

Année 2015/2016

DIPLÔME D'UNIVERSITÉ DE GEMMOLOGIE

présenté
devant l'Université de Nantes
U.F.R. des Sciences et des Techniques

**ÉTUDE EN SPECTROSCOPIE INFRAROUGE
D'UNE COLLECTION DE SAPHIRS JAUNES A
ORANGE**

par

M. Geoffrey HUMMEL

soutenu publiquement le 08/03/2019
au Département des Sciences de la Terre et de l'Univers
devant la commission d'examen composée de :

M. E. FRITSCH	Professeur	Président
M. B. RONDEAU	Maître de Conférences	Vice-Président
M. F. NOTARI	Directeur GGTL Laboratories	Examineur
M. C. EWELS	Chargé de Recherches	Examineur
M. Y. MORIZET	Maître de Conférences	Examineur
M. S. KARAMPELAS	Chercheur	Examineur
M. B. LASNIER	Professeur émérite	Invité

Remerciements

Je souhaite remercier tous d'abord mes parents sans qui je n'aurais pas pu avoir l'opportunité de faire cette formation. Et pour leur soutien et leur accompagnement dans mes études de gemmologie.

Je remercie Monsieur Franck Notari pour m'avoir accueilli au sein de l'équipe de son laboratoire et de m'avoir fourni des échantillons et orienté durant la réalisation de mon DUG.

Je remercie l'ensemble des intervenant de Nantes et plus particulièrement le professeur Emmanuel Fritsch et le professeur Benjamin Rondeau. Un grand merci notamment au professeur Fritsch pour son harcèlement intensif à chaque fois qu'il en a eu l'occasion afin de me faire rendre mon DUG.

Je remercie Coralie Nacht pour son amitié et son support. Je la remercie également très fortement de m'avoir permis de mettre un pied puis les deux au sein du laboratoire GGTL de Genève.

Je remercie Candice Caplan pour ses conseils, la relecture de mon DUG et son amitié.

Je remercie l'intégralité de l'équipe de GGTL Laboratories Switzerland et plus particulièrement Emilie Disner, Maurane Rondeau et Vanessa Pinto pour leurs bonne humeur et soutien.

Je tiens à remercier aussi Madame Anne Laurent, mes maitres de stages chez Rolex Monsieur Martial Bonnet et Monsieur Eric Capisano.

Table des matières

Introduction	1
1. Etat des lieux	2
1.1. Généralités du corindon	2
1.2. Généralités sur le traitement thermique des corindons.....	6
1.3.1. Historique	6
1.3.2. Principes du traitement thermique	8
1.3. Le traitement par diffusion en général.....	11
1.3.1. Généralités.....	11
1.3.2. Le traitement par diffusion béryllium	14
1.4. Principes de la synthèse des corindons par fusion.....	18
1. Historique général.....	18
2. Principes de la synthèse par fusion simple dite « Verneuil ».....	18
3. Principes de la synthèse par tirage dite « Czochralski ».....	21
1.5. Généralités des saphirs jaunes à orange dans l'infrarouge	22
2. Matériaux et méthodes.....	27
2.1. Echantillons	27
2.2 Préparation des échantillons	30
2.2.1 Réalisation d'une colette ouverte (« culet » en anglais)	30
2.2.2 Nettoyage des échantillons.....	30
2.3. Gemmologie classique	31
2.4. Infrarouge (FTIR)	32
3. Résultats	33
3.1. Mesures de gemmologie classique	33
3.2. Infrarouge (FTIR)	39
4. Discussion	47
Conclusion.....	49
Bibliographie consultée	50
Annexes	54
Principes de la synthèse par dissolution hydrothermale et étude d'un échantillon.	54
Protocole de la préparation des échantillons	56
Photos de gemmologie classique	61

Introduction

C'est lors d'un stage en juin 2015 que je me suis réellement décidé à faire le DUG de Nantes. Mes maitres de stage ont pu m'expliquer les différentes problématiques auxquelles ils ont été confronté durant leurs carrières. Cela m'a confirmé l'importance et l'intérêt de faire cette formation.

Ils m'ont notamment conseillé de choisir un sujet sur une pierre rencontrée régulièrement en laboratoire et utilisé couramment en joaillerie, horlogerie, ...

Ensuite, en janvier 2016, j'ai eu la chance de pouvoir intégrer le GGTL Laboratories Switzerland dirigé par Monsieur Franck Notari en tant que stagiaire gemmologue puis en tant que junior gemmologist dès janvier 2017.

C'est donc en prenant en considération leurs remarques et conseils que je me suis orienté pour un sujet sur une pierre de couleur, le corindon.

Et plus particulièrement le saphir de couleur jaune à orange. Il me semblait intéressant car il me permettait d'approfondir les notions de traitement et de synthèses que j'avais abordé lors de ma formation de gemmologie classique.

Notamment la notion de traitement thermique, en particulier un qui s'applique à ces gemmes : le traitement par diffusion béryllium qui s'est répandu depuis le début du 21ème siècle et couramment employé de nos jours.

J'espère, via ce sujet, pouvoir explorer et appliquer les nouvelles notions qui sont mises en place lors de la formation du DUG, ainsi que de pousser un peu plus loin la connaissance que j'ai de ce matériau, du traitement thermique (particulièrement par diffusion béryllium) et des synthèses.

1. Etat des lieux

1.1. Généralités du corindon

Le corindon est identifié comme espèce minérales depuis 1802 (Hughes, 1997).

C'est un oxyde d'aluminium ayant comme formule chimique Al_2O_3 .

Les ions oxygènes s'assemblent sous un modèle hexagonal relativement compact dans lequel les deux tiers des sites octaédriques sont occupés par de l'aluminium.

Pure, le corindon est incolore, les éléments chimiques de coloration ne font pas parti de la composition chimique de la gemme. C'est une substitution de l'aluminium (Al) par un autre élément (exemple : fer et titane pour le saphir bleu) qui est responsable de la couleur dans cette gemme.

La couleur jaune chez les corindons est généralement due à la substitution de l'aluminium par des ions Fer (Fe^{3+}) (Ren L. 2013). La présence de centre trous provoquent une couleur plutôt orange, orange-rouge chez les corindons.

Le corindon cristallise dans le système rhomboédrique ($a=b=c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) avec un axe de symétrie d'ordre trois, trois axes de symétrie d'ordre deux, quatre plans de symétrie et un centre de symétrie.

La structure du corindon est illustrée dans les *Figure 1* et *Figure 2*.

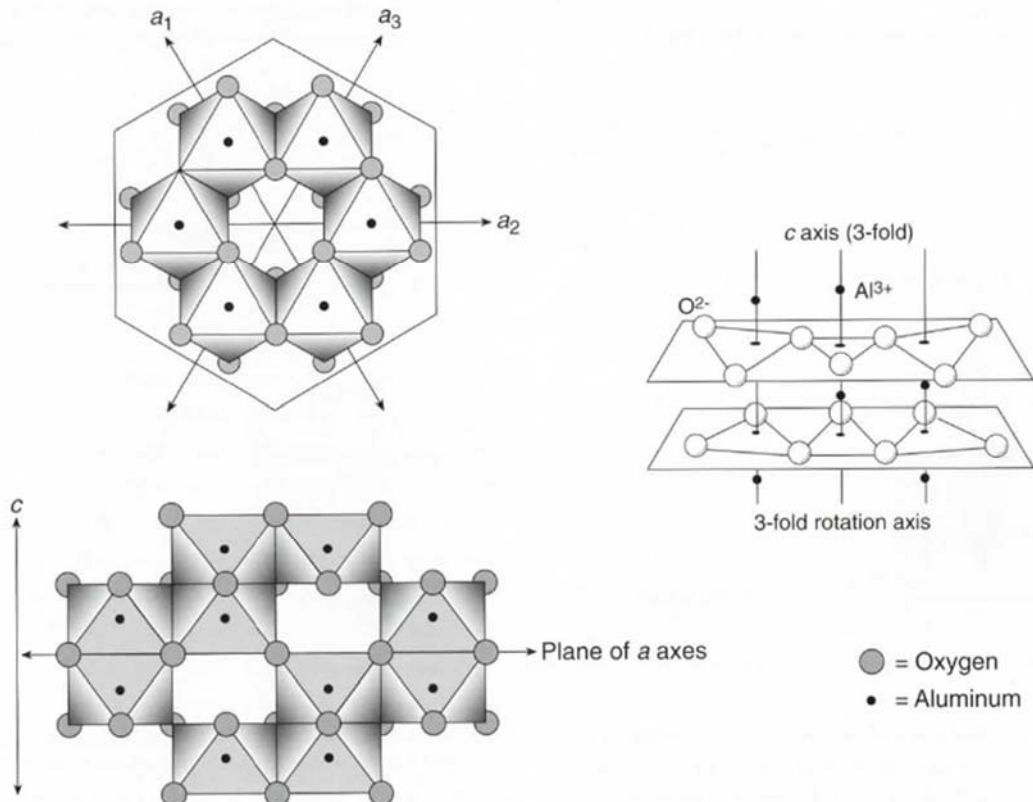


Figure 1: trois différentes vues de la structure du corindon. L'illustration du haut montre la structure vue parallèlement à l'axe « C », celle juste en dessous est une vue perpendiculaire à l'axe « C ». L'illustration à droite est une vue en perspective (Hughes R.W.1997).

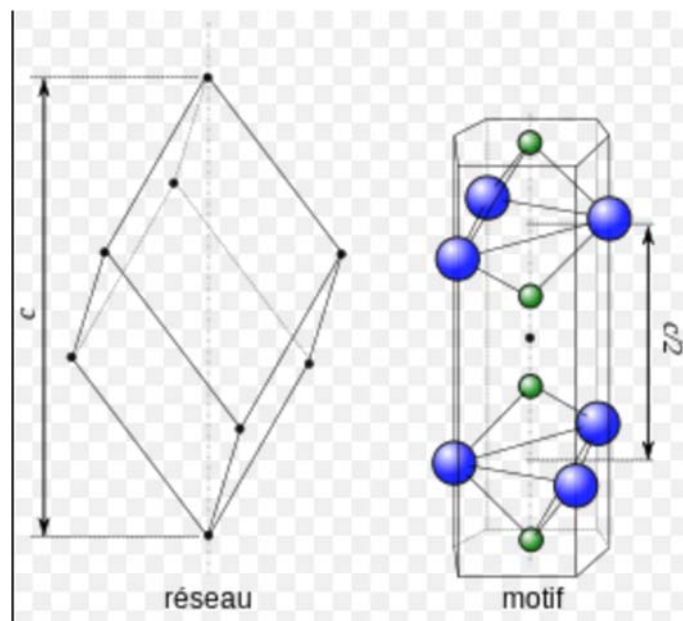


Figure 2: corindon, Rhomboèdre (Wikipédia, 2015).

Le tableau ci-dessous présente les caractéristiques générales des corindons (Tableau 1)

Caractère optique	Uniaxe négatif
Indice de réfraction	n_o : 1,767 à 1,778 n_e : 1,759 à 1,778
Biréfringence Δn	0,008 à 0,010
Dispersion	0,018
Pléochroïsme	Variable
Masse spécifique	3,95 à 4,05
Cassure	Inégale, conchoïdale
Eclat	Vitreux
Transparence	Transparent à opaque
Dureté (Mohs)	9
Résistance aux chocs	Excellente (sauf plans de macle ou fractures)
Résistance chimique	Mauvaise
Résistance thermique	Mauvaise
Clivage	Aucun
Point de fusion (corindon pur)	Environ 2030 °C

Tableau 1 : tableau de synthèse des caractéristiques gemmologiques des corindons (Modifié Gemmes, A.F.G., 2013).

En 1987, il a été décrit qu'il existait 7 types de saphir jaune en fonction de leurs stabilités à la lumière (Nassau K. & Kay Valente G., 1987).

D'après cette étude, les 7 types de saphirs jaunes sont :

-Type 1 : Jaune pâle à orange d'origine naturel avec un centre coloré stable. Généralement originaire du Sri Lanka. La couleur est stable à la lumière.

-Type 2 : Jaune pâle à orange profond, résultant d'une irradiation de saphir incolore, avec une origine de la couleur issue de la légère disparition d'un centre coloré. Peut-être coloré lors de la découverte cependant il y a un éclaircissement de la couleur lors de l'exposition à la lumière ; La couleur peut être restaurée par irradiation, mais celle-ci ne restera pas stable dans le temps.

-Type 3 : Jaune pâle à orange, contenant du fer (Fe), mais qui n'a pas été chauffé à haute température contrairement au type 4 (voir suivant). La cause de la couleur est le fer associé avec d'autres éléments en quantité restreinte. Gisements : Thaïlande, Australie, ou Tanzanie. La couleur est stable dans le temps.

-Type 4 : Jaune à orange-brun, la couleur est créée par la chauffe de matériau pâle contenant du fer. La couleur est probablement causée par le fer ; elle est stable à la lumière.

-Type 5 : Jaune à orange-brun profond, contenant du fer (ou du nickel) en couche à la surface uniquement ; les impuretés ont été diffusées par chauffe à haute température. La couleur est stable à la lumière, mais la couleur située en couche de faible épaisseur à la surface peut être perdue lors d'une retaille.

-Type 6 : Saphir synthétique avec du nickel et/ou d'autres éléments ajoutés ; peut être également traité par traitement thermique. La couleur est stable à la lumière.

-Type 7 : Saphir synthétique avec la couleur induite par irradiation. Disparition de la couleur à la lumière.

Depuis cette étude la situation à quelque peu évolué, un nouveau traitement est arrivé sur le marché, le traitement par diffusion béryllium (Fritsch E. & al, 2003 ; Emmet J. & al 2003). On pourrait donc rajouter un 8ème « type » à ce classement.

En 2003, Une étude a été réalisée afin de déterminer si l'homogénéité de la luminescence permettait de distinguer les saphirs naturels des saphirs traités par diffusion béryllium (Notari F. & al, 2003).

Les résultats de cette étude montrent qu'il est bien possible de différencier les saphirs naturels des saphirs traités par diffusion béryllium avec l'observation de la luminescence. En effet, si la luminescence orange est homogène (plutôt moyenne à forte) cela donne un indice de possible traitement par diffusion béryllium. Tandis que si la luminescence est inhomogène (plutôt faible à moyenne), cela indiquerait que l'échantillon est d'origine naturelle, non traité par diffusion béryllium (Figure 3).

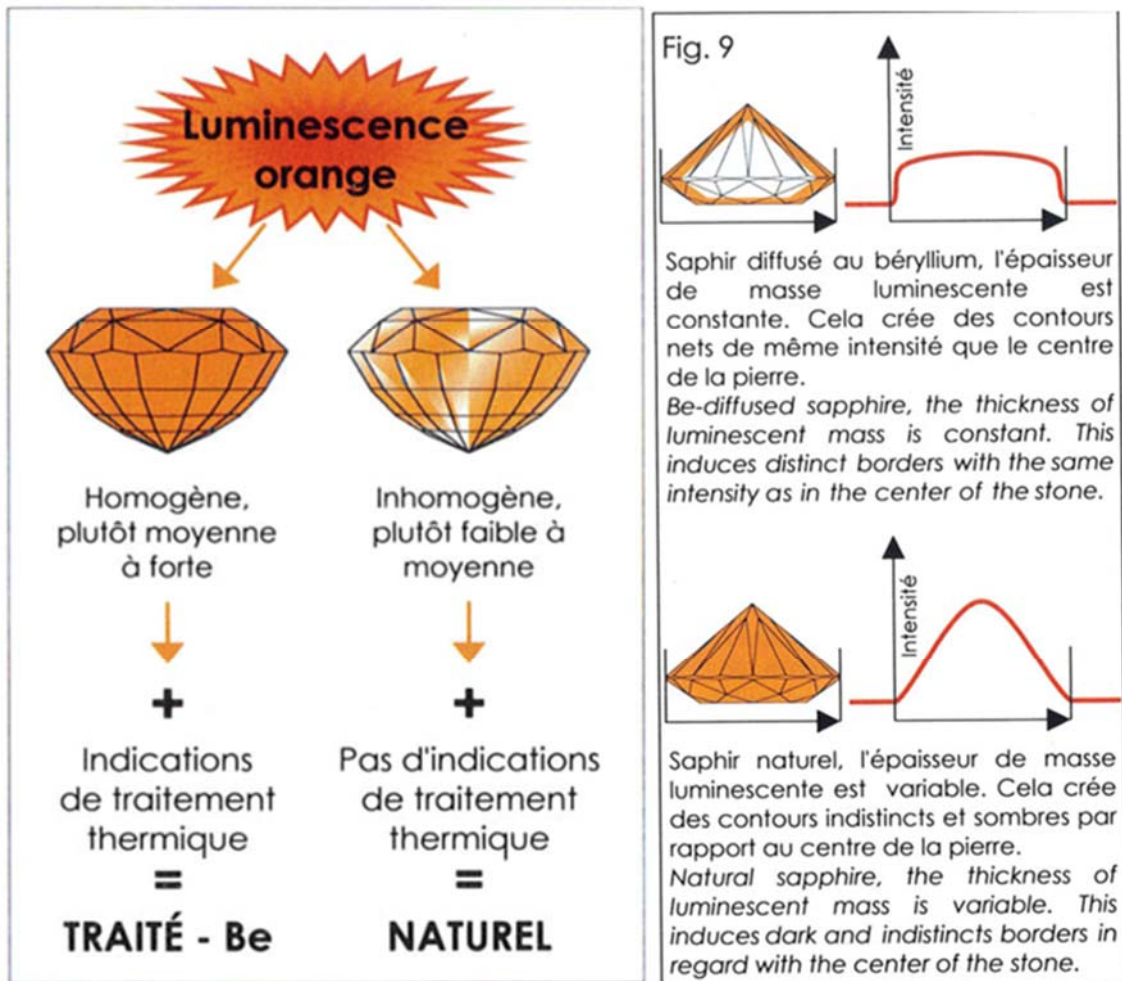


Figure 3: schéma de l'interprétation des aspects de la luminescence orange des saphirs, comme critère de discrimination entre les saphirs naturels et ceux traités par diffusion de béryllium (Notari F. & al, 2003).

La luminescence orange des corindons a été étudiée dans le cadre d'un Diplôme Universitaire de Gemmologie (DUG) (Segura O., 2013). Cette luminescence, notamment sous les UV longs (365 nm), semblerait être provoquée par un centre à trou.

1.2. Généralités sur le traitement thermique des corindons

1.3.1. Historique

Le traitement thermique est pratiqué depuis l'antiquité. C'est un traitement considéré comme traditionnel. Il est appliqué à de très nombreuses gemmes et tout particulièrement le corindon. Il est considéré comme le premier traitement appliqué aux gemmes.

Le traitement thermique traditionnel est réalisé au « Bâta-Kubalâ » également appelé « blow pipe » (Figure 4). Le terme « Bâta-Kubala » apparaît pour la première fois dans Kitab al-jamahir fi ma'rifat al-jawahir (Livre des diverses connaissances des pierres précieuses) de *AL – BĪRŪNĪ, ABU RA MUHAMMED IBN AHMED* daté d'un peu moins de l'an 1000 (Notari F., 2013).

Avec cette technique, la température de chauffe peut atteindre jusqu'à 1600 °C environ (Notari F., 2013). Le « pipe » est l'objet avec lequel les personnes qui chauffe les pierres (burners) soufflent de l'air. Il est traditionnellement en bambou mais maintenant il est également fabriqué en métal. De nos jours, il est remplacé parfois par des systèmes de souffleries électriques. La durée du traitement peut aller de 2 à 48 heures. Selon le diamètre du « pipe », la chauffe est très précise.



Figure 4 : burner Sri lankais utilisant la technique traditionnelle de chauffe, Photo par Vincent Pardieu / GIA (Pardieu & al, 2015).

Le traitement thermique est maintenant réalisé dans des fours industriels ou les temps de chauffes et les températures sont contrôlées avec précision (Notari F., 2013) (Figure 5). Les fours industriels peuvent monter à des températures frôlant les 2000 °C (Hughes R.W., 2014).

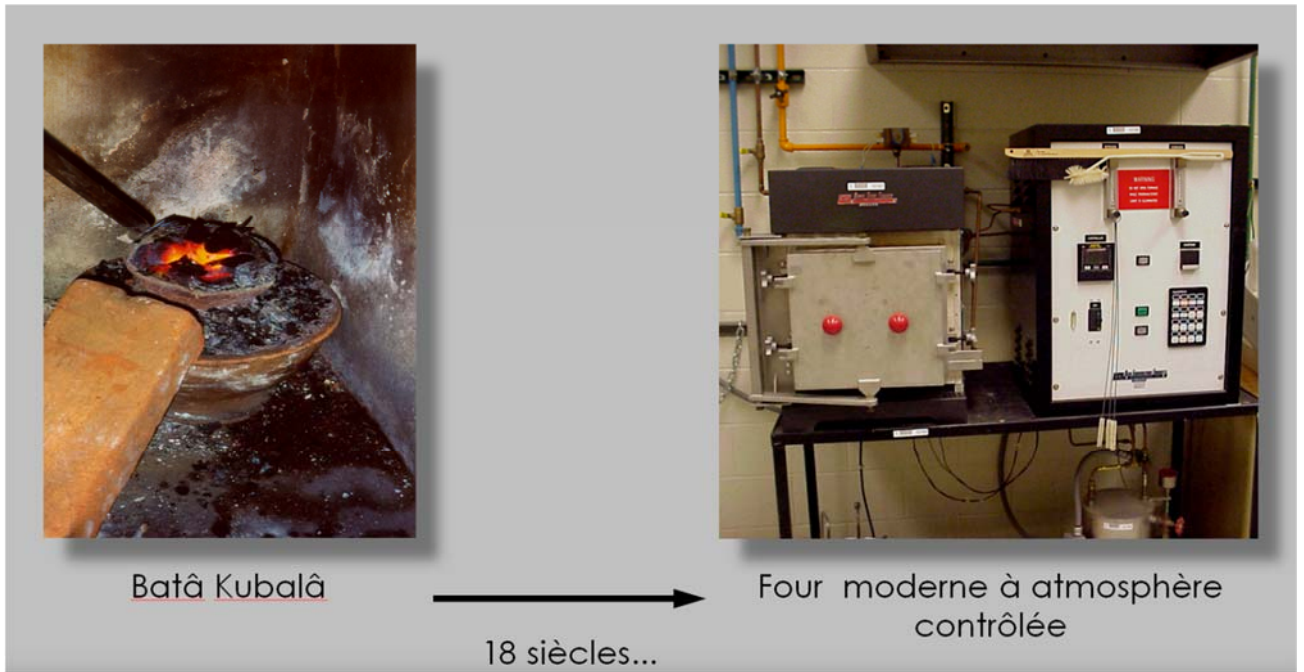


Figure 5: schéma récapitulatif de l'évolution des types de fours à travers les siècles (Notari F., 2013).

1.3.2. Principes du traitement thermique

Le traitement thermique des corindons vise principalement à améliorer la pureté et la couleur. Il est réalisé à de basses ou hautes températures, en milieu oxydant ou réducteur et avec ou sans additifs (Notari F., 2013 ; Hughes R.W., 2014). (Tableau 2 et Figure 6).

Type de traitement	Appliqué à	Stabilité	Fréquence d'utilisation
<u>Chauffe seule ou chauffe + gaz :</u>			
-Chauffe de 800 à 1200 °C en atmosphère réductrice pour supprimer la teinte bleuâtre	-Rubis, saphir rose	-Excellente	-Très fréquent
-Chauffe de 1400 à 1800 °C en atmosphère réductrice afin d'augmenter la pureté et la couleur bleue (« Geuda process »)	-Saphir bleu	-Excellente	-Très fréquent
-Chauffe de 1400 à 1800 °C en atmosphère oxydante afin de développer la couleur jaune	-Saphir jaune et orange	-Excellente	-Très fréquent
<u>Chauffe + produits chimiques :</u>			
-Chauffe de 1600 à 1900 °C avec du titane (ou plus rarement du chrome) en atmosphère réductrice afin d'ajouter de la couleur bleue	-Saphir bleu, rubis (rare)	-Faible ; la couleur se dépose en faible épaisseur sur la surface et peut être perdue lors d'un repolissage	-Peu fréquent
-Chauffe de 1600 à 1900°C avec du béryllium (Be) afin d'ajouter de la couleur jaune	-Saphir jaune, orange, rose, vert et rubis	-Variable ; Excellente si le Be pénètre en profondeur ; médiocre si ce n'est pas le cas	-Très fréquent
-Chauffe de 1600 à 1900°C avec du béryllium pour réduire la couleur bleue	-Saphir bleu foncé	-Excellente	-Rare
<u>Chauffe + fondant (flux) :</u>			
-Chauffe de 1200 à 1600°C avec fondant afin de cicatrifier les fractures	-Principalement rubis	-Excellente	-Fréquent

Tableau 2: tableau récapitulatif des différents types de traitements thermiques appliqués au corindon (traduit et modifié de Hughes R.W., 2014).

Procédé	Conditions de traitement	Résultats
1. Retirer les soies	Chauffe entre 1450 à 1750 °C	-Les matériaux nuageux deviennent plus claires. - Peut être utilisé en combinaison avec chaque procédé excepté le procédé 2.
2. Développer des soies	Chauffe approximativement de 1100 à 1400 °C durant 1 à 14 jours ou plus	-Permet le développement d'un astérisme avec un matériau riche en Ti. -Peut être utilisé avec chaque procédé excepté le procédé 1. Cependant, cela n'est possible que dans les corindons synthétiques où la concentration de titane est plus haute que dans les gemmes naturelles.
3. Développer du bleu	Chauffe entre 1250 à 1750 °C en atmosphère réductrice	-Saphir Geuda (Sri Lanka), saphir Cachemire, etc. -Utilisé en combinaison avec le procédé 1. Les gemmes pâles et laiteuses deviennent plus transparentes et bleu profond. (Note : un petit pourcentage des gemmes sri lankaises tournent au bleu lorsqu'elles sont chauffées en atmosphère oxydante).
4. Retirer du bleu	Chauffe entre 500 à 1350 °C en atmosphère oxydante	En théorie il est possible d'éclaircir la couleur bleu foncé, couleur « encre » des saphirs australiens, thaï, cambodgiens et nigériens, l'effet est principalement de retirer des soies, afin d'améliorer la transparence. De plus hautes températures peuvent être utilisé en combinaison du procédé 1. (Note : une atmosphère réductrice a également été reportée pour ce type de chauffe). -Retirer la teinte bleue des rubis violacés thaï, cambodgiens, birmans, sri lankais, kenyans et tanzaniens. De plus hautes températures peuvent être utilisées pour les rubis birmans, sri lankais et l'Afrique de l'Est en combinaison du procédé 1. La couleur bleue des rubis de Möng Hsu (Myanmar) peut être également retirée de cette façon. -Permet de retirer la composante bleue des saphirs verts ou jaune-vert d'Australie et du Montana (non-Yogo Gulch), intensifiant ainsi la couleur jaune). Ceci est rarement efficace.
5. Développer du jaune	Chauffe entre 1000 à 1800 °C en atmosphère oxydante	-Saphirs blancs et jaune pâle Sri Lankais développent une couleur jaune intense. Les gemmes roses changent pour une couleur orange.
6. Diffusion (lattice diffusion) : développement de la couleur et/ou d'une étoile	Chauffe entre 1600 à 1900 °C avec les gemmes enrobé dans un ciment à base de poudre d'oxyde de Ti, Be ou Cr.	-Les gemmes pâle développent une fine couche de couleur juste en dessous de la surface (0.10-050 mm de profondeur). La diffusion béryllium peut complètement pénétrer la gemme.
Cicatrisation des fissures	Chauffe de 1300 à 1600 °C (dépendant du fondant utilisé) avec les gemmes enrobées dans un fondant (comme le borax par exemple), durant 10 à 20 heures	Cela est applicable à tous type de fractures dans les gemmes, il va résulter une cicatrisation des fractures, abaissant leurs visibilités.

Tableau 3 : Principaux procédés de traitement thermique du corindon (modifié de Hughes R.W., 2017).

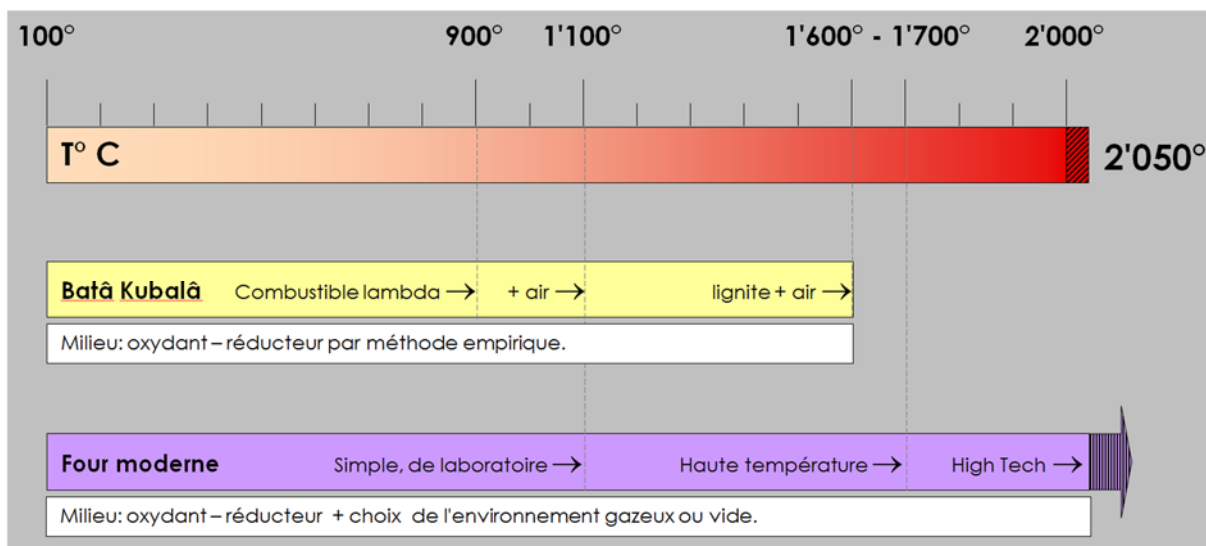


Figure 6: schéma simplifié des différentes températures et atmosphères utilisées lors du traitement thermique (Notari F., 2013).

En fonction du type d'atmosphère dans laquelle on chauffe les corindons, on peut faire varier la couleur. Dans les années 60, il fut prouvé qu'il était possible de faire passer un saphir « Geuda » du Sri Lanka (laiteux jaune-blanchâtre, bleu-incolore, avec des inhomogénéités de couleurs, ...) à un saphir bleu transparent en chauffant celui-ci en atmosphère réductrice (Figure 7). Dans le cas des « Geuda », la dissolution des inclusions de rutile lors de la chauffe permet l'apport d'ions titane (Emmet J. & al, 2003 ; Notari & al, 2002).



Figure 7: ce saphir sri-lankais lorsqu'il a été trouvé, avait la couleur de la moitié de gauche. On nomme ce type de corindon gris pâle et opaque « Geuda ». La pierre a été facettée, puis coupée en deux dans sa longueur et seule la partie de droite a été traitée (Notari & al, 2002).

1.3. Le traitement par diffusion en général

1.3.1. Généralités

La diffusion est illustrée dans la 1^{ère} loi de Fick en 1855 : « Le flux de diffusion est proportionnel au gradient de concentration » (Notari F., 2013).

La diffusion consiste en un mouvement d'atomes ou des défauts atomiques dans une gemme (Geminterest, 2016). Le traitement par diffusion consiste à faire migrer des atomes contenus dans la gemme ou à en introduire d'un milieu extérieur afin de provoquer une coloration ou une décoloration lors de la chauffe (Figure 8). Si ces atomes s'introduisent seulement en surface, on peut parler de diffusion simple. Si par contre les atomes introduits pénètrent plus profondément dans la gemme alors on parle de diffusion en « profondeur » (« Bulk » diffusion ou « lattice » diffusion en anglais).

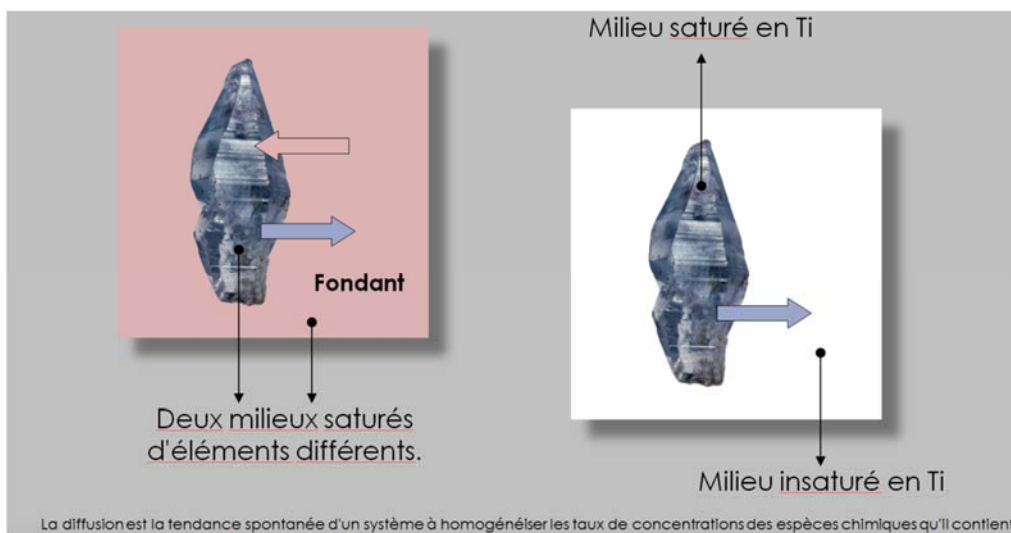


Figure 8: schéma illustrant le mécanisme de diffusion (Notari F., 2013).

Pour que la diffusion ait lieu, il faut qu'il y ait des sites vacants (« lattice defects » en anglais) dans la structure (Figure 9). Le pourcentage de ces « lattice defects » augmente avec la température ; le meilleur moyen de créer ces « lattice defects » est donc de chauffer (Hughes, 2016). Les inclusions contenues dans les gemmes traitées peuvent donc « diffuser » lors de la chauffe et entraîner une modification de la couleur (Hughes, 2016).

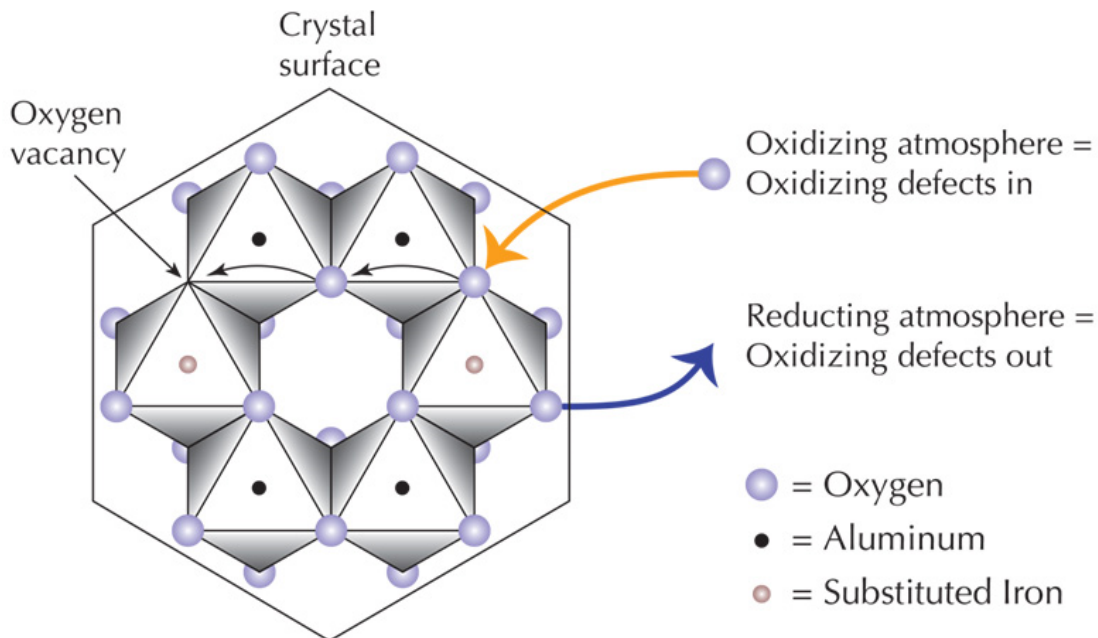


Figure 9: l'illustration montre une vue de la structure atomique du corindon en regardant parallèlement à l'axe « C ». Selon dans quel l'environnement le traitement thermique est réalisé (« oxidizing atmosphere » = atmosphère oxydante et « reducing atmosphere » = atmosphère réductrice), la quantité d'oxygène va varier plus ou moins et affecter l'état de valence du fer par exemple, ce qui va influencer la couleur. (Hughes R.W., 2016)

Dans le corindon, 30 % des sites Al³⁺ sont inoccupés (Figure 10). Ces sites vacants peuvent donc être « comblés » par des éléments de substitutions (Notari F., 2013).

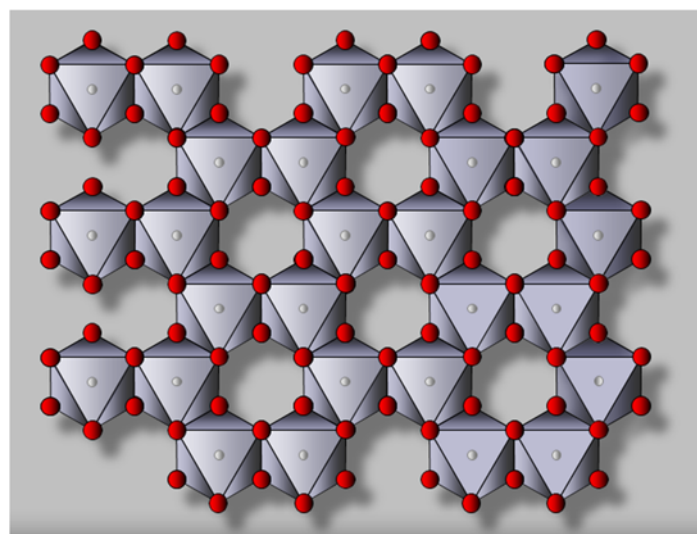


Figure 10: schéma représentant les sites Al³⁺ inoccupés dans la structure du corindon (Notari F., 2013).

Les éléments de substitutions doivent avoir un « format » similaire à l' Al^{3+} afin de pouvoir se substituer à celui-ci (Figure 11) (Notari F., 2016). Les éléments de substitutions avec la même valence que Al^{3+} , tel que Cr^{3+} , Fe^{3+} et V^{3+} sont considérés comme ions isovalents et vont facilement se substituer (Hughes, 2016). Les éléments de substitutions avec une valence différente d' Al^{3+} , tel que Mg^{2+} par exemple, sont qualifié d'ions allovalents. Ces ions allovalents vont entrainer des défauts dans la structure qui vont absorber la lumière (Hughes, 2016). Parfois, les burners réalisent des diffusions sans même s'en rendre compte. Certains fondants communément utilisés pour le traitement thermique, comme par exemple le borax, peuvent contenir des traces de Mg^{2+} . Ces traces de Mg^{2+} peuvent être suffisantes pour contaminer et entrainer une coloration non prévue des corindons traités (Hughes, 2016).

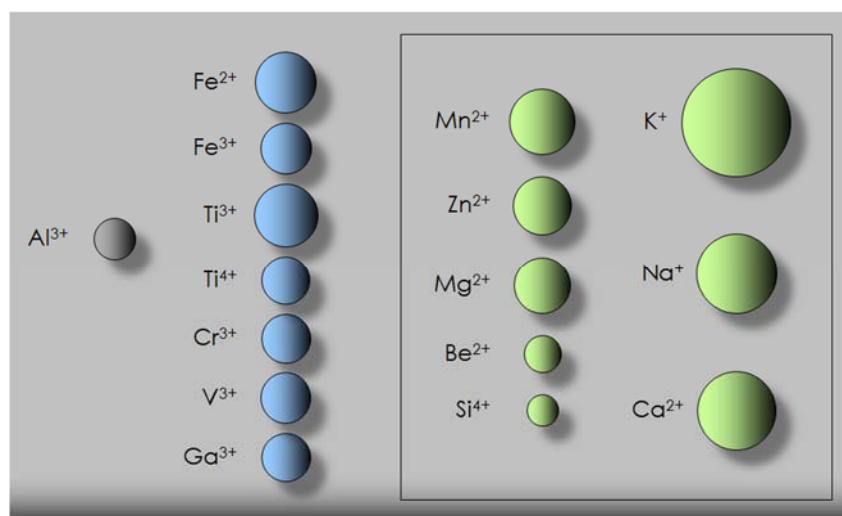


Figure 11: schéma indiquant les principaux éléments de substitution que l'on peut rencontrer dans le corindon (Notari F., 2013).

Dans notre cas, nous allons nous concentrer plus précisément sur le traitement par diffusion de béryllium (Figure 12).



Figure 12: bruts de corindons traités par diffusion de béryllium (coll. F. Notari, 2016).

1.3.2. Le traitement par diffusion béryllium

1.3.2.1. Historique

Le traitement du corindon par diffusion béryllium est apparu au début des années 2000. Les premiers corindons traités par diffusion béryllium ont été ceux de Songea en Tanzanie. Ce traitement est passé relativement inaperçu à l'époque malgré l'apparition abondante de corindons jaunes à orange sur le marché. En 2001, le marché a soudain été envahi par des saphirs rose-orangé padparadscha (Notari F., 1996 ; Jomard C., 1996) avec une couleur riche inhabituelle (Emmet J. & al, 2003 ; Fritsch E. & al, 2003 ; Notari F. & al, 2003 ; Laloux G. 2014).

Les marchands thaïlandais responsables du traitement ont longtemps affirmé qu'ils n'ajoutaient pas de béryllium lors du traitement (Fritsch E. & al, 2003).

Déjà à cette époque, la communauté gemmologique n'ignorait pas que les fours utilisés pouvaient atteindre des températures aux alentours de 2000°C. En mai 2002, lors d'une réunion de laboratoire en Californie, le Dr. John Emmet et le professeur Georges Rossman expriment que le terme de corindon naturel pour ce type de matériau ayant supporté des températures aux alentours de 1800°C n'est pas recevable. Comparé à ce que l'on connaît de la genèse naturelle des corindons, dans la nature, aucun corindon ne se forme au-delà de 1200°C. Selon eux, des corindons ayant subi un tel traitement, avec de telles températures, devraient être considérés comme des corindons synthétiques (Fritsch E. & al, 2003).

Selon certaines sources, les premiers échantillons auraient été obtenus par hasard lorsque des chrysobéryls auraient été mélangés dans un creuset avec des saphirs de Madagascar. Le tout aurait été chauffé dans un four traditionnel thai. Cela a produit des saphirs de couleurs jaune intense, orange. Les analyses réalisées sur ces échantillons ont montré que la diffusion ne s'était pas propagée jusqu'au centre de la pierre mais uniquement en surface (Themelis T., 2010).

Une équipe de Swarovski a réalisé l'expérience en 2002 en chauffant à haute température des chrysobéryls avec des saphirs gris, violacés à verdâtres. L'expérience permet de constater que les corindons avaient pris une couleur orangée à rose-orangé. Ce qui correspond aux fameuses pierres traitées en Thaïlande qui étaient apparues sur le marché (Fritsch E. & al, 2003).

Une hypothèse avait été émise au début de la controverse selon laquelle le béryllium aurait pu être contenu dans les creusets utilisés pour la chauffe. Des analyses chimiques de ces dits creusets ont permis de prouver qu'ils ne contenaient aucune trace de béryllium (Fritsch E. & al, 2003).

Ce traitement a engendré lors de sa sortie beaucoup tensions. Des menaces sont proférées depuis la Thaïlande et même des agressions à l'encontre de gemmologues travaillant sur le sujet. Notamment Mr Edward Boehm qui fut agressé en Californie suite à sa participation à un article sur ce sujet (Fritsch E. & al, 2003).

Le béryllium (Be) :

Le béryllium est un métal alcalino-terreux de numéro atomique 4. Il fut découvert par Nicolas Louis Vauquelin en 1798 dans le minerai appelé béryl (Spiesser & Fritsch, 1998). C'est un élément très léger. Le béryllium est utilisé dans l'industrie car il accroît la dureté, la solidité et la résistance des métaux avec lesquels il entre en composition. Le béryllium est également l'un des éléments les plus toxiques pour l'Homme (Wikipédia, 2015).

1.3.2.2. Principes du traitement par diffusion béryllium

Le traitement consiste à chauffer des corindons à très haute température en milieu oxydant avec un mélange contenant du béryllium (plus parfois d'autres matériaux, le tout souvent en poudre) (Emmett J. & al, 2003).

Les températures de chauffe sont en général aux alentours de 1800 °C à 1850 °C. La durée du traitement va de dizaines d'heures à une centaine d'heures (Themelis T., 2010).

Le béryllium étant plus petit que les ions fer et titane, celui-ci pénètre plus en profondeur. Les ions Be^{2+} vont alors s'insérer dans des sites vacants et/ou éjecter des ions Al^{3+} et prendre leurs places. Le traitement béryllium permet d'ajouter une couleur jaune à orange dans les pierres traitées (Fritsch E. & al, 2003 ; Hughes R.W., 2014).

Plusieurs types de mélanges peuvent être utilisés de nos jours de façon industrielle pour ce traitement (Tableau 4).

Type de mélange ajouté aux pierres lors de la chauffe	Composition du mélange ajouté aux pierres lors de la chauffe
Crushed chrysoberyl mix.	Des chrysobéryls sont mis en poudre et mélangés avec de l'alumine en poudre haute pureté.
Beryllium oxides powder (poudre d'oxyde de béryllium)	BeO (oxyde de béryllium) en poudre.
Flux-melt additive	Poudre de chrysobéryl ou poudre de BeO mélangé avec du phosphore, du bore, de la silice, de l'alumine, et d'autres composants en poudre, en ratio et combinaisons variables.
Chrysoberyl-borax mix.	Chrysobéryl en poudre mélangé avec de l'alumine en poudre. Le borax est ensuite ajouté à cette poudre et dilué avec de l'eau distillée.

Tableau 4 : tableau de synthèse des principaux types de mélange et de leurs compositions qui sont ajoutés aux corindons lors du traitement par diffusion béryllium (The heat treatment of ruby & sapphire, Themelis T., 2010).

La chauffe à hautes températures lors du traitement béryllium altère les inclusions dans la pierre.

Cela peut provoquer les fameux « œufs de grenouilles » (Fritsch E., 2003, Gübelin E. & Koivula J.L., 2008). Ce ne sont que des cristaux de rutile prismatiques qui lors de la chauffe diffusent des ions titanés provoquant ainsi le halo bleu autour du cristal de rutile (Figure 13).

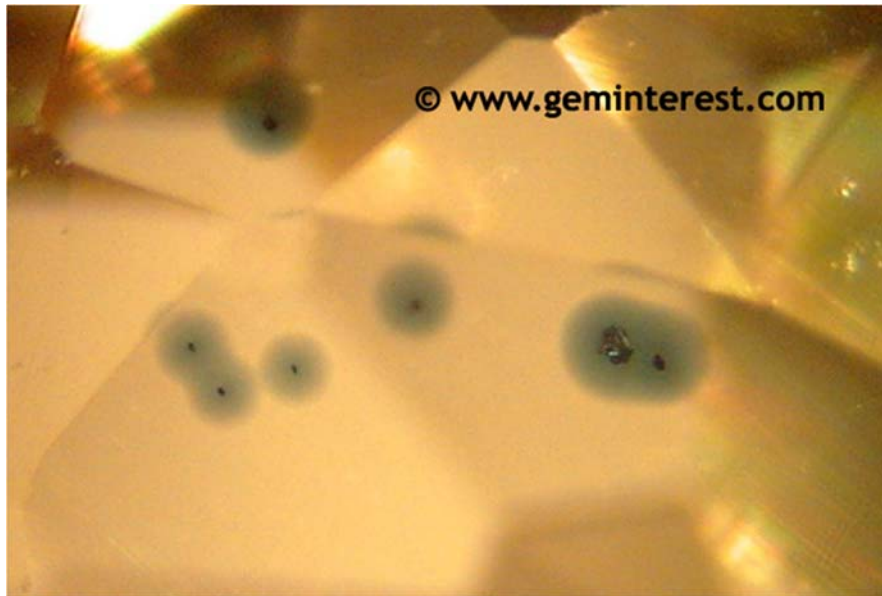


Figure 13: « œufs de grenouilles », cristaux de rutile avec le halo bleu provoqué par la diffusion interne du rutile sous l'effet du traitement haute température lors du traitement béryllium (Geminterest.com, 2016).

Les inclusions en « mies de pain » sont aussi caractéristiques de la chauffe à haute température nécessaire pour le traitement par diffusion béryllium (Fritsch E. & al, 2003) (Figure 14).



Figure 14: cristaux dégradés à l'aspect « mie de pain » par les hautes températures dans un saphir orange traité béryllium (Geminterest.com, 2016).

Parfois, la chauffe à haute température provoque la fonte presque complète des cristaux inclus dans la pierre traitée qui sont parfois appelés « inclusions en atoll » (Fritsch E. & al, 2003) (Figure 15).



Figure 15: probablement des reliquats de cristaux fondus, en réseau de cercles/ en « atoll » dans un saphir orange traité béryllium en laboratoire par Ted Themelis (Geminterest.com, 2016).

Certaines fractures peuvent présenter une « guérison » ou « cicatrisation » (en anglais « healed fracture »), la chauffe provoque une recristallisation partielle dans la fracture (Figure 16).



Figure 16: guérison de fracture dans un saphir naturel traité par diffusion béryllium (GGTL Laboratories, 2016).

1.4. Principes de la synthèse des corindons par fusion

1. Historique général

La première synthèse du corindon est apparue fin XIX^{ème}, début du XX^{ème} siècle. Avant cela, des expériences avaient été réalisées mais uniquement dans le domaine de la recherche. C'est Gaudin qui synthétisa le premier rubis synthétique par fusion sèche en 1873. Le professeur Edmond Fremy et Auguste Victor Louis Verneuil réussirent à synthétiser un rubis dans les années 1900, Verneuil commercialisera ses synthèses plus tard (Nassau K. 1980 ; Notari F., 2013 ; Hughes R.W., 1997). Dès 1907, plusieurs usines fabriquaient des corindons synthétiques « Verneuil » (Nassau K., 1980). En 1910, Verneuil commence la fabrication de saphirs et saphirs de couleurs.

Vient ensuite en 1916 le polonais Jan Czochralski qui invente le procédé par tirage. Les corindons synthétiques par tirage seront commercialisés en 1918 (Gemmes, 2013).

2. Principes de la synthèse par fusion simple dite « Verneuil »

La matière de base est de la poudre d'alumine. Celle-ci est fondue par un chalumeau à flamme oxydrique. Ce genre de chalumeau peut monter à de très hautes températures de l'ordre de 2700°C (Geminterest, 2015). La poudre d'alumine une fois fondue dans la flamme se dépose au goutte à goutte sur le cristal d'amorce (en général un corindon). Celui-ci tourne sur lui-même via un support rotatif descendant grâce à un moteur électrique (Figure 17). Le cristal croît ainsi en hauteur en prenant une forme cylindrique également appelé « bouteille » ou « boule » (Figure 18 et Figure 19) (Nassau K., 1980).

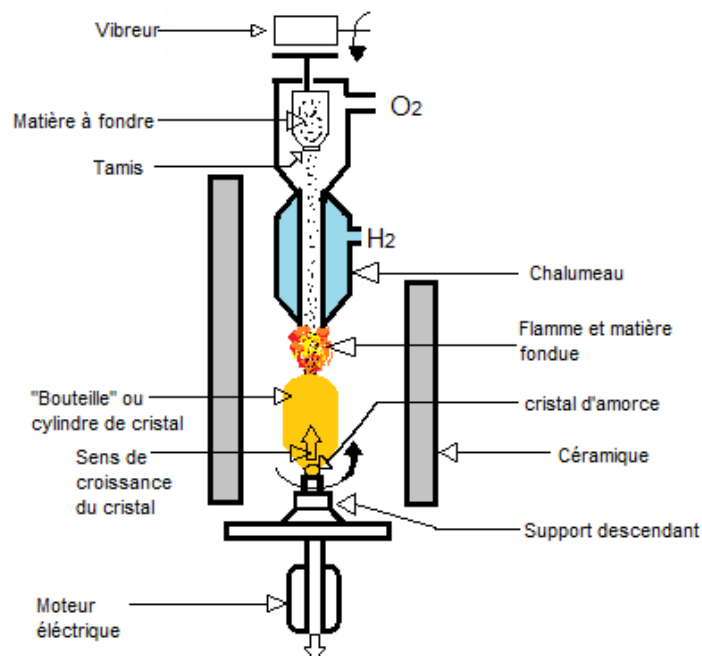


Figure 17 : schéma simplifié du procédé de synthèse par fusion simple dite « Verneuil » (Modifié, geminterest.com).



Figure 18 : corindons synthétiques en « bouteille » Verneuil.



Figure 19: saphir jaune synthétique par fusion "Verneuil" en bouteille.(collection Notari F, 2016.)

Les inclusions caractéristiques des corindons synthétiques « Verneuil » sont les lignes courbes de croissance (Figure 20), les bulles et les résidus de fondant (Figure 21) et on trouve parfois des inclusions de type « quench cracked » (fracturé puis cicatrisé par traitement thermique) (Figure 22).



Figure 20: lignes courbes dans un saphir jaune synthétique "Verneuil" (C. Vasseur, 2014).



Figure 21: bulles en voiles dans un saphir jaune synthétique Verneuil (Geminterest.com, 2016).



Figure 22: inclusions typiques des corindons synthétiques par fusion « quench cracked » (Gem-passion.com, 2016).

3. Principes de la synthèse par tirage dite « Czochralski »

La matière est portée à fusion dans un creuset en platine rotatif (Nassau K., 1980). Un germe est plongé dans cette matière en fusion et est remonté lentement en tournant dans le sens inverse du sens de rotation du creuset (Geminterest, 2015). La matière cristallise à mesure que celle-ci est « tirée » vers le haut (Figure 23). Le cristal prend la forme également de cylindre ou « bouteille » comme dans le cas du procédé Verneuil.

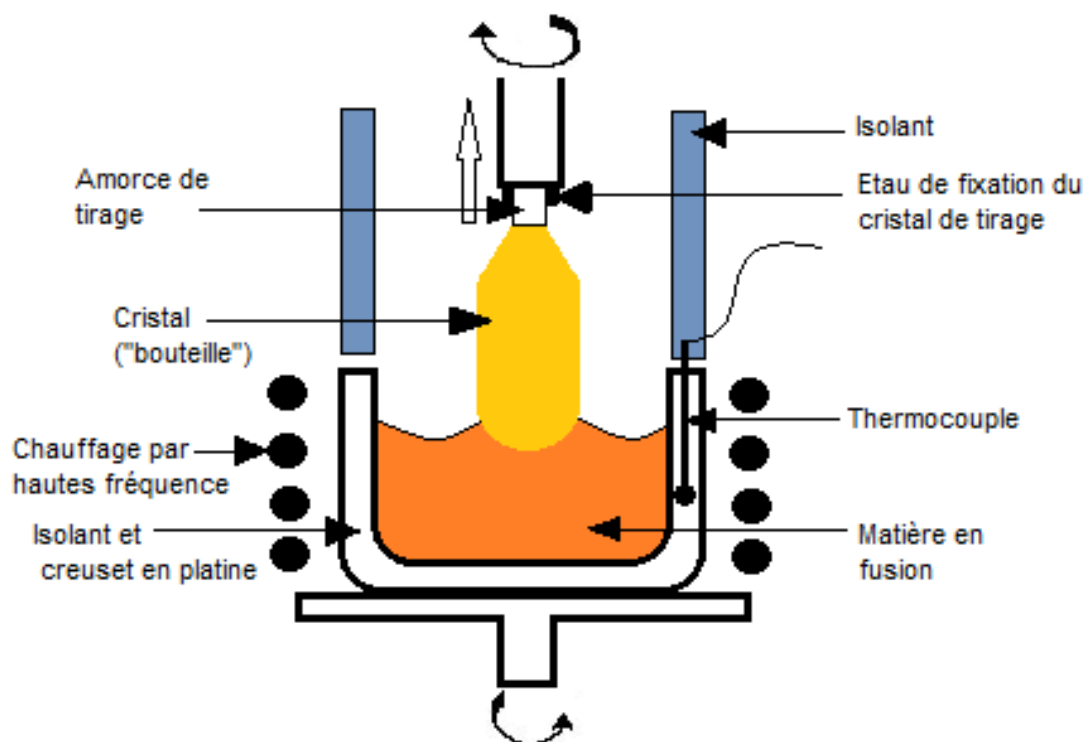


Figure 23 : schéma simplifié du procédé de synthèse par tirage « Czochralski » (Modifié, geminterest.com)

Les saphirs et saphirs de couleurs produits par ce procédé sont moins courants sur le marché que les rubis produits par cette même méthode. Les corindons produits par cette méthode sont généralement sans inclusions. On peut quand même observer très rarement des petites bulles, des petits cristaux blancs et des lignes courbes (Gübelin E. & Koivula J.L. 2008).

1.5. Généralités des saphirs jaunes à orange dans l'infrarouge

Nous allons nous intéresser uniquement aux absorptions infrarouges entre 3600 cm^{-1} et 2400 cm^{-1} des saphirs jaunes à orange.

Les saphirs jaunes naturels non traités montrent en général une absorption à 3161 cm^{-1} correspondant au Mg^{2+} (Figure 24 et Figure 25). Ce pic est souvent accompagné par absorption à 3355 cm^{-1} , 3242 cm^{-1} et 2420 cm^{-1} (Notari Franck, communication personnelle ; Smith C.P & van der Bogert C., 2006 ; Gamini E. & Zoysa G., 2015).

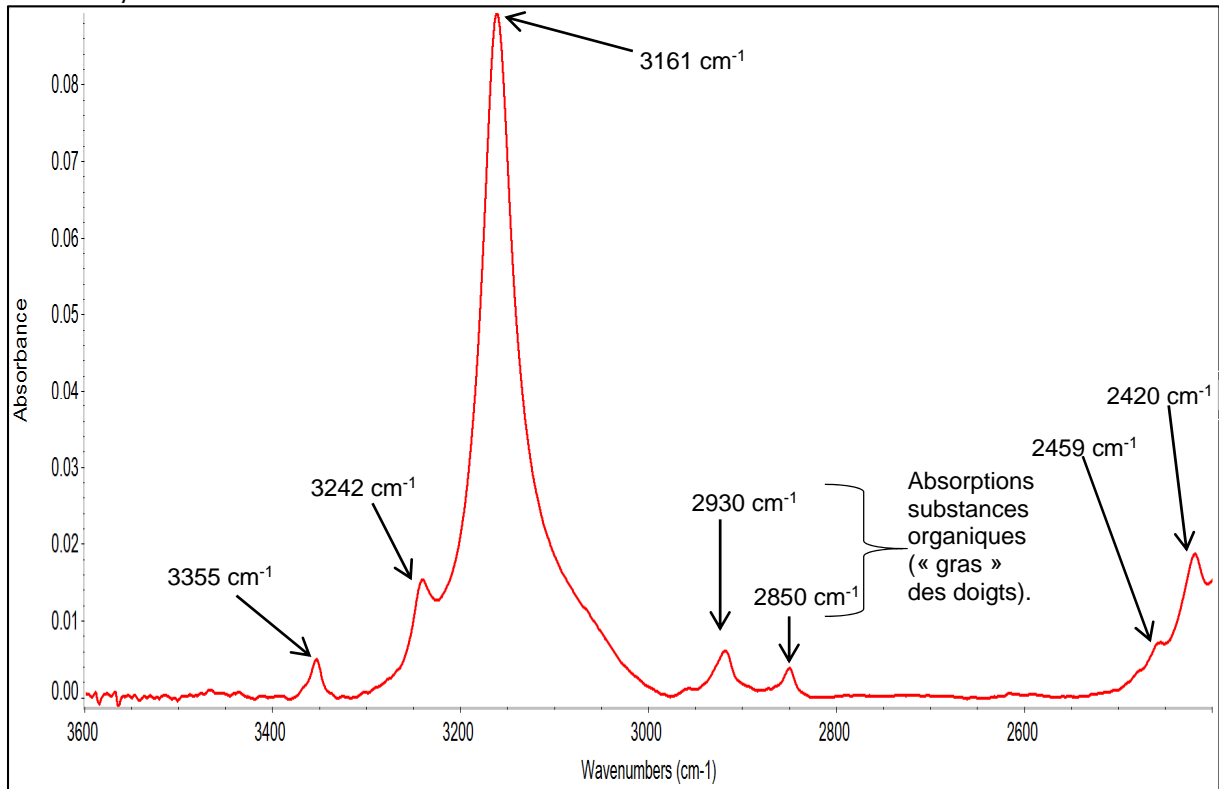


Figure 24. spectre infrarouge de référence du centre Mg^{2+} dans un saphir jaune naturel non traité entre 3600 cm^{-1} et 2400 cm^{-1} , résolution 4 cm^{-1} , montrant une absorption à 3161 cm^{-1} (Notari Franck, Communication personnelle 2016).

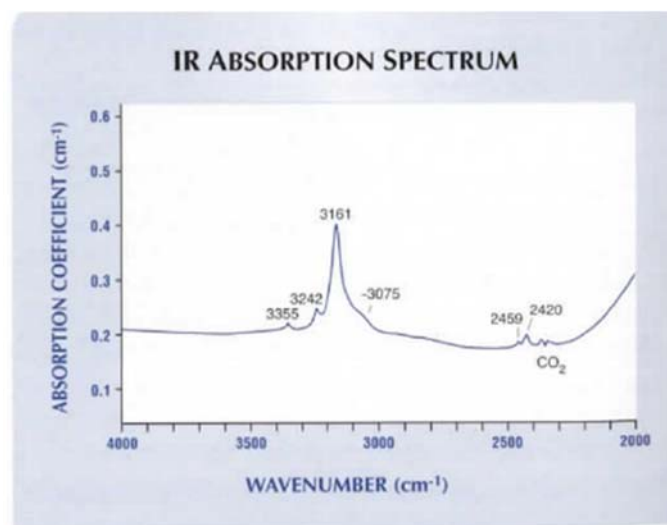


Figure 25: spectre infrarouge d'un saphir jaune naturel non traité du Sri Lanka avec les absorptions liées au Mg^{2+} (Smith C.P & van der Bogert C., 2006).

Les corindons traités par diffusion béryllium ont quant à eux été décrits comme montrant une absorption à 3065 cm^{-1} et 2490 cm^{-1} (Figure 26) (Notari Franck, communication personnelle, 2011 ; Hainschwang T., 2015). Elles sont accompagnées de la 3337 cm^{-1} et 3232 cm^{-1} .

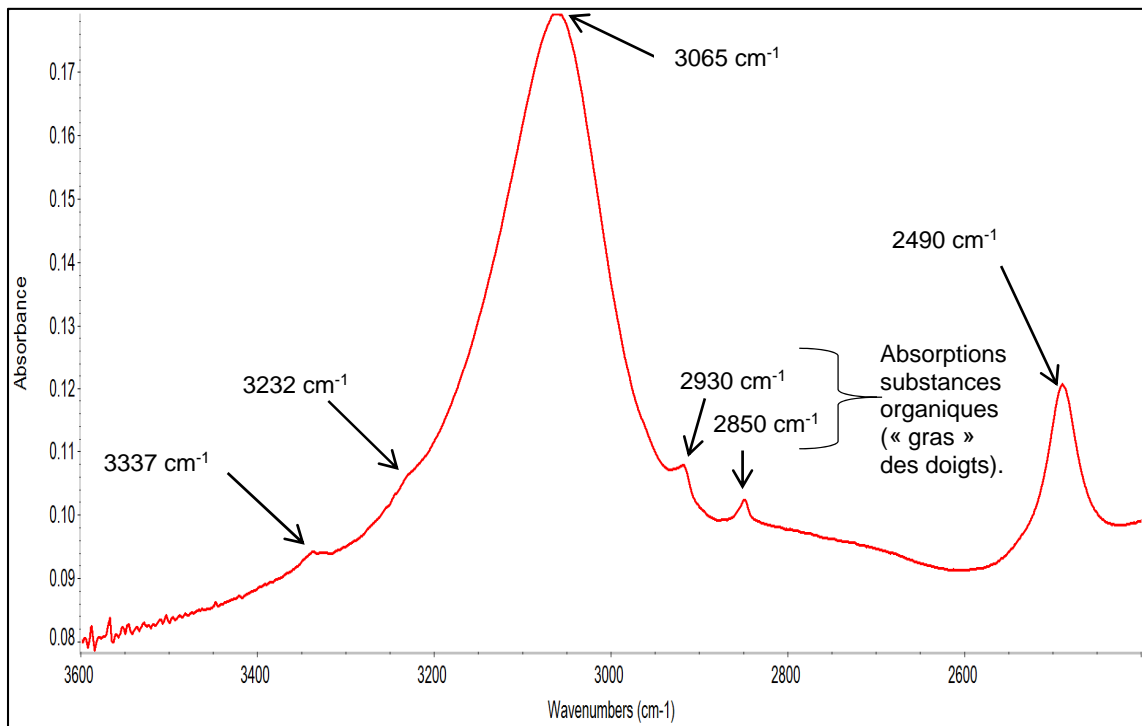


Figure 26: spectre infrarouge de référence d'un corindon traité par diffusion béryllium entre 3600 cm^{-1} et 2400 cm^{-1} , résolution 4 cm^{-1} , montrant des absorptions à 3065 cm^{-1} et 2490 cm^{-1} (Hainschwang T., 2015 ; Notari Franck, Communication personnelle 2011).

En août 2015, une publication décrit l'absorption permettant de détecter le traitement par diffusion béryllium à 3053 cm^{-1} et 2490 cm^{-1} (Balmer W.A. & Krzemnicki M.S., 2015). L'expérience a été réalisée sur une population de trois échantillons avant et après traitement par diffusion béryllium.

Les échantillons ne montraient aucune absorption avant traitement. Après le traitement, les échantillons ont tous montré des absorptions à 3053 cm^{-1} et 2490 cm^{-1} (Figure 27).

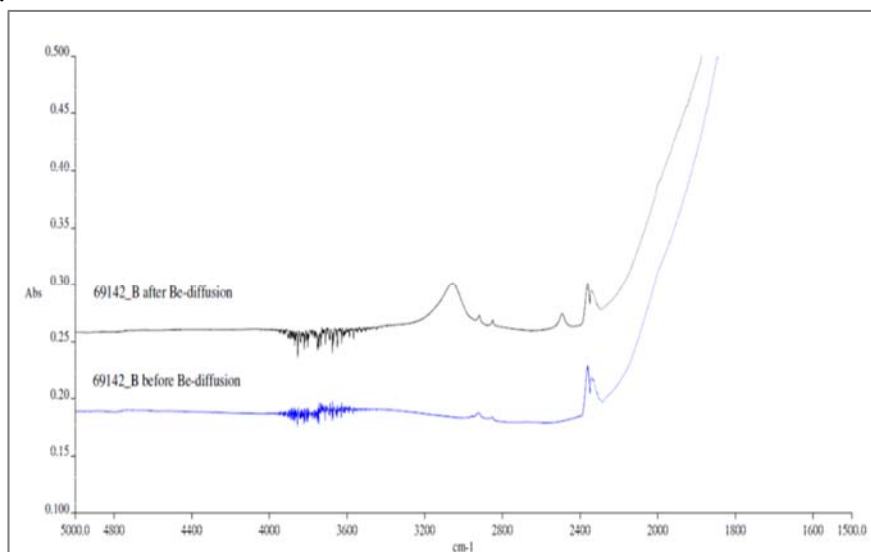


Figure 27: comparaison de spectres infrarouges d'un même échantillon avant et après traitement par diffusion béryllium. Les auteurs notent une absorption à 3053 cm^{-1} et 2490 cm^{-1} après traitement par diffusion béryllium (Balmer W.A. & Krzemnicki M.S., 2015).

En 2016, Une équipe du GIA a décrit des absorptions à 3220, 3032, 2990, 2627 2413, 2463, 2258, 2137 et 2025 cm^{-1} . Elles sont traditionnellement considérées comme des indications du traitement thermique chez le corindon (Supharart Sangsawong & al, 2016).

Ces absorptions ont été observées dans des saphirs jaunes magmatiques non traités d'Australie et de Thaïlande mais également dans des saphirs bleus traités (Figure 28).

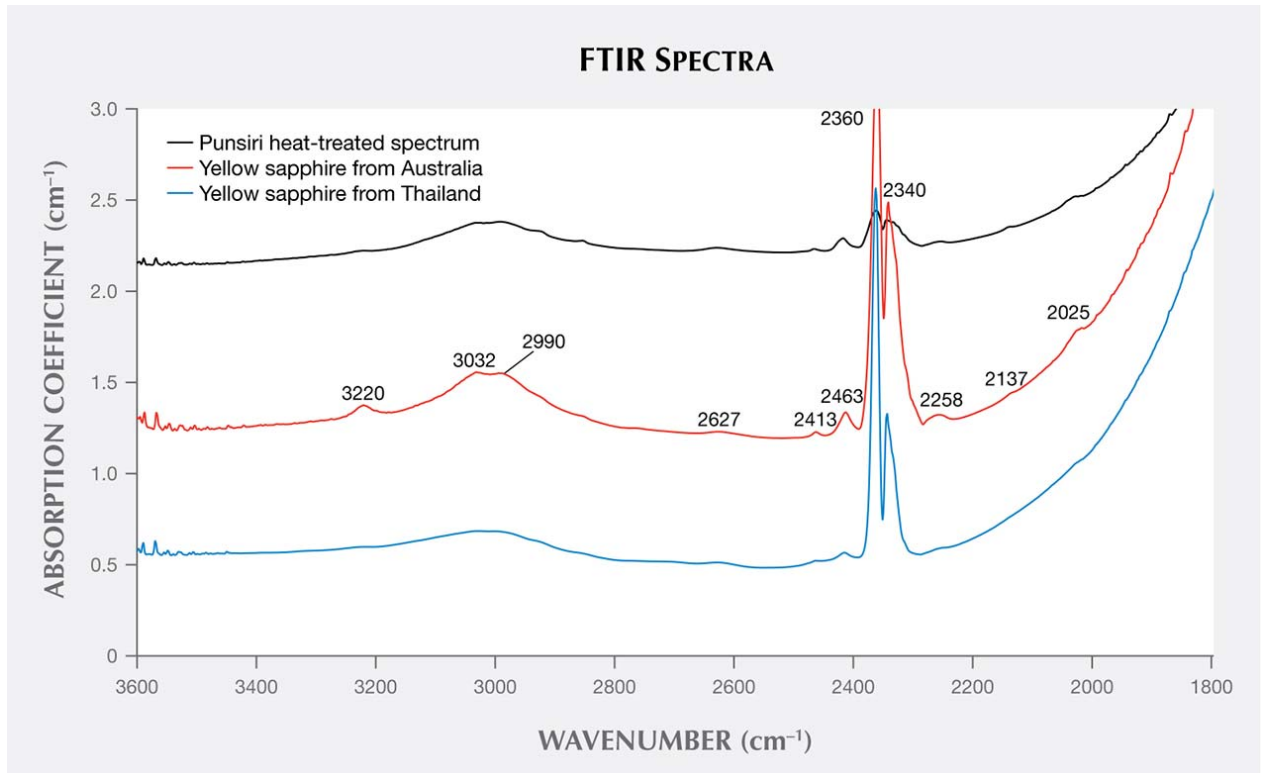


Figure 28: spectres infrarouges des saphirs jaunes d'Australie et de Thaïlande entre 1800 et 3600 cm^{-1} . Les absorptions montrent des similitudes avec celles observées dans les saphirs bleus traités thermiquement de Punsiri (spectre noir). Les absorptions à 2360 et 2340 cm^{-1} sont ceux du CO_2 . On peut noter que le coefficient d'absorption du spectre du saphir bleu traité thermiquement de Punsiri (spectre noir) dans l'axe y était divisé par deux (Supharart Sangsawong & al, 2016).

Les saphirs synthétiques par tirage dans la même gamme de couleur montrent eux des absorptions à 3011 cm^{-1} , 2974 cm^{-1} , 2748 cm^{-1} , 2638 cm^{-1} et 2449 cm^{-1} (Figure 29) (Notari Franck, communication personnelle).

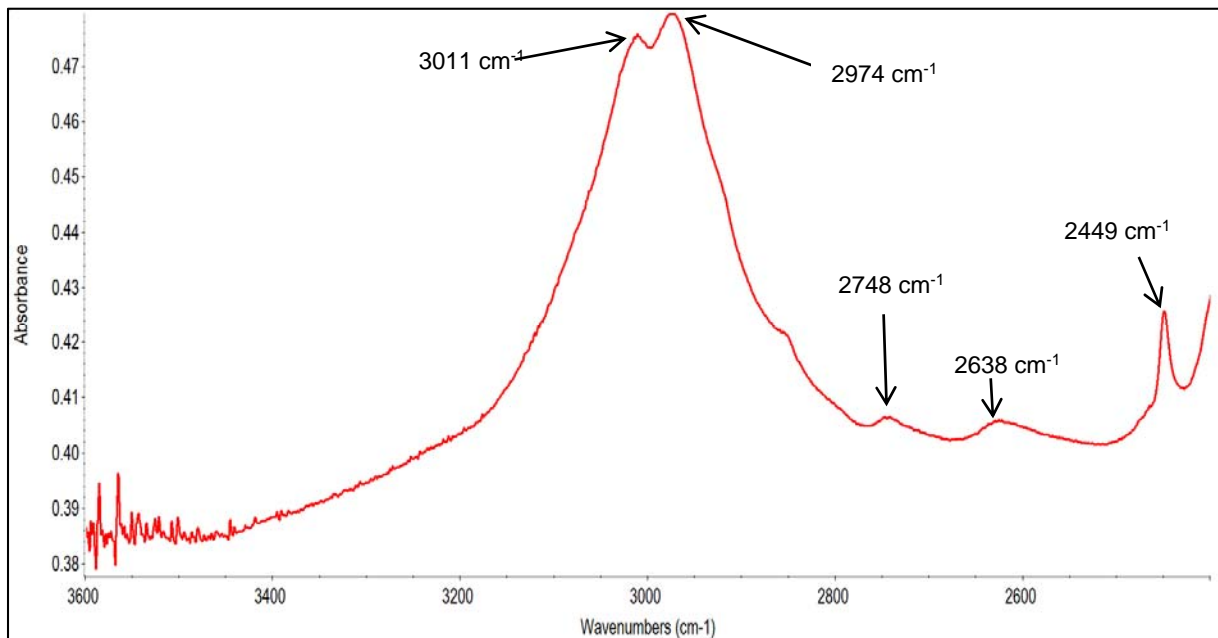


Figure 29: spectre Infrarouge de référence d'un saphir synthétique par tirage perpendiculairement à l'axe « C » entre 3600 cm^{-1} et 2400 cm^{-1} , résolution 4 cm^{-1} . (Notari Franck, Communication personnelle 2016).

En janvier 2003, un article sur l'incorporation d'hydrogène dans des corindons synthétiques par fusion Verneuil dopés au magnésium avait mis en évidence des absorptions en spectrométrie infrarouge similaires à celles observées par Notari (Fukatsu N. and al, 2003) (Figure 30 et Figure 31).

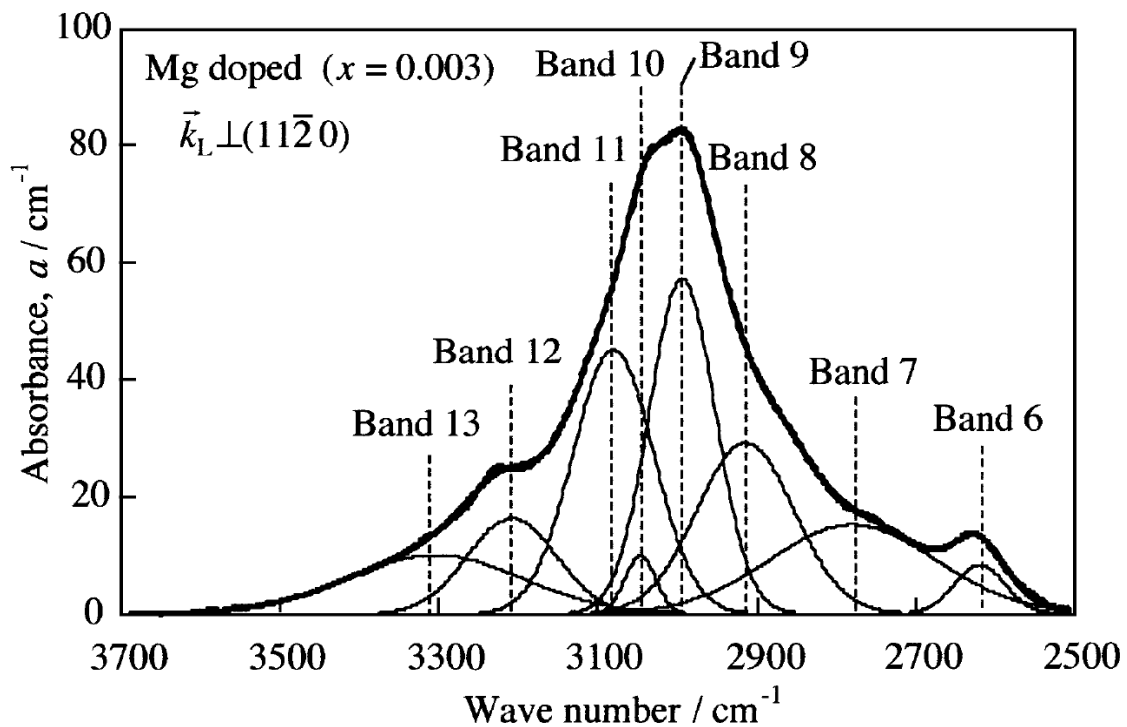


Figure 30: Bandes d'absorption décomposées depuis la bande principale et leurs annotations (Fukatsu N. and al, 2003).

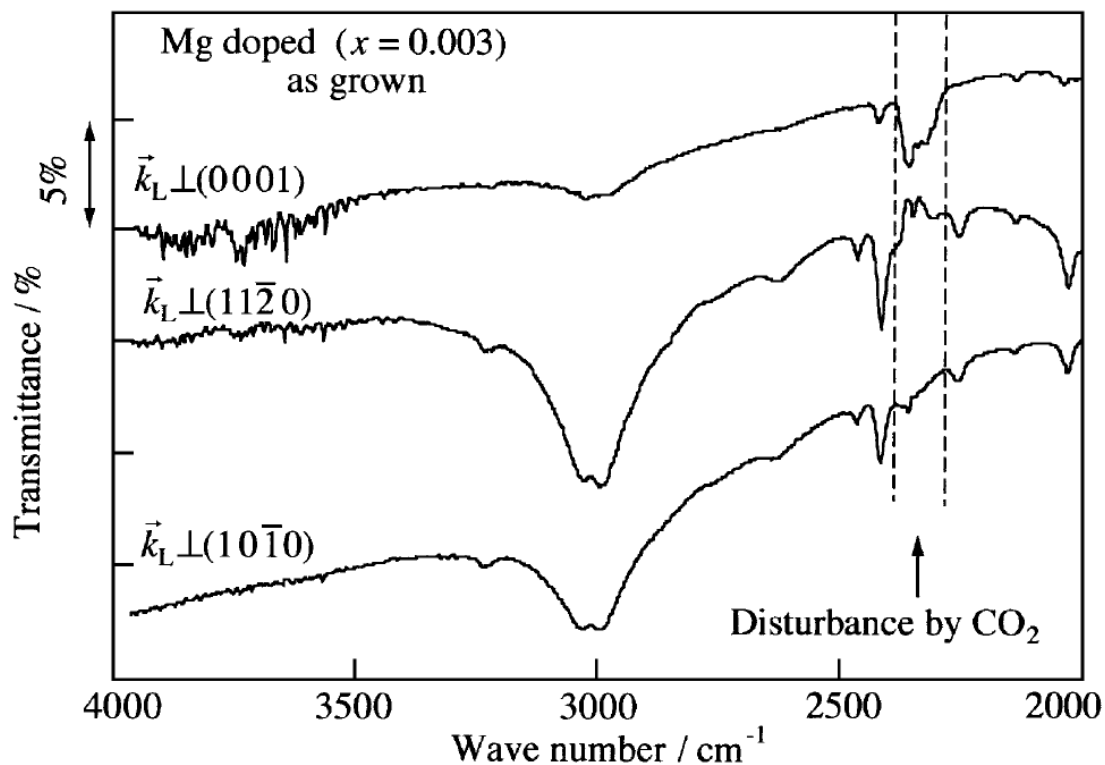







Figure 31: Spectre infrarouge en transmittance d'un cristal d' α -alumine dopé au magnésium en croissance. Le spectre est inversé afin d'améliorer la lecture (Fukatsu N. and al, 2003).






2. Matériaux et méthodes

2.1. Echantillons





Voici la liste de l'ensemble de nos échantillons de saphirs jaunes à orange naturels non traités:

N° Echantillon	Collection	Masse (ct)	Taille	Dimensions (mm) ≈L / l / h ou ≈ø/h	Photos
FN-SJ-Rat-1	Collection Notari (GGTL Laboratories Switzerland)	1.533	Ovale	≈ 7.39 / 6.02 / 3.73	
FN-SJ-Rat-2	Collection Notari (GGTL Laboratories Switzerland)	1.099	Rond	Ø ≈ 6.41 - 6.50 / 3.10	
FN-SJ-Rat-3	Collection Notari (GGTL Laboratories Switzerland)	0.784	Ovale	≈ 6.61 / 4.77 / 2.76	
FN-SJ-Rat-4	Collection Notari (GGTL Laboratories Switzerland)	0.724	Ovale	≈ 6.42 / 5.08 / 2.72	
GGTL-1	GGTL Laboratories Switzerland	0.576	Poire	≈ 6.00 / 4.14 / 2.89	

Voici la liste de l'ensemble de nos échantillons de saphirs jaunes à orange naturels traités béryllium :

N° Echantillon	Collection	Masse (ct)	Taille	Dimensions (mm) ≈L / l / h ou ≈ø/h	Photos
GH1	Collection Hummel (achat chez T.Pradat)	0,731	Rond	Ø ≈ 5,49 - 5,50 / 2,38	
GH3	Collection Hummel (achat chez T.Pradat)	0,572	Ovale	≈ 5,15 / 4,17 / 2.87	
#1474	Collection Fritsch Univ. Nantes	3.03	Ovale	≈ 11.24 / 7.71 / 3.88	
#2888	Collection Fritsch Univ. Nantes	1.481	Ovale	≈ 7.19 / 5.64 / 4.03	
EFT1	Collection Fritsch Univ. Nantes	1.056	Ovale	≈ 6.77 / 5.79 / 2.64	

Voici la liste de nos échantillons de saphirs synthétiques par fusion jaunes à orange :

N° Echantillon	Collection	Type de synthèse	Masse (ct)	Taille	Dimensions (mm) ≈L / l / h ou ≈ø/h	Photos
#1718	Collection Fritsch Univ. Nantes	Procédé par fusion	11,658	Ovale	≈ 14,25 / 11,89 / 6,91	
#2500	Collection Fritsch Univ. Nantes	Procédé par fusion	1.409	Rond	Ø ≈ 6,37 - 6,44 / 4,54	
#2502	Collection Fritsch Univ. Nantes	Procédé par fusion	1.493	Ovale	≈ 7,58 / 5,68 / 4,57	
#2504	Collection Fritsch Univ. Nantes	Procédé par fusion	1,378	Rond	Ø ≈ 6,20 - 6,25 / 4,83	

2.2 Préparation des échantillons

2.2.1 Réalisation d'une colette ouverte (« culet » en anglais)

Afin d'optimiser mes mesures en infrarouge de certains échantillons, il a fallu que nous préparions nos échantillons au département de lithopréparation de l'université de Nantes. L'objectif était de réaliser une colette ouverte (« culet » en anglais). Celle-ci agissant comme une face parallèle à la table, on se retrouve avec une pierre facettée permettant de faire des mesures en infrarouge comme avec une lame à faces parallèles (Figure 32).

Voir dans les annexes pour le protocole détaillé.

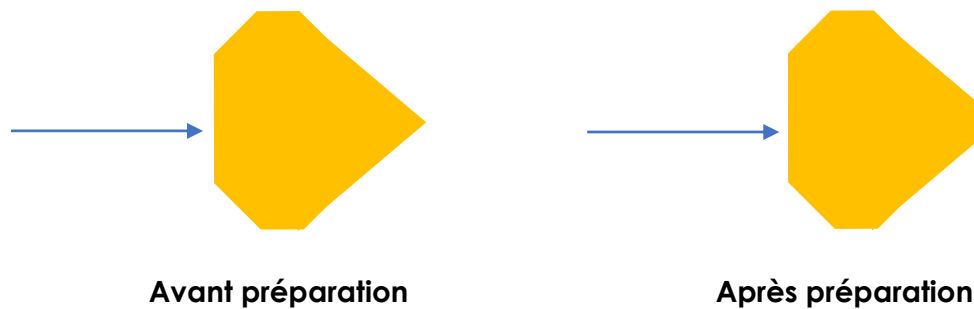


Figure 32: schéma simplifié des échantillons avant et après la création de la colette durant la préparation.

2.2.2 Nettoyage des échantillons

Lors de cette étude nous avons rencontré beaucoup de difficulté pour nettoyer et supprimer au maximum les traces de « gras » des doigts et autres résidus allié à la taille et au polissage. Les traces de « gras » des doigts provoquent des absorptions à 2930 cm^{-1} et 2850 cm^{-1} .

Plusieurs méthodes ont été essayées notamment :

- nettoyage à la brosse à dent + savon.
- immersion des échantillons dans de l'éthanol en bain marie dans un bac à ultrasons à 50°C (*Erreur ! Source du renvoi introuvable.*).
- immersion des échantillons dans de l'acétone en bain marie dans un bac à ultrasons à 50°C (*Erreur ! Source du renvoi introuvable.*).

Finalement nous avons opté pour un nettoyage de chaque échantillon avant chaque mesure avec de l'éthanol et du papier essuie tout. Il faut absolument manipuler le papier en le touchant uniquement dans les angles afin de ne pas mettre de « gras » des doigts dessus. Il est également conseillé d'utiliser une brucelle que l'on nettoiera avec de l'éthanol.

2.3. Gemmologie classique

Dans cette partie nous nous occuperons des tests de gemmologie « classique ». Nous avons passé chaque échantillon au réfractomètre (Figure 33), polariscope (Figure 34), dichroscope, loupe binoculaire Leica M165C équipé d'une caméra couleur numérique 5 Mpixels Leica DFC420, balance hydrostatique (Figure 35). Les mesures ont été réalisées avec un pied à coulisse Sylvac S_Cal Pro IP67.



Figure 33: réfractomètre utilisé pour les mesures d'indice de réfraction des échantillons étudiés.



Figure 34: polariscope utilisé pour l'observation des échantillons étudiés.



Figure 35: Balance hydrostatique utilisée pour la mesure de la densité.

2.4. Infrarouge (FTIR)

Nous avons utilisé un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier. La fenêtre d'étude est entre 3600 cm^{-1} et 2400 cm^{-1} afin d'étudier toujours la même position du spectre. La résolution était de 4 cm^{-1} et les mesures ont été réalisées en absorbance. Deux modèles ont été utilisés lors de cette étude, l'un est un Thermo Nicolet-Nexus et l'autre un IS50 de la même marque. Chacun était équipé d'un accessoire de réflectance diffuse (Figure 37 et Figure 38).



Figure 36: Spectromètre infrarouge avec transformé de Fourier thermo Nicolet-Nexus (ouvert et fermé).



Figure 37: accessoire de réflectance diffuse utilisé en spectroscopie infrarouge par transmission (position ouverte, fermée et vue de profil).

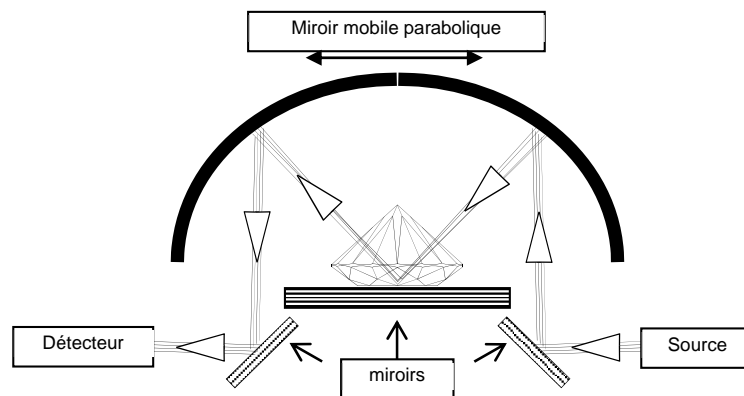


Figure 38: Vue schématique de spectroscopie infrarouge en transmission en utilisant un accessoire de réflectance diffuse comme concentrateur de faisceau. Le faisceau réduit est approximativement perpendiculaire aux facettes d'entrée et de sortie dans l'échantillon (Hainschwang T. & al., 2006).

3. Résultats

3.1. Mesures de gemmologie classique

Nos échantillons montrent toutes les caractéristiques des corindons au travers des différents tests de gemmologie classique réalisés.

Saphirs jaunes à orange naturels :

N° Echantillon	Polariscope	Indice de réfraction	Biréfringence (Δn)	Masse spécifique
FN-SJ-Rat-1	Anomalies sur la table. Rétablit tous les $\frac{1}{4}$ de tour de profil.	n1: 1.760-1.770 n2: 1.770	0.010	3.95
FN-SJ-Rat-2	Rétablit tous les $\frac{1}{4}$ de tour de profil.	n1: 1.762-1.770 n2: 1.770	0.008	4.08
FN-SJ-Rat-3	Rétablit tous les $\frac{1}{4}$ de tour de profil.	n1: 1.760-1.770 n2: 1.770	0.010	4.02
FN-SJ-Rat-4	Anomalies sur la table. Rétablit tous les $\frac{1}{4}$ de tour de profil.	n1: 1.758-1.768 n2: 1.768	0.010	3.94
GGTL-1	Rétablit tous les $\frac{1}{4}$ de tour.	n1: 1.760-1.770 n2: 1.770	0.010	4.03

Saphirs jaunes à orange naturels traités béryllium :

N° Echantillon	Polariscope	Indice de réfraction	Biréfringence (Δn)	Masse spécifique
GH1	Anomalies sur la table. Rétablit tous les $\frac{1}{4}$ de tour de profil.	n1: 1.760-1.770 n2: 1.770	0.010	4.01
GH3	Rétablit tous les $\frac{1}{4}$ de tour.	n1: 1.755-1.765 n2: 1.765	0.010	4.08
#1474	Rétablit tous les $\frac{1}{4}$ de tour.	n1: 1.765-1.775 n2: 1.775	0.010	3.98
#2888	Rétablit tous les $\frac{1}{4}$ de tour.	n1: 1.760-1.770 n2: 1.770	0.010	3.97
EFT1	Rétablit tous les $\frac{1}{4}$ de tour.	n1: 1.762-1.772 n2: 1.772	0.010	4.08

Saphirs synthétiques par fusion jaunes à orange :

N° Echantillon	Polariscope	Indice de réfraction	Biréfringence (Δn)	Masse spécifique
#1718	Rétablit tous les $\frac{1}{4}$ de tour.	n1: 1.762-1.770 n2: 1.770	0.008	4.01
#2500	Rétablit tous les $\frac{1}{4}$ de tour.	n1: 1.760-1.770 n2: 1.770	0.010	3.98
#2502	Rétablit tous les $\frac{1}{4}$ de tour.	n1: 1.760-1.770 n2: 1.770	0.010	4.01
#2504	Rétablit tous les $\frac{1}{4}$ de tour.	n1: 1.762-1.770 n2: 1.770	0.008	3.98

En termes d'inclusions, les échantillons FN-SJ-Rat-1, 2, 3 et 4 montrent des inclusions intactes ne montrant aucun signe de traitement thermique (Figure 39 et Figure 40).



Figure 39: cristal intact dans l'échantillon FN-SJ-Rat-1.

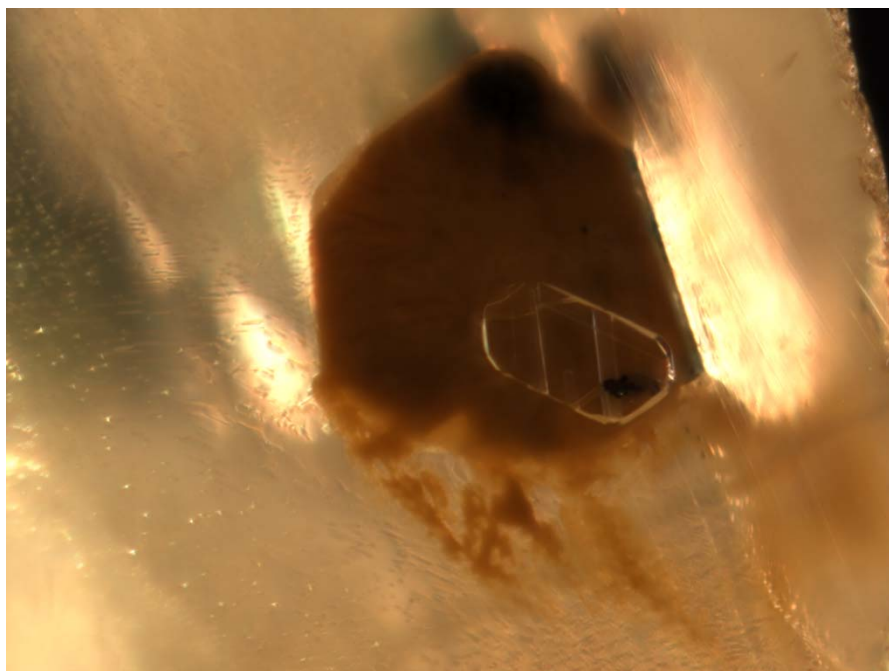


Figure 40: cristal négatif contenant un cristal de graphite avec du diasporite (?) dans l'échantillon FN-SJ-Rat-4.

Les échantillons GH1, GH2, GH3 montrent des « œufs de grenouilles ». En effet, ils sont inclus de cristaux de rutiles prismatiques entourés de halos bleus, ceux-ci ont diffusés lors de la chauffe haute température (Figure 41, Figure 73 et Figure 74).

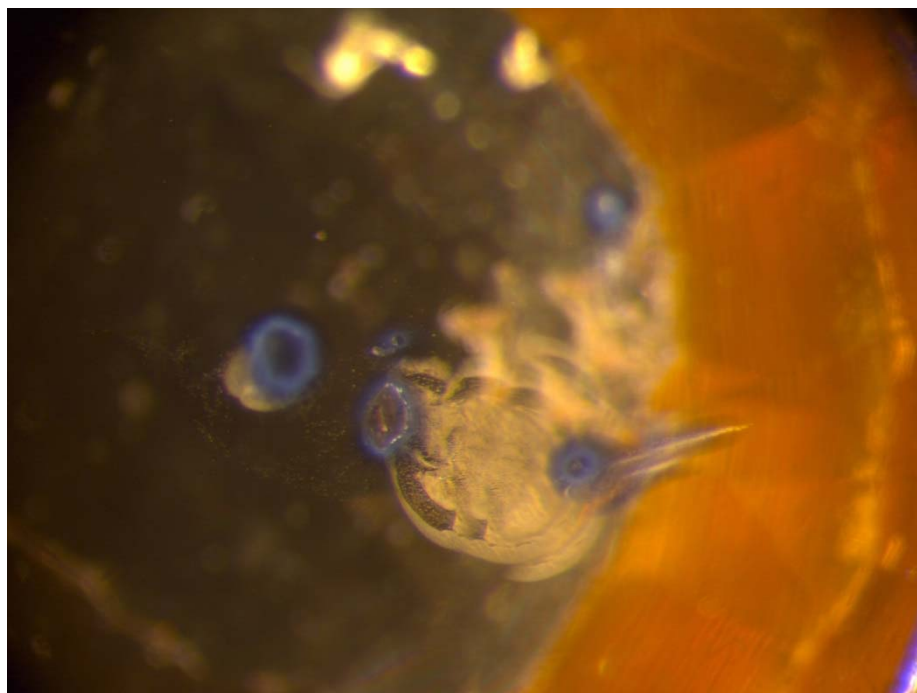


Figure 41: « atoll » et cristaux de rutiles qui ont diffusé à cause de la chauffe à haute température lors du traitement béryllium dans l'échantillon dans GH1.

L'échantillon #1474 montre des altérations causées par la chauffe à haute température (Figure 42).

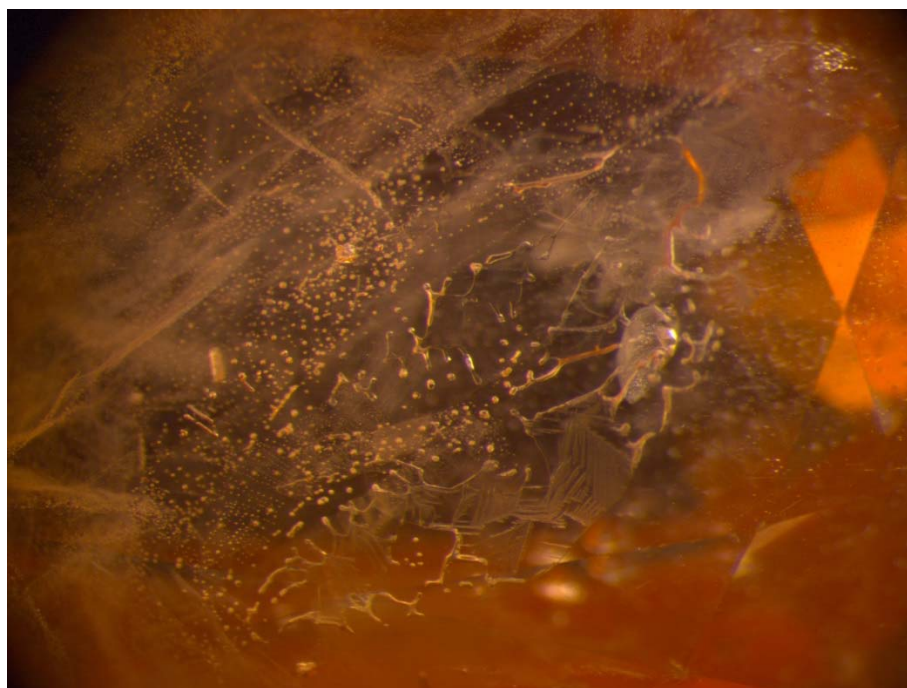


Figure 42: Cicatrisation et inclusions altérées causées par la chauffe à haute température dans l'échantillon #1474.

Dans l'échantillon #2888 on observe des canaux de Rose (Figure 43).

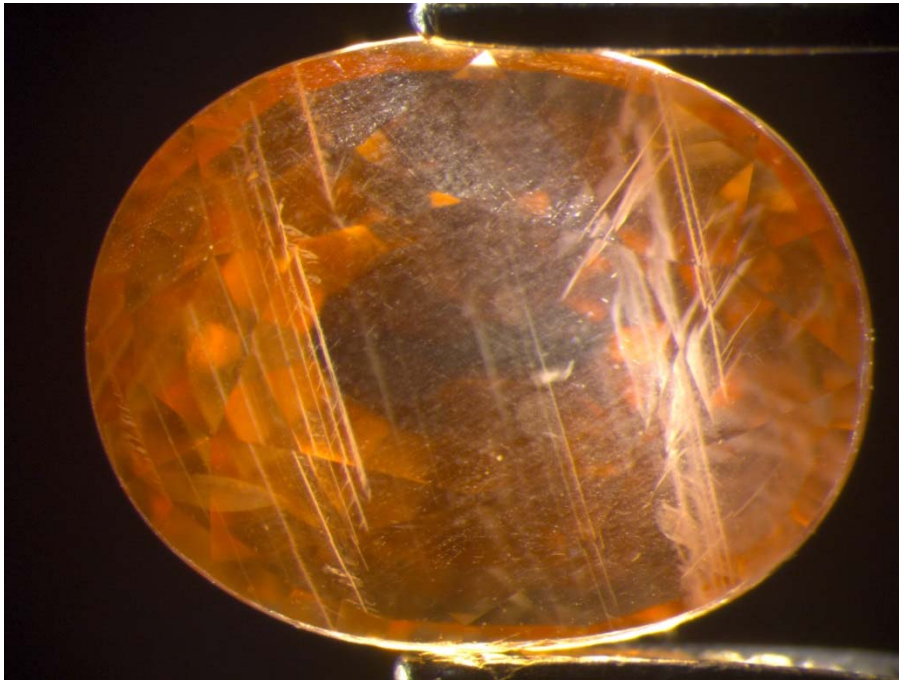


Figure 43: canaux de Rose dans l'échantillon #2888.

L'échantillon #1718 montre des fractures typiques des corindons synthétiques par fusion « quench cracked » (Figure 44 et Figure 45).

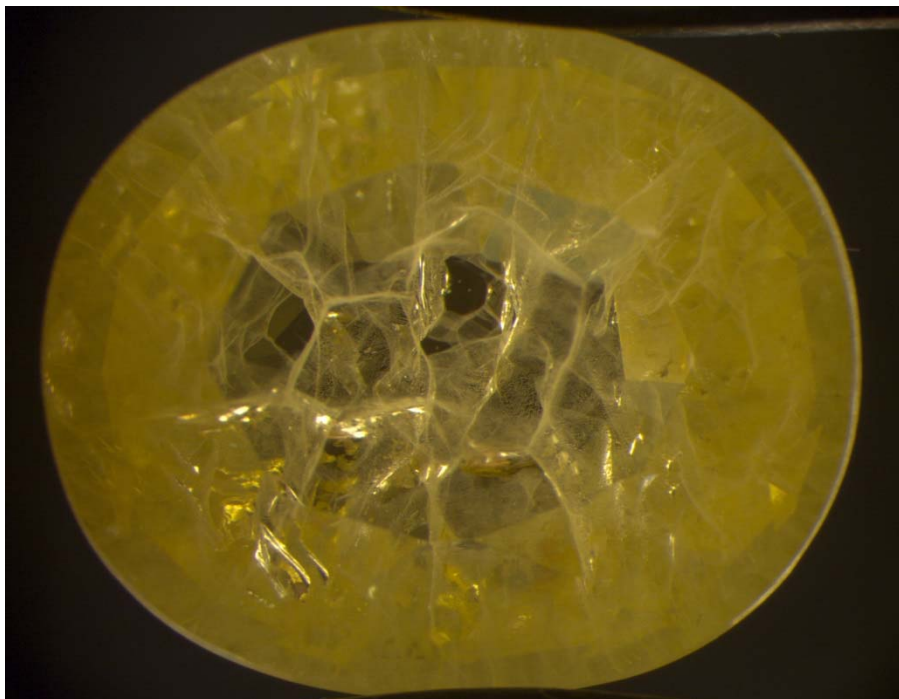


Figure 44: Fractures typiques des corindons synthétiques par fusion « quench cracked » dans l'échantillon #1718

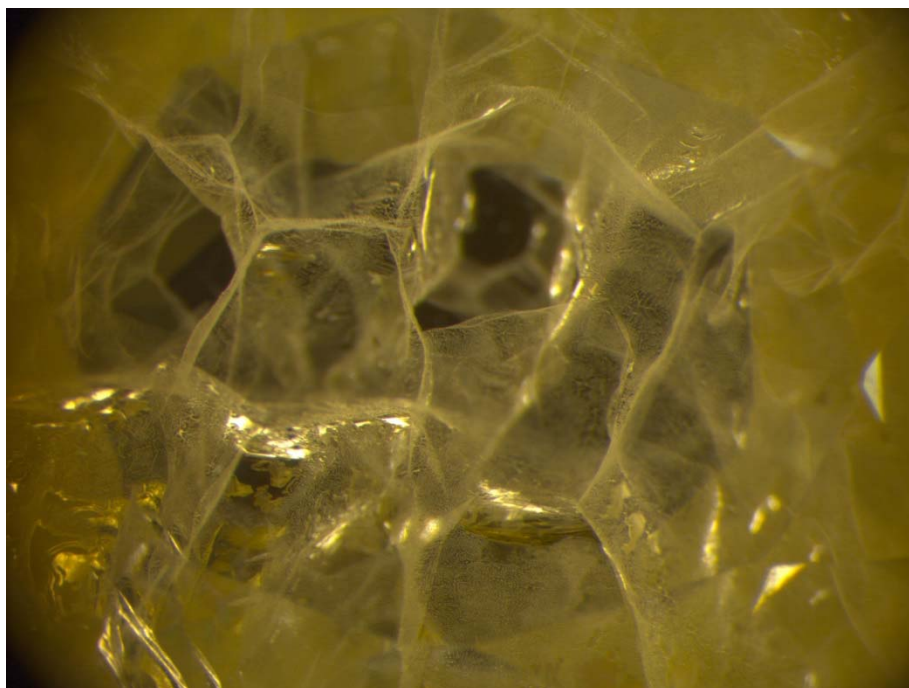


Figure 45: Fractures typiques des corindons synthétiques par fusion « quench cracked » dans l'échantillon #1718.

Dans l'échantillon #2504, on peut observer des nuages courbes de bulles caractéristiques des synthèses par fusion (Figure 46).

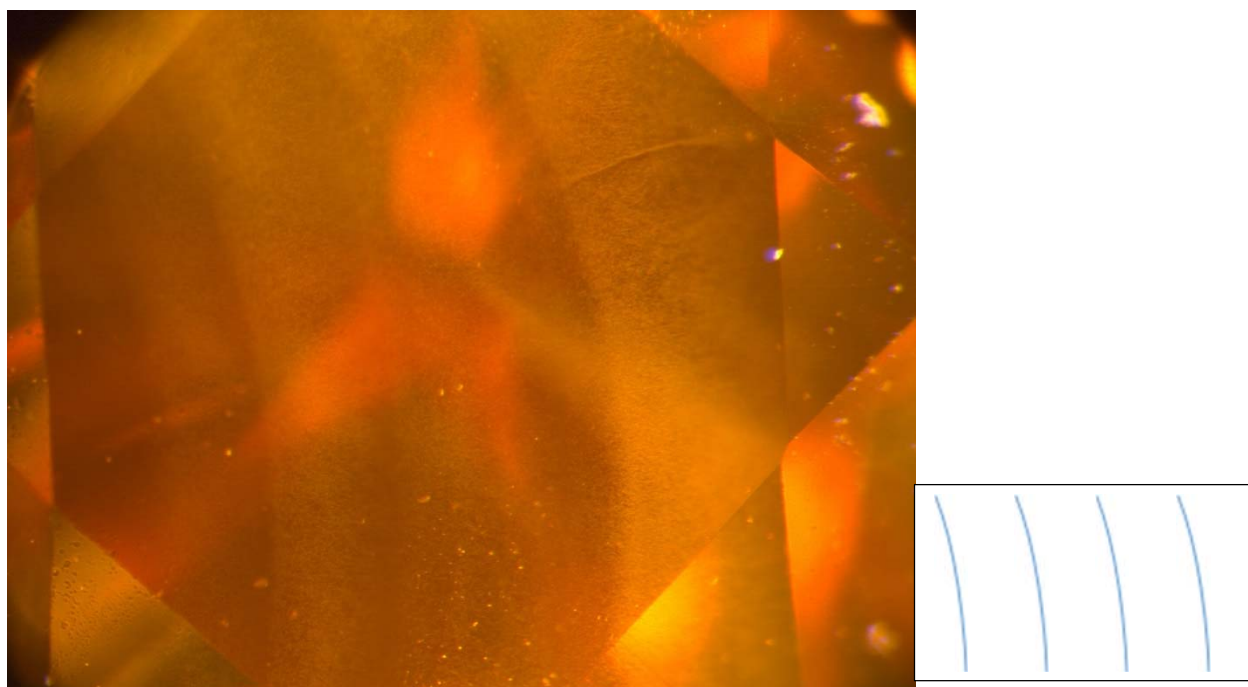


Figure 46: nuages courbes de bulles dans l'échantillon #2504 qui sont caractéristiques des synthèses par fusion. A droite, représentation schématique des courbes.

3.2. Infrarouge (FTIR)

Les spectres infrarouges en absorbance des échantillons FN-SJ-Rat-1, FN-SJ-Rat-2, FN-SJ-Rat-3 et FN-SJ-Rat-4 montrent des absorptions à 3161 cm^{-1} , 3242 cm^{-1} , 3355 cm^{-1} , 2459 cm^{-1} et 2420 cm^{-1} (ainsi que des traces de substances organiques (« gras » des doigts)) (Figure 47, Figure 48, Figure 49 et Figure 50).

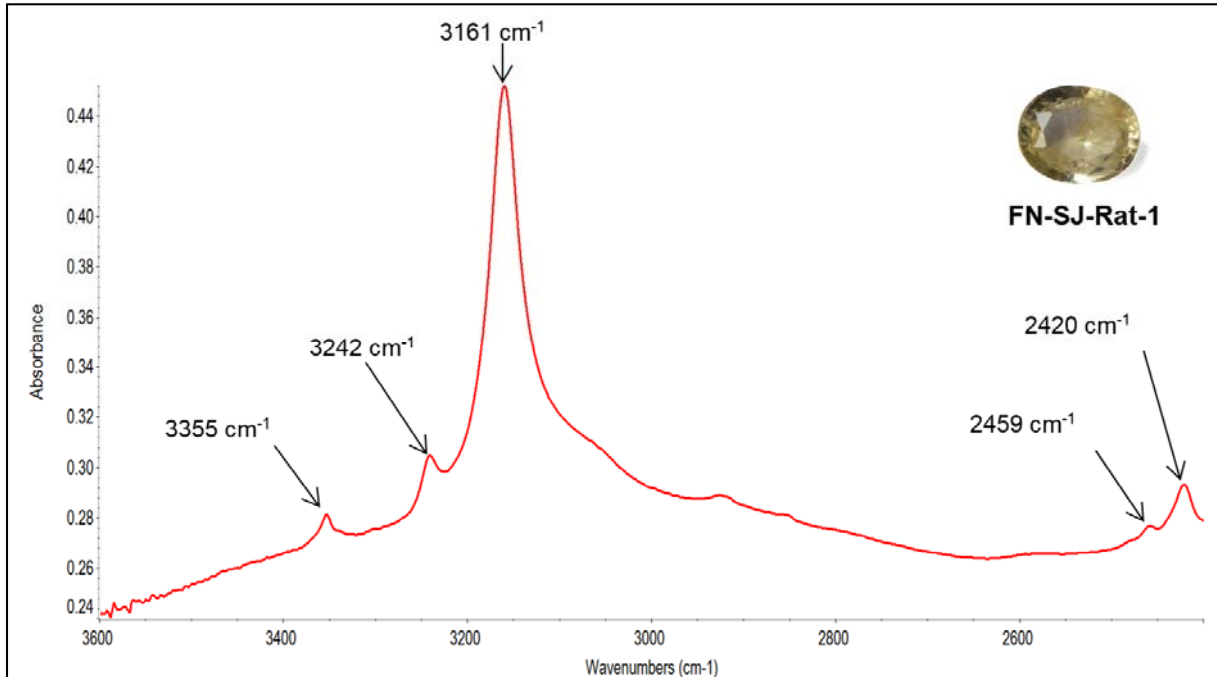


Figure 47: spectre infrarouge en absorbance de l'échantillon FN-SJ-Rat-1 montrant des absorptions à 3355 cm^{-1} , 3242 cm^{-1} , 3162 cm^{-1} , 2459 cm^{-1} et 2420 cm^{-1} , résolution 4 cm^{-1} .

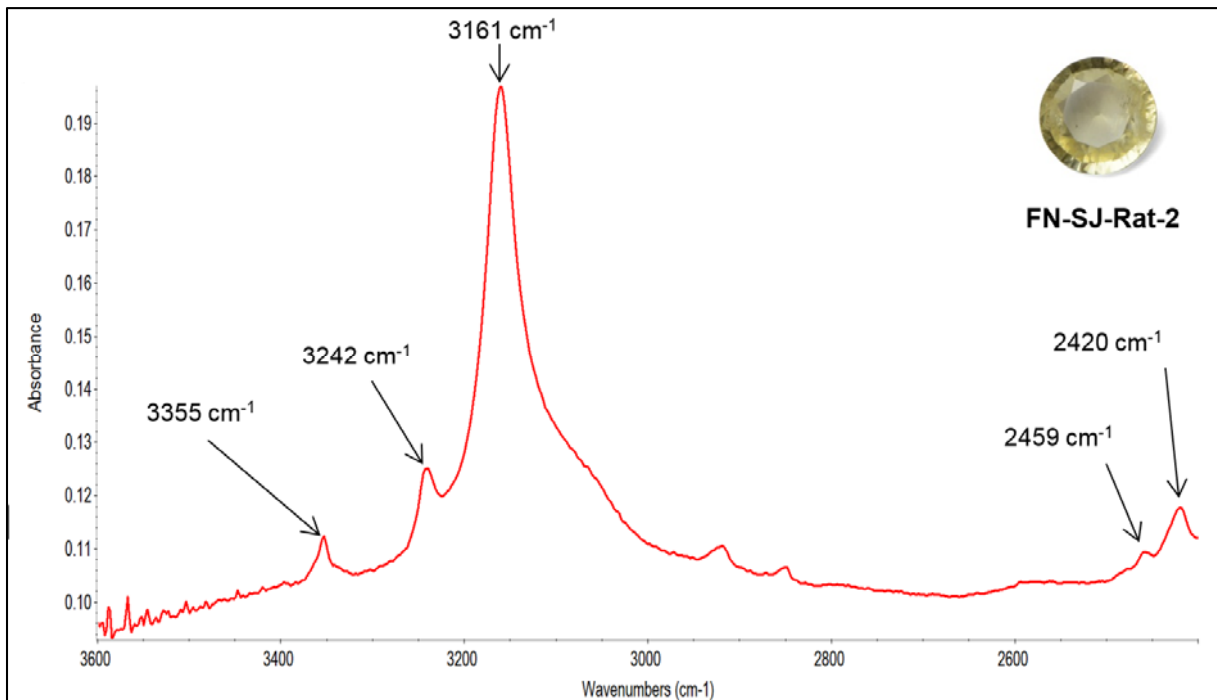


Figure 48: spectre infrarouge en absorbance de l'échantillon FN-SJ-Rat-2 montrant des absorptions à 3355 cm^{-1} , 3242 cm^{-1} , 3162 cm^{-1} , 2459 cm^{-1} et 2420 cm^{-1} , résolution 4 cm^{-1} .

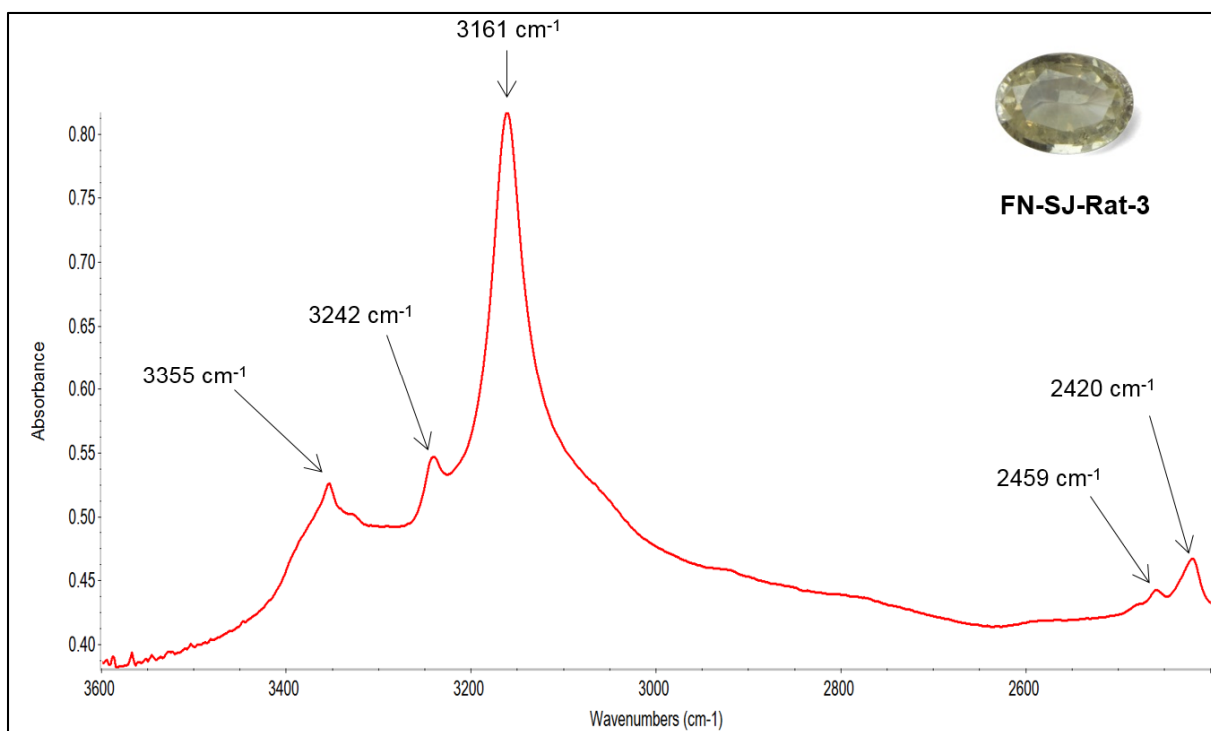


Figure 49: spectre infrarouge en absorbance de l'échantillon FN-SJ-Rat-3 montrant des absorptions à 3355 cm⁻¹, 3242 cm⁻¹, 3162 cm⁻¹, 2459 cm⁻¹ et 2420 cm⁻¹, résolution 4 cm⁻¹.

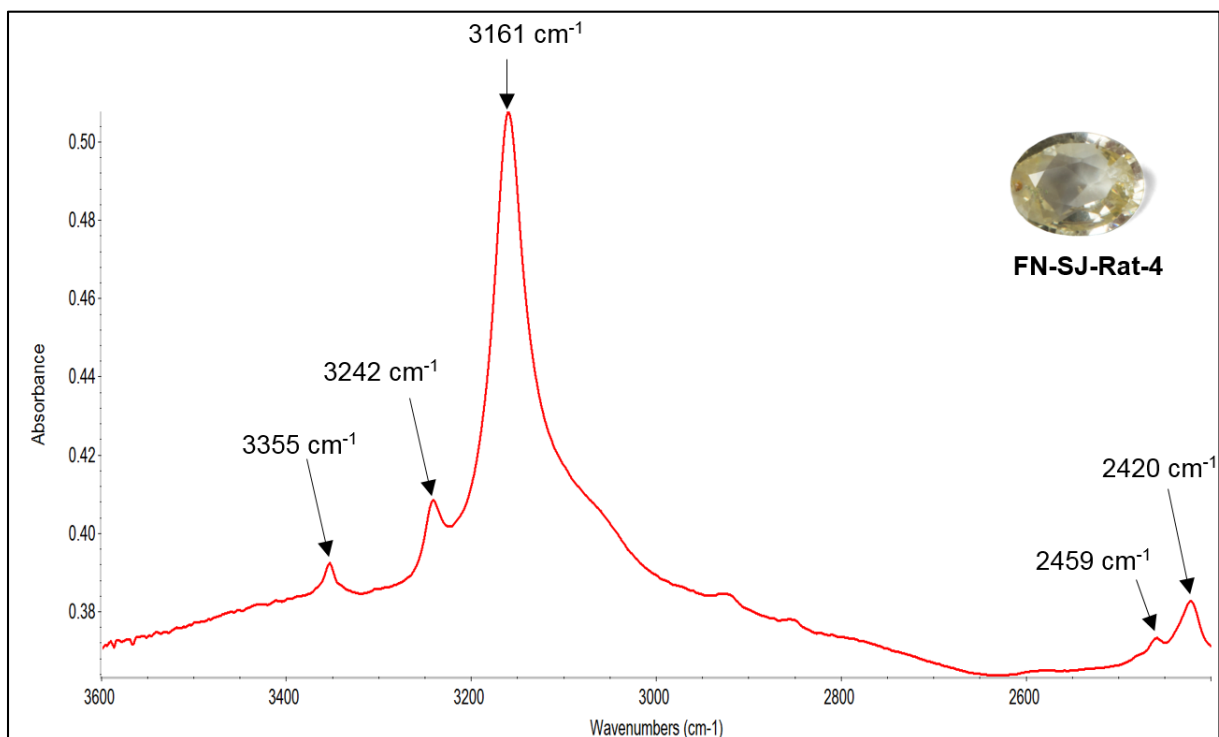


Figure 50: spectre infrarouge en absorbance de l'échantillon FN-SJ-Rat-4 montrant des absorptions à 3355 cm⁻¹, 3242 cm⁻¹, 3162 cm⁻¹, 2459 cm⁻¹ et 2420 cm⁻¹, résolution 4 cm⁻¹.

Le spectre infrarouge en absorbance de l'échantillon GGTL-1 montre des absorptions à 3220 cm^{-1} , 3032 cm^{-1} , 2990 cm^{-1} , 2628 cm^{-1} et 2464 cm^{-1} et 2413 cm^{-1} (ainsi que des traces de substances organiques (« gras » des doigts)) (Figure 51).

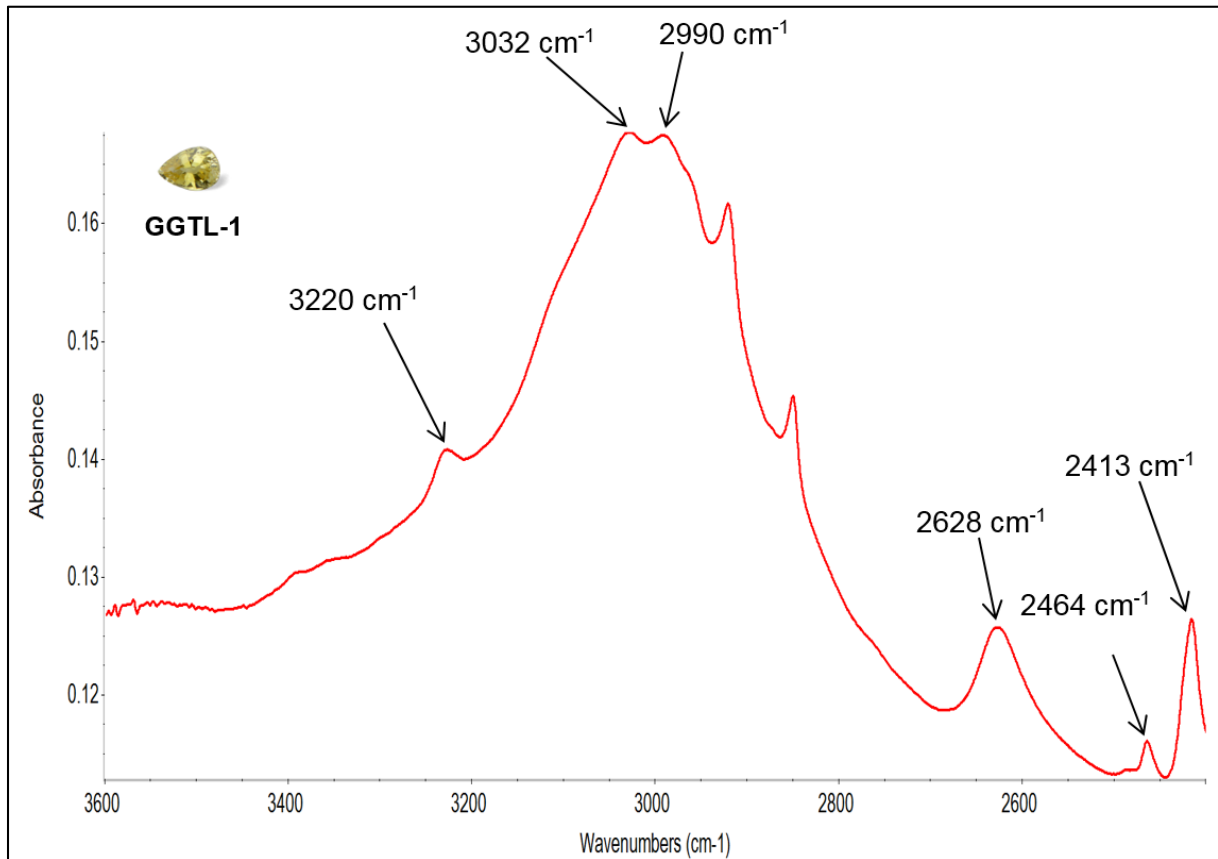


Figure 51: spectre infrarouge en absorbance de l'échantillon GGTL-1 montrant des absorptions à 3220 cm^{-1} , 3032 cm^{-1} , 2990 cm^{-1} , 2628 cm^{-1} , 2464 cm^{-1} et 2413 cm^{-1} , résolution 4 cm^{-1} .

Pour les spectres infrarouges en absorbance de l'échantillon GH1, GH3, #1474 et EFT1 (Figure 52, Figure 53, Figure 54 et Figure 55), nous pouvons observer des absorptions à 3065 cm^{-1} et 2490 cm^{-1} .

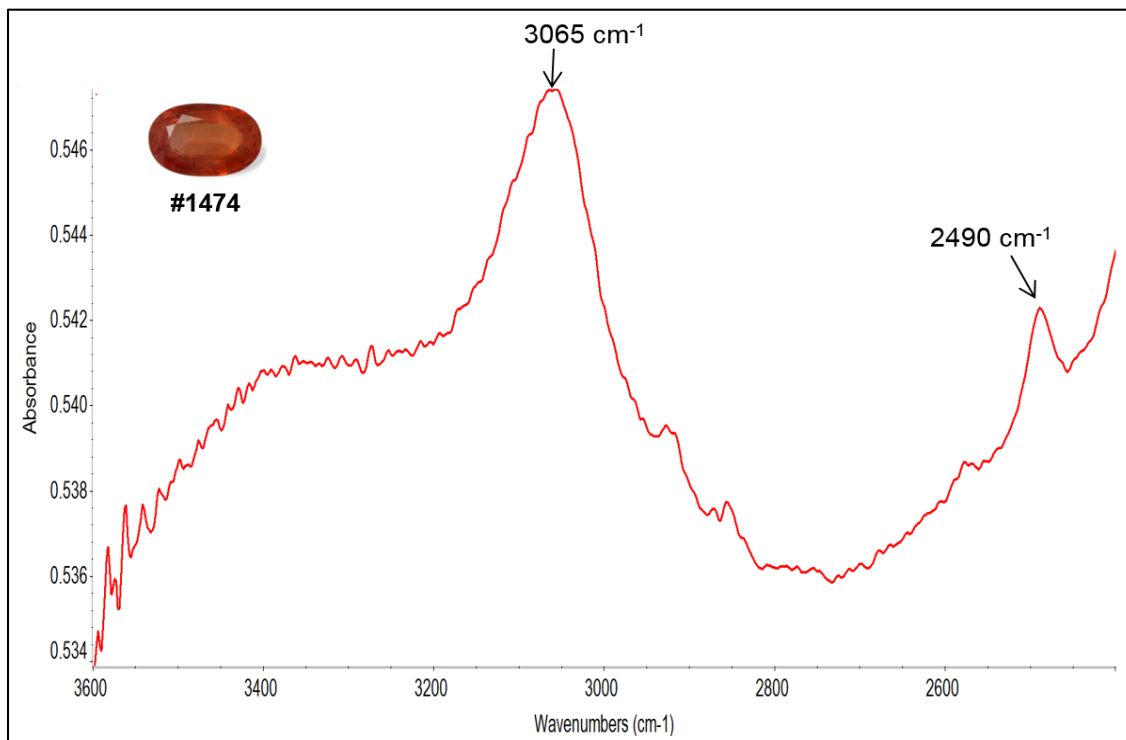


Figure 52: spectre infrarouge de l'échantillon #1474 montrant des absorptions à 3065 cm^{-1} et 2490 cm^{-1} ainsi que des traces de substances organiques (« gras » des doigts) entre 3600 cm^{-1} et 2400 cm^{-1} , résolution 4 cm^{-1} .

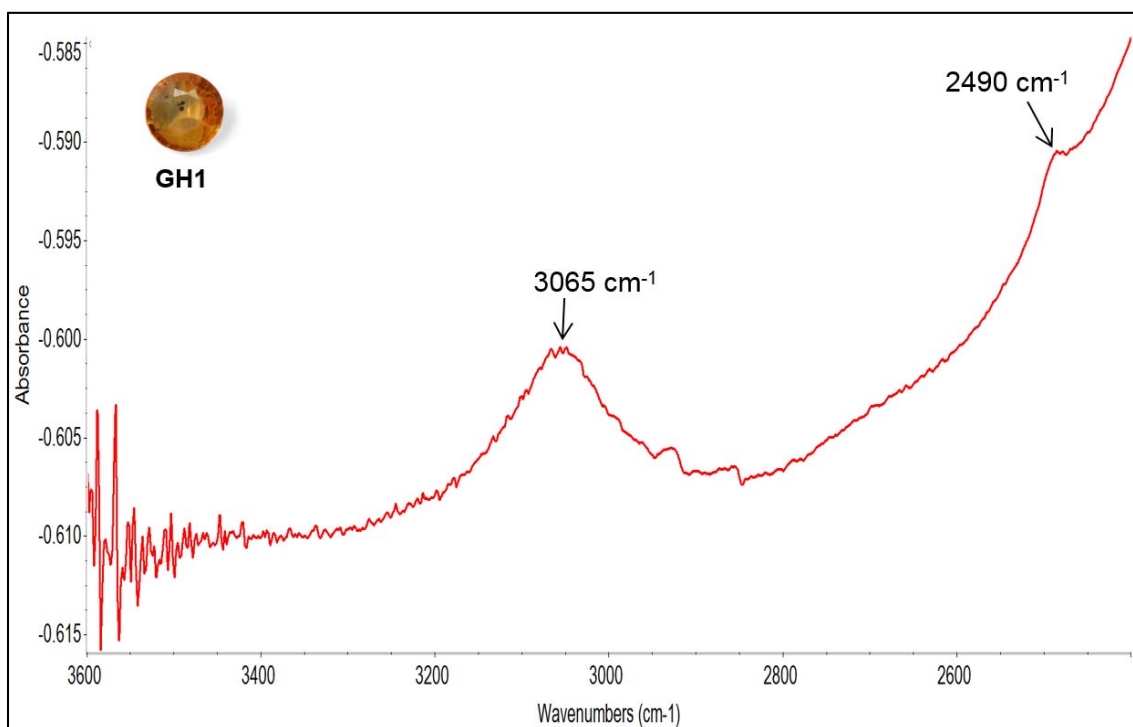


Figure 53: spectre infrarouge de l'échantillon GH1 montrant des absorptions à 3065 cm^{-1} et 2490 cm^{-1} ainsi que des traces de substances organiques (« gras » des doigts) entre 3600 cm^{-1} et 2400 cm^{-1} , résolution 4 cm^{-1} .

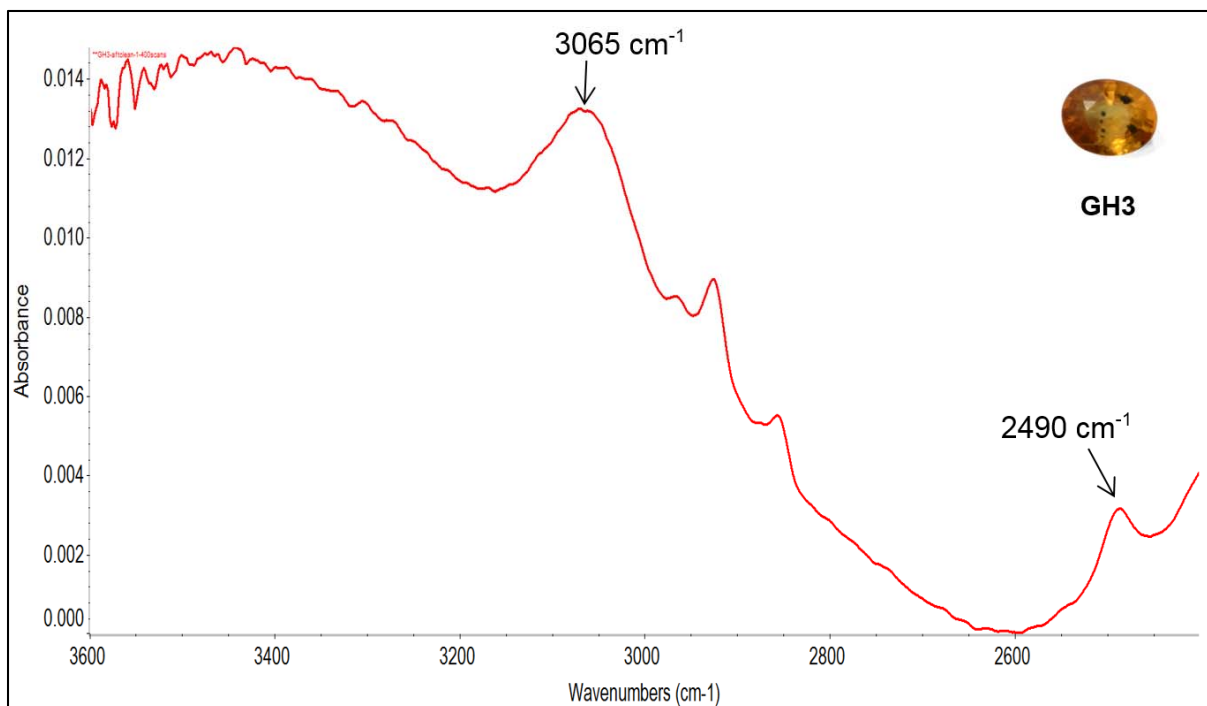


Figure 54: spectre infrarouge de l'échantillon GH3 montrant des absorptions à 3065 cm⁻¹ et 2490 cm⁻¹ ainsi que des traces de substances organiques (« gras » des doigts) entre 3600 cm⁻¹ et 2400 cm⁻¹, résolution 4 cm⁻¹.

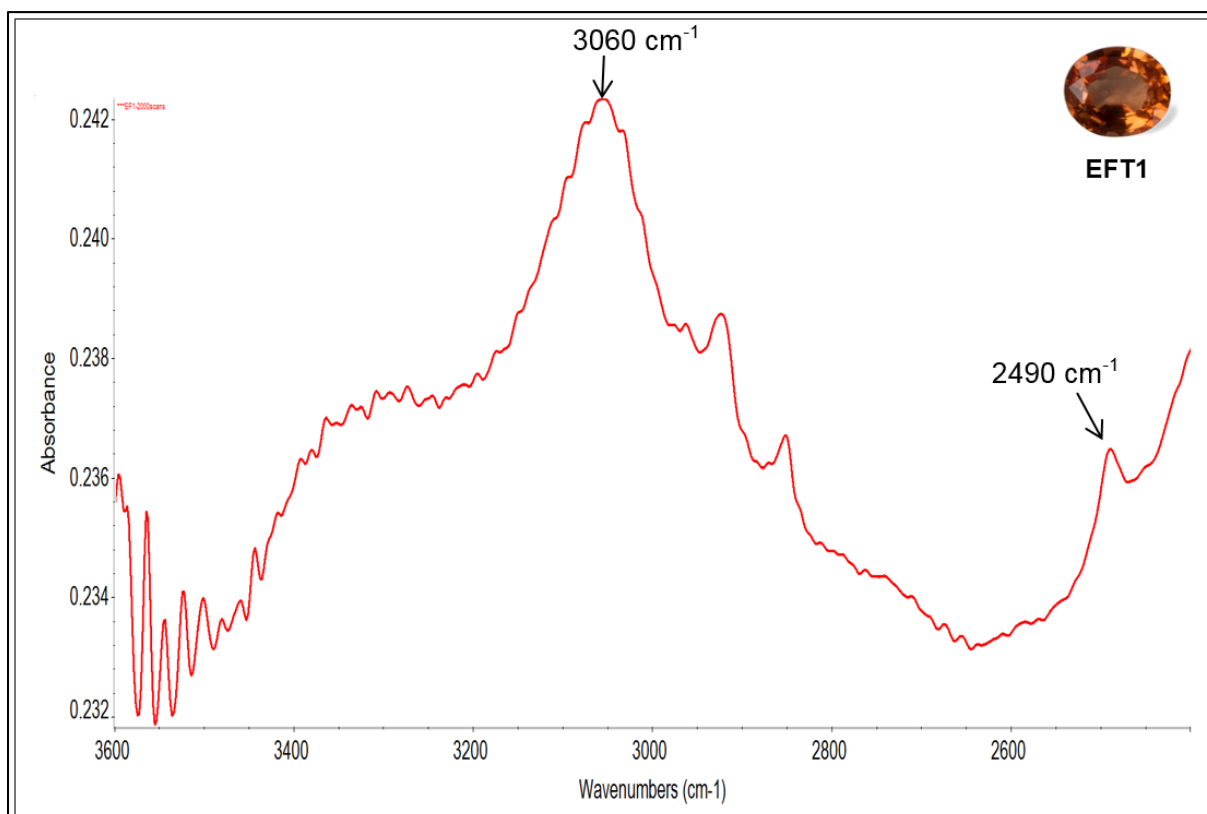


Figure 55: spectre infrarouge de l'échantillon EFT1 montrant des absorptions à 3060 cm⁻¹ et 2490 cm⁻¹ ainsi que des traces de substances organiques (« gras » des doigts) entre 3600 cm⁻¹ et 2400 cm⁻¹, résolution 4 cm⁻¹.

Le spectre infrarouge en absorbance obtenu pour l'échantillon de synthèse par fusion #2888 montre des absorptions à 3053 cm^{-1} et 2490 cm^{-1} ainsi que des traces de substances organiques (« gras » des doigts) (Figure 56).

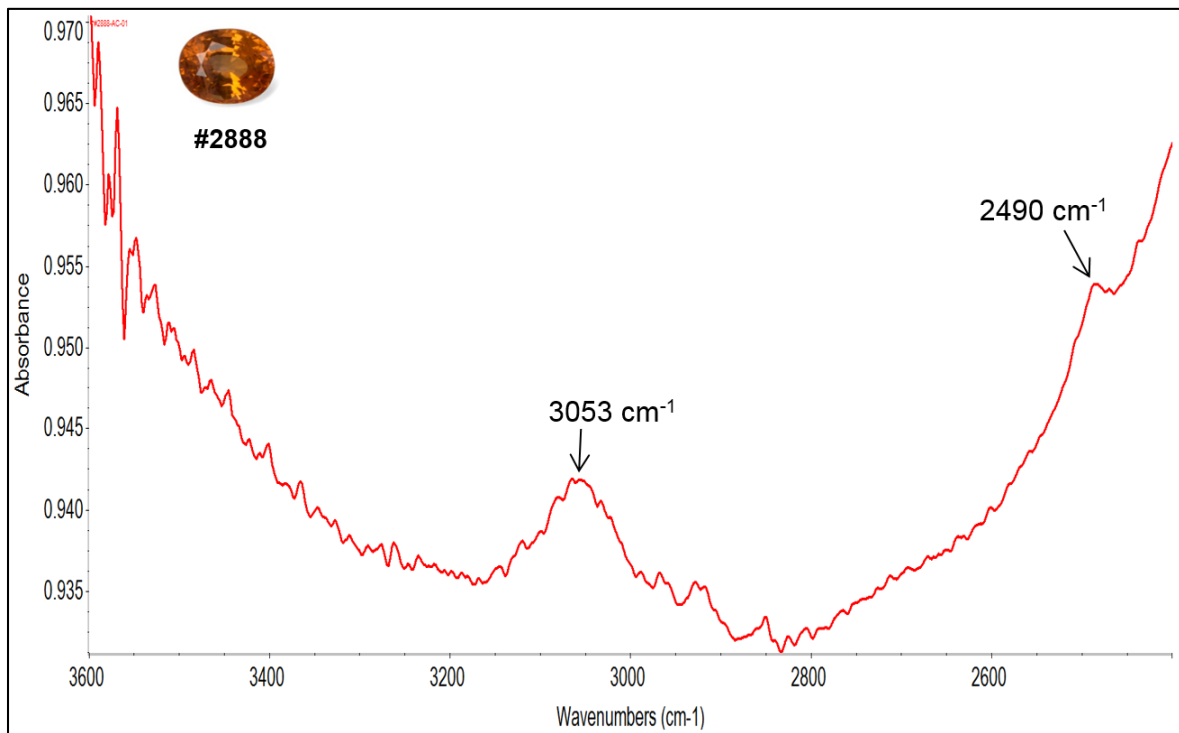


Figure 56: spectre infrarouge de l'échantillon #2888 montrant des absorptions à 3053 cm^{-1} et 2490 cm^{-1} ainsi que des traces de substances organiques (« gras » des doigts) entre 3600 cm^{-1} et 2400 cm^{-1} , résolution 4 cm^{-1} .

Le spectre infrarouge en absorbance obtenu pour l'échantillon de synthèse par fusion #1718 montre des absorptions à 3011 cm^{-1} , 2974 cm^{-1} , 2748 cm^{-1} et 2449 cm^{-1} (Figure 57).

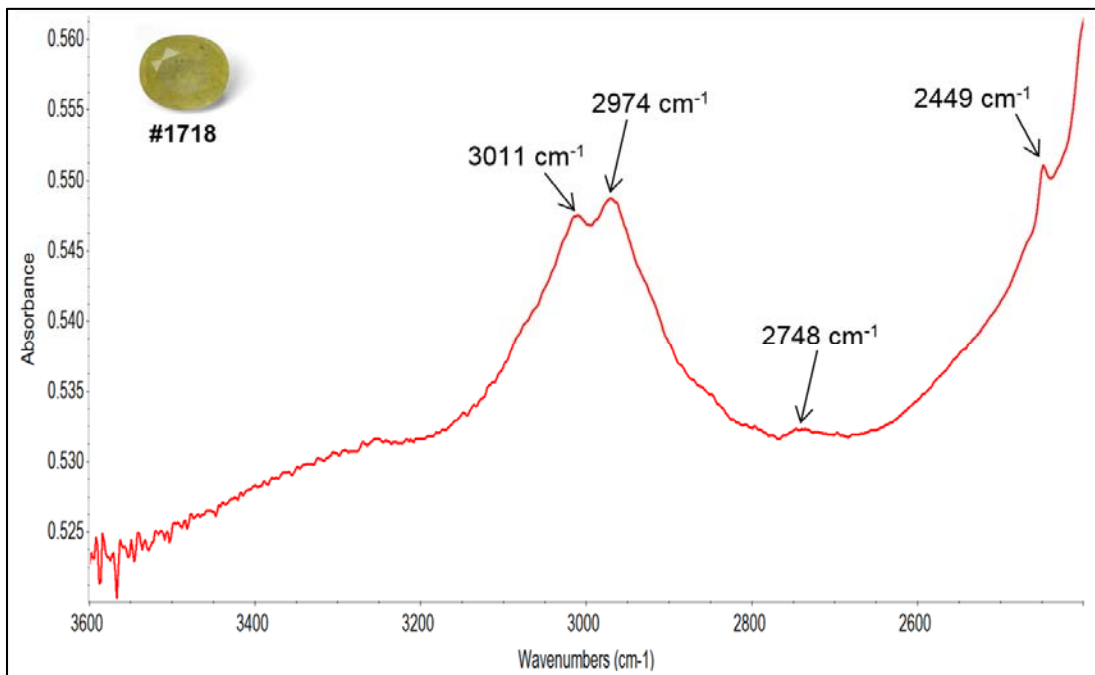


Figure 57: spectre infrarouge de l'échantillon de synthèse par fusion #1718 montrant des absorptions à 3011 cm^{-1} , 2974 cm^{-1} , 2748 cm^{-1} et 2449 cm^{-1} entre 3600 cm^{-1} et 2400 cm^{-1} , résolution 4 cm^{-1} .

Les spectres infrarouges en absorbance obtenus pour les échantillons de synthèse par fusion montrent des absorptions à 3025 cm^{-1} , 2990 cm^{-1} , 2628 cm^{-1} , 2464 cm^{-1} et 2415 cm^{-1} (Figure 58, Figure 59 et Figure 60).

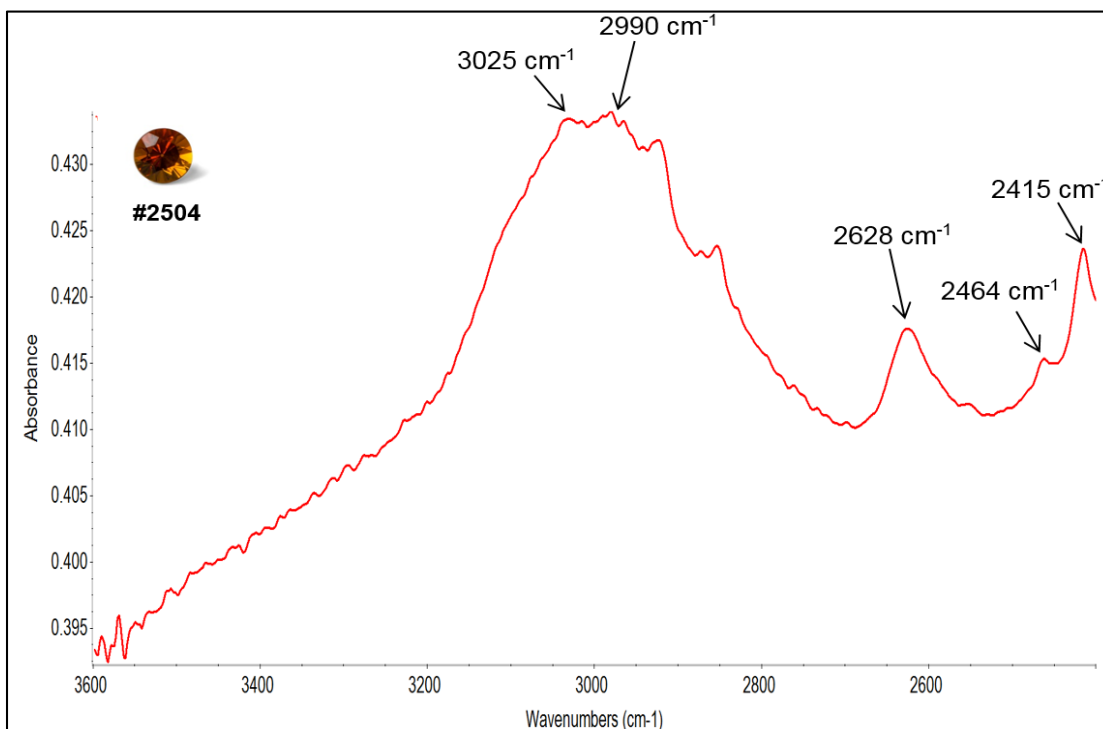


Figure 58: spectre infrarouge en absorbance de l'échantillon #2504 montrant des absorptions à 3025 cm^{-1} , 2990 cm^{-1} , 2628 cm^{-1} , 2464 cm^{-1} et 2415 cm^{-1} entre 3600 cm^{-1} et 2400 cm^{-1} , résolution 4 cm^{-1} .

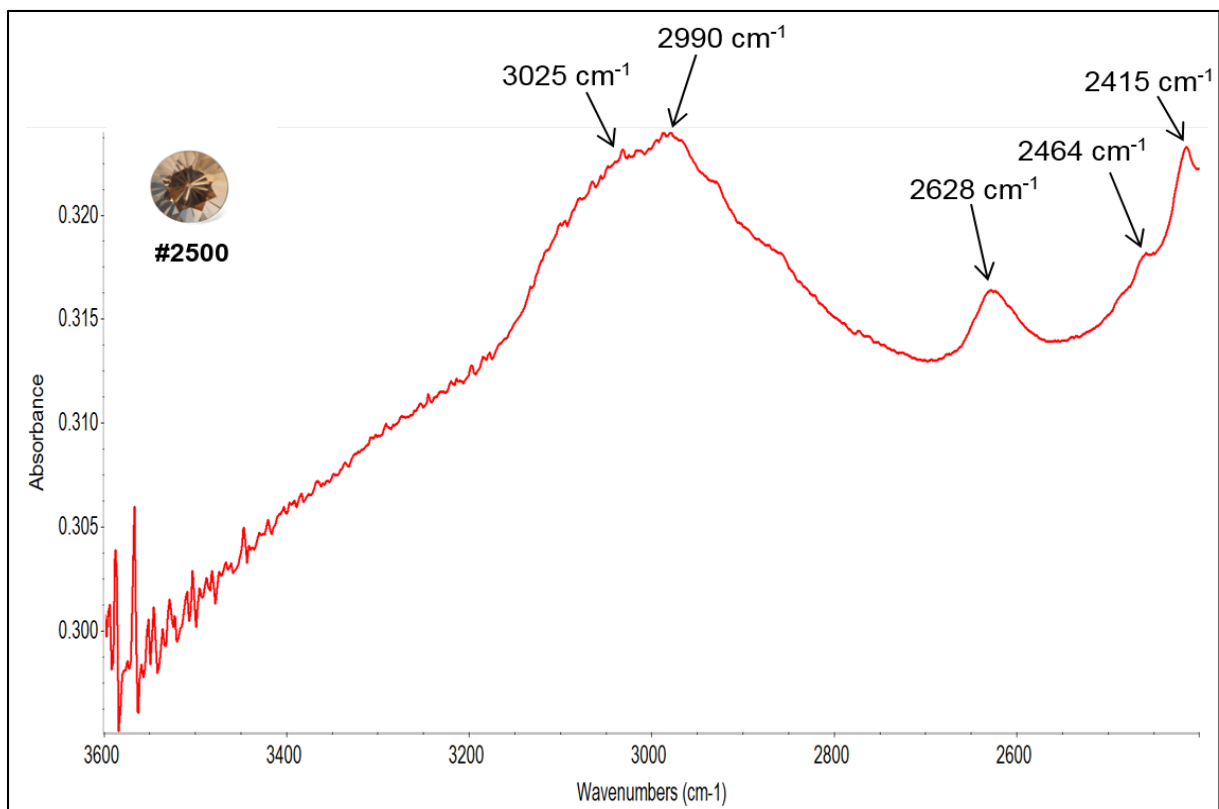


Figure 59: spectre infrarouge en absorbance de l'échantillon #2500 montrant des absorptions à 3025 cm^{-1} , 2990 cm^{-1} , 2628 cm^{-1} , 2464 cm^{-1} et 2415 cm^{-1} entre 3600 cm^{-1} et 2400 cm^{-1} , résolution 4 cm^{-1} .

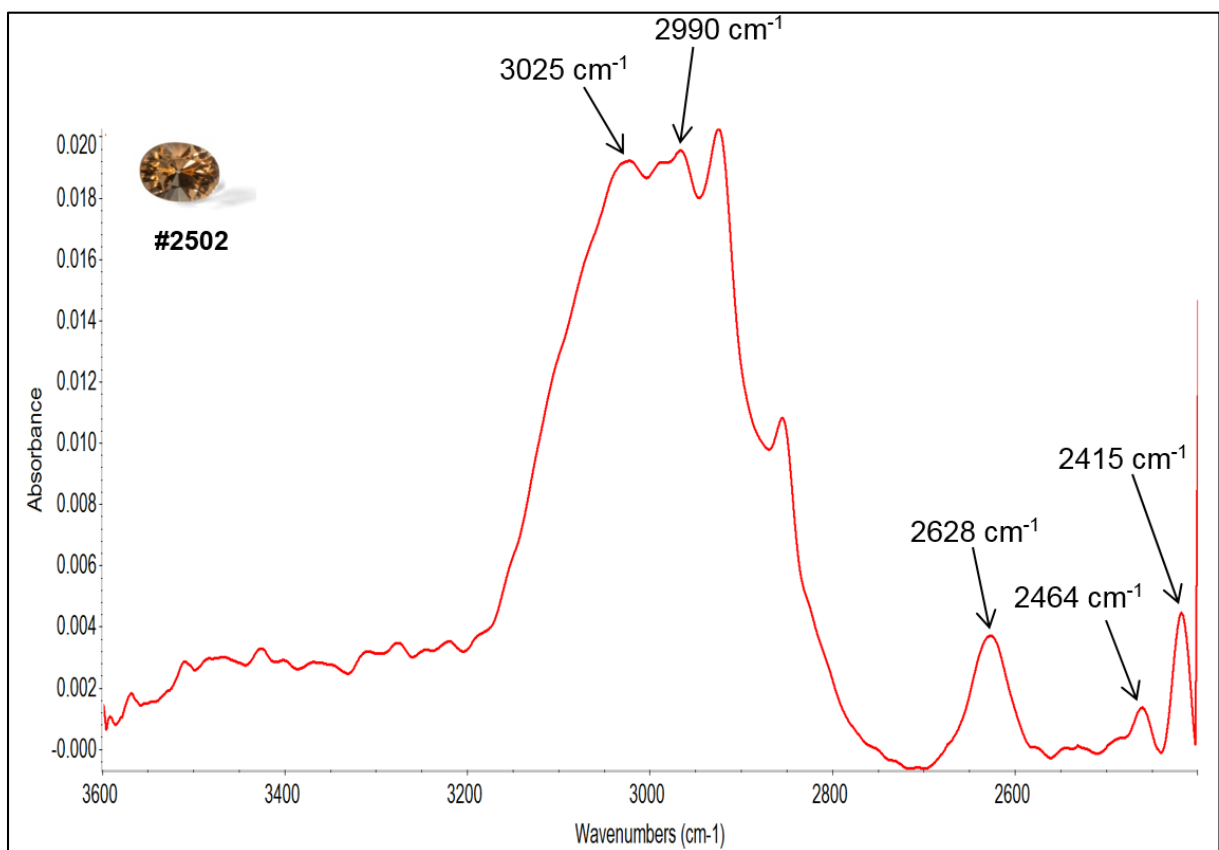


Figure 60: spectre infrarouge en absorbance de l'échantillon #2502 montrant des absorptions à 3025 cm^{-1} , 2990 cm^{-1} , 2628 cm^{-1} , 2464 cm^{-1} et 2415 cm^{-1} ainsi que des traces de substances organiques (« gras » des doigts) entre 3600 cm^{-1} et 2400 cm^{-1} , résolution 4 cm^{-1} .

4. Discussion

L'étude des échantillons permet de mettre en évidence :

-L'absorption à 3161 cm^{-1} attribuée au Mg^{2+} est présente uniquement dans les saphirs jaunes à orange naturels non traités. Elle n'a pas été observée dans le reste des échantillons. Cela corrobore avec les publications et études précédentes réalisées sur les saphirs jaunes à oranges naturel non traités comme notamment celle de Smith C.P & van der Bogert C. (2006).

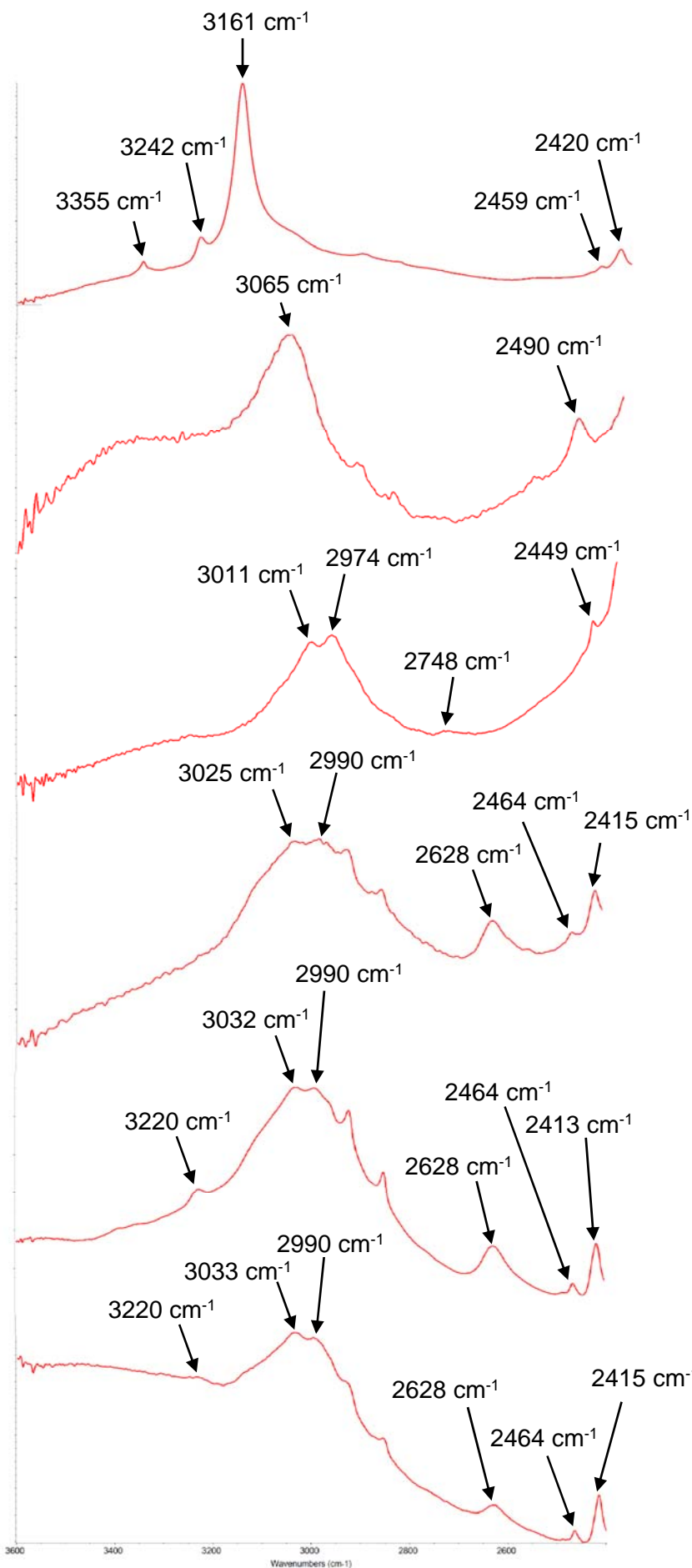
- Des absorptions à 3220 cm^{-1} , 3032 cm^{-1} , 2990 cm^{-1} , 2628 cm^{-1} , 2464 cm^{-1} et 2413 cm^{-1} ont été observées dans un saphir jaune naturel non traité. Ces absorptions correspondent à celles des saphirs jaunes à orange non traités d'Australie et de Thaïlande (Supharart Sangsawong & al, 2016).

-Les absorptions à 3065 cm^{-1} et 2490 cm^{-1} sont bien observées uniquement dans les saphirs jaunes à orange naturels traités par diffusion béryllium que nous avons étudié. Ceci serait est une bonne méthode pour détecter l'éventuel traitement par diffusion béryllium avec le FTIR. Nous avons également observé l'absorption à 3053 cm^{-1} comme il est indiqué dans l'étude de Balmer W.A. & Krzemnicki M.S. (2015). La différence entre 3053 cm^{-1} et 3065 cm^{-1} n'est pas encore expliquée.

-Des absorptions à 3011 cm^{-1} , 2974 cm^{-1} , 2748 cm^{-1} et 2449 cm^{-1} ont été observées dans l'échantillon #1718 qui est un saphir jaune synthétique procédé par fusion. Ces absorptions n'ont pas été observées dans aucun autre échantillon de cette étude.

-Des absorptions à 3025 cm^{-1} , 2990 cm^{-1} , 2628 cm^{-1} , 2464 cm^{-1} et 2415 cm^{-1} ont été observées dans le reste des échantillons de saphirs jaunes à orange synthétiques par fusion. Ces absorptions ont été observées uniquement dans des saphirs jaunes à oranges synthétiques par fusion. Les résultats corroborent les observations de Notari dans le même type de matériau. Cependant, ces absorptions correspondent également à celles observées dans les saphirs jaunes à orange non traités d'Australie et de Thaïlande (Supharart Sangsawong & al, 2016).

-Des absorptions à 3220 cm^{-1} , 3033 cm^{-1} , 2990 cm^{-1} , 2628 cm^{-1} , 2464 cm^{-1} et 2415 cm^{-1} ont été observées dans un saphir jaune à orange synthétique hydrothermal (voir annexe). Ces absorptions pourraient également être rapprochées des absorptions des saphirs jaunes à orange non traités d'Australie et de Thaïlande (Supharart Sangsawong & al, 2016).



Spectre infrarouge de l'échantillon FN-SJ-Rat-1 Saphir jaune naturel non traité.

Spectre infrarouge de l'échantillon #1474 Saphir orange naturel traité par diffusion béryllium.

Spectre infrarouge de l'échantillon #1718 Saphir jaune synthétique par fusion.

Spectre infrarouge de l'échantillon #2504 Saphir orange synthétique par fusion.

Spectre infrarouge de l'échantillon GGTL-1 Saphir jaune naturel non traité.

Spectre infrarouge de l'échantillon #205 Saphir jaune-orangé synthétique par procédé hydrothermal (voir Annexes).

Figure 61: figure représentative de différentes absorptions observées sur les spectres infrarouges d'absorptions des saphirs jaunes à orange étudiés entre 3600 cm^{-1} et 2400 cm^{-1} , résolution 4 cm^{-1} .

Conclusion

Cette étude a permis de montrer que la spectrométrie infrarouge permettait de collecter des informations importantes dans l'identification d'un possible traitement mais également dans l'identification des synthèses (voir Annexes).

En effet, la détection du traitement béryllium en infrarouge fonctionne en partie. Cependant, nous pensons que la non-présence des absorptions à 3065 cm^{-1} et 2490 cm^{-1} ne signifient pas forcément que l'échantillon n'a pas été traité par diffusion béryllium. Surtout si l'échantillon détient des indications de traitement à haute température observables en microscopie. Nous supposons que la présence ou non de ces absorptions pourrait provenir de l'emplacement que le béryllium prend au sein de la structure du corindon. C'est à dire, si le béryllium se positionne dans un site vacant ou en position interstitielle. Une des deux configurations permettrait, hypothétiquement, d'être détecté en spectrométrie infrarouge et l'autre non. Il serait intéressant de réaliser une étude plus poussée sur la détection du traitement par diffusion béryllium grâce à la spectrométrie infrarouge et au LIBS.

Dans le cas des saphirs jaunes à orange ayant le complexe attribué au Mg^{2+} avec la principale absorption à 3161 cm^{-1} et ses satellites, il est bien vérifié que nous sommes en face d'un saphir jaune à orange naturel non traité dans l'état actuel des connaissances scientifiques disponibles.

Pour le cas des saphirs jaunes à orange synthétiques, ils semblent avoir des absorptions assez caractéristiques en infrarouge. Cependant, les échantillons étudiés ont montré des spectres similaires aux saphirs jaunes à oranges non traités provenant d'Australie et de Thaïlande. Il ne faut donc pas se limiter à l'interprétation du spectre infrarouge pour donner un diagnostic mais également compléter avec une observation microscopique et des tests complémentaires.

Une étude plus poussée sur une population d'échantillons plus importante permettrait de clarifier les choses. Il serait en effet intéressant de pouvoir savoir si ces absorptions sont présentes ou pas dans toutes les synthèses du saphir jaune à orange et ainsi établir un ou des critères d'identifications en spectrométrie infrarouge en absorbance.

Cela nous montre très clairement qu'en gemmologie, il ne faut pas se limiter qu'à un seul test, surtout au vu des recouvrements d'informations dans notre étude, notamment des synthèses des saphirs jaunes à orange et des saphirs jaunes à orange naturels d'Australie et de Thaïlande.

Bibliographie consultée

- Abraham J. S. D. (1982) Heat Treating Corundum: The Bangkok Operation, *Gems & Gemology*, summer 1982, vol.18, No.2, pp. 79-82.
- AL-BĪRŪNĪ Abura Muhamed Ibn Ahmed, *Kitab al-jamahir fi ma'rifat al-jawahir (Livre des diverses connaissances des pierres précieuses)*, » 1'000 A.D.
- Association Française de Gemmologie (2013) *Gemmes*, AFG, Paris, France, pp. 206-208, 210, 217.
- Balmer W. A., Krzemnicki M. S., (2015) Be-detection by FTIR on corundum: A preliminary report, 34 th IGC-Vilnius, Lithuania, pp. 69-71.
- Bariand P., Poirot J.-P. (1998) *Larousse des pierres précieuses*, Larousse Bordas, Paris, France, pp. 108-110.
- Duroc Danner J. M. (2011) Untreated yellowish orange sapphire exhibiting its natural colour, *The Journal of Gemmology*, volume 32, No. 5-8, pp. 174-178.
- Emmett J. L., Scarrat K., McClure S.F., Moses T., Douthit T.R., Hughes R., Novak S., Shigley J.E., Wang W., Bordelon O., and Kane R.E. (2003) Beryllium diffusion of ruby and sapphire. *Gems & Gemology*, summer 2003, Vol. 39, No. 2, pp. 84-135.
- Farmer V.C. (1974) the infrared spectra of minerals, Mineralogical society monograph 4, London, 539 p.
- Fritsch E., Massi L., Notari F. L'Origine de la couleur dans les corindons gemmes.
- Fritsch E., Chalain J.-P., Hänni H., Devouard B., Chazot G., Giuliani G., Schwarz D., Rollion-Bard C., Garnier V., Barda S., Ohnenstetter D., Notari F., Maitrallet P. (2003) Le nouveau traitement produisant des couleurs orange à jaune dans les saphirs. *Revue de Gemmologie A.F.G.*, No. 147, pp. 11-23.
- Fukatsu, N., Kurita, N., Oka, Y., & Yamamoto, S. (2003). Incorporation of hydrogen into magnesium-doped α -alumina. *Solid State Ionics*, 162, 147-159.
- Futura-sciences, Béryllium : <http://www.futura-sciences.com/magazines/matiere/infos/dico/d/chimie-beryllium-14500/> consulté le 08/12/2015.
- Gamini E., Zoysa G. (2015) Sapphire deposits of Sri Lanka, 34 th IGC-Vilnius,Lithuania, pp. 56-59.
- Geminterest, les traitements : <http://www.geminterest.com/traitement.php> consulté le 08/12/2015.
- Geminterest, les synthèses : <http://www.geminterest.com/synthese.php> consulté le 08/12/2015.
- Geminterest, inclusions des saphirs jaunes et oranges traités : <http://www.geminterest.com/inclist.php?gem=%25Saphir%20jaune%20trait%E9> ; <http://www.geminterest.com/inclist.php?gem=%25Saphir%20orange%20trait%E9> consulté le 17/03/2016.

- [www.gemmology.ch](http://www.gemmology.ch/traitements-recents-3.html), les traitements : <http://www.gemmology.ch/traitements-recents-3.html> consulté le 01/12/2015.
- [www.gemmology.ch](http://www.gemmology.ch/pierres-synthetiques-1.html), les pierres de synthèses : <http://www.gemmology.ch/pierres-synthetiques-1.html> consulté le 04/12/2015.
- Gem-Passion.com, Are treatments only for natural gems? : <http://www.gem-passion.com/treatedsynthetic-part1> consulté le 30/05/2016.
- GIA website, Jenifer Stone-Sunberg, <http://www.gia.edu/gia-news-research-Sapphire-Series-Next-Generation-Growth-Techniques> consulté le 16/12/2015.
- Gübelin E. (1969) Les pierres précieuses, Editions Silva, Zurich, Suisse, pp. 38-55.
- Gübelin E. & Koivula J.L. (2008) Photoatlas of inclusions in gemstones volume 3, Edition Opinio, Bale, Suisse, pp.53-353.
- Hainschwang T., Notari F., Fritsch E., Massi L. (2006), Natural untreated diamonds showing the A, B and C infrared absorptions ("ABC diamonds"), and the H2 absorption, Diamond and Related Materials, in press.
- Hainschwang T. (2015) Gemstone analysis by spectroscopy. Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry, 3rd Edition
- Hughes R.W. (1997) Ruby & Sapphire. RWH Publishing, Boulder, CO, 495 pages.
- Hughes R.W. (2014) Ruby & sapphire: a collector's guide. Gem and jewelry institute of Thailand, Bangkok, Thailand. pp. 27-35.
- Hughes R.W. (2017) Ruby & sapphire: a gemologist's guide. Gem and jewelry institute of Thailand, Bangkok, Thailand. pp 146;205-208;217;346-348.
- Hughes R.W. (2016) Beryllium diffusion in sapphire-The skin game-Lotus gemology, <http://www.lotusgemology.com/~rubydick/index.php/library/articles/291-the-skin-game-beryllium-diffusion-in-sapphire> consulté le 28/08/2016.
- Jomard Christine (1996) *Le padparadscha- Etude étymologique*, Mémoire de Diplôme d'Université de Gemmologie, Université de Nantes, Nantes, France.
- Kane R. E., Kammerling R. C., Koivula J. I., Shigley J. E., and Fritsch E. (1990) The Identification of Blue Diffusion-Treated Sapphires, Gems & Gemology, Summer 1990, vol. 26, No. 2, pp. 115-133.
- Krzemnicki M. S., Hänni H. A. and Walters R. A. (2004), A New Method for Detecting Be Diffusion-Treated Sapphires: Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Gems & Gemology, Winter 2004, volume 40, No. 4, pp. 314-322.
- Laloux G. (2014) Beryllium in Blue Sapphires, Both Natural and Diffusion-Treated, Gems & Gemology, spring 2014, vol. 50, No. 1, <http://www.gia.edu/gems-gemology/spring-2014-beryllium-in-sapphire> . Consulté le 11/01/2016
- Mc Clure S.F.M., Moses T., Wang W., Hall M., Koivula J.I. (2002) Gems news international special report: a new corundum treatment from Thailand, Gems & Gemology, vol. 38, N°1, pp. 86-90.

- McClure S. F., Kammerling R. C., and Fritsch E. (1993), Update on Diffusion-Treated Corundum: Red and Other Colors, *Gems & Gemology*, Spring 1993, Vol. 29, No. 1, pp. 16-28.
- Mindat.com Corundum, <http://www.mindat.org/min-1136.html> consulté le 31/03/2016.
- Nassau K. (1980) *Gems Made by Man*. Chilton Book Co., Radnor, PA. pp. 27-74, 84-96.
- Nassau K. (1981), Heat treating Ruby and Sapphire: Technical Aspects, *Gems & Gemology*, fall 1981, pp. 121-131.
- Nassau K., Valente G. K. (1987), The Seven Types of Yellow Sapphire and Their Stability to Light, *Gems & Gemology*, Winter 1987, pp. 222-231.
- Notari F. (2013) Cours sur le traitement thermique du corindon, DUG de Nantes.
- Notari F., Fritsch E., Grobon C. (2003) Comment l'observation de la luminescence (fluorescence) peut aider à l'identification des corindons jaunes, rose orangé et orange, traités par diffusion du béryllium. *Revue de Gemmologie A.F.G.*, No. 148, pp. 40-43.
- Notari F. (1996) Le Padparadscha-Etude scientifique (The Padparadscha sapphire). Mémoire de Diplôme d'Université de Gemmologie, Université de Nantes, Nantes, France. 105 pages.
- Notari F. et Grobon C. (2002) Gemmologie du corindon et du spinelle. Corindon et spinelles, *Minéraux et fossiles*, octobre 2002, hors-serie N°15, pp. 48-59.
- Pardieu V. (2004) "Histoires et réalités" autour du traitement dit "au béryllium", <http://www.geminterest.com/download/articles/article.traitementberyllium.pdf> consulté le 10/01/2016.
- Pardieu V., Saeseaw S., Detroyat S., Raynaud V., Sangsawong S., Bhusrisom T., Engniwat S. and Muyal J. (2015) "Low temperature" heat treatment of Mozambique ruby - Results Report, <http://www.gia.edu/gia-news-research-low-temperature-heat-treatment-mozambique-ruby> consulté le 11/01/2016.
- Ren L., (2013) Lab notes : Yellow Synthetic Sapphire Colored by Trapped-Hole Mechanism, *Gems & Gemology*, spring 2013, Vol. 49, No. 1, <http://www.gia.edu/gems-gemology/spring-2013-labnotes-yellow-synthetic-sapphire> consulté le 26/11/2015.
- Rondeau B., Fritsch E. (2010) La morphologie du corindon. *Le règne Minéral*, vol. 93, pp. 24-27.
- Schumann W. (2007) Guide des pierres précieuses, pierres fines et ornementales. Delachaux et Niestlé, Paris, France, pp. 82-89.
- Segura O. (2013) La luminescence orange des corindons. Mémoire de Diplôme d'Université de Gemmologie, Université de Nantes, Nantes, France. 64 pages.

- Shen A., McClure S., Breeding C. M., Scarratt K., Wang W., Smith C., Shigley J. (2007) From the GIA Laboratory : Beryllium in Corundum: The Consequences for Blue Sapphire. GIA Insider, Vol. 9, Issue 2 (January 26, 2007), <http://www.gia.edu/january-2007-insider-beryllium> consulté le 08/01/2016.
- Shen A., McClure S. and Scarratt K. (2009), Beryllium in pink and yellow sapphires, <http://www.gia.edu/ongoing-research/beryllium-in-pink-and-yellow-sapphire> consulté le 10/01/2016.
- Sherrer M. (2016), Les Lamas du Barroux, <http://www.leslamasdubarroux.com> consulté le 11/08/2016.
- Smith C.P. & Van der Bogert C. (2006) Infrared spectra of gem corundum, proceedings of the GIA Gemological research Conference, Gems & Gemology, 42 (3), pp: 92-93.
- Spiesser M., Fritsch E. (1998) Découverte du chrome et du béryllium dans l'émeraude par Nicolas Louis Vauquelin-200 ème anniversaire, L'émeraude, Association Française de Gemmologie, Paris, France, pp. 43-46.
- Supharart Sangsawong, Vincent Pardieu, Victoria Raynaud, and Sasithorn Engniwat (2016) "Punsiri"-type FTIR Spectral Features in Natural Yellow Sapphires, Gems & Gemology, fall 2016, vol;52, No 3, <https://www.gia.edu/gems-gemology/fall-2016-gemnews-punsiri-type-FTIR-spectral-features-natural-yellow-sapphires> CONSULTÉ LE 25/05/2017.
- Themelis T. (2010) The heat treatment of ruby & sapphire, Ted Themelis, Bangkok, Thailand, pp. 146-179.
- Themelis T. (2003) Beryllium-treated rubies & sapphires, Ted Themelis, Bangkok, Thailand, pp. 48.
- Thomas V.G., Mashkovtsev R.I., Smirnov S.Z. et Mlatsev V.S. (1997) Tairus hydrothermal synthetic sapphire doped with nickel and chromium, Gems & Gemology, Vol.33, No. 3, pp. 188-202.
- Webster R. (1994) Gems their sources, descriptions and identification, fifth edition, Butterworth, London, England, 1026 pages.
- Wikipédia, le béryllium : <https://fr.wikipedia.org/wiki/Béryllium> consulté le 08/12/2015.
- Wikipédia, Corindon : <https://fr.wikipedia.org/wiki/Corindon> consulté le 08/12/2015.
- Wikipédia, Corundum : <https://en.wikipedia.org/wiki/Corundum>
- Ziyin S. (2015) Beryllium-diffused and lead glass-filled orange sapphire, Lab note Gems & Gemology, Summer 2015, Vol. 51, No. 2, <http://www.gia.edu/gems-gemology/summer-2015-labnotes-beryllium-diffused-orange-sapphire> consulté le 14/03/2016.

Annexes

Principes de la synthèse par dissolution hydrothermale et étude d'un échantillon

Le premier corindon synthétique hydrothermal fut produit un peu avant les années soixante par Laudise et Ballman (Thomas & al, 1997).

Cette technique reprend *grosso modo* le phénomène qui se produit dans les gîtes hydrothermaux naturels. Lorsque des solutions acides ou basiques sont exposées à de haute pression et température, celles-ci peuvent se comporter comme un solvant d'espèces minérales (Geminterest, 2015).

Un germe de la même nature que le cristal voulant être produit est baigné dans une solution aqueuse renforcée en nutriments essentiels pour la croissance du cristal cible. Le tout est mis dans un creuset en platine ou en or et chauffé dans un autoclave (Figure 62).

Il y a une différence de température d'environ 10 °C entre le bas du creuset et le haut. Grâce au mouvement de convection créée dans le creuset, les éléments les plus lourds sont déplacés vers le haut. Cela provoque ainsi un refroidissement au niveau du centre et du bas du creuset, c'est à dire là où il y a le germe. A mesure que le germe croit, la solution s'appauvrit. Puis une fois que la solution appauvrit arrive en bas, celle-ci va de nouveau s'enrichir au contact des nutriments et remonter par mouvement de convection et ainsi de suite le cycle repart jusqu'à que la quantité de nutriments soit épuisée (Geminterest, 2015).

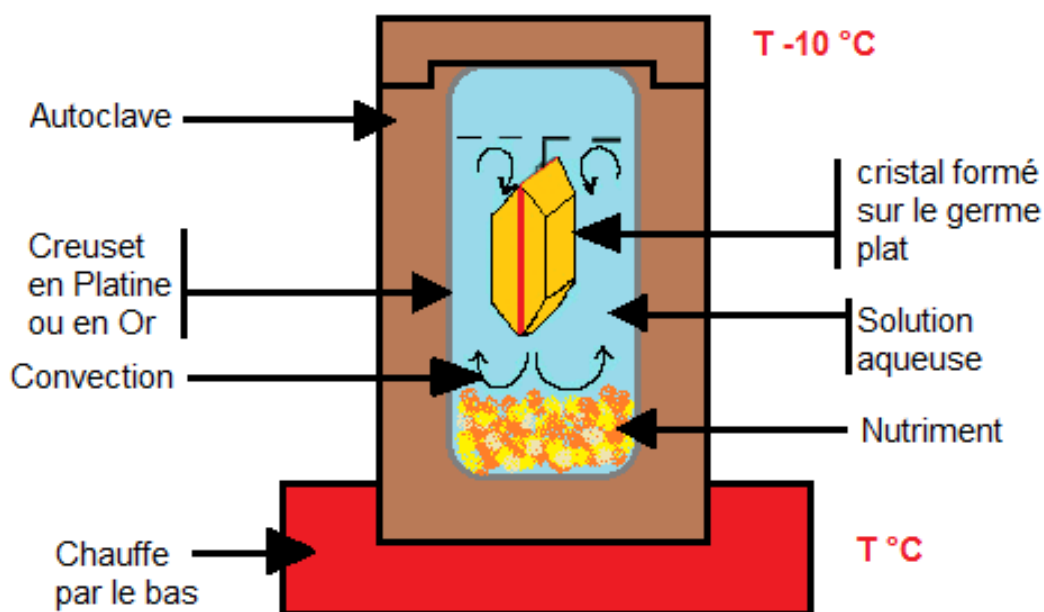



Figure 62 : schéma simplifié du procédé de synthèse par dissolution hydrothermale (Modifié, geminterest.com)

N° Echantillon	Collection	Type de synthèse	Masse (ct)	Taille	Dimensions (mm) ≈LxIxh ou ≈ø/h	Photos
#205	Collection Fritsch Univ. Nantes	Procédé par dissolution hydrothermale	2,763	Brut	≈ 18,17x6,08x1,71	

N° Echantillon	Polariscope	Indice de réfraction	Biréfringence (Δn)	Masse spécifique
#205	Rétablit tous les $\frac{1}{4}$ de tour.	n1: 1.762-1.770 n2: 1.770	0.008	3.93

Le spectre infrarouge en absorbance obtenu pour l'échantillon de synthèse hydrothermal #205 montre des absorptions à 3220 cm^{-1} , 3033 cm^{-1} , 2996 cm^{-1} , 2628 cm^{-1} , 2464 cm^{-1} et 2415 cm^{-1} (Figure 63).

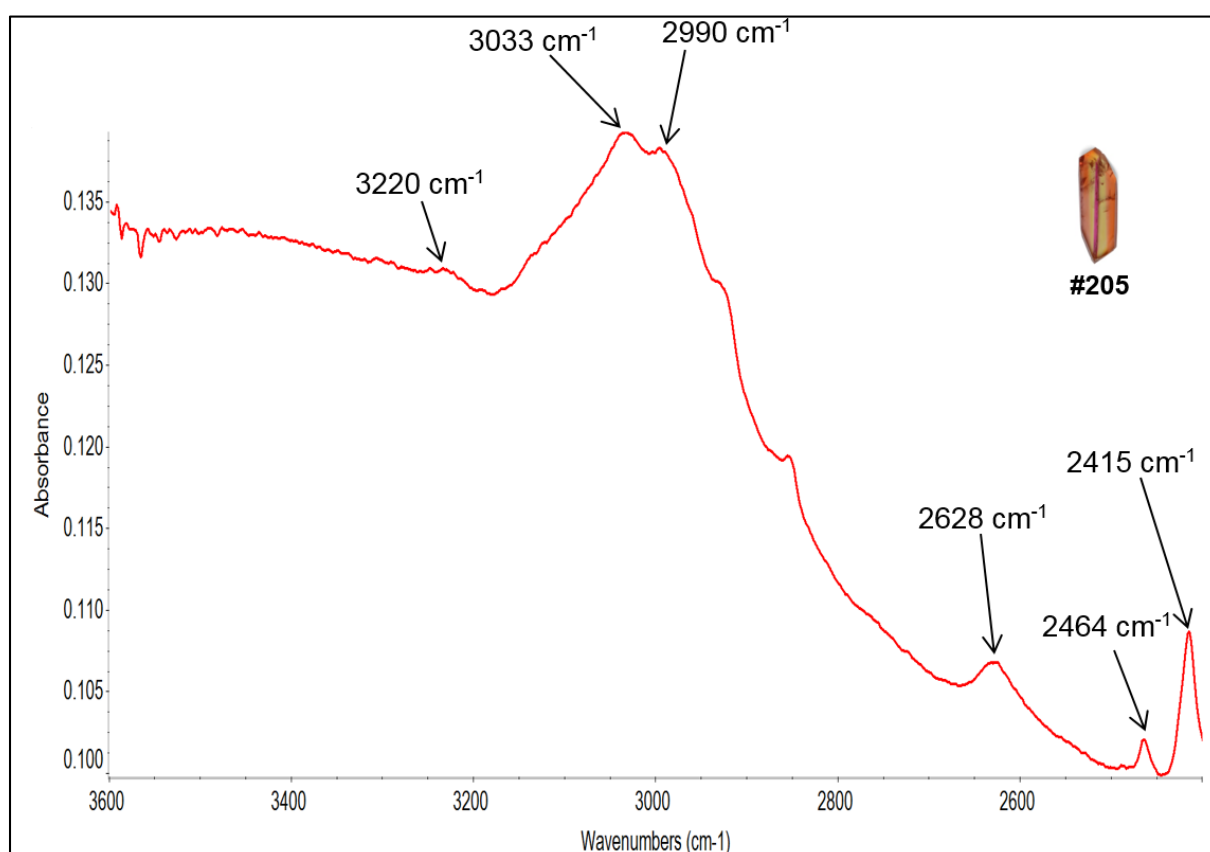


Figure 63: spectre infrarouge obtenu pour l'échantillon de synthèse hydrothermal #205 montrant des absorptions à 3033 cm^{-1} , 2996 cm^{-1} , 2628 cm^{-1} , 2464 cm^{-1} et 2415 cm^{-1} entre 3600 cm^{-1} et 2400 cm^{-1} , résolution 4 cm^{-1} .

Protocole de la préparation des échantillons

Dans un premier temps, il faut mesurer la hauteur de son échantillon. Il faut ensuite trouver des plots de la même hauteur voir idéalement d'un millimètre de plus. Les plots et l'échantillon sont positionnés sur une lamelle de verre sur laquelle on a appliqué de la résine (Figure 64). L'échantillon est positionné la table face à la lamelle de verre et un plot dans chaque angle de la lamelle. Les plots permettent de maîtriser l'appui de façon uniforme lors des opérations de préparation.

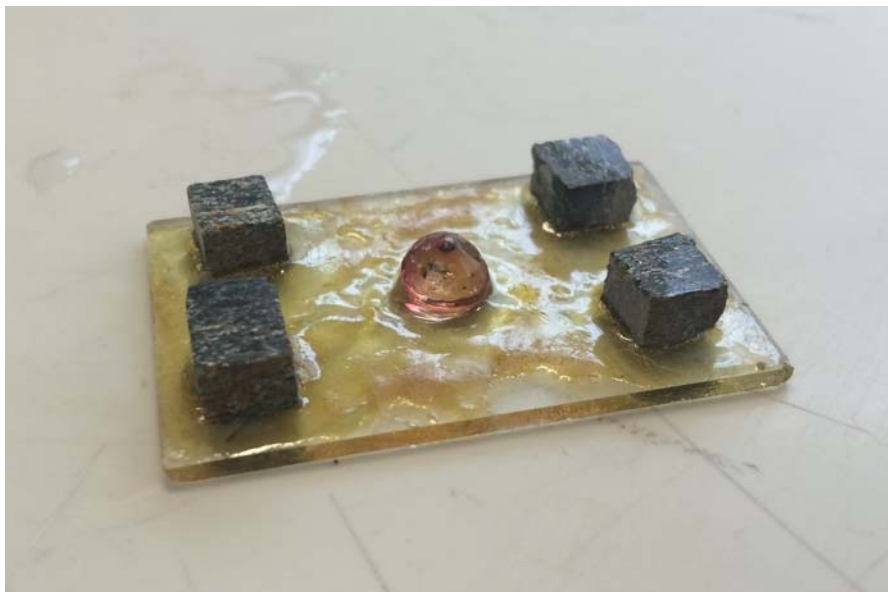


Figure 64: lamelle de verre sur laquelle on applique la résine qui permet de fixer l'échantillon et les plots dans chaque angle.

La résine, lorsqu'elle est chauffée, devient ductile et fait office de colle. Le tout est chauffé à 130 °C environ sur une plaque chauffante (Figure 65).



Figure 65: plaque chauffante permettant de faire fondre la résine qui servira à fixer les plots et l'échantillon sur la lamelle de verre. La température est d'environ 130 °C.

Une fois le montage fait, c'est à dire que l'échantillon et les plots sont correctement fixés et que le tout est refroidi, on peut commencer à ouvrir la colette. Ce travail est réalisé à la main sur des plateaux de verre avec des abrasifs en poudre et de l'eau. Nous avons utilisé trois abrasifs de granulométrie différente (500, 800 et 1200 grains par centimètre carré) dilués avec de l'eau (Figure 66 et Figure 67). Cette étape est appelée le « rodage ».



Figure 66: plateau de verre sur lequel on applique de la poudre abrasive (500, 800 et 1200 grains par centimètre carré). On rajoute de l'eau afin de créer une pate abrasive.

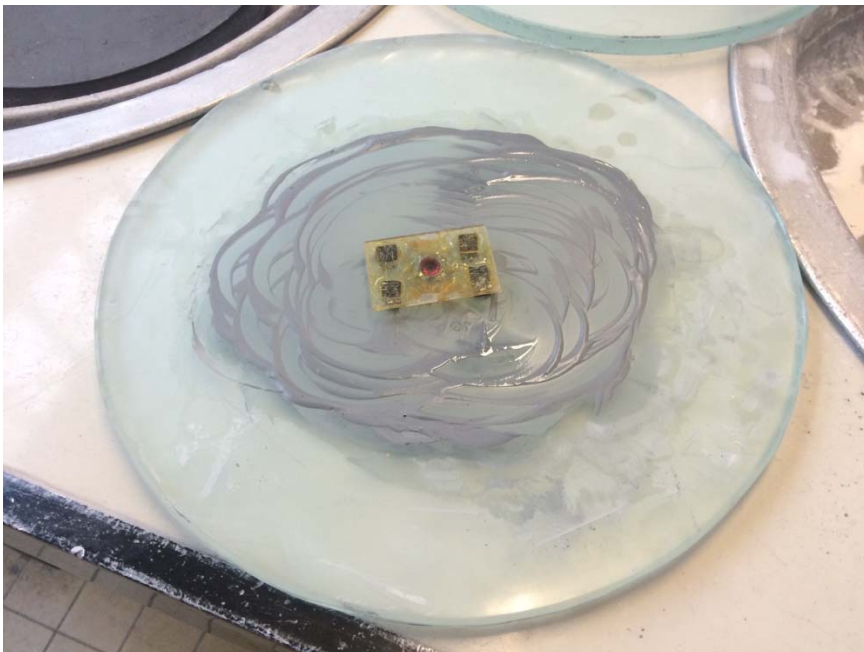


Figure 67: présentation de l'échantillon sur le plateau.

Il faut « frotter » avec des mouvements circulaires le montage réalisé en commençant par 500 puis 800 et pour finir 1200 grains par centimètre carré (*Figure 68 et Figure 69*). Il est préférable de vérifier l'état de l'échantillon régulièrement. Pour cela, il faut laver à grande eau et sécher l'échantillon. Il est nécessaire de le faire également entre chaque changement de granulométrie.



Figure 68: échantillon en cours de travail.



Figure 69: échantillons en cours de travail.

Il faut régulièrement vérifier l'état d'avancement du rodage. Pour cela il faut d'abord rincer à l'eau afin de retirer l'abrasif. Ensuite on sèche le montage à l'aide d'un pistolet à air comprimé (Figure 70) et on regarde au microscope binoculaire l'état de la colette.



Figure 70: pistolet à air comprimé utilisé pour sécher le montage et l'échantillon.

Une fois la colette ouverte, il faut la polir. Cette opération est réalisée sur un tour à polir horizontal. La poudre à polir utilisée dans le cadre de la préparation de nos échantillons est de 6 et 3 micron mètres (Figure 71).



Figure 71: tour pour polir à 3 micron mètres et 6 micron mètres.

Entre chaque étape du polissage il faut passer l'échantillon au bac à ultrasons, le laver à grande eau et le sécher afin d'éviter qu'il reste de la poudre de polissage du diamètre précédent (Figure 72).



Figure 72: Bac à ultrasons en cours de fonctionnement avec un échantillon en nettoyage.

Lorsque le polissage est terminé, on peut « décoller » l'échantillon de la lamelle en réchauffant le montage. Afin de supprimer l'éventuelle résine qui serait restée sur l'échantillon on le laisse tremper dans de l'éthanol pendant quelques heures.

Photos de gemmologie classique

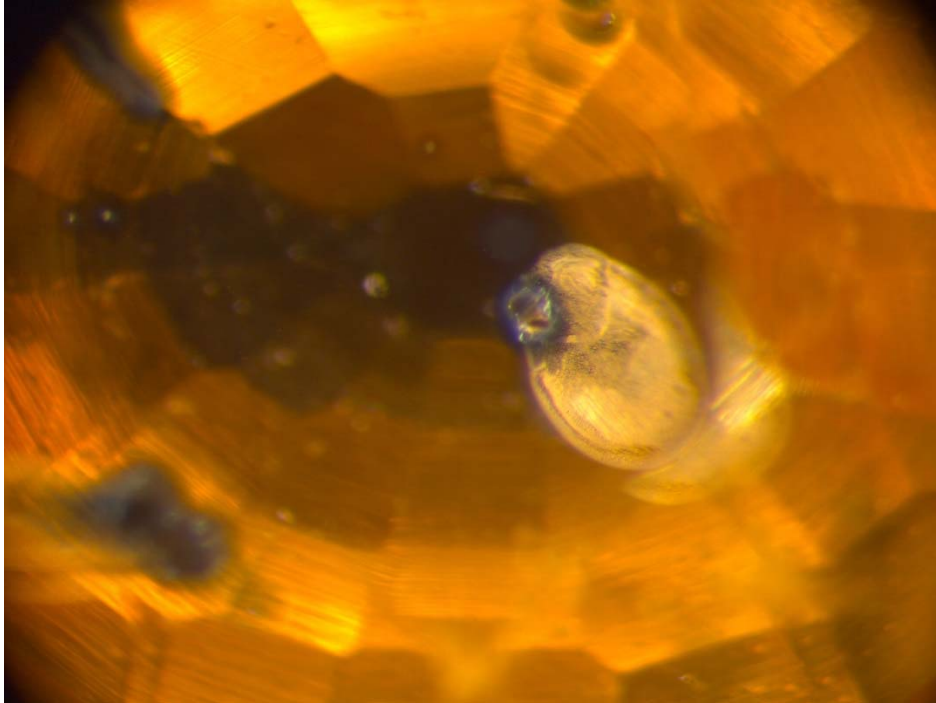


Figure 73: « atoll » et cristal de rutile qui a diffusé à cause de la chauffe à haute température lors du traitement béryllium dans l'échantillon dans GH3.

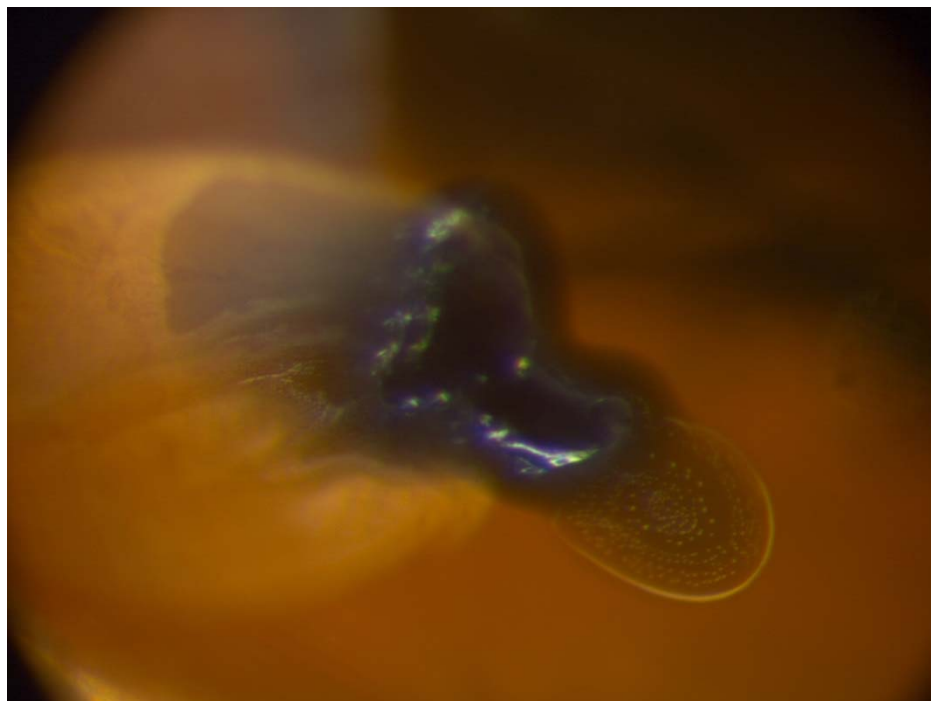


Figure 74: « atoll » et cristaux de rutile qui ont diffusé à cause de la chauffe à haute température lors du traitement béryllium dans GH3.