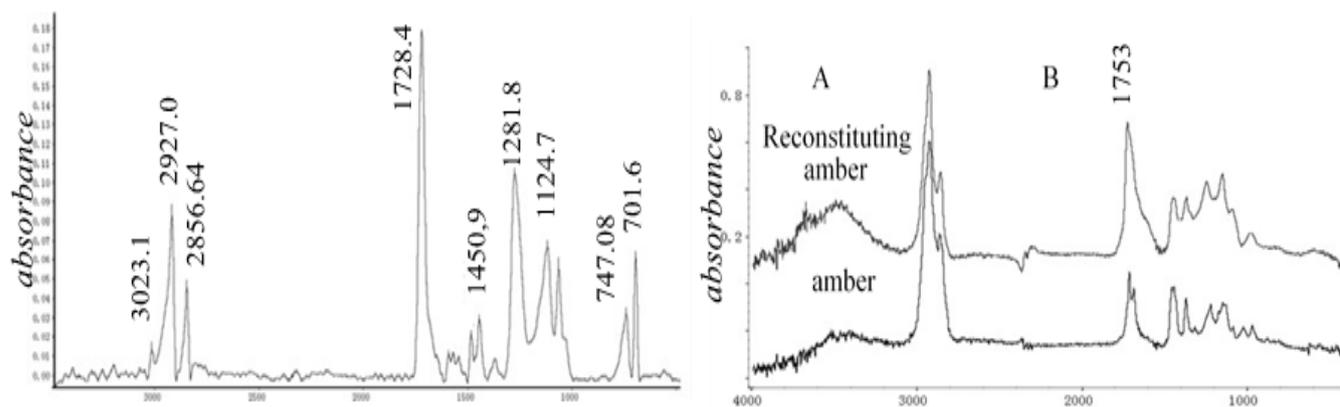


Figure 13 : FTIR spectromètre IR Nicolet 10, résolution 4cm^{-1} , résine de synthèse (a) et ambre reconstituée (b), d'après [11]

La résine synthétique est une résine de poids moléculaire élevé formée par polymérisation artificielle et réaction de polycondensation. La présence de pics étroits dans les régions 3000, 1728 et 1200 nm affectent ainsi les spectres de l'ambre reconstituée. On peut alors bien différencier les spectres FTIR d'une ambre native par rapport à son simulant.

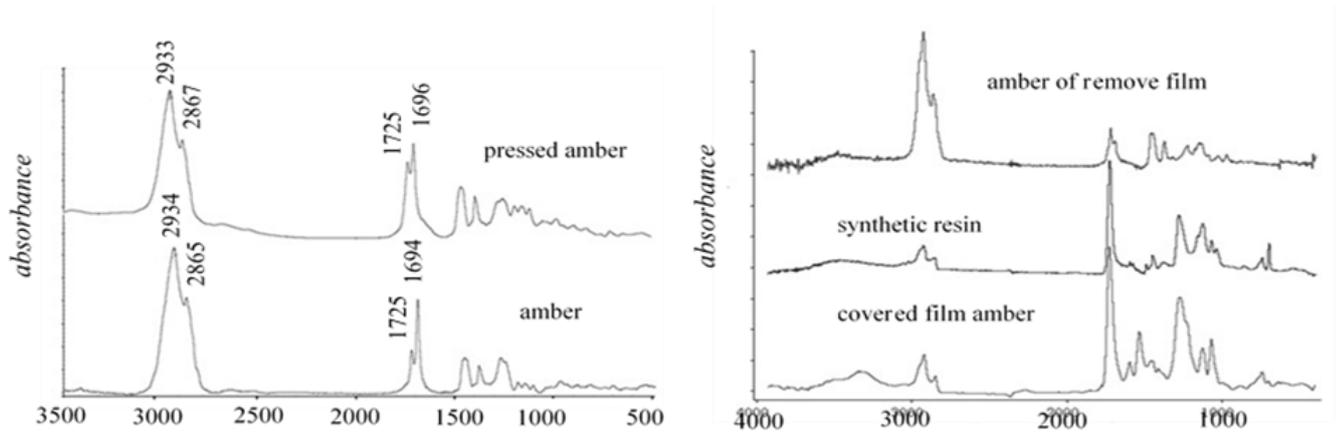


Figure 14 : FTIR spectromètre IR Nicolet 10, résolution 4cm^{-1} d'après [11], ambre et ambre pressée (a) résine synthétique et recouvrement par film (b)

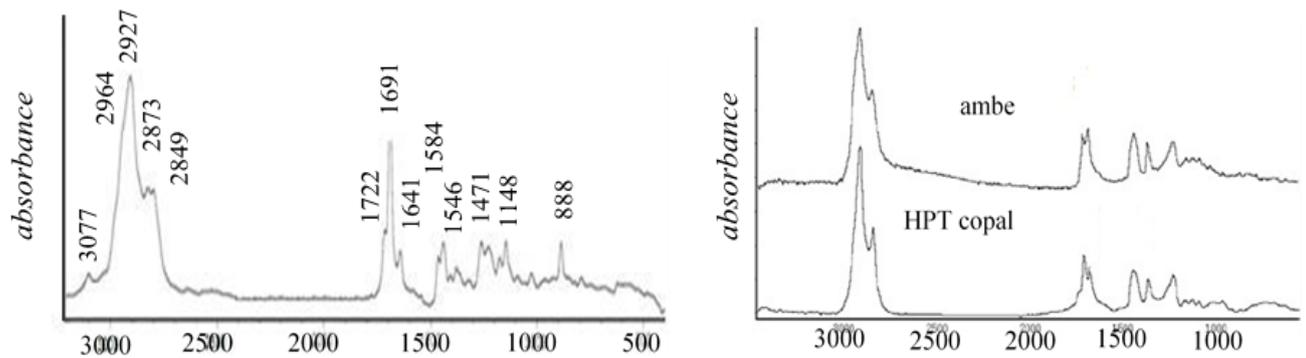


Figure 15 : spectre FTIR d'une résine jeune (a) et de l'ambre et d'un copal chauffé HPT (b)

c) Commentaires

L'ambre dite pressée est constituée de résidus d'ambre ou de copal mélangés ou non à d'autres produits puis chauffés sous haute pression. Les valeurs relatives des intensités aux pics 1725/1696 est différente. Ceci s'explique par le pic étroit à 1728 nm de la résine de synthèse et par la chauffe de l'échantillon. Les améliorations de la brillance de l'échantillon par enrobage d'un film synthétique peuvent aussi se discerner par l'allure des spectres entre 1500 et 1000 nm. Les crêtes sont plus élevées et plus hétérogènes. Pour le copal chauffé, on observe un écart relatif des pics 2873/2927 plus élevé.

4. Photoluminescence et fluorescence a) Les spectres

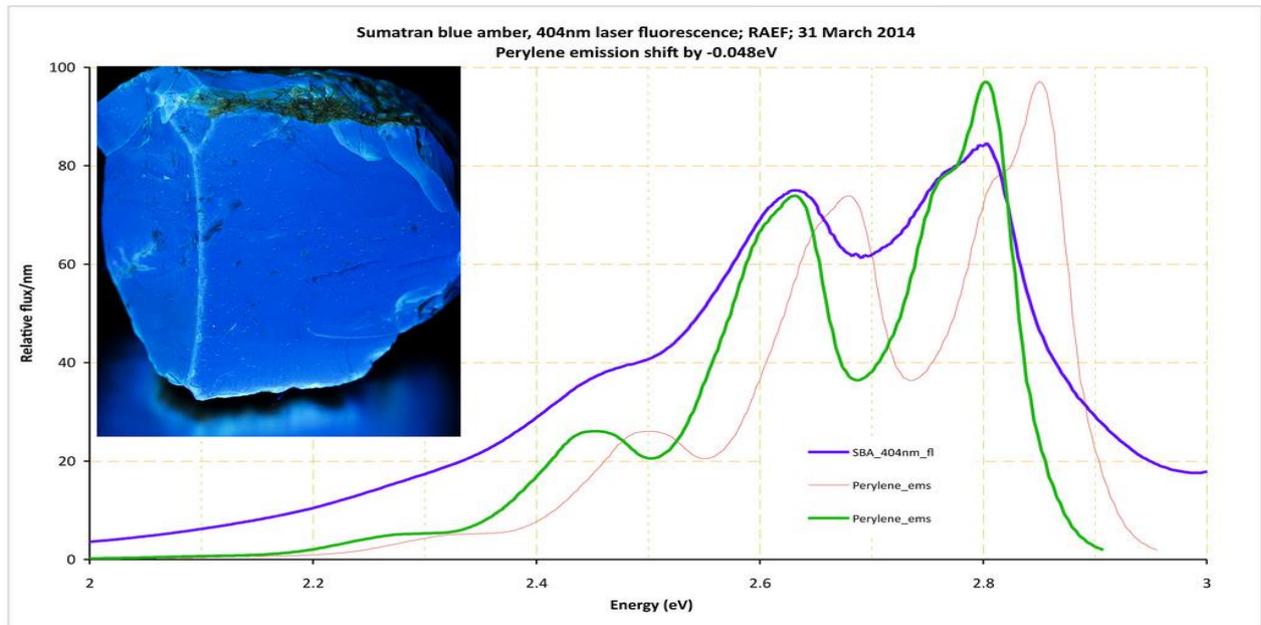


Figure 16 : spectre de fluorescence à une excitation laser de 404 nm d'une ambre bleue de Sumatra et d'un pérylène ; mars 2014

Il est nécessaire de faire la conversion des eV (électrons volts) en longueur d'ondes puisque nous avons effectué nos mesures dans cette unité.

$$\lambda = 1240/eV$$

λ Étant exprimé en nm. **Nous avons donc des pics à environ 450, 473 et une légère tendance à 496 nm semblables à ceux du pérylène.**

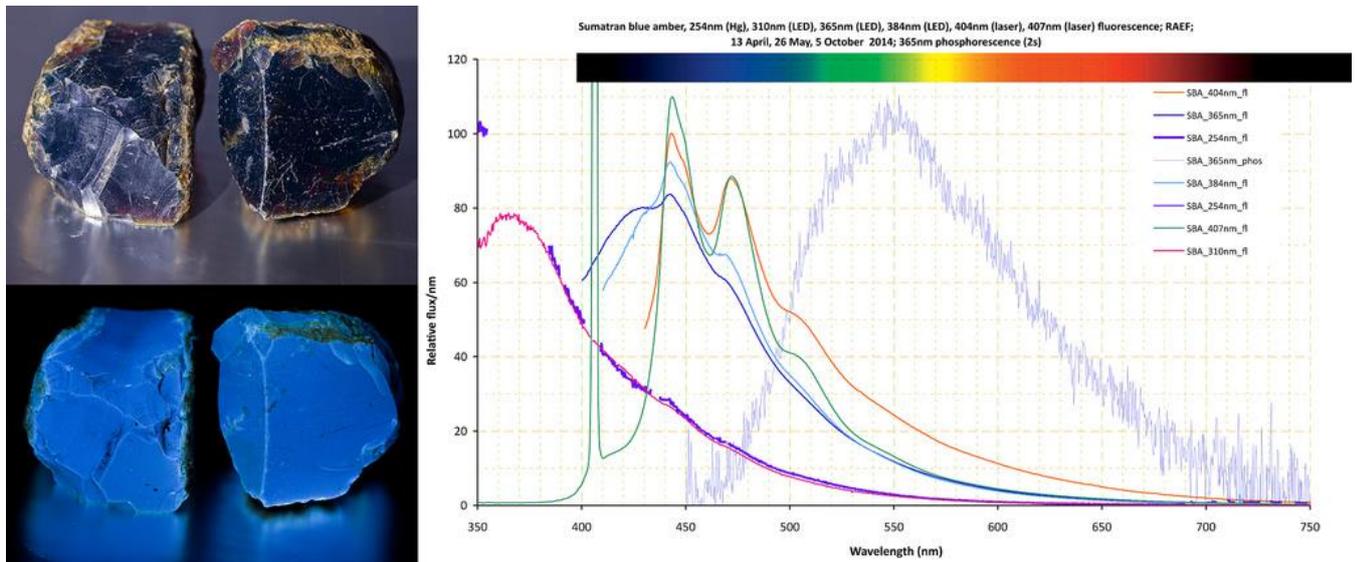


Figure 17 : Spectres de fluorescence d'une ambre bleue de Sumatra sous différentes excitations- 365 ,384 ,407 nm ; avril à octobre 2014

b) Commentaires

Le pérylène semble être le composé responsable de la fluorescence bleue de l'ambre [6] (Bellani et al, 2005). Sa présence est moins importante dans les ambres jaunes.

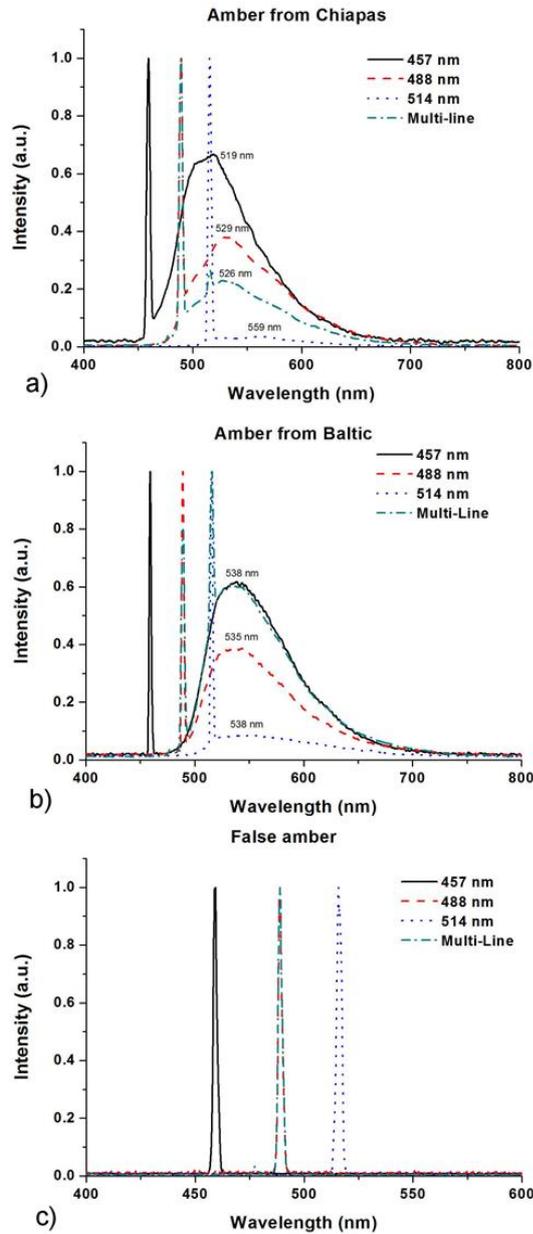


Figure 18 : spectres de fluorescences sous excitation 457 nm, 488 nm, 514 nm d'ambre de la Baltique (a), las Chiapas (Mexique) et contrefaçon (c) d'après [14]

On observe un petit décalage de pic entre les échantillons mexicains et ceux de la Baltique. Par exemple pour l'excitation UV à 457 nm, la réponse maximum est à 519 nm (bleu vert) pour Las Chiapas contre 538 nm (vert plus pale) pour la Baltique. Les échantillons de synthèse purs ne fluorescent pas quant à eux.

5. Synthèse

a) Bandes majeures Raman

Tableau 3 : Bandes Raman des ambres et copal et leur simulant, Peyronel Josefina 2018 d'après [2] [10] [15]

Bandes Raman	Bande 1	Bande 2	Bande 3	Bande 4	Bande 5	Bande 6	Bande 7	Bande 8	Bande 9	Bande 10	Bande 11	Bande 12	Bande 13	Bande 14	Bande 15	Bande 16	Bande 17
Position (cm ⁻¹)	450-300	650	820-890	950	1380	1450	1630-1700	2830-2860	2860-2880	2880-2900	2900-2920	2920-2940	2940-2960	2960-2980	2980-3000	3000-3020	3060-3090
Attribution possible			C=C		C=O	CH ₂ -CH ₃	C=C	CH ₂ (s)	CH ₃ (s) CH	CH ₂ (as) Methyne		CH ₃ (as)		CH dans cycles	CH molécules aromatiques ou vinyliques		
Ambre					X	X	X	X	X		X	X	X			X	
Ambre chauffé	Adoucissement de toutes les crêtes				X	X	X	X	X		X	X	X			X	
Résine Epoxy	X	X		X													
Bisphénol	X	X		X													
Copals Manille								X	X	X	X	X		X			X
Copal chauffé	Adoucissement des crêtes apparition d'un pic à 712				X	X	X		X	X	X	X		X			

b) Bandes majeures FTIR

Tableau 4 : Bandes FTIR des ambres, copal et leur simulant, Peyronel josefina 2018 d'après [2] [11] [12] [13]

Bandes IR	Bande 1	Bande 2	Bande 3	Bande 4	Bande 5	Bande 6	Bande 7	Bande 8	Bande 9	Bande 10	Bande 11	Bande 12	Bande 13	Bande 14	Bande 15
Position cm ⁻¹	350	430-450	540-675	676-882	1078-1182	1228-1460	1645-1726	2333-2369	2810-2840	2870	2902	2930	2950	2980-300	3070-3100
Attribution			O-C-O	Pérylène	Pérylène	Méthane et Pérylène	Stretching C-O	O-C-O	CH ₂	CH ₃ , Methyne	CH ₃ , Methyne	CH ₂ , CH ₃	CH ₂ , CH ₃	H ₂ O	H ₂ O
Ambre Baltique				X	X	X	X		X	X		X	X		
Ambre Ukraine	X	X	X	X	X	X	X	El Soplao X	X	X	Fort	X	X		
Ambre Dominicaine	Non mesuré			X	X	X	X		X	X		X	X		
Ambre Chauffée				820	Élargissement										
Ambre reconstituée					Pic amplifié					Pics d'intensité moins élevé que naturelle				Pics D'intensité amplifiés par rapport à naturelle	
Copal Manille				X	X	X	X			X	X		X		X
Copal chauffé				820	Élargissement		1698 faible et 1728 fort	x							
Résine de synthèse				X	1124	1450	1728			2856		2927			3023

c) XRF



Le XRF ne renseigne que sur les éléments plus lourds que le magnésium (Mg). On pourra donc évaluer les éléments moins lourds (souffre par exemple) mais pas le Carbone, l'Oxygène et l'Hydrogène qui sont les composants principaux de l'ambre.

d) Conclusion : que recherche-t-on ? Des informations structurales et chimiques

D'après cette revue de la littérature, nous avons pu collecter les spectres FTIR et Raman spécifiques et de fluorescence des ambres et des copals et des particularités de certains, qu'ils soient naturels ou traités. ***Nous sommes donc susceptibles de collecter selon des méthodologies appropriées les données concernant nos échantillons et de les confronter à ces données sources et de réfuter ou infirmer les hypothèses concernant la couleur bleue, et la conformité des échantillons.***

Nous recherchons donc des informations structurales (refractomètre, polariscope, Raman, FTIR, photos) et chimiques (luminescence, XRF, absorption). Par exemple, la collecte des données Raman et FTIR et leur « mise en forme » d'après le logiciel Origin, nous permettrons de mettre en valeur les différents ratios des pics d'intensités fondamentaux. Ainsi, d'après [11] le ratio d'intensité des pics 1646/1450 est un bon indicateur de la maturité des résines fossiles. En général, le rapport est > 1 pour les résines immatures tel le copal, et < 1 pour les résines plus polymérisées comme l'ambre. *Ceci pourra être soumis à discussion.* Cependant, aucun spectre Raman ni FTIR n'a vraiment été étudié pour le matériau « ambre bleue » de Sumatra, mais nous serons susceptibles de diagnostiquer s'il s'agit d'un copal ou d'une ambre et nous espérons savoir s'ils ont été ou non modifiés grâce à l'allure de nos relevés

II. Les échantillons et les techniques de caractérisations conventionnelles

A. Présentation de nos échantillons

Tableau 5 : description sommaire et codification des échantillons d'ambre

Type	Code	Mines cf. annexe 1	Dimensions et densité (D)	Couleur	Poids en g	Prix payé en euros
Pendentif Sumatra	Ambr0	Inconnu	3,3 x 2,5 x 2,5 cm <i>D = 1.16</i>	Opaque marron foncé avec une partie bleu foncé	26	17
Bague Dominicaine	Ambr1	La cumbre	2,7 x 1,4 x 0,6 D non mesurable (sertissage)	Opaque miel foncé avec une partie bleue	2,8	65
Gros brut de Sumatra	Ambr2	Inconnu	11,3 x 5,4 x 3,6 cm D = 1.06	Aspect « vernis brillant très bleu » sur une face	120	65
Petit brut de Sumatra	Ambr3	Bukit Fursan	45 x 30 x 25 mm D = 1.02	Bleu foncé, opaque	20	28
Brut poli Dominicain	Ambr4	Los Higos	37x29x7mm <i>D = 1,17</i>	Echantillon poli, jaune miel et opaque marron foncé sur un bord	21	57
Collier Sumatra	Ambr5	Inconnu	53 cm <i>D=1.02</i>	Miel foncé, aspect poisseux	43	102
Bracelet Dominicain	Ambr6	La buccara	8,5 cm <i>D < 1</i>	Jaune doré très clair	20	28

La densité normale d'une ambre étant normalement située entre 1.05 et 1.096, certains résultats (bracelet, collier, brut poli Dominicain, pendentif de Sumatra), peuvent nous interpeller soit parce qu'ils sont trop légers, soit parce que trop lourds. Cependant certaines ambres peuvent être plus lourdes car chargées par exemple en sulfure de fer. Nous pourrions vérifier cela par le XRF lors de nos investigations. A priori,

- Pour le brut poli Dominicain et le pendentif de Sumatra, on peut suspecter des traitements par mélanges de résines artificielles ou autres produits conformément au tableau 2. On peut cependant éliminer la bakélite dont l'indice de réfraction est trop élevé (1.64).
- Pour le bracelet Dominicain et le collier de Sumatra, il est possible que les matières mélangées soit le polypropylène ($d = 0,920$) ou un polyéthylène basse densité ($d = 0,930$) ou haute densité ($d = 0,980$). *Mais, ce peut être aussi des ambres de type écume.*

Les indices de réfraction ne présentent pas de points particuliers à soulever puisqu'ils sont tous situés entre 1.50 et 1.52 (conformes à l'ambre).

B. Test aiguille chaude et acétone

Tableau 6 : tableau récapitulatif test point de chauffe et acétone

Echantillon	Photos du point de chauffe	Odeur et type de flamme
Gros brut Sumatra		<p>Odeur forte de résine. S'effrite au point de chauffe, flamme régulière sous forte chaleur ; découverte d'un gastéropode dextre de 12 mm En chauffant l'échantillon brut intensément, le bloc a éclaté sous l'influence des gaz au point de tensions internes libérant deux coquilles. Seule une seule a été récupérable sur l'échantillon.</p> <p>Ceci peut être un début de preuve concernant la quantité de gaz présente dans cet échantillon et responsable de son unique couleur bleue.</p> <p>Pas de modification sous acétone.</p>

<p><i>Petit brut de Sumatra</i></p>			<p>Résine, s'effrite au point de chauffe, flamme régulière. Pas de modification sous acétone.</p>
<p><i>Pendentif de Sumatra</i></p>			<p>Résine un peu âcre. Point d'effritement au contact de l'aiguille. Pas de modification sous acétone.</p>

<p>Collier de Sumatra</p>			<p>Résine âcre, la matière colle à l'aiguille. Deviens poisseux au contact de l'acétone. Ce serait donc du copal (voir spectre FTIR figure 79)</p>
<p>Brut, poli de Saint Domingue</p>			<p>Odeur âcre. Ne sent que très légèrement la résine. Ne s'effrite que très peu. Trace foncée laissée par l'aiguille sur la partie sombre. Pas de modification sous acétone.</p>

Bague de Saint Domingue			Odeur de résine. Au contact de l'aiguille effritement. On note sur cette photo les nuances de bleus par adjonction de colorant dans la résine. Pas de modification sous acétone.
Bracelet Saint Domingue			Forte odeur de résine et effritement au point de chauffe. On peut noter une petite fluorescence bleue sur un échantillon très clair. Pas de modification sous acétone.

Ces tests destructifs ont été réalisés en dernier lors de nos protocoles d'expérimentation. Les résultats sont conformes à ceux que l'on pourrait espérer d'ambre sauf la perle du collier qui « colle » à l'aiguille (copal), et le brut poli de Saint Domingue qui a une réponse peu franche (odeur et point de fusion rond et foncé). Les bruts de Sumatra et le bracelet avaient une odeur particulièrement forte de résine. **La photo de la bague laisse clairement apparaître les taches de colorant et non une fluorescence de surface. Enfin nous avons pu découvrir une inclusion particulière de gastéropode dans le gros brut de Sumatra.**

C. Photos en diffusion et transmission des échantillons

1. Photos des échantillons



Figure 19 : ambre 1 diffusion (a) transmission (b)

Les photos démontrent un ternissement du bijou.



Figure 20 : ambre 1 bague Dominicaine photo diffusion (a) transmission (b)

En diffusion le contour de la bague présente une couleur bleue.



Figure 21 : ambre 2 gros brut Sumatra diffusion sur fond noir(a) transmission (b) et (c)

Sur fond noir, l'échantillon présente un aspect presque « verni » bleu foncé. En transmission l'échantillon est épais et présente la couleur complémentaire rouge.

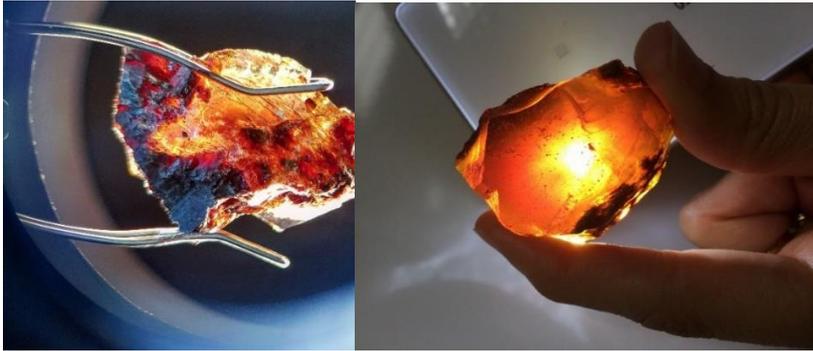


Figure 22 : ambre 3, petit brut Sumatra ; diffusion sur un fragment (a), transmission sur le brut(b)

Le fragment de l'échantillon par diffusion présente un effet « Usambara », plus une coloration bleue de surface à gauche



Figure 23 : ambre 4, brut poli de Saint Domingue ; diffusion (a) ; sur fond noir (b) transmission (c)

Cet échantillon présente une nette couleur bleu foncé sur fond noir. En lumière rasante, on obtient des nuances de vert et orange avec une zonation plus foncée.

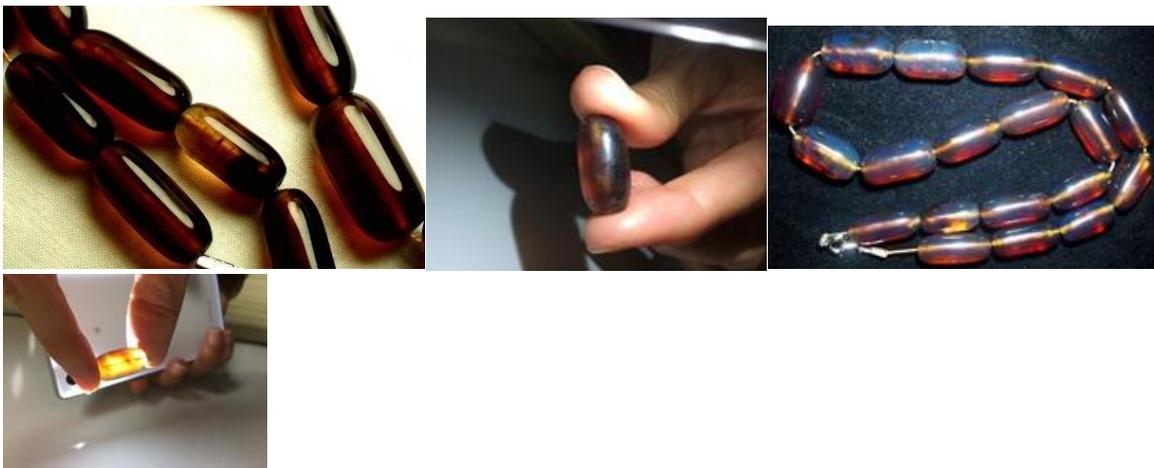


Figure 24 : ambre 5 collier Sumatra neuf (a), diffusion 1 mois après (b) ; diffusion sur fond noir 1 mois après (c) ; transmission (d)

Les perles du collier entre les deux périodes (1 mois) montrent une détérioration de l'aspect général, avec un aspect terni, usé en moins d'un mois. Sur fond noir, on note des variations de bleu, rouge et jaune.

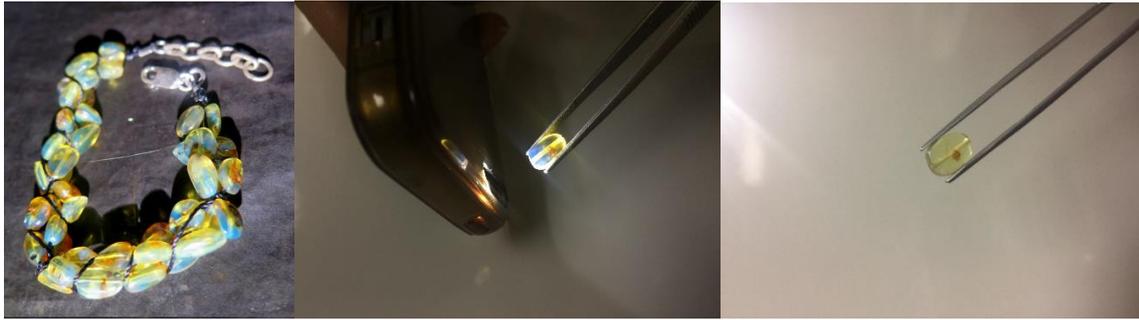


Figure 25 : ambre 6 bracelet Dominicain diffusion sur fond noir (a) et (b) ; transmission (c)

Sur fond noir on note une couleur bleue très claire assez particulière.

2. Synthèse

De cette analyse, et concernant les déterminations on peut retenir que tous les échantillons présentent cette couleur « bleue » plutôt foncé, sur fond noir, sauf le bracelet. On peut aussi noter la rapide détérioration de l'aspect des 2 échantillons de Sumatra (collier et pendentif). Les résultats de [8] concernant l'effet Usambara ont été mis en exergue en observant les échantillons de Sumatra.

D. Photos sous polariscope des échantillons

1. Photos des échantillons



Figure 26 : ambre 0 ; pendentif Sumatra sous polariscope en position initiale (a) puis 1/4 de tour (b)

L'échantillon présente une position toujours éteinte sauf sur le pourtour qui est la moins épaisse (anomalie d'extinction). L'observation est difficile étant donné la dimension de la pièce. On peut noter cependant une tache « bleue » anormalement ronde en haut à droite de l'échantillon.



Figure 27 : ambre 1 ; Bague Dominicaine sous polariscope (a) ; 1/4 de tour (b)

L'échantillon n'est jamais en position éteinte(anomalie d'extinction).

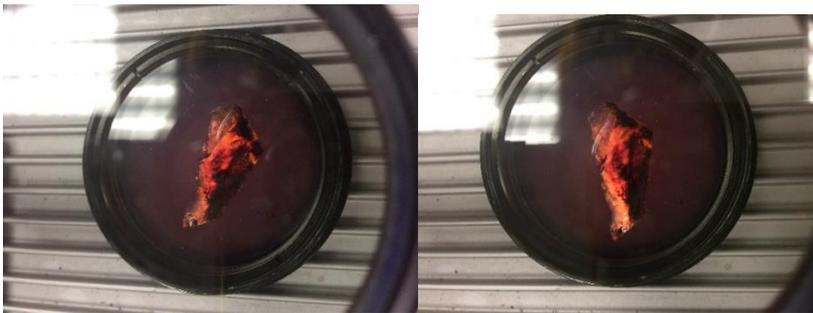


Figure 28 : ambre 2 ; fragment du « gros brut » de Sumatra sous polariscope (a) ; 1/4 de tour (b)

Le « feu » sur la partie sud de l'échantillon s'est accentué (anomalie d'extinction). On peut noter une petite fluorescence bleue.



Figure 29 : ambre 3 ; fragment du « petit brut » de Sumatra sous polariscope (a) ; 1/4 de tour (b)

L'échantillon n'est jamais totalement « éteint » (anomalie d'extinction).



Figure 30 : ambre 4 ; brut poli Saint Domingue sous polariscope (a) ; 1/4 tour

Quelle que soit l'orientation, il n'y a pas de changements notables sur l'échantillon (anomalie d'extinction).



Figure 31 : ambre 5 ; collier Sumatra sous polariscope (a) ; 1/4 de tour (b)

L'échantillon présente presque une position « allumé, éteint ». A gauche la perle est quasiment éteinte laissant juste « passer des paillettes » de soleil. A droite la perle est presque allumée dans un phénomène de « pseudo biréfringence ». On voit notamment des traces de « roulage ».



Figure 32 : ambre 6 ; bracelet Sumatra sous polariscope (a) ; 1/4 de tour (b)

Anomalie d'extinction : on observe une structure plus uniformément répartie pour les zones d'ombres et de lumière . Il apparaît sous la forme d'un effet croisé sombre, ondulé, pseudo-biréfringent (fausse figure optique) lors de la rotation de l'échantillon. Ceci peut laisser soupçonner un traitement par chauffe qui a soulagé « les contraintes internes » de l'ambre.

2. Synthèse

Cette analyse a pu mettre en évidence des anomalies concernant les échantillons : collier et pendentif de Sumatra, ainsi que le bracelet dominicain (chauffe).

E. Photos sous UV des échantillons

1. Protocole et photos des échantillons

La lampe UV permet deux éclairages à différentes longueurs d'onde ultraviolettes. Une à 365 nm appelée « Ultraviolets Longs » et l'autre à 254 nm appelée « Ultraviolets Courts ». L'observation se fait dans l'obscurité la plus complète possible afin d'éviter les rayonnements parasites. La lampe est placée à une distance d'environ 20 cm des gemmes observées.

La réaction de ces dernières exposées aux UV est plus ou moins caractéristique selon le type de pierre, et se traduit par une luminescence (la plupart du temps de la fluorescence, et dans quelques cas de la phosphorescence) plus ou moins intense, ou bien l'absence totale de luminescence. Dans le cas présent nous avons utilisé des UV longs, les échantillons ne réagissant pas aux UV courts.

Nous observerons non seulement la couleur (qui peut varier selon l'ancienneté de la taille) mais aussi les variations de couleurs aux séparations des zones de coulures successives. Une couleur homogène n'est pas naturelle car la fluorescence ,doit en sorte, exprimer aussi la dynamique interne de la gemme native. Ici tous les échantillons fluorescent mais cela ne veut pas dire que ce sont des ambres natives. *On peut à priori simplement écarter des « simulants » ne comprenant pas d'ambre ou de copal ou tout simplement non additionnés d'un composé fluorescent.*



Figure 33 ; ambre o pendentif Sumatra excitation 365 nm (a et b) ; ambre 1 bague Dominicaine (c)

Le pendentif présente des variations de bleus avec des zones de fluage. Ces zones semblent anormalement de la même forme que celle du pendentif. Il est aussi possible de repérer de nouveau la zone ronde plus bleue sur la figure (a) comme sur la figure (26). La bague présente elle aussi des formes anormalement symétriques par « bandes »obliques.



Figure 34 : ambre 2 gros brut Sumatra sous excitation UV 365 nm, différentes positions (a), (b), (c)

Fluorescence typique d'une ambre de Sumatra avec des zones de coulures naturelles.

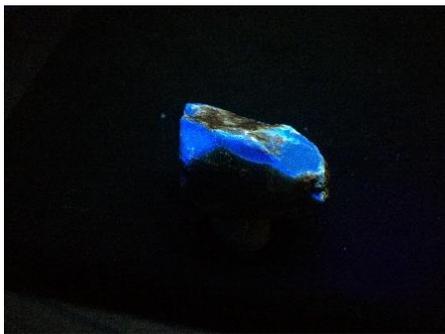


Figure 35 : ambre 3 ; excitation UV 365 nm petit brut de Sumatra (a)

Fluorescence typique d'une ambre de Sumatra avec des zones de fluage naturelles et des variations de couleurs de fluorescence.



Figure 36 : ambre 4 ; excitation 365 nm brut poli Saint Domingue(a) et (b)

Fluorescence anormale par son homogénéité. Ce n'est pas naturel. On peut au moins soupçonner un traitement par chauffage, voire un mélange fondu ou pressé.



Figure 37 : UV excitation 365 nm ; ambre 5 collier Sumatra (a) ; ambre 6 bracelet Saint Domingue (b)

La perle du collier de Sumatra présente des zonations de couleurs autour d'imprégnations exogènes qui semblent naturelles.

Pas de zone de fluage pour la perle du bracelet en ambre. ***La fluorescence est de couleur plus claire que les autres échantillons et semble terne par rapport aux autres résultats.***

2. Synthèse

En ce qui concerne les échantillons de Sumatra bruts, l'analyse sous UV semble confirmer que cela soit des ambres natives. ***Les autres résultats sont plus difficiles à interpréter mais laisse des doutes sur les échantillons de Saint Domingue, notamment le bracelet et le brut poli.*** Il est donc plus difficile de se prononcer et nous devons poursuivre nos investigations.

F. Photos bi et trinoculaire

1. Photos des petits échantillons

La trinoculaire HRD ZEISS AXIOTECH est équipée d'une sortie pour prises de vues réalisées avec un appareil photo numérique Nikon. Les observations peuvent se faire sous différents éclairages : avec champ sombre pour observer les caractéristiques internes, et éclairage en lumière réfléchiée pour les caractéristiques externes. Nous avons utilisé des grossissements allant de 6,5 x à 40 x, à l'aide du zoom progressif permettant de garder de vue le point observé.

Nous avons ainsi pu observer quelques échantillons de petite taille (inclusions et état de surface, effets des lumières blanches et UV). Les éléments les plus notables ont été photographiés soit via l'appareil photographique soit par téléphone.



Figure 38 : ambre 5 perle de Sumatra sur champ sombre ; grossissement 6,5

La perle du collier ne montre pas d'inclusions végétales ou animales. On peut noter un état de surface légèrement abimé présentant quelques éclats. Le matériau semble très tendre.



Figure 39 : ambre 6 bracelet Saint Domingue grossissement 20

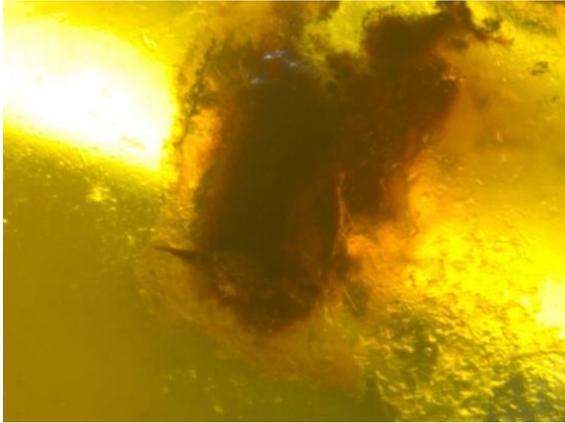


Figure 40: perle d'ambre du bracelet Dominicain grossissement 40 fois

Pas d'inclusions végétales ni animales. Cette perle de bracelet présente un aspect « fondu » et des bulles.

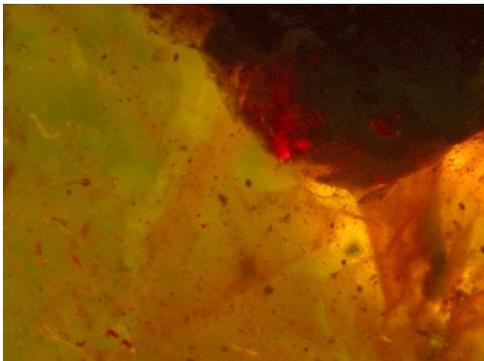


Figure 41 : ambre 4 brut poli de Saint Domingue grossissement 40 fois

Zoom sur la zone de l'échantillon qui ne présente pas de fluorescence UV. On n'observe pas d'inclusions végétales ou animales

2. Synthèse

L'examen sous grossissement n'a pas fait apparaître d'inclusions. Ces dernières sont rares pour les ambres de Sumatra mais ne le sont pas pour les ambres Dominicaines.

G. Synthèse, traitements éventuels supposés

Le tableau suivant seuls **sont notés les résultats anormaux par rapport à une ambre native.**

Tableau 7 : **récapitulatif des résultats anormaux** donnés par la gemmologie conventionnelle sur les échantillons d'ambre

Echantillon	Densité	Test point chaud et flamme	Photos diffusion et transmission	Polariscope	Photos UV	Traitement supposé
<i>Gros brut Sumatra</i>						Natif
<i>Petit brut Sumatra</i>						Natif
<i>Collier Sumatra</i>			Ternissement	Position allumée éteint avec paillettes		Copal chauffé ou fondu mais les résultats UV semblent bons. Mauvaise qualité
<i>Pendentif Sumatra</i>	Plus élevée		Ternissement	Toujours éteint avec tache bleue anormalement ronde	Forme des zonages surprenante	Chauffé et moulé et fondu avec résines ou non, matière tendre de mauvaise qualité .
<i>Brut poli Saint Domingue</i>	Plus élevée				Fluorescence anormalement uniforme	Chauffé, fondu avec résines Couleur compatible avec origine de la mine
<i>Bague Saint Domingue</i>	Non mesurée				Fluorescence anormale par « bandes »	Chauffée, pressée Couleur un peu foncée par rapport origine de la mine mais le serti gêne investigation. Adjonction d'un colorant
<i>Bracelet Saint Domingue</i>	Moins élevée		Fluorescence bleue très claire	Figure optique anormale	Fluorescence UV terne et uniforme	Ambre chauffé, pressé, fondu avec polypropylène ou polyéthylène Couleur compatible avec origine de la mine Ou ambre de type écume (d<0.95)

La gemmologie conventionnelle a pu nous offrir certaines pistes quant à la détermination et l'évaluation de nos échantillons. Cependant il est nécessaire de faire des tests complémentaires pour infirmer ou confirmer nos hypothèses et notamment étudier de plus près le collier de Sumatra, pendentif, bague et brut dominicains dont certains résultats semblent anormaux.

III. Techniques de caractérisations non conventionnelles

A. Méthodologie spectrométrie Raman

1. Le spectromètre Raman ; principes généraux

Cette méthodologie utilise le principe de la diffusion inélastique de la lumière par la matière. Ce phénomène de diffusion correspond à la création, par l'onde électromagnétique excitatrice, d'un dipôle induit qui rayonne. Il est lié à la polarisabilité de la molécule et correspond à une déformation de son nuage électronique. Pour qu'il y ait diffusion Raman, il faut que le « nuage électronique » de l'édifice moléculaire se déforme lors de la vibration. L'excitation est monochromatique, et possède donc une énergie fixe, supérieure en ordre de grandeur à celle des vibrations moléculaires. Lors de

l'interaction, la molécule est portée dans un état énergétique élevé et de courte durée de vie : il est appelé « état virtuel ». Lors de la désexcitation de la molécule, trois cas peuvent être envisagés selon [15]

1. La désexcitation se fait à la même fréquence que l'excitation : c'est la diffusion Rayleigh élastique.
2. La désexcitation se fait à une fréquence inférieure à celle de l'excitation : c'est la diffusion Raman inélastique Stokes.
3. La désexcitation se fait à une fréquence supérieure à celle de l'excitation : c'est la diffusion Raman inélastique anti-Stokes.
- 4.

Pour les deux derniers cas, la différence énergétique correspond à un écart d'énergie vibrationnelle.

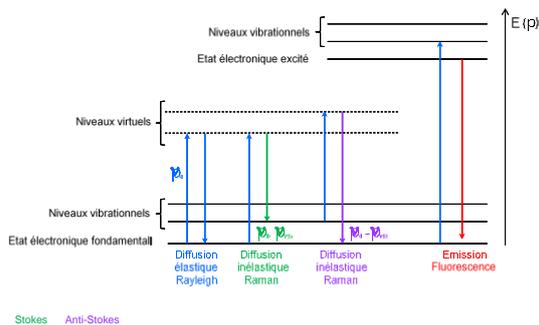


Figure 42 : : différentes transitions énergétiques pouvant avoir lieu lors d'une analyse Raman. ν_0 correspond à la fréquence d'excitation du laser, ν_{vib} correspond à la fréquence de vibration de la molécule analysée – Source Céline Daher [11]

Dans le cadre de l'analyse de l'ambre, se pose le problème de la fluorescence. Elle intervient lorsque la fréquence du rayonnement incident permet d'atteindre un niveau électronique excité de la molécule. Ainsi, la désexcitation se fait sous forme d'émission de lumière masquant très souvent le signal Raman. Il est possible de s'affranchir de ce phénomène en utilisant des longueurs d'onde d'excitation moins énergétiques que les longueurs d'ondes habituelles comme celle de 1064 nm. La diminution d'intensité des spectres enregistrés à 1064 nm par rapport aux autres longueurs d'onde doit être compensée par une puissance d'excitation laser plus élevée [15].

L'enregistrement des spectres Raman s'est fait à l'aide de deux spectromètres, en fonction des longueurs d'onde disponibles pour chacun d'eux : un spectromètre avec une excitation dans le domaine du visible (785 nm), et un autre avec une excitation dans le proche infrarouge (1064 nm).

2. Méthodologie

a) Raman 1064 nm

Nous avons utilisé un spectromètre Raman haute résolution 1064 RamSpec grâce au Pr Laurent DAVID, Laboratoire Ingénierie des Matériaux Polymères IMP, Polytech. C'est un spectromètre Raman sous excitation 1064 offrant une suppression maximale de l'arrière-plan en fluorescence. Le système est équipé de trois grilles VPG® et d'un détecteur à refroidissement pour produire des spectres Raman à haute résolution (4 cm^{-1}) et de haute qualité avec une couverture spectrale complète ($100\text{-}3200 \text{ cm}^{-1}$). C'est un système transportable.



Figure 43 : spectromètre Raman excitation laser 1064 nm RamSpec™- HR



Figure 44 : positionnement des échantillons, 100 % puissance laser, faisceau de 450 mW temps d'acquisition 4 fois 30 secondes

Cependant pour un échantillon trop fluorescent (brut poli de Saint Domingue), nous avons dû baisser la puissance du laser à 100 mW et changer notre focalisation sur une zone plus claire.

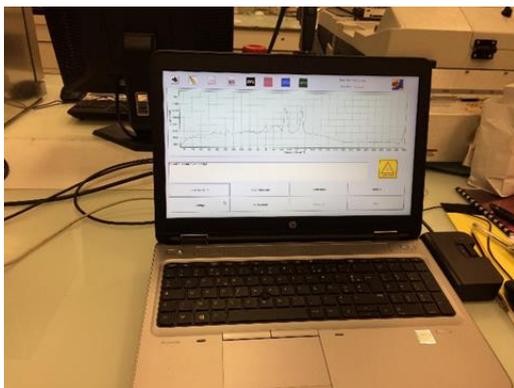


Figure 45 : collecte des données puis élimination du background

b) Raman 780 nm

Une des collectes de données sur l'échantillon « collier de Sumatra » ayant raté, nous l'avons de nouveau passé cette fois sur un Raman 780 nm.



Figure 46 : Raman DXR 780 nm Thermoscientific microscope, Olympus TH4 200.



Figure 47 : dépose de l'échantillon sous le faisceau pour analyse

B. Méthodologie FTIR

1. Le FTIR ; principes généraux

Le terme FTIR signifie « Infrarouge à transformée de Fourier ». Lorsque les rayons IR traversent l'échantillon, certains sont absorbés par l'échantillon, tandis que d'autres le traversent (sont transmis). Le signal qui en résulte au niveau du détecteur est un spectre qui représente une "empreinte moléculaire" de l'échantillon. L'utilité de la spectroscopie infrarouge naît du fait que différentes structures chimiques (molécules) produisent différentes empreintes spectrales.

Alors, qu'est-ce que la FTIR ?

- La transformation de Fourier convertit la sortie du détecteur en un spectre interprétable.
- La FTIR génère des spectres avec des motifs qui fournissent des informations structurales

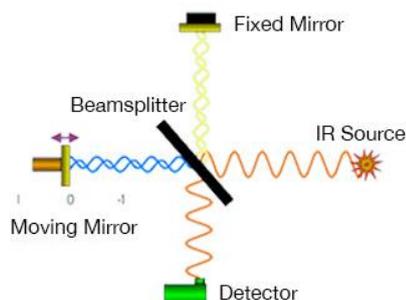


Figure 48 : fonctionnement d'un FTIR (source Thermofisher)

La FTIR utilise l'interférométrie pour enregistrer des informations sur un matériau placé dans le faisceau infrarouge. La transformation de Fourier fournit des spectres que les analystes peuvent utiliser pour identifier ou quantifier le matériau sur un spectre très large.

Un spectre FTIR naît d'interférogrammes faisant l'objet d'un "décodage" en spectres reconnaissables. Les « motifs » des spectres aident à identifier l'échantillon, étant donné que les molécules présentent des empreintes IR spécifiques. On peut choisir d'exprimer les données soit en transmission, soit en absorption. Nous avons choisi l'absorption et exprimé les valeurs des ordonnées en densité optique (DO).

2. Méthodologie

Les échantillons d'ambre ont été préparés en broyant une petite quantité d'ambre (tête d'épingle) puis en saupoudrant uniformément quelques mg de KBR.



Figure 49 : préparation des échantillons d'ambre pour le FTIR

La préparation a été pressée jusqu'à obtenir une pastille fine et homogène qui a été numérotée selon le tableau (4).



Figure 50 : La préparation est ensuite pressée afin d'obtenir une pastille pour chaque échantillon



Figure 51: nos échantillons codifiés selon tableau 4

Une pastille était différente par sa couleur gris métallisé par rapport aux autres échantillons, il s'agissait de celui qui concernait la bague en ambre Dominicaine (Ambr1).



Figure 52 : FTIR Bruker modèle Verlex 80

Les spectres IR ont été enregistrés dans la gamme 500 à 4000 cm^{-1} sous une température de 24 degrés Celsius. L'appareil était un Bruker modèle Verlex 80 (LyonTech-La Doua INSA Pr. Jean Marie Bluet), à haute résolution spectrale. Le temps de balayage était de 30 scans avec une résolution de 4 cm^{-1} .

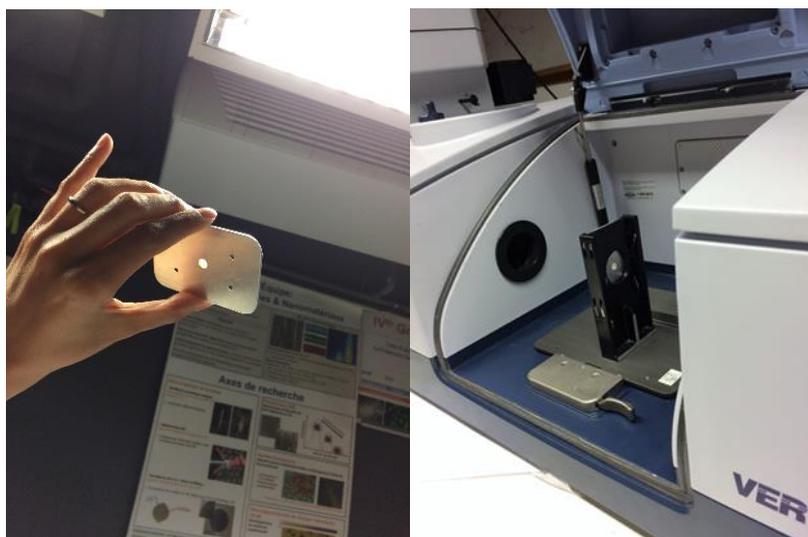


Figure 53 : fixation par pâte sur la plaque puis vérification du centrage

Le Vertex 80 est un banc optique sous vide qui permet d'éliminer les absorptions d'humidité atmosphérique. Nous avons donc réalisé une purge entre chaque mesure, ce qui a permis une grande sensibilité et fiabilité de mesures sur ces échantillons organiques. Entre chaque analyse, il a fallu attendre que la vapeur d'eau s'échappe, puis les spectres en absorbance ont été normalisés en éliminant le « bruit » de l'éventuelle vapeur d'eau restante. Pour finaliser l'analyse nous avons ensuite réalisé une normalisation polynomiale jusqu'à obtenir des spectres propres.

C. Photoluminescence ; principes généraux et protocole

Dans ce protocole expérimental, les échantillons sont soumis à une lumière UV de haute énergie de 365 nm. Le matériau prend alors une couleur bleue qui s'explique de la façon suivante. Les électrons peuvent passer d'un niveau d'énergie « S_0 » à un niveau d'énergie plus élevée « S_1 » en absorbant un photon d'énergie égale à $(S_1 - S_0)$, comme schématisé sur la figure ci-après.

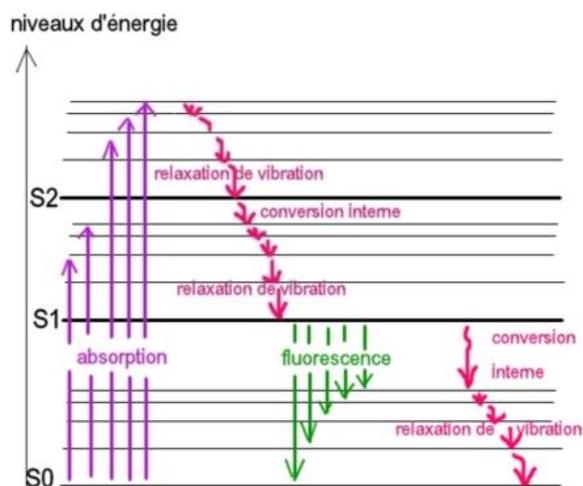


Figure 54 : Quand il y a fluorescence, c'est quand le retour au niveau électronique fondamental est réalisé avec émission d'un photon (S1-S0). La durée de vie de l'état excité est classiquement de l'ordre de 10^{-8} s chez un fluorochrome standard

Les photons ne respectant pas cette condition d'absorption sont transmis, on dit alors que le composé est « transparent » aux longueurs d'ondes correspondantes. Puisque des longueurs d'ondes ont été soustraites au spectre de la lumière blanche incidente, le matériau apparaît de la couleur complémentaire à celle absorbée.

Pour enregistrer ce signal en fonction de la longueur d'onde on dispose ici d'un spectromètre portable Ocean Optics USB 2000 de gamme spectrale 350 à 950 nm. Il est muni d'une sphère intégrante conçue en un matériau non absorbant. Cette dernière va permettre aux rayons lumineux de se réfléchir selon tous les angles possibles à l'intérieur. Lorsqu'elle rencontre la gemme les rayons se trouvent privés des longueurs d'ondes absorbées. L'émission d'énergie plus basse générée par la désexcitation des atomes, se traduit par de la luminescence. Une petite ouverture dans cette demi-sphère permet aux rayons de sortir après un ou plusieurs passages dans l'ambre et d'atteindre le détecteur. Ce dernier mesure une densité optique en unité arbitraire (UA), dont les valeurs extrêmes théoriques sont 0 et 1 pour respectivement une transmission et une absorption totale de la longueur d'onde correspondante ou en flux relatif en nm. Ici, le spectre d'émission obtenu est traité via le logiciel Spectrasuite sur ordinateur. Le signal est par la suite lissé puis normalisé via Origin : on obtient alors des spectres de bandes que l'on peut comparer à la lumière visible.



Figure 55 : Professeur Panczer préparant le protocole, fibre optique à la main (a) ; Lampe UV et spectromètre portable Oceans Optics 2000 et ordinateur portable muni du logiciel Spectra Suite (b)



Figure 56 : Photo du pendentif Sumatra sous UV lors de l'enregistrement de la mesure.

D. Fluorescence X

1. Principes généraux

La spectrométrie de fluorescence X (SFX ou FX, ou en anglais XRF pour X-ray fluorescence) est une méthode d'analyse chimique élémentaire utilisant une propriété physique de la matière, la fluorescence de rayons X. Lorsque l'on bombarde de la matière avec des rayons X, la matière réémet de l'énergie sous la forme, entre autres, de rayons X ; c'est la fluorescence X, ou émission secondaire de rayons X.

Le spectre des rayons X émis par la matière est caractéristique de la composition de l'échantillon, en analysant ce spectre, on peut en déduire la composition élémentaire, c'est-à-dire les concentrations massiques en éléments.

L'analyse du spectre peut se faire de deux manières :

- Par analyse dispersive en longueur d'onde (WD-XRF, wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry) ;
- Par analyse dispersive en énergie (ED-XRF, energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry).

Nous avons utilisé un EDXRF qui peut analyser les éléments chimiques allant jusqu'à l'aluminium. Ceci nous pose un problème car l'ambre est un composant organique principalement « CHO. » Cependant nous allons pouvoir peut-être mettre en valeur le soufre ainsi que les terres rares.

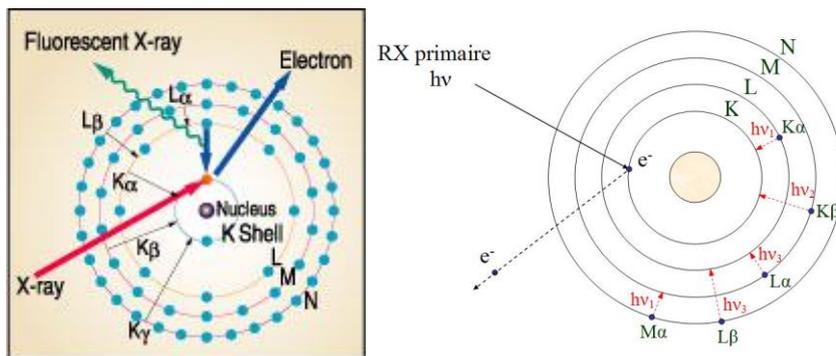


Figure 57 : Schémas de principe de l'excitation d'un rayonnement de fluorescence (a), (b)

Ici nous avons nos résultats **en ppm**. Le « batch » correspond aux éléments non analysés. Il est aussi nécessaire d'éliminer dans nos résultats ceux qui ont une déviation standard trop importante car non significatifs.

2. Méthodologie

L'appareil utilisé était un XRF transportable que nous avons en essai. Nous avons pu ainsi réaliser in situ nos mesures.



Figure 58 XRF transportable Thermoscientifique Niton XL 3t Gold +

Nous pouvons suivre sur l'écran de l'appareil et en rétroprojection l'avancement des mesures chimiques de l'échantillon inséré dans le capot. Le temps d'acquisition était de 3 mn et les résultats bruts étaient exprimés en échelle logarithmique pour plus de lisibilité.



Figure 59 : positionnement de l'échantillon avant fermeture du capot

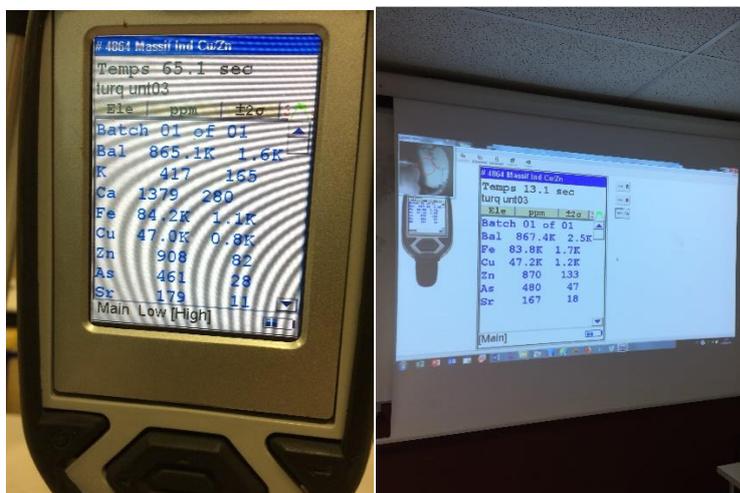


Figure 60 : lecture sur écran et sur vidéoprojecteur

IV. Résultats bruts

Les spectres Raman et FTIR vont nous renseigner sur la structure de l'ambre (chaines et groupements organiques). Le FTIR (spectres bruts pages 94 à 100) est plus informatif que le Raman (spectres bruts pages 101 à 106) dans le cas des composés organiques car sans interférence de la fluorescence, de plus les spectres seront plus facilement comparables.

A. Raman

1. Les ambres Dominicaines

a) Graphiques

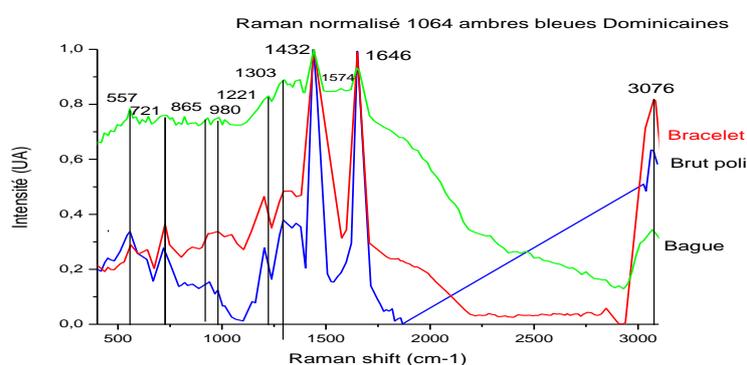


Figure 61 : spectre Raman 1064 nm 100% puissance 4x 30 s ; ambres bleues Dominicaines

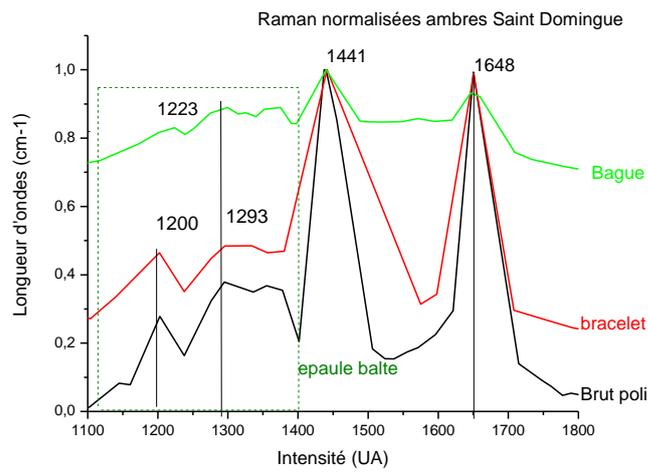


Figure 62 : ambres saint Domingue Raman 1064 focus sur plage de 1100 à 1800 nm

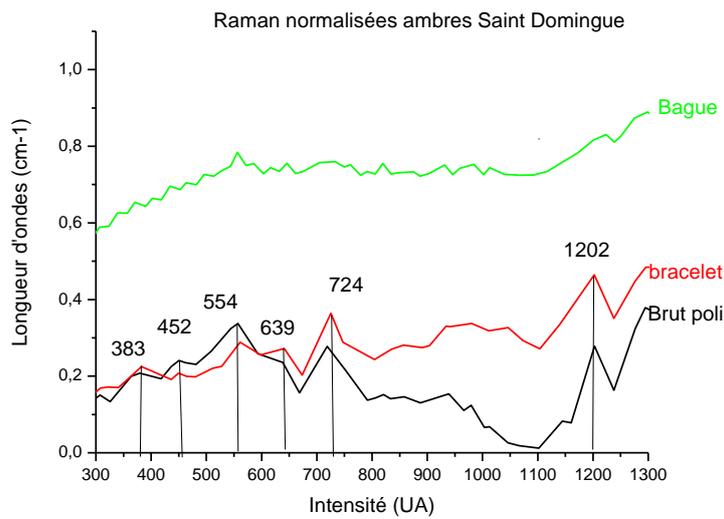


Figure 63 : spectres Raman normalisé ambres Saint Domingue, 1064 nm puissance 100 % 4 x 30s focus sur la plage 300 - 1300 nm

b) Synthèse

Tableau 8 : Récapitulatif des pics déterminants de 300 à 3080 nm et identification d'après [16]

Bande	383	452	554	639	724	819	938	979	1012	1047	1144
Correspondance approximative	CCC	CCO	CCO	CS	CC	CH ₂	CH ₂ / CH ₃ / CC	CH ₂ / CH ₃	CC aroma tique	CC/CO H	CC ring breath ing
Identification d'après [16]	Ambre baltique 397 nm	Ambres baltiques et Dominicaines	Différentes ambres et copal	Copal colombien et ambre Dominicain	Ambre Dominicain et mexicain	Ambre Dominicain et mexicain	Ambre Dominicain et mexicain	Ambre Dominicain	Ambre Dominicain	Copal colombien Bracel et	Ambre Dominicain

Bande	1200	1223	1295	1441	1574	1648	3076
Correspondance approximative	CCH/CO	CH ₂ / CH ₃	CH ₂ /CH ₃ torsion	CH ₂ /CH ₃ scissors	CC aromatique	CC transjugated	CH/CCH ₂ groupe
Identification d'après [16]	Présence dans tous les ambres et copal	Ambre libanais	Copal mexicain et ambre dominicain	Nombreux ambres et copal	1610 =ambre baltique	Ambre Dominicaine	Ambre Dominicaine

En accord avec [9], **le spectre de la bague se rapproche de celui d'une gemme ayant subi des traitements de chauffage sous haute pression car les pics sont atténués, comme lissés.** Dans la zone **de 350 à 1200 nm, les spectres obtenus correspondent à ceux de la figure 7 (ambre), avec les pics caractéristiques à 370, 443, 550, 720, 939, 1202 nm approximativement.**

D'après le tableau 6, et les travaux de [16], les caractéristiques peuvent bien être rapprochées de celles des ambres dominicaines. D'autre part, en se référant aux spectres des annexes [2] la contrefaçon résine de synthèse pure, paraffine, peuvent être écartées, mais il nous faut faire des analyses complémentaires.

2. Sumatra

a) Graphiques

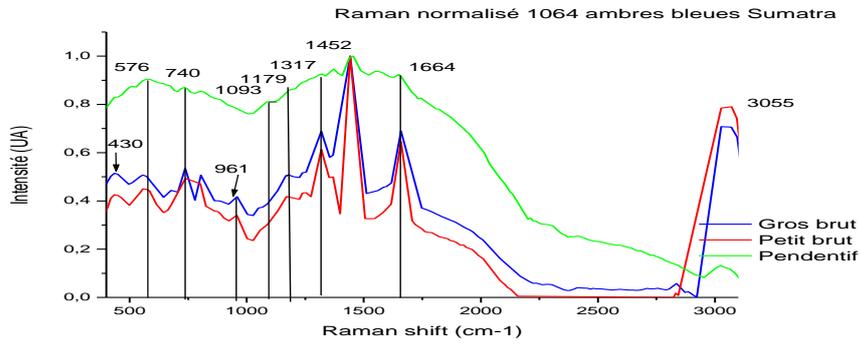


Figure 64 : spectre Raman 1064 nm 4 x 30 s 100% puissance laser ; ambres bleues Sumatra

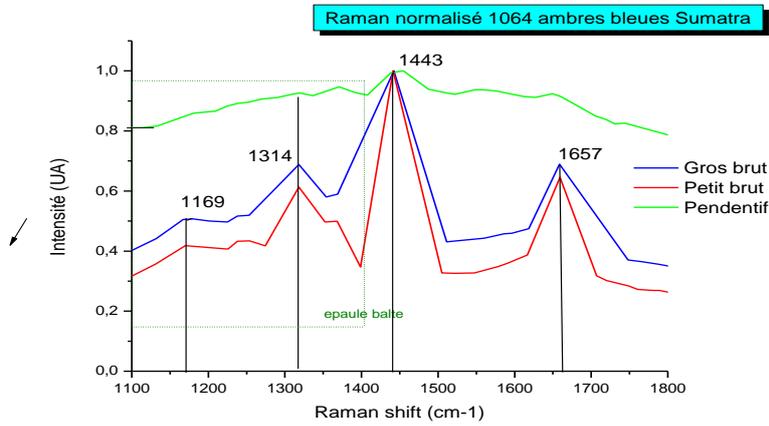


Figure 65 : spectre Raman normalisé, 1064 nm 4 x 30 s 100% puissance laser, ambres Sumatra focus 1100 à 1800 n

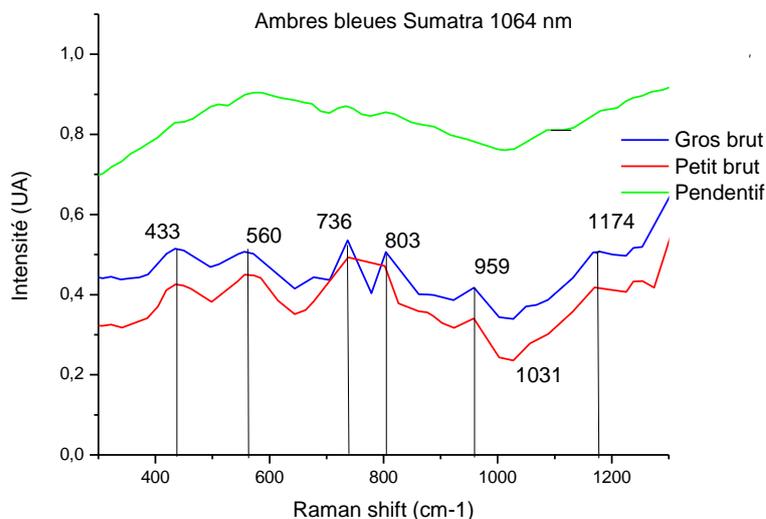


Figure 66 : spectre Raman normalisé ambres bleues Sumatra, , 1064 nm puissance laser 100% n 4 x 30 s

b) Synthèse

Tableau 9 : récapitulatif des bandes majeures des spectres des ambres bleues de Sumatra et correspondance d'après [16]

Bande	430	576	736	803	959	1031	1174	1314	1443	1657	3054
Correspondance approximative	CCO	CCO	CC	CH ₂	CH ₂ / CH 3	CO	CC ring	CH ₂ / CH 3	CH ₂ /C H ₃	CO	CH aroma tique
Correspondance d'après [16]	Non répertorié	Ambre baltique, copals africains et colombiens	Copal Bornéo	Ambre Baltique	Copal Bornéo	Ambre Birmanie	Ambre Birmanie	Ambre Birmanie	Bornéo copal	Bornéo Copal	Copal et ambre Birmanie

Nombre de points déterminants sont semblables à ceux de l'ambre de Birmanie et au Copal de Bornéo. Cependant [16] n'a pas référencé l'ambre bleue de Sumatra. Il n'y a donc pas de points de comparaison. L'allure du spectre du pendentif démontre selon [9] un traitement de chauffage sous haute pression.

3. Comparaison des bruts

a) Graphique

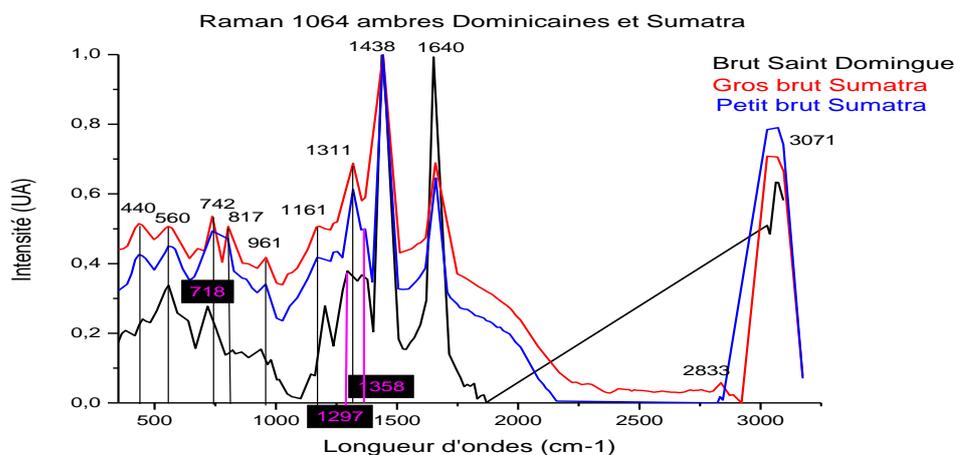


Figure 67 : spectre Raman 1064 nm 4x 30 s ; ambres Dominicaines versus Sumatra

b) Synthèse

Les allures des spectres des ambres bruts qu'ils soient de Sumatra ou de Saint Domingue sont presque identiques et semblent pour l'instant correspondre à des ambres. La différence principale correspond aux relevés suivants :

- 718 (CC) pour Saint Domingue contre 742 (CC) pour Sumatra
- 1297 (CH₂/CH₃) pour Saint Domingue contre 1311 (CH₂/CH₃) pour Sumatra
- Un pic supplémentaire à 1358 (CH₂/CH₃) pour Saint Domingue

Cependant, en se référant aux travaux de [10], nous pouvons calculer un ratio supplémentaire.

Tableau 10 : ratios des intensités des pics Raman 1646/1450 et détermination des échantillons selon [10]

Echantillon	Intensité 1646 Raman	intensité 1450 Raman	Ratio 1646/1450	copal ou ambre selon [10]
Petit brut Sumatra	6669	9212	0,724	ambre
Gros brut Sumatra	13802	18989	0,727	ambre
Pendentif Sumatra	16146	17285	0,934	Ambre ?
Collier Sumatra	49300	38990	1,264	copal
Brut poli Saint Domingue	9064	9806	0,924	ambre
Bague Dominicaine	59002	58032	1,017	Copal
Bracelet Dominicain	5532	13720	0,403	ambre

Selon ce tableau récapitulatif, tous les échantillons sont **faits à partir d'ambre sauf le collier et la bague qui sont du copal**.

Le résultat du pendentif est très proche de 1. Ce résultat est à approfondir, d'autant que ce dernier et la bague ont subi de nombreux traitements de chauffage.

Le relevé Raman du collier a été réalisé sur le Raman sous excitation laser 780 nm, car nous n'avons pu l'obtenir sur le Raman 1024 nm. Sous cette excitation, nous avons pu collecter des données mais les relevés étaient non présentables sous Origin. Il est donc impossible d'évaluer ce spectre pour déterminer s'il y a eu chauffage ou non. On ne peut se prononcer pour l'instant sur le collier mais il semble qu'il soit à base de copal.

B. FTIR

1. Les ambres Dominicaines

a) Graphique

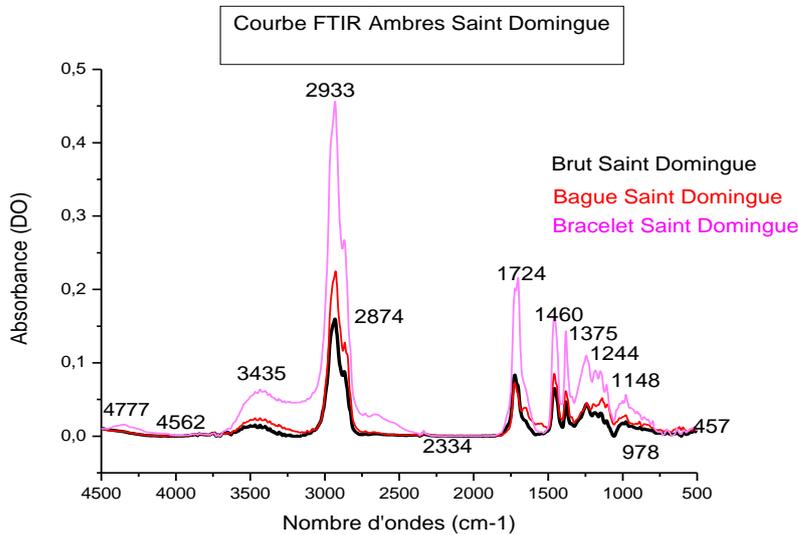


Figure 68 : spectre FTIR Bruker modèle Verlex 80, 30 scans résolution 4 cm⁻¹ ; ambres Dominicaines

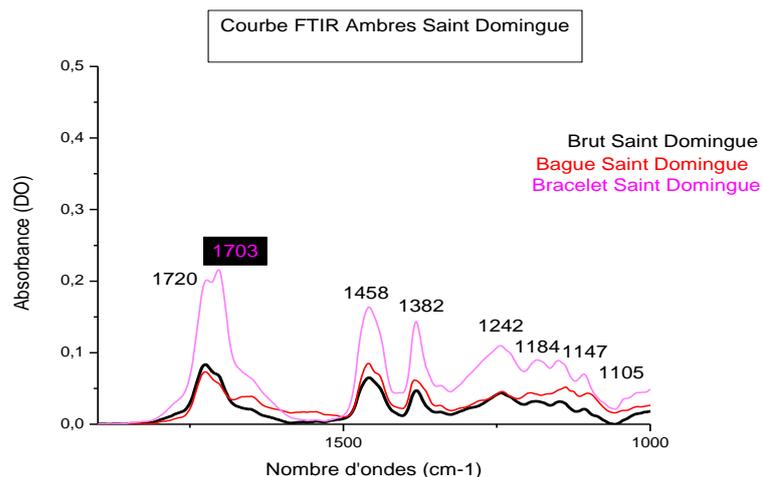


Figure 69 : spectre FTIR Bruker modèle Verlex 80, 30 scans résolution 4 cm-1, ambres St Domingue, focus région 1750- 1000 nm

b) Synthèse

Principales bandes	4777	4562	3435	2933	2874	2334	1724	1460	1375	1244	1148	978	457
Correspondance approximative [11]	OH	OH	OH	CH ₂	CH ₃	O-C-O	C=O stretching	CH ₂ , CH ₃ stretching	CH ₂ , CH ₃ stretching	C=O stretching	C=O stretching		
Correspondance d'après[12]	Eau	Eau	Eau	Méthane, pérylène		Dioxyde de carbone	Méthane et pérylène	Méthane et pérylène	Méthane et pérylène	Méthane et pérylène	Petits pics pérylène	?	?
Correspondance [11]				Ambre / ambre pressée	Ambre /ambre pressée	Ambre Vozno vo commune/Ambre espagnole El Soplao	Ambre Dominicaine/ambre pressée	Ambre Dominicaine		Ambre Dominicaine			

Les allures globales de ces spectres pourraient d'après ces relevés **être conformes à ceux des ambres (naturelle ou pressée)**. Entre 1724 et 1244 nm, les résultats sont conformes à ceux de [11] qui font **référence à l'ambre Dominicaine**. **Il nous faut cependant observer les écarts relatifs des pics pour confirmer ou infirmer la conformité des échantillons. On peut cependant écarter les résines de synthèse pures car on n'a pas de pics réellement étroits**

à 1728 nm ni « l'anneau Epoxy » à 747 et 701 nm. Cependant on ne peut se prononcer d'ores et déjà sur des imitations.

Si on analyse de façon approfondie les spectres des 3 échantillons Dominicains et en se référant à [11], et au spectre FTIR du polyéthylène (forts pics 2900, 1700, 900 nm) on arrive aux observations suivantes :

Tableau 11 : détermination des échantillons Dominicains selon l'allure des spectres FTIR entre 1724 et 1200 nm

Echantillon	Pic 1724	Pic 1701-1696	Pic 1460	Pic 1375	Pic 1244	Détermination selon ses aspects
Ambre Brut Dominicain	Etroit et intense	Inexistant	Etroit et inférieur 1724	Etroit	Large	Ambre reconstituée recouverte d'un film
Bracelet Dominicain	Elevé	Bond par rapport 1724 et plus élevé	Etroit et inférieur 1724	Etroit	Large	Ambre pressée avec polyéthylène ou polypropylène
Bague Dominicaine	Moyen	Petit bond et inférieur à 1724	Etroit et supérieur à 1724	Etroit	Large	Copal chauffé pressé recouvert d'un film

2. Les ambres de Sumatra

a) Graphique

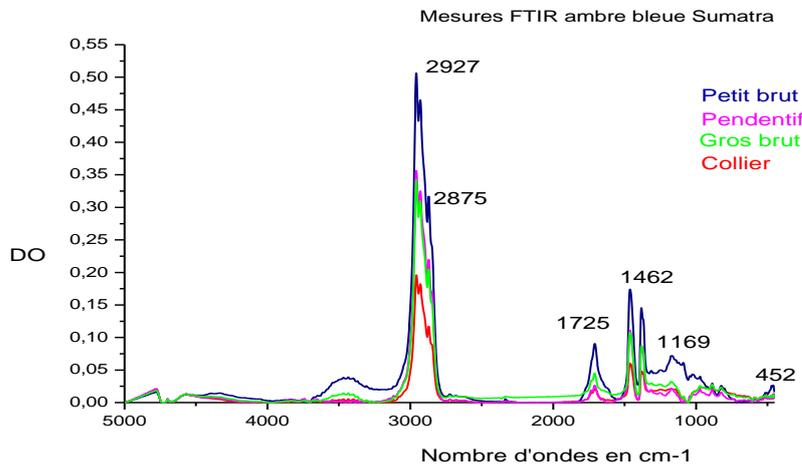


Figure 70 : spectre FTIR Bruker modèle Verlex 80, 30 scans résolution 4 cm⁻¹ ; ambres Sumatra

Bande	452	1169	1244	1462	1725	2848	2869	2875	2932	2960	4750
Correspondance d'après [11]	?	Stretching CO	Stretching CO	Stretching CH ₂ /CH ₃	Stretching CO	Vibration symétrique CH ₂	CH ₂ bending symétrique	CH ₂ symétrique	CH ₂ bending symétrique	CH ₃	H ₂ O
Correspondance d'après [12]	?	Pérylène	Pérylène et méthane	Pérylène	Eau	CH ₂ /Dioxyde de carbone	CH ₃ /dioxyde carbone	CH ₃ /méthane	CH ₂ /dioxyde de carbone	Pérylène/dioxyde de carbone	Eau

D'après [11] les pics aux alentours de la région 3000 nm ont l'allure d'ambre ou de copal et éliminent pour les 4 échantillons des résines de synthèse pures. De plus 3 échantillons sauf le collier présentent vers 3400-3500 nm un pic OH assez élevé, tout comme les ambres russes de Voznovo [12].

Ces mêmes échantillons présentent des pics à 2956 (CH₃), 2929 (CH₂), 2861 (CH₃). **Le collier n'en présente que 2 (2922 -CH₂ et 2870- CH₃).**

L'analyse fine des pics selon les annexes [12] et d'après [11], peut se résumer selon le tableau suivant :

Tableau 12 : détermination des échantillons Sumatra selon l'allure des spectres FTIR entre 1724 nm et 1100 nm

Echantillon	Pic 1724	Pic 1701-1696	Pic 1460	Pic 1375	Pic 1169	Détermination selon ses aspects
Gros brut Sumatra	Oui	Rebond et supérieur 1724	Etroit et plus élevé 1696	Etroit et élevé	Large	Ambre
Petit brut Sumatra	Aucun	Existant	Etroit et plus élevé que 1709	Etroit et élevé	Large	Ambre
Collier Sumatra	Etroit et élevé	Non	Etroit et moins élevé que 1725	Étroit	1243	Copal pressé HPT, noyé, fondu, avec recouvrement film de synthèse
Pendentif Sumatra	Oui pic 1705	Rebond et supérieur 1705	Etroit et plus élevé que 1705	Etroit	Large	Ambre ou copal chauffé

3. Comparaison des ambres bruts

a) Graphique

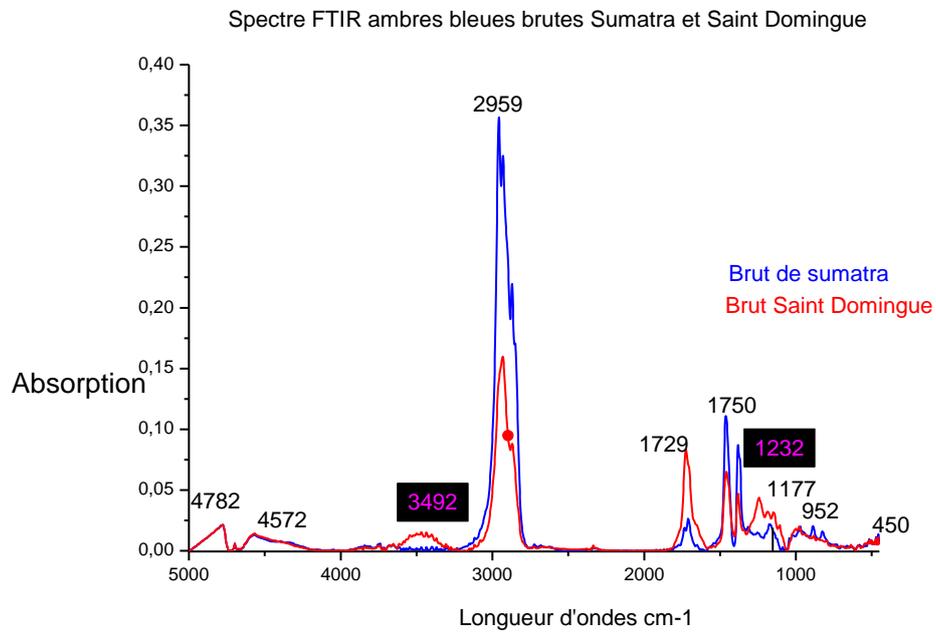


Figure 71 : spectre FTIR Bruker modèle Verlex 80, 30 scans résolution 4 cm-1 ; ambres brutes Dominicaines versus Sumatra

b) Synthèse

Les allures des spectres des bruts de Saint Domingue et de Sumatra sont assez semblables on note cependant pour l'ambre Dominicaine :

- Un pic à 3492 nm correspondant à OH plus élevé
- Un pic à 1292 nm correspondant à du pérylène et du méthane

Tableau 13 : Ratio des intensités FTIR 1646/1450 pour détermination des échantillons ; (a)ambre ou copal (b) degré de maturation des résines

Echantillon	Intensité 1646 FTIR	Intensité 1450 FTIR	Ratio 1646/1450	copal ou ambre selon Peyronel
Petit brut Sumatra	0,018	0,093	0,19	ambre
Gros brut Sumatra	0,037	0,072	0,51	ambre
Pendentif Sumatra	0,003	0,095	0,03	ambre
Collier Sumatra	0,028	0,015	1,86	contient du copal
Brut poli Saint Domingue	0,019	0,060	0,31	ambre
Bague Dominicaine	0,005	0,052	0,10	ambre
Bracelet Dominicain	0,060	0,153	0,39	ambre

Echantillon	Intensité FTIR max 1600-1800	Intensité FTIR max 1300-1500	Ratio 1600	Degré de maturité des résines selon Peyronel
Petit brut Sumatra	0,091	0,146	0,62	ancienne
Gros brut Sumatra	0,006	0,111	0,05	ancienne
Pendentif Sumatra	0,202	0,164	1,23	moderne
Collier Sumatra	0,202	0,164	1,23	moderne
Brut poli Saint Domingue	0,083	0,070	1,19	moderne
Bague Dominicaine	0,073	0,085	0,86	ancienne
Bracelet Dominicain	0,015	0,060	0,25	ancienne

Les échantillons sont identifiés comme de l'ambre sauf le collier de Sumatra. Les résines sont plutôt anciennes sauf l'échantillon brut de Saint Domingue et le collier.

Tableau 14 : détermination du traitement chauffage sous haute pression sur les échantillons d'après [11]

Echantillon	Intensité 2933 FTIR	Intensité 1725 FTIR	Ratio 2933/1725	ambre pressée ou ambre selon [11]
Petit brut Sumatra	0,462	0,069	6,65	ambre
Gros brut Sumatra	0,322	0,017	19,30	ambre
Pendentif Sumatra	0,307	0,034	9,03	ambre
Collier Sumatra	0,159	0,083	1,91	Copal pressé, chauffé
Brut poli Saint Domingue	0,159	0,083	1,91	ambre pressé
Bague Dominicaine	0,220	0,075	2,93	Copal pressé, chauffé
Bracelet Dominicain	0,455	0,201	2,26	ambre pressé

En se référant aux annexes [2], les contrefaçons à base d'acétate de cellulose, polypropylènes purs peuvent être écartés. S'il y a contrefaçon, ce sont des mélanges améliorés, fondus, ou simplement chauffés.

Selon [11], les spectres infrarouges entre l'ambre et la résine synthétique sont fondamentalement différents entre 2800-3000 cm⁻¹ et 500-1500 cm⁻¹. Lorsque l'ambre est pressée, l'intensité d'absorption relative, à 2933 cm⁻¹(vibrations télescopiques asymétriques CH₂) diminue et celle de la double liaison v

(C = O) située à 1725cm^{-1} augmente, Il propose de calculer les intensités relatives $I(2933\text{cm}^{-1})/I(1725\text{cm}^{-1})$, et propose le ratio suivant :

- L'ambre pressé environ 1, (lire de 1 à 3)
- L'ambre environ 3,0 (lire supérieur à 3).

Selon ce tableau les bruts de Sumatra et le pendentif sont naturels. Le résultat au regard de l'allure du spectre Raman du pendentif est paradoxal puisque la figure [65] nous montre que cet échantillon a été chauffé et que c'est certainement du copal. De plus les résultats concernant le gros brut de Sumatra sont de 19.

L'hypothèse de [11] concernant ce ratio peut donc être réfutée, car des chauffages successifs et l'adjonction de plus ou moins de résine, d'huile et de paraffine affectent les spectres.

C. Photoluminescence

1. Les ambres Dominicaines

a) Graphique

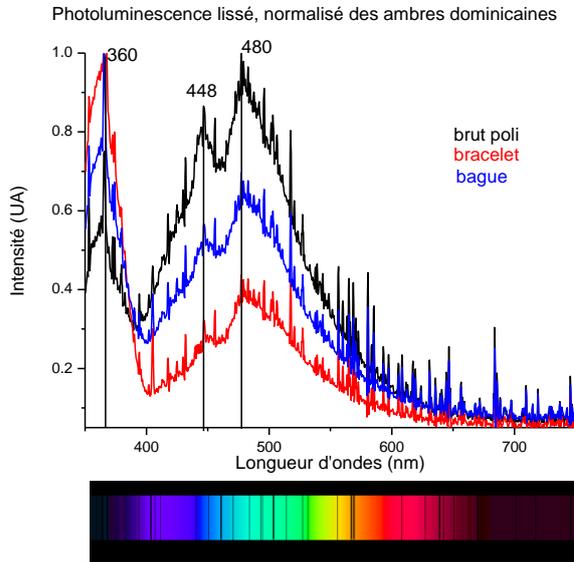


Figure 72 : spectre photoluminescence ; excitation UV 365 nm ; ambres dominicaines, spectre normalisé et lissé

2. Les ambres de Sumatra

a) Graphique

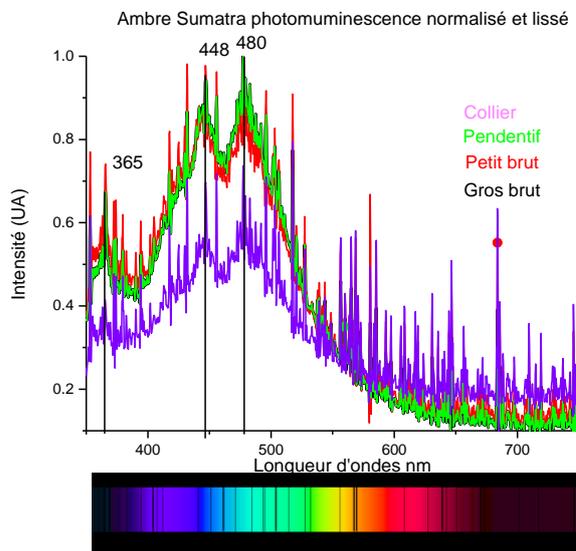


Figure 73 : spectre photoluminescence ; excitation UV 365 nm ; ambres Sumatra, spectres normalisés et lissés

3. Comparaison des ambres bruts

a) Graphique

Photoluminescence ambres

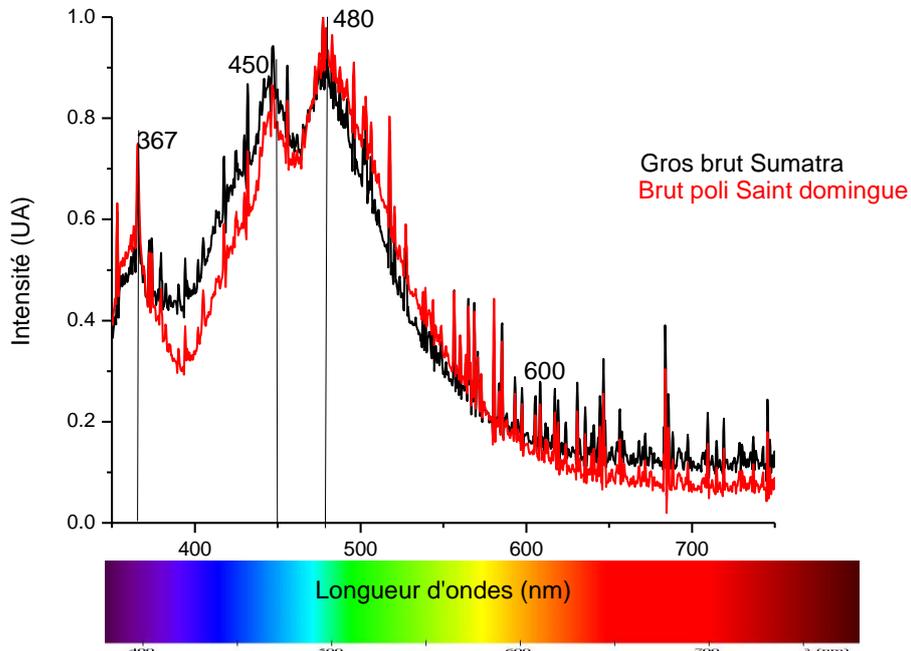
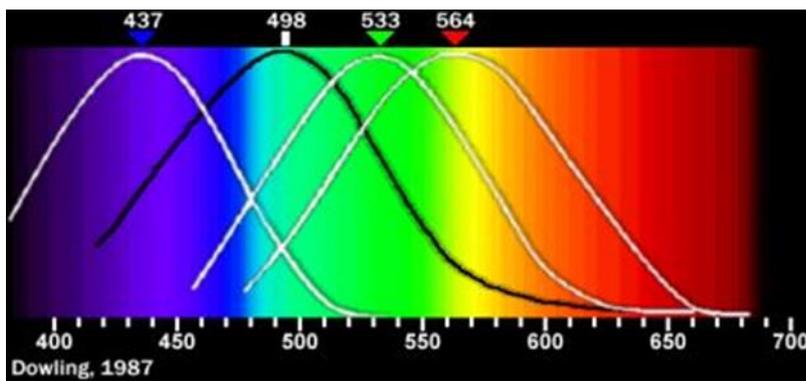


Figure 74 : spectre photoluminescence ; excitation UV 365 nm ; ambres brutes Dominicaines versus Sumatra, spectres normalisés et lissés



b) Synthèse

Tableau 15 : récapitulatif des valeurs références et mesure des échantillons

Matériau	Pic excitation (nm)	Pic 2 (nm)	Pic 3 (nm)	Source
Référence ambre Sumatra	450 ↓	450 ↓	473 ↓	fig. 15
Référence Dominicaine	430		530 ↑	[6]
Référence Chiapas	488		529 ↑	fig.16
Référence Baltique	488		538 ↑	fig.16
Fausse ambre	488	Absence	absence	fig.16
Pérylène	450 ↓	448 ↓	473 ↓	fig. 14
Pendentif Sumatra	365 ↓	448 →	480 →	fig. 66
Gros brut Sumatra	365 ↓	448 →	480 →	fig. 66
Petit brut Sumatra	365 ↓	448 →	480 →	fig. 66
Collier Sumatra	365 ↓	448 →	480 →	fig. 66
Brut poli Saint Domingue	365 ↓	450 →	480 →	fig. 65
Bague Saint Domingue	365 ↓	450 →	480 →	fig. 65
Bracelet saint Domingue	365 ↓	450 →	480 →	fig.65

Les deux spectres que cela soit pour les ambres de Sumatra ou Dominicaines, y compris pour les bijoux sont quasiment identiques sous excitation laser. Il y a 2 pics à 448 nm (bleu indigo) et 480 nm (bleu clair). **L'écart entre les ambres dominicaines et de Sumatra n'est que de 2 nm. Si l'on se réfère aux figures 14 et 15, on obtient la même forme de courbes, semblables à celles de référence des ambres de Sumatra et du pérylène. Ils contiennent bien de l'ambre ou du copal. De plus, les spectres obtenus confirment les travaux antérieurs de [6] et [7], expliquant la couleur bleue émise par ces ambres, semblable à celles du pérylène.**

D. Résultats XRF

1. Tableau récapitulatif

Tableau 16 : analyse XRF des éléments rares des ambres bleues, temps d'acquisition 3 mn, valeurs en ppm

	Brut poli St Domingue	Bague St domingue	Bracelet St Domingue	Petit Brut Sumatra	Gros Brut Sumatra	Collier Sumatra	Pendentif Sumatra	Graphique des éléments
Soufre	2297	1440	419	4837	3004	2514	1308	
Calcium	137	619	0	0	0	0	0	
Tungstène	108	140	235	0	94	45	0	
Cadmium	26	29	22	22	25	25	17	
Strontium	20	11	0	0	0	0	0	
Palladium	13	16	14	9	13	10	9	
Niobium	8	10	11	8	10	9	7	
Yttrium	4	8	8	3	7	6	4	
Chlore	0	0	0	0	0	157	0	

2. Synthèse

La XRF ne renseigne que sur les éléments plus lourds que Mg. Ces éléments, a priori, n'apparaissent pas être liés à la couleur et fluorescence bleue.

La teneur en soufre des ambres mexicaines est de 0.37 % soit 3700 ppm. On peut remarquer que toutes les ambres analysées contiennent du soufre. La teneur la plus élevée étant le petit brut de Sumatra (0.48%) et la plus faible le bracelet de Saint Domingue 0.04%.

Aucun élément chimique relevé n'explique la densité élevée de l'échantillon « pendentif de Sumatra ». Les teneurs en calcium sont nulles à très faibles ce qui est compatible avec l'absence de fossiles à l'observation microscopique du bracelet, du petit brut de Sumatra et du brut poli de Saint Domingue. Pourtant le test de chauffe de l'échantillon « gros brut de Sumatra » a mis en évidence au moins deux coquilles de gastéropodes. Il semblerait donc paradoxal que nos mesures soient à zéro pour cet échantillon. L'explication réside dans le fait que pour le « gros brut » de Sumatra, nous avons dû briser le gros bloc et travailler sur un fragment de la gemme sans doute éloigné du fossile.

Les éléments rares sont présents en quantité infimes. Le niobium, est un métal gris brillant, gris acier à gris blanc, avec un réseau cristallin de maille cubique centré de paramètre $a=3,2986 \text{ \AA}$ et de groupe d'espace isométrique $Im\bar{3}m$. Sa densité avoisine 8,57. Il prend une couleur légèrement bleutée ou mieux un éclat bleuté, parfois vert ou jaune, lorsqu'il est exposé à l'air à température ambiante pendant une longue période. Cependant dans le cas présent les raies fines de cet élément ne pourraient expliquer la couleur bleue de l'ambre.

La présence de chlore à raison de 157 ppm dans l'échantillon « collier de Sumatra » pourrait paraître surprenante et peut laisser supposer un traitement. ***Cependant, les travaux de [12] montrent aussi une faible présence de chlore à raison de 0.15 à 0.43% dans les ambres russes bleues dites de Voznovo***

V. Interprétation et discussion

A. Ambre, copal, simulant

1. Synthèse

Tableau 17 : récapitulatif général de l'étude sur les ambres bleues Sumatra et Saint Domingue

Echantillon	Gemmologie conventionnelle	Spectre Raman selon [9] et figures 6 et 7	Caractéristiques Spectres Raman selon [16]	Ratio des spectres Raman selon [10]	Synthèse FTIR selon tableaux 12 et 13	FTIR selon [11]	FTIR selon [12]
Gros brut Sumatra	Natif	Ambre	Proche ambre Birmanie et copal Bornéo	Ambre	Ambre résine ancienne	Ambre	Profil assez semblable ambre russe bleue Voznovo petit pic O-C-O 2350 nm
Petit brut Sumatra	Natif	Ambre	Proche ambre Birmanie et copal Bornéo	Ambre	Ambre résine ancienne	Ambre	Profil assez semblable ambre russe bleue Voznovo petit pic O-C-O 2350 nm
Collier Sumatra	Mélange fondu polyéthylène ou polypropylène chauffé très tendre avec résine de recouvrement Mais résultats UV bons	Pas de spectre	Pas de spectre	Copal	Copal pressé chauffé, résine moderne	Copal pressé HPT et recouvert d'un film (figures 13,14,15)	N'apparaît pas sur [12]
Pendentif Sumatra	Mélange apparemment fondu chauffé assez tendre avec résine de recouvrement	Chauffé	Proche ambre Birmanie et copal Bornéo	Ambre	Ambre, résine ancienne	Ambre (figures 13, 14 et 15)	Ambre bleue
Brut poli Saint Domingue	Mélange fondu avec résines lourdes Couleurs de fluorescence en accord avec mines	Ambre	Ambre Dominicaine	Ambre	Ambre pressée, résine moderne	Ambre pressée avec recouvrement de film (figure 14)	N'apparaît pas sur [12]
Bague Saint Domingue	Ambre chauffée pressée, couleur un peu trop foncée	Ambre	Ambre Dominicaine	Copal	Copal pressé, résine ancienne	Copal chauffé pressé recouvert d'un film (figures 13, 14 et 15)	N'apparaît pas sur [12]
Bracelet Saint Domingue	Ambre chauffée pressée, fondu polypropylène pu polyéthylène	Ambre	Ambre Dominicaine	Ambre	Ambre pressée résine ancienne	Ambre pressée avec polyéthylène ou propylène (figure 14) et annexe ?	N'apparaît pas sur [12]

2. Discussion

L'étude par spectroscopie Raman et FTIR nous ont permis d'affiner les résultats de la gemmologie conventionnelle. Les deux technologies nous renseignent sur la structure organique de l'ambre. Si la spectroscopie Raman nous a permis de rapidement mettre en exergue les traitements de chauffe des échantillons, les mesures FTIR nous ont été d'un grand secours pour affiner la composition des simulants. Les deux nous semblent complémentaires, mais la spectroscopie Raman est gênante de part la fluorescence de l'ambre. S'il est déterminant de connaître les différents pics et leur attribution en regard d'une géologie des ambres, il est tout aussi important d'observer l'allure générale des courbes et les écarts relatifs pour soupçonner traitements et contrefaçons.

Seuls deux échantillons sur 7 sont natifs (soit 28%), les autres ont subi des traitements ou ne sont que des simulants des ambres, y compris un échantillon dit « brut » de Saint Domingue. L'achat du collier de Sumatra était d'ailleurs supervisé par un « expert » et ne s'est révélé qu'un copal pressé HPT ou polybern revêtu d'une résine. Il est donc important lors de l'achat de pouvoir au moins obtenir des photos UV qui renseignent déjà sur la nature de l'acquisition.

Nous avons pu, de plus dresser un spectre référence FTIR des ambres de Sumatra et les comparer à celles des ambres russes et baltes.

- Deux pics dans la région 4772 et 4566 nm (OH)
- Un pic dans la région 3450 nm (OH)
- Un petit pic dans la région 2334 nm (stretching CO)
- Trois pics dans la région 2956, 2927, 2875nm plus étroits et intenses (méthane- bending symétriques CH₂, CH₃)
- Un pic dans la région 1700 moins intense (stretching CO)
- Des pics plus prononcés et étroits dans les régions allant de 1460 à 1383 nm (CH₂-CH₃, méthane, pérylène)
- Un pic plus ou moins prononcé à 820 nm (pérylène)
- Des pics entre 860 et 600 correspondants à des liaisons C-H aromatiques di et tri substituées

Les résultats XRF ne sont guère intéressants, ils nous confirment la présence de soufre pour tous les échantillons et de chlore pour le collier (compatible avec les ambres Voznovo). Les éléments rares présents ont des raies si fines qu'ils ne peuvent expliquer la particularité de l'ambre bleu quant à sa couleur.

B. Durabilité et beauté de la couleur

L'étude FTIR de l'ambre bleu de Sumatra a trouvé des signatures distinctes d'hydrocarbures aromatiques, tels que le pérylène dans la région 1381, 900 et 820 nm., qui seraient aussi responsables de la fluorescence bleue classique de l'ambre dominicain [6]. La présence d'autres substances aromatiques fluorescentes dans l'ambre bleu, cependant, ne peut pas être à priori exclue.

Contrairement aux ambres de Voznovo [12], le groupe methyne (CH) à 2902 nm n'a pas été trouvé dans l'un des spectres ambre bleu de Sumatra. Selon ce même auteur, ce groupe CH, en particulier, forme des cyanines, dont le spectre comprend la région de longueur d'onde visible entre 430 et 530 nm rapportée pour l'ambre bleu dominicain [6].

De plus, les spectres FTIR indiquent un lien entre le contenu volatil et la couleur ambre bleue. Ces substances volatiles comprennent en particulier, un groupe hydroxyle libre, du dioxyde de carbone et du méthane. Nos résultats peuvent donc se rapprocher de ceux de [12] à cet égard. Ces pics OH sont communs dans la résine et la gomme volatile et deviennent plus faibles pendant la polymérisation (Najarro et al., 2009) et plus élevés pendant l'altération (Khanjian et al., 2013).

Le CO₂ pourrait être issu de la respiration aérobie de micro-organismes ou directement piégée dans l'air lors de feux de forêt. Les pics « méthane » sont aussi d'origine fossile. Ce dernier est libéré dans l'atmosphère quand la matière organique se décompose dans des environnements avec de faibles niveaux d'oxygène. D'après [12], une autre explication de la teneur en matières volatiles plutôt élevée dans l'ambre russe résulterait du dégazage du lignite. Or les ambres de Sumatra sont pour la plupart récoltées dans des lieux associés à des lits de houille et de lignite datant de l'Oligocène. Des études complémentaires seraient nécessaires à ce sujet concernant l'ambre de Sumatra et notamment notre échantillon « gros ambre de Sumatra » avec cette couleur particulière et son inclusion que nous pourrions dater. Des lamelles auraient pu être découpées et observées et nous aurions pu l'observer de manière plus approfondie au trinoculaire ainsi. Nous aurions pu aussi établir un thermogramme (DSC) et une chromatographie gazeuse. Les différences entre les deux échantillons bruts de Sumatra se fondent sur ce petit « rebond » à 1696 nm (C=C) et ce décalage de 1709 à 1729 nm (C=O) pour le gros brut qu'il nous faudrait expliquer. Par exemple, un réchauffement des feux de végétation suivi d'un brusque refroidissement par l'eau pourrait durcir rapidement la résine et « encapsuler » le CO₂. Ce procédé d'après [12], pourrait « favoriser une polymérisation extrême de la résine, y compris la formation de certaines quantités d'hydrocarbures aromatiques fluorescents bleus ». Après dépôt dans des sédiments fortement carbonés, l'ambre aurait pu rester dans un environnement réducteur pouvant produire du pérylène (Bertrand et al., 2013). Il nous aurait donc été utile de connaître la provenance du petit échantillon brut de Sumatra et le localiser pour expliquer la différence de qualité de « bleu ».

Si l'on se réfère aux liens entre fluorescence bleue et quelques éléments particuliers tels le pérylène, le méthane et le groupe OH, on observe pour nos trois échantillons de Sumatra (nous éliminons le collier) :

- Des pics dans la région 1725 -1600nm pour le gros brut (pérylène et eau)
- Un pic important dans la région 1380 nm (pérylène et méthane) pour les trois échantillons de Sumatra
- Des petits pics dans la région 820 nm (pérylène) pour le gros brut et le pendentif

Il y aurait donc une meilleure fluorescence bleue pour l'échantillon « gros brut de Sumatra »

L'étude des spectres de fluorescence ne montre pas de réelles différences entre les ambres de Sumatra et de Saint Domingue, juste un écart de 2 nm, soit un peu plus dans le « bleu » pour les ambres de Sumatra. Il est important de noter que tous les échantillons ont une réponse de fluorescence semblable même s'ils ont été améliorés par des résines de synthèse. L'absorption par photoluminescence ne peut donc être utilisée comme analyse discriminante pour distinguer un échantillon natif d'un ambre reconstruit et « amélioré ». On peut aussi émettre l'hypothèse de l'adjonction d'un colorant bleu type CF450 ou 350 qui répondrait favorablement à cette technique (voir figure 76, annexe 3). Parmi les échantillons achetés, les « bruts » de Sumatra sont d'un bleu très foncé et pourraient être bien valorisés en cabochons.

Si l'on se réfère à [9], et à notre figure 22, la couleur bleue de surface s'explique de la façon suivante. La couleur de fluorescence bleue est confinée à la surface car les ondes UV, sous une certaine incidence, ne stimulent que la surface de l'ambre et ses molécules de gaz et d'eau. C'est donc un phénomène optique.

Le recouvrement par un film de synthèse permet d'améliorer le « visuel », d'un échantillon de faible qualité comme le sont le collier, la bague, le pendentif. Cependant ce film se détériore rapidement comme dans le cas du collier pour laisser place à un « bijou » de qualité médiocre. L'ambre est fragile mais le copal l'est encore plus.

C. Approche d'une valeur des échantillons

Tableau 18 : récapitulatif de la valeur payée et estimative des échantillons

Echantillon	Poids en grammes	Valeur achat euros	Euros /g	Evaluation échantillon	Prix d'un même échantillon certifié ambre balte	Valeur estimée euros
Gros brut Sumatra	120	65	0.54	Ambre native très correcte	60	85
Petit brut Sumatra	20	28	1.4	Ambre native correcte un peu terne dans fluorescence	15	22
Collier	43	102	2.37	Copal mauvaise qualité	84	20
Pendentif	26	17	0.65	Ambre bleue trop sombre, manque de fluorescence, terne	104	17
Brut poli Saint Domingue	21	57	2.71	Ambre pressée film synthétique	20	20
Bague Saint Domingue	2.8	65	-	Trop foncé, manque de fluorescence,	50	35

				gâchée par le serti		
Bracelet Saint Domingue	20	28	1.4	Débris d'ambre avec polypropylène ou polyéthylène reconstitués	10	5

BIBLIOGRAPHIE PAR ORDRE D'APPEL DANS LE TEXTE

- [1] Geinaert Éric, *Ambre : miel de fortune et mémoire de vie*, 27 juin 2002, Edition du plat
- [2] Pedersen Maggie Campbell et Bear Williams, 2011, *Copal Versus Amber*, *Gems and Jewelry*, Volume 20, n°2, 10 pages
- [3] Burger P. (2008), Thèse de Doctorat - Caractérisation moléculaire des résines végétales archéologiques et actuelles : étude de résines de Dipterocarpaceae, Université Louis Pasteur Strasbourg, 242 pages
- [4] Ken B Anderson (2001), The nature and fate of natural resins in the geosphere. XI, *Journal of Geochemical transactions*, 53 pages
- [5] Lacroix A. (1910), *Minéralogie de la France et de ses colonies description physique et chimique*, volume 4 page 637 à 642
- [6] Bellani V., Giulotto E., Linati L., Sacchi D., 2005, The origin of fluorescence in blue Dominican amber, *J. Appl. Phys.* Vol 97 n°1
- [7] Nassau K., 1983, *The Physics and Chemistry of Color*, John Wiley and Sons, New York., 454 pages
- [8] Liu Y., Shigley J., Halvorsen A. (1999a) Color change of a gem tourmaline from the Umba Valley, Tanzania, *Journal of Gemmology*, Vol. 26, No. 6, pp. 386–396.
- [9] Liu Y., Guanghai Shi, and Shen Wang, 2014, Color Phenomena of Blue Amber, *Gems & Gemology*, Summer 2014, Vol. 50, No. 2, 10 pages
- [10] Alex Rzhetskii (2016), *Characterizing amber and its imitations with Raman spectroscopy*, 2016, Thermo Scientific DXR™ Raman microscope
- [11] Hui Li, Xuan Wang, Yong Zhu, 2015, Identification Characteristics for Amber and its Imitation, 2015, 5th International Conference on Information Engineering for Mechanics and Materials (ICIMM 2015)
- [12] Igor Yu. Chekryzhov, Victor P. Nechaev, Valery V. Kononov, 2014, Blue Fluorescing amber from Cenozoic lignite, eastern Sikhote-Alin, Far East Russia : Preliminary results, *International Journal of Coal Geology*, numéro 132, 9 pages
- [13] Ahmadjan A., Hodeaki K., Yukihiro Y., Hiroyuki N., Masao W. Tadashi S., Mastaka T., Shinibu O, 2009, Caractérisation de l'ambre verte par infrarouge et spectroscopie Raman, *GIA* 2009, *Gems and Gemmology*, Vol. 45, n°3, pp.158-177
- [14] G. Lopez-Morales, R. Espinosa-Luna, and C. Frausto ; Optical characterization of amber of Chiapas, May June 2014, *Reyes Revista Mexicana de Física* 60
- [15] Céline Daher, 2012, Thèse, Analyse par spectroscopies Raman et infrarouge de matériaux naturels organiques issus d'objets du patrimoine : méthodologies et applications, Université Pierre et Marie Curie, Physique Chimie

- [16] Edwards H.G.M., Pollard A. M., 2001 Juin, A Study of Amber and Copal Samples Using FT-Raman spectroscopy, dans *Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy*
- [17] Iturralde-Vinent M., MacPhee R., 1996. Age and paleogeographic origin of Dominican Amber. *SCIENCE* No. 273 p. 2750-2752
- [18] Grimaldi D. (1996), *Amber : Window to the Past*, Abrams, [ISBN 0-8109-2652-0](https://www.amazon.com/dp/0810926520)
- [19] Brouwer S.B., Brouwer P.A. (1982), Geologia de la region ambarifera oriental de la Republica Dominicana. In W. Snow et al., Eds., *Transactions of the 9th Caribbean Geology Conference*, Vol. 1, pp. 305–322
- [20] Langenheim H. (1995), *Biology of Amber-Producing Trees : Focus on Case Studies of Hymenaea and Aghatis* ; Department of Biology, Sinsheimer Laboratories, University of California, Santa Cruz, CA 95064
- [21] Poinar G. Jr. : *Life in Amber*, 1992, Stanford University Press, 350 pages, page 43
- [22] César Menor-Salvan, Maria Najarro, Idoia Rosales et al, septembre 2009, Quimiotaxonomía y Origen Botánico del Ámbar de El Soplao (Cantabria, España), *Revista de la sociedad española de mineralogía volume 11*
- [23] Leelawatanasuk T., Wathanakul P., Paramita S., Suthirat P, Sriprasert B., Bupparenoo P., December 2013 ; The characteristics of amber from Indonesia, *Gemmological Association of Australia*, Volume 25, Number 4,

Liste des figures

FIGURE 1 : ACIDE SUCCINIQUE (ACIDE BUTANEDIOÏQUE) MOLECULE. INTERMEDIAIRE DE CYCLE DE L'ACIDE CITRIQUE. LES SELS ET ESTERS CONNUS COMME SUCCINATES. LES ATOMES SONT REPRESENTES PAR DES SPHERES AVEC CODAGE COULEUR CLASSIQUES : L'HYDROGENE (BLANC), LE CARBONE (GRIS), D'OXYGENE (ROUGE)	7
FIGURE 2 : COMPOSES MAJORITAIRES DES COPALS AFRICAINS ET DE MADAGASCAR (FAMILLE DES FABACEAE) (RESINES DITERPENIQUES).....	8
FIGURE 3 : AMBRE BLEUE INDONESIE PHOTO PAR MAUDHILLA DE CHILLE (A) ; BOULE AMBRE BLEUE DOMINICAINE, PHOTO PAR PATRICK VOILLOT	11
FIGURE 4 [8] EXCITATION 365 NM, PHOTO PAR YANG L., 2014	13
FIGURE 5 EFFET USAMBARA [8] PHOTO YANG L., 2014	13
FIGURE 6 : SPECTRE RAMAN 780 NM ; AMBRE BALTIQUE (1), COPAL INDONESIE (2), COPAL AFRIQUE DE L'OUEST (3), D'APRES [10].....	14
FIGURE 7 : SPECTRE RAMAN DE L'AMBRE SOURCE RRUFF.....	15
FIGURE 8 : SPECTRE FTIR THERMO SCIENTIFIC NICOLET IS10 FTIR RESOLUTION 4CM ⁻¹ ; AMBRE DOMINICAINE (A) ET COPAL COLOMBIEN (B), D'APRES [11].....	15
FIGURE 9 : SPECTRES FTIR DES AMBRES VOZNOVO (UKRAINE) BLEU ET JAUNE VERDATRE ET DE L'AMBRE JAUNE-ORANGE, AINSI QUE CERTAINS MATERIAUX DE REFERENCE (EAU, DIOXYDE DE CARBONE, PERYLENE, RESINE DE CONIFERES ET AMBRES USUELLES). SYNTHESE DE [IGOR YU. ET AL, 2014] ETABLIE D'APRES LES TRAVAUX DE SMITH (1982), HUDGINS ET SANDFORD (1998), NAJARRO ET AL. (2009), TAPPET ET AL. (2011), ET KHANJIAN ET AL. (2013), D'APRES [12].....	16
FIGURE 10 : AMBRES ET COPALS NATURELS PUIS CHAUFFES PAR AUTOCLAVE SPECTRE PAR RAMAN ENWAVE OPTRONICS 785 NM, D'APRES [9].....	17
FIGURE 11 : AMBRE ET COPAL CHAUFFES SOUS PRESSION ; FTIR TRANSMISSION PAR SPECTROMETRE SHIMAZU IR PRESTIGE -21, DETECTEUR DLATGS, RESOLUTION 4CM ⁻¹ , D'APRES [13]	17
FIGURE 12 : AMBRE VERITABLE (1), BOUCLE D'OREILLE RESINE EPOXY (2), BISPHENOL-A (3), RELEVES RAMAN D'APRES [10] RAMAN 780 NM EXCITATION 14 MW, D'APRES [13]	18
FIGURE 13 : FTIR SPECTROMETRE IR NICOLET 10, RESOLUTION 4CM ⁻¹ , RESINE DE SYNTHESE (A) ET AMBRE RECONSTITUEE (B), D'APRES [11].....	18
FIGURE 14 : FTIR SPECTROMETRE IR NICOLET 10, RESOLUTION 4CM ⁻¹ D'APRES [11], AMBRE ET AMBRE PRESSEE (A) RESINE SYNTHETIQUE ET RECOUVREMENT PAR FILM (B)	19
FIGURE 15 : SPECTRE FTIR D'UNE RESINE JEUNE (A) ET DE L'AMBRE ET D'UN COPAL CHAUFFE HPT (B)	19
FIGURE 16 : SPECTRE DE FLUORESCENCE A UNE EXCITATION LASER DE 404 NM D'UNE AMBRE BLEUE DE SUMATRA ET D'UN PERYLENE ; MARS 2014.....	20
FIGURE 17 : SPECTRES DE FLUORESCENCE D'UNE AMBRE BLEUE DE SUMATRA SOUS DIFFERENTES EXCITATIONS- 365 ,384 ,407 NM ; AVRIL A OCTOBRE 2014.....	20
FIGURE 18 : SPECTRES DE FLUORESCENCES SOUS EXCITATION 457 NM, 488 NM, 514 NM D'AMBRE DE LA BALTIQUE (A), LAS CHIAPAS (MEXIQUE) ET CONTREFAÇON (C) D'APRES [14]	21
FIGURE 19 : AMBRE 1 DIFFUSION (A) TRANSMISSION (B)	32
FIGURE 20 : AMBRE 1 BAGUE DOMINICAINE PHOTO DIFFUSION (A) TRANSMISSION (B)	32
FIGURE 21 : AMBRE 2 GROS BRUT SUMATRA DIFFUSION SUR FOND NOIR(A) TRANSMISSION (B) ET (C).....	32
FIGURE 22 : AMBRE 3, PETIT BRUT SUMATRA ; DIFFUSION SUR UN FRAGMENT (A), TRANSMISSION SUR LE BRUT(B)	33
FIGURE 23 : AMBRE 4, BRUT POLI DE SAINT DOMINGUE ; DIFFUSION (A) ; SUR FOND NOIR (B) TRANSMISSION (C)	33

FIGURE 24 : AMBRE 5 COLLIER SUMATRA NEUF (A), DIFFUSION 1 MOIS APRES (B) ; DIFFUSION SUR FOND NOIR 1 MOIS APRES (C) ; TRANSMISSION (D).....	33
FIGURE 25 : AMBRE 6 BRACELET DOMINICAIN DIFFUSION SUR FOND NOIR (A) ET (B) ; TRANSMISSION (C)	34
FIGURE 26 : AMBRE 0 ; PENDENTIF SUMATRA SOUS POLARISCOPE EN POSITION INITIALE (A) PUIS 1/4 DE TOUR (B)	34
FIGURE 27 : AMBRE 1 ; BAGUE DOMINICAINE SOUS POLARISCOPE (A) ; 1/4 DE TOUR (B)	35
FIGURE 28 : AMBRE 2 ; FRAGMENT DU « GROS BRUT » DE SUMATRA SOUS POLARISCOPE (A) ; 1/4 DE TOUR (B)	35
FIGURE 29 : AMBRE3 ; FRAGMENT DU « PETIT BRUT » DE SUMATRA SOUS POLARISCOPE (A) ; 1/4 DE TOUR (B).....	35
FIGURE 30 : AMBRE 4 ; BRUT POLI SAINT DOMINGUE SOUS POLARISCOPE (A) ; 1/4 TOUR.....	36
FIGURE 31 : AMBRE 5 ; COLLIER SUMATRA SOUS POLARISCOPE (A) ; 1/4 DE TOUR (B).....	36
FIGURE 32 : AMBRE 6 ; BRACELET SUMATRA SOUS POLARISCOPE (A) ; 1/4 DE TOUR (B).....	36
FIGURE 33 ; AMBRE 0 PENDENTIF SUMATRA EXCITATION 365 NM (A ET B) ; AMBRE 1 BAGUE DOMINICAINE (C)	37
FIGURE 34 : AMBRE 2 GROS BRUT SUMATRA SOUS EXCITATION UV 365 NM, DIFFERENTES POSITIONS (A), (B), (C)	38
FIGURE 35 : AMBRE 3 ; EXCITATION UV 365 NM PETIT BRUT DE SUMATRA (A).....	38
FIGURE 36 : AMBRE 4 ; EXCITATION 365 NM BRUT POLI SAINT DOMINGUE(A) ET (B)	38
FIGURE 37 : UV EXCITATION 365 NM ; AMBRE 5 COLLIER SUMATRA (A) ; AMBRE 6 BRACELET SAINT DOMINGUE (B)	39
FIGURE 38 : AMBRE 5 PERLE DE SUMATRA SUR CHAMP SOMBRE ; GROSSISSEMENT 6,5	40
FIGURE 39 : AMBRE 6 BRACELET SAINT DOMINGUE GROSSISSEMENT 20	40
FIGURE 40: PERLE D'AMBRE DU BRACELET DOMINICAIN GROSSISSEMENT 40 FOIS	41
FIGURE 41 : AMBRE 4 BRUT POLI DE SAINT DOMINGUE GROSSISSEMENT 40 FOIS.....	41
FIGURE 42 : : DIFFERENTES TRANSITIONS ENERGETIQUES POUVANT AVOIR LIEU LORS D'UNE ANALYSE RAMAN. ω_0 CORRESPOND A LA FREQUENCE D'EXCITATION DU LASER, ω VIB CORRESPOND A LA FREQUENCE DE VIBRATION DE LA MOLECULE ANALYSEE – SOURCE CELINE DAHER [11]	43
FIGURE 43 : SPECTROMETRE RAMAN EXCITATION LASER 1064 NM RAMSPEC™- HR.....	44
FIGURE 44 : POSITIONNEMENT DES ECHANTILLONS, 100 % PUISSANCE LASER, FAISCEAU DE 450 MW TEMPS D'ACQUISITION 4 FOIS 30 SECONDES	44
FIGURE 45 : COLLECTE DES DONNEES PUIS ELIMINATION DU BACKGROUND	44
FIGURE 46 : RAMAN DXR 780 NM THERMOSCIENTIFIQUE MICROSCOPE, OLYMPUS TH4 200.	45
FIGURE 47 : DEPOSE DE L'ECHANTILLON SOUS LE FAISCEAU POUR ANALYSE	45
FIGURE 48 : FONCTIONNEMENT D'UN FTIR (SOURCE THERMOFISHER).....	46
FIGURE 49 : PREPARATION DES ECHANTILLONS D'AMBRE POUR LE FTIR	46
FIGURE 50 : LA PREPARATION EST ENSUITE PRESSEE AFIN D'OBTENIR UNE PASTILLE POUR CHAQUE ECHANTILLON	47
FIGURE 51: NOS ECHANTILLONS CODIFIES SELON TABLEAU 4	47
FIGURE 52 : FTIR BRUKER MODELE VERLEX 80	47
FIGURE 53 : FIXATION PAR PATE SUR LA PLAQUE PUIS VERIFICATION DU CENTRAGE.....	48
FIGURE 54 : QUAND IL Y A FLUORESCENCE, C'EST QUAND LE RETOUR AU NIVEAU ELECTRONIQUE FONDAMENTAL EST REALISE AVEC EMISSION D'UN PHOTON (S_1-S_0). LA DUREE DE VIE DE L'ETAT EXCITE EST CLASSIQUEMENT DE L'ORDRE DE 10^{-8} S CHEZ UN FLUOROCHROME STANDARD.....	49
FIGURE 55 : PROFESSEUR PANCZER PREPARANT LE PROTOCOLE, FIBRE OPTIQUE A LA MAIN (A) ; LAMPE UV ET SPECTROMETRE PORTABLE OCEANS OPTICS 2000 ET ORDINATEUR PORTABLE MUNI DU LOGICIEL SPECTRA SUITE (B)	50
FIGURE 56 : PHOTO DU PENDENTIF SUMATRA SOUS UV LORS DE L'ENREGISTREMENT DE LA MESURE.....	50
FIGURE 57 : SCHEMAS DE PRINCIPE DE L'EXCITATION D'UN RAYONNEMENT DE FLUORESCENCE (A), (B).....	51
FIGURE 58 XRF TRANSPORTABLE THERMOSCIENTIFIQUE NITON XL 3T GOLDD +	51
FIGURE 59 : POSITIONNEMENT DE L'ECHANTILLON AVANT FERMETURE DU CAPOT	52

FIGURE 60 : LECTURE SUR ECRAN ET SUR VIDEOPROJECTEUR.....	52
FIGURE 61 : SPECTRE RAMAN 1064 NM 100% PUISSANCE 4X 30 S ; AMBRES BLEUES DOMINICAINES.....	53
FIGURE 62 : AMBRES SAINT DOMINGUE RAMAN 1064 FOCUS SUR PLAGE DE 1100 A 1800 NM	54
FIGURE 63 : SPECTRES RAMAN NORMALISE AMBRES SAINT DOMINGUE, 1064 NM PUISSANCE 100 % 4 X 30S FOCUS SUR LA PLAGE 300 - 1300 NM	54
FIGURE 64 : SPECTRE RAMAN 1064 NM 4 X 30 S 100% PUISSANCE LASER ; AMBRES BLEUES SUMATRA.....	56
FIGURE 65 : SPECTRE RAMAN NORMALISE, 1064 NM 4 X 30 S 100% PUISSANCE LASER, AMBRES SUMATRA FOCUS 1100 A 1800 N	56
FIGURE 66 : SPECTRE RAMAN NORMALISE AMBRES BLEUES SUMATRA, , 1064 NM PUISSANCE LASER 100%N 4 X 30 S	57
FIGURE 67 : SPECTRE RAMAN 1064 NM 4X 30 S ; AMBRES DOMINICAINES VERSUS SUMATRA	58
FIGURE 68 : SPECTRE FTIR BRUKER MODELE VERLEX 80, 30 SCANS RESOLUTION 4 CM-1 ; AMBRES DOMINICAINES	59
FIGURE 69 : SPECTRE FTIR BRUKER MODELE VERLEX 80, 30 SCANS RESOLUTION 4 CM-1, AMBRES ST DOMINGUE, FOCUS REGION 1750- 1000 NM	60
FIGURE 70 : SPECTRE FTIR BRUKER MODELE VERLEX 80, 30 SCANS RESOLUTION 4 CM-1 ; AMBRES SUMATRA	61
FIGURE 71 : SPECTRE FTIR BRUKER MODELE VERLEX 80, 30 SCANS RESOLUTION 4 CM-1 ; AMBRES BRUTES DOMINICAINES VERSUS SUMATRA.....	63
FIGURE 72 : SPECTRE PHOTOLUMINESCENCE ; EXCITATION UV 365 NM ; AMBRES DOMINICAINES, SPECTRE NORMALISE ET LISSE	66
FIGURE 73 : SPECTRE PHOTOLUMINESCENCE ; EXCITATION UV 365 NM ; AMBRES SUMATRA, SPECTRES NORMALISES ET LISSES.....	66
FIGURE 74 : SPECTRE PHOTOLUMINESCENCE ; EXCITATION UV 365 NM ; AMBRES BRUTES DOMINICAINES VERSUS SUMATRA, SPECTRES NORMALISES ET LISSES	67
FIGURE 75 : AMBRE BLEUE EL SOPLAO IN SITU DANS SON EXCAVATION (A); ECHANTILLON POLI EN LUMIERE NATURELLE (BAS) ET SOUS UV (HAUT) (B) D'APRES INSTITUT GEOLOGIQUE ET MINIER D'ESPAGNE.....	87
FIGURE 76 : REPONSE PAR PHOTOLUMINESCENCE DE QUELQUES AMBRES ET COLORANTS D'APRES [12]	93
FIGURE 77 : SPECTRE ORIGIN FTIR BRUKER MODELE VERLEX 80, 30 SCANS RESOLUTION 4 CM-1 ; ECHANTILLON PETIT BRUT DE SUMATRA, AMBRE NATIVE, JUIN 2018.....	94
FIGURE 78 : SPECTRE ORIGIN FTIR BRUKER MODELE VERLEX 80, 30 SCANS RESOLUTION 4 CM-1 ; ECHANTILLON NATIF GROS BRUT DE SUMATRA, JUIN 2018	95
FIGURE 79 : SPECTRE ORIGIN FTIR BRUKER MODELE VERLEX 80, 30 SCANS RESOLUTION 4 CM-1 ; ECHANTILLON PENDENTIF DE SUMATRA, AMBRE CHAUFFE PRESSE, JUIN 2018.....	96
FIGURE 80 : SPECTRE ORIGIN FTIR BRUKER MODELE VERLEX 80, 30 SCANS RESOLUTION 4 CM-1 ; ECHANTILLON COLLIER DE SUMATRA, COPAL JEUNE PRESSE AVEC POLYETHYLENE REVETU D'UN FILM, JUIN 2018.....	97
FIGURE 81 : SPECTRE ORIGIN FTIR BRUKER MODELE VERLEX 80, 30 SCANS RESOLUTION 4 CM-1 ; ECHANTILLON BAGUE DE SAINT DOMINGUE, COPAL PRESSE REVETU D'UN FILM, JUIN 2018	98
FIGURE 82 : SPECTRE ORIGIN FTIR BRUKER MODELE VERLEX 80, 30 SCANS RESOLUTION 4 CM-1 ; ORIGINAL ECHANTILLON BRACELET SAINT DOMINGUE, DEBRIS D'AMBRE PRESSES AVEC POLYETHYLENE OU PROPYLENE, JUIN 2018	99
FIGURE 83 : SPECTRE ORIGIN FTIR BRUKER MODELE VERLEX 80, 30 SCANS RESOLUTION 4 CM-1 ; ECHANTILLON BRUT POLI DE SAINT DOMINGUE, AMBRE PRESSEE AVEC RECOUVREMENT FILM DE SYNTHESE, JUIN 2018	100
FIGURE 84 : SPECTRE ORIGIN RAMAN SPECTROMETRE RAMSPEC HAUTE RESOLUTION 1064 NM PUISSANCE LASER 100% 4 X 30 S, ECHANTILLON PENDENTIF SUMATRA, AMBRE CHAUFFEE, JUIN 2018	101
FIGURE 85 : SPECTRE ORIGIN RAMAN SPECTROMETRE RAMSPEC HAUTE RESOLUTION 1064 NM PUISSANCE LASER 100% 4 X 30 S, ECHANTILLON GROS BRUT DE SUMATRA, AMBRE NATIVE JUIN 2018	102

FIGURE 86 : SPECTRE ORIGIN RAMAN SPECTROMETRE RAMSPEC HAUTE RESOLUTION 1064 NM PUISSANCE LASER 100% 4 X 30 S, ECHANTILLON PETIT BRUT DE SUMATRA, AMBRE NATIVE, JUIN 2018.....	103
FIGURE 87 : SPECTRE ORIGIN RAMAN SPECTROMETRE RAMSPEC HAUTE RESOLUTION 1064 NM PUISSANCE LASER 100% 4 X 30 S, ECHANTILLON AMBRE POLI SAINT DOMINGUE, AMBRE CHAUFFEE PRESSEE AVEC RECOUVREMENT FILM DE SYNTHESE, JUIN 2018	104
FIGURE 88 : SPECTRE ORIGIN RAMAN SPECTROMETRE RAMSPEC HAUTE RESOLUTION 1064 NM PUISSANCE LASER 100% 4 X 30 S, ECHANTILLON BAGUE DE SAINT DOMINGUE, COPAL CHAUFFE AVEC RECOUVREMENT DE FILM , JUIN 2018.....	105
FIGURE 89 : SPECTRE ORIGIN RAMAN SPECTROMETRE RAMSPEC HAUTE RESOLUTION 1064 NM PUISSANCE LASER 100% 4 X 30 S, ECHANTILLON BRACELET SAINT DOMINGUE ,DEBRIS AMBRE PRESSES FONDUS AVEC POLYETHYLENE OU PROPYLENE, JUIN 2018.....	106

Liste des tableaux

TABLEAU 1 : RECAPITULATIF DES PROPRIETES MAJEURES DES AMBRES ET COPAL, SYNTHESE PEYRONEL D'APRES [1],[2],[3],[4], [5]	9
TABLEAU 2 : RECAPITULATIF DE QUELQUES CARACTERISTIQUES DES PRINCIPALES CONTREFAÇONS D'AMBRE D'APRES [1]	10
TABLEAU 3 : BANDES RAMAN DES AMBRES ET COPAL ET LEUR SIMULANT, PEYRONEL JOSEFINA 2018 D'APRES [2] [10] [15]	22
TABLEAU 4 : BANDES FTIR DES AMBRES, COPAL ET LEUR SIMULANT, PEYRONEL JOSEFINA 2018 D'APRES [2] [11] [12] [13]	23
TABLEAU 5 : DESCRIPTION SOMMAIRE ET CODIFICATION DES ECHANTILLONS D'AMBRE	26
TABLEAU 6 : TABLEAU RECAPITULATIF TEST POINT DE CHAUFFE ET ACETONE.....	28
TABLEAU 7 : RECAPITULATIF DES RESULTATS ANORMAUX DONNES PAR LA GEMMOLOGIE CONVENTIONNELLE SUR LES ECHANTILLONS D'AMBRE	42
TABLEAU 8 : RECAPITULATIF DES PICS DETERMINANTS DE 300 A 3080 NM ET IDENTIFICATION D'APRES [16]	55
TABLEAU 9 : RECAPITULATIF DES BANDES MAJEURES DES SPECTRES DES AMBRES BLEUES DE SUMATRA ET CORRESPONDANCE D'APRES [16]	57
TABLEAU 10 : RATIOS DES INTENSITES DES PICS RAMAN 1646/1450 ET DETERMINATION DES ECHANTILLONS SELON [10]	58
TABLEAU 11 : DETERMINATION DES ECHANTILLONS DOMINICAINS SELON L'ALLURE DES SPECTRES FTIR ENTRE 1724 ET 1200 NM.....	61
TABLEAU 12 : DETERMINATION DES ECHANTILLONS SUMATRA SELON L'ALLURE DES SPECTRES FTIR ENTRE 1724 NM ET 1100 NM	62
TABLEAU 13 : RATIO DES INTENSITES FTIR 1646/1450 POUR DETERMINATION DES ECHANTILLONS ; (A)AMBRE OU COPAL (B) DEGRE DE MATURATION DES RESINES	64
TABLEAU 14 : DETERMINATION DU TRAITEMENT CHAUFFAGE SOUS HAUTE PRESSION SUR LES ECHANTILLONS D'APRES [11].....	64
TABLEAU 15 : RECAPITULATIF DES VALEURS D'ABSORPTION REFERENCES ET MESURE DES ECHANTILLONS	68
TABLEAU 16 : ANALYSE XRF DES ELEMENTS RARES DES AMBRES BLEUES, TEMPS D'ACQUISITION 3 MN, VALEURS EN PPM.....	68
TABLEAU 17 : RECAPITULATIF GENERAL DE L'ETUDE SUR LES AMBRES BLEUES SUMATRA ET SAINT DOMINGUE	70
TABLEAU 18 : RECAPITULATIF DE LA VALEUR PAYEE ET ESTIMATIVE DES ECHANTILLONS.....	73

Annexe 1 : les principales mines ambre bleue

Afin de bien comprendre quelles sont les spécificités de chaque échantillon j'ai dressé en annexe 1 un répertoire des différentes mines d'ambre bleue dans le monde ainsi que leurs spécificités et qualité.

Ambre bleu Saint Domingue

On trouve les gisements principalement dans la cordillère Septentrionale ; la route entre Puerto Plata et Cabarete est précisément nommée la Côte d'ambre. Les mines les plus importantes se localisent à Palo Quemado, Palo Alto, Juan de Nina, La Toca, Los Cacaos, La Pescado Bobo, Los Aguitos, El Arroyo, Las Auyamas. Certaines s'enfoncent à plus de 200 mètres de profondeur. Second producteur mondial, le pays extrait plusieurs milliers de tonnes d'ambre par an. Plus de 150 kilos d'ambre sont collectées mensuellement, avec les méthodes traditionnelles. Ces pierres peuvent être vues et achetées dans les musées qui leur sont consacrés à Santo Domingo, Puerto Plata, Altos de Chavon (près de La Romana) et Punta Cana.

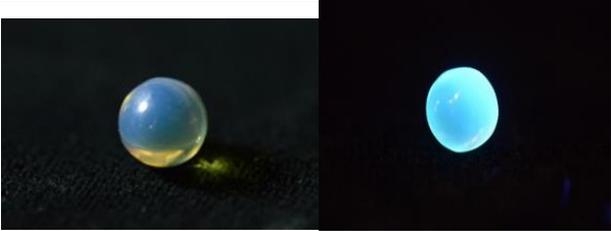
Installé dans une ancienne maison victorienne de deux étages, le musée de l'ambre de Puerto Plata est le premier du pays. Il possède la collection la plus précieuse d'ambre dans le monde, et conserve des fossiles de plus de 30 millions d'années. Ce musée est propriétaire de la fameuse pierre d'ambre utilisée dans le film « Jurassic Park ». Situé face au parc Colon, le musée de Santo Domingo présente le plus grand morceau d'ambre trouvé en République Dominicaine. Il expose aussi des fossiles d'ambre. Les principaux gisements d'ambre en République dominicaine (notamment les célèbres à donner des inclusions biologiques) ont été formées dans un seul sédimentaire bassin au cours de la fin du Miocène précoce selon [17] et [18]. Il y aurait quelques preuves d'un remaniement et re déposition. (15 à 20 millions d'années).



Nom : Palo Quemado
Lieu : La Cumbre-area. Partie Sud de la Cordillera Septentrionale. Près de la « Carretera Turística » (route touristique).
Zone : à peu près 5 kilomètres.
Couleur : pour la plupart des ambres traditionnelles, quelques-unes ont des reflets bleus à rouges.
Qualité : pour la plupart compatibles avec de la joaillerie. Difficiles à polir.
Fossiles : rares et de mauvaise qualité

Nom : <i>Los Cacaos de Tamboril</i>
Lieu : La Cumbre-area. Partie Sud de la Cordillera Septentrionale. Près de la « Carretera Turística » (route touristique). Zone Est de la Toca
Zone : Les ambres se trouvent entre 2 et 5 mètres de profondeur
Couleur : Bleues, quelques-unes d'un bleu profond allant jusqu'au pourpre. Certaines sont de couleurs rouges ou couleur « whisky. Après polissage certaines ambres bleues sont devenues vertes.
Qualité : pour la plupart compatibles avec de la joaillerie. Cette ambre contient de la glauconite datant du Miocène
Fossiles : quelquefois petits gastéropodes
Notes : le lieu est unique, la strate elle-même est bleue. Les ambres ont la forme de pommes de terre.


Nom : <i>Los Higos</i>
Lieu : La Cumbre-area. Partie Sud de la Cordillera Septentrionale. Zone Ouest de la route touristique.
Zone : Une seule mine à ciel ouvert
Couleur : Pour la plupart rouges, vertes et bleues
Qualité : très bonne qualité. Forage et polissage aisés.
Fossiles : jamais
Notes : Los Higos est considérée comme la meilleure et perdurable ambre bleue. Elles émettent un son particulier.

Nom : <i>La Bucara</i>
Lieu : La Cumbre-area. Partie Sud de la Cordillera Septentrionale. Zone Ouest de la route touristique.
Zone : 5 « trous » profonds.
Couleur : Pour la plupart rouges, vertes et bleues, et aussi ambre jaune clair.
Qualité : très bonne qualité. Forage et polissage aisés.

Fossiles : quelquefois

Nom : <i>El Arroyo</i>
Lieu : La Cumbre-area. Partie Sud de la Cordillera Septentrionale. Zone Ouest de la route touristique.
Zone : Pas de mines. Spécimens trouvés par chance presque en surface. Quelquefois de gros spécimens
Couleur : ambre jaune surtout, quelquefois rouges vertes ou bleues.
Qualité : très bonne qualité surtout pour la joaillerie.
Fossiles : non répertoriés pour l'instant.

Nom : <i>La Cumbre</i>
Lieu : La Cumbre-area. Zone Est de la route touristique.
Zone : 15 mines
Couleur : surtout bleues.
Qualité : Variable.
Fossiles : rares.
Fossiles : Rares, quelques invertébrés.
Notes : chaque mine a son propre propriétaire. Mines les plus productives en Ambre bleue.

Photographie par Ken Mayer
Dans l'est (formation de yaniga), les sédiments sont composés de sable, argile sableuse, et certaines lignites intercalées en couches jusqu'à 1,5 m d'épaisseur. Les morceaux d'ambre se trouvent dans cette lignite et argile sableuse. Ce dépôt a eu lieu dans un contexte écologique littoral avec des lagunes côtières et des collines boisées [17].

Nom : <i>Pescado Bobo</i>
Lieu : Puerto Plata, Côte Nord-Ouest
Zones : estimées à plus de 5
Couleur : Jaune, quelquefois bleue verte fluorescence.
Qualité : variable
Fossiles : quelquefois
Notes : L'ambre bleue provenant de cette zone perd de son « bleu » au polissage. La mine semble similaire à celles de Juan de Nina et El Naranjo. Quelques ambres sont trouvées près des plages dans cette zone,

transportées par les rivières.

Nom : <i>La Toca</i>
Lieu : Puerto Plata. Côte Nord-Ouest
Zones : Une mine visitable

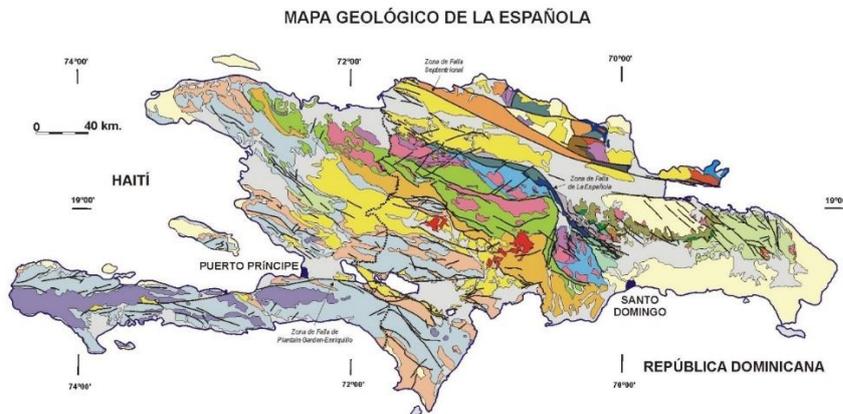
Couleur : Ambre bleue, jaune, rouge, verte (rare), noire

Qualité : variable

Fossiles : non spécifié. Les 300 mètres supérieurs de la formation contient les ambres. Elle est composée de grès avec conglomérat occasionnel accumulé dans un milieu deltaïque. Les fragments d'ambre dans ce dépôt montrent peu de signes de surface de transport. Le lignite est relevé sous forme de fines lamelles dans les grès. L'ambre s'est constituée sous forme de dépôts sédimentaires détritiques.



- 1 Palo Quemado,
- 2 Los Cacaos de Tamboril
- 3 Los Higos
- 4 La Bucara
- 5 El Arroyo
- 6 Pescado Bobo
- 7 La Cumbre
- 8 La Toca



Ambre bleu du Mexique




Nom : Chiapas

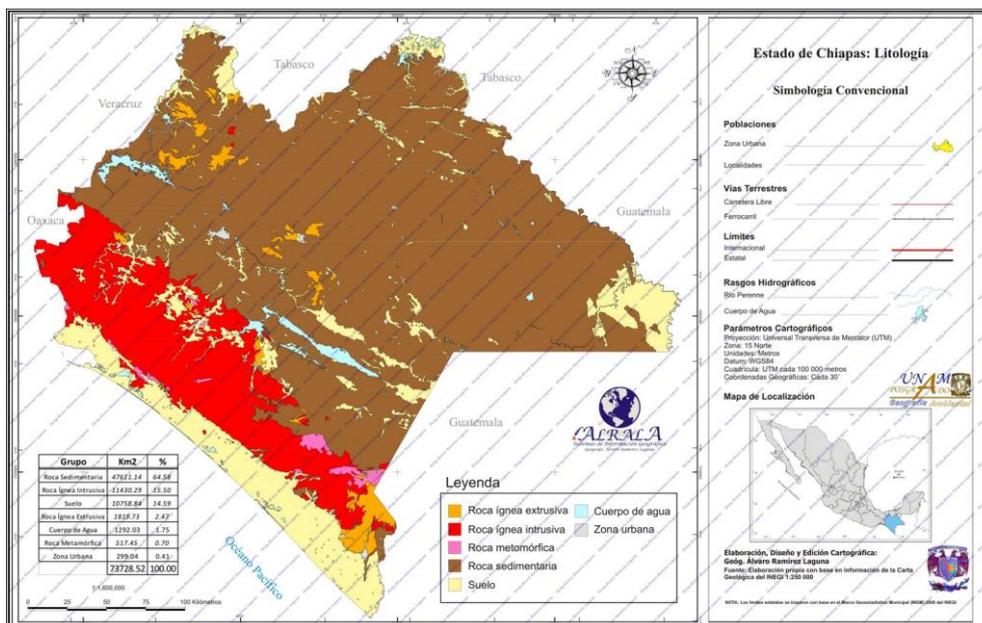
Lieu : Sud Est du Mexique

Zones : nombre de mines non spécifié

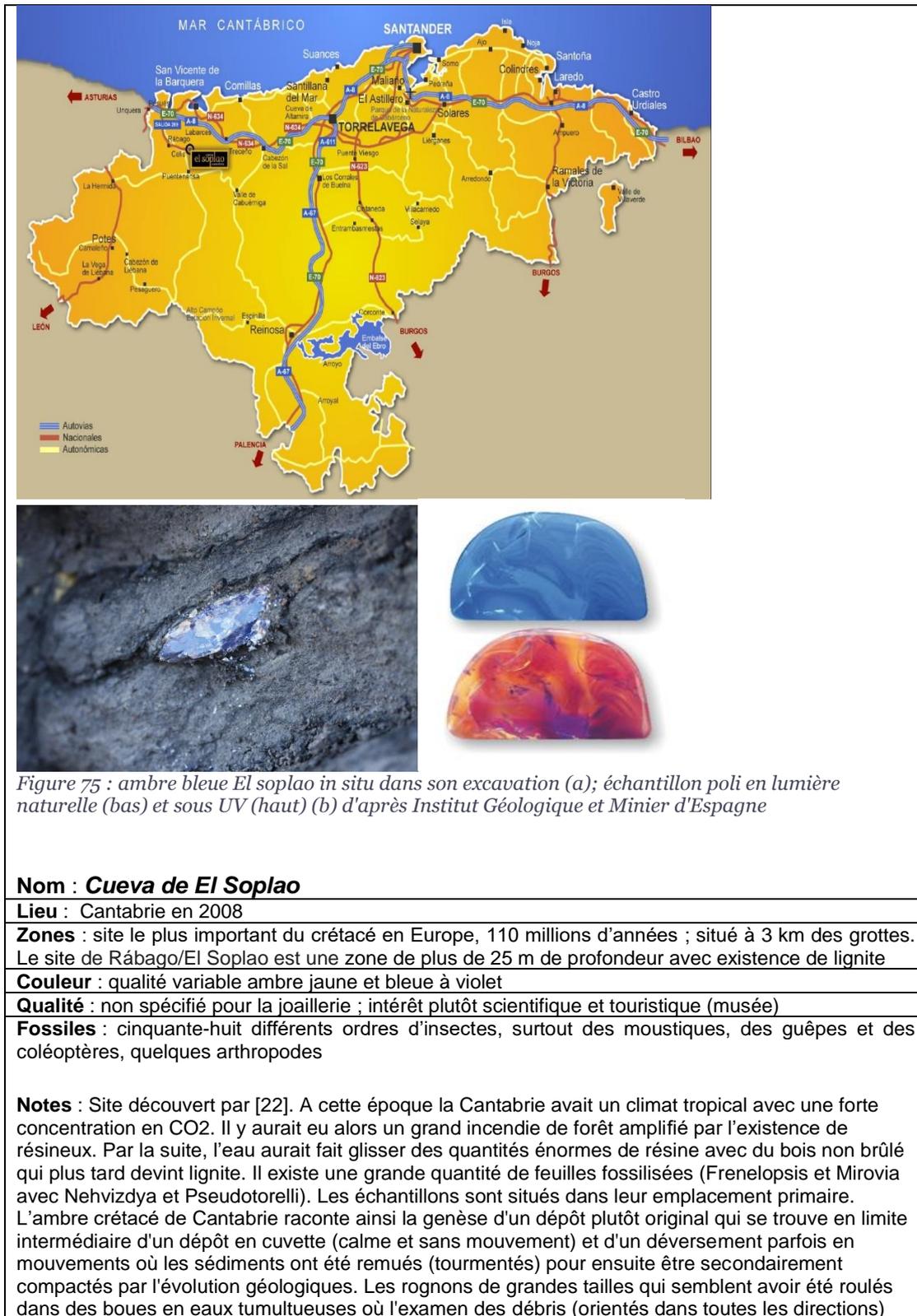
Couleur : Ambre bleu, verte

Qualité : variable, en raison de la fragilité des matières, les substances sont souvent améliorées.

Fossiles : non spécifié ; D'après [21] les dépôts ambrifères mexicains apparaissent dans des séquences à lignites associés à des dépôts marins. Les études palynologiques démontrent que le biotope antique étant de type mangrove où les Hymenaea dominaient dans un environnement de type estuaire. [20] précise de même que « le spectre IR confirme de toute évidence que l'ambre de las Chiapas est un copal dérivé de l'Hymenaea ».



Ambre bleu d'Espagne



donne une indication de la puissance énorme des eaux en mouvements. La plante à l'origine de cette ambre jaune serait la Cheirolepidiaceae (un conifère). Aucune études sur les échantillons bleus.



Les ambres bleus d'Indonésie



En Indonésie, il y a des milliers de gisements houillers. Une estimation de l'année 2000 par le Ministère indonésien de l'énergie et des ressources minérales a déclaré par exemple, que Sumatra avait des réserves d'environ 17,8 milliards de tonnes de charbon. Ce vaste réservoir, peut permettre d'envisager une abondance de copal mais de plus ou moins grande qualité. Ainsi, ces copals foncés ternes et ambre ont longtemps été des sous-produits des mines de charbon et ont été systématiquement exportés vers la Chine à des fins de vernis ou l'encens.

En Indonésie, les principales sources « d'Ambre bleue » se trouvent à Sumatra (Sud) et Kalimantan (Ouest). Cependant, on peut trouver un peu d'ambre bleue en Papouasie, Sulawesi et Java (Ouest).

Parmi toutes ces ressources, l'une d'elles a été étudiée par le GIA (USA) et l'Institut de Gemmologie Australien [23] et correspond à notre échantillon 1.

Nom : Bukit Fursan
Lieu : Nord-ouest du bassin sud de Sumatra, une zone massive des gisements de charbon environ 150 mètres au-dessus du niveau de mer.
Zones : L'exploitant de la mine de charbon est une filiale du groupe Sinarmas. Il y a très peu de charbon restant dans cette partie du gisement qui va sans doute être fermée. L'ambre bleu est seulement une fraction très faible de l'ambre total. Il est recueilli par une équipe de villageois qui trient à la roche stérile écartée pendant l'exploitation quotidienne du charbon. L'exploitant de la mine de charbon permet ceci aux villageois puisqu'en vertu de la Loi sur les mines Indonésiennes, la compagnie a seulement des droits au charbon.
Couleur : jaune, bleu profond, violet ; effet Usambara superficiel
Qualité : Cout environ 1 dollar le gramme contre 200 pour la dominicaine
Fossiles : quelques-uns répertoriés
Notes : D'un point de vue géologique, ce gisement se trouve dans la Formation de Sinamar qui est une formation rocheuse de jeune âge Oligocène (30 millions ans environ). Ces roches ont localement

été recoupées par sills volcaniques plus jeunes. Par la suite le charbon et l'ambre ont été soumis à une chaleur volcanique puis enterrés très profondément dans le bassin sédimentaire.

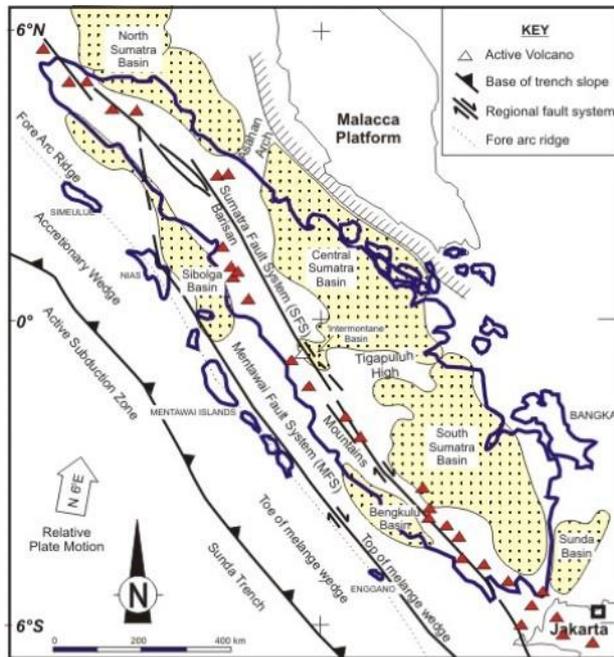
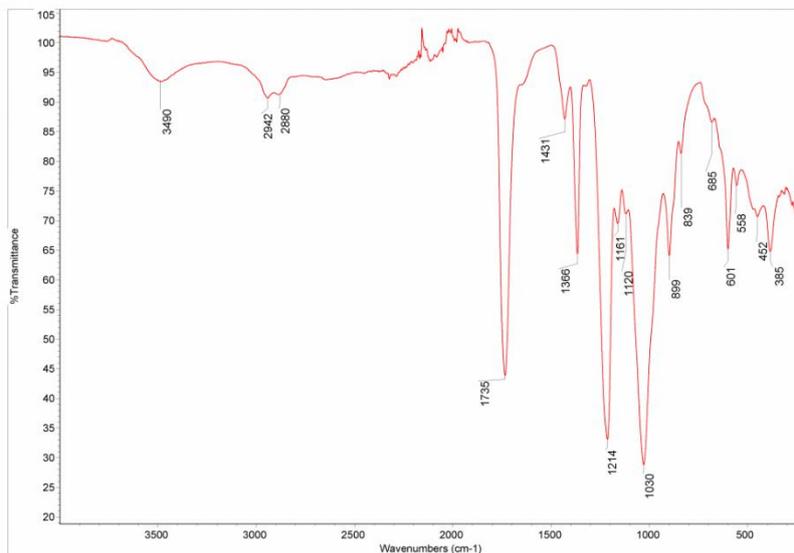


Fig. 2.1. Regional tectonic setting of Sumatra

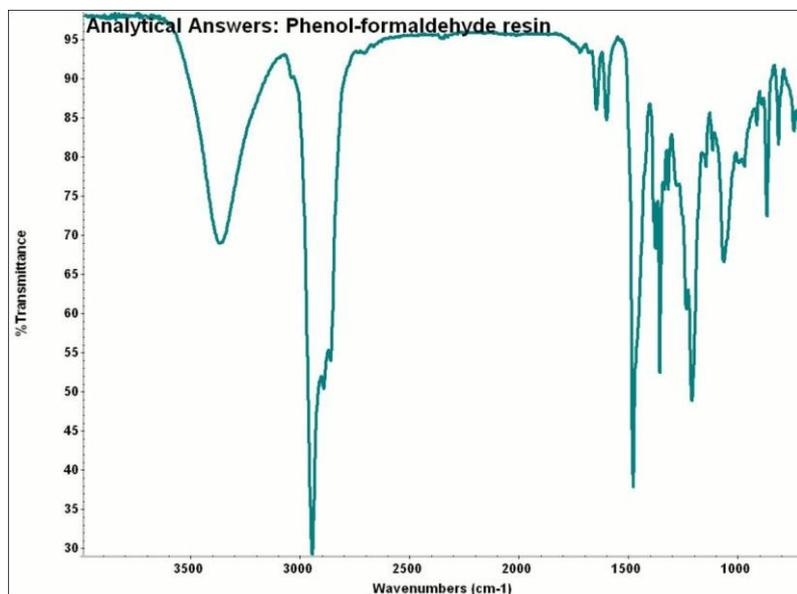


Annexe 2 : quelques spectres de référence utilisés

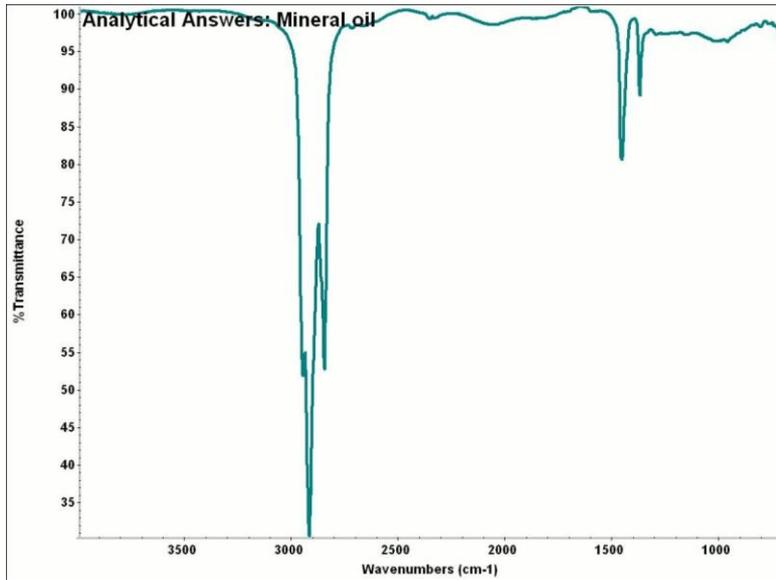
FTIR Acétate de cellulose



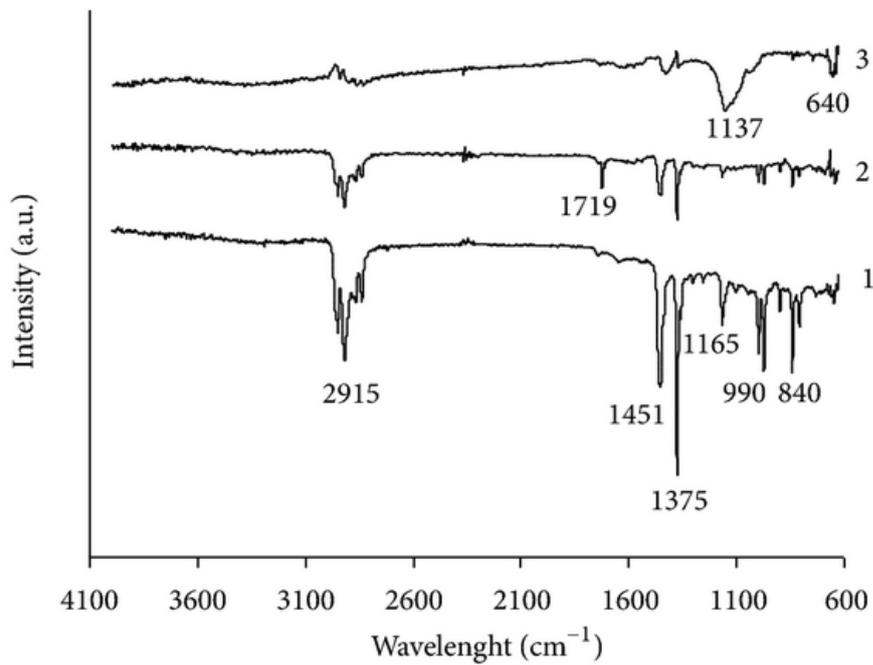
FTIR Phénol forma-aldéhyde résine



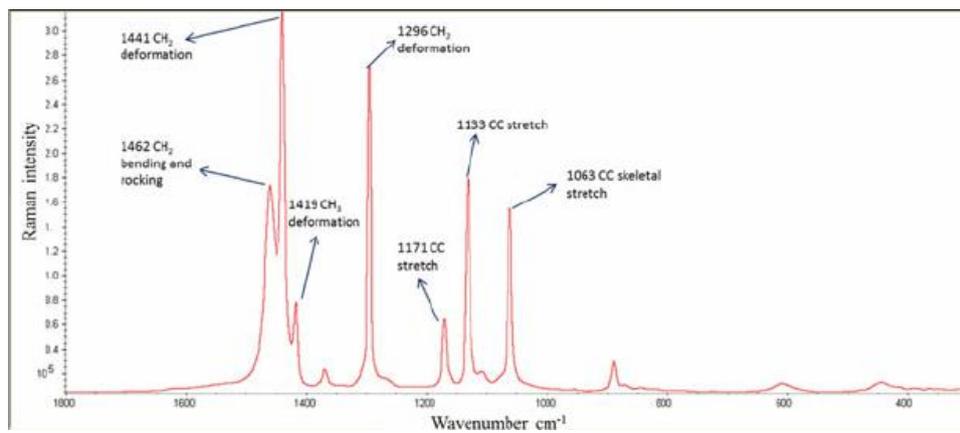
FTIR Huile minérale



FTIR Polypropylène



Raman Paraffine



Annexe 3 : réponse par photoluminescence de certains colorants et ambres

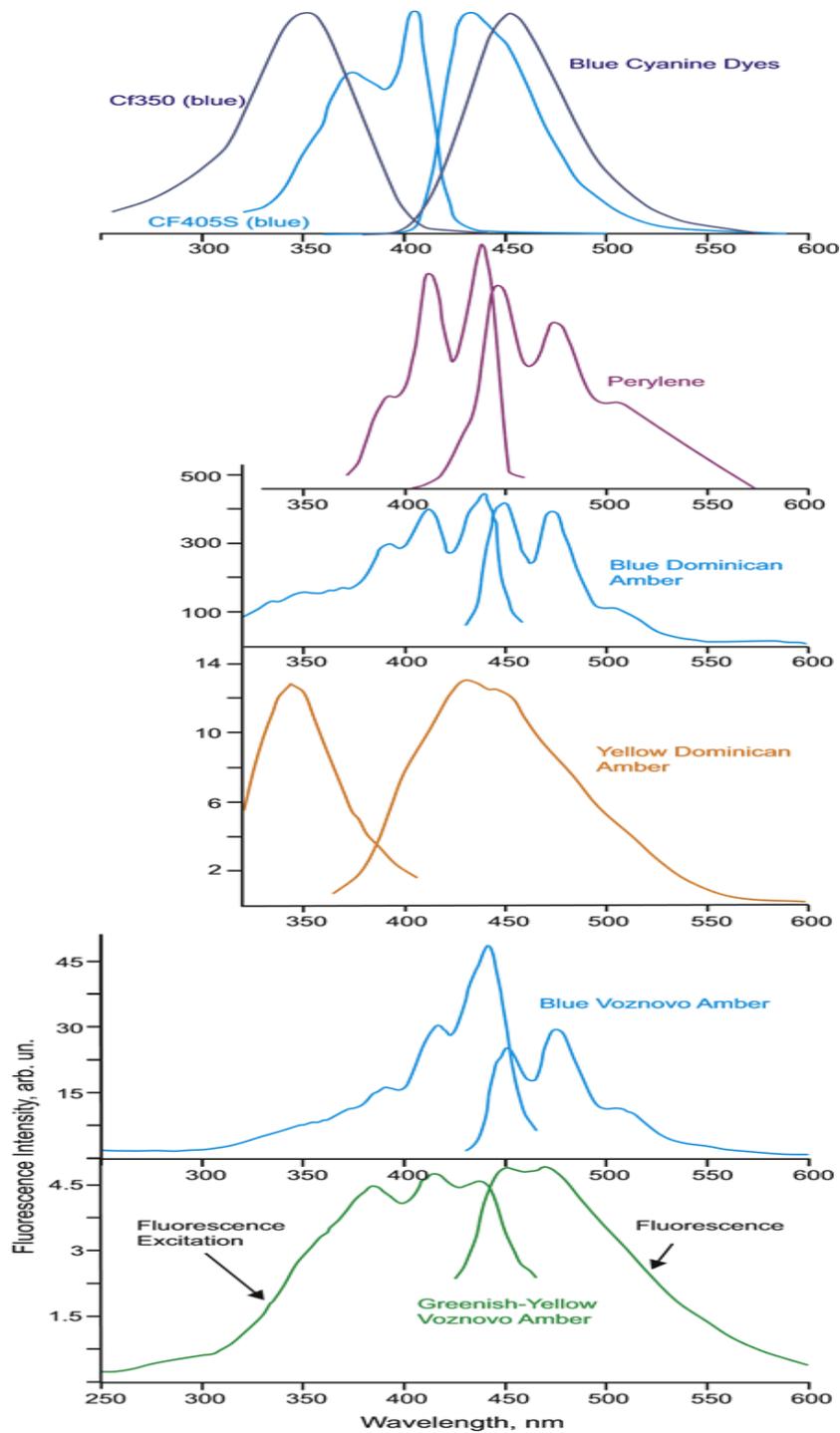


Figure 76 : réponse par photoluminescence de quelques ambres et colorants d'après [12]

Annexe 4 spectres FTIR et Raman des échantillons

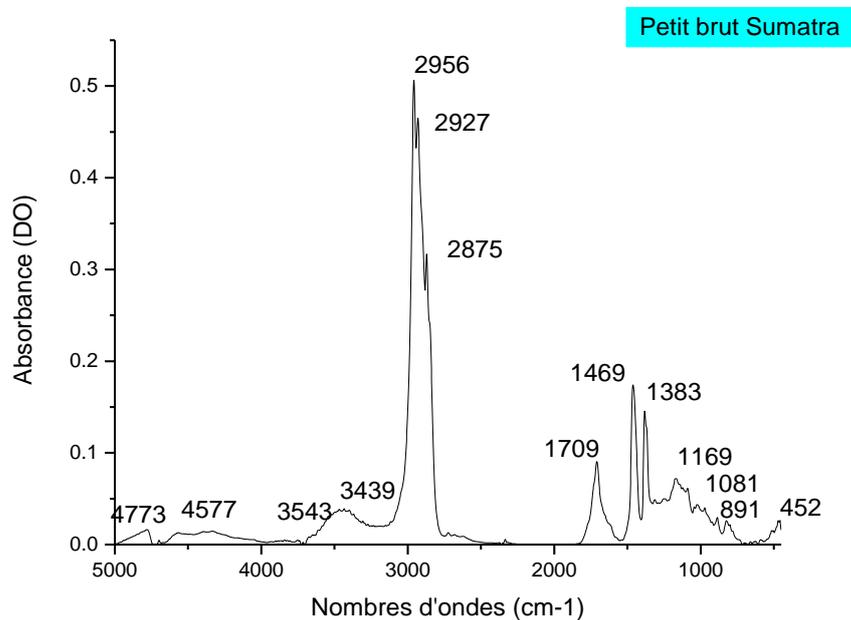


Figure 77 : spectre origin FTIR Bruker modèle Verlex 80, 30 scans résolution 4 cm-1 ; échantillon petit brut de Sumatra, ambre native, juin 2018

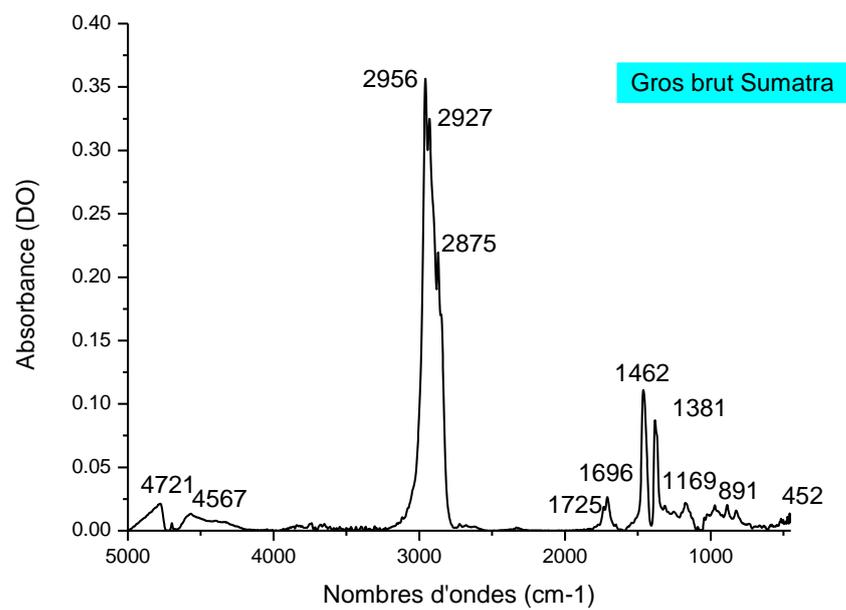


Figure 78 : spectre origin FTIR Bruker modèle Verlex 80, 30 scans résolution 4 cm-1 ; échantillon natif gros brut de Sumatra, juin 2018

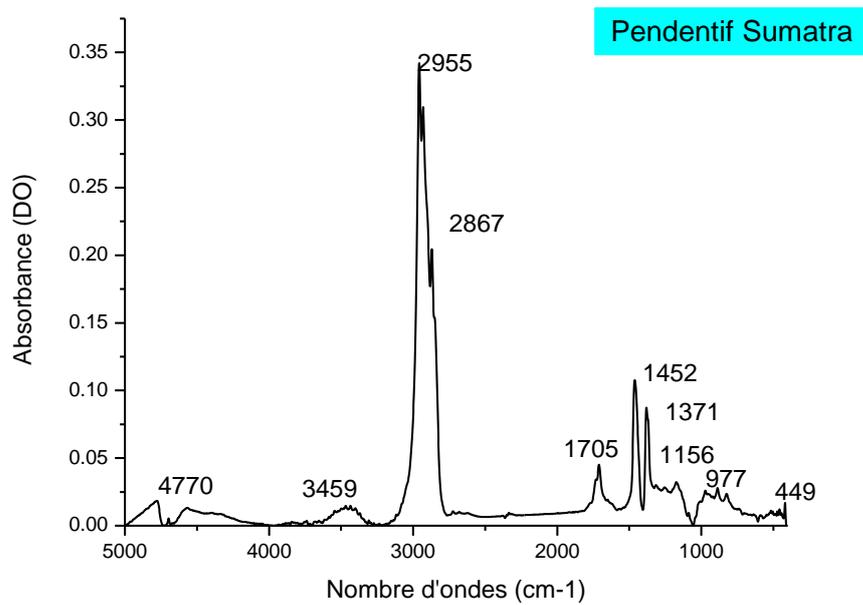


Figure 79 : spectre origin FTIR Bruker modèle Verlex 80, 30 scans résolution 4 cm-1 ; échantillon pendentif de Sumatra, ambre chauffé pressé, juin 2018

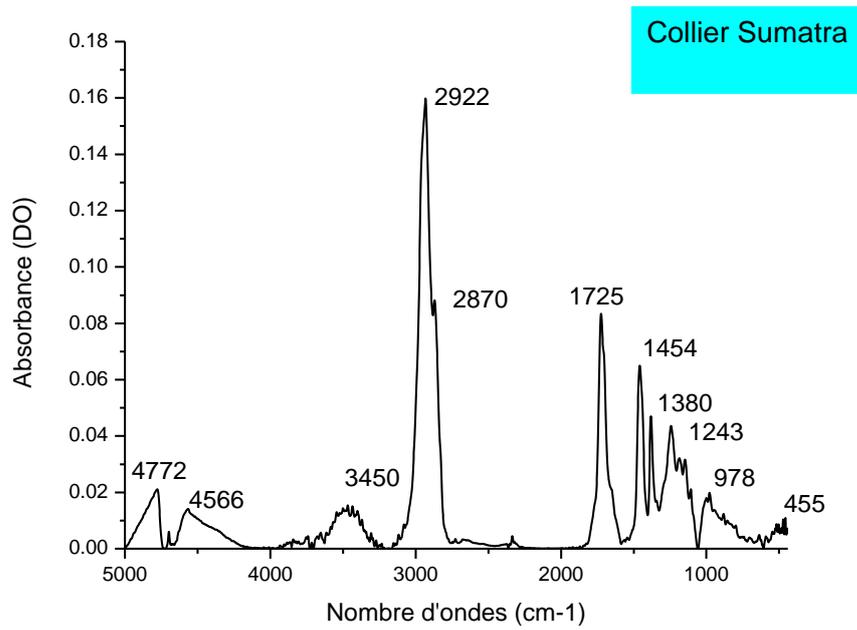


Figure 80 : spectre origin FTIR Bruker modèle Verlex 80, 30 scans résolution 4 cm⁻¹ ; échantillon collier de Sumatra, copal jeune pressé avec polyéthylène revêtu d'un film, juin 2018

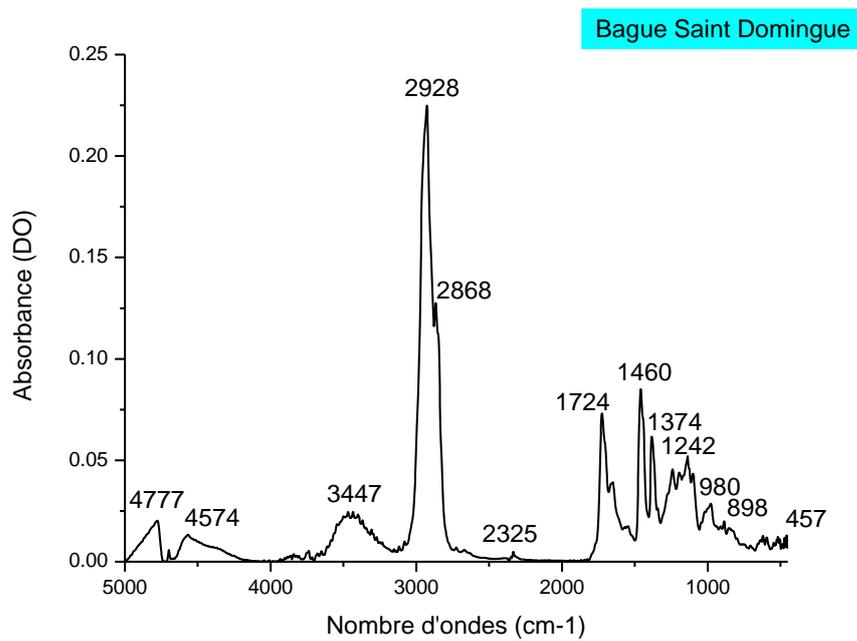


Figure 81 : spectre origin FTIR Bruker modèle Verlex 80, 30 scans résolution 4 cm-1 ; échantillon bague de Saint Domingue, copal pressé revêtu d'un film, juin 2018

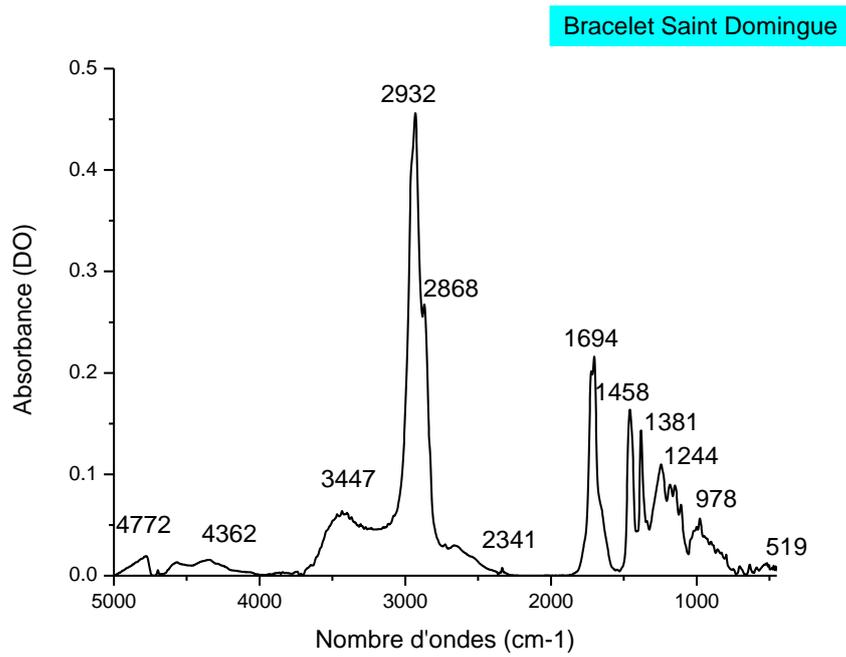


Figure 82 : spectre origin FTIR Bruker modèle Verlex 80, 30 scans résolution 4 cm-1 ; original échantillon bracelet Saint Domingue, débris d'ambre pressés avec polyéthylène ou propylène, juin 2018

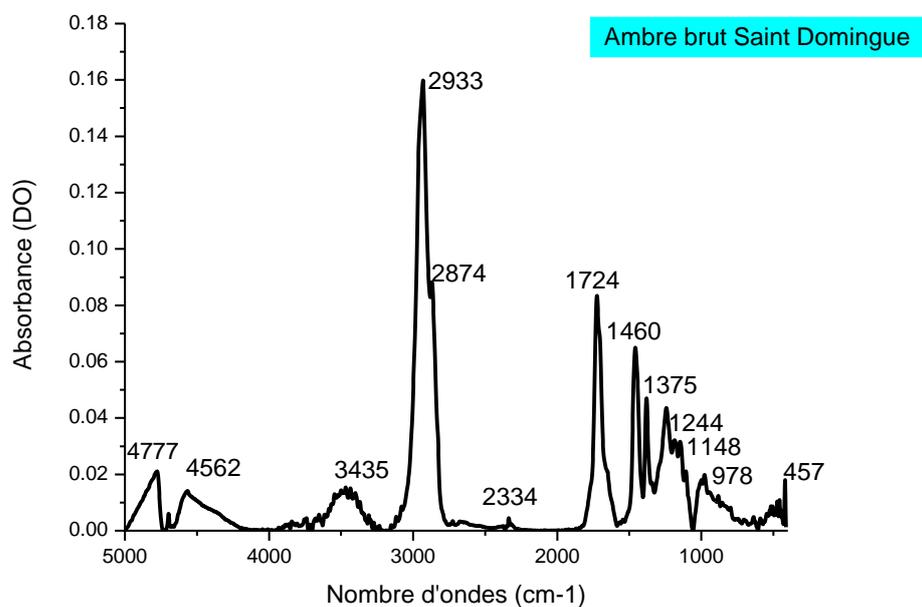


Figure 83 : spectre origin FTIR Bruker modèle Verlex 80, 30 scans résolution 4 cm⁻¹ ; échantillon brut poli de Saint Domingue, ambre pressée avec recouvrement film de synthèse, juin 2018

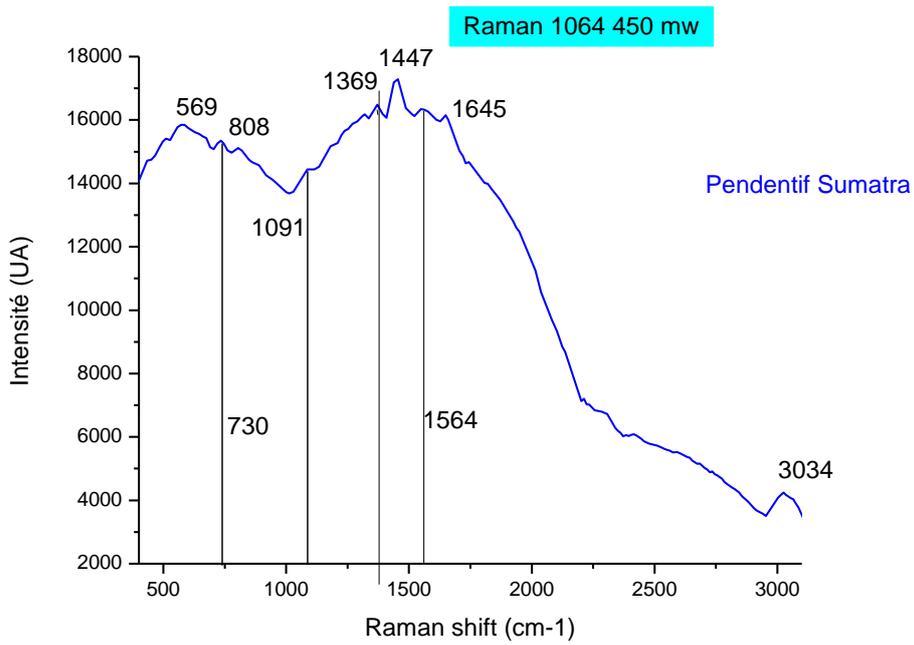


Figure 84 : spectre origin Raman spectromètre RamSpec haute résolution 1064 nm puissance laser 100% 4 x 30 s, échantillon pendentif Sumatra, ambre chauffée, juin 2018

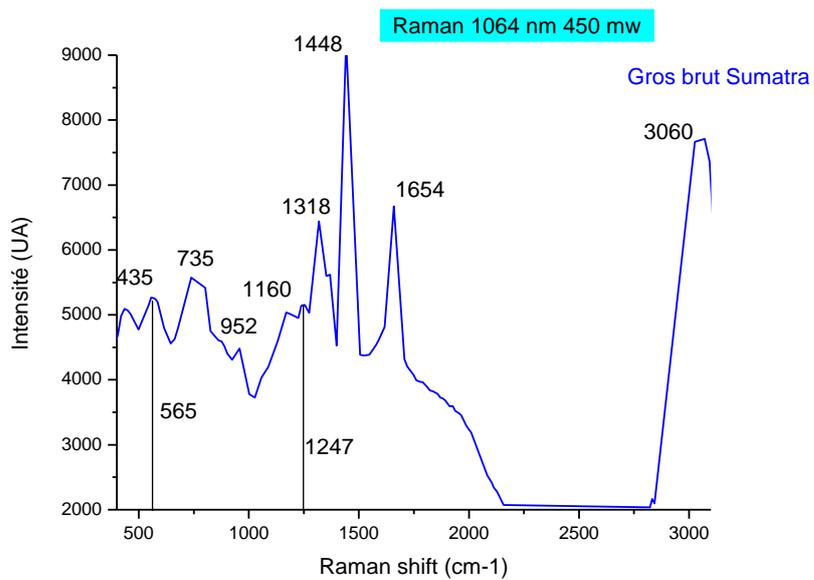


Figure 85 : spectre origin Raman spectromètre RamSpec haute résolution 1064 nm puissance laser 100% 4 x 30 s, échantillon gros brut de Sumatra, ambre native juin 2018

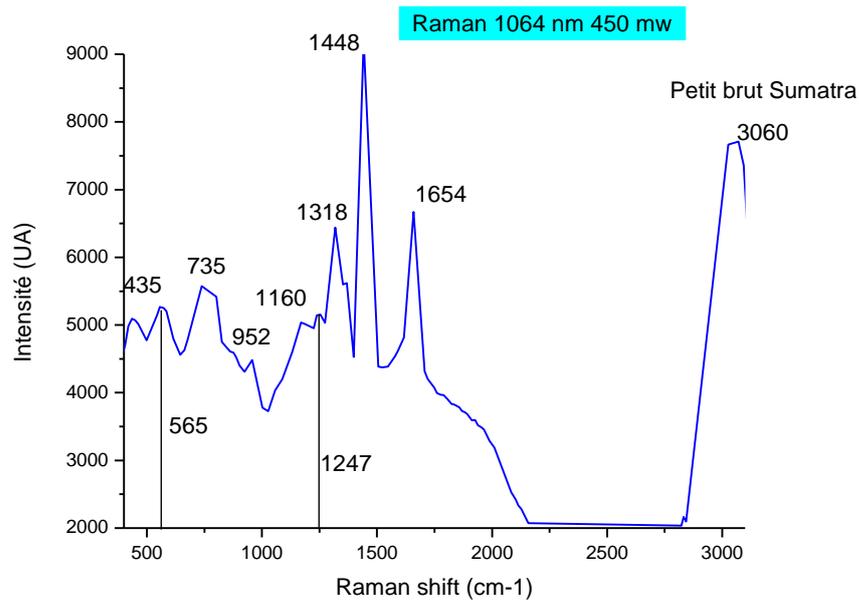


Figure 86 : spectre origin Raman spectromètre RamSpec haute résolution 1064 nm puissance laser 100% 4 x 30 s, échantillon petit brut de Sumatra, ambre native, juin 2018

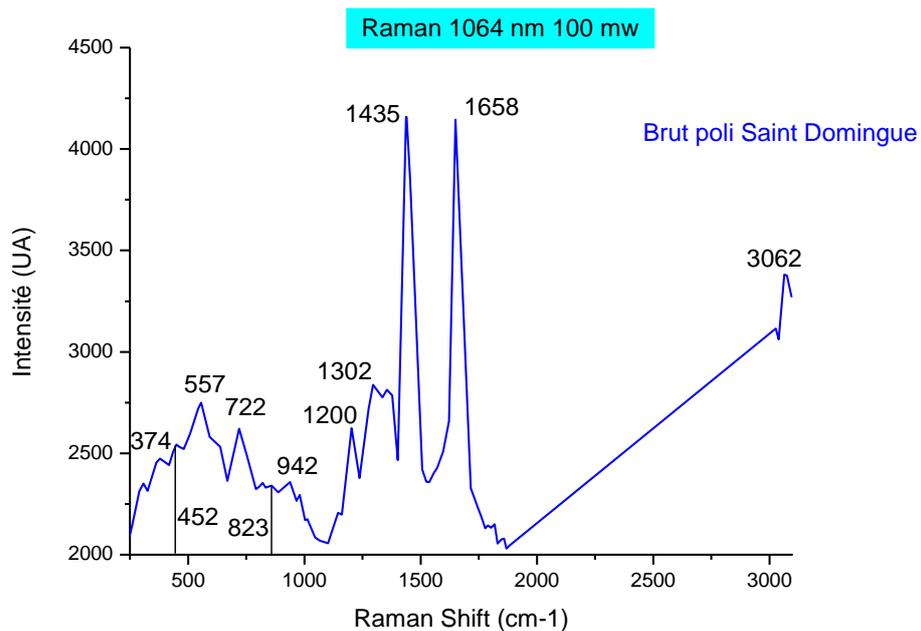


Figure 87 : spectre origin Raman spectromètre RamSpec haute résolution 1064 nm puissance laser 100% 4 x 30 s, échantillon ambre poli Saint Domingue, ambre chauffée pressée avec recouvrement film de synthèse, juin 2018

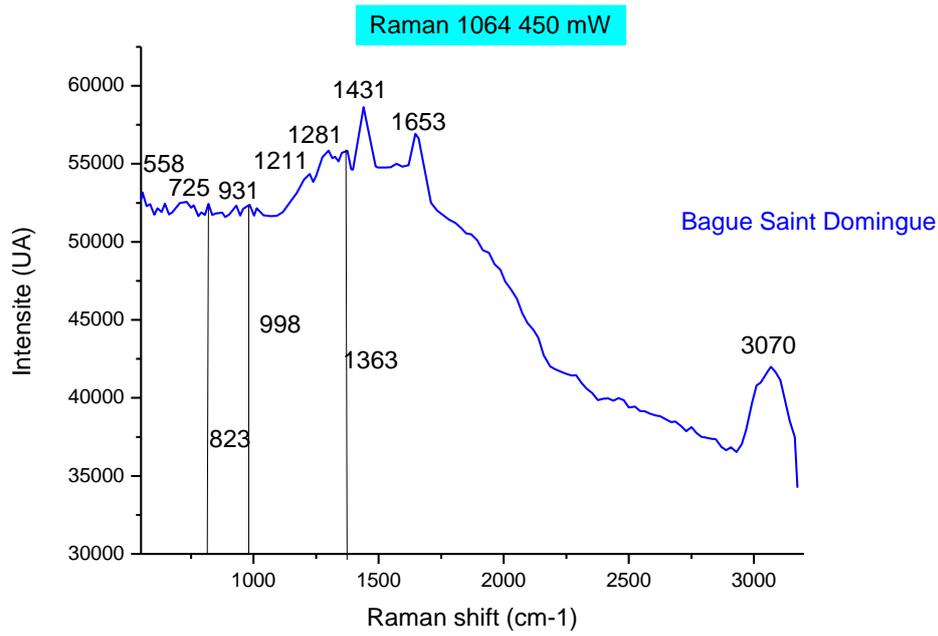


Figure 88 : spectre origin Raman spectromètre RamSpec haute résolution 1064 nm puissance laser 100% 4 x 30 s, échantillon bague de Saint Domingue, copal chauffé avec recouvrement de film , juin 2018

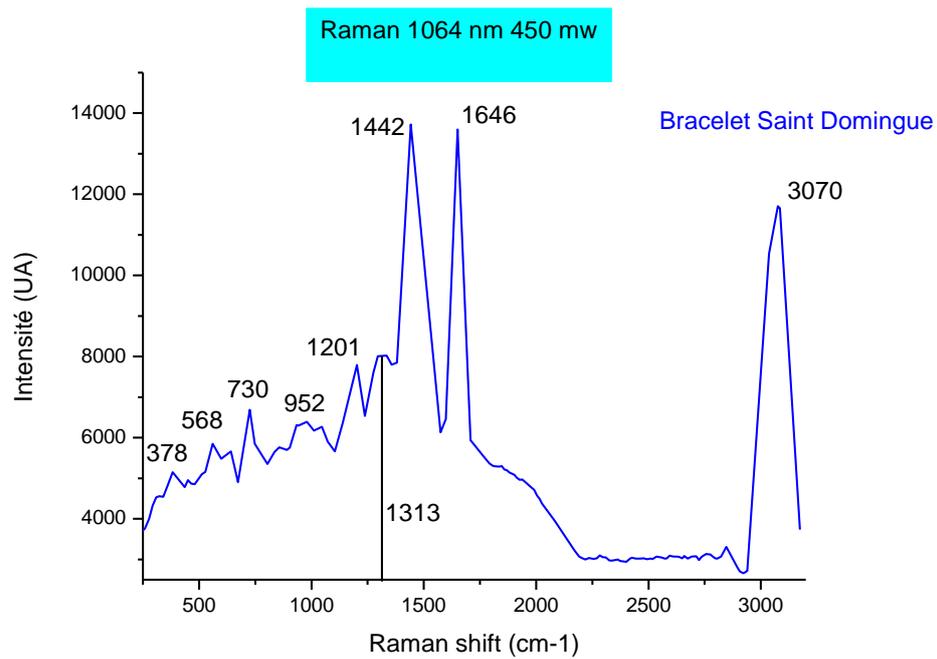


Figure 89 : spectre origin Raman spectromètre RamSpec haute résolution 1064 nm puissance laser 100% 4 x 30 s, échantillon bracelet Saint Domingue ,débris ambre pressés fondus avec polyéthylène ou propylène, juin 2018