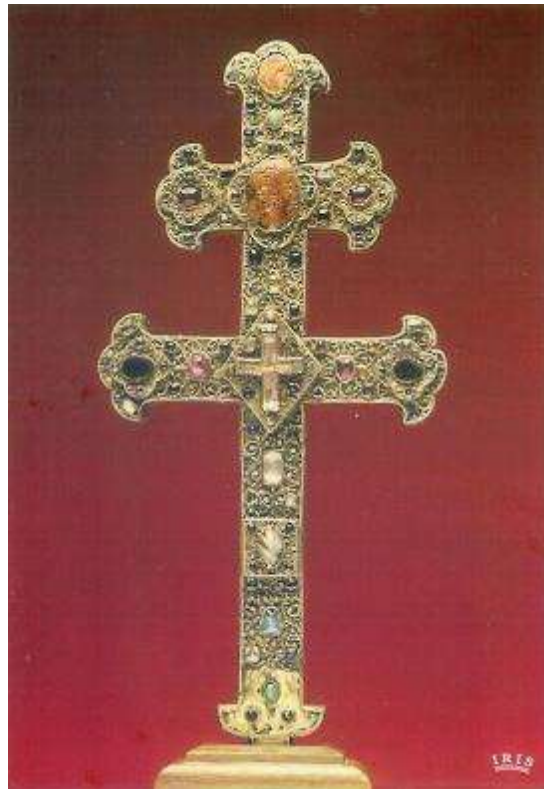


Analyse gemmologique de

# La Croix de Gorre





**Mémoire correspondant au**  
**Diplôme Universitaire de Gemmologie**  
**Université Claude Bernard Lyon 1**



**Réalisé par Vanessa Tajés Olfos**  
**Octobre 2018**  
**Sous la direction du**  
**Responsable pédagogique du diplôme :**  
**Prof. Gerard Panczer**





## **Remerciements**

Je souhaite remercier le professeur Panczer qui m'a offert l'opportunité de travailler sur cet objet du XIII<sup>e</sup> s., la magnifique croix de Gorre.

Habitée à voir ce type d'œuvre d'art derrière les vitrines des musées, j'ai pu dans cette étude, tenir entre mes mains et observer de près l'incroyable travail d'orfèvrerie réalisé plus de 800 ans en arrière. Son analyse m'a fait découvrir l'histoire de la croix et les techniques de l'orfèvrerie, bijouterie et verrerie médiévales.

Je voudrais aussi remercier Materia Viva, et en particulier Typhaine Brocard Rosa pour son accueil, son enthousiasme et sa collaboration pendant l'analyse. Connaître Materia Viva a été une expérience très enrichissante et unique. J'ai pu constater dans leurs locaux le remarquable travail que font les conservateurs (conservatrices dans ce cas-là) pour restaurer, protéger les vestiges des anciennes cultures et partager avec tous l'histoire qui émane de ces objets.

Enfin, je remercie mes parents, à qui je dois ce que je suis aujourd'hui, ma sœur et mon frère pour être toujours si près de moi, malgré les kilomètres qui nous séparent.



A mon mari Cyril,  
mon pilier, *mi hogar*.

A mes deux pierres  
précieuses, Lucas et Hugo



## Sommaire

1.	Introduction .....	9
2.	Contexte historique de la Croix de Gorre.....	9
2.1	Provenance de la croix de Gorre.....	9
2.1.1	Histoire de l'ordre de Grandmont .....	10
2.1.2	L'origine de la croix de Gorre .....	13
2.1.3	La croix et l'église de Gorre.....	17
2.2	Monument historique de France .....	17
3.	La croix de Gorre. Description .....	18
3.1	Forme de la croix de Gorre .....	19
3.2	Dimensions de la croix de Gorre. ....	19
3.3	Métal de la croix de Gorre .....	20
3.4	Pierres de la croix de Gorre. ....	23
3.4.1	Type de sertissage .....	23
3.4.2	Numérotation des pierres.....	24
3.4.3	Forme, type de taille et couleur des pierres. ....	28
3.4.4	Intaille des pierres.....	32
4.	Techniques de caractérisation .....	34
4.1	Techniques conventionnelles de gemmologie .....	34
4.2	Techniques de laboratoire.....	35
4.2.1	Observation avec microscope numérique.....	35
4.2.2	Observation de la fluorescence sous exposition UV.....	35
4.2.3	Spectrométries vibrationnelles Raman .....	37
4.2.4	Analyse XRF .....	42
5.	Résultats bruts.....	44
5.1	Métal de la croix .....	44
5.2	Pierres de la croix .....	46
5.2.1	Spectres Raman « quartz » .....	46
5.2.2	Spectres Raman « corindon ».....	57

5.2.3 Spectre Raman « béryl » .....	64
5.2.4 Spectre Raman « perles » .....	70
5.2.5 Spectre Raman « turquoise » .....	77
5.2.6 Spectre type « Verres artificiels ».....	82
5.2.7 Spectre Raman avec fluorescence correspondant aux « verres artificiels » mais avec un pique de vibration vers $409\text{ cm}^{-1}$ .....	94
5.2.8 Spectre Raman avec fluorescence similaire à celle des verres. Verres imitations de lapis-lazuli.....	107
6. Conclusions .....	112
6.1 Métal de la croix .....	112
6.2 Glyptique des pierres .....	112
6.3 Les pierres de la croix.....	115
<b>Annexes</b> .....	143

## **1. Introduction**

Ce mémoire a comme objet l'analyse gemmologique de la Croix de Gorre.

Materia Viva est le laboratoire de conservation et restauration du patrimoine archéologique et historique situé en Toulouse (Haute-Garonne).

Il a été créé à l'initiative de la Direction des Affaires Culturelles, au début des années 1990. Ce laboratoire, qui compte aujourd'hui 6 salariés, est très lié aux activités de recherche en archéologie dans la Région de Midi -Pyrénées et aussi dans les régions avoisinantes.

Il est spécialisé dans la restauration du mobilier archéologique (depuis la fouille jusqu'aux réserves, publications, expositions). Il intervient sur les métaux, céramiques, verres et matières organiques comme le bois, le tissu, le cuir, etc.

Le besoin de Materia Viva était de connaître la nature des pierres et la composition de l'alliage métallique qui décorent la Croix de Gorre, avant de procéder à sa restauration.

C'est pour cela que Materia Viva a fait appel au Professeur Panczer, Responsable pédagogique du diplôme universitaire de Gemmologie (DUGEM), Université Claude Bernard Lyon 1.

L'analyse de la Croix de Gorre a été faite par le Professeur et moi-même, le 29 et 30 mai 2018, dans les locaux de Materia Viva à Toulouse, en utilisant des appareils portables d'observation et analyse de l'Institut Lumière Matière (ILM Tech).

## **2. Contexte historique de la Croix de Gorre**

### **2.1 Provenance de la croix de Gorre**

M. De Lasteyrie présentait La Croix de Gorre [1] en 1885 comme une croix de double traverse, de fabrication limousine, conservée dans l'église de l'Exaltation de la Sainte Croix, de la commune de Gorre, département de la Haute-Vienne, région Nouvelle – Aquitaine (fig.1).

Il s'agit d'une croix reliquaire du XIII<sup>e</sup> siècle qui appartenait à la grande abbaye de l'ordre de Grandmont. Cet ordre possédait un grand nombre de trésors qui ont été dispersés en 1790 lors de sa disparition.



Figure 1. A gauche, localisation de Gorre sur la carte de France. A droite, Eglise de l'Exaltation de la Sainte Croix (style néo-gothique XIXs).

La croix est caractérisée par deux pierres gravées supposées d'art sassanide, dont une améthyste « chefs-d'œuvre de la glyptique orientale », où on peut voir une sorte de génie qui combat contre des lions. « Ces pierreries achèvent de faire de la croix de Gorre un des plus intéressants monuments de l'orfèvrerie limousine que l'on puisse signaler » [1].

Cependant, quel était l'ordre de Grandmont ?

### 2.1.1 Histoire de l'ordre de Grandmont

L'ordre de Grandmont a été fondé par Étienne de Thiers [2]. Étienne, né en 1046, était le fils aîné du vicomte de Thiers en Auvergne. Il fut confié à l'âge de 12 ans au doyen du chapitre de Paris et lorsque celui-ci est nommé évêque de Bénévent en Italie, Étienne le suit. Après sa mort, en 1076, Étienne rentre à Thiers. Il avait 30 ans.

Il aurait ensuite abandonné à son oncle Guillaume son titre de vicomte et ses droits de succession sur la baronnie de Thiers, ainsi que tous ses biens matériels pour se retirer dans le bois de Muret, près d'Ambazac, avec le consentement des bénédictins de Ambazac et propriétaires du bois de Muret, pour vivre comme un ermite selon une seule règle : suivre l'Évangile.



Petit à petit, des disciples viennent le rejoindre attirés par son exemple. Étienne passe la plupart de son temps à les former, constituant ainsi une petite communauté qui commençait à être de plus en plus nombreuse grâce à la réputation de son enseignement.

Lors de sa mort, le 08 février de 1124, la communauté fut chassée du bois de Muret (car les bénédictins avaient donné permission à Étienne d'y vivre, mais pas à une communauté qui en plus ne suivait pas la règle bénédictine) et dut s'installer à 16 Km au nord, sur le plateau de Grandmont qui donnera son nom à l'ordre.

Grâce à Henri II, roi Angleterre et époux de Aliénor d'Aquitaine, et en conséquence Maître du Limousin, le prieuré de l'ordre de Grandmont fut construit (fig.2) dont l'église fut consacrée en 1166. Étienne de Muret fut canonisé en 1189 par le Pape Clément III. La cérémonie eut lieu à Grandmont, le 30 août 1189.

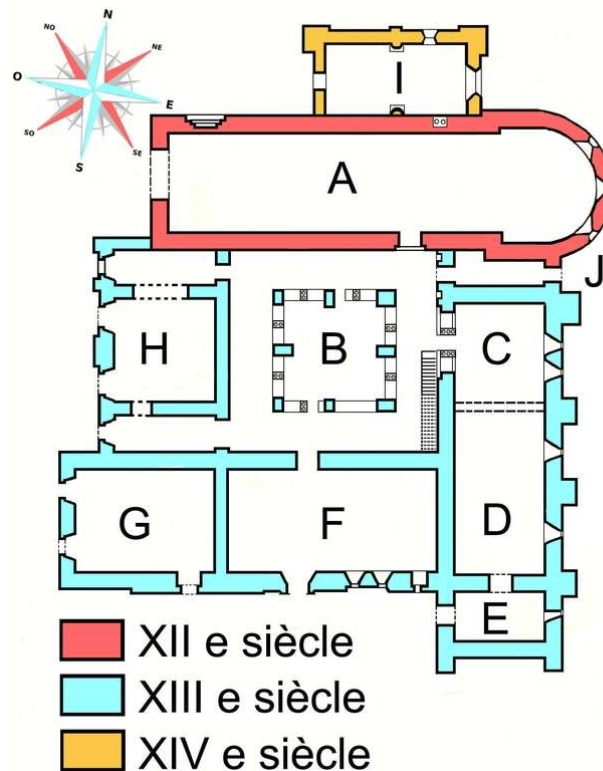


Figure 2. Plan du prieuré de l'ordre de Grandmont : église (A); cloître (B), salle capitulaire (C), salle des moines (D) surmontés du dortoir, remise (E), réfectoire (F), cuisine (G), hôtellerie (H) (<http://lieuxsacres.canalblog.com/archives/2016/11/16/34576158.html>).

Cet ordre de Grandmont était à la fois marginal et austère.

- Austère car c'était un ordre érémitique, c'est-à-dire que les moines vivent dans la solitude, refusant terres et bétail, ainsi que des fonctions paroissiales. Le jeûne et le silence étaient imposés.
- Marginal, car il ne suivait pas la règle de saint Benoît, pourtant théoriquement imposée à tous les ordres religieux depuis Louis le Pieux (VIII<sup>e</sup> s.).

L'ordre de Grandmont comprenait des frères laïcs, les convers, pour les tâches matérielles, et des frères religieux, les clercs, qui se consacraient à la prière.

Il avait la particularité que la place faite aux convers y était particulièrement importante. Les convers, c'est à dire "convertis", étaient à l'origine des moines qui n'avaient pas été placés au monastère dès leur enfance, mais qui étaient entrés à l'âge adulte par une démarche volontaire. Mais le terme désignait aussi les frères laïcs ("frères lais") chargés des travaux matériels, ce qu'étaient souvent les convers.

Placer les convers à égalité avec les autres moines dans la conduite des affaires du monastère ou dans l'élection de l'abbé était une audace au XIII<sup>e</sup> siècle. A Grandmont, les conflits entre les deux catégories de moines seront fréquents et durs.

Mais malgré les conflits, l'ordre devint important et riche.

Grâce à l'appui du Roi de France et d'Angleterre, l'ordre va s'agrandir jusqu'à compter 168 maisons et 1200 clercs à la fin du XIII<sup>e</sup> siècle, dont 2 maisons en Navarre, avec 11 clercs, et 3 en Angleterre avec 24 clercs, le reste étant en France.

Avec l'extension de l'ordre, des bienfaiteurs commencent à donner des aumônes, des rentes, des dîmes, des domaines, et rapidement les biens à gérer par l'ordre commencent à être très importants.

Le Roi Henri II, non seulement permit par ses dons la production du grand autel en émail (au musée de Cluny de Paris aujourd'hui), mais aussi donne aux clercs de Grandmont la mission de garder les tombeaux de la famille royale.

L'ordre gardera aussi les reliques de nombreux saints et martyres, ainsi qu'un morceau de la vraie croix envoyé par le Roi de Jérusalem, le prince Almeric, via l'empereur de Constantinople [3].

La Guerre de Cents Ans, les Guerres de Religions ainsi que les conflits internes de l'ordre entraîneront son affaiblissement du XIV<sup>e</sup> au XVI<sup>e</sup> siècle.

La destruction de l'ordre de Grandmont fut menée par Mgr. Plessis d'Argentré, évêque de Limoges, grand bénéficiaire de l'opération qui distribuera entre les églises

du diocèse le trésor du Grandmont en 1790 [4], [5]. La sacristie de Grandmont était encore, en 1789, et de beaucoup, la plus riche du diocèse de Limoges [7].

L'extinction de l'Ordre fut prononcée par le pape Clément XVI le 6 août 1772, mais ne fut confirmée par Louis XVI qu'en mai 1784, le parlement de Paris y ayant mis obstacle. Malgré la résistance du dernier abbé de Grandmont, Xavier Mondain de la Maison Rouge, l'ordre disparut à sa mort le 11 avril 1787. Les derniers grandmontains quittèrent l'abbaye en Juillet 1788. Les bâtiments de l'abbaye furent démolis à la Révolution.

### 2.1.2 L'origine de la croix de Gorre

La croix de Gorre fait partie de l'ancien Trésor de l'ordre du Grandmont qui est décrit dans l'inventaire fait en 1666. Cet inventaire est réalisé par ordonnance de l'Abbé et Général de l'ordre du Grandmont, Antoine de Chavaroche, et il est publié par M. Auguste Du Boys [8].

Effectivement, dans ce document [8], qui retranscrit aussi les inventaires précédents, la croix est décrite de la façon suivante : « une croix ornée de fort grosses pierres précieuses sur lesquelles sont même gravées quelques figures. Au milieu du travers d'en haut il y a un crucifix d'argent doré, et, à l'autre, une petite croix du bois de celle de Notre-Seigneur ».

Il peut être constaté dans cet inventaire de 1666, la richesse de ce trésor (fig. 3) ainsi que l'importance que posséda l'ordre de Grandmont du XII<sup>e</sup> au XVII<sup>e</sup> s, (déjà expliqué dans le chapitre 2.1.1 de ce mémoire).

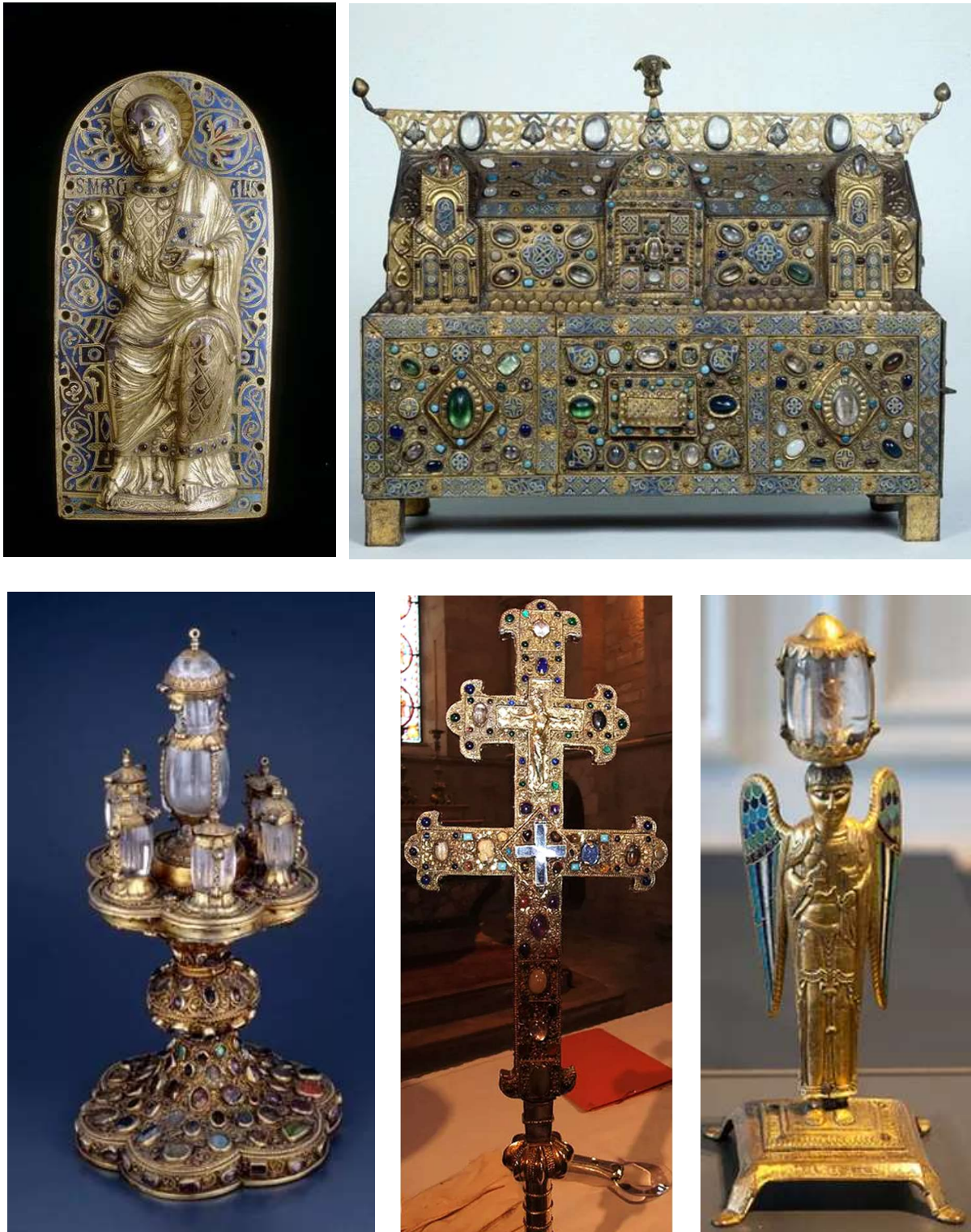


Figure 3. Exemples des pièces décrites dans l'inventaire du Trésor de l'ordre du Grandmont réalisé en 1666. En haut à gauche, plaque du maître autel présentant Saint Martial (musée de Bargello, Florence). En haut à droite, chasse reliquaire de Saint Etienne de Muret (église de Saint Antoine, Ambazac). En bas à gauche, reliquaire (église de Saint Martial, Arnac La poste). En bas au centre, croix reliquaire (église de Saint Jean Baptiste, Rouvres). En bas à droite, Ange reliquaire (église de Saint Sulpice, Saint Sulpice les Feuilles)



Comme il peut être observé, les objets qui composent le trésor de l'ordre de Grandmont partagent les mêmes caractéristiques : filigranes dorées, émaux, décorations avec pierres.

En particulière, deux objets du trésor ont une ressemblance évidente. Il s'agit de la croix de Gorre et la croix de Rouvres (fig. 4 et 5).



Figure 4. Comparaison entre la croix de Rouvres (à gauche) et le revers de la croix de Gorre (à droite).

Les deux croix sont recouvertes de filigranes du type classique (XIII<sup>e</sup> s.) sur leurs deux faces. Elles possèdent aussi des logettes de forme quadrilobée rectangulaire ou losangée dont la tranche est formée d'une frise d'arcatures de filigranes (fig. 4).

Sur leurs tranches, il peut être observé aussi un recouvrement de métal doré gravé d'un fin quadrillage orné de cercles à l'intérieur.

Dans les deux croix, la relique de la Vraie Croix est abritée dans une logette losangée placée au centre de la croisée principale (fig. 5).



Figure 5. Comparaison entre la croix de Rouvres (à gauche) et l'avert de la croix de Gorre (à droite).

Il est évident que ces deux croix ont été fabriquées par le même atelier entre 1230 et 1250 (datation réalisée en fonction de la composition des filigranes) [9].

Les analogies remarquables de forme, de décor, de style, et d'exécution présentes dans les différents objets qui composent ce trésor font penser à l'existence d'un atelier d'orfèvrerie, et même d'une école d'orfèvrerie dans le monastère entre la fin du XII<sup>e</sup> s et le milieu ou la fin du XIII<sup>e</sup> s. [7]. Trois quarts des objets distribués en 1790 datent de ce période.

Il pourrait être déduit aussi l'existence des ateliers distincts qui travaillent pour l'ordre de Grandmont [9], entre lesquelles il existe des relations étroites.

Quoi qu'il en soit, le trésor de Grandmont révèle que l'Abbaye joue un rôle capital dans l'essor de l'orfèvrerie gothique du Limousin, et surtout dans l'expansion du décor filigrané. Il témoigne de la qualité attendue par les orfèvres limousins [9].

### 2.1.3 La croix et l'église de Gorre

Comme mentionné dans le chapitre 2.1 et 2.1.1 de ce mémoire, l'ordre du Grandmont disparaît en 1787 [1] [2].

Tous les trésors de l'ordre furent récupérés par l'Évêque du Limousin, Mgr. Plessis d'Argentré.

Certains furent vendus, comme le grand hôtel en cuivre argenté émaillé de l'Abbaye du Grandmont [6], dont 2 plaques sont conservées dans le musée de Cluny à Paris, et certains furent perdus [5].

Mais la plupart des reliques et reliquaires furent distribués aux églises du diocèse, en 1790 [4]. Cette dispersion explique leur conservation. La plupart des paroisses ont sauvé les dépôts précieux dont elles furent mises en possession à cette période. De cette façon une grande partie du trésor de Grandmont a pu être sauvé des pièges de la Révolution Française.

En conclusion, et comme l'indique la Société d'Antiquaires de l'Ouest en 1842 [5], confirmée par la Société Archéologique et Historique du Limousin de 1855 [4], la croix reliquaire fut donnée à l'Église de Gorre en 1790.

La Société des antiquaires de l'Ouest, en 1842, décrit de façon très intéressante comment Mgr d'Argentré organisa cette distribution [5].

## 2.2 Monument historique de France

La croix de Gorre a reçu la protection de « Monument Historique de France » le 21/02/1907, classée à titre d'objet, sous la référence PM87000118.

Dans le site : [http://www2.culture.gouv.fr/public/mistral/memoire\\_fr](http://www2.culture.gouv.fr/public/mistral/memoire_fr) et plus précisément [http://www.culture.gouv.fr/public/mistral/palissy\\_fr?ACTION=CHERCHER&FIELD\\_98=REF&VALUE\\_98=PM87000118](http://www.culture.gouv.fr/public/mistral/palissy_fr?ACTION=CHERCHER&FIELD_98=REF&VALUE_98=PM87000118) ils sont recueillis l'origine (trésor de Grandmont), la propriété (commune de Gorre), la description (orfèvrerie et glyptique) de la croix.

Il apparait aussi les différentes photographies déposées entre 1838 et 1984, lesquelles permettent de suivre les restaurations effectuées sur la croix, dont

seulement deux sont mentionnées sur le site, celle de 1952 et celle de 1984 (voir table 1).

Tableau 1. Chronologie des photographies disponibles et des restaurations de la Croix de Gorre (<http://www2.culture.gouv.fr/>)

Année	Photographes	Restaurations
1838-1894	Léon Palustre (historien)	
1845-1909	Ernest Rupin (archéologue)	
1923	M.E. Gossin (photographe)	
1952		Lucien Toulouse (Toulouse)
1965	Jean Gourbeix (photographe)	
1965	Luc Joubert (photographe)	
1978-1983	Luciano Genovesio (restaurateur)	
1983	Frederic Magnoux (photographe)	
1984		Jean-Claude Toulouse (complément de cabochons, ajout d'une plaque d'argent à la base du montant)

Les photographies de M. Rupin (1845-1909) ne sont pas mentionnées sur le site indiqué, elles ont été fournies par Materia Viva. Il me semble important de les inclure dans le tableau, pour avoir une chronologie complète.

Les différentes photos sont incluses dans le chapitre Annexes 1 de ce mémoire.

### **3. La croix de Gorre. Description**

La croix que le Professeur Panczer et moi-même retrouvons à Materia Viva correspond complètement aux descriptions faites par Mme Taburet Delahaye [9] en 1990, par M. De Lasteyrie [1] en 1885, et retrouvées dans l'inventaire de 1666 [8], entre autres déjà mentionnées.

Comme l'indique le site des Monuments Historiques de France, la croix de Gorre est une croix reliquaire à double traverse (aussi dite croix de Lorraine ou croix d'Anjou). Ses extrémités sont fleuronées. L'âme de bois est recouverte de plaques d'argent rivetées (matière à vérifier par analyse). A la croisée inférieure de l'avant est ménagée une logette à relique cruciforme, disposée au centre d'un losange et équipée de petites charnières en haut et en bas. Les faces principales accueillent un très riche décor de filigranes et de pierres montées à bâte. La croisée supérieure est décorée par une pierre ovale taillée en intaille et montée à bâte. Au revers, à la croisée inférieure



est également rapportée une pierre taillée en intaille. La base du montant est prolongée par un élément métallique plat servant à la fixation de la croix au sommet d'une hampe.

### 3.1 Forme de la croix de Gorre

Les croix à double traverse sont d'origine byzantine [1]. Ce style provient de la croyance grecque qui disait que la Croix de Christ était composée par trois bois, le cyprès, le cèdre et le pin, ce dernier étant « celui qui défiait le ciel » [10].

Cette forme, à double traverse, est caractéristique des reliquaires de la Vrai Croix de Christ [11].

### 3.2 Dimensions de la croix de Gorre.

Voici les mesures prises dans les locaux de Materia Viva (fig. 6).

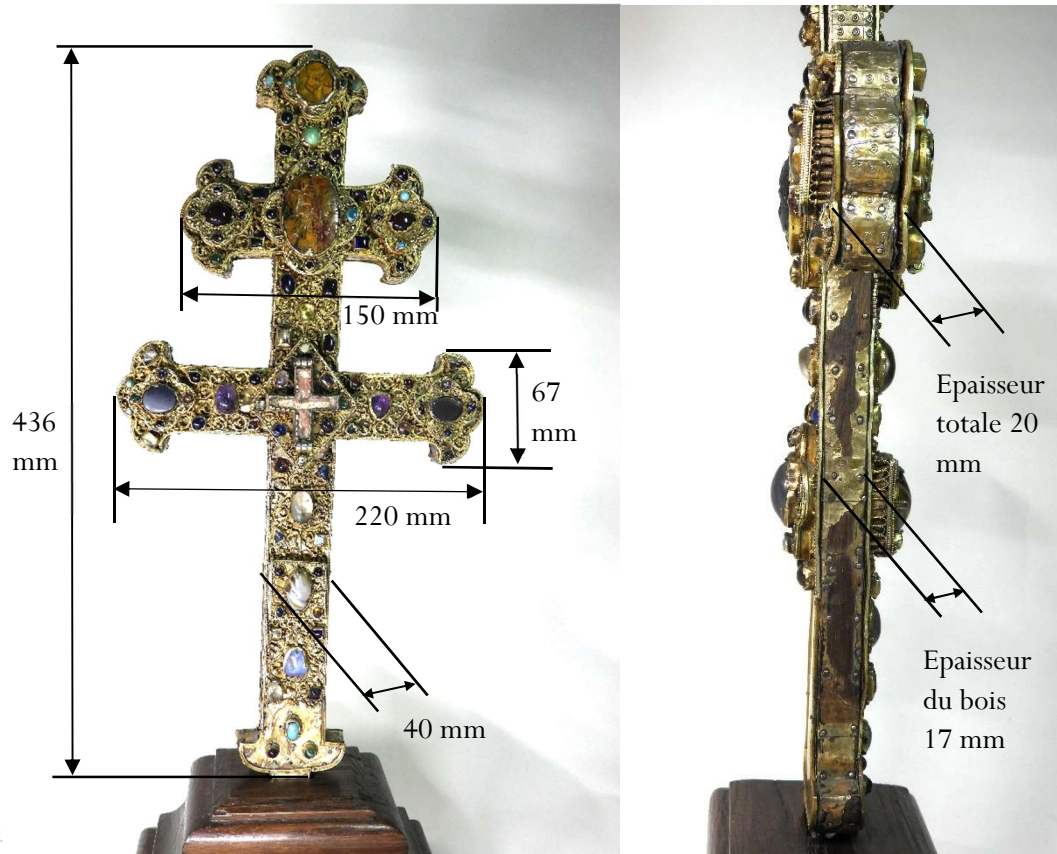


Figure 6. Mesures de la croix prises à Materia Viva

Ces mesures correspondent à celles mentionnées dans le site « Monument Historique de France », la hauteur étant 520 mm si la partie métallique plate servant à la fixation de la croix dans sa base est prise en compte.

### 3.3 Métal de la croix de Gorre

Le métal qui recouvre entièrement le bois de la croix est décrit dans le site « Monuments Historiques de France » (voir le chapitre 2.2) comme étant de l'argent dorée. Ceci est aussi affirmé dans l'inventaire de 1666 [8] et par Mme Taburet Delahaye [9].

Afin de vérifier cela, le métal de la croix sera analysé dans des différents points.

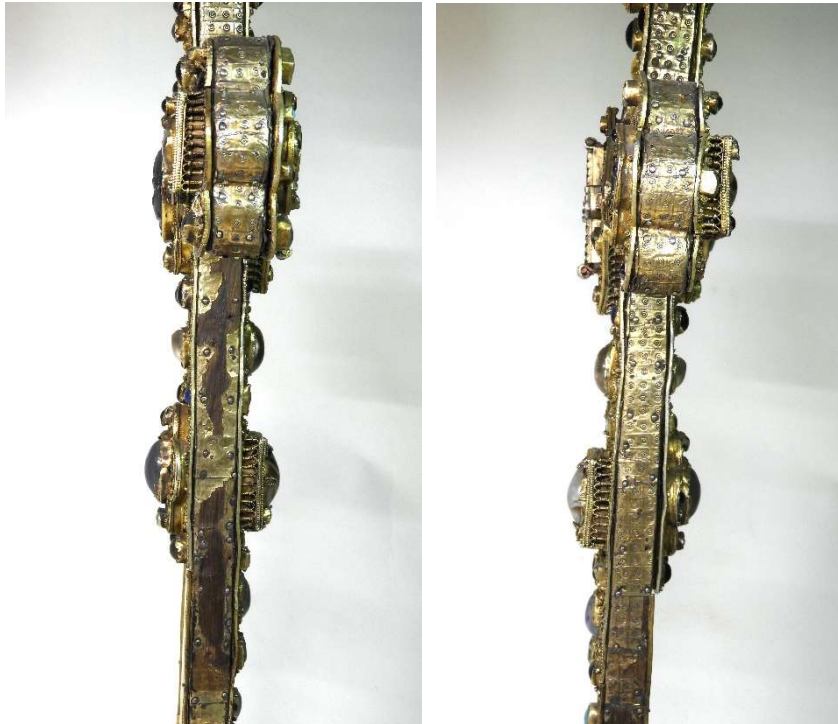
Mme Taburet Delahaye décrit la décoration en filigrane de la façon suivante : « la croix est entièrement recouverte de filigranes sur ses deux faces, particularité extrêmement rare. Des logettes de forme quadrilobée rectangulaire ou losangée dont la tranche est formée un bandeau lisse ou d'une frise d'arcatures de filigranes sont réparties sur la haste et les bras, autre particularité qui semble propre aux ateliers limousins. La relique de la Vraie Croix est abritée dans une logette losangée placée à l'avant au centre de la croisée principale. Les filigranes appartiennent au type classique du XIII<sup>e</sup> siècle : volutes double ou triple enroulement faites de deux ou trois fils accolés ornées au centre d'une rosette de granulations donnant naissance de petites crosses terminées par une granulation et enrichies de petits cylindres ou épis de filigranes. Les volutes petites et rondes sont très serrées, elles se détachent du fond sauf sur les logettes où elles sont entièrement soudées sur le champ métallique. Les



Figure 7. Détail des filigranes. A gauche, logettes avec frises d'arcatures de filigranes sur la tranche. A droite, logette avec tranche lisse.

tranches sont revêtues de feuilles argent gravées d'un fin quadrillage orné de cercles ».

Il peut être constaté que ce quadrillage orné de cercles a pratiquement disparu dans le profil gauche de la croix.



*Figure 8. Détail du quadrillage orné de cercles de la tranche de la croix. A gauche, le quadrillage a pratiquement disparu dans une bonne partie, il n'a pas été remplacé dans une restauration précédente.*

Aussi, deux plaques métalliques sont présentes dans le revers de la croix.

La plaque positionnée dans la base de la croix a été remplacée en 1984 (car elle est vue dans les photos de E.M. Gossin (1923)) lors de la restauration réalisée par J.C. Toulouse. Elle cache une logette dans le bois de la croix visible dans les photos de J. Gourbeix (1965) (fig. 9).

L'autre plaque remplace un crucifix mentionné dans l'ensemble d'inventaires, crucifix qui avait été remplacé par une « statuette » du XVI ou XVII<sup>e</sup> s [9], présente dans les photos réalisées par L. Palustre (1823) par E. Rupain (1845 – 1909) et par E.M. Gossin (1923) (Fig. 9), et probablement enlevée lors de la restauration de la croix en 1952.

Une dernière observation : les filigranes sont manquants dans la partie base de l'avant de la croix (fig. 6).

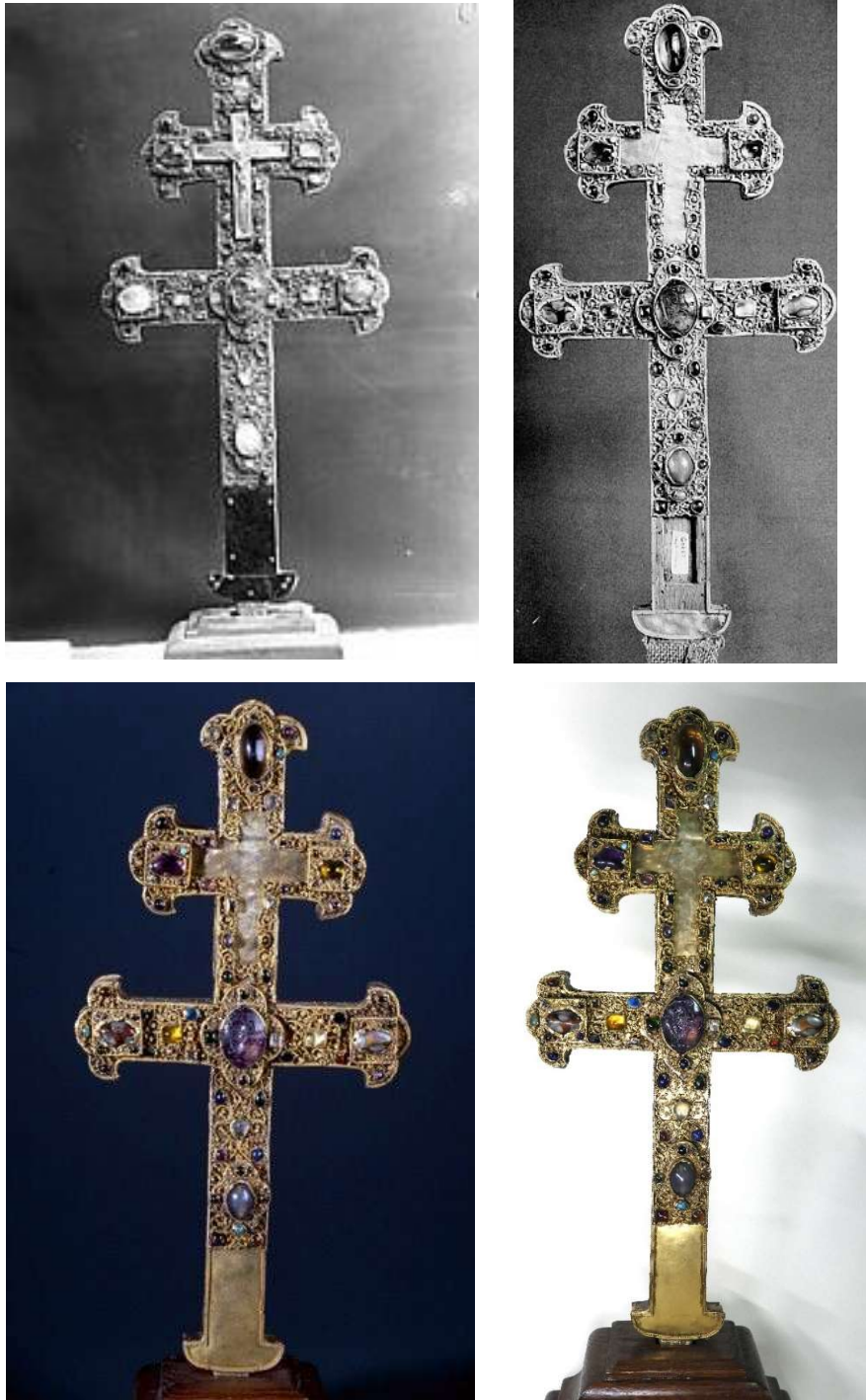


Figure 9. Evolution du revers de la croix. En haut à gauche, photo de M. E. Gossin (1923) où le crucifix et la plaque de la partie inférieure sont présents. En haut à droite photo de J. Gourbeix (1965) où le crucifix a été remplacé par une plaque et où la lochette de la partie basse de la croix est visible. En bas à gauche, photo de F. Magnoux (1983) où la plaque de la partie inférieure réapparaît. En bas à droite photo de Prof. Panczer (2018)



### 3.4 Pierres de la croix de Gorre.

La croix de Gorre est composée de 170 pierres dont 2 pierres « manquantes » :

- 92 pierres dont 1 « manquante » dans l'avert de la croix
- 78 pierres dont 1 « manquante » dans le revers de la croix.

A noter que seront désignées comme « pierres » toutes les pierres naturelles, pierres de synthèses, perles, matières organiques, pierres artificielles et imitation de pierres naturelles trouvées sur la croix.

L'ensemble de pierres est montré dans le chapitre Annexe 3 de ce mémoire.

#### 3.4.1 Type de sertissage

Les pierres sont toutes serties en « bête », c'est-à-dire que la pierre est entourée d'une bête de métal (fig. 11). Ce type de sertissage est très ancien, il a été déjà observé sur certaines bagues datant du I<sup>er</sup> au III<sup>e</sup> s. après J.-C. (voire dans certaines bagues celtes du I<sup>er</sup> s. avant J.-C.) [12].



*Figure 10. Sertissage dit "en bête", aussi appelé sertissage "clos" ou "chaton" en fonction du recouvrement de la pierre.*

### 3.4.2 Numérotation des pierres

Pour la réalisation de l'analyse gemmologique, Il est nécessaire de numéroter les pierres. D'abord, la croix a été schématisée (fig.11). Cela étant fait, les pierres ont été numérotées (fig. 12 et 13) utilisant deux lettres ou bien en utilisant deux lettres et un chiffre :

- La première lettre fait référence à la face de la croix où la pierre se trouve : A, si la pierre est localisée dans l'avert de la croix, R, si elle est dans le revers de la croix.
- La deuxième lettre identifie les pierres les plus importantes en taille et les groupements de pierres autour de celles-ci, en commençant par le haut de la croix vers le bas en vertical et de droite à gauche en commençant par le centre en horizontal. Ces pierres, les plus importantes en taille (dites « principales »), seront identifiées par seulement 2 lettres, par exemple : A.B. (A=avert, B=groupement).
- Le chiffre identifie les petites pierres qui entourent une principale, en partant de la plus proche au-dessus de la pierre principale et en suivant toujours le sens des aiguilles d'une montre, en forme d'escargot, par exemple : A.C.1.
- S'il s'agit d'un groupement de pierres sans pierre principale, les pierres seront nommées de la même façon, par exemple : R.D.1, mais la pierre principale R.D n'existera pas (fig. 13).

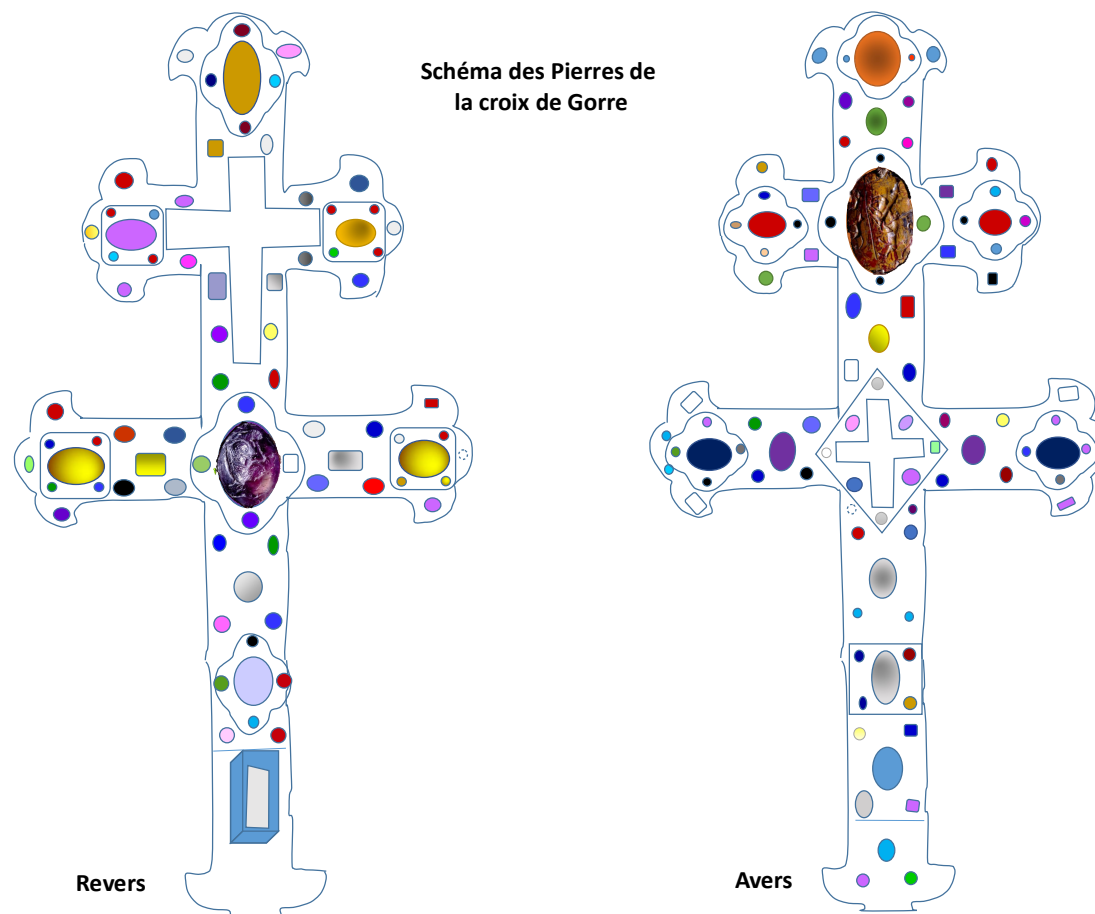


Figure 11. Schéma des pierres de la croix de Gorre

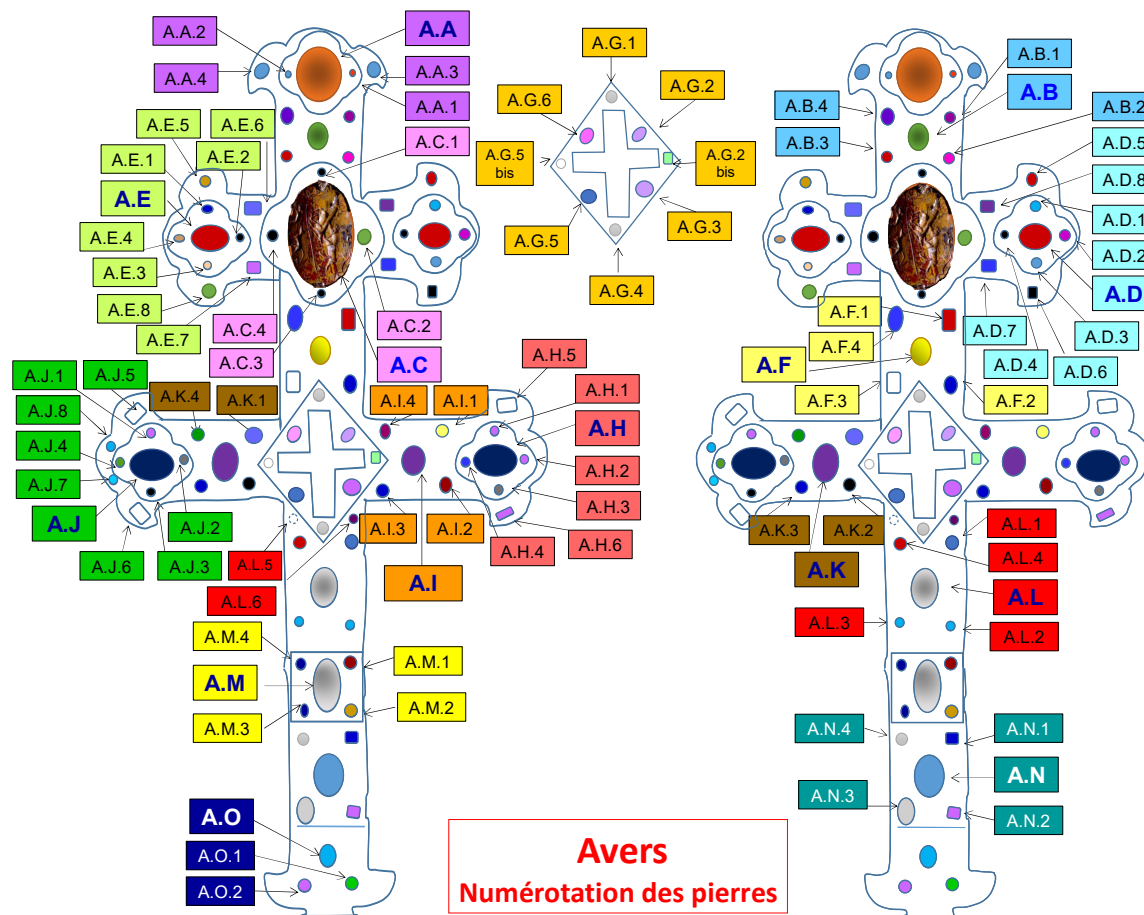


Figure 12. Numérotation des pierres de l'avers de la croix de Gorre.



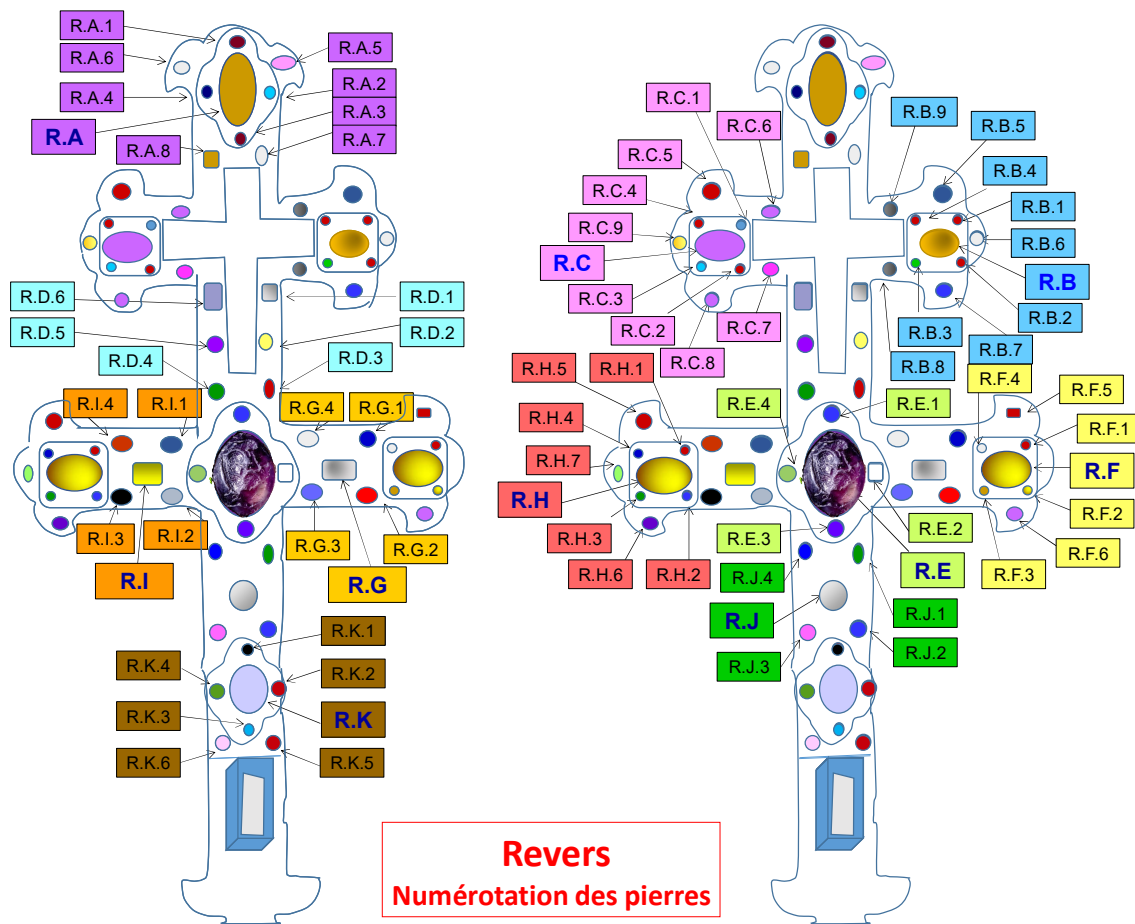


Figure 13. Numérotation des pierres du revers de la croix de Gorre.

### 3.4.3 Forme, type de taille et couleur des pierres.

Les couleurs sont très diverses, et certaines des pierres présentent plusieurs couleurs (fig. 14).

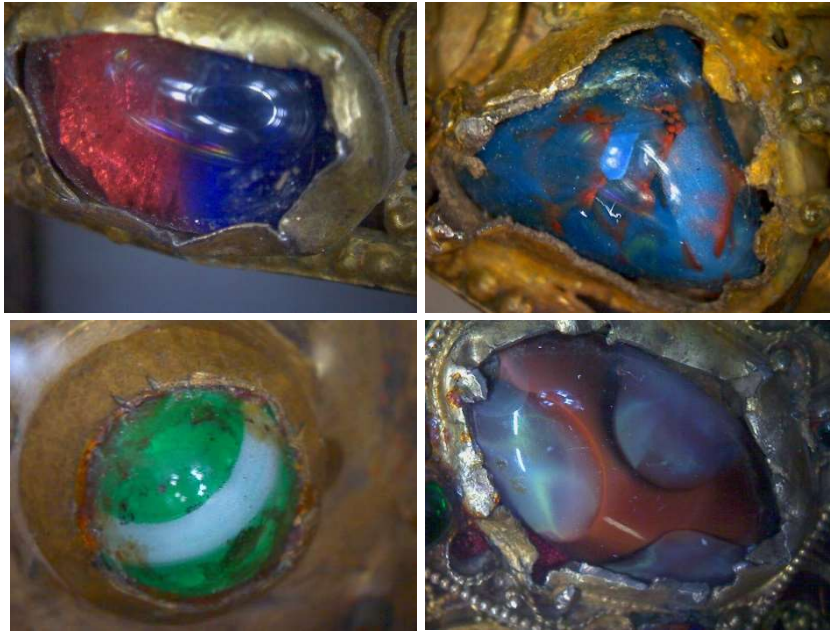


Figure 14. Exemple des pierres bi-couleurs de la croix de Gorre. En haut, à gauche pierre A.F.2. En haut, à droite, pierre A.L.1. En bas à gauche, pierre A.O.1. En bas, à droite, pierre R.H.

Les dimensions des certaines pierres principales sont montrées par le tableau 2. Leur hauteur n'a pas pu être mesurée à cause du sertissage.

Tableau 2. Largeur et longueur de certaines des pierres principales.

Dimensions des pierres (mm)					
Avers			Revers		
Pierres			Pierres		
A.A	22	26	R.A	22	34
A.C	33	47	R.B	13	17
A.D	12	16	R.C	16	22
A.E	13	15	R.E	30	41
A.I	13	16	R.F	18	26
A.K	13	19	R.H	17	26
A.M	16	26	R.K	19	25
A.N	15	20			

Les formes et les tailles constatées sont montrés dans le tableau 2.

Tableau 3. Formes et types de tailles des pierres de la croix de Gorre

Forme	Type de taille	Quantité de pierres de l'avvers presentant cette forme et cette taille	Quantité de pierres du revers presentant cette forme et cette taille
Ronde	Plate	2 dont A.G.1	0
Ronde	Ancienne ou 16/16 (feuilletis et culasse non visibles)	0	R.A.6
Ronde	Facettée	0	R.B.6
Ronde	8/8	0	R.F.4
Ronde	Cabochon	39 dont A.C.4	22
Ronde	Aucune (perle)	A.G.4	0
Ovale	Plate	2 dont A.H	R.G.1
Ovale	Taille semblable à la taille ancienne ou 16/16 (feuilletis et culasse non visibles)	0	R.A.7
Ovale	Cabochon	21 dont A.A.1	25 dont R.A
Ovale	Facettée à 2 pans	0	3 (R.A.1, R.A.3, R.J)
Rectangulaire	Cabochon	7 dont A.E.6	8
Rectangulaire	Pain de sucre	3 (A.D.7, A.F.1, A.H.6)	2 (R.G, R.H.7)
Rectangulaire	Facettée	A.G.5.bis	0
Rectangulaire	Plate	A.L.2	0
Carrée	Cabochon	5 dont A.D.8	5 dont R.A.8
Carrée	Pain de sucre	2 (A.I.1, A.N.1)	4 (R.A.5, R.B.7, R.I.4, R.K.6)
Triangulaire	Cabochon	3 dont A.L.1	0
Irregulière	Cabochon	3 dont A.F.2	3 dont R.C
Poire	Facettée (semblable à une taille poire mais simplifiée)	A.N.3	0

Le type de taille le plus présent est le type cabochon (fig. 16). Mais sont aussi présentes certaines pierres plates (fig. 15), en pain de sucre (fig. 17), en 2 pans (fig. 17) et facettées (fig. 18).



Figure 15. Exemple de pierre plate. A.G.1

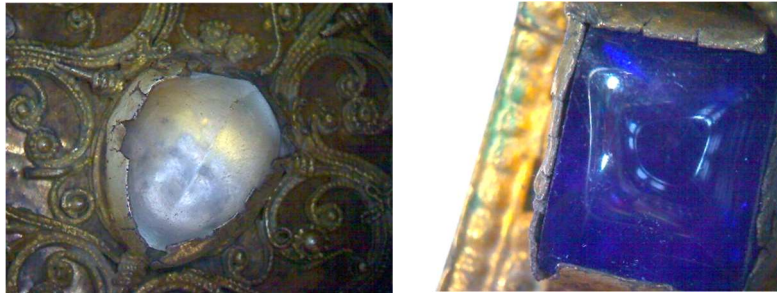


Figure 16. Pierres de la croix de Gorre. A gauche pierre ovale taillée en 2 pans R.J. A droite, pierre rectangulaire taillée en pain de sucre A.D.7.



Figure 17. Exemple de pierres taillées en cabochon. En haut à gauche, pierre ronde A.C.4. En haut à droite, pierre rectangulaire A.E.6. En bas à gauche, pierre triangulaire A.L.1. En bas à droite, pierre irrégulière R.C

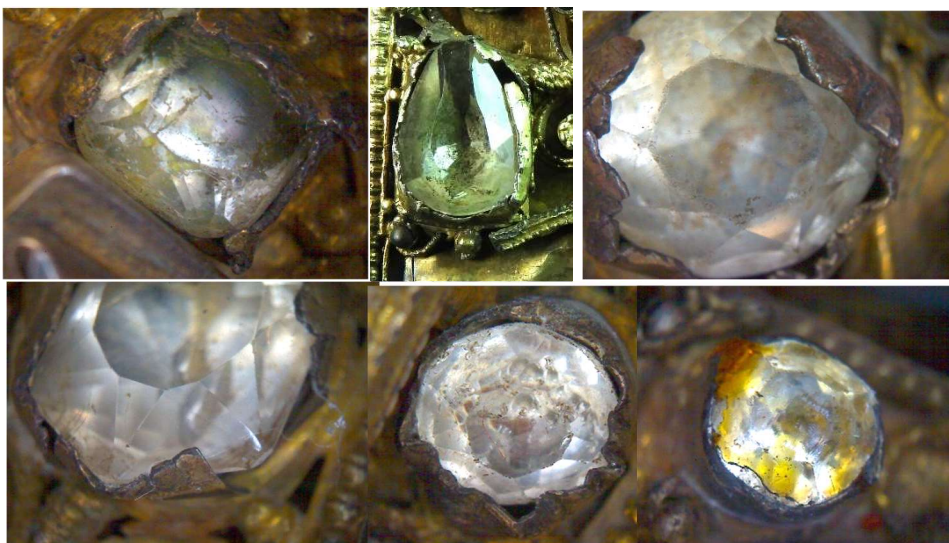


Figure 18. Pierres facettées de la croix de Gorre. En haut à gauche, pierre A.G.5.bis. En haut au centre, pierre A.N.3. En haut à droite, pierre R.A.6. En bas à gauche, pierre R.A.7. En bas au centre, pierre R.B.6. En bas à droite, pierre R.F.4.



Les pierres facettées de la croix de Gorre (fig. 18) étaient déjà présentes dans les photos de Ernest Rupin (1845 – 1909) (tableau 1).

Les tailles en cabochon, à 2 pans et en pain de sucre, sont les tailles les plus anciennes.

Jusqu'au XIII<sup>e</sup> s. la taille des pierres reste très primitive, les pierres étaient simplement polies.

Au XIV<sup>e</sup> s. commence le facettage des pierres. La taille en table plate et pointe régulière appartient à cette époque [13]. Les tailles à 2 pans et en pain de sucre pourraient appartenir à une période entre le XII<sup>e</sup> s. et XIV<sup>e</sup> s.

Le travail des pierres, et tout particulièrement du diamant, culmine sans aucun doute avec la taille de facettes, universellement connue depuis le XV<sup>e</sup> s. Les débuts de cette taille sont obscurs, car la technique du facettage fut longtemps gardée strictement secrète [14].

Louis Berquem invente la taille à 33 facettes [13] dans le XV<sup>e</sup> s. Cette taille est aussi appelée 16/16 (16 faces entourant la table et 16 faces dans la culasse) « taille Mazarin » ou bien « taille double » pour la différencier de la « taille simple » ou 8/8, antérieure à celle-là (fig. 19).

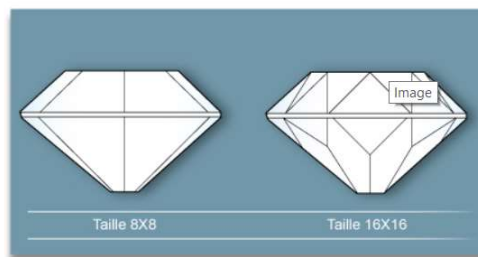
La taille dite « ancienne » est inventée par le vénitien Vincenzo Peruzzi dans le XVII<sup>e</sup> – XVIII<sup>e</sup> s [14] (fig. 19). Elle compte 58 facettes, comme la taille « brillant » moderne mais sans la même symétrie et régularité que l'actuelle.

#### 8/8 :

Correspond à une taille : 8 facettes sur la couronne et 8 facettes sur la culasse. Cette taille est toujours utilisée aujourd'hui.

#### 16/16 :

Correspond à une taille : 16 facettes sur la couronne et 16 facettes sur la culasse. Cette taille est toujours utilisée aujourd'hui.



#### Les tailles anciennes :

La taille ancienne, la taille Peruzzi, la taille Mazarin pour les plus connus.



Figure 19. Tailles 8/8, 16/16, et ancienne selon <http://www.carat-et-moi.com/histoire-et-savoir/la-taille-des-diamants.html>

### 3.4.4 Intaille des pierres

La croix contient 2 pierres avec des intailles, la pierre A.C localisée dans la croisée supérieure de l'avert de la croix (fig. 20) et la pierre R.E localisée dans la croisée inférieure du revers de la croix (fig. 21).



Figure 20. Avers de la croix. Détail de l'intaille, pierre A.C



Figure 21. Revers de la croix. Détail de l'intaille, R.E

Afin d'améliorer l'observation de ces intailles, Materia Viva a réalisé des empreintes des pierres (fig. 22).





Figure 22. Prise d'empreintes aux pierres intaillées

Voici les empreintes obtenues (fig. 23, 24).



Figure 23. Résultat de la prise de l'empreinte de la pierre A.C



Figure 24. Résultat de la prise de l'empreinte de la pierre R.E

Sur la pierre A.C les intailles montrent 2 dessins séparés par une ligne horizontale (fig. 23). Dans la partie supérieure de la pierre, un lion dévore un autre animal, peut-être une antilope, et dans la partie inférieure un chien (ou bien un animal semblable) poursuit ce qui ressemble un lièvre. Une lune et des étoiles entourent ces animaux en mouvement. Il y a aussi des signes ou lettres au bord de la pierre (INΠ au bord gauche, N au bord droit). Les traits de ce dessin sont très rustiques et selon M. De Lasteyrie [11] « ceci rappelle beaucoup le style du début de l'art sassanide » qui démarre avec une influence helléniste dans le III<sup>e</sup> s [15].

La pierre R.E présente une scène de chasse très raffinée par la précision de ses traits et ses détails. Dans cette scène un chevalier combat un lion pendant qu'une lionne (ou panthère ou un animal semblable) prend la fuite. Cette « lionne » semble blessée par une flèche (trait oblique sur la pierre sur le dos de l'animal). Le chevalier, sans moustache ou barbe, est richement habillé avec un costume très ajusté à son corps, un bonnet ou casque en rond ou en forme de globe qui paraît être orné par de perles et muni au sommet d'une rose à six lobes ou aigrette [11]. Sur le dos du chevalier il y a des traits qui ressemblent des ailes. De sa main droite il plonge un poignard au lion. La main gauche est à peine visible, M. De Lasteyrie le dit tenir un arc [11], ce qui pourrait expliquer la « flèche » de la lionne si ce trait observé appartient au dessin et non à l'usure de la pierre. Le cheval est aussi richement ornementé par une housse avec des fleurs ou des étoiles qui le recouvre complètement. Le cheval porte aussi au sommet de sa tête une aigrette.

Selon M. De Lasteyrie, la façon avec laquelle le chevalier et le cheval sont habillés correspond ou sont typiques des chevaliers Perses, et en conséquence la pierre serait d'origine sassanide (III<sup>e</sup> – V<sup>e</sup> s.).

## **4. Techniques de caractérisation**

### **4.1 Techniques conventionnelles de gemmologie**

Les techniques dites conventionnelles de gemmologie sont :

- Observation à la loupe x10, aplanétique et achromatique (sans distorsion et sans aberration de couleur)
- Polariscopes
- Réfractomètre
- Dicroscope



- Diffractomètre

Seule l'observation à la loupe va pouvoir être appliquée car les pierres sont serties. Ceci va permettre de réaliser une première approche des caractéristiques des pierres (inclusions, présence de bulles, type de taille, etc)

## 4.2 Techniques de laboratoire

Pour la réalisation de l'analyse gemmologique les versions portatives des appareils de laboratoire ont été utilisées (appartenant à l'Institut Lumière Matière (ILM Tech)), car la croix était au labo de Materia Viva, et l'analyse a dû se réaliser sur place.

Les techniques appliquées sont expliquées ci-dessous.

### 4.2.1 Observation avec microscope numérique

Un microscope Q-scope Euromex 2.0 Mpixel usb avec polariseur (fig. 25) a été utilisé pour effectuer des photographies macro de haute résolution de chaque pierre sertie, permettant ainsi de visualiser, plus précisément, les particularités externes et internes (inclusions, bulles d'air, cassures, type de taille, fractures, ...), dont certaines déjà observées à la loupe (x10).



Figure 25. Microscope Q-scope Euromex 2.0 Mpixel

### 4.2.2 Observation de la fluorescence sous exposition UV.

Placées sous un rayonnement ultraviolet long (365 nm) ou court (254nm), les pierres vont avoir des réactions variables en fonction de leur composition chimique : inerte, fluorescence, phosphorescence.

L'utilisation des UVs n'est qu'un test indicatif des éléments chromogènes qui se retrouvent, comme défauts ponctuels, dans la composition chimique ou dans la structure cristalline de la pierre.

Les éléments chromogènes sont principalement la première série des éléments de transition du tableau périodique de Mendeleïev : Sc, Ti, V, CR, Mn, Fe, Co, Ni, Cu.

Le saphir, par exemple, dont la composition chimique est  $Al_2O_3$ , a la couleur bleue grâce aux ions de Fe et de Ti, qui peuvent être retrouvés dans sa composition cristalline et chimique. L'observation de la pierre sous UVs peut indiquer :

- si le saphir est naturel (inerte sous UV longs et UV courts dû au Fe qui élimine toute fluorescence ),
- si le saphir est synthétique (bleu laiteux sous UV courts dû à une plus forte quantité de Ti, par rapport au naturel),
- et même donner des indices sur sa provenance par exemple, un saphir métamorphique de Sri Lanka, sera rouge très vif sous UV longs et rouge sous UV courts à cause de la présence du Cr dans sa composition. Un saphir magmatique de Thaïlande sera inerte sous UVs à cause de son fort contenu en Fe.

Une lampe Vilbert Lourmat (UV longs 365 et UV courts 254 nm ; 2x6 W) a été utilisée pour l'observation de la croix. Des photos sous lumière blanche, et ensuite sous UV longs et UV courts, ont été prises afin d'observer la réaction des pierres (fig. 26). L'ensemble des photos prises sous lumière UV sont montrées dans l'annexe 2 de ce mémoire.



Figure 26. Observation de la croix sous UV. A gauche, photo sous lumière blanche de la partie haute du revers de la croix. A droite, la même photo sous UV longs 365nm.

### 4.2.3 Spectrométries vibrationnelles Raman

Cette technique nous donne une information structurale de la pierre. Le spectre obtenu est la signature de la structure de la pierre, en conséquence, distinctif de la pierre.

Pour obtenir ce spectre, une source d'excitation monochromatique (laser de longueur d'onde  $\lambda_0$  nm) est envoyée vers l'échantillon (pierre). L'interaction du laser avec la pierre peut produire différents phénomènes : diffusion, dispersion, diffraction, réflexion et ou réfraction de la lumière. Cette technique mesure le phénomène de diffusion produite par l'excitation de la pierre.

A l'échelle moléculaire de la pierre, lorsqu'elle reçoit l'énergie de la source d'excitation ( $\lambda_0$  nm), les molécules qui la composent vont « absorber » cette énergie, elles vont changer de niveau d'énergie, ce qui produit la vibration de la structure moléculaire. Mais cet état des molécules n'est pas stable. Elles doivent revenir à leurs niveaux d'énergie origine, en rendant l'énergie absorbée. L'énergie de vibration se dénomme « phonon » (fig. 27).

- Si les molécules retournent au même niveau d'énergie d'origine, c'est-à-dire s'ils rendent la même énergie qu'ils ont absorbée lors de l'excitation

( $\lambda_0$ ), nous sommes face au phénomène de « Diffusion élastique » ou « Rayleigh »

- Si elles rendent seulement une partie de l'énergie absorbée ( $\lambda$ ), pour retourner au même niveau d'énergie d'origine, des « phonons » (énergie de vibration) seront émis. C'est-à-dire il va se produire une émission de « stokes ».
- Si elles rendent plus d'énergie que celle absorbée ( $\lambda'$ ), pour revenir à son niveau d'énergie initial, elles vont annihiler de « phonons ». C'est-à-dire, il va se produire une émission de « anti-stokes ».

Dans les deux derniers cas, nous sommes face au phénomène de « Diffusion inélastique » ou « RAMAN ».

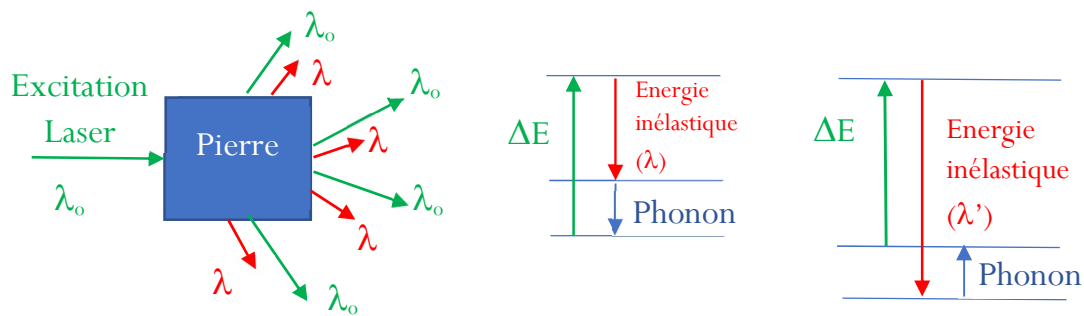


Figure 27. Diffusion Raman. A gauche, représentation de l'excitation de la pierre, avec la diffusion élastique (Rayleigh) en vert et la diffusion inélastique (Raman) en rouge. Au milieu, représentation des niveaux d'énergie moléculaires avec l'émission de phonos (émission de stokes). A droite, représentation d'annihilation de phonos (émission d'anti-stokes)

Les phénomènes de diffusion élastique (Rayleigh) et inélastique (Raman) peuvent être observés dans le spectre Raman (fig 28).

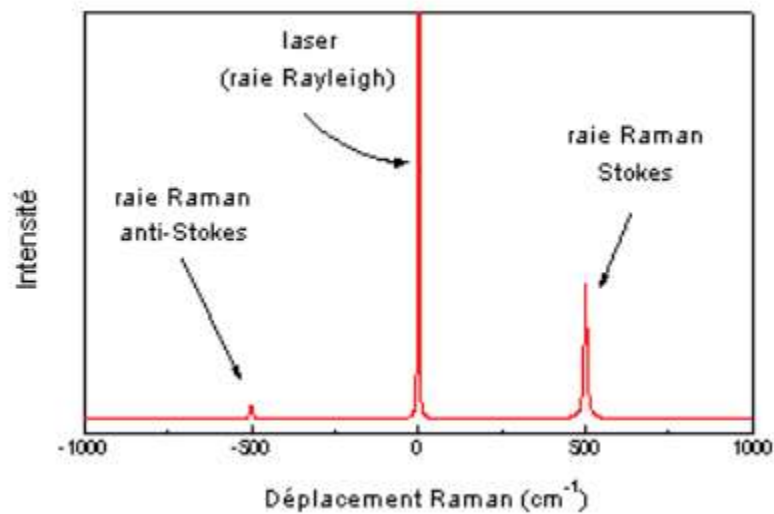


Figure 28. Spectre Raman en nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ ). Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )  
 $= 10^7 / \lambda$  (nm). Représentation des raie anti-stokes, et stokes.

Comme il peut être observé, (fig. 28), la diffusion élastique est beaucoup plus intense que l'inélastique. Aussi, l'émission de stokes est plus intense que l'émission d'anti-stokes.

En conséquence, les spectres Raman qui seront utilisés pour l'analyse des pierres :

- Seront relatifs à la longueur d'onde de la source d'excitation, ( $\lambda_0$  nm, ou en nombre d'onde, ( $\text{cm}^{-1}$ )), afin d'éliminer du spectre les raies Rayleigh, et de façon à obtenir un spectre Raman, ou signature de la pierre, indépendant de la source d'excitation.
- Représenteront les raies Raman stokes, car elles sont plus intenses, donc plus visibles, que les raies Raman anti-stokes.

La diffusion inélastique produit 4 types de vibration de la structure moléculaire. Chaque type de vibration sera représentée par une raie (stokes) dans le spectre Raman.

Les types de vibration sont les suivantes (fig.29) :

- $\nu_1$  ou *stretching* (élongation ou étirement) symétrique
- $\nu_2$  ou *bending* (déformation ou torsion) symétrique
- $\nu_3$  ou *stretching* antisymétrique
- $\nu_4$  ou *bending* antisymétrique

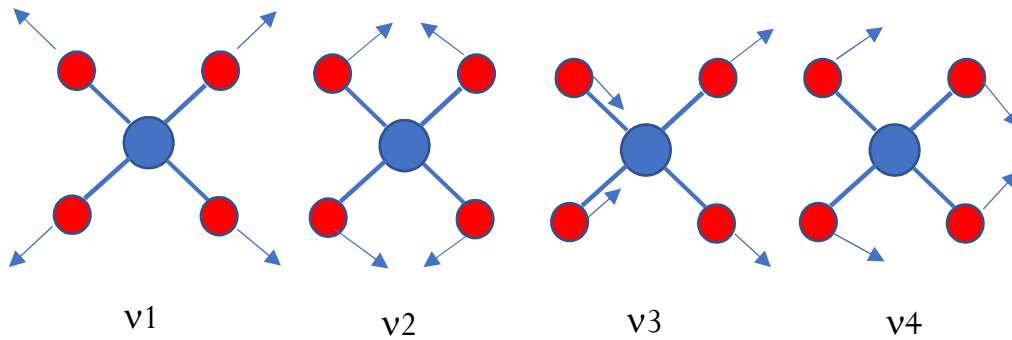


Figure 29. Illustration des types de vibration inélastique pour un ion de phosphate  $(PO_4)^{3-}$ , coordinance 4 (tétraèdre).

Les vibrations dites « *bending* » se produisent plus facilement que les « *stretching* », c'est-à-dire, elles ont besoin de moins d'énergie d'excitation pour se produire que les « *stretching* ». Les vibrations dites « symétriques » se produisent plus facilement que les « antisymétriques ».

En conséquence, sur le spectre Raman, la première raie à apparaître (pour les valeurs de nombre d'onde,  $cm^{-1}$ , basses) est la raie « *bending* symétrique », ensuite, la raie « *bending* antisymétriques », puis la raie « *stretching* symétrique », et, en fin, la raie « *stretching* antisymétrique » (pour les valeurs de nombre d'onde,  $cm^{-1}$ , plus hautes). Dans certains cas de structures moléculaires, la raie « *bending* antisymétrique » peut apparaître après la raie « *stretching* symétrique ».

Pour la mesure et représentation de la diffusion inélastique, l'appareil utilisé est le spectromètre Raman. Le spectromètre est composé de (fig. 30) :

- une source d'excitation, lumière monochrome (laser en notre cas) qui est envoyée vers l'échantillon (pierre à analyser)
- un filtre pour éliminer les autres phénomènes, différents de la diffusion inélastique, qui peuvent être produits par interaction de la lumière avec l'échantillon (réflexion, diffraction, réfraction, dispersion)
- un prisme, ou réseau de dispersion, qui produit la dispersion des différentes longueurs d'onde diffusées
- un détecteur, CCD (Charged Coupled Device), qui compte la quantité de photons qui sont captés pour chaque longueur d'onde diffusée, composant ainsi le spectre Raman.

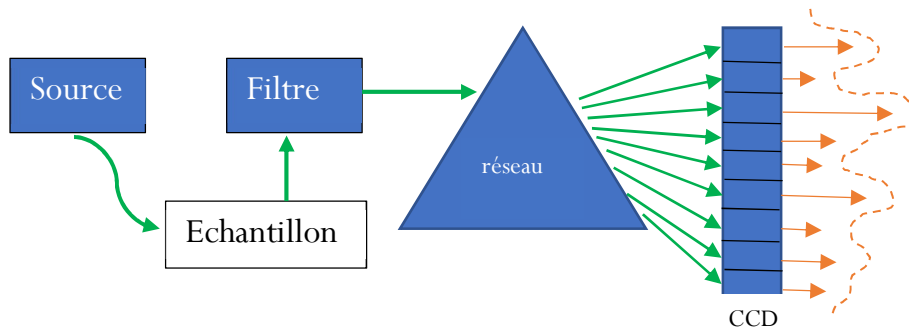


Figure 30. Schéma du fonctionnement du spectromètre Raman

Deux spectromètres ont été utilisés pour l'acquisition des spectres Raman des pierres de la croix de Gorre :

- Un Raman portable Ocean Optics R 3000HR (fig. 31) avec sonde fibre optique et excitation laser 785 nm (proche infrarouge) de 250 mW permettant de couvrir une gamme spectrale de 200 à 2700  $\text{cm}^{-1}$  avec une résolution spectrale de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Réglage : 5 secondes d'acquisition.
- Un Raman portable Ocean Optics 532 nm avec sonde fibre optique et excitation laser 532 nm (vert) de 50 mW permettant de couvrir une gamme spectrale de 100 à 1800  $\text{cm}^{-1}$  avec une résolution spectrale de 2  $\text{cm}^{-1}$ . Réglage : 5 secondes d'acquisition

Le diamètre du faisceau du laser est 1mm pour chaque spectromètre portatif décrits ci-dessus. Le diamètre du faisceau des spectromètres de laboratoire (non portatifs), est 3  $\mu\text{m}$ , permettant ainsi, non seulement l'analyse de la pierre, mais aussi, l'étude de ses inclusions.

Pour l'analyse de la croix, il était nécessaire de prévoir deux sources d'excitation différentes (785nm et 532 nm), car, pour certaines énergies d'excitation, la pierre peut produire un phénomène de fluorescence qui empêchera d'enregistrer la diffusion inélastique dans le spectre Raman. Effectivement, face à une énergie d'excitation, la pierre peut transmettre très rapidement l'énergie absorbée, en forme de photons, produisant une fluorescence.





Figure 31. Spectromètre Raman portable. Acquisition des spectres Raman des pierres.

#### 4.2.4 Analyse XRF

La fluorescence sous rayons X (X-Ray Fluorescence) permet l'analyse chimique élémentaire de tout type de matériaux inorganiques, composés d'éléments de numéro atomique  $Z > 11$  (à partir du magnésium) (fig. 32). Cette méthode d'analyse élémentaire non destructive est basée sur l'énergie de rayons X émis lors de l'interaction de rayons X incidents avec les électrons de cœur des atomes du matériau.



Figure 32. Tableau périodique des éléments analysables par XRF et leur limite moyenne de détection (LOD)

L'intérêt de cette analyse est qu'elle permet de connaître la composition principale de la pierre (par exemple  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pour les corindons), et aussi les éléments dites « traces », contenus par la pierre en faible quantité. Ces éléments « traces » peuvent être indicatifs :

- De la couleur, par exemple pour les corindons : si l'analyse XRF détecte la présence importante de Cr, le corindon sera un rubis et donc rouge. Si elle détecte la présence importante de Fe et Ti, le corindon sera un saphir et donc bleu. Si elle détecte la présence importante de V, le corindon sera un « fancy » saphir (ou saphir de couleur) vert.
- De la « nature » de la pierre, par exemple pour les corindons : si l'analyse XRF détecte la présence de Pt, il s'agit d'un corindon de synthèse et non naturel.
- De l'origine, par exemple pour les saphirs : si l'analyse XRF montre la présence importante de Mg, il s'agit d'un corindon provenant d'un gisement magmatique au lieu d'un gisement métamorphique.

L'appareil portatif utilisé pour l'analyse des pierres de la croix est un analyseur XRF Thermo Niton XL3t 980 GOLDD + (puissance de 2 W, anode Ag) monté sur un trépied permettant une orientation de l'analyseur et une mesure à distance sécurisée (RX) (fig. 33).



Figure 33. Analyse d'une pierre de la Croix de Gorre par XRF

La résolution spatiale est de 3 mm. Le temps d'analyse est de 150 s. La précision est variable selon les éléments et la matrice analysée. Le mode « Minerais » a été utilisé après une calibration préalable sur les standards NIST610 and 612 de compositions connues. Les éléments majeurs sont exprimés en % du poids de l'élément ou de l'oxyde. Les éléments « traces » en ppm (partie par million).

## 5. Résultats bruts

### 5.1 Métal de la croix

L'analyse du métal a été faite en utilisant la technique XRF. Cinq mesures ont été réalisées dans les points signalés dans le schéma ci-dessous (fig. 34)

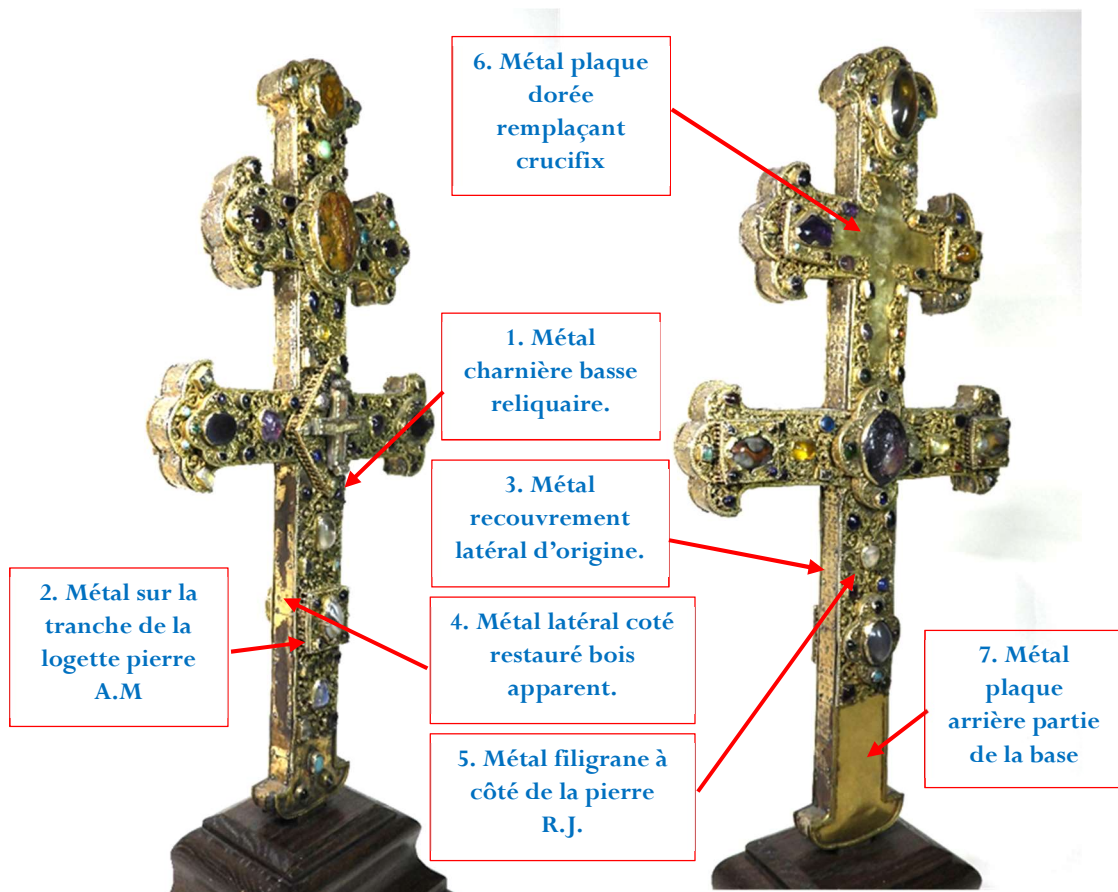


Figure 34. Analyse XRF du métal de la croix. Schéma des mesures prises.

Les résultats obtenus sont les suivants (tableau 4).

Tableau 4. Analyse XRF du métal de la croix de Gorre. Type d'acquisition : Precious Metals

1. Métal charnière basse du réliquaire		
Elements détectés	Contenu en %	Erreur 2 $\sigma$
Ag	87,10	0,20
Au	5,57	0,05
Cu	4,94	0,06

2. Métal sur la tranche de la logette pierre A.M		
Elements détectés	Contenu en %	Erreur 2 $\sigma$
Au	50,32	0,10
Ag	44,98	0,12
Cu	3,74	0,04

3. Métal recouvrement latéral d'origine		
Elements détectés	Contenu en %	Erreur 2 $\sigma$
Ag	73,63	0,17
Au	25,08	0,08

4. Métal latéral coté restauré bois apparente		
Elements détectés	Contenu en %	Erreur 2 $\sigma$
Ag	76,93	0,15
Au	21,48	0,07

5. Métal filigrane à coté de la pierre R.J		
Elements détectés	Contenu en %	Erreur 2 $\sigma$
Ag	53,16	0,17
Au	41,21	0,12
Cu	3,60	0,05

6. Métal plaque dorée crucifix enlevé		
Elements détectés	Contenu en %	Erreur 2 $\sigma$
Ag	93,32	0,18
Cu	4,19	0,05
Au	2,19	0,03

7. Métal: Plaque arrière partie de la base		
Elements détectés	Contenu en %	Erreur 2 $\sigma$
Au	51,78	0,08
Ag	46,27	0,09

Les résultats montrent que les filigranes de la croix ainsi que la plaque de la base de la croix (points 2, 5 et 7) sont constitués d'un mélange or et argent (ce qui fait penser à l'« electrum » ou au vermeil).

Les tranches de la croix (points 3 et 4) sont recouvertes par ce qui semble être de l'argent avec un placage important en or (semblable au « gold filled »), ou bien elles sont recouvertes d'un mélange d'or et d'argent, ce dernier métal étant prédominant.

Concernant la plaque du crucifix et la charnière du reliquaire (points 1 et 6), celles-ci sont en argent plaqué d'or.

## 5.2 Pierres de la croix

En partant des spectres Raman obtenus aux excitations 785nm et 532nm, les graphes acquis par les spectromètres peuvent être classés en 8 grandes groupes :

- Spectres Raman « quartz »
- Spectres Raman « corindons »
- Spectres Raman « béryls »
- Spectres Raman « perles »
- Spectres Raman « turquoise »
- Spectres Raman avec fluorescence correspondant aux « verres artificiels ».
- Spectre Raman avec fluorescence correspondant aux « verres artificiels » mais avec un pic de vibration vers  $409\text{ cm}^{-1}$
- Spectres Raman avec fluorescence similaire à celle du verre. Imitations de lapis-lazuli.

### 5.2.1 Spectres Raman « quartz »

- **Quartz monocristallins**

Les spectres Raman de 29 pierres de la croix, sont caractérisés par une raie intense autour de  $460\text{ cm}^{-1}$  (fig. 35).

**Ce type de spectre correspond bien au spectre Raman du quartz monocristallin. Ceci a été vérifié en comparant le spectre Raman de certaines pierres de ce groupe, aux spectres Raman « quartz » contenus dans la base de données RRUFF.**

Sur le spectre Raman de quartz, sont observés les raies des 2 types de vibrations typiques de la diffusion inélastique [16] : *bending* symétrique ( $\nu_2$ ), raie à  $353\text{ cm}^{-1}$ , et

le *stretching* symétrique ( $v_1$ ), raie à  $460\text{ cm}^{-1}$ . Les vibrations antisymétriques sont plus faibles en intensité, étant à  $404\text{ cm}^{-1}$  la raie correspondant au *bending* ( $v_4$ ), et à  $807\text{ cm}^{-1}$  la raie correspondant au *stretching* ( $v_3$ ).

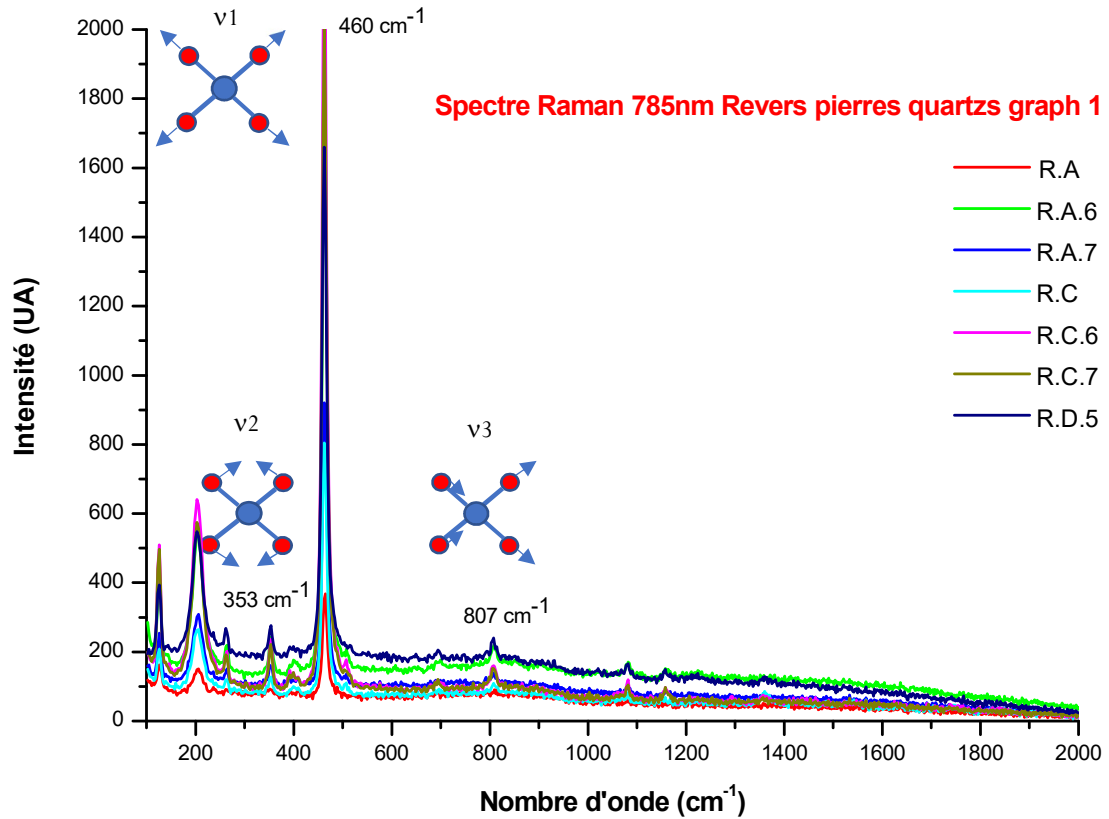


Figure 35. Spectre Raman quartz monocristallins. Pierres R.A, R.A.6, R.A.7, R.C, R.C.6, R.C.7, R.D.5

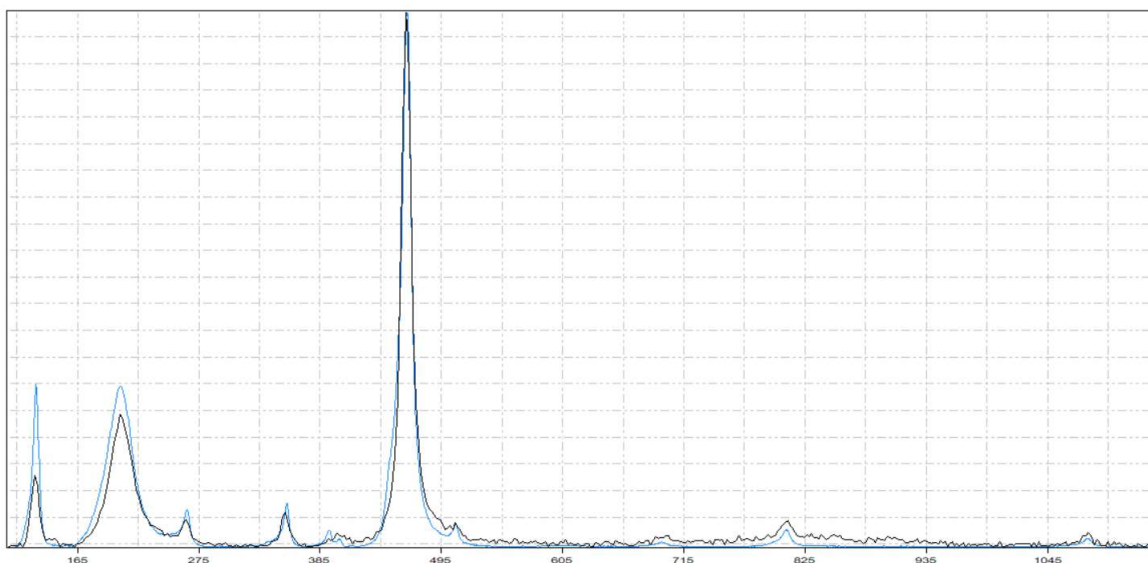


Figure 36. Comparaison du spectre Raman de la pierre R.A.6 avec le spectre Raman correspondant au quartz cristal de roche de la base de données RRUFF (R040031)



Tableau 5. Pierres de la croix de Gorre dont leur spectre Raman correspond à celui des quartz monocristallins.

Pierres	Observations au microscope numérique	Identification selon spectre Raman
A.F.3	Rectangulaire cabochon avec inclusions	Quartz monocristallin, cristal de roche
A.G.3	Ovale cabochon avec givres	Quartz monocristallin, améthyste
A.G.5 bis	Rectangulaire taille ancienne avec inclusions	Quartz monocristallin, cristal de roche
A.G.6	Ovale cabochon avec inclusions	Quartz monocristallin, quartz rose
A.H.5	Rectangulaire cabochon	Quartz monocristallin, cristal de roche
A.I	Ovale cabochon avec inclusions	Quartz monocristallin, améthyste
A.J.5	Rectangulaire cabochon avec inclusions	Quartz monocristallin, cristal de roche
A.J.6	Rectangulaire cabochon avec inclusions	Quartz monocristallin, cristal de roche
A.K.	Ovale cabochon avec inclusions	Quartz monocristallin, améthyste
A.L	Ovale cabochon	Quartz monocristallin, cristal de roche
A.N.3	Taille poire facetté avec petites inclusions	Quartz monocristallin, cristal de roche
A.N.4	Carré cabochon avec petites inclusions	Quartz monocristallin, cristal de roche
R.A	Pierre brune claire transparente, ovale cabochon	Quartz monocristallin, quartz fumé
R.A.6	Pierre incolore transparente ronde, taille ancienne	Quartz monocristallin, cristal de roche
R.A.7	Pierre incolore transparente, taille ovale ancienne	Quartz monocristallin, cristal de roche
R.A.8	Pierre carrée, taille cabochon, transparente brune claire	Quartz monocristallin, quartz fumé
R.B.8	Pierre violette grisâtre translucide ovale cabochon	Quartz monocristallin, améthyste
R.B.9	Pierre violette grisâtre translucide rectangulaire cabochon	Quartz monocristallin, améthyste
R.C	Pierre ovale, violette translucide cabochon	Quartz monocristallin, améthyste
R.C.6	Pierre violette translucide rectangulaire cabochon	Quartz monocristallin, améthyste
R.C.7	Pierre rose transparente ovale cabochon	Quartz monocristallin, quartz rose
R.D.1	Pierre incolore transparente rectangulaire cabochon	Quartz monocristallin, cristal de roche
R.D.5	Pierre violette translucide ovale cabochon	Quartz monocristallin, améthyste
R.E	Pierre violette translucide, ovale avec entailles	Quartz monocristallin, améthyste
R.E.2	Pierre incolore transparente rectangulaire cabochon	Quartz monocristallin, cristal de roche
R.F.6	Pierre violette translucide triangulaire irrégulière cabochon	Quartz monocristallin, améthyste
R.G.4	Pierre incolore transparente, rectangulaire cabochon	Quartz monocristallin, cristal de roche
R.I.2	Pierre incolore transparente, rectangulaire cabochon	Quartz monocristallin, cristal de roche
R.J	Pierre incolore transparente, forme ovale, facettée à 2 pans	Quartz monocristallin, cristal de roche

Les 29 pierres de la croix qui présentent le même spectre sont renseignées dans le tableau 5 où l'observation de chacune, au microscope numérique, est aussi décrite.

**De ces 29 pierres, 27 étaient déjà présentes dans les photos de M.E Gossin, 1923. Seulement la pierre R.D.1 a été remplacée après, car en 1923 elle apparaît ronde avec une taille ancienne, et aujourd'hui elle est rectangulaire en taille cabochon. La pierre R.G.4 semble avoir été remplacée aussi, car elle présente de cassures en 1923 qui ne sont pas visibles aujourd'hui.**

Ces 29 pierres, quartz monocristallins, peuvent être classées en 4 types en fonction de leurs couleurs (fig. 37) :

- Cristal de roche : quartz incolore
- Quartz rose
- Améthyste : quartz violet
- Quartz fumé : quartz brun.



*Figure 37. Exemple des pierres identifiées comme quartz. En haut à gauche, cristal de Roche. En haut à droite, quartz rose. En bas à gauche, améthyste. En bas à droite quartz fumé.*

Pour expliquer la raison de ces couleurs et ainsi interpréter les résultats observés sous lumière UV, il est nécessaire de connaître la composition chimique et la structure cristalline du quartz.

Le quartz est un dioxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ), de densité 2.65 et dureté 7 dans l'échelle de Mohs.

La coordinance du silicium est 4. Cela signifie que l'atome de silicium va être entouré de 4 oxygènes, en formant un tétraèdre où le silicium est à son centre et les oxygènes sont à ses sommets. Ces oxygènes seront partagés avec le silicium du tétraèdre voisin (fig. 38).

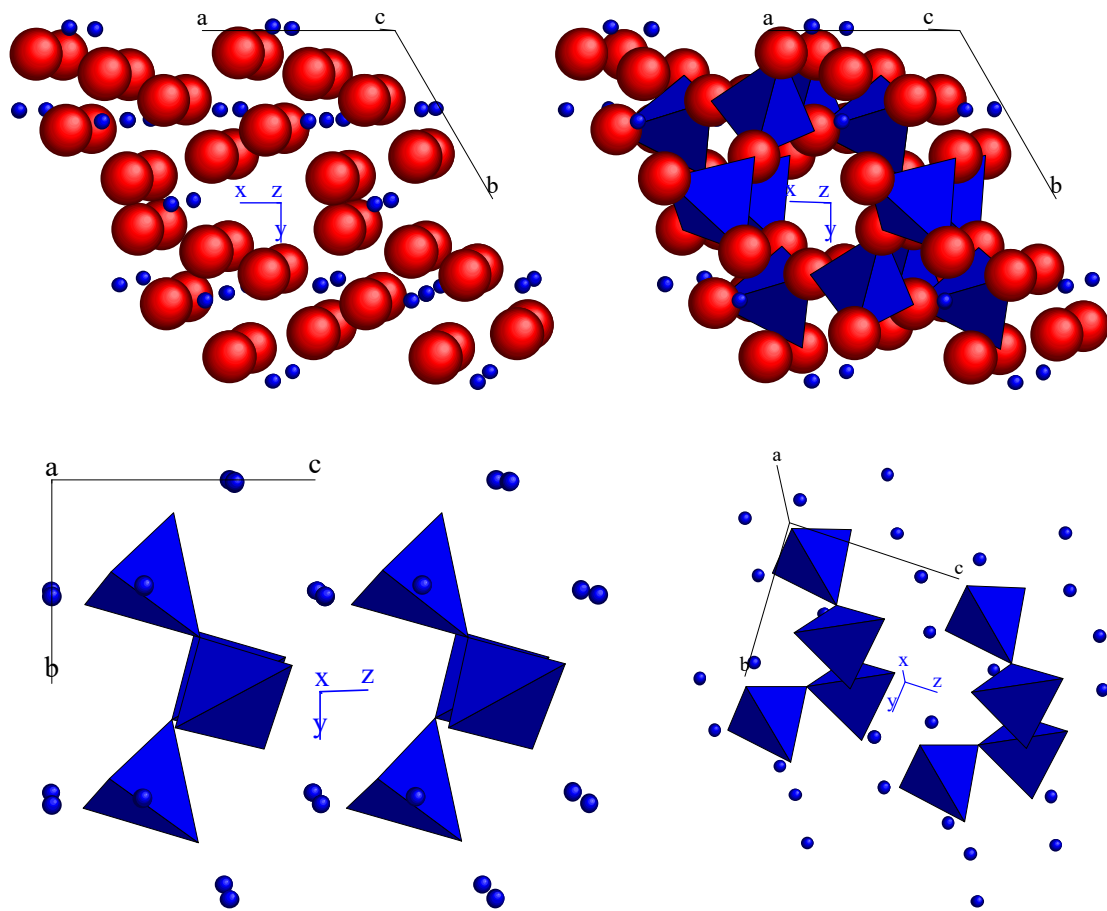


Figure 38. Structure atomique du cristal de quartz, selon le plan (0 0 1), composée par 2 mailles. En haut à gauche, structure du cristal de quartz ( $\text{SiO}_2$ ), étant bleus les ions de silicium et rouges les ions d'oxygène. En haut à droite, représentation de la coordinance 4 du silicium (tétraèdres avec les ions d'oxygène dans leurs sommets). En bas à gauche, représentation du cristal de quartz selon le plan (1 0 0) dans laquelle les anions d'oxygène ont été omis afin de rendre l'observation de la coordinance 4 du Si plus simple. En bas à droite, représentation du cristal selon le plan (1 1 1).

Le quartz est un cristal, un corps caractérisé par l'arrangement ordonné de ses atomes constitutifs, dont le système cristallin est rhomboédrique.

Le cristal est constitué par des mailles qui se répètent de façon ordonnée.

La maille du cristal est l'enveloppe le plus petit parallélépipède de matière cristallisée conservant toutes les propriétés géométriques, physiques et chimiques du cristal et contenant suffisamment d'atomes pour respecter sa composition chimique.

Lorsqu'il est dit que le système cristallin du quartz est rhomboédrique, ceci veut dire que la géométrie de la maille est rhomboédrique (fig. 38).

Cette géométrie est définie par :

- Ses paramètres de maille :  $a=b=c$ ,  $\alpha=\beta=\gamma\neq 90^\circ$  (fig. 39).

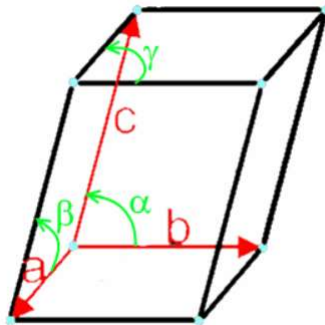


Figure 39. Structure géométrique de la maille rhomboédrique

- Et ses éléments de symétrie (fig. 40):

- Un axe de rotation de  $120^\circ$  (notation A3, symbole  $\triangle$ )
- Trois axes de rotation de  $180^\circ$  (notation A2, symbole  $\circ$ ),  
perpendiculaires à trois plans (notation M, symbole  $\text{—}$ )
- Un centre (notation C, symbole  $\bullet$ )

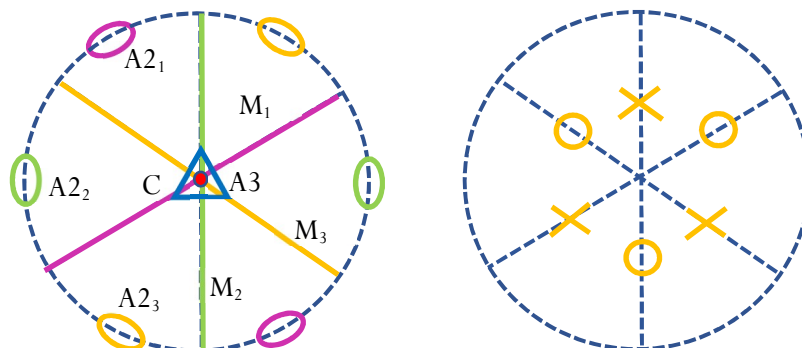


Figure 40. Éléments de symétrie du système cristallin rhomboédrique. À gauche, les éléments de symétrie. À droite, les projections des normales aux faces (« x » : pour les vecteurs des faces visibles, « o » : pour les vecteurs des faces non visibles)

Comme, il a été dit, 29 pierres quartz ont été identifiées par leur spectre Raman. Pour toutes ces pierres le spectre est le même, malgré la différence de couleurs, car le spectre donne une information sur la structure cristalline.

Le cristal de roche est un quartz incolore. Sa structure et sa composition sont présentées dans la page précédente. Toutes les longueurs d'onde de la lumière, traversent le cristal sans obstacle.

Les autres couleurs du quartz sont causées principalement par des « centres de couleur ». Les centres de couleur sont des défauts ponctuels du réseau cristallin : atomes de substitution, interstitiels ou lacunes. Ils se forment lors de la croissance du cristal, généralement par phénomènes naturels d'irradiation ou de bombardement de particules

Le quartz fumé, ou brun, est un quartz qui a souffert une altération de la structure interne de la maille, sous influence de la radiation de courtes longueurs d'onde. Un atome de  $Al^{3+}$ , avec des ions alcalins  $H^+$ , remplace un atome de  $Si^{4+}$ , et l'irradiation laisse un électron d'un oxygène voisin isolé. Cet électron absorbe certaines longueurs d'onde de la lumière qui traversent le quartz, et en conséquence donnent la couleur brunâtre.

L'améthyste doit sa couleur aux ions de  $Fe^{3+}$  avec des ions alcalins  $H^+$ , qui remplacent un atome de  $Si^{4+}$ , et des ions  $Fe^{3+}$  qui ne remplaceront pas les ions de  $Si^{4+}$  mais qui seront en positions interstitielles dans le cristal. L'irradiation éjecte un électron du fer en substitution, qui rejoint le fer interstitiel, produisant des ions  $Fe^{4+}$  qui absorbe des longueurs d'onde entre 357nm et 545 nm (le vert et le jaune) donnant la couleur violette.

La couleur du quartz rose serait causée par un transfert de charge  $Ti^{3+} \Rightarrow Ti^{4+}$  et/ou  $Fe^{2+} \Rightarrow Ti^{4+}$  et/ou d'infimes inclusions fibreuses de dumortierite ou d'un minéral similaire [17].

**La composition chimique du quartz, ainsi que les « défauts » qui produisent ses différentes couleurs rendent le quartz inerte ou donnent une très faible fluorescence sous lumière UV à 365nm et 254 nm.**

**Ceci est le cas des 29 quartz identifiés par spectroscopie Raman (fig. 41, voir reste des observations de la croix sous lumière UV dans le chapitre Annexe 2).**



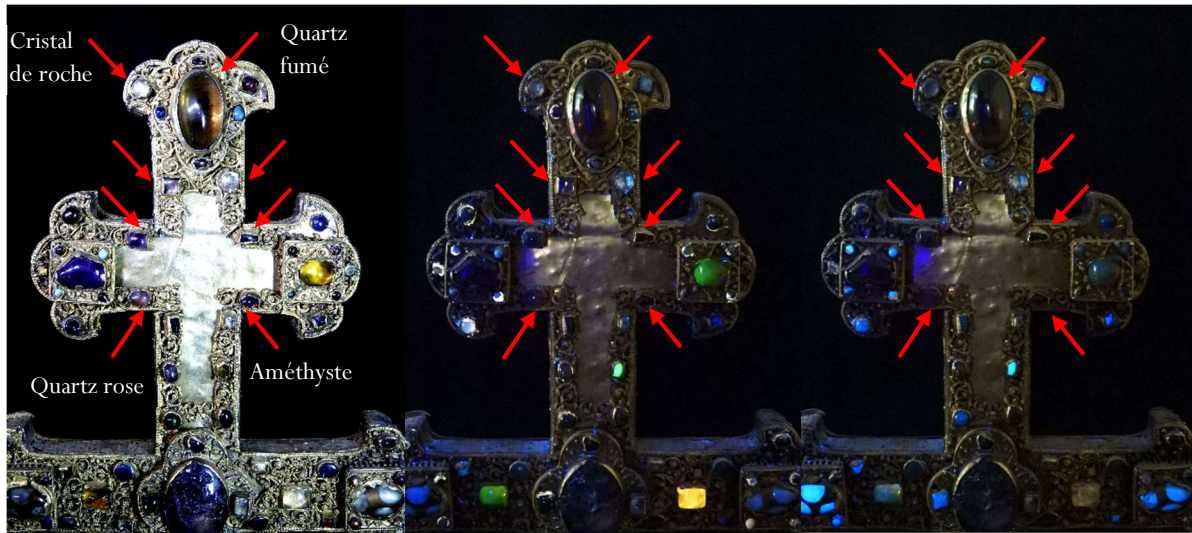


Figure 41. Réaction des quartz aux UVs. A gauche, photo du revers de la croix à la lumière blanche, pierres R.A, R.6., R.A.7, R.A.8, R.B.8, R.B.9, R.C.7, R.C.8. Au centre, réaction des pierres aux UV 365nm. A droite réaction des pierres aux UV 254nm.

- **Quartz microcristallins**

Sur 4 spectres Raman « quartz » il a été observé une raie à  $500\text{cm}^{-1}$  (Fig. 43) Ceci est caractéristique des quartz microcristallins [16].

La liste de pierres qui présentent cette manifestation dans leur spectre « quartz » est donnée par le tableau 6 (fig. 42).

Tableau 6. Pierres de la croix identifiées comme quartz microcristallins selon spectres Raman

Pierres	Observations au microscope numérique	Identification selon spectre Raman
A.A	Transparente avec plaquettes marrons, ronde aplatie	Quartz microcristallin, agate avec cristal de roche et plaquettes de jaspé jeune ou sardoine
A.C	Pierre brune claire-rouge ovale gravée avec dessins d'animaux sur ciel étoilé.	Quartz microcristallin, jaspé jaune et rouge
A.M	Ovale cabochon	Quartz microcristallin, agate
R.K.	Pierre grisâtre translucide percée à la verticale, ovale cabochon	Quartz microcristallin, calcédoine



Les pierres A.A, A.C et A.M étaient déjà présentes dans les photos de la croix de 1923 et de 1845-1909. La pierre R.K a été remplacée après 1923, probablement lors de la restauration de 1952.



Figure 42. Pierres identifiées comme quartz microcristallins. En haut à gauche, pierre A.A. En haut à droite, pierre A.C. En bas à gauche pierre A.M. En bas à droite, pierre R.K.

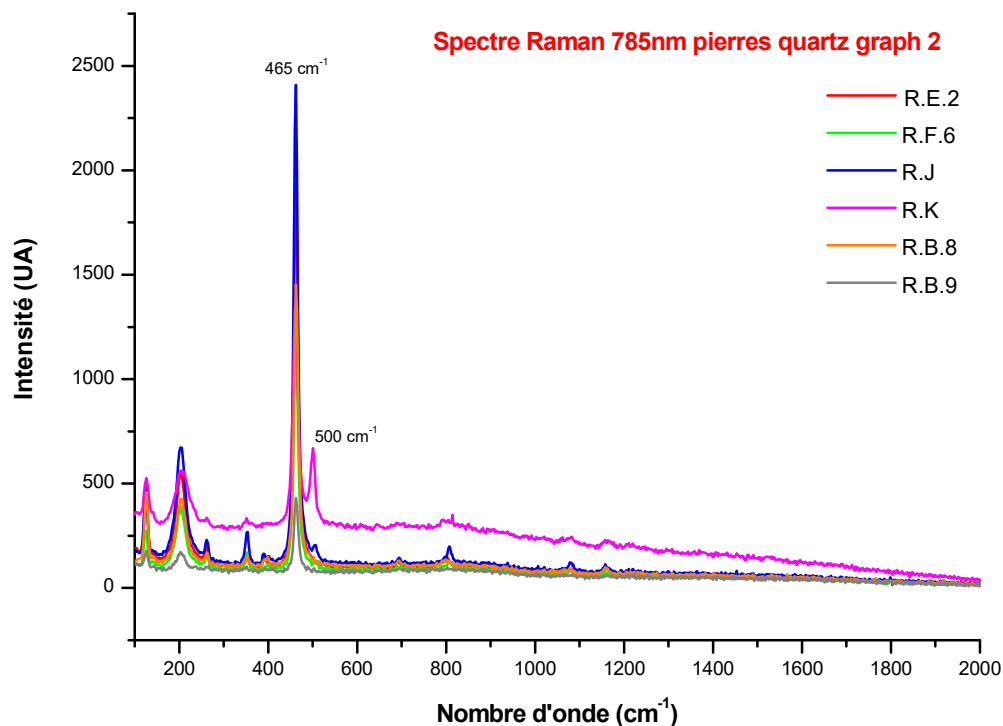


Figure 43. Comparaison des spectres Raman quartz monocristallins et microcristallins. Les spectres des pierres R.E.2, R.F.6, R.J, R.B.8, R.B.9 correspondent aux quartz monocristallins. Le spectre de la pierre R.K correspond aux quartz microcristallins. La pierre R.K est une calcédoine.

Concernant la réaction de ces pierres à l'exposition UV, les pierres A.A, A.C, A.M sont inertes (fig. 44,45). Seule la pierre R.K fluoresce légèrement (fig. 46).

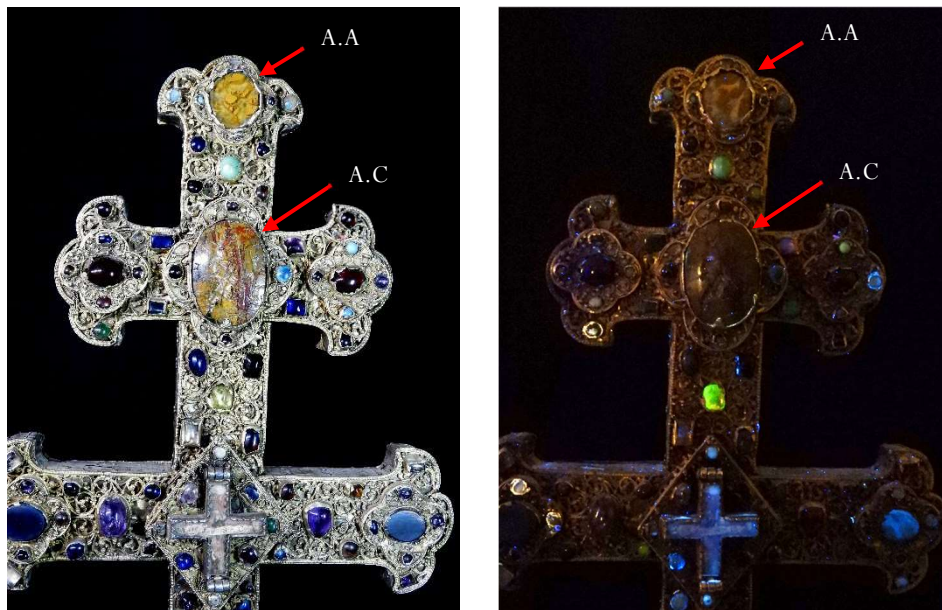


Figure 44. Réaction des pierres A.A et A.C, quartz microcristallin à la lumière UV 365nm (même réaction à 254nm).

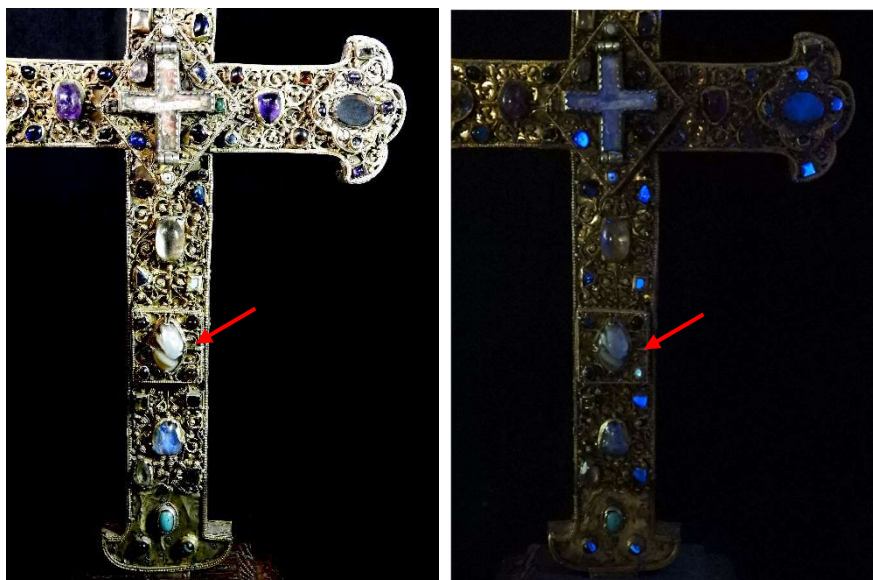


Figure 45. Réaction de la pierre A.M, quartz microcristallin agate, à la lumière UV 365nm (même réaction à 254nm).



Figure 46. Réaction de la pierre A.M, quartz microcristallin calcédoine, à la lumière UV 365nm (même réaction à 254nm).

Les quartz microcristallins sont des agrégats d'aiguilles ou de granules cristallins de quartz microscopiques non discernables à l'œil nu. Les calcédoines sont des silices translucides. Les agates sont des silices translucides avec zonations, ponctuations, veines, polymorphes et de couleurs variées. La calcédoine R.K est translucide et d'un couleur grisâtre homogène. Elle réagit aux UVs en donnant une fluorescence bleu clair (Fig. 46). L'agate A.M, en revanche, est une agate rubanée avec de zones transparentes incolores (cristal de roche) et blanches presque opaques (peut-être calcédoine) qui ne réagissent pas aux rayons UVs (fig. 45)

**Une analyse XRF fut faite de la pierre R.K. Les résultats confirment son identification comme une calcédoine (tableau 7),** car sa composition montre bien qu'il s'agit d'un dioxyde de silicium.

Tableau 7. Analyse XRF de la pierre R.K, quartz microcristallin, calcédoine.

XRF Pierre R.K			
Elements détectés	Quantité détectée (ppm)	Pourcentage en oxide	Erreur 2 $\sigma$
Bal (partie non analysée)	546165		3028
Si	453450	97 %	4232
Nd	23		8
Pr	6		3

### 5.2.2 Spectres Raman « corindon »

Pour 3 pierres de la croix, A.N, R.A.4, R.G (voir tableau 7) leur spectre Raman présente une raie très intense à 416  $\text{cm}^{-1}$  (fig. 47). Ce spectre correspond au spectres Raman des corindons. [18]

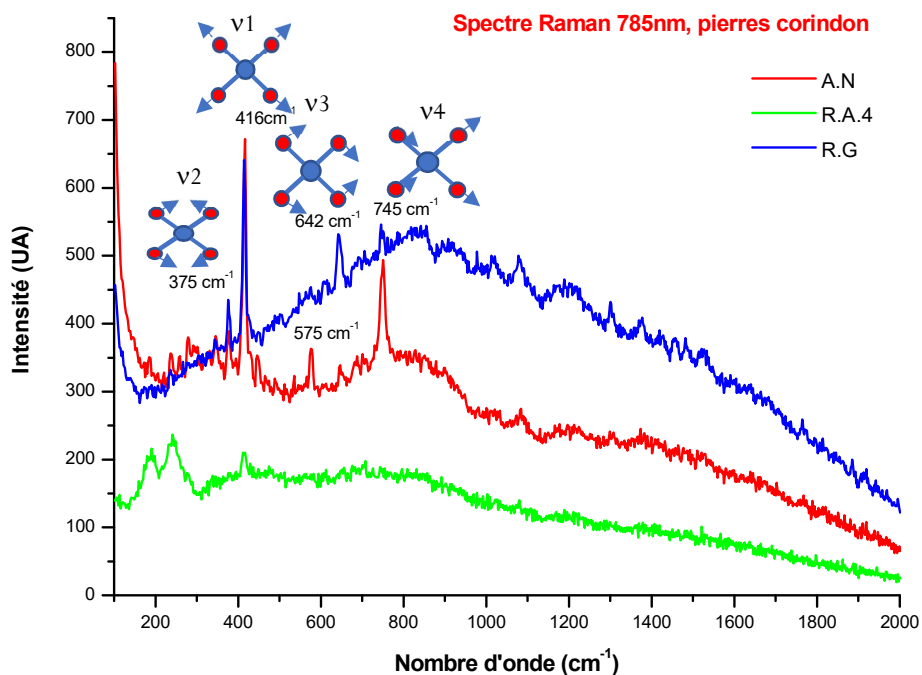


Figure 47. Spectre Raman des pierres corindon, A.N, R.A.4, R.G, avec une illustration des types de vibration Raman expliqués dans le chapitre 4.

Dans ce spectre (Fig. 47), peuvent être appréciés les raies des 4 modes principaux de vibration Raman : la raie de *bending* symétrique (v2) à 375  $\text{cm}^{-1}$ , la raie de *stretching*



symétrique ( $\nu_1$ ) à  $416\text{ cm}^{-1}$ , la raie de *bending* antisymétrique ( $\nu_3$ ) à  $642\text{ cm}^{-1}$ , la raie du *stretching* antisymétrique ( $\nu_4$ ) à  $745\text{ cm}^{-1}$  [18].

Effectivement, les raies principales des spectres Raman des pierres A.N, et R.G correspondent aux raies principales des spectres Raman corindon (R060020) de la base de données RRUFF (fig. 48).

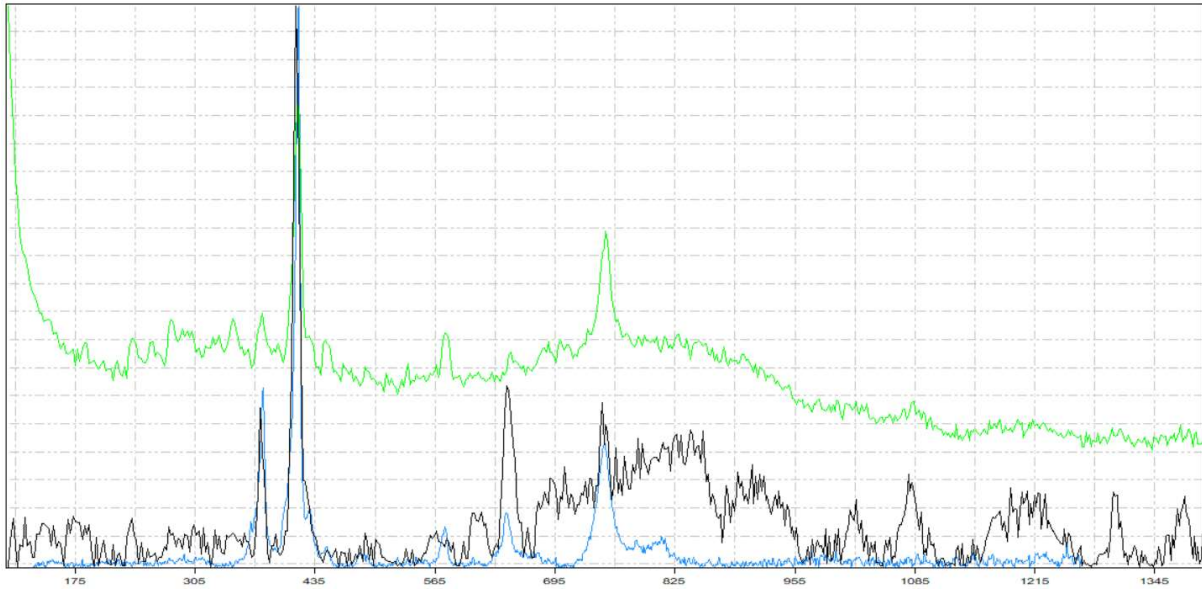


Figure 48. Spectres Raman corindon. Comparaison entre le spectre Raman de la pierre R.G (en noir), de la pierre A.N (en vert) et le spectre Raman de la fiche R060020 RRUFF (en bleu).

Le tableau 8 montre les pierres identifiées comme corindons, citées précédemment, ainsi que les observations faites par microscope numérique.

Tableau 8. Tableau de pierres identifiées comme corindons. Observations au microscope numérique.

Pierres	Observations au microscope numérique	Identification selon spectre RAMAN
<b>A.N</b>	Pierre de forme irrégulière, taille cabochon bleutée transparente, percée verticale, opalescence	Corindon blanc bleuâtre, présente en 1923, aucune différence entre UVC et UVL. Dans la photo "Avers détail groupes N, O, on peut apprécier dans la partie haute de la pierre (centre-gauche) des zones droites de croissance. Donc, naturel.
<b>R.A.4</b>	Pierre bleue foncée presque opaque, ovale cabochon	Saphir probablement synthétique
<b>R.G</b>	Pierre incolore transparente, rectangulaire taille peu marquée en pain de sucre	Corindon naturel, leucosaphir

Les pierres A.N et R.G sont présentes dans les photos de 1923 (M.E. Gossin). Cependant, il manque la pierre R.A.4. Donc, **cette pierre a dû être ajoutée lors d'une restauration (probablement en 1952). Il est possible que ce soit un saphir synthétique**, moins cher qu'un naturel, **de type Verneuil** ou type « fusion par tirage » (techniques mises à point début XX<sup>e</sup> s.), car les synthèses anhydre et hydrothermale sont arrivées plus tard, deuxième moitié de XX<sup>e</sup> s., et sont, surtout, plus chères. **Cette hypothèse semble être confirmée en comparant le spectre Raman de la pierre R.A.4 avec le spectre d'un saphir synthétique de la base de données RRUFF (fig. 49).**

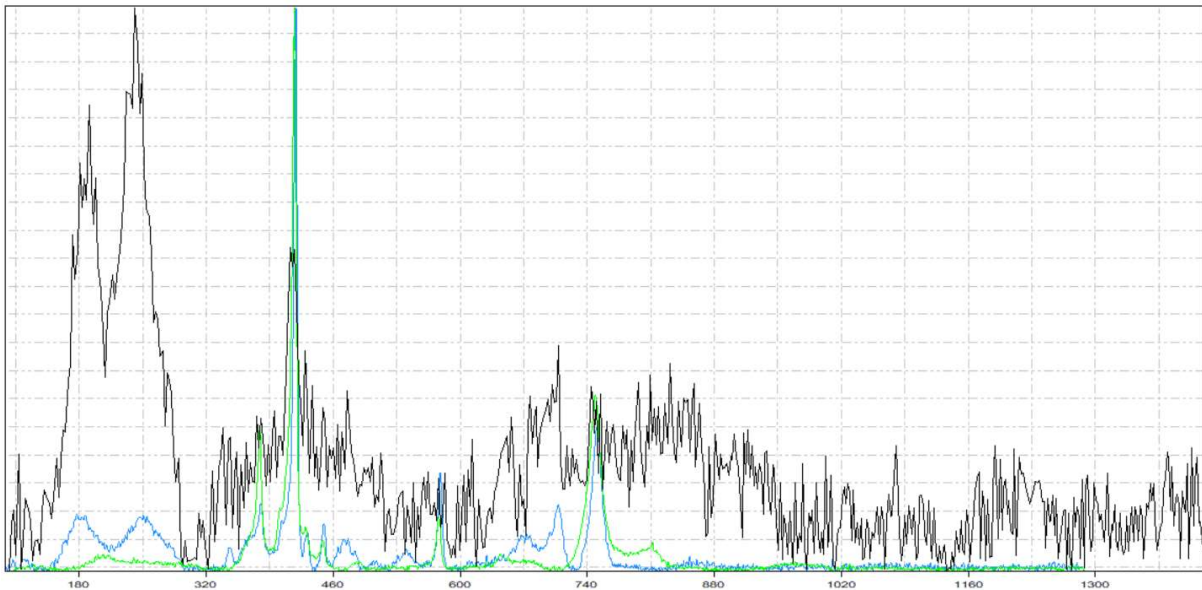


Figure 49. Spectre Raman saphir synthétique. Comparaison entre le spectre de la pierre R.A.4 en noir, les spectres RRUFF du saphir synthétique X080006 en bleu et du corindon naturel R060020 en vert.

**Comme indiqué dans le tableau 7, la pierre A.N présente des zones droites ou en « chevron »** (fig. 50), causées par la croissance du cristal. Ceci, en plus du fait qu'elle était déjà présente en 1923, démontre que **ce corindon est naturel.**

Les corindons sont des oxydes d'aluminium ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), de dureté 9 dans l'échelle de Mohs et densité 4.



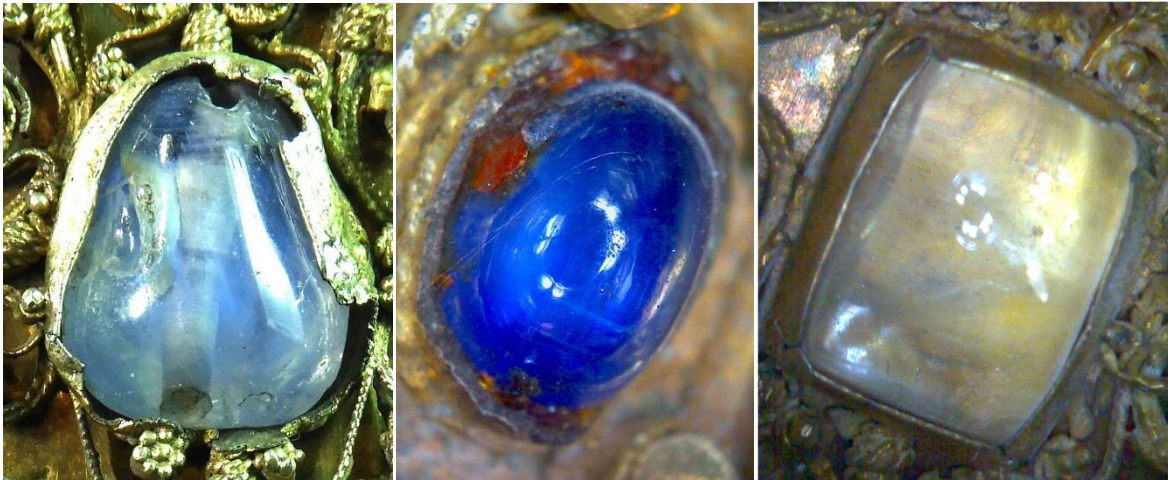


Figure 50. Pierres identifiées comme corindon. A gauche, pierre A.N (avec zones de croissance en "chevron"). Au centre, pierre R.A.4. A droite, pierre R.G

La coordinance de l'aluminium est 6. Ça veut dire, que l'atome d'aluminium va être entouré de 6 oxygènes, en formant un octaèdre où l'aluminium est à son centre et les oxygènes sont à ses sommets. Les oxygènes seront partagés avec les polyèdres, ou aluminiums voisins.

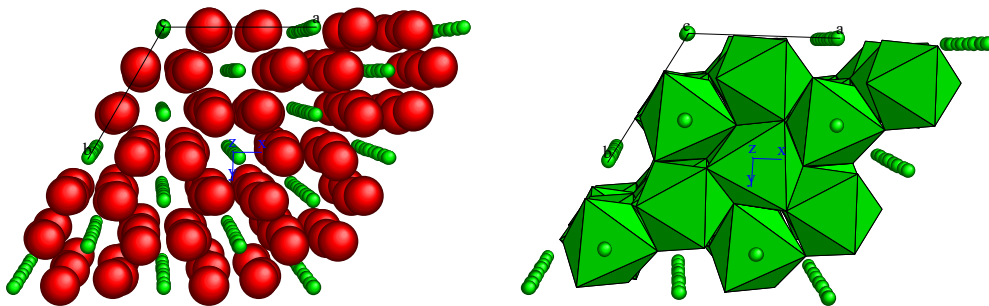


Figure 51. Structure atomique d'un cristal corindon, selon les plans  $(0\ 0\ \bar{1})$ , composée de 2 mailles. A gauche, disposition des ions, en vert l'aluminium, en rouge l'oxygène. A droite, le même cristal, mais avec les octaèdres de coordination de l'Al (les anions d'oxygène à leurs sommets ont été omis afin de rendre l'observation des polyèdres plus simple).

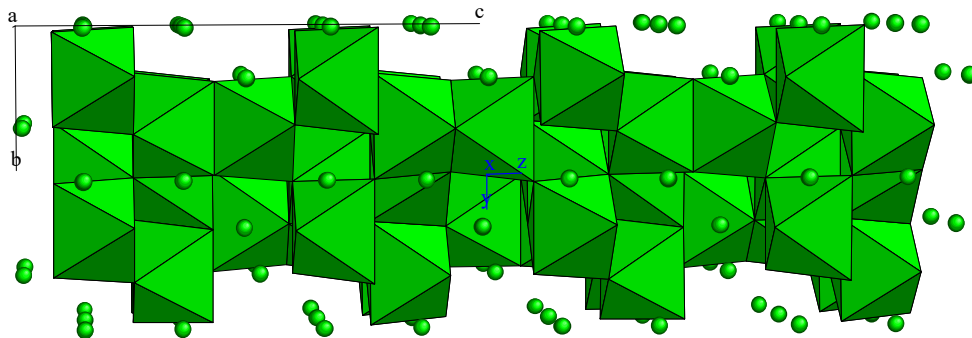


Figure 52. Structure atomique d'un cristal corindon, selon les plans  $(1\ 0\ 0)$ , composée par 2 mailles, avec les octaèdres de coordination (les ions d'oxygène ont été omis afin de rendre l'observation des polyèdres plus facile).

Le système cristallin du corindon est rhomboédrique, système déjà expliqué dans le chapitre 5.2.1 de ce mémoire, dans le cas de quartz monocristallins.

**Le corindon R.G est incolore.** C'est-à-dire, il est un oxide d'aluminium pur. Ses défauts dans sa composition chimique et/ou dans sa structure cristalline sont quasi imperceptibles. Lorsque le corindon est incolore, **il reçoit le nom de « leucosaphir ».**

**Le corindon R.A.4 est bleu.** Lorsque le corindon est de couleur bleue, il **reçoit le nom de « saphir ».** Sa couleur est la conséquence des impuretés de fer et de titane (éléments chromogènes) contenues dans le réseau cristallin. Ces éléments vont se retrouver dans le réseau sous forme de cations  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Ti}^{4+}$ . Le  $\text{Ti}^{4+}$  est très instable et il va réaliser un transfert de charge au cation de  $\text{Fe}^{2+}$ , résultant de cations  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Ti}^{3+}$ , qui pourront remplacer les ions de  $\text{Al}^{3+}$  de la structure principale.

**Le corindon A.N est un saphir très clair laiteux. Son caractère laiteux peut lui donner aussi le nom de « saphir geuda ».** La couleur bleu clair, est la conséquence des éléments chromogènes fer et titane comme pour la pierre R.A.4, mais dans ce cas le contenu en fer est moins important que le contenu en fer du saphir R.A.4, bleu foncé.

Les corindons de couleur reçoivent le nom de saphir aussi, mais accompagné de sa couleur. Seulement le corindon rouge reçoit le nom de « rubis », et non « saphir rouge ».

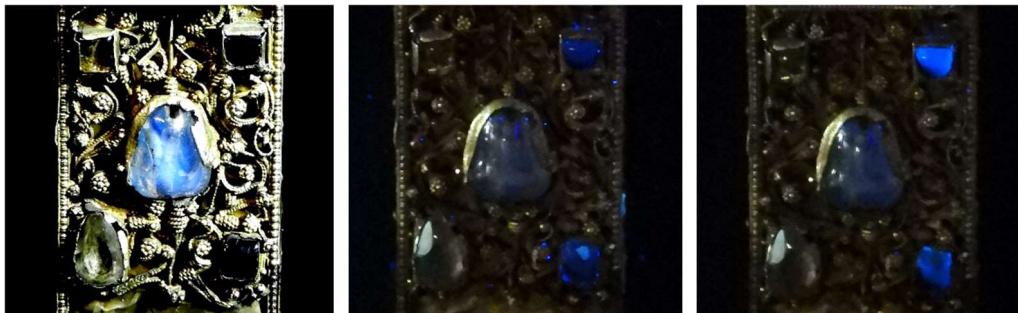


Figure 53. Réaction à la lumière UV de la pierre A.N, saphir bleu clair. A gauche, la pierre à lumière blanche. Au centre, la pierre sous UVs 365nm. A droite, la pierre sous UVs 254 nm.

Le saphir clair laiteux (« geuda ») A.N, ainsi que le saphir R.A.4 sont inertes sous les rayons UVs courts et longs. Ceci est dû à leur contenu en Fe, inhibiteur de la fluorescence (fig. 53, 54).

En revanche, le leucosaphir R.G présente une forte fluorescence jaune sous les rayons UVs longs (365 nm), et une plus légère fluorescence orange sous les rayons UVs courts (254nm) (Fig. 55). Ceci est caractéristique de ce type de saphir [19]. Les quantités de Fe et Ti qu'il contient sont presque inappréciables, ainsi que la quantité de Cr, celle-ci suffisante pour produire la fluorescence, mais insuffisante pour colorer le leucosaphir.



Figure 54. Réaction à la lumière UV de la pierre R.A.4, saphir (signalé par la flèche rouge). A gauche, la pierre à la lumière blanche. Au centre, la pierre sous UVs 365nm. A droite, la pierre sous UVs 254nm.



Figure 55. Réaction à la lumière UV de la pierre R.G, leucosaphir. A gauche, la pierre sous lumière blanche. Au centre, sous UVs 365 nm. A droite, sous UVs 254nm.

**Les analyses XRF confirment les identifications de ces pierres comme corindons.** L'analyse de la pierre A.N montre une importante quantité d'Al (structure principale du corindon), et la présence de Fe et Ti en faibles quantités (tableau 9).

L'analyse de la pierre R.A.4 (tableau 10) montre aussi une importante quantité d'Al, mais aussi des autres substances, comme le Fe entre autres. Ceci soutient le fait qu'il s'agisse d'un saphir synthétique, probablement « Verneuil » par rapport à l'époque des restaurations et à la non-présence de Pt caractéristique des synthèses anhydres et hydrothermales.

Tableau 9. Analyse XRF de la pierre A.N, identifiée comme saphir clair "geuda" par spectroscopie Raman.

XRF Pierre A.N			
Elements détectés	Quantité détectée (ppm)	Pourcentage en oxide	Erreur 2 $\sigma$
Bal (partie non analysée)	672402		3715
Al	326627	61,72 %	12384
Fe	239		79
Ba	173		77
Ti	167		28
Ga	57		13
Nd	20		8

Tableau 10. Analyse XRF de la pierre R.A.4, identifiée comme saphir probablement synthétique par spectroscopie Raman.

XRF Pierre R.A.4			
Elements détectés	Quantité détectée (ppm)	Pourcentage en oxide	Erreur 2 $\sigma$
Bal (partie non analysée)	766180		3695
Al	149020	28,16%	8801
S	13204	3,30%	484
P	12380	2,84%	470
Si	6074		1285
Cu	4524		152
Fe	2267		190
Ca	1996		346
Sn	993		167
Cl	721		151
Zn	481		103
Pb	212		27
Ga	137		27
U	127		20
Sr	85		9
As	72		23
Y	21		6

L'analyse XRF de la pierre R.G confirme son identification comme **leucosaphir** (tableau 11). Une importante quantité d'Al est constatée, avec de très faibles quantités d'autres substances.

Tableau 11. Analyse XRF de la pierre R.G, identifiée comme leucosaphir par spectroscopie Raman.

XRF Pierre R.G			
Elements détectés	Quantité détectée (ppm)	Pourcentage en oxide	Erreur $2\sigma$
Bal (partie non analysée)	766556		2572
Al	231230	43,70%	7536
V	886		42
Ti	426		34
Fe	177		74
Ba	169		80
Sn	134		34
Nd	27		8

### 5.2.3 Spectre Raman « béryl »

Le spectre Raman de la pierre R.H.7 montre des raies intenses vers  $400\text{ cm}^{-1}$ , à  $686\text{ cm}^{-1}$ ,  $1016\text{ cm}^{-1}$  et  $1075\text{ cm}^{-1}$  (fig. 57). La fluorescence présente sur le spectre ne facilite pas l'observation des autres raies. **Cependant malgré la fluorescence, il est constaté que le spectre Raman peut correspondre au spectre du béryl.** Ce fait sera vérifié en comparant le spectre de la pierre au spectre de la base de données RRUFF (fig. 58), et plus concrètement, à la fiche R050305 correspondant à une aigue marine, vue la couleur de la pierre (fig. 56).



Figure 56. Observation au microscope numérique de la pierre R.H.7



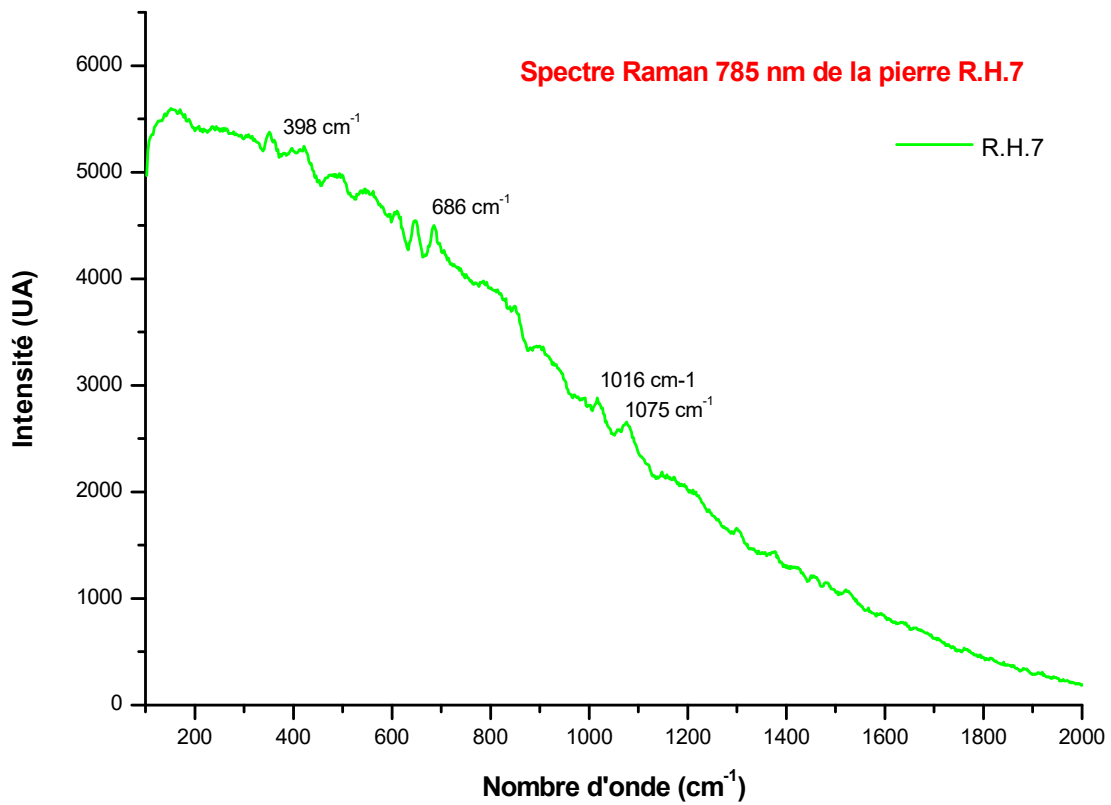


Figure 57. Spectre Raman de la pierre R.H.7, béryl.

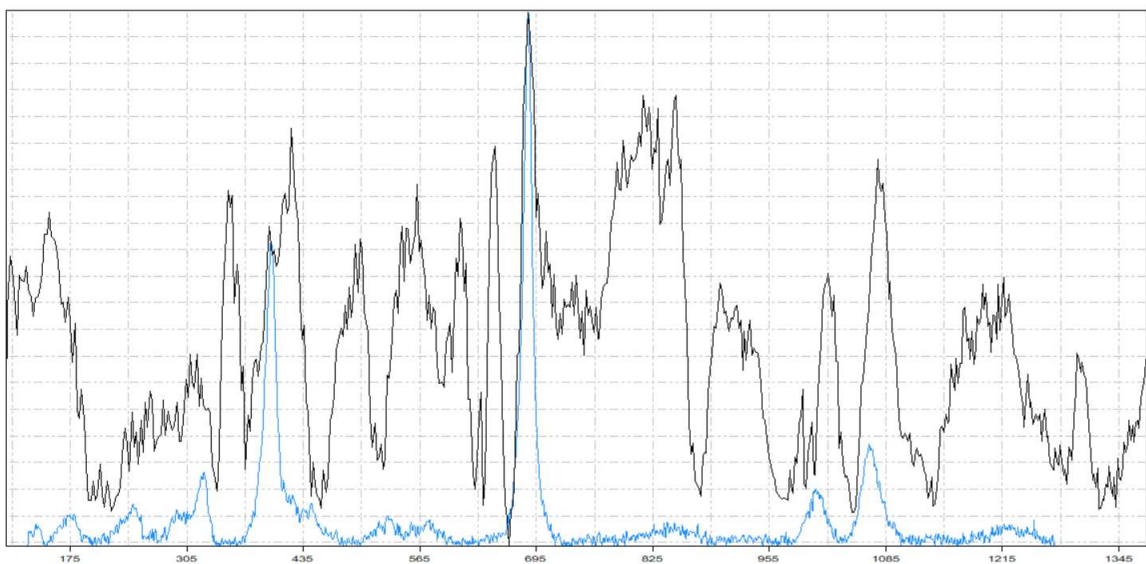


Figure 58. Comparaison du spectre Raman de la pierre R.H.7 (en noir) au spectre d'une aigue marine, fiche R050305 de la base de données RRUFF (en bleu sur le graphique).



Effectivement, dans la comparaison des spectres Raman (fig. 58) il est observé comment les raies principales du spectre de l'aigue marine correspondent à certaines raies du spectre de la pierre R.H.7.

Les béryls sont des silicates d'aluminium et de béryllium ( $\text{Al}_2\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$ ). Leur dureté est 7.5-8 dans l'échelle de Mohs, et leur densité est 2.7.

Il est difficile d'identifier les différents modes de vibration (*stretching* et *bending* symétrique et antisymétriques) caractéristiques de la diffusion inélastique sur le spectre Raman de la pierre, car la structure est plus complexe que dans les cas précédents (quartz et corindon), et les modes de vibrations du Si, Al et Be vont se superposer [20].

La coordinance du Si et du Be, est 4. Comme dit précédemment, le silicium, à l'égal du béryllium, va s'associer avec 4 oxygènes en formant de tétraèdres où le cation de silicium, ou de béryllium, se trouvera au centre du polyèdre, et les 4 anions d'oxygène se trouveront aux sommets. La coordinance de l'aluminium, cependant, est 6. L'aluminium va s'associer avec 6 oxygènes en formant des octaèdres, comme dans le cas des corindons. Les 6 oxygènes seront aux sommets de l'octaèdre, tandis que l'aluminium sera au centre (fig. 59).

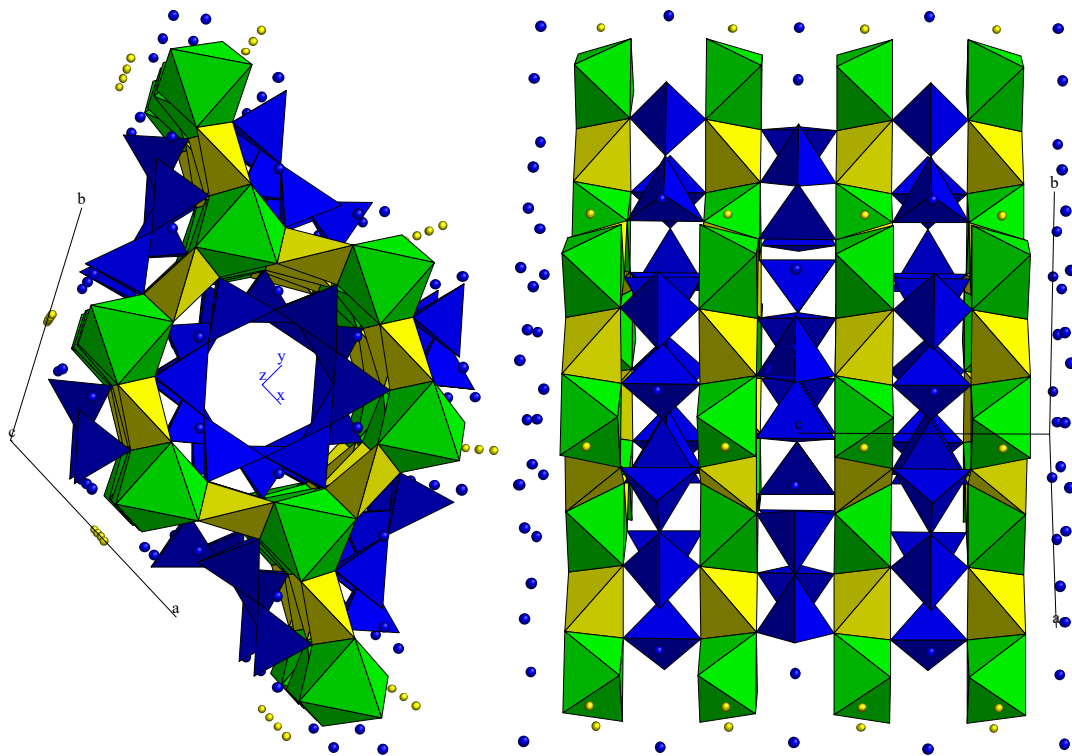







Figure 59. Représentation de la structure atomique d'un cristal de béryl composée par deux mailles. A gauche, représentation du cristal béryl selon les plans (0 0 1). Les ions d'oxygène ont été omis afin de simplifier l'observation des polyèdres de coordinance : en bleu, les tétraèdres de Si, en jaune, les tétraèdres de Be, en vert les octaèdres d'Al. A droite, représentation du cristal de béryl selon les plans (1 1 0).

Les béryls appartiennent à la famille de cyclosilicates. Ceci veut dire que les tétraèdres de Si vont s'associer dans le cristal en formant des anneaux composés par 6 tétraèdres (fig. 59). En plus, la structure du cristal est organisée en plans, où des strates de polyèdres de Be et Al s'alternent avec des strates d'anneaux de tétraèdres de Si. (fig. 59).

Le système cristallin des béryls est hexagonal. La géométrie du système hexagonal est caractérisée par :

- Les paramètres de maille :  $a=b \neq c$ ,  $\alpha=\beta=90^\circ$ ,  $\gamma=120^\circ$  (Fig 60)
- Les éléments de symétrie (Fig. 61) :
  - Un axe de rotation de  $60^\circ$  (notation A6, symbole ) , perpendiculaire à un plan ( notation M6, symbole  )
  - Six axes de rotation de  $180^\circ$  (notation A2, symbole ) , dont trois positionnés sur les arêtes (A2) de l'hexaèdre, et trois positionnés sur les faces (A2'). Ces axes sont perpendiculaires à six plans (notation M2, M2', symbole  )
  - Un centre (notation C, symbole  )

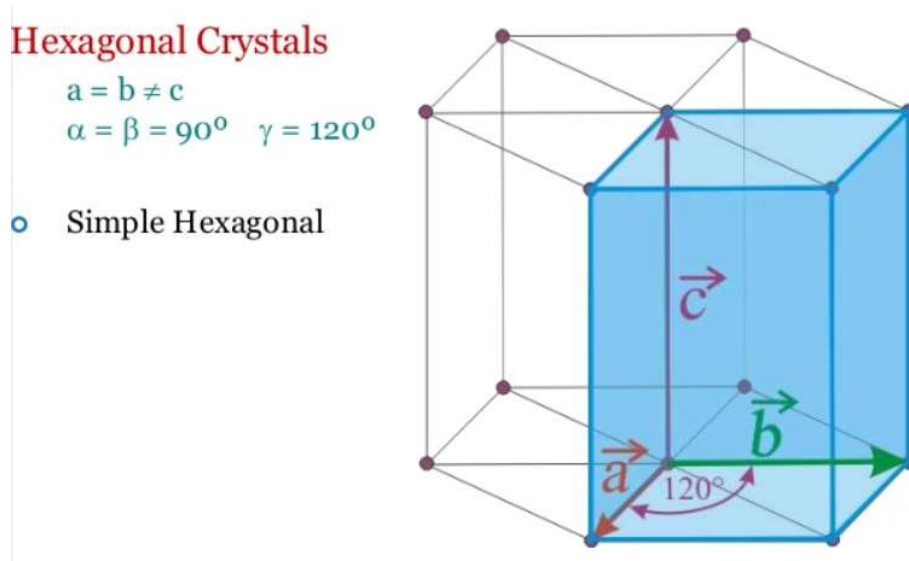


Figure 60. Géométrie de la maille du système cristallin hexagonal.

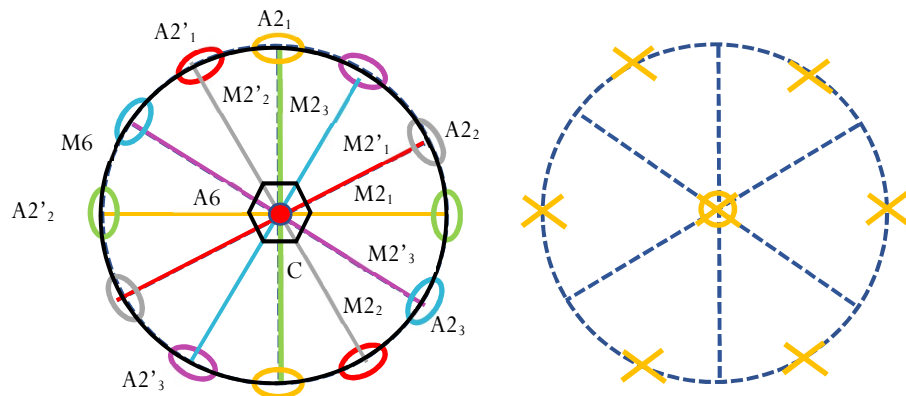


Figure 61 Eléments de symétrie du système cristallin hexagonal. A gauche, les éléments de symétrie. A droite, les projections des normales aux faces (« x » : pour les vecteurs des faces visibles, « o » : pour les vecteurs des faces non visible)

La couleur de l'aigue-marine est due au faible contenu en Fe, élément chromogène, dans le cristal. Et concrètement, la couleur est due au transfert de charge entre les cations  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ . Il peut alors y avoir transfert d'un électron entre ces deux cations, tout en respectant la neutralité de l'ensemble. Ce phénomène produit l'absorption des longueurs d'onde de la lumière correspondant au jaune et à l'orange, colorant ainsi le béryl en bleu clair [17].

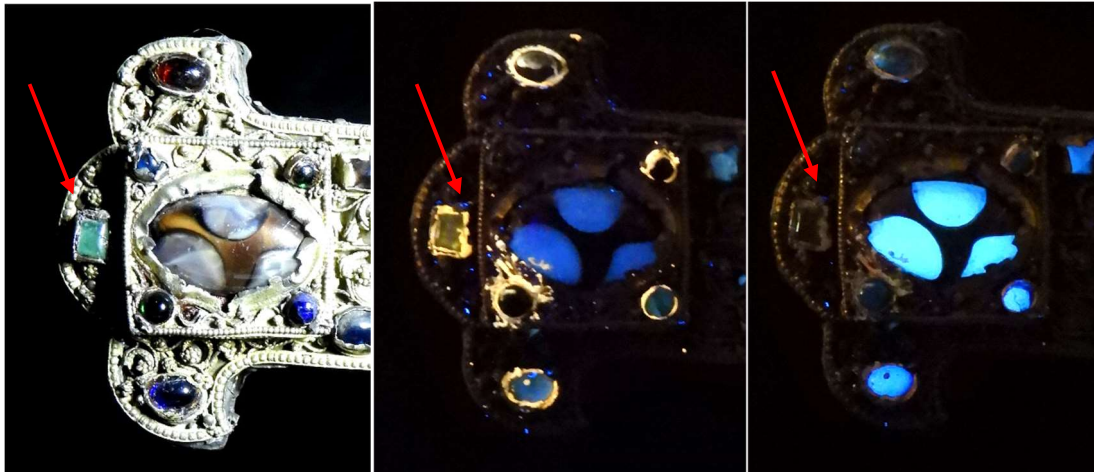


Figure 62. Réaction de l'aigue marine (pierre R.H.7) aux rayons UVs. A gauche, l'aigue marine sous lumière blanche. Au centre, l'aigue marine sous UVs longs (365nm). A droite, l'aigue marine sous rayons UVs courts (256nm). Dans les deux cas, la pierre reste inerte. La couleur jaune qui apparaît sous les UVs longs (image du centre) est due à la gomme laque, cire ou résine qui maintient la pierre dans son emplacement.

Comme il a été déjà expliqué, le fer inhibe la fluorescence. Il est appelé d'ailleurs le « poison de la luminescence ». C'est pour ceci, que **la pierre R.H.7**, identifiée comme une aigue marine, **reste inerte sous les rayons UVs longs et courts** (fig. 62).



Figure 63. Présence de la pierre R.H.7, aigue marine, dans la croix. A gauche, photo actuelle. Au centre, photo en 1923 (M.E. Gossin). A droite, photo en 1845-1909 (E. Rupin)

Il est difficile de dire si cette pierre est la même que celle montrée sur la photo de 1923, ou bien par la photo précédente de E. Rupin.

**L'analyse XRF de la pierre R.H.7 montre la présence d'une importante quantité de Si, et d'Al. Il montre aussi de traces de Fe (élément chromogène).** Il est important de rappeler que notre appareil ne permet pas d'analyser le Be. C'est pour cela que sa présence n'est pas signalée (tableau 12).

Tableau 12. Analyse XRF de la pierre R.H.7, identifiée comme béryl aigue marine par Spectroscopie Raman 785nm.

XRF Pierre R.H.7			
Elements détectés	Quantité detectée (ppm)	Pourcentage en oxide	Erreur 2 $\sigma$
Bal (partie non analysée)	664141		2890
Si	281717	60,26%	3785
Al	41250	7,80%	2747
Fe	3794		176
Ca	1067		186
Cr	852		32
S	642		91
K	352		101
Sn	332		54
Cu	275		31
V	162		25
Pd	77		12
Pb	22		8
U	10		3

Avec l'ensemble de résultats obtenues, il peut être conclu que la pierre R.H.7 est un béryl aigue marine.

#### 5.2.4 Spectre Raman « perles »

Deux pierres de la croix présentent des raies très intenses à 701  $\text{cm}^{-1}$  et 1084  $\text{cm}^{-1}$  dans leur spectre Raman (fig. 65). Ces pierres sont la A.G.1 et la A.G.4 (fig. 64). Et ces raies sont caractéristiques des spectres Raman des perles.

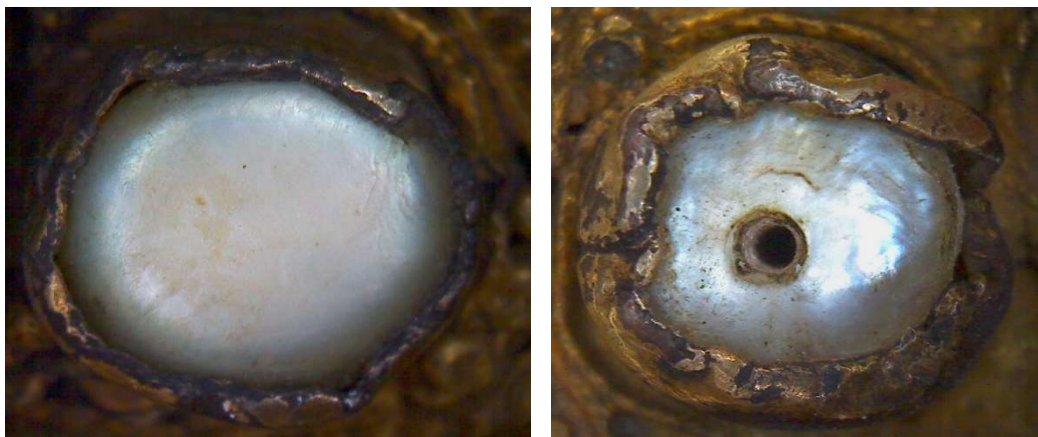


Figure 64. Perles de la croix de Gorre. A gauche, pierre A.G.1. A droite, pierre A.G.4

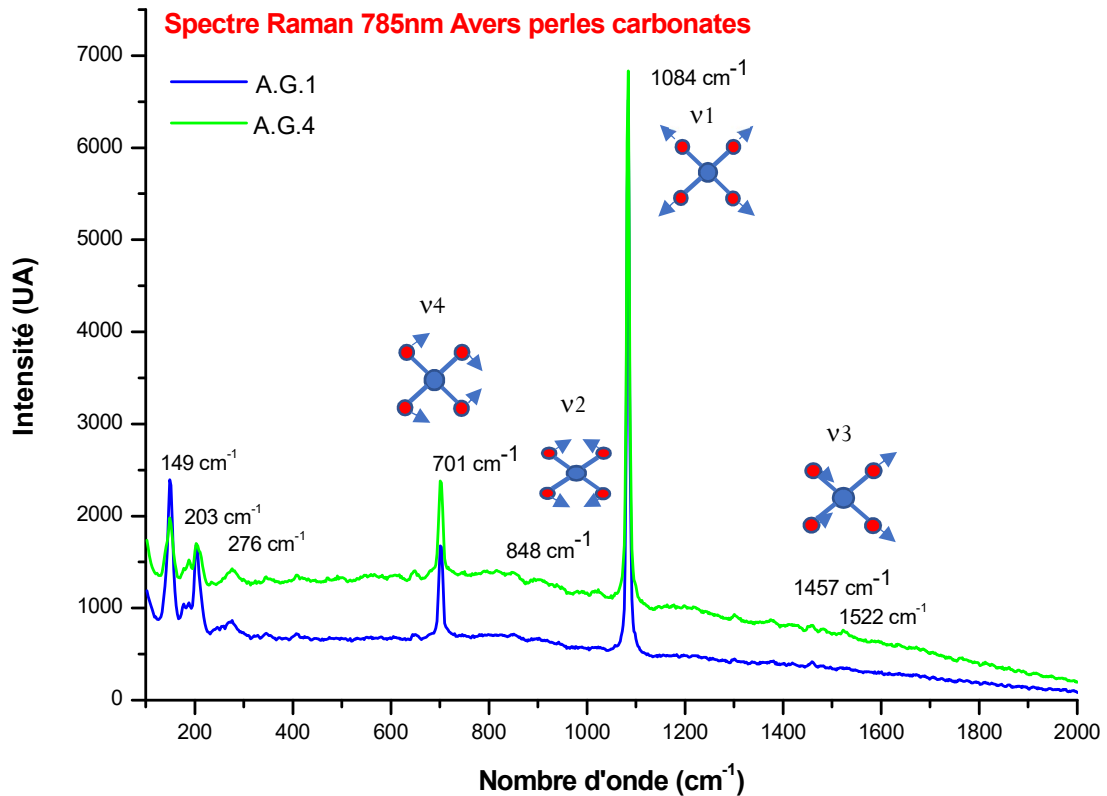


Figure 65. Spectre Raman des pierres A.G.1 et A.G.4 (perles), avec l'illustration des modes de vibration Raman

La perle est un biominéral ou un minéral produit par un organisme vivant. La perle est un corps formé d'une succession de couches sphéroïdales secrétées naturellement par de mollusques pour se protéger de l'introduction d'un parasite.

La différence entre la perle naturelle ou fine et la perle de culture est que dans cette dernière c'est l'homme qui introduit un noyau ou greffon dans le mollusque pour déclencher la formation de la perle. Tandis que dans la formation de la perle naturelle il n'y a aucune intervention humaine.

Ils existent aussi les perles d'imitations qui sont fabriquées entièrement par l'homme.

Généralement la perle est creuse à l'intérieur. Elle est constituée de couches concentriques d'aragonite (90%) liées entre elles par de la conchyoline (10%), de l'eau (3%) et de sels minéraux (1%).

Le spectre Raman de la perle est en réalité le spectre Raman de l'aragonite dont elle est composée dans presque sa totalité (fig. 65).



Les spectres Raman des pierres A.G.1 et A.G.4 montrent les raies correspondant aux modes de vibration caractéristiques de la diffusion inélastique : la raie correspondant au mode de vibration *stretching* symétrique (v1) se trouve à  $1084\text{ cm}^{-1}$ , la raie correspondante au mode de vibration *bending* symétrique (v2) se trouve à  $850\text{ cm}^{-1}$ , mais celle-ci possède une intensité très basse, la raie du mode de vibration *stretching* antisymétrique (v3) se trouve à  $1457\text{ cm}^{-1}$  et la raie correspondante au mode de vibration *bending* antisymétrique (v4) se trouve à  $701\text{ cm}^{-1}$  [21]

Il est possible de différencier les perles naturelles ou fines des perles de cultures par leur spectre Raman. Les perles naturelles peuvent présenter des raies à  $1130\text{ cm}^{-1}$  et  $1520\text{ cm}^{-1}$ . Ces raies sont dues à la vibration d'un pigment organique (caroténoïdes) de la perle, présente aussi dans les coraux. Mais ce pigment peut apparaître en très faibles quantités, ou simplement, ne pas être présent. En revanche, ce qui peut être affirmé est que si ces deux raies sont présentes dans le spectre Raman, il est sûr que la perle est naturelle [21].

Il faut ajouter que l'orient de la perle contribue à sa couleur, en plus des molécules organiques. L'orient est l'interférence et/ou diffraction sur les plaquettes d'aragonite à la surface de la perle.

**Dans le spectre Raman des pierres A.G.1 et A.G.4, la raie à  $1130\text{ cm}^{-1}$  n'est pas très visible et la raie à  $1520\text{ cm}^{-1}$  est visible pour les deux pierres, mais leur intensité est très faible. Donc les deux perles sont sûrement naturelles. (fig. 66).**

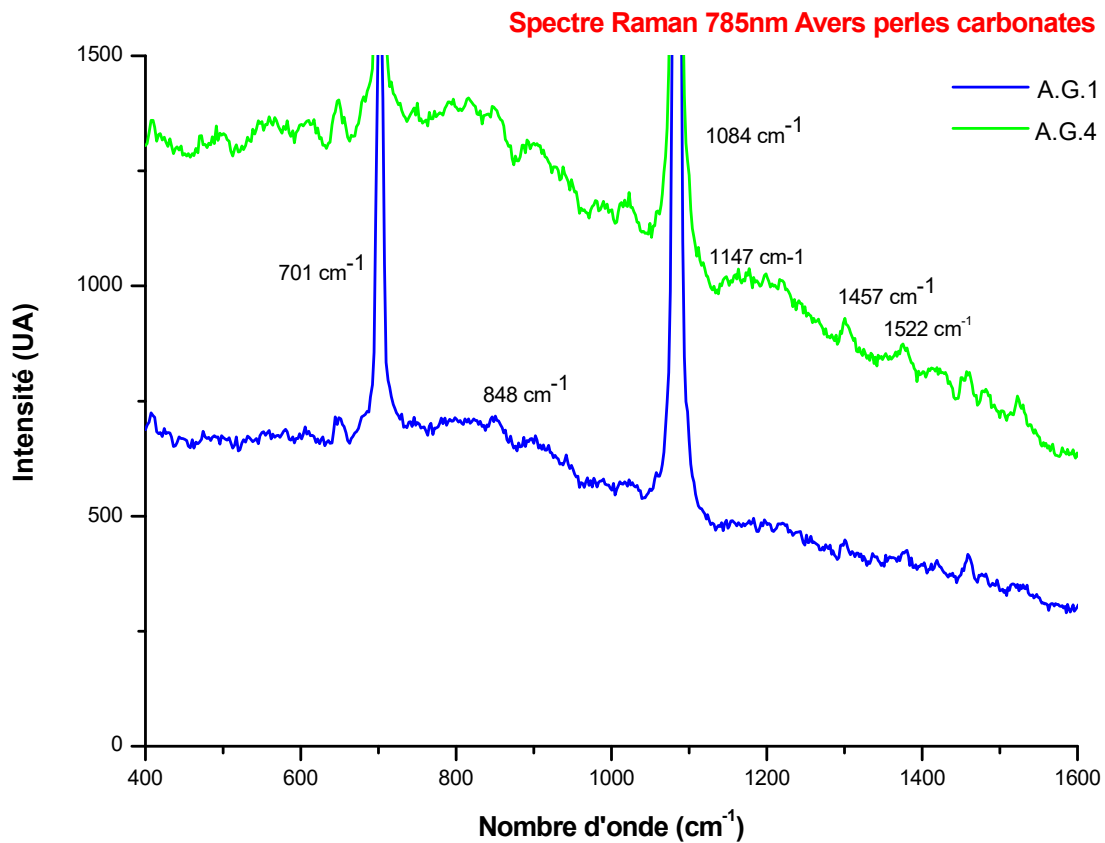


Figure 66. Zoom du spectre Raman des pierres A.G.1, et A.G.4 identifiées comme perles

La comparaison des spectres Raman des pierres avec le spectre Raman de l'aragonite de la base de données RRUFF confirme que les pierres sont des perles (fig. 67).

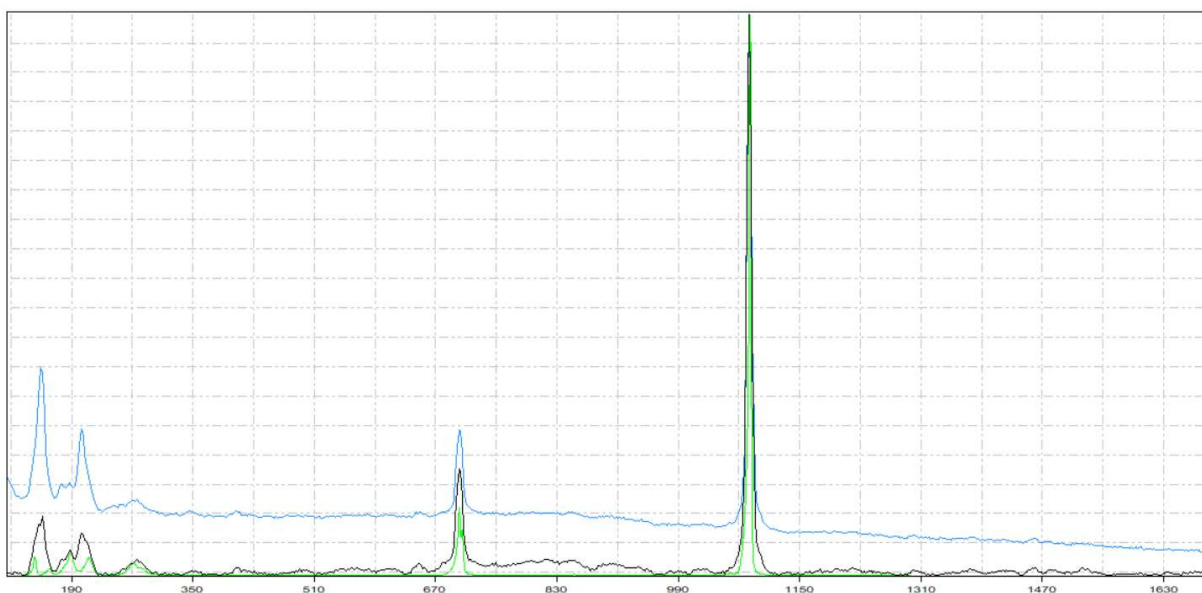


Figure 67. Comparaison entre les spectres Raman des pierres (A.G.1 en bleu, A.G.4 en noir) et le spectre Raman de l'aragonite (RRUFF fiche R040078) en vert.

Comme il a été dit, la perle est constituée de couches concentriques d'aragonite, liées entre elles par de la conchyoline.

La conchyoline est une substance d'origine organique, disposée en fine réseau, qui retient les cristaux d'aragonite. Couche après couche, ceux-ci forment la nacre d'un coquillage et la matière d'une perle. La conchyoline est une matière amorphe, sans structure cristalline, sans ordre.

L'aragonite est un carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ), comme la calcite. La différence entre les deux minéraux est que l'aragonite cristallise selon le système cristallin orthorhombique, tandis que la calcite cristallise selon le système cristallin rhomboédrique (comme les quartz et les corindons).

La coordinance des carbonates est 3 (fig. 68). Le cation de carbone va s'associer à 3 anions d'oxygène en formant une figure trigonale plate, avec au centre le cation carbone.

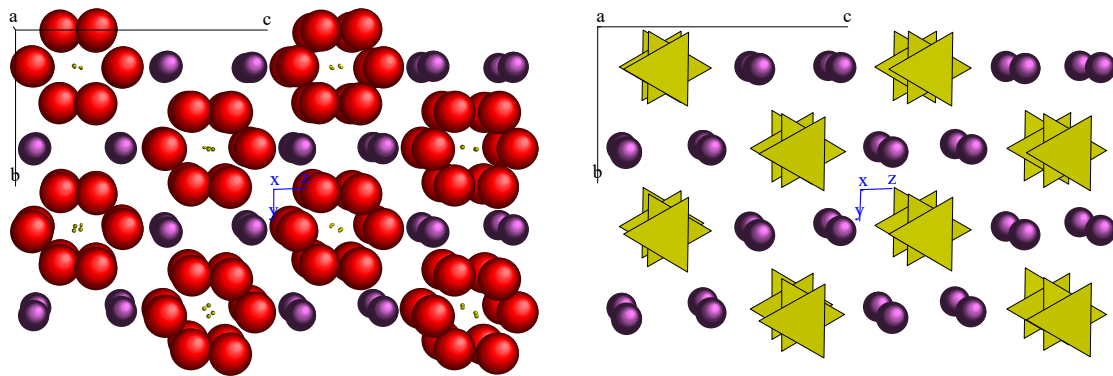


Figure 68. Structure atomique d'un cristal d'aragonite selon le plan (1 0 0) composée par deux mailles. A gauche, le cristal avec en rouge les anions d'oxygène, en jaune les cations de C, et en violet les cations de Ca. A droite, le cristal d'aragonite avec les triangles plats résultants de la coordinance 3 du C. Le C sera au centre du triangle, les oxygènes dans leurs pointes, mais ces derniers ont été omis de la figure afin de rendre plus simple l'observation de la coordinance.

Le cristal d'aragonite est organisé en strates : deux strates de carbonates alternent avec une strate de cations de calcium. Dans chaque strate de carbonates les triangles de coordination sont orientés selon une même direction. Cette direction d'orientation des carbonates s'alterne par strates (fig. 69).

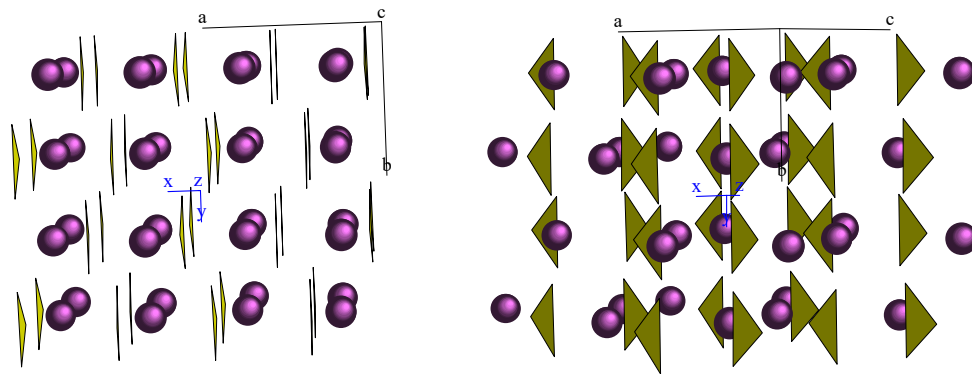


Figure 69. Structure atomique d'un cristal d'aragonite composé par deux mailles avec les triangles de la coordinance 3 du C. A gauche selon le plan (0 0 1). A droite, selon le plan (1 0 1)

Le système cristallin de l'aragonite est orthorhombique. Les caractéristiques de la géométries de ce système sont les suivantes (fig. 70 et 71) :

- Les paramètres de maille :  $a \neq b \neq c$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
- Les éléments de symétrie du cristal :
  - Trois axes de rotation de  $180^\circ$  (notation A2, symbole  $\bigcirc$ ), lesquels sont positionnés sur les faces de la maille. Ces axes sont perpendiculaires à trois plans de symétrie (notation M2, symbole  $\diagup$ )
  - Un centre (notation C, symbole  $\bullet$ )

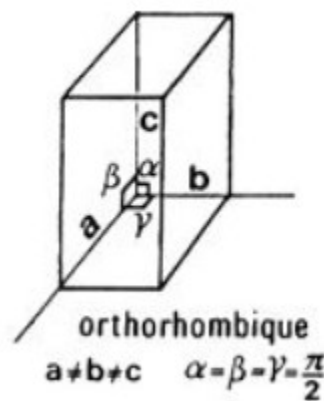


Figure 70. Géométrie de la maille du système cristallin orthorhombique.

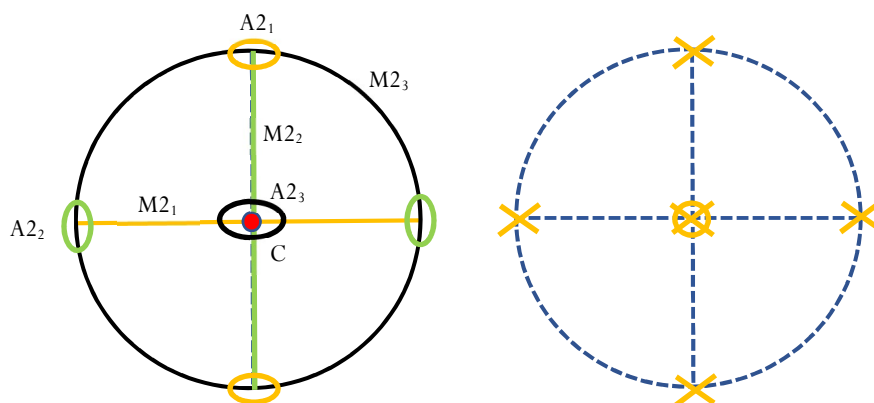


Figure 71. Eléments de symétrie du système cristallin orthorhombique. A gauche, les éléments de symétrie. A droite, les projections des normales aux faces (« x » : pour les vecteurs des faces visibles, « o » : pour les vecteurs des faces non visible)

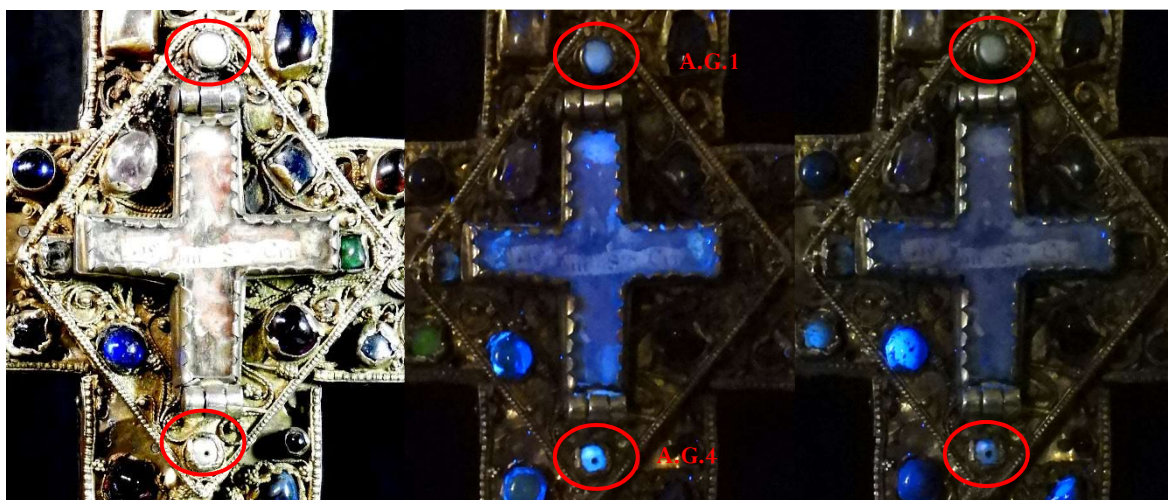


Figure 72. Réaction, aux rayons UVs, des pierres identifiées comme perles par spectroscopie Raman (A.G.1 et A.G.4). A gauche, les pierres sous lumière blanche. Au centre, les pierres sous UVs longs (365 nm). A droite, les pierres sous UVs courts (254 nm).

L'exposition à la lumière ultraviolette des pierres montre une très légère fluorescence de la pierre A.G.1 et une légère fluorescence de la pierre A.G.4 sous la lumière UV à 365nm. Les deux sont inertes sous la lumière UV à 254nm (fig. 72). **Ces résultats sont conformes aux comportements des perles sous lumière UV [22].**



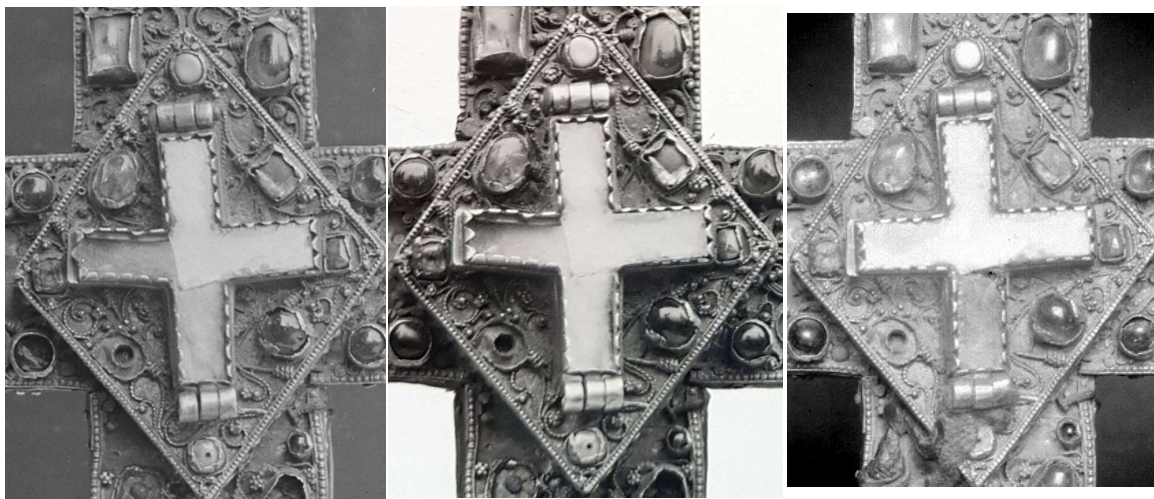


Figure 73. Présence des perles dans la croix. A gauche, photo de 1923 (M.E. Gossin). Au centre, photo de 1845-1909 (E. Rupin). A droite, photo de 1838-1894 (L. Palustre)

**Les deux perles sont montrées dans les photos de la croix de 1923 et elles apparaissent aussi dans des photos antérieures datant de la fin XIX<sup>e</sup> s (fig. 73). La culture de la perle commence au début du XX<sup>e</sup> s, ce qui confirme l'identification des pierres A.G.1 et A.G.4 comme perles naturelles.**

### 5.2.5 Spectre Raman « turquoise »

Le spectre Raman de la pierre A.B (fig. 74) a été difficile à interpréter (fluorescence), car malgré l'observation des certaines raies, celles-ci ne sont pas très intenses (fig. 75).

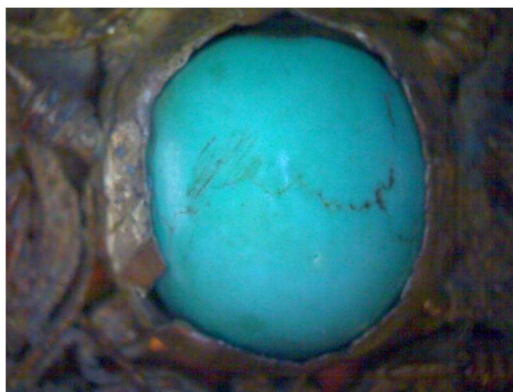


Figure 74. Observation au microscope numérique de la pierre A.B



L'observation de la pierre fait penser à une turquoise.

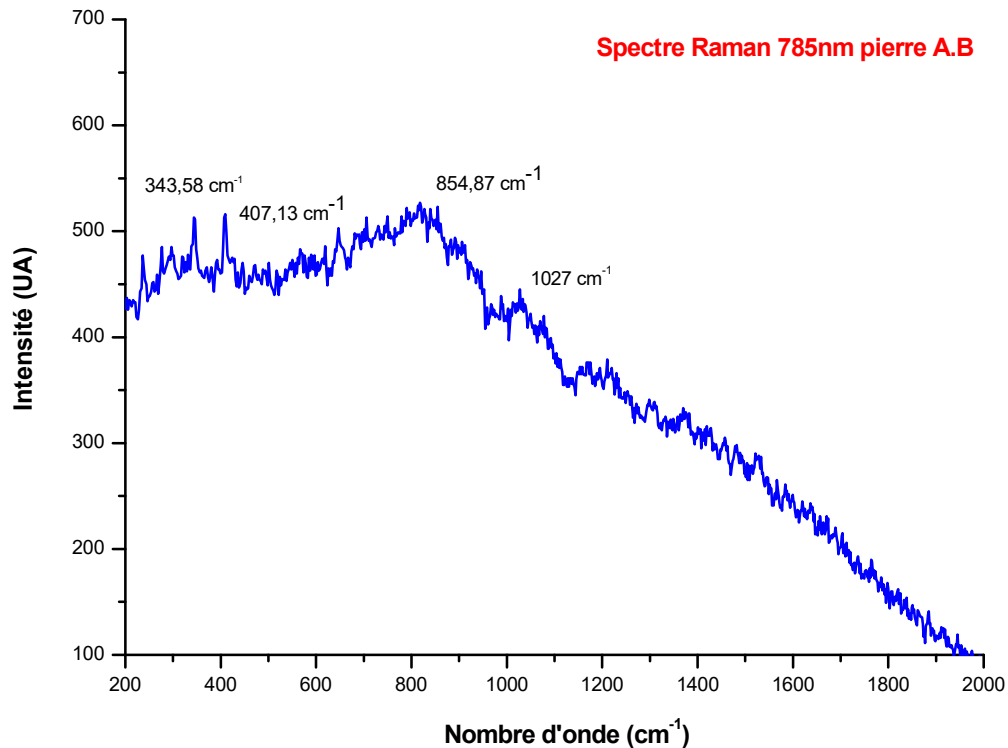


Figure 75. Spectre Raman de la pierre A.B

Afin de trouver plus d'information, le spectre Raman de la pierre a été comparé au spectre de la turquoise et de la pyrite de la base de données RRUFF (fiche R050554 et R050190) car la turquoise peut présenter de cristaux positifs de pyrite comme inclusions ce qui influence le spectre Raman (fig. 76). Mais la comparaison n'est pas très concluante.

La turquoise est un phosphate basique hydraté d'aluminium et de cuivre,  $\text{CuAl}_6(\text{OH})_8(\text{PO}_4)_4\text{H}_2\text{O}$ , de dureté 5-6 dans l'échelle de Mohs, et densité entre 2.31 et 2.84.

La coordinance du phosphore est 4. Les cations de P vont s'associer à 4 oxygènes en formant des tétraèdres où le cation P est au centre du polyèdre et les oxygènes aux sommets. L'aluminium a une coordinance 6, les cations de Al vont s'associer à 6 oxygènes en formant des octaèdres où le cation Al est au centre du polyèdre et les oxygènes aux sommets (fig. 77).

La couleur bleue de la turquoise est due au  $\text{Cu}^{2+}$  en site octaédrique [23] (fig. 78).

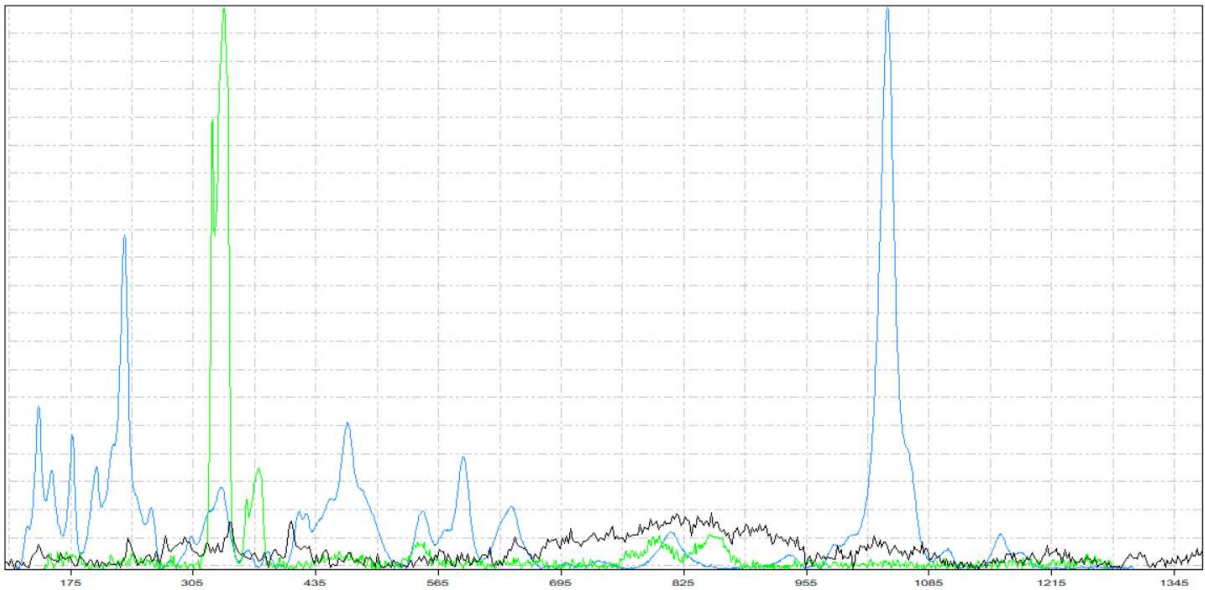


Figure 76. Comparaison du spectre Raman de la pierre A.B (en noir), avec ce de la turquoise R050554 (en bleu) et ce de la pyrite R050190 (en vert) de la base de données RRUFF

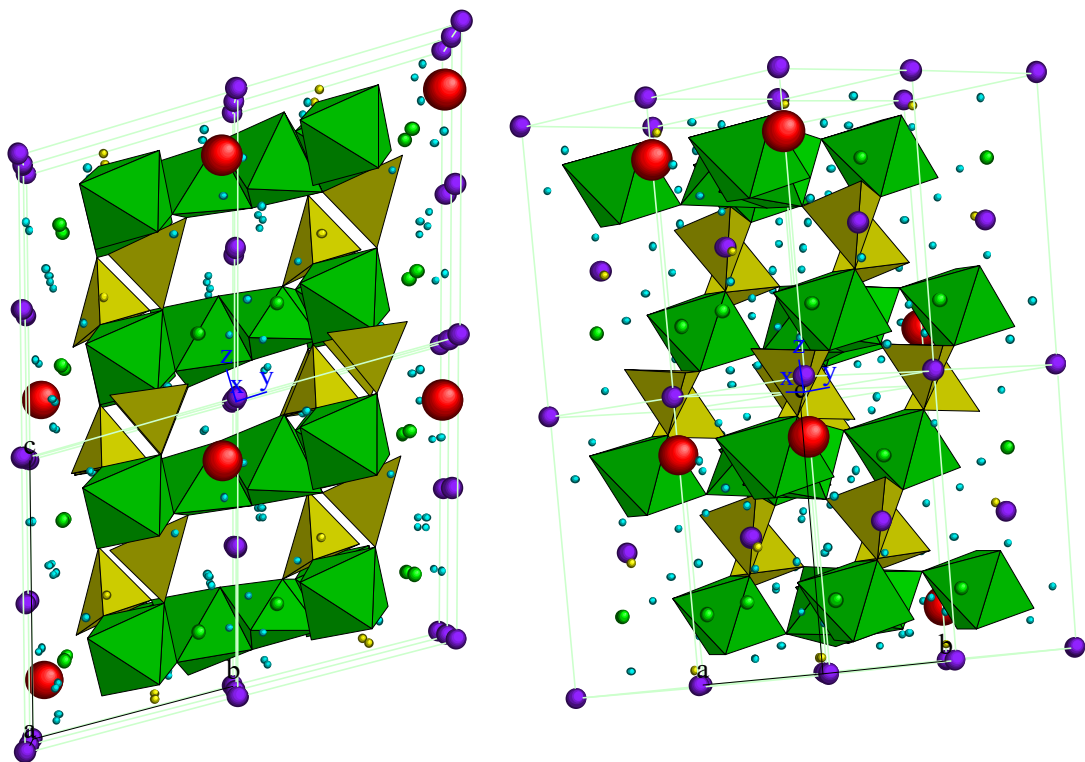


Figure 77. Structure atomique d'un cristal de turquoise, composée par deux mailles avec les octaèdres de coordination de l'aluminium en vert, les tétraèdres de coordination du phosphore en jaune, les ions d'oxygène en rouge, les cations de cuivre en violet et les hydrogènes en bleu. A gauche cristal selon le plan (1 0 0). A droite cristal selon le plan (1 1 0)

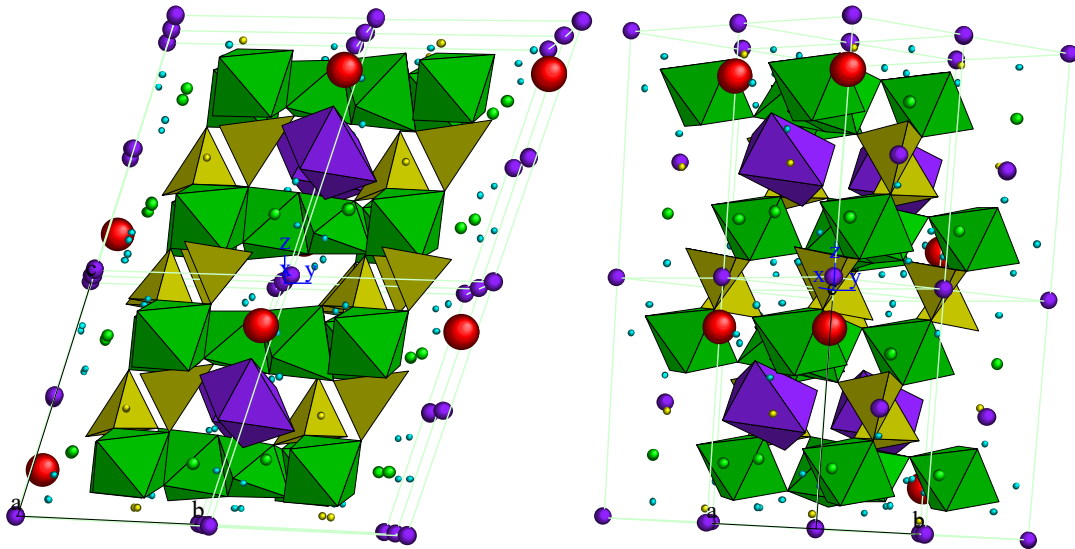


Figure 78. Structure atomique d'un cristal de turquoise, composée par deux mailles avec les octaèdres de coordination de l'aluminium en vert, les tétraèdres de coordination du phosphore en jaune, les cations de cuivre en site octaédrique en violet, les ions d'oxygène en rouge, et les hydrogènes en bleu. A gauche, cristal selon le plan (1 0 0). A droite, le cristal selon le plan (1 1 0).

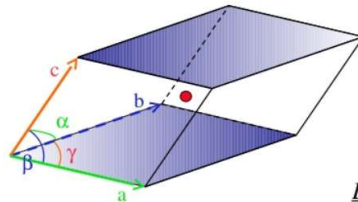
Le système cristallin de la turquoise est triclinique. Les caractéristiques de la géométriques de ce système sont les suivantes (fig. 79) :

- Les paramètres de la maille :  $a \neq b \neq c$ ,  $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ .
- Les éléments de symétrie du cristal : le centre (●)

### SYSTÈME TRICLINIQUE

Le moins symétrique :

$a \neq b \neq c$   
 $\alpha \neq \beta \neq \gamma$   
 quelconques



Élément de symétrie :  
 un centre de symétrie

Figure 79. Géométrie du système cristallin triclinique.



Figure 80. Réaction à la lumière UV de la pierre A.B (turquoise). A gauche, pierre sous lumière blanche. Au centre, pierre sous rayons UVs 365nm. A droite, pierre sous rayons UVs 254 nm.

La pierre A.B sous lumière blanche est d'un bleu turquoise dû au cuivre. Sous la lumière UV 365 nm, la pierre ne montre pas de fluorescence, mais sa couleur jaunit. Le même effet est observé sous la lumière UV 254nm. **Ceci correspond au comportement des turquoises sous lumière UV [23].**

**La pierre apparaît dans la photo de la croix réalisée par L. Palustre (1838-1894) (fig. 81). Depuis, elle n'a pas été remplacée.**



Figure 81. Détail de la photo de la croix réalisé par L. Palustre (1838-1894). Pierre A.B, turquoise.

L'analyse XRF va être définitive pour l'identification de cette pierre. Son résultat montre comme composants principaux du minéral, l'aluminium, le phosphore, et le

cuivre, avec quelque trace de fer, élément chromogène qui va donner cette nuance verdâtre qui possède le bleu de la turquoise (tableau 13). **Cette analyse confirme l'identification de la pierre A.B comme turquoise.**

Tableau 13. Analyse XRF de la pierre A.B, turquoise.

<b>XRF Pierre A.B Turquoise</b>			
<b>Elements détectés</b>	<b>Quantité détectée (ppm)</b>	<b>Pourcentage en oxide</b>	<b>Erreur 2<math>\sigma</math></b>
<b>Bal (partie non analysée)</b>	688479		3928
<b>Al</b>	153364	28,98%	9954
<b>P</b>	59927	13,73%	967
<b>Cu</b>	58863	7,37%	799
<b>Fe</b>	21182	2,7% FeO / 3%Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	431
<b>As</b>	4922		110
<b>Si</b>	4698		1556
<b>Zn</b>	2170		97
<b>S</b>	1932		197
<b>Ca</b>	1543		287
<b>K</b>	1162		189
<b>Sb</b>	164		38
<b>Sn</b>	152		53
<b>Sr</b>	113		8
<b>Pb</b>	86		17

### 5.2.6 Spectre type « Verres artificiels »

Pour 98 pierres de la croix, leurs spectres Raman à excitation 785nm montrent une forte fluorescence à 1376 cm<sup>-1</sup> (fig. 82). Leurs spectres Raman à excitation 532 nm, montrent une forte fluorescence entre 355 et 555 cm<sup>-1</sup> et à environ 1090 cm<sup>-1</sup> (fig. 83). Ceci est caractéristique du verre artificiel [24].

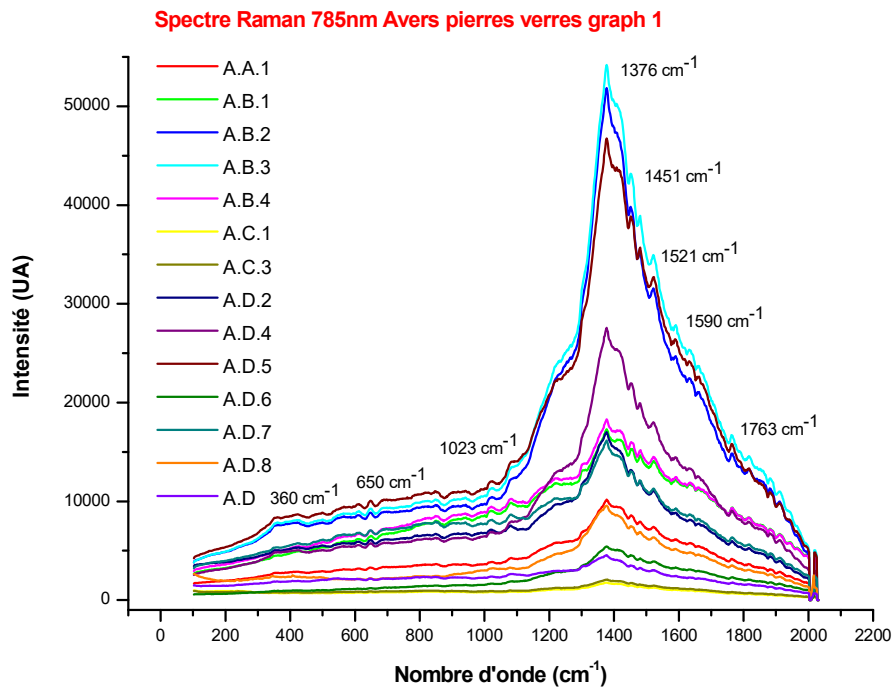


Figure 82. Spectre Raman 785 nm avec fluorescence typique des verres artificiels à 1376 cm<sup>-1</sup>

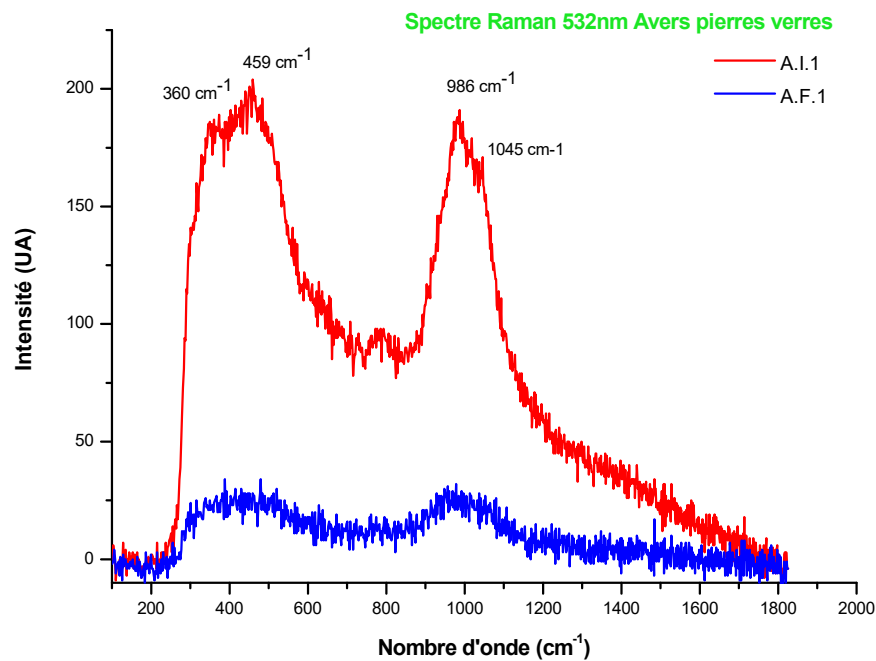


Figure 83. Spectre Raman à 532nm, montrant la fluorescence typique des verres artificiels.

Le verre est un oxide de silicium de structure amorphe, sans aucun ordre. Ils existent 2 types de verre :

- Les verres naturels : l'obsidienne, opale.



- Les verres artificiels fabriqués par l'homme.

Les verres artificiels sont composés par [25]:

- Un vitrifiant : la silice
- Les fondants : sodiques ou potassiques. Leur principale propriété est d'abaisser le point de fusion du mélange vitrifiable (d'environ 1700°C à environ 1500°C) et d'allonger la durée de malléabilité.
- Un stabilisant : la chaux, sous forme de calcaire, pour rendre le verre insoluble dans l'eau
- Le manganèse, aussi appelé « Le savon du verrier », pour colorer ou décolorer. Il permet d'éliminer les traces jaunâtres et verdâtres qui peuvent apparaître et qui sont dues à des traces d'oxydes et d'autres impuretés.
- Les oxydes métalliques ou éléments « colorants », par exemple :
  - Le violet est obtenu par le manganèse
  - Le noir est obtenu à partir du cuivre, du manganèse ou du fer
  - Le bleu à partir du cobalt (le cobalt était accompagné de nickel et du fer dans le Moyen Age [26], car le processus d'extraction du cobalt n'était pas encore connu, il sera développé en XVIII<sup>e</sup> s).
  - Le rouge avec du cuivre (plus concrètement avec de l'oxyde de cuivre cuit en réduction, c'est-à-dire sans oxygène)
  - Le vert est obtenu à partir du fer ou du cuivre (le même oxyde que pour la couleur rouge mais cuit en oxydation, avec un excès d'air)
  - Le blanc laiteux, avec l'étain
  - Le jaune est obtenu avec l'antimoine et du plomb
  - Etc.

Ce mélange sera chauffé à 1500°C afin de fondre tous les composants. Il faut bien mélanger cette pâte afin de la rendre homogène et d'éviter l'apparition des bulles d'air, ou bien de diminuer leur quantité. Après, cette pâte sera moulée, ou bien soufflée, ou bien disposée sur un « lit » d'étain fondu pour la fabrication des plaques de verre. Une fois modelé, le verre se laissera refroidir à l'air, et après sera recuit à environ 600°C pour faire disparaître les points de tension créés pendant le refroidissement. Ceci rendra le verre plus résistant. Le verre peut être aussi trempé c'est-à-dire, il peut être réchauffé à 600°C pour après le refroidir rapidement afin d'augmenter sa résistance.

Des 98 pierres, identifiées comme verres par leurs spectres Raman, seulement 36 étaient présents dans les photos de 1923 réalisées par M.E. Gossin. Les mêmes

apparaissent aussi dans les photos de E. Rupin (1845-1909) et L. Palustre (1838-1894) (tableau 1). Il est possible que ces verres puissent être d'origine car il n'y a aucune information des restaurations précédentes à celle de 1952. Donc, ils seront désignés comme « verres anciens ». Les autres 62 seront désignés comme « verres modernes ».

- **Verres anciens**

Ces 36 verres (tableau 14) présentent des formes en grand partie rondes ou ovales, avec une taille en cabochon, la plupart transparentes ou translucides, par exemple la pierre A.B.2, (fig. 84). Seulement quelques-uns présentent une forme carrée ou rectangulaire, avec des tailles en 2 pains ou pain de sucre, par exemple les pierres R.A.1 et R.B.7 (fig. 84). Les couleurs de ces verres anciens sont très variées. Même, la présence d'un verre bi couleur a été remarquée (fig. 85).



Figure 84. Observation au microscope numérique des verres « anciens ». A gauche la pierre A.B.2. Au centre, la pierre R.A.1. A droite, la pierre R.B.7

Deux verres anciens sont un peu plus particuliers car ils sont transparents ronds mais surtout ils ont une taille facettée (tableau 3). Il s'agit de verres R.B.6 et R.F.4 (fig. 85).

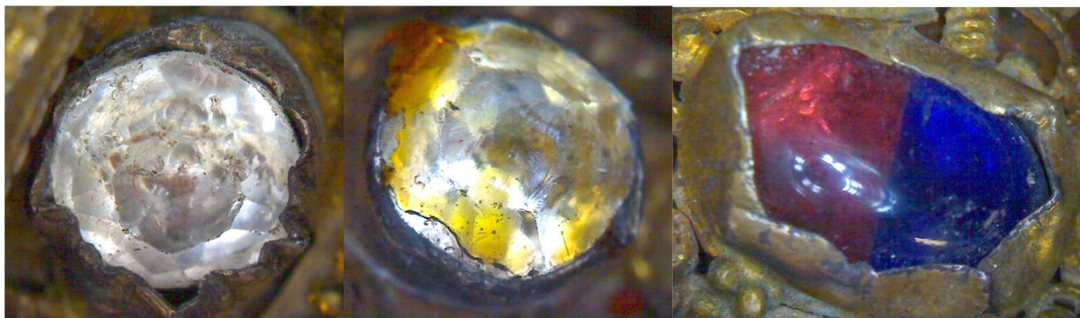


Figure 85. Observation au microscope numérique des verres anciens. A gauche, pierre R.B.6 avec taille facettée. A centre, pierre R.F.4 avec taille facettée. A droite, verre bi couleur

Tableau 14. Pierres identifiées comme verres artificiels selon leurs spectres Raman, et dites "verres anciens", avec leurs observations au microscope numérique ainsi que leurs comportements sous UV longs et UV courts.

Pierres identifiées comme verres artificiels selon spectre Raman, dites "verres anciens"			
Pierre	Observations au microscope numérique	UV 365nm	UV 254nm
A.A.1	Pierre orangé foncée translucide , ovale, cabochon, présentant en surface aspect saccharoïdal, fractures	Inerte	Inerte
A.B.1	Pierre bleue violacée translucide, ronde, cabochon, présence de bulles rondes	Inerte	Fluorescence légèrement
A.B.2	Rosée transparente, ronde, cabochon, présence de bulles rondes	Très légère fluorescence jaune verdâtre	Inerte
A.B.4	Pierre bleue foncée translucide, ronde, cabochon, présence de bulles rondes	Inerte	Inerte
A.C.1	Pierre couleur grenat translucide, ronde cabochon, présence de bulles rondes.	Inerte	Inerte
A.C.3	Pierre noire brunâtre translucide présentant en surface aspect saccharoïdal, ovale cabochon	Inerte	Inerte
A.D.4	Pierre marron foncée translucide, ronde, cabochon surface érodé (saccharoïdale)	Inerte	Inerte
A.D.5	Pierre brune orange translucide, ronde cabochon, présence de bulles rondes	Inerte	Inerte
A.D.6	Pierre noir translucide, ronde cabochon, surface érodée	Inerte	Inerte
A.E.2	Pierre brun translucide, ronde cabochon, présence des bulles, avec égrisures	Inerte	Inerte
A.E.3	Pierre ovale, cabochon, orange brun transparente, surface érodé, cassure conchoïdale	Inerte	Légère fluorescence jaune
A.E.4	Fumée orangée transparente, ronde cabochon, présence de bulles rondes	Inerte	Inerte
A.E.5	Brun fumée rougeâtre transparente, ronde cabochon, présence de bulles rondes	Inerte	Inerte
A.E.6	Pierre bleue foncée transparente, rectangulaire cabochon, présence de bulles et de figures d'écoulement	Inerte	Inerte
A.E.8	Pierre verte translucide, ronde cabochon, surface abimée, présence de bulles et des résidus de fondant (œil de verrier)	Forte fluorescence jaune surtout aux bords (gomme laque)	Très légère fluorescence jaune au centre (clinquant)
A.F.2	Pierre bicouleur: bleu transparente, rose transparente. Présence de petites bulles rondes dans les 2 parties. Aucune jonction visible. Forme irrégulière, taille cabochon	Inerte	Inerte
A.F.4	Pierre bleue "électrique" translucide, ovale, cabochon, présence de petites bulles rondes, et des résidus de fondant (œil de verrier)	Inerte	Inerte

Pierres identifiées comme verres artificiels selon spectre Raman, dites "verres anciens"			
Pierre	Observations au microscope numérique	UV 365nm	UV 254nm
A.H.3	Pierre grise foncée translucide, ronde cabochon, surface non brillante (pierre d'origine et donc surface non polie récemment et donc non brillante)	Inerte	Inerte
A.I.2	Pierre de couleur brun rosé transparente, ronde cabochon	Très bas fluorescence jaune pale	Inerte
A.I.4	Pierre rosée brun transparente. Forme irrégulière, taille cabochon.	Inerte	Inerte
A.K.3	Pierre bleue foncée translucide, ovale cabochon, présence de bulles	Inerte	Légère fluorescence bleue
A.K.4	Pierre verte foncée translucide, ovale cabochon	Inerte	Inerte
A.L.6	Pierre noire brun opaque, ronde cabochon	Inerte	Inerte
A.M.4	Pierre bleue foncée translucide, ronde cabochon.	Inerte	Inerte
R.A.1	Pierre marron translucide, ovale, taille 2 pains, présence de bulles	Inerte	Très légère fluorescence blanche
R.A.3	Pierre marron translucide, ovale, taille 2 pains, présence de bulles	Inerte	Très légère fluorescence blanche
R.B.6	Pierre incolore transparente taille ronde ancienne	Légère fluorescence blanche laiteuse	Très forte fluorescence bleue claire
R.B.7	Pierre bleue foncée translucide, présence de bulles, carrée pain de sucre	Fluorescence bleue foncée	Forte fluorescence bleue
R.D.2	Pierre jaune verdâtre, translucide (orange vue de coté) ovale cabochon, présence de bulles	Forte fluorescence verte	Légère fluorescence bleue claire
R.D.3	Pierre rose brun translucide, ovale cabochon	Inerte	Inerte
R.E.1	Pierre bleue foncée translucide, ronde cabochon	Inerte	Inerte
R.E.3	Pierre bleue foncée translucide, ronde cabochon, petites cassures en surface	Inerte	Inerte
R.F.4	Pierre incolore transparente ronde taille ancienne facette	Forte fluorescence jaune	Très légère fluorescence jaune
R.G.1	Pierre bleue foncée translucide, ovale aplatie	Inerte	Très légère fluorescence laiteuse
R.G.3	Pierre bleue foncée translucide, ovale cabochon	Inerte	Très légère fluorescence laiteuse
R.H.4	Pierre bleue foncée translucide forme irrégulière cabochon, avec petites cassures en surface	Inerte	Inerte

Comme le tableau 13 le montre, les comportements des verres sous lumière ultraviolette vont être très divers. Ils sont conséquence des différents éléments chromogènes (oxides métalliques et traces de terres rares) utilisés dans les verres (voir photographies sous lumière UV dans le chapitre Annexe 2).

Ces verres anciens présentent les « défauts » (par rapport à l'imitation d'une pierre naturel) typiques des verres :

- Bulles d'air, présentes dans la majorité des verres anciens
- Figures sirupeuses ou d'écoulement (A.E.6, fig. 86)
- Œil de verrier, ou reste de fondant non fondu (A.E.8, fig. 86)
- Bords érodés, dû à la faible dureté du verre (fig. 85).



Figure 86. Observation au microscope numérique des verres « anciens ». A gauche, pierre A.D.5, avec présence de bulles d'air. Au centre, pierre A.E.6 avec figures d'écoulement ou sirupeuses. A droite, pierre A.E.8 avec résidus de fondant ("œil de verrier")

Les résultats des analyses XRF réalisées sur 2 de ces verres anciens (tableau 15 et 16) sont quasi identiques. Ils montrent la présence de la silice en forte quantité (vitrifiant), du potassium pour le fondant (l'analyse XRF ne peut pas mesurer le sodium, faisant partie de l'autre type de fondant des verres), de calcium pour la chaux, de manganèse ou « le savon du verrier », de cuivre pour la couleur verte (verre A.E.8, fig. 86), le cobalt (avec le zinc et le nickel) pour la couleur bleue (verre R.B.7, fig. 84). Les analyses montrent aussi un important contenu de plomb. Le verre avec un fort contenu en Pb est appelé aujourd'hui « cristal ». Le plomb sert à descendre le point de fusion du verre et à lui rendre plus lumineux et plus facile à tailler. Ceci, ainsi que le fait de trouver un verre bi couleur (fig.85), pourrait être indicatif d'une provenance vénitienne, Venise étant le centre de référence de la fabrication verrière de l'époque [27].

Tableau 15. Analyse XRF de la pierre A.E.8 dite « verre ancien ».

<b>XRF Pierre A.E.8 verre ancien vert</b>			
Elements détectés	Quantité détectée (ppm)	Pourcentage en oxide	Erreur 2 $\sigma$
Bal (partie non analysée)	302020		21725
Pb	378320	43,67%	17177
Si	154152	32,98%	3638
S	98847	24,70%	2196
As	20168	2,6% As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / 3% As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1186
P	10093	2,31%	505
Cl	9382		478
Cu	2995		179
Ga	2406		243
K	1456		419
Mn	1236		192
Nb	671		49
Zn	523		85
Ni	465		117

Tableau 16. Analyse XRF de la pierre R.B.7 dite "verre ancien"

<b>XRF Pierre R.B.7 verre ancien bleu foncée</b>			
Elements détectés	Quantité détectée (ppm)	Pourcentage en oxide	Erreur 2 $\sigma$
Bal (partie non analysée)	252735		18415
Pb	298515	34,46%	11547
Si	240367	51,42%	3703
S	69076	17,25%	1324
As	21660	2,86% As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / 3,32% As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1031
K	18765	2,26%	917
Ca	6286		991
Cl	4133		270
Ga	2371		208
Zn	1930		125
W	1590		636
Sn	1484		454
Mn	1253		183
P	1049		316
Co	722		118
Ni	682		114
Cu	421		69
Nb	367		31
Sb	344		109



- **Verres modernes**

Les 62 verres dits « modernes » (tableau 17) ont été mis en place pendant la restauration de 1952 (tableau 1). Ils apparaissent dans les photos de 1965 prises par J. Gourbeix.

Comme les verres anciens, les verres modernes ont des formes rondes et ovales principalement et aussi carrées et rectangulaires, avec des tailles en cabochon généralement, et certaines avec de tailles en 2 pans ou pain de sucre. En revanche aucun verre moderne ne présente une taille ancienne.

Ils montrent aussi les mêmes « défauts », caractéristiques des verres imitant des pierres naturelles : bulles d'air rondes, zones sirupeuses, résidus de fondants et bords érodés.

Par rapports aux couleurs, les verres présentent des couleurs très diverses. On trouve aussi des verres multi couleurs, de type vénitien (Murano ou millefiori) (fig.87).

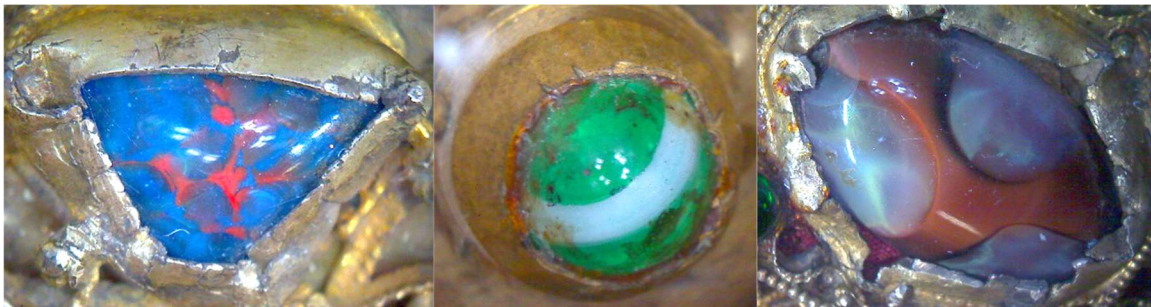


Figure 87. Observations au microscope numérique des verres dits modernes multi couleur. A gauche, pierre A.L.3 identique à la pierre A.L.1. Au centre, la pierre A.O.1. A droite, la pierre R.F identique à la pierre R.H

Comme le tableau 17 le montre, les comportements des verres sous lumière ultraviolette vont être très divers et ils sont conséquence des différents éléments chromogènes (oxides métalliques et traces de terres rares) utilisés dans la fabrication des verres (voir photographies sous lumière UV dans le chapitre Annexe 2).

Tableau 17. Pierres identifiées comme verres artificiels selon leurs spectres Raman, et dites "verres modernes", avec leurs observations au microscope numérique ainsi que leurs comportements sous UV longs et UV courts.

Pierres identifiées comme verres artificiels selon spectre Raman, dites "verres modernes"			
Pierre	Observations au microscope numérique	UV 365nm	UV 254nm
A.B.3	Pierre brune claire transparente, ronde, cabochon, présence des bulles rondes	Inerte	Inerte
A.C.4	Pierre noire translucide, ronde cabochon	Inerte	Inerte
A.D	Pierre brune rougeâtre translucide, ovale cabochon, petites bulles rondes	Inerte	Inerte
A.D.2	Pierre violacée transparente, petites cassures conchoïdales, œil de verrier près de la surface, ronde cabochon	Forte fluorescence bleue	Très légère fluorescence bleu foncé
A.D.7	Pierre bleue "électrique", translucide, rectangulaire, taille pain de sucre	Très légère fluorescence verdâtre	Très forte fluorescence bleue
A.D.8	Pierre rose violacée transparente, carrée cabochon	Très légère fluorescence bleu laiteux	Très forte fluorescence bleue
A.E	Brun orangée, ovale cabochon, présence de petites bulles rondes	Inerte	Inerte
A.F	Pierre jaune très claire, transparente, carrée, cabochon, avec feuille métallique derrière (clinquant doré), surface rayée	Très forte fluorescence verte jaunâtre	Fluorescence jaune laiteux. Moins prononcée qu'à 365nm
A.F.1	Brun rougeâtre translucide, rectangulaire, taille en pain de sucre, surface légèrement érodée, petites bulles rondes	Inerte	Inerte
A.G.2 bis	Pierre verte translucide taille en rectangle cabochon	Inerte	Inerte
A.G.5	Bleue "électrique", transparente, ronde cabochon, œil de verrier, surface abimée	Fluorescence bleu moins intense qu'à 254nm	Fluorescence bleu
A.H.1	Pierre violette transparente, ronde cabochon	Fluorescence légère à cause de la colle laque qui fluoresce en jaune	Fluorescence Bleu foncé
A.H.2	Pierre violette transparente, ronde cabochon, surface brillante poulie	Forte fluorescence bleue	Légère fluorescence bleu foncée
A.H.6	Pierre violette claire, rectangulaire facettée en pain de sucre	Forte fluorescence bleue laiteuse	Fluorescence bleu
A.I.1	Pierre orange jaune transparente, carrée taillée en pain de sucre	Inerte	Inerte
A.J.1	Pierre violette transparente, ronde cabochon	Fluorescence jaune laiteux (gomme laque avec forte fluorescence jaune)	Fluorescence bleu
A.J.2	Pierre brune transparente, ronde cabochon	Fluorescence jaune laiteux (gomme laque avec forte fluorescence jaune)	Très base fluorescence bleu
A.J.4	Pierre verte transparente, ronde cabochon, ligne d'irisation	Inerte	Forte fluorescence bleue
A.K.1	Pierre bleue saphir translucide, ronde, cabochon, présence de bulles rondes	Inerte	Inerte
A.K.2	Pierre noire opaque, ronde cabochon aplati, choqué en haute à gauche, cassure conchoïdal	Légère fluorescence jeune pâle	Fluorescence Bleue

Pierres identifiées comme verres artificiels selon spectre Raman, dites "verres modernes"			
Pierre	Observations au microscope numérique	UV 365nm	UV 254nm
A.L.1	Pierre triangulaire avec une mélange de bleu et de rouge (verre vénitien) cabochon	Inerte	Forte fluorescence bleue
A.L.3	Pierre triangulaire avec une mélange de bleu et de rouge (verre vénitien) cabochon	Inerte	Forte fluorescence bleue
A.L.4	Pierre violette transparente, ronde cabochon, présence de bulles rondes et allongées	Fluorescence bleue (forte aux bords à cause de la gomme laque)	Légère fluorescence bleue
A.M.1	Pierre noir brune translucide, ronde cabochon, présence petites bulles rondes	Inerte	Inerte
A.M.2	Pierre jaune foncée transparente, ronde cabochon, avec une fracture, présence de bulles surface érodée	Fluorescence jaune aux bords de la pierre (à cause de la gomme laque)	Fluorescence blanche
A.N.1	Pierre bleue foncée opaque carrée taillée en pain de sucre arrondie	Très légère fluorescence bleue	Fluorescence bleue
A.N.2	Pierre violacée brun translucide, carrée cabochon	Très légère fluorescence bleue	Fluorescence bleue
A.O.1	Pierre verte avec bande blanche ronde cabochon, transparente (verre vénitien)	Inerte	Légère fluorescence bleue
A.O.2	Pierre violette translucide, ronde cabochon, présence de bulle allongée	Inerte	Inerte
R.A.5	Pierre rose transparente, carrée, taille pain de sucre	Très légère fluorescence laiteuse	Fluorescence bleue
R.B	Pierre jaune transparente, ovale cabochon	Forte fluorescence verte	Très légère fluorescence bleue
R.B.1	Pierre rougeâtre transparente, ronde cabochon, très abîmée	Forte fluorescence jaune plus intense aux bords	Très légère fluorescence bleue
R.B.2	Pierre brune translucide, ovale cabochon	Forte fluorescence jaune plus intense aux bords	Inerte
R.B.3	Pierre ronde cabochon, verte transparente, présence de bulle ronde, cassures sur la surface	Inerte	Inerte
R.B.4	Pierre brune rougeâtre transparente, ronde cabochon	Forte fluorescence jaune plus intense aux bords	Très légère fluorescence bleue
R.C.2	Pierre rouge brunâtre translucide, ronde cabochon	Fluorescence jaune aux bords (gomme laque)	Forte Fluorescence bleue
R.C.4	Pierre rouge violacé translucide, ronde cabochon	Fluorescence jaune aux bords (gomme laque)	Forte Fluorescence bleue
R.C.5	Pierre brune rougeâtre translucide, ovale taille cabochon	Inerte	Inerte
R.C.8	Pierre violette transparente ronde cabochon	Fluorescence jaune	Fluorescence bleue
R.C.9	Pierre jaune translucide, carrée taille cabochon.	Fluorescence jaune aux bords (gomme laque)	Inerte
R.D.4	Pierre verte foncée translucide, avec petite franche blanche, ronde cabochon	Inerte	Légère fluorescence bleue claire
R.D.6	Pierre bleue grisâtre translucide, rectangulaire cabochon, cassures dans la surface	Inerte	Légère fluorescence bleue claire
R.E.4	Pierre verte transparente, carrée cabochon	Fluorescence jaune aux bords (gomme laque)	Fluorescence bleue claire

Pierres identifiées comme verres artificiels selon spectre Raman, dites "verres modernes"			
Pierre	Observations au microscope numérique	UV 365nm	UV 254nm
R.F	Pierre composite ovale cabochon, avec nodules blancs nacré translucide et fond marron opaque (verre vénétien)	Faible fluorescence blanche des nodules blancs, partie marron inerte	Très forte fluorescence bleue claire dans les nodules blancs, la partie marron inerte
R.F.1	Pierre brune translucide, ronde cabochon	Fluorescence jaune aux bords (gomme laque)	Inerte
R.F.5	Pierre brun foncée (noir) opaque, ovale cabochon	Fluorescence jaune aux bords (gomme laque)	Inerte
R.G.2	Pierre rouge transparente, carrée cabochon	Très légère fluorescence bleue	Fluorescence bleue
R.H	Pierre composite ovale cabochon, avec nodules blancs nacré translucide et fond marron opaque (verre vénétien)	Faible fluorescence blanche des nodules blancs, partie marron inerte	Très forte fluorescence bleue claire dans les nodules blancs, la partie marron inerte
R.H.1	Pierre verte bouteille translucide, ronde cabochon	Fluorescence jaune aux bords (gomme laque)	Inerte
R.H.2	Pierre bleue "électrique" translucide ronde cabochon très abimée	Fluorescence jaune aux bords (gomme laque)	Fluorescence blanche ou bleue très claire
R.H.3	Pierre verte bouteille translucide, ronde cabochon	Fluorescence jaune aux bords (gomme laque)	Inerte
R.H.5	Pierre rouge translucide, ovale cabochon	Fluorescence jaune aux bords	Inerte
R.H.6	Pierre bleue foncée translucide, ovale cabochon	Fluorescence jaune aux bords	Fluorescence bleue claire
R.I	Pierre jaune transparente, rectangulaire cabochon	Très légère fluorescence verte	Très légère fluorescence jaune
R.I.4	Pierre marron violacé translucide, carrée, pain de sucre	Légère fluorescence bleue	Fluorescence bleue
R.J.1	Pierre verte bouteille transparente, ovale cabochon	Inerte	Inerte
R.J.3	Pierre rose violacée translucide, carrée cabochon, présence de bulles	Inerte	Légère fluorescence bleue
R.K.1	Pierre noir opaque ronde cabochon	Forte fluorescence verte	Fluorescence bleue claire
R.K.2	Pierre brune foncée translucide, ronde taille cabochon, présence de bulles	Fluorescence blanche jaunâtre, plus intense aux bords	Inerte
R.K.4	Pierre verte bouteille transparente, ronde cabochon	Inerte	Inerte
R.K.5	Pierre orange brune transparente, ovale cabochon, présence des bulles rondes	Inerte	Inerte
R.K.6	Pierre rose violacée transparente, carrée taille en pain de sucre, présence de bulles allongées	Très légère fluorescence blanchâtre	Légère fluorescence bleue

Les résultats de l'analyse XRF réalisée sur la pierre A.C.4 (tableau 18) montrent la composition classique des verres : présence de silicium en forte quantité (vitrifiant), présence de potassium (comme fondant), présence de calcium (stabilisant : la chaux), présence de manganèse (« savon du verrier ») et des traces des oxides métalliques pour la couleur du verre (oxides de Mn, Fe et Cu pour la couleur noir).

Tableau 18. Analyse XRF de la pierre A.C.4 identifiée comme verre moderne.

XRF Pierre A.C.4 verre moderne noir translucide			
Elements détectés	Quantité détectée (ppm)	Pourcentage en oxide	Erreur 2 $\sigma$
Bal (partie non analysée)	485236		5369
Si	310703	66,47%	4315
Mn	89084	11,50%	1665
Ca	34826	4,87%	1360
K	18046	2,17%	650
S	5273		257
Fe	4410		415
Cu	2910		128
Ba	2883		220
Pb	2878		102
P	2858		304
Zn	1323		106
Cl	1241		150
Sn	980		175
Cr	374		80
Ti	312		166
As	231		64
Sr	212		13
U	60		15
Zr	34		8

### 5.2.7 Spectre Raman avec fluorescence correspondant aux « verres artificiels » mais avec un pique de vibration vers 409 cm<sup>-1</sup>.

Pour 28 pierres de la croix, leurs spectres Raman à une excitation de 785nm, montrent la fluorescence typique des verres (déjà expliquée dans le chapitre 5.2.6) mais avec une raie Raman vers 407 cm<sup>-1</sup>. Cette raie peut être expliqué par des microcristaux qui n'ont pas fondu totalement ou qui commencent à se former pendant le refroidissement de la pâte de verre, résultant un verre légèrement dévitrifié ou vitrifié, ce qui pourrait être appelé une vitrocéramique.

Ce phénomène est confirmé dans le spectre Raman de la pierre A.A.3 (fig. 89), où il est constaté la présence de cristaux de quartz en plus de la fluorescence du verre par comparaison avec le spectre Raman du quartz de la base de données RRUFF (fig.90).

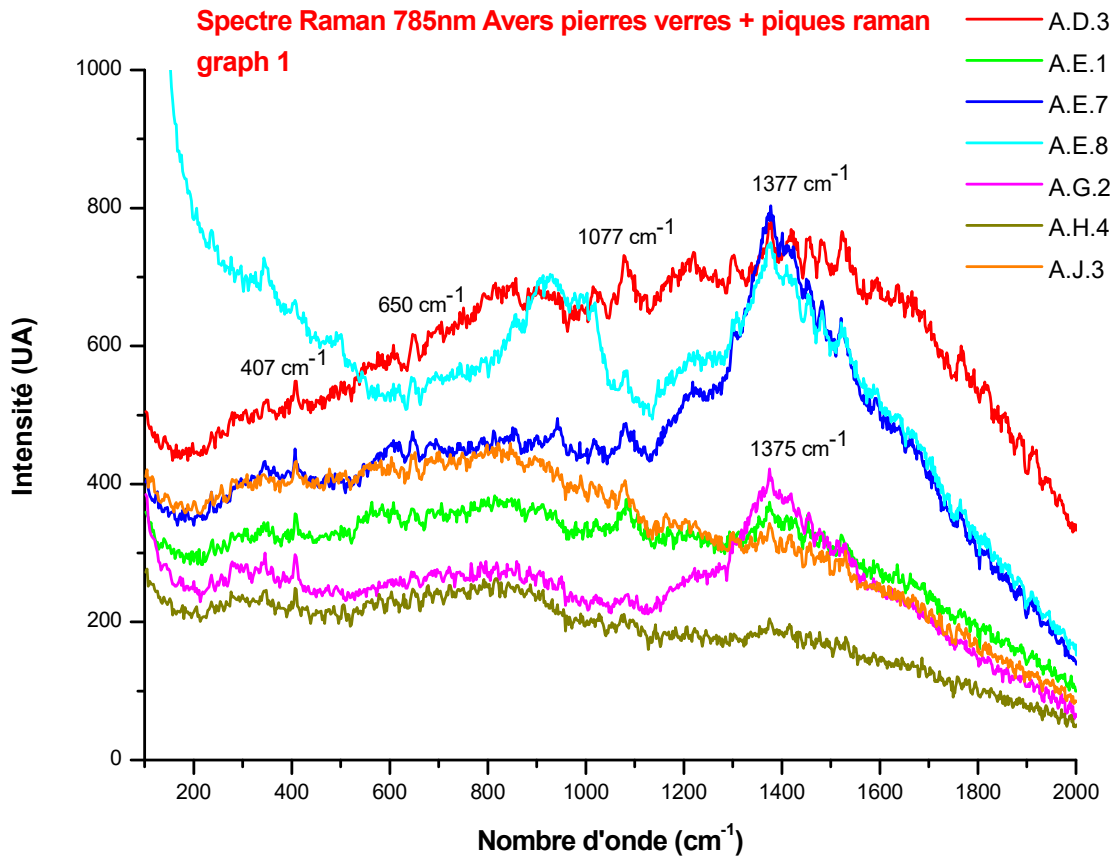


Figure 88. Spectre Raman avec une excitation de 785 nm présentant la fluorescence du verre à 1375 cm-1 et une raie Raman vers 407 cm-1. Verres légèrement dévitrifiés ou vitrifiés.

Les 28 pierres pour lesquelles leurs spectre Raman à 785 nm d'excitation montrent les caractéristiques expliquées peuvent être classées en 2 types : pierres translucides ou opaques (14 pierres), et pierres imitations des turquoises (14 pierres).



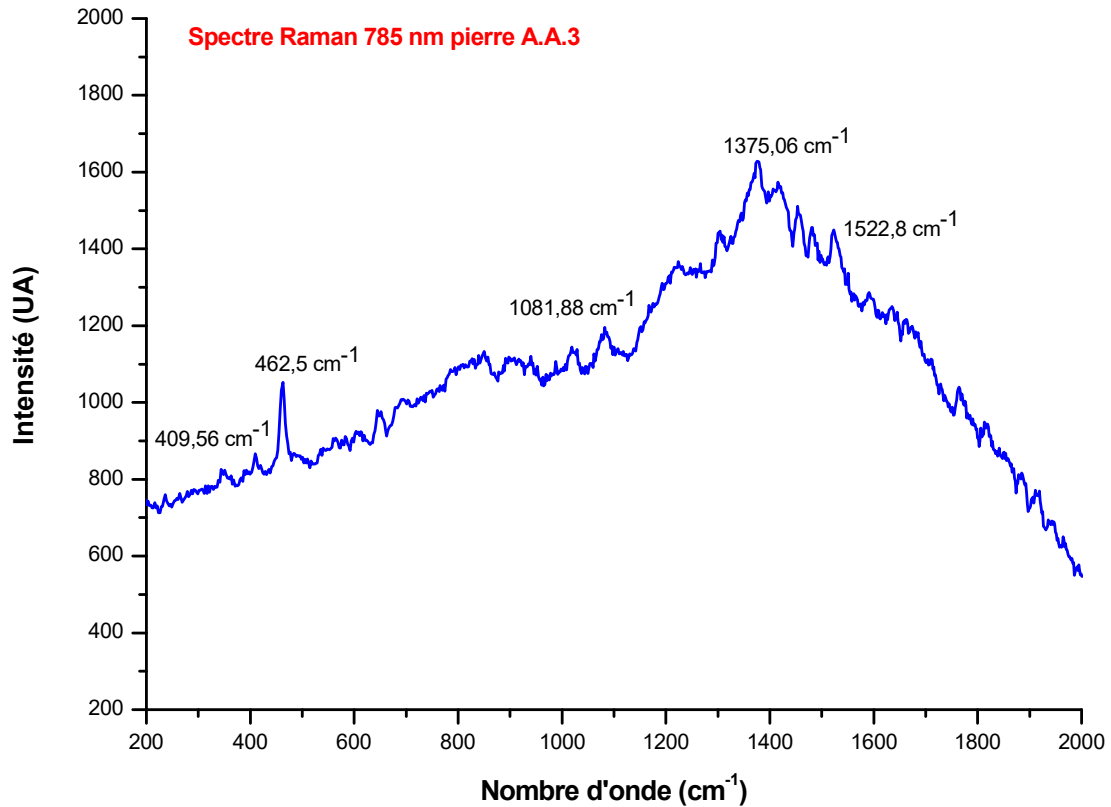


Figure 89. Spectre Raman de la pierre A.A.3. Observation de la fluorescence du verre à 1375 cm<sup>-1</sup> avec dévitrification ou vitrification signalée par la raie à 409 cm<sup>-1</sup>(vitrocéramiques) et la raie du quartz à 462 cm<sup>-1</sup>



Figure 90. Comparaison du spectre Raman de la pierre A.A.3 (en noir), verre dévitrifié ou vitrifié (vitrocéramique), avec le spectre du quartz de la base de données RRUFF (en bleu).

- **Pierres translucides ou opaques :**

Les 14 pierres identifiées comme verres légèrement dévitrifiés ou vitrifiés (vitrocéramiques) translucides ou opaques sont montrées dans le tableau 19, ainsi que son comportement sous lumière UV.

Les formes de ces verres sont rondes ou ovales. Seulement deux ont une forme rectangulaire. Ils sont translucides ou opaques. Concernant leur taille, elle sera ou bien cabochon, dans la plupart, ou bien leur surface sera aplatie. Les couleurs ne sont pas très diverses : ces verres présentent différents tons de bleu, de violette et du brun.

Tableau 19. Pierres identifiées comme verres légèrement dévitrifiés ou vitrifiés translucides ou opaques.

Pierres identifiées comme verres légèrement dévitrifiés selon spectre Raman à excitation 785 nm			
Pierre	Observations au microscope numérique	UV 365nm	UV 254nm
A.E.1	Pierre bleue foncée translucide, ovale cabochon, présence de bulles rondes	Inerte	Inerte
A.E.7	Pierre violette translucide, rectangulaire cabochon, avec cassure conchoïdale en bas à gauche	Inerte	Inerte
A.G.2	Pierre violacée translucide, rectangulaire cabochon, présence de bulles	Inerte	Inerte
A.H	Pierre bleue grisâtre opaque, ovale plate, présence de bulles	Inerte	Légère fluorescence bleue laiteuse en surface
A.H.4	Pierre bleue "électrique" translucide, ovale cabochon	Inerte	Inerte
A.I.3	Pierre Bleue opaque, ovale cabochon	Inerte	Inerte
A.J	Pierre bleue grisâtre opaque, ovale plate, présence de bulles	Inerte	Légère fluorescence bleue laiteuse en surface
A.J.3	Pierre noire opaque, ronde cabochon	Inerte	Inerte
A.M.3	Pierre ovale bleue foncée translucide cabochon, cassure conchoïdale	Inerte	Inerte
R.F.2	Pierre brune jaunâtre translucide, forme irrégulière, taille cabochon	Forte fluorescence jaune	Très légère fluorescence jaune
R.F.3	Pierre brune orangée translucide, ronde cabochon	Forte fluorescence jaune	Très légère fluorescence rougeâtre
R.I.1	Bleue foncée opaque, ronde cabochon aplatie, présence de bulles	Inerte	Inerte
R.I.3	Pierre noir opaque, ovale cabochon	Inerte	Inerte
R.J.4	Pierre ovale bleue foncée translucide, taille cabochon, présence de bulles en surface	Inerte	Inerte

Leurs comportements sous lumière UV (tableau 19) seront différents en fonction des oxydes métalliques colorants et de la présence de terres rares (voir photographies sous lumière UV dans le chapitre Annexe 2).

**Onze verres montrés par le tableau 19 sont présents dans les photos de 1923 réalisées par M.E. Gossin. Les mêmes apparaissent aussi dans les photos de E. Rupin (1845-1909) et L. Palustre (1838-1894) (tableau 1). Seulement, la pierre A.G.2 n'apparaît pas dans ces photos, donc elle a été ajoutée lors de la restauration de 1952. Les pierres A.J.3 et R.F.3 semblent avoir été remplacées lors de la restauration de 1952 car elles semblent différentes en 1923 (fig. 91 et 92).**



Figure 91. Image de la pierre A.J.3. A gauche, photo actuelle. A droite, photo de 1923 où la pierre montre une cassure.

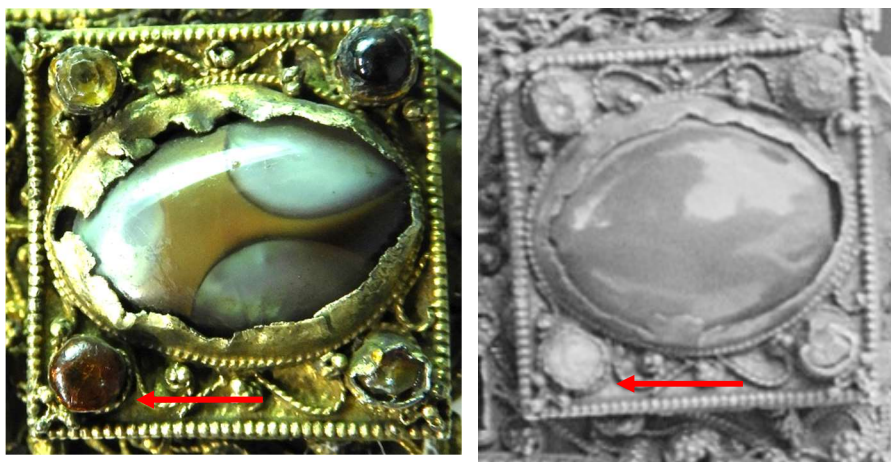


Figure 92. Image de la pierre R.F.3. A gauche, photo actuelle. A droite, photo de 1923

Les résultats des analyses XRF des pierres A.J et R.J.4 présentes dans la croix avant 1923 (tableau 20 et 21, fig.93) montrent une technique différente des verres dits anciens du chapitre 5.2.6. Les résultats de ces 2 pierres montrent la présence

d'une importante quantité du silicium (vitrifiant) mais aussi du calcium, du potassium, et de l'aluminium, plus que dans les verres anciens du chapitre 5.2.6. En revanche, il n'est pas retrouvé le plomb contenu dans ces derniers. Cette composition fait penser à un verre qui utilise beaucoup de chaux et comme fondant, du feldspath (aluminosilicate de sodium, de potassium ou de calcium), composition qui se ressemble beaucoup à celle de l'émail [28].

En plus, la procédure de fabrication de ces verres translucides ou opaques est différente des verres anciens du chapitre 5.2.6 riches en Pb, car leur spectre Raman indique ou bien une dévitrification produite dans la chauffe de la pâte de verre (microcristaux qui n'ont pas fondu totalement) ou bien une vitrification produite pendant le refroidissement du verre, ce qui fait penser à une procédure moins maîtrisée.

Il est possible que ces **verres calciques légèrement dévitrifiés ou vitrifiés (vitrocéramiques)** soient de fabrication antérieure à ceux dits verres anciens riches en Pb du chapitre 5.2.6.

Tableau 20. Analyse XRF de la pierre A.J verre légèrement dévitrifié opaque

<b>XRF Pierre A.J verre légèrement dévitrifié bleu grisâtre opaque</b>			
<b>Elements détectés</b>	<b>Quantité détectée (ppm)</b>	<b>Pourcentage en oxide</b>	<b>Erreur 2<math>\sigma</math></b>
<b>Bal (partie non analysée)</b>	364988		5145
<b>Si</b>	367954	78,71%	3825
<b>K</b>	105691	12,73%	1622
<b>Ca</b>	87285	12,21%	2233
<b>Al</b>	9193		3035
<b>Fe</b>	7142		348
<b>Mn</b>	7113		397
<b>P</b>	5547		380
<b>Cl</b>	3723		234
<b>S</b>	2794		213
<b>Pb</b>	2022		76
<b>Zn</b>	1733		87
<b>Cu</b>	1582		89
<b>Ba</b>	1388		149
<b>Ti</b>	1121		148
<b>Sn</b>	781		75
<b>Co</b>	592		121
<b>Sr</b>	434		17
<b>Zr</b>	126		9
<b>Rb</b>	119		7

Tableau 21. Analyse XRF de la pierre R.J.4 verre légèrement dévitrifié translucide.

XRF Pierre R.J.4 verre légèrement dévitrifié bleu foncée translucide			
Elements détectés	Quantité détectée (ppm)	Pourcentage en oxide	Erreur 2 $\sigma$
Bal (partie non analysée)	468797		3719
Si	427395	91,43%	4072
Ca	47759	6,70%	1225
Al	15760	3%	2530
Cl	7514		237
Fe	6213		249
K	6084		301
Mn	2312		201
S	2194		170
Sr	485		14
Cu	395		38
Co	316		84
Ti	291		63
Sn	270		52
Ba	234		89
Zr	33		5

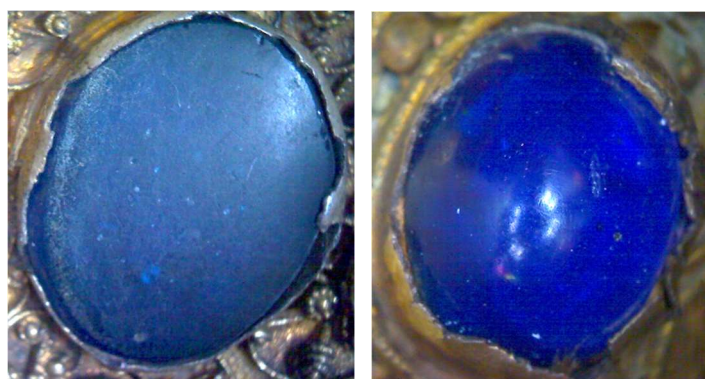


Figure 93. Observation au microscope numérique des verres légèrement dévitrifiés ou vitrifiés (vitrocéramiques) translucides. A droite pierre R.J.4, et opaques, à gauche pierre A.J

- **Imitation des turquoises :**

Les 14 pierres identifiées (selon leurs spectres Raman) comme verres légèrement dévitrifiés ou vitrifiés, vitrocéramiques ou céramiques glaçurées, imitations des turquoises, sont montrées dans le tableau 22. Onze pierres sont « d'origine », c'est-à-dire elles sont montrées dans les photos de la croix de 1923 et dans les photos

antérieures. Seulement trois manquaient à l'époque, les pierres A.A.2, A.C.2 et R.A.2.

Tableau 22. Pierres identifiées comme verres légèrement dévitrifiées ou vitrifiées selon leur spectre Raman. Vitrocéramiques (ou céramiques) glaçurées, imitations des turquoises.

Pierres identifiées comme verres légèrement dévitrifiées selon spectre Raman. Imitations des turquoises.			
Pierre	Observations au microscope	UV 365nm	UV 254nm
A.A.2	Pierre bleue verte opaque, ronde cabochon,	Inerte	Inerte
A.A.3	Pierre bleue claire opaque, ronde cabochon,	Inerte	Inerte
A.A.4	Pierre bleue claire opaque, ronde cabochon, aspect de la surface granuleux	Inerte	Inerte
A.C.2	Pierre bleue verte opaque, ronde cabochon aplatie, aspect granuleux, présence de bulles? (voir photo)	Inerte	Inerte
A.D.1	Pierre bleue turquoise opaque, ronde cabochon	Légère fluorescence jaune	Fluorescence jaune laiteuse
A.D.3	Pierre triangulaire cabochon bleue turquoise opaque	Inerte	Inerte
A.J.7	Pierre bleue turquoise opaque, ronde cabochon	Inerte	Fluorescence bleue
A.J.8	Pierre bleue turquoise opaque, ronde, cabochon	Inerte	Fluorescence bleue
A.L.2	Pierre rectangulaire bleu turquoise opaque plate	Inerte	Fluorescence bleue
A.O	Pierre bleue turquoise ovale cabochon. Placée à la verticale	Inerte	Inerte
R.A.2	Pierre bleue turquoise opaque ovale cabochon	Fluorescence jaune aux bords mais pierre inerte	Inerte
R.C.1	Pierre bleue turquoise opaque, ronde cabochon	Inerte	Forte Fluorescence bleue
R.C.3	Pierre bleue turquoise opaque, ronde cabochon	Inerte	Forte Fluorescence bleue
R.K.3	Pierre bleue turquoise opaque, ovale cabochon	Inerte	Très faible fluorescence

Des analyses XRF ont été réalisées sur 4 de ces imitations de turquoise présentes en 1923 dites « d'origine », R.K.4, A.0, A.D.3 et A.D.1 (fig. 94).

Le résultat de l'analyse XRF de la pierre A.D.3 est montré dans le tableau 23, avec le pourcentage en oxydes de ses éléments principaux.

Dans le tableau 24 les compositions des 4 pierres ont été reprises avec les quantités en ppm (parties par million) afin de pouvoir les comparer. Leur observation montre une composition identique : de la silice (vitrifiant) avec probablement du feldspath comme fondant, du stabilisant calcaire (la chaux), composants principaux d'un email [28], avec la présence de cuivre, fer, titane et d'antimoine comme



colorants (donnant la couleur bleue). A noter que l'antimoine était connu comme composant du bézoard minéral qui était de couleur jaunâtre [29].

Dans la pierre A.D.1, la présence d'une trace d'uranium est relevée, ce qui pourrait expliquer la fluorescence en jaune de cette pierre sous lumière UV. Le comportement des pierres sous lumière UV dépend de la présence de métaux de transition et des terres rares.



Figure 94. Observation au microscope numérique des pierres imitation des turquoises « d'origine », vitrocéramiques (ou céramiques) glaçurées. De gauche à droite, R.K.3, A.O, A.D.3, A.D.1

Tableau 23. Résultat de l'analyse XRF de la pierre A.D.3, vitrocéramique (ou céramique) glaçurée imitation turquoise, pierre "d'origine"

XRF Pierre A.D.3 imitation turquoise "d'origine"			
Elements détectés	Quantité détectée (ppm)	Pourcentage en oxide	Erreur 2 $\sigma$
Bal (partie non analysée)	529522		3723
Si	366646	78,43%	4157
Ca	34269	4,79%	1213
Cu	16875	2,11%	299
Sb	14553	1,74% Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / 1,93% Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	302
Al	10517	2%	2304
K	6377		342
Cl	4604		195
Fe	4448		226
S	4270		225
Pb	2270		70
Sn	1543		84
Mn	895		161
Ti	840		85
P	582		280
Sr	384		14
Zn	155		43

Tableau 24. Comparaison des résultats obtenus par analyse XRF des pierres R.K.3, A.O, A.D.3, A.D.1, imitations des turquoises « d'origine » (vitrocéramiques glaçurées).

Pierre R.K.3		Pierre A.O		Pierre A.D.3		Pierre A.D.1	
Element	Quantité (ppm)	Element	Quantité (ppm)	Element	Quantité (ppm)	Element	Quantité (ppm)
Bal	549662	Bal	532870	Bal	529522	Bal	516027
Si	353806	Si	354283	Si	366646	Si	367202
Ca	32839	Ca	41473	Ca	34269	Ca	42599
Sb	13618	Sb	17224	Cu	16875	Sb	17520
Cu	12617	Al	8782	Sb	14553	Al	8798
Al	10389	Cu	7683	Al	10517	Cu	8404
K	7123	K	5656	K	6377	K	7074
Cl	6921	Fe	4988	Cl	4604	Fe	3831
Fe	3899	Cl	4300	Fe	4448	S	3374
S	3500	S	2532	S	4270	Cl	2967
Sn	1252	Pb	2386	Pb	2270	Pb	2049
Ti	670	Mn	1516	Sn	1543	Sn	1651
Mn	554	Sn	1143	Mn	895	Mn	1314
Pb	343	Ti	731	Ti	840	Ti	713
Sr	341	Sr	401	Sr	384	Sr	401
Zr	51	Zn	174	Zn	155	Zn	138
		Zr	56			Zr	45
						U	13
						Rb	6

Pour la pierre A.A.3 (fig. 93) l'analyse XRF a été aussi réalisée (tableau 25). Les résultats sont différents. Cette pierre a perdu une partie de son email, ou en tout cas celui-ci est très abîmé, ce qui a permis d'observer ce qui se trouve en dessous de cet email.



Figure 95. Observation numérique de la pierre A.A.3, imitation turquoise "d'origine"

Mais l'analyse XRF de la pierre A.A.3 ne permet pas de préciser la composition de la pierre sous-jacente à part la présence de 5,47 % d'oxyde de phosphore. Ceci peut s'expliquer soit par le fait que la pierre est composée d'éléments légers (C, H, O, N) non détectables par XRF, soit que la matrice est composée de phosphate.

Tableau 25. Résultat des analyses XRF de la pierre A.A.3, imitation turquoise d'origine"

XRF Pierre A.A.3 imitation turquoise "d'origine"			
Elements détectés	Quantité détectée (ppm)	Pourcentage en oxide	Erreur 2 $\sigma$
Bal (partie non analysée)	518957		24349
Si	30499	6,52%	2351
S	26508	6,62%	870
P	23863	5,47%	760
Cu	15975	2%	800
W	13287	1,68%	2492
Pb	3725		247
Ca	3653		911
Sn	3020		1139
Cl	1800		304
Fe	1681		313
U	476		58
Sr	299		32
As	296		105
Bi	200		85

Ce type de pierres a été trouvé aussi comme ornement des autres pièces du trésor du Grandmont, par exemple dans la chasse d'Ambazac (fig. 3), de la fin du XII<sup>e</sup> siècle, laquelle comptait 36 pierres imitation de turquoise, appelées par L. Palustre et X. Barbier de Montault « bézoards » [30], « dont la surface rugueuse et jaunâtre a été recouverte d'un glacis d'email bleuâtre pour les assortir, autant que possible, aux gemmes qui les entouraient ».

Ces auteurs décrivent les bezoards comme « ... ces concrétions formées dans la poche de l'estomac de certains animaux et auxquelles la crédulité publique attribuait des propriétés merveilleuses et une vertu curative pour certaines infirmités (...) ».

Les bézoards sont des « pierres artificielles formées dans l'estomac de la gazelle des Indes, de l'antilope, du lama, de la chèvre sauvage du Pérou et d'autres animaux. L'espèce la plus estimée pour sa finesse est dite orientale et l'autre occidentale. Elle se compose de couches concentriques et très denses de filaments, d'herbes et de poils. Elle est d'une teinte gris bleuâtre ou cendré » [31].

L'analyse chimique d'un bézoard [32] montre qu'il est composé principalement de **phosphate ammoniaco**-magnésien (85,08 %), de sable (3,01 %) et de mucus séché.

Plus récemment, il a été montré [33] que les concrétions biogènes de type bézoards peuvent être de nature **minérale** : **phosphates** de magnésium (struvite, newberite et bobierite), **phosphate** de calcium (brushite, whitlockite et apatite), carbonate de calcium (calcite et aragonite) ou bien de nature purement **organique**

(composés de C, H, O et N) : tels que l'acide ellagique, l'acide lithofellique, l'acide urique, le cholestérol. Ils peuvent comprendre des poils, des débris végétaux ou encore de minéraux.

**En conclusion, vus les résultats de l'analyse XRF de la pierre A.A.3 et les observations publiées sur la chasse d'Ambazac, il est assez probable que ces 11 pierres, imitations de turquoise des formes arrondies, avec un email de composition identique (tableau 23), antérieures à 1923 soient bien de bézoards.** La raie à  $409\text{ cm}^{-1}$  observée dans le spectre Raman de la pierre A.A.3 (fig. 89) peut correspondre à la structure de l'email (verre légèrement dévitrifié ou vitrifié), et la raie à  $462\text{ cm}^{-1}$  (fig. 89) pourrait correspondre à la présence de silice non fondu dans l'email ou bien à la présence du sable dans le bézoard.

Les pierres A.A.2, A.C.2, et R.A.2 ont été mises en place lors de la restauration de 1952 (fig.96).

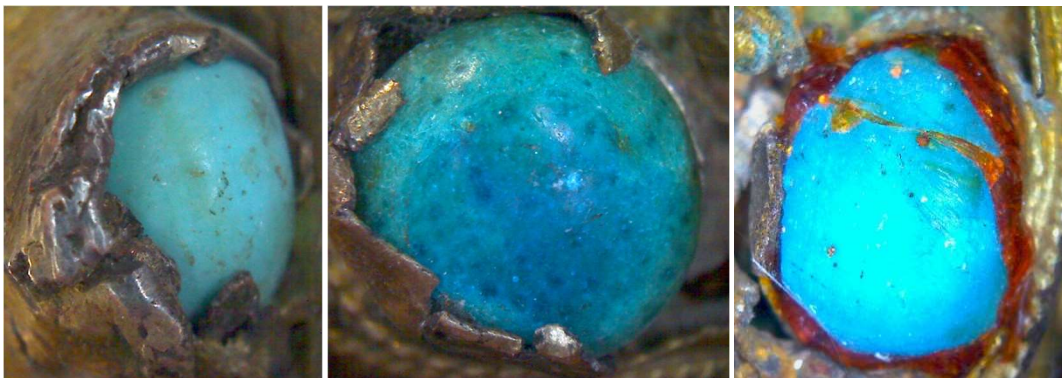


Figure 96. Observation au microscope numérique des pierres, en commençant par la gauche, A.A.2, A.C.2 et R.A.2. Vitrocéramiques (ou céramiques) glaçures, imitations des turquoises.

Les analyses XRF réalisées sur les pierres A.A.2 et A.C.2 montrent des différences avec les 11 pierres (bézoards) dites « d'origine ». La pierre A.A.2 (tableau 26) présente de quantités plus importantes de métaux. La pierre A.C.2 (tableau 27) présente la composition typique des emails mais sans la présence d'antimoine, trouvé dans les « bézoards » imitations de turquoise dites « d'origine ».

Tableau 26. Résultats de l'analyse XRF de la pierre A.A.2. Vitrocéramique (ou céramique) glaçurée, imitation turquoise, ajoutée lors de la restauration de la croix en 1952.

<b>XRF Pierre A.A.2 imitation turquoise</b>			
<b>Elements détectés</b>	<b>Quantité détectée (ppm)</b>	<b>Pourcentage en oxide</b>	<b>Erreur 2<math>\sigma</math></b>
<b>Bal (partie non analysée)</b>	114010		59900
<b>Pb</b>	115377	13,32%	9423
<b>Sn</b>	83831	9,50%	7716
<b>S</b>	67497	16,86%	2538
<b>P</b>	56316	12,91%	1223
<b>W</b>	44980	5,70%	7317
<b>Si</b>	44782	9,58%	2517
<b>Cu</b>	15925	2%	1136
<b>Ca</b>	15807	2,21%	2107
<b>As</b>	8564		888
<b>K</b>	4940		903
<b>Fe</b>	3608		491
<b>Cl</b>	3144		352
<b>U</b>	2028		265
<b>Y</b>	1293		198
<b>Sr</b>	1189		139
<b>Ga</b>	1166		201
<b>Mn</b>	1049		366
<b>Th</b>	952		352

Tableau 27. Résultats de l'analyse XRF de la pierre A.A.2. Vitrocéramique (ou céramique) glaçurée, imitation turquoise, ajoutée lors de la restauration de la croix en 1952

<b>XRF Pierre A.C.2 imitation turquoise</b>			
<b>Elements détectés</b>	<b>Quantité détectée (ppm)</b>	<b>Pourcentage en oxide</b>	<b>Erreur 2<math>\sigma</math></b>
<b>Bal (partie non analysée)</b>	552482		3546
<b>Si</b>	352388	75,38%	4025
<b>Cu</b>	27652	3,46%	404
<b>K</b>	23624	2,85%	578
<b>Ca</b>	15571	2,18%	780
<b>Al</b>	5558		1932
<b>Cl</b>	5297		203
<b>Fe</b>	2628		161
<b>S</b>	2314		169
<b>Pb</b>	2063		63
<b>Sn</b>	885		91
<b>Zn</b>	316		49
<b>Sr</b>	254		11
<b>Ti</b>	234		59
<b>Rb</b>	18		3

### 5.2.8 Spectre Raman avec fluorescence similaire à celle des verres. Verres imitations de lapis-lazuli.

Pour les pierres R.B.5 et R.J.2, leurs spectres Raman à excitation 785 nm montrent une fluorescence très similaire à celle vue pour les verres (fig. 97). Leurs spectres à excitation 532 nm ne donnent pas plus d'information (fig. 98).

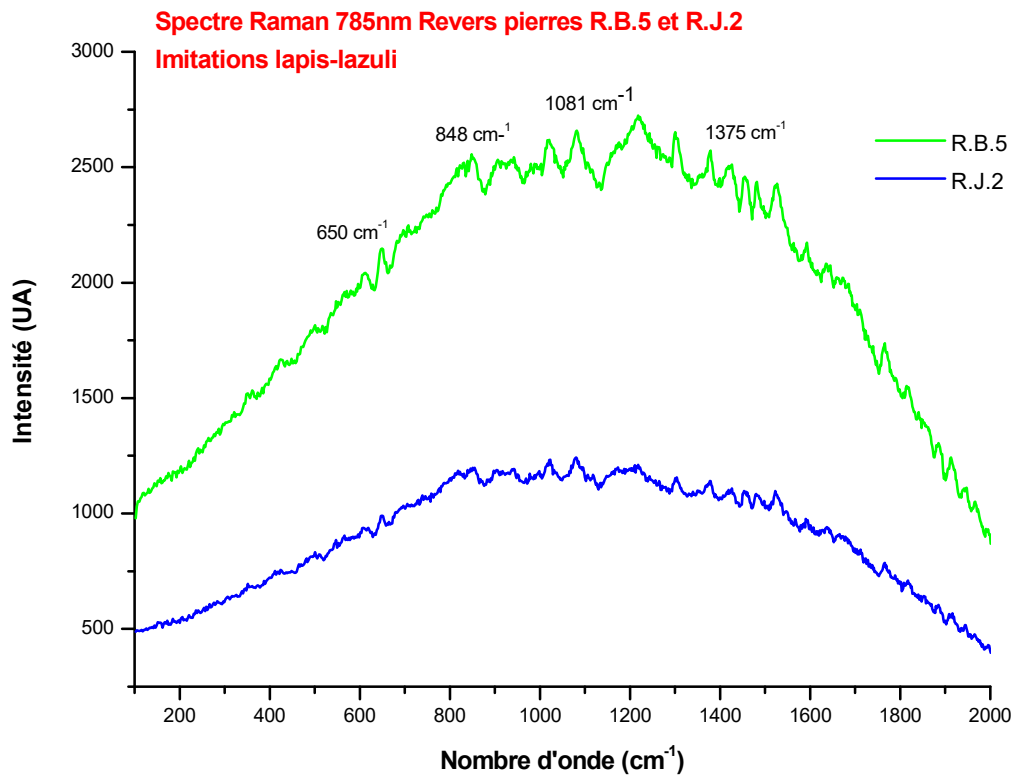


Figure 97. Spectre Raman excitation 785 nm des pierres R.B.5 et R.J.2 verres imitations lapis-lazuli.



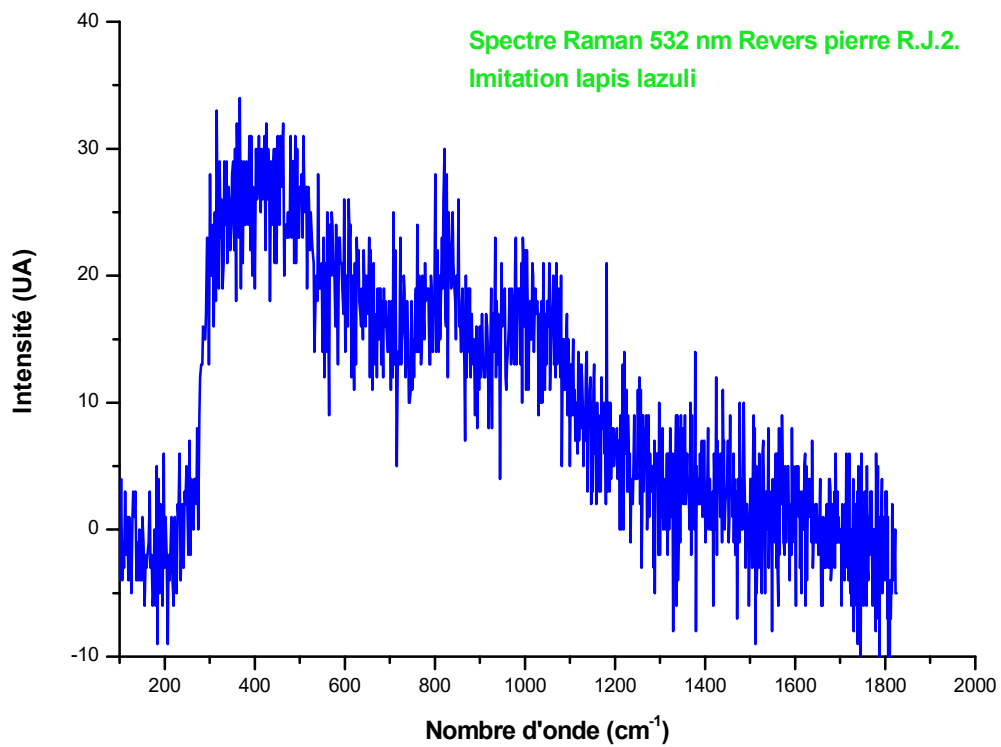


Figure 98. Spectre Raman excitation 532 nm de la pierre R.J.2. Verre imitation de lapis-lazuli

Pourtant, les observations réalisées au microscope numérique montrent des pierres qui pourraient faire penser au lapis-lazuli (fig.99).



Figure 99. Observation au microscope numérique des pierres R.B.5 et R.J.2. Verres imitations de lapis-lazuli.

La comparaison entre le spectre Raman de la pierre R.J.2 et celui correspondant au lapis-lazuli de la base de données RRUFF, met en évidence la non présence de la raie la plus intense du lapis-lazuli, à  $545\text{ cm}^{-1}$ , dans le spectre de la pierre (fig. 100).

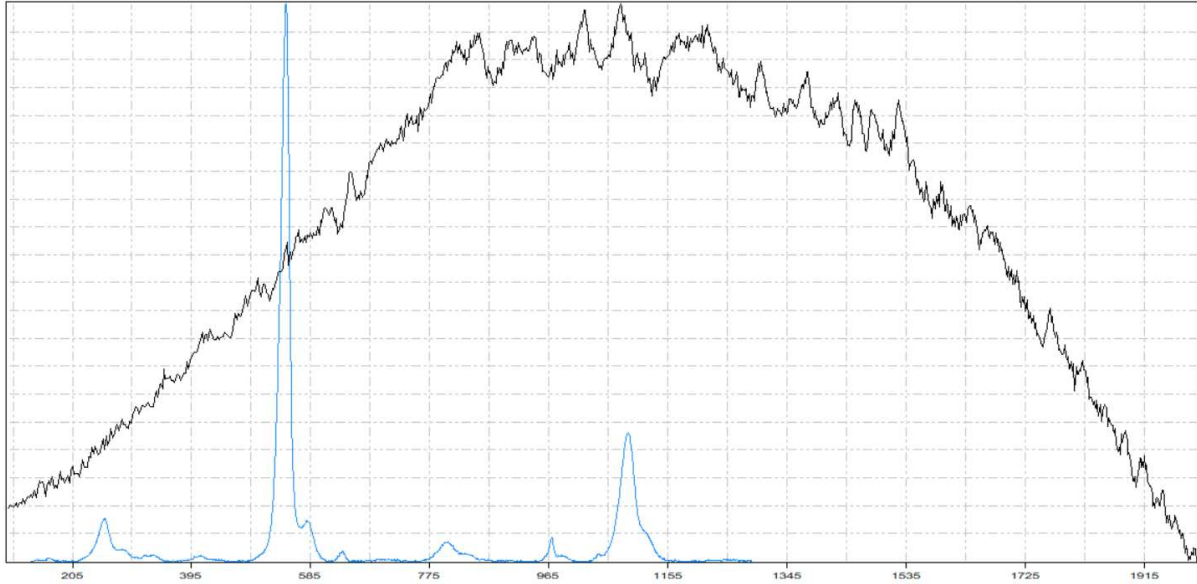


Figure 100. Comparaison entre le spectre Raman de la pierre R.J.2 en noir, et le spectre Raman du lapis-lazuli en bleu, de la base de données RRUFF.

Le lapis-lazuli est un aluminosilicate de sodium et calcium, sulfuré et sulfaté ( $\text{Na}_6\text{Ca}_2(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{S},\text{SO}_4)$ ).

Tableau 28. Résultats de l'analyse XRF de la pierre R.B.5. Verre imitation de lapis-lazuli.

<b>XRF Pierre R.B.5 imitation lapis-lazuli</b>			
<b>Elements détectés</b>	<b>Quantité détectée (ppm)</b>	<b>Pourcentage en oxide</b>	<b>Erreur 2<math>\sigma</math></b>
<b>Bal (partie non analysée)</b>	518223		9494
<b>Pb</b>	166735	19,25%	4980
<b>Si</b>	154995	33,16%	3470
<b>S</b>	48948		980
<b>As</b>	16736		643
<b>K</b>	14452	1,74%	668
<b>Cu</b>	10770	1,35%	311
<b>Ca</b>	10038	1,40%	953
<b>Fe</b>	6438		333
<b>Cl</b>	4458		253
<b>P</b>	3135		312
<b>Sn</b>	2840		260
<b>Ga</b>	1166		135
<b>Mn</b>	879		143
<b>Co</b>	544		118
<b>Zn</b>	460		66
<b>Ni</b>	278		79
<b>Nb</b>	211		17

Tableau 29. Résultats de l'analyse XRF de la pierre R.J.2. Verre imitation lapis-lazuli

XRF Pierre R.J.2 imitation lapis-lazuli			
Elements détectés	Quantité détectée (ppm)	Pourcentage en oxide	Erreur 2 $\sigma$
Bal (partie non analysée)	332367		19744
Pb	207719	23,98%	9353
Si	194332	41,57%	4481
S	52245		1313
K	32620	3,93%	1446
Cu	23018	2,88%	852
As	20392	2,69% As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / 3,13% As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1051
Ca	14360	2%	1509
Fe	13774	1,77% FeO / 1,97% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	674
Cl	3995		329
Sn	3734		529
P	2268		381
Ga	1200		185
Mn	841		182
Co	606		183
Ti	323		122
U	305		51
Cr	180		70
Sr	161		41
Nb	113		27

Les résultats des analyses XRF (tableau 28 et 29) réalisées sur deux pierres montrent la non présence de l'aluminium, et ils correspondent plutôt à la composition d'un verre riche en plomb (« cristal »), avec comme fondant le potassium, le calcium comme stabilisant (la chaux), ainsi que de métaux de transition et terres rares comme colorants, le cuivre, le fer, le titane (caractéristiques de la couleur bleue).

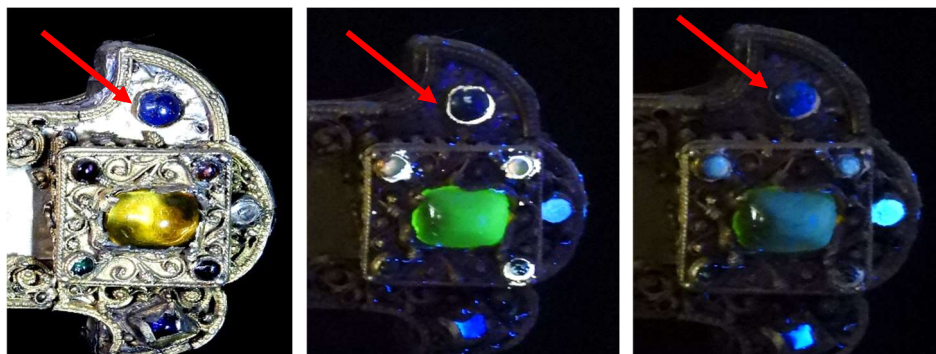


Figure 101. Comportement sous lumière UV de la pierre R.B.5, imitation de lapis-lazuli. A gauche, la pierre sous lumière blanche. Au centre, la pierre sous lumière UV 365nm. A droite, la pierre sous lumière UV 256nm

Le comportement des pierres R.B.5 et R.J.2 est le même sous lumière UV. Mais il ne correspond pas au comportement du lapis-lazuli. Le lapis-lazuli montre une fluorescence rouge à jaune-vert sous UV longs (365 nm) et une fluorescence similaire mais plus forte sous UV courts. Et ceci n'est pas le cas pour ces pierres, car, comme il est montré dans la fig. 101, la pierre R.B.5 est inerte sous UV longs (la fluorescence jaune est produite pour la gomme laque que la maintien) et elle est très légèrement fluorescente sous UV courts [34].

Ces deux pierres ne sont pas présentes dans les photos de la croix de 1923. Elles ont été ajoutées lors d'une restauration postérieure.

**En conclusion, après l'analyse des spectres Raman, des résultats XRF et des comportements sous UVs, les pierres R.B.5 et R.J.2 sont des verres imitant le lapis-lazuli.**

## **6. Conclusions**

### **6.1 Métal de la croix**

Le métal de la croix est l'argent doré :

- La plaque du crucifix et la charnière du reliquaire sont en argent plaqué d'or.
- Dans les latérales de la croix, l'argent présente un placage important en or, ce qui fait penser au « gold-filled ».
- Dans les filigranes et la plaque de la base de la croix, l'or est beaucoup plus présent, ce qui fait penser au « vermeil » ou à « l'électrum » ou, tout simplement, à un mélange d'argent et d'or où l'argent serait prédominant.

### **6.2 Glyptique des pierres**

Selon M. De Lasteyrie les deux pierres avec des intailles seraient d'origine sassanide (III<sup>e</sup> – V<sup>e</sup> s.) [11].

Les sassanides règnent en Perse de 226 à 630 après JC et ils sont rivaux de Rome et Byzance. Cette dynastie fut une des plus somptueuses, élégantes et raffinées du monde. La cour sassanide avait un goût très prononcé par les objets de luxe (gemmes,

parures, vaisselles très riches, vêtements en soie, utilisation de gemmes gravées comme boutons, chaussures ornées de pierres en cabochon, ...) [35].

L'art sassanide, qui arrive à son apogée entre le III<sup>e</sup> et le V<sup>e</sup> siècles après JC. A partir du VI<sup>e</sup> siècle après JC, commencera sa décadence [15]

L'art sassanide a su produire les plus magnifiques glyptiques du monde.

Ils utilisaient surtout le quartz mono et du microcristallin, plus facile à tailler que des autres pierres mais résistants au temps (dureté de la famille du quartz : entre 6.5 et 7, étant 10 pour le diamant) [15].

Sur ces pierres, les sassanides représentaient des rois avec leurs parures, scènes plutôt passives, mais, surtout, des scènes de chasse, scènes d'action, avec une grande représentation du mouvement.

Etaient dessinés des animaux persécutant des autres animaux, et surtout des scènes de chasse royale, ou le roi est représenté richement habillé, avec des habits collés au corps (pour ne pas nuire ses mouvements pendant la chasse). La barbe, caractéristique des rois, nouée au menton en forme de petite mouche [15].

Le roi porte sa couronne (chaque roi sassanide avait sa propre couronne, un globe, des ailes, etc.) avec un diadème d'où pendait un ruban, voire plusieurs, et il porte aussi sa ceinture sacrée ou « Kosti » avec ses rubans. Ces rubans, qui dans les glyptiques sassanides sont vus flottants dans l'air à cause de la vitesse du cheval, sont distinctifs du roi [35]. Les animaux qu'il chasse pourraient aussi porter ce type de rubans, ce qui voudrait dire qu'ils sont propriété du roi et qu'ils habitent dans son domaine où il chassait (« le paradis du roi » [35]).

Dans la pierre R.E, effectivement, les mêmes caractéristiques sont retrouvées dans la description du chevalier. Le trait qui semble être un arc pourrait être aussi s'interprété comme un ruban flottant dans l'air. Les traits sur le dos du chevalier qui semblent des ailes pourraient être interprétés comme les rubans du Kosti. La description de l'ornementation du cheval pourrait aussi coïncider avec l'ornementation des chevaux des armées sassanides (fig. 102). En conséquence, la scène peut être effectivement interprétée de 3 façons : comme une chasse effectuée par le roi, ou effectué par un chevalier de l'armée du roi, ou effectuée par le dieu Ahura – Mazda (dieux ailé) (fig. 103).





Figure 102. A gauche, chevalerie sassanide selon [http://antikforever.com/Perse/Sassanides/sassanides\\_civilisation.htm](http://antikforever.com/Perse/Sassanides/sassanides_civilisation.htm). A droite, glyptique de la pierre R.E



Figure 103. Représentation du relief rupestre représentant l'investiture d'Ardashir Ier Papakan par le dieu Ahura Mazda. Vers 230. Naqsh-i Rostam (Iran)

Les byzantins sont rapidement séduits par la bijouterie et la glyptique des leurs ennemis sassanides. C'est ainsi qu'un grand nombre de camées et d'intailles orientaux vinrent prendre place dans les trésors des églises de Constantinople et servirent aux usages religieux du christianisme [15].

**En conséquence il peut être conclu, que la pierre A.C appartient très probablement au début de l'époque sassanide III<sup>e</sup> s. (influence hellénistique et symboles au bords), alors que la pierre R.E appartient probablement à l'apogée de leur art (plutôt V<sup>e</sup> s), comment l'affirme M. De Lasteyrie [11].**

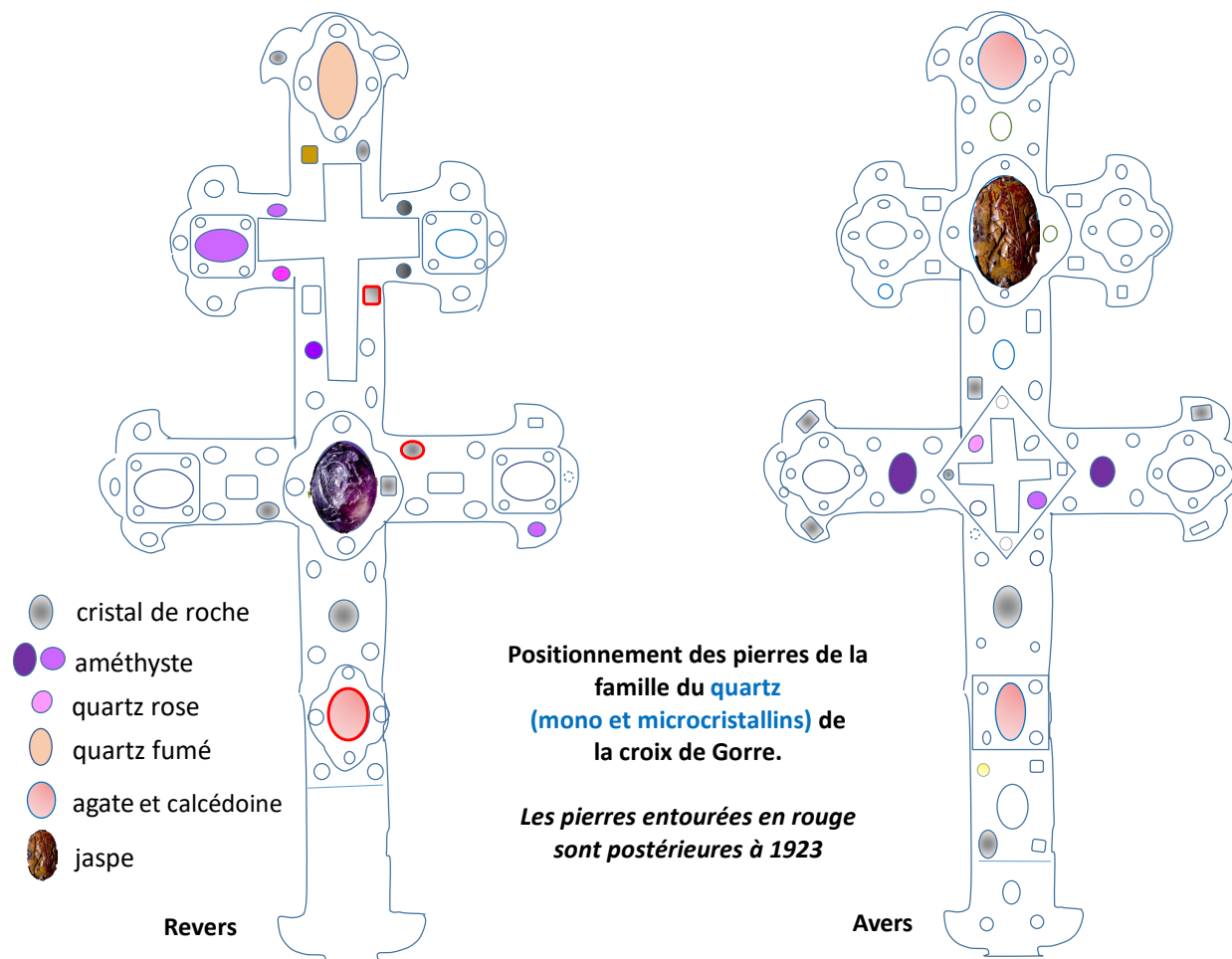
Mais, aucune des analyses gemmologiques réalisées sur ces pierres ne permet une datation exacte.

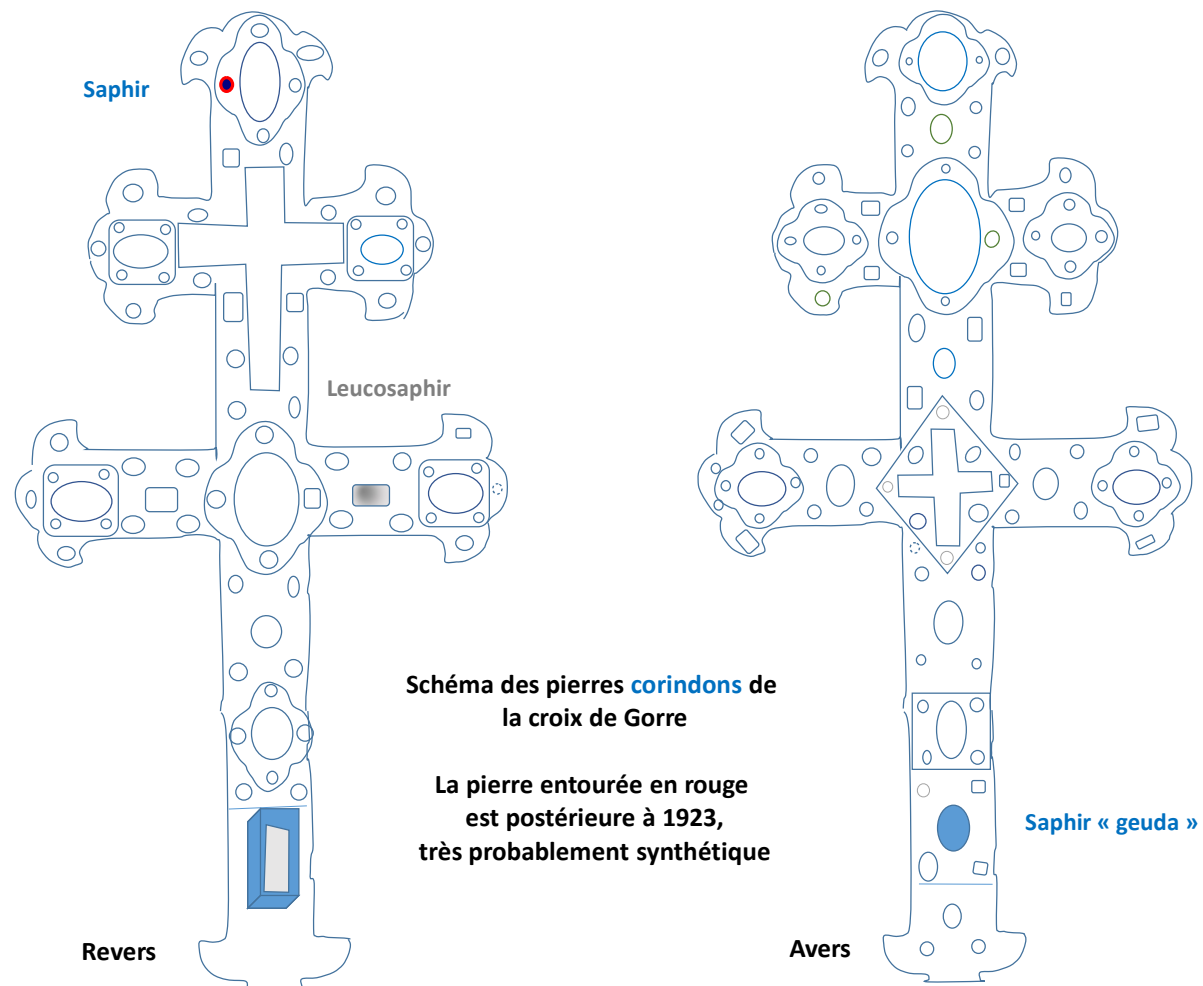
### 6.3 Les pierres de la croix

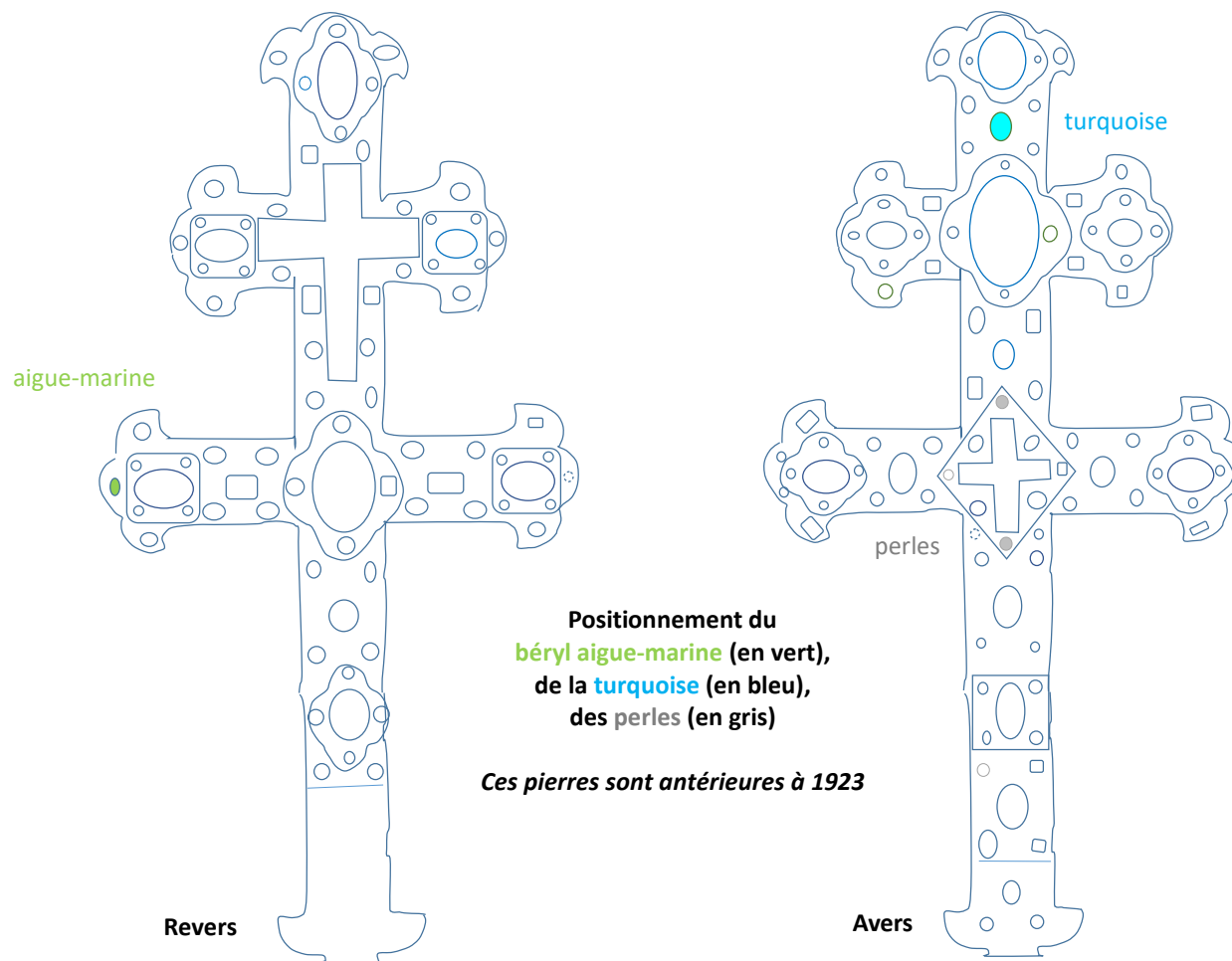
La croix est composée de 170 pierres avec 2 manquantes. Ces pierres ont été identifiées comme :

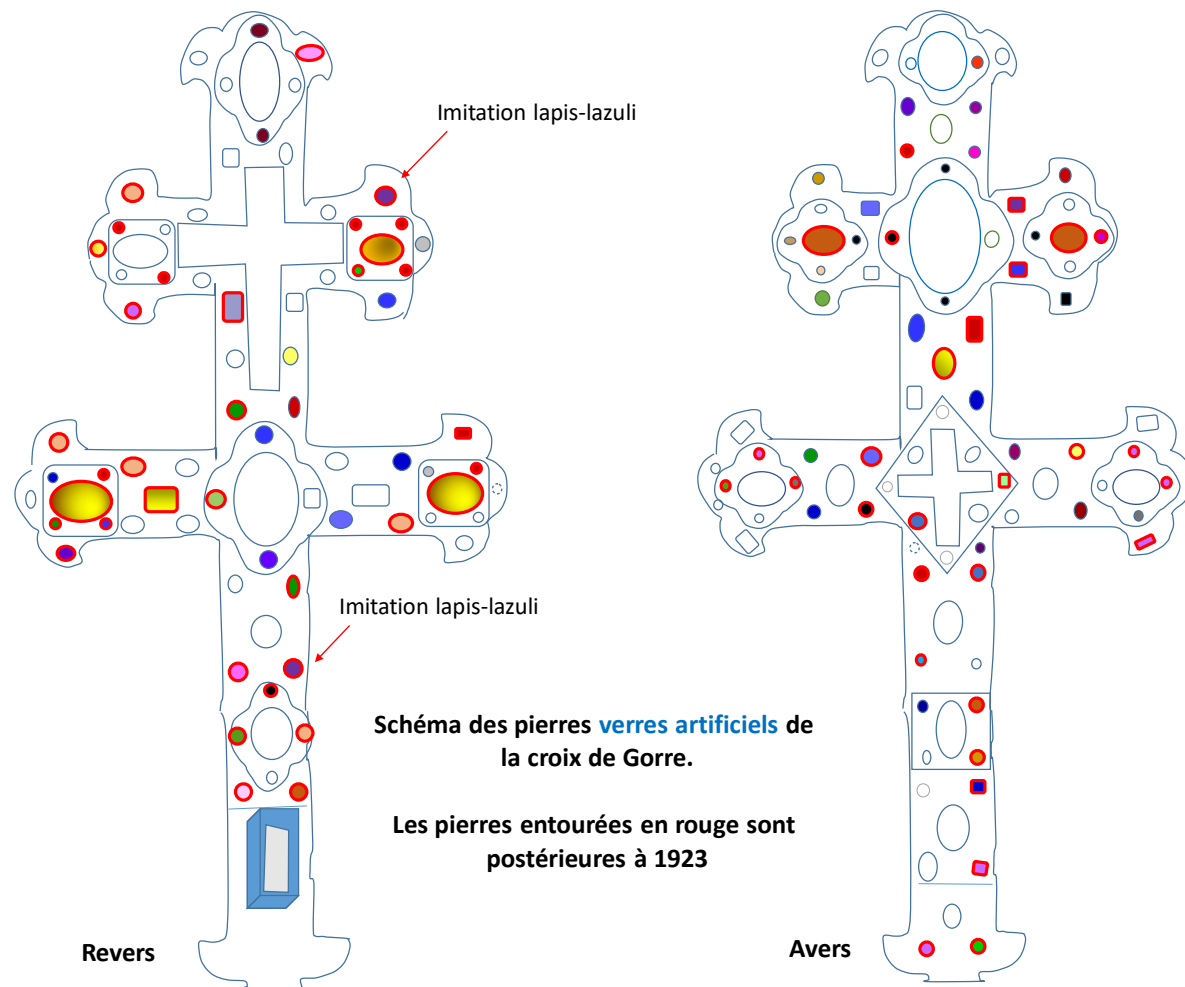
- 29 quartz monocristallins et 4 quartz microcristallins,
- 3 corindons dont 2 naturels (leucosaphir et un saphir clair laiteux) et 1 saphir très probablement synthétique Verneuil,
- 1 béryl aigue marine,
- 2 perles naturelles,
- 1 turquoise,
- 100 verres artificiels dont 2 imitations de lapis-lazuli.
- 17 verres légèrement dévitrifiés ou vitrifiés (vitrocéramiques), dont 3 glaçurés imitations de turquoises,
- 11 bezoards glaçurés en bleu.

Dans les schémas qui suivent les différents types de pierres sont exposés en indiquant les pierres qui sont antérieures et postérieures à 1923.

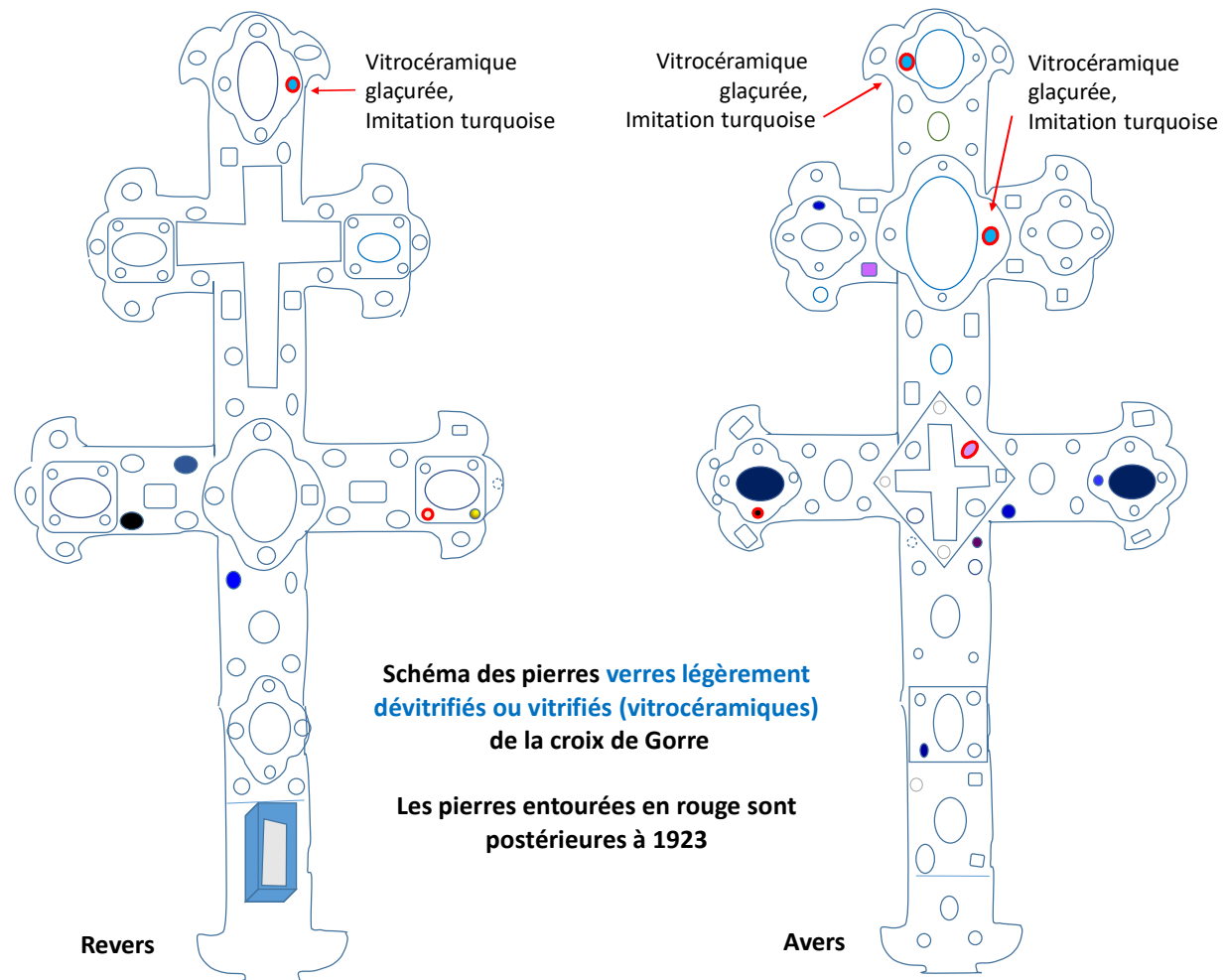


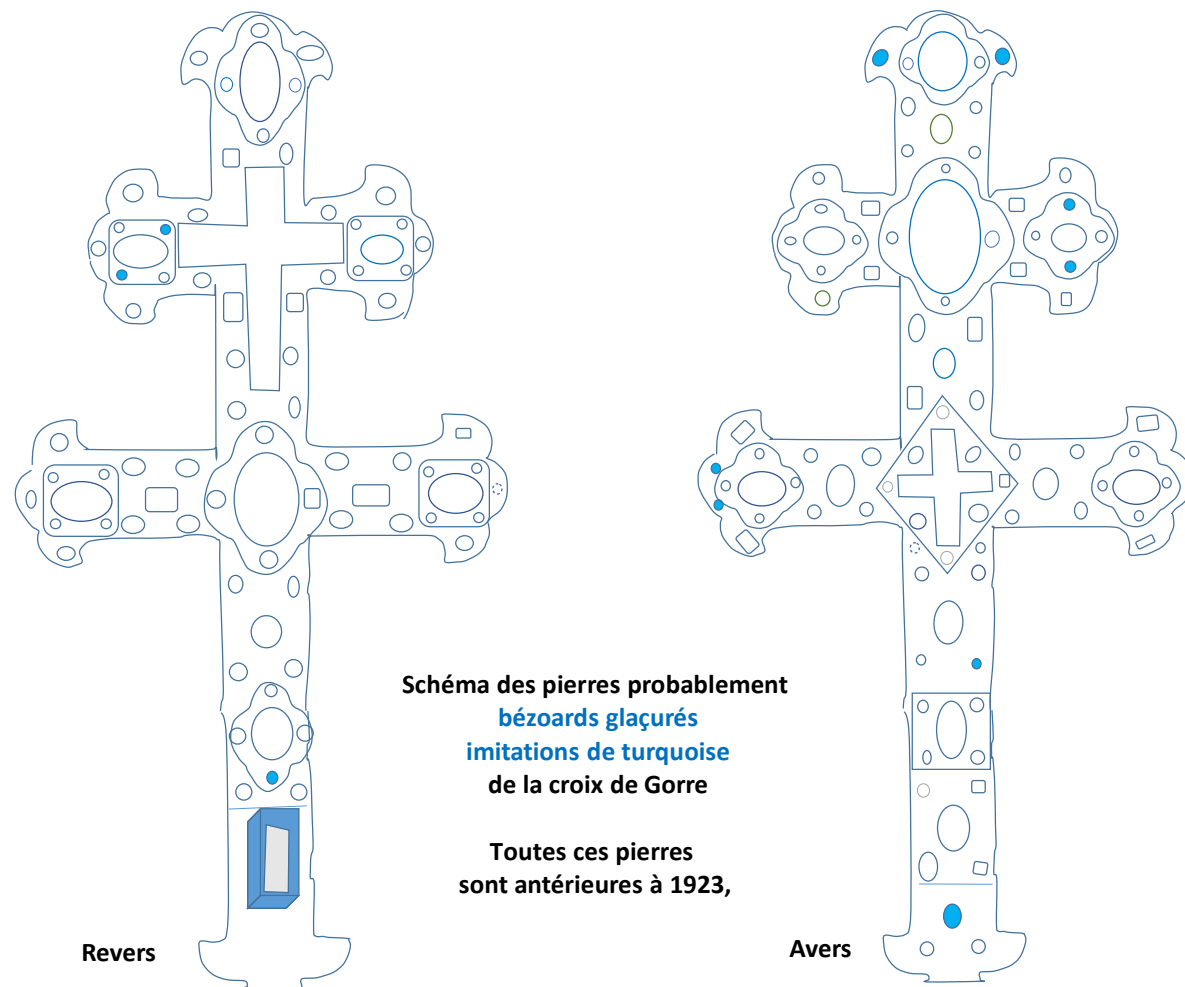














## Références bibliographiques

[1] De Lasteyrie R., Une croix limousine conservée dans l'église de Gorre (Haute-Vienne). In: Comptes rendus des séances de l'Académie des Inscriptions et Belles-Lettres, 29<sup>e</sup> année, N. 1, 1885. p. 10 ([http://www.persee.fr/doc/crai\\_0065-0536\\_1885\\_num\\_29\\_1\\_69047](http://www.persee.fr/doc/crai_0065-0536_1885_num_29_1_69047))

[2] Petit A., Centre de la Culture du Limousin Médiéval (<http://www.limousin-medieval.com/grandmont>)

[3] François-Souchal G. Les émaux de Grandmont au XII siècle [Suite]. In : Bulletin Monumental, tome 121, n°1, 1963, page 62 ([http://www.persee.fr/doc/bulmo\\_0007-473x\\_1963\\_num\\_121\\_1\\_3665](http://www.persee.fr/doc/bulmo_0007-473x_1963_num_121_1_3665))

[4] Ducourtieux P. Inventaire des chasses, reliques, coffres, calices et autre argenterie de l'église de Grandmont fait par l'ordre de révérendissime père en Dieu Dom Antoine de Chavaroche, Abbé et général de l'ordre de Grandmont. In : Bulletin de la Société Archeologique et Historique du Limousin, 1855, Tome VI, Note sur le trésor de l'Abbaye du Grandmont, page 74 (<http://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k55108074/f74.item>.)

[5] Société des Antiquaires de l'Ouest. In : Mémoires de la Société de l'Ouest. Fradet (Poitiers) 1842, Partie : Pièces Justificatives et Notes, chapitre I, page 321, 322, 335 (<http://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k2722834>)

[6] François-Souchal G. Les émaux de Grandmont au XII siècle [Suite]. In : Bulletin Monumental, tome 121, n°1, 1963, page 57 ([http://www.persee.fr/doc/bulmo\\_0007-473x\\_1963\\_num\\_121\\_1\\_3665](http://www.persee.fr/doc/bulmo_0007-473x_1963_num_121_1_3665))

[7] Guibert L. L'École Monastique d'orfèvrerie de Grandmont et l'Autel Majeur de l'Eglise abbatiale de Limoges. Imprimerie et Librairie Limousine V.H. Ducourtieux 1888. Page 8 et 14 ([https://docs.wixstatic.com/ugd/63e1d8\\_0c5c186fe3f747a293ca629cc3c517c1.pdf](https://docs.wixstatic.com/ugd/63e1d8_0c5c186fe3f747a293ca629cc3c517c1.pdf))

[8] Ducourtieux P. Inventaire des chasses, reliques, coffres, calices et autre argenterie de l'église de Grandmont fait par l'ordre de révérendissime père en Dieu Dom Antoine de Chavaroche, Abbé et général de l'ordre de Grandmont du 4<sup>e</sup> du mois de Novembre en 1666. In : Bulletin de la Société Archeologique et Historique du Limousin, 1855, Tome VI, Chapitre XII, page 23. (<http://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k55108074/f23.image>)

[9] Taburet Delahaye E. Opus ad Filum. L'ornement filigrané dans l'orfèvrerie gothique du centre et du sud-ouest de la France. In : Revue de L'Art, 1990, n°90, page 48, 49 et 50. ([https://www.persee.fr/doc/rvart\\_0035-1326\\_1990\\_num\\_90\\_1\\_347871](https://www.persee.fr/doc/rvart_0035-1326_1990_num_90_1_347871))

[10] Ogier F. Inscription antique de la vraie Croix de l'abbaye de Grandmont. Avec un sermon de la Passion. A Paris, chez Jean Henault, Libraire Juré, rue S. Jacques, à l'Ange Gardien & S. Raphaël. MDCLVIII. Page de 31 à 35 et 48. (<https://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k858020q/fl.image>)

[11] De Lasteyrie R. Notice sur une croix du XIII<sup>e</sup> s. conservée à Gorre (Haute-Vienne). In : Bulletin archéologique du Comité des travaux historiques et scientifiques. Editeur : Comité des travaux historiques et scientifiques (Paris). 1884. Pages 487-498. (<https://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k2033127/f512.image.r=bulletin%20arch%C3%A9ologique%20du%20comit%C3%A9>)

[12] Guiraud H. Bagues et anneaux à l'époque romaine en Gaule. In: Gallia, tome 46, 1989. pp. 173-211 ([https://www.persee.fr/doc/galia\\_0016-4119\\_1989\\_num\\_46\\_1\\_2895](https://www.persee.fr/doc/galia_0016-4119_1989_num_46_1_2895))

[13] Richard J. J., (<https://www.xn--bijouxetpierresprecieuses-rfc.com/2014/10/diamants-taille-ancienne-l-histoire-la.html>)

[14] Schuman W. Pierres précieuses fines et ornementales. Guide Delachaux. Editorial Delachaux et Niestlé. 17<sup>e</sup>me édition. 2015. Page 68.

[15] Babilon E. La gravure en pierres fines : camées et intailles. Editeur : Librairies-imprimeries réunies (Paris) 1894. Pages 192-201. (<https://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k2007767/f191.image>)

[16] Kingma K. J. et Hemley R. J. Raman spectroscopic study of microcrystalline silica. In : American Mineralogist. Volume 79.1994. Pages 269-273.

[17] <https://www.gemmo.eu/fr/cause-ou-origine-de-la-couleur-dans-les-pierres-gemmes.php#top>

[18] Barone G., Bersani D., Crupi V., Longo F., Longobardo U., Lottici P.P., Aliatis I., Majolino D., Mazzoleni P., Raneria S. and Venutic V., A portable versus micro-Raman equipment, comparison for gemmological purposes: the case of sapphires and their imitations. In : Journal of Raman Spectroscopy. Published online in Wiley Online Library: 20 July 2014. Volume 45. Issue 11-12. Page 1309-1317. (<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jrs.4555>)

[19] Boulliard J. C., Herman, C. Hoong, M., Mellerio S., Quedillac A., Vleeschdrager E. Pierres précieuses, guide pratique d'identification. Editions Publibook 2015. Page 276.

[20] Hagemann H., Lucken A., Bill H., Gyster-Sanz J., Stalder H.A. Polarized Raman Spectra of Beryl and Bazzite. In : Physics and chemistry of minerals. Springer-Verlag 1990, vol. 17, n°5, page 395-401. (<https://vdocuments.mx/polarized-raman-spectra-of-beryl-and-bazzite.html>)

[21] Urmos J., Sharma S.K., Mackenzie F.T. Characterization of some biogenic carbonates with Raman spectroscopy. In : American Mineralogist. Vol. 76, 1991. Pages 641-646. ([http://rruff.info/doclib/am/vol76/AM76\\_641.pdf](http://rruff.info/doclib/am/vol76/AM76_641.pdf))

[22] Boulliard J. C., Herman, C. Hoong, M., Mellerio S., Quedillac A., Vleeschdrager E. Pierres précieuses, guide pratique d'identification. Editions Publibook 2015. Page 224-231.

[23] Boulliard J. C., Herman, C. Hoong, M., Mellerio S., Quedillac A., Vleeschdrager E. Pierres précieuses, guide pratique d'identification. Editions Publibook 2015. Page 336-337.



[24] Panczer G., Riondet G., Forest L., Krzemnicki M.S, Faure F. The Talisman of Charlemagne : New historical and gemological discoveries. Article en preparation pour la revue Gems & Gemology, publiée par le Gemological Institute of America. Publication prévue en 2018.

[25] Du Pasquier J. Histoire du verre. Le Moyen Age. Editeur : Massin. 2005. Pages 19-23.

[26] Chopinet M. H. La couleur du verre, en suivant Georges Bontemps. UMR 125 CNRS / Saint-Gobin.

(<https://www.ustverre.fr/site/ustv/Nancy2010/Presentations/Chopinnet.pdf>)

[27] Du Pasquier J. Histoire du verre. Le Moyen Age. Editeur : Massin. 2005. Pages 143-159.

[28] <http://www.societechimiquedefrance.fr/email-et-émaux.html>

[29] Lemery N. Cours de chymie, contenant la manière de faire les opérations qui sont en usage dans la médecine par une méthode facile. Editeur : J.-T. Hérisant (Paris).1756. Page 368-372

[30] Palustre, L., Barbier de Montault, X. (1886) Orfèvrerie et émaillerie limousines. Mélanges d'Art et d'Archéologie, A. Picard Ed., Paris, 132 p.

[31] Gay V. Glossaire archéologique du Moyen Age et de la Renaissance. Stein H. Ed., Paris, Société bibliographique, Tome 1, 151-152.

[32] Wurzer M. Analyse chimique d'un bézoard. In : Bulletin des sciences médicales, tome XIX, Société pour la propagation des connaissances scientifiques et industrielles, Paris, p. 337.

[33] Maillé J-B. Le bézoard, entité naturelle, objet de fantasme. Thèse de Doctorat vétérinaire, Faculté de Médecine de Créteil. 09 Janvier 2014.

[34] Boulliard J. C., Herman, C. Hoong, M., Mellerio S., Quedillac A., Vleeschdrager E. Pierres précieuses, guide pratique d'identification. Editions Publibook 2015. Page 190-191.

[35] Morgenstern L. Journal de Téhéran. Art sassanide. 6 février 1936 In : La Revue de Téhéran, n°3, 2006. (<http://www.teheran.ir/spip.php?article627#gsc.tab=0>)



## Liste des Figures

- Figure 1. A gauche, localisation de Gorre sur la carte de France. A droite, Eglise de l'Exaltation de la Sainte Croix (style néo-gothique XIXs)..... 10
- Figure 2. Plan du prieuré de l'ordre de Grandmont : église (A); cloître (B), salle capitulaire (C), salle des moines (D) surmontés du dortoir, remise (E), réfectoire (F), cuisine (G), hôtellerie (H) (<http://lieuxsacres.canalblog.com/archives/2016/11/16/34576158.html>)..... 11
- Figure 3. Exemples des pièces décrites dans l'inventaire du Trésor de l'ordre du Grandmont réalisé en 1666. En haut à gauche, plaque du maître autel présentent Saint Martial (musée de Bargello, Florence). En haut à droite, chasse reliquaire de Saint Etienne de Muret (église de Saint Antoine, Ambazac). En bas à gauche, reliquaire (église de Saint Martial, Arnac La poste). En bas au centre, croix reliquaire (église de Saint Jean Baptiste, Rouvres). En bas à droite, Ange reliquaire (église de Saint Sulpice, Saint Sulpice les Feuilles)..... 14
- Figure 4. Comparaison entre la croix de Rouvres (à gauche) et le revers de la croix de Gorre (à droite). ..... 15
- Figure 5. Comparaison entre la croix de Rouvres (à gauche) et l'avvers de la croix de Gorre (à droite). ..... 16
- Figure 6. Mesures de la croix prises à Matera Viva ..... 19
- Figure 7. Détail des filigranes. A gauche, logettes avec frises d'arcatures de filigranes sur la tranche. A droite, logette avec tranche lisse. .... 20
- Figure 8. Détail du quadrillage orné de cercles de la tranche de la croix. A gauche, le quadrillage a pratiquement disparu dans une bonne partie, il n'a pas été remplacé dans une restauration précédente. .... 21
- Figure 9. Evolution du revers de la croix. En haut à gauche, photo de M. E. Gossin (1923) où le crucifix et la plaque de la partie inférieure sont présents. En haut à droite photo de J. Gourbeix (1965) où le crucifix a été remplacé par une plaque et où la logette de la partie basse de la croix est visible. En bas à gauche, photo de F. Magnoux (1983) où la plaque de la partie inférieure réapparaît. En bas à droite photo de Prof. Panczer (2018) ..... 22

Figure 10. Sertissage dit "en bête", aussi appelé sertissage "clos" ou "chaton" en fonction du recouvrement de la pierre. ....	23
Figure 11. Schéma des pierres de la croix de Gorre .....	25
Figure 12. Numérotation des pierres de l'avvers de la croix de Gorre. ....	26
Figure 13. Numérotation des pierres du revers de la croix de Gorre. ....	27
Figure 14. Exemple des pierres bi-couleurs de la croix de Gorre. En haut, à gauche pierre A.F.2. En haut, à droite, pierre A.L.1. En bas à gauche, pierre A.O.1. En bas, à droite, pierre R.H. ....	28
Figure 15. Exemple de pierre plate. A.G.1 .....	29
Figure 16. Pierres de la croix de Gorre. A gauche pierre ovale taillée en 2 pans R.J. A droite, pierre rectangulaire taillée en pain de sucre A.D.7. ....	30
Figure 17. Exemple de pierres taillées en cabochon. En haut à gauche, pierre ronde A.C.4. En haut à droite, pierre rectangulaire A.E.6. En bas à gauche, pierre triangulaire A.L.1. En bas à droite, pierre irrégulière R.C. ....	30
Figure 18. Pierres facettées de la croix de Gorre. En haut à gauche, pierre A.G.5.bis. En haut au centre, pierre A.N.3. En haut à droite, pierre R.A.6. En bas à gauche, pierre R.A.7. En bas au centre, pierre R.B.6. En bas à droite, pierre R.F.4. ....	30
Figure 19. Tailles 8/8, 16/16, et ancienne selon <a href="http://www.carat-et-moi.com/histoire-et-savoir/la-taille-des-diamants.html">http://www.carat-et-moi.com/histoire-et-savoir/la-taille-des-diamants.html</a> .....	31
Figure 20. Avers de la croix. Détail de l'intaille, pierre A.C .....	32
Figure 21. Revers de la croix. Détail de l'intaille, R.E. ....	32
Figure 22. Prise d'empreintes aux pierres intaillées .....	33
Figure 23. Résultat de la prise de l'empreinte de la pierre A.C .....	33
Figure 24. Résultat de la prise de l'empreinte de la pierre R.E. ....	33
Figure 25. Microscope Q-scope Euromex 2.0 Mpixel .....	35
Figure 26. Observation de la croix sous UV. A gauche, photo sous lumière blanche de la partie haute du revers de la croix. A droite, la même photo sous UV longs 365nm. ..	37

- Figure 27. Diffusion Raman. A gauche, représentation de l'excitation de la pierre, avec la diffusion élastique (Rayleigh) en vert et la diffusion inélastique (Raman) en rouge. Au milieu, représentation des niveaux d'énergie moléculaires avec l'émission de phonos (émission de stokes). A droite, représentation d'annihilation de phonos (émission d'anti-stokes) ..... 38
- Figure 28. Spectre Raman en nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ ). Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ ) =  $10^7/\lambda$  (nm). Représentation des raie anti-stokes, et stokes..... 39
- Figure 29. Illustration des types de vibration inélastique pour un ion de phosphate ( $\text{PO}_4$ )<sup>-3</sup>, coordinance 4 (tétraèdre)..... 40
- Figure 30. Schéma du fonctionnement du spectromètre Raman ..... 41
- Figure 31. Spectromètre Raman portatif. Acquisition des spectres Raman des pierres. .... 42
- Figure 32. Tableau périodique des éléments analysables par XRF et leur limite moyenne de détection (LOD) ..... 42
- Figure 33. Analyse d'une pierre de la Croix de Gorre par XRF..... 43
- Figure 34. Analyse XRF du métal de la croix. Schéma des mesures prises. .... 44
- Figure 35. Spectre Raman quartz monocristallins. Pierres R.A, R.A.6, R.A.7, R.C, R.C.6, R.C.7, R.D.5 ..... 47
- Figure 36. Comparaison du spectre Raman de la pierre R.A.6 avec le spectre Raman correspondant au quartz cristal de roche de la base de données RRUFF (R040031) ..... 47
- Figure 37. Exemple des pierres identifiées comme quartz. En haut à gauche, cristal de Roche. En haut à droite, quartz rose. En bas à gauche, améthyste. En bas à droite quartz fumé..... 49
- Figure 38. Structure atomique du cristal de quartz, selon le plan (0 0 1), composée par 2 mailles. En haut à gauche, structure du cristal de quartz ( $\text{SiO}_2$ ), étant bleus les ions de silicium et rouges les ions d'oxygène. En haut à droite, représentation de la coordinance 4 du silicium (tétraèdres avec les ions d'oxygène dans leurs sommets). En bas à gauche, représentation du cristal de quartz selon le plan (1 0 0) dans laquelle les anions d'oxygène ont été omis afin de rendre l'observation de la coordinance 4 du Si plus simple. En bas à droite, représentation du cristal selon le plan (1 1 1)..... 50
- Figure 39. Structure géométrique de la maille rhomboédrique ..... 51



Figure 40. Eléments de symétrie du système cristallin rhomboédrique. A gauche, les éléments de symétrie. A droite, les projections des normales aux faces (« x » : pour les vecteurs des faces visibles, « o » : pour les vecteurs des faces non visibles) ..... 51

Figure 41. Réaction des quartz aux UVs. A gauche, photo du revers de la croix à la lumière blanche, pierres R.A, R.6., R.A.7, R.A.8, R.B.8, R.B.9, R.C.7, R.C.8. Au centre, réaction des pierres aux UV 365nm. A droite réaction des pierres aux UV 254nm. .... 53

Figure 42. Pierres identifiées comme quartz microcristallins. En haut à gauche, pierre A.A. En haut à droite, pierre A.C. En bas à gauche pierre A.M. En bas à droite, pierre R.K. .... 54

Figure 43. Comparaison des spectres Raman quartz monocristallins et microcristallins. Les spectres des pierres R.E.2, R.F.6, R.J, R.B.8, R.B.9 correspondent aux quartz monocristallins. Le spectre de la pierre R.K correspond aux quartz microcristallins. La pierre R.K est une calcédoine. .... 54

Figure 44. Réaction des pierres A.A et A.C, quartz microcristallin à la lumière UV 365nm (même réaction à 254nm). .... 55

Figure 45. Réaction de la pierre A.M, quartz microcristallin agate, à la lumière UV 365nm (même réaction à 254nm). .... 55

Figure 46. Réaction de la pierre A.M, quartz microcristallin calcédoine, à la lumière UV 365nm (même réaction à 254nm). .... 56

Figure 47. Spectre Raman des pierres corindon, A.N, R.A.4, R.G, avec une illustration des types de vibration Raman expliqués dans le chapitre 4. .... 57

Figure 48. Spectres Raman corindon. Comparaison entre le spectre Raman de la pierre R.G (en noir), de la pierre A.N (en vert) et le spectre Raman de la fiche R060020 RRUFF (en bleu). .... 58

Figure 49. Spectre Raman saphir synthétique. Comparaison entre le spectre de la pierre R.A.4 en noir, les spectres RRUFF du saphir synthétique X080006 en bleu et du corindon naturel R060020 en vert. .... 59

Figure 50. Pierres identifiées comme corindon. A gauche, pierre A.N (avec zones de croissance en "chevron"). Au centre, pierre R.A.4. A droite, pierre R.G ..... 60

Figure 51. Structure atomique d'un cristal corindon, selon les plans (0 0 1 ), composée de 2 mailles. A gauche, disposition des ions, en vert l'aluminium, en rouge

l'oxygène. A droite, le même cristal, mais avec les octaèdres de coordination de l'Al (les anions d'oxygène à leurs sommets ont été omis afin de rendre l'observation des polyèdres plus simple). ..... 60

Figure 52. Structure atomique d'un cristal corindon, selon les plans (1 0 0), composée par 2 mailles, avec les octaèdres de coordination (les ions d'oxygène ont été omis afin de rendre l'observation des polyèdres plus facile). ..... 60

Figure 53. Réaction à la lumière UV de la pierre A.N, saphir bleu clair. A gauche, la pierre à lumière blanche. Au centre, la pierre sous UVs 365nm. A droite, la pierre sous UVs 254 nm. .... 61

Figure 54. Réaction à la lumière UV de la pierre R.A.4, saphir (signalé par la flèche rouge). A gauche, la pierre à la lumière blanche. Au centre, la pierre sous UVs 365nm. A droite, la pierre sous UVs 254nm..... 62

Figure 55. Réaction à la lumière UV de la pierre R.G, leucosaphir. A gauche, la pierre sous lumière blanche. Au centre, sous UVs 365 nm. A droite, sous UVs 254nm..... 62

Figure 56. Observation au microscope numérique de la pierre R.H.7 ..... 64

Figure 57. Spectre Raman de la pierre R.H.7, béryl. .... 65

Figure 58. Comparaison du spectre Raman de la pierre R.H.7 (en noir) au spectre d'une aigue marine, fiche R050305 de la base de données RRUFF (en bleu sur le graphique). ..... 65

Figure 59. Représentation de la structure atomique d'un cristal de béryl composée par deux mailles. A gauche, représentation du cristal béryl selon les plans (0 0 1). Les ions d'oxygène ont été omis afin de simplifier l'observation des polyèdres de coordination : en bleu, les tétraèdres de Si, en jaune, les tétraèdres de Be, en vert les octaèdres d'Al. A droite, représentation du cristal de béryl selon les plans (1 1 0). ..... 66

Figure 60. Géométrie de la maille du système cristallin hexagonal. .... 67

Figure 61 Eléments de symétrie du système cristallin hexagonal. A gauche, les éléments de symétrie. A droite, les projections des normales aux faces (« x » : pour les vecteurs des faces visibles, « o » : pour les vecteurs des faces non visible) ..... 68

Figure 62. Réaction de l'aigue marine (pierre R.H.7) aux rayons UVs. A gauche, l'aigue marine sous lumière blanche. Au centre, l'aigue marine sous UVs longs (365nm). A droite, l'aigue marine sous rayons UVs courts (256nm). Dans les deux cas, la pierre

reste inerte. La couleur jaune qui apparait sous les UVs longs (image du centre) est due à la gomme laque, cire ou résine qui maintient la pierre dans son emplacement. .... 68

Figure 63. Présence de la pierre R.H.7, aigue marine, dans la croix. A gauche, photo actuelle. Au centre, photo en 1923 (M.E. Gossin). A droite, photo en 1845-1909 (E. Rupin)..... 69

Figure 64. Perles de la croix de Gorre. A gauche, pierre A.G.1. A droite, pierre A.G.4 ..... 70

Figure 65. Spectre Raman des pierres A.G.1 et A.G.4 (perles), avec l'illustration des modes de vibration Raman ..... 71

Figure 66. Zoom du spectre Raman des pierres A.G.1, et A.G.4 identifiées comme perles..... 73

Figure 67. Comparaison entre les spectres Raman des pierres (A.G.1 en bleu, A.G.4 en noir) et le spectre Raman de l'aragonite (RRUFF fiche R040078) en vert. .... 73

Figure 68. Structure atomique d'un cristal d'aragonite selon le plan (1 0 0) composée par deux mailles. A gauche, le cristal avec en rouge les anions d'oxygène, en jaune les cations de C, et en violet les cations de Ca. A droite, le cristal d'aragonite avec les triangles plats résultants de la coordinance 3 du C. Le C sera au centre du triangle, les oxygènes dans leurs pointes, mais ces derniers ont été omis de la figure afin de rendre plus simple l'observation de la coordinance. .... 74

Figure 69. Structure atomique d'un cristal d'aragonite composé par deux mailles avec les triangles de la coordinance 3 du C. A gauche selon le plan (0 0 1). A droite, selon le plan (1 0 1)..... 75

Figure 70. Géométrie de la maille du système cristallin orthorhombique. .... 75

Figure 71. Eléments de symétrie du système cristallin orthorhombique. A gauche, les éléments de symétrie. A droite, les projections des normales aux faces (« x » : pour les vecteurs des faces visibles, « o » : pour les vecteurs des faces non visible) ..... 76

Figure 72. Réaction, aux rayons UVs, des pierres identifiées comme perles par spectroscopie Raman (A.G.1 et A.G.4). A gauche, les pierres sous lumière blanche. Au centre, les pierres sous UVs longs (365 nm). A droite, les pierres sous UVs courts (254 nm). .... 76

Figure 73. Présence des perles dans la croix. A gauche, photo de 1923 (M.E. Gossin). Au centre, photo de 1845-1909 (E. Rupin). A droite, photo de 1838-1894 (L. Palustre) .....	77
Figure 74. Observation au microscope numérique de la pierre A.B.....	77
Figure 75. Spectre Raman de la pierre A.B .....	78
Figure 76. Comparaison du spectre Raman de la pierre A.B (en noir), avec ce de la turquoise R050554 (en bleu) et ce de la pyrite R050190 (en vert) de la base de données RRUFF.....	79
Figure 77. Structure atomique d'un cristal de turquoise, composée par deux mailles avec les octaèdres de coordination de l'aluminium en vert, les tétraèdres de coordination du phosphore en jaune, les ions d'oxygène en rouge, les cations de cuivre en violet et les hydrogènes en bleu. A gauche cristal selon le plan (1 0 0). A droite cristal selon le plan (1 1 0) .....	79
Figure 78. Structure atomique d'un cristal de turquoise, composée par deux mailles avec les octaèdres de coordination de l'aluminium en vert, les tétraèdres de coordination du phosphore en jaune, les cations de cuivre en site octaédrique en violet, les ions d'oxygène en rouge, et les hydrogènes en bleu. A gauche, cristal selon le plan (1 0 0). A droite, le cristal selon le plan (1 1 0). .....	80
Figure 79. Géométrie du système cristallin triclinique. ....	80
Figure 80. Réaction à la lumière UV de la pierre A.B (turquoise). A gauche, pierre sous lumière blanche. Au centre, pierre sous rayons UVs 365nm. A droite, pierre sous rayons UVs 254 nm.....	81
Figure 81. Détail de la photo de la croix réalisé par L. Palustre (1838-1894). Pierre A.B, turquoise. ....	81
Figure 82. Spectre Raman 785 nm avec fluorescence typique des verres artificiels à 1376 cm <sup>-1</sup> .....	83
Figure 83. Spectre Raman à 532nm, montrant la fluorescence typique des verres artificiels. ....	83
Figure 84. Observation au microscope numérique des verres « anciens ». A gauche la pierre A.B.2. Au centre, la pierre R.A.1. A droite, la pierre R.B.7.....	85

Figure 85. Observation au microscope numérique des verres anciens. A gauche, pierre R.B.6 avec taille facettée. A centre, pierre R.F.4 avec taille facettée. A droite, verre bi couleur ..... 85

Figure 86. Observation au microscope numérique des verres « anciens ». A gauche, pierre A.D.5, avec présence de bulles d'air. Au centre, pierre A.E.6 avec figures d'écoulement ou sirupeuses. A droite, pierre A.E.8 avec résidus de fondant ("œil de verrier") ..... 88

Figure 87. Observations au microscope numérique des verres dits modernes multi couleur. A gauche, pierre A.L.3 identique à la pierre A.L.1. Au centre, la pierre A.O.1. A gauche, la pierre R.F identique à la pierre R.H..... 90

Figure 88. Spectre Raman avec une excitation de 785 nm présentant la fluorescence du verre à 1375  $\text{cm}^{-1}$  et une raie Raman vers 407  $\text{cm}^{-1}$ . Verres légèrement dévitrifiés ou vitrifiés. .... 95

Figure 89. Spectre Raman de la pierre A.A.3. Observation de la fluorescence du verre à 1375  $\text{cm}^{-1}$  avec dévitrification ou vitrification signalée par la raie à 409  $\text{cm}^{-1}$  (vitrocéramiques) et la raie du quartz à 462  $\text{cm}^{-1}$  ..... 96

Figure 90. Comparaison du spectre Raman de la pierre A.A.3 (en noir), verre dévitrifié ou vitrifié (vitrocéramique), avec le spectre du quartz de la base de données RRUFF (en bleu)..... 96

Figure 91. Image de la pierre A.J.3. A gauche, photo actuelle. A droite, photo de 1923 où la pierre montre une cassure. .... 98

Figure 92. Image de la pierre R.F.3. A gauche, photo actuelle. A droite, photo de 1923 ..... 98

Figure 93. Observation au microscope numérique des verres légèrement dévitrifiés ou vitrifiés (vitrocéramiques) translucides. A droite pierre R.J.4, et opaques, à gauche pierre A.J ..... 100

Figure 94. Observation au microscope numérique des pierres imitation des turquoises « d'origine », vitrocéramiques (ou céramiques) glaçurées. De gauche à droite, R.K.3, A.O, A.D.3, A.D.1 ..... 102

Figure 95. Observation numérique de la pierre A.A.3, imitation turquoise "d'origine" ..... 103

Figure 96. Observation au microscope numérique des pierres, en commençant par la gauche, A.A.2, A.C.2 et R.A.2. Vitrocéramiques (ou céramiques) glaçures, imitations des turquoises.....	105
Figure 97. Spectre Raman excitation 785 nm des pierres R.B.5 et R.J.2 verres imitations lapis-lazuli. ....	107
Figure 98. Spectre Raman excitation 532 nm de la pierre R.J.2. Verre imitation de lapis-lazuli .....	108
Figure 99. Observation au microscope numérique des pierres R.B.5 et R.J.2. Verres imitations de lapis-lazuli. ....	108
Figure 100. Comparaison entre le spectre Raman de la pierre R.J.2 en noir, et le spectre Raman du lapis-lazuli en bleu, de la base de données RRUFF.....	109
Figure 101. Comportement sous lumière UV de la pierre R.B.5, imitation de lapis-lazuli. A gauche, la pierre sous lumière blanche. Au centre, la pierre sous lumière UV 365nm. A droite, la pierre sous lumière UV 256nm .....	111
Figure 102. A gauche, chevalerie sassanide selon <a href="http://antikforever.com/Perse/Sassanides/sassanides_civilisation.htm">http://antikforever.com/Perse/Sassanides/sassanides_civilisation.htm</a> . A droite, glyptique de la pierre R.E .....	114
<i>Figure 103. Représentation du relief rupestre représentant l'investiture d'Ardashir Ier Papakan par le dieu Ahura Mazda. Vers 230. Naqsh-i Rostam (Iran) .....</i>	<i>114</i>





## Liste de tableaux

Tableau 1. Chronologie des photographies disponibles et des restaurations de la Croix de Gorre ( <a href="http://www2.culture.gouv.fr/">http://www2.culture.gouv.fr/</a> ) .....	18
Tableau 2. Largeur et longueur de certaines des pierres principales. ....	28
Tableau 3. Formes et types de tailles des pierres de la croix de Gorre.....	29
Tableau 4. Analyse XRF du métal de la croix de Gorre. Type d'acquisition : Precious Metals .....	45
Tableau 5. Pierres de la croix de Gorre dont leur spectre Raman correspond à celui des quartz monocristallins. ....	48
Tableau 6. Pierres de la croix identifiées comme quartz microcristallins selon spectres Raman.....	53
Tableau 7. Analyse XRF de la pierre R.K, quartz microcristallin, calcédoine. ....	57
Tableau 8. Tableau de pierres identifiées comme corindons. Observations au microscope numérique.....	58
Tableau 9. Analyse XRF de la pierre A.N, identifiée comme saphir clair "geuda" par spectroscopie Raman. ....	63
Tableau 10. Analyse XRF de la pierre R.A.4, identifiée comme saphir probablement synthétique par spectroscopie Raman. ....	63
Tableau 11. Analyse XRF de la pierre R.G, identifiée comme leucosaphir par spectroscopie Raman. ....	64
Tableau 12. Analyse XRF de la pierre R.H.7, identifiée comme béryl aigue marine par Spectroscopie Raman 785nm. ....	70
Tableau 13. Analyse XRF de la pierre A.B, turquoise. ....	82
Tableau 14. Pierres identifiées comme verres artificiels selon leurs spectres Raman, et dites "verres anciens", avec leurs observations au microscope numérique ainsi que leurs comportements sous UV longs et UV courts. ....	86

Tableau 15. Analyse XRF de la pierre A.E.8 dite « verre ancien ».	89
Tableau 16. Analyse XRF de la pierre R.B.7 dite "verre ancien"	89
Tableau 17. Pierres identifiées comme verres artificiels selon leurs spectres Raman, et dites "verres modernes", avec leurs observations au microscope numérique ainsi que leurs comportements sous UV longs et UV courts.....	91
Tableau 18. Analyse XRF de la pierre A.C.4 identifiée comme verre moderne.	94
Tableau 19. Pierres identifiées comme verres légèrement dévitrifiés ou vitrifiés translucides ou opaques.	97
Tableau 20. Analyse XRF de la pierre A.J verre légèrement dévitrifié opaque.....	99
Tableau 21. Analyse XRF de la pierre R.J.4 verre légèrement dévitrifié translucide. .....	100
Tableau 22. Pierres identifiées comme verres légèrement dévitrifiées ou vitrifiés selon leur spectre Raman. Vitrocéramiques (ou céramiques) glaçurées, imitations des turquoises.	101
Tableau 23. Résultat de l'analyse XRF de la pierre A.D.3, vitrocéramique (ou céramique) glaçurée imitation turquoise, pierre "d'origine" .....	102
Tableau 24. Comparaison des résultats obtenus par analyse XRF des pierres R.K.3, A.O, A.D.3, A.D.1, imitations des turquoises « d'origine » (vitrocéramiques glaçurées). .....	103
Tableau 25. Résultat des analyses XRF de la pierre A.A.3, imitation turquoise d'origine" .....	104
Tableau 26. Résultats de l'analyse XRF de la pierre A.A.2. Vitrocéramique (ou céramique) glaçurée, imitation turquoise, ajoutée lors de la restauration de la croix en 1952.....	106
Tableau 27. Résultats de l'analyse XRF de la pierre A.A.2. Vitrocéramique (ou céramique) glaçurée, imitation turquoise, ajoutée lors de la restauration de la croix en 1952 .....	106
Tableau 28. Résultats de l'analyse XRF de la pierre R.B.5. Verre imitation de lapis-lazuli.....	110

Tableau 29. Résultats de l'analyse XRF de la pierre R.J.2. Verre imitation lapis-lazuli  
..... 111



## Annexes

Annexe 1: Photothèque de la croix de Gorre.....	145
Annexe 2: Photographies de la croix sous lumière ultra-violette (UV). ....	153
Annexe 3: Observations au microscope numérique des pierres. ....	161



