

Année 2014 - 2015

DIPLOME D'UNIVERSITE DE GEMMOLOGIE

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

par  
M. Philippe LABROT

Caractérisation de saphirs geudas avant  
chauffage



Soutenu publiquement le 8 mars 2019  
au Département des Sciences de la Terre et de l'Univers  
devant la commission d'examen composée de :

M. E. FRITSCH  
M. B. RONDEAU  
M. C. EWELS  
M. S. KARAMELAS  
M. C. LATOUCHE  
M. F. NOTARI  
M. B. LASNIER

Professeur  
Maître de Conférences  
Directeur de recherche  
Directeur de recherche, Danat  
Maître de Conférences  
Directeur, Gemtechlab  
Professeur émérite

Président  
Vice-Président  
Examineur  
Examineur  
Examineur  
Invité

# Table des matières

Remerciements .....	5
Avant-propos .....	6
Introduction .....	7
Les corindons gueuda .....	12
Classification des Geudas .....	13
Généralités .....	13
Les effets .....	14
Effet diesel .....	14
Effet Milky .....	15
Effet Silky .....	16
Couleurs .....	16
Typologie .....	16
Type Diesel .....	16
Type Silky .....	16
Type Milky .....	17
Type Blue dot .....	17
Type Young .....	18
Type Thick .....	18
Type Otou .....	19
Type Dun .....	20
Type Dumdot .....	20
Type Dead .....	20
Type Smoky .....	21
Type Waxy (iti geuda) .....	21
Matériels & Méthodes .....	22
Matériel .....	23
Sélection des lots et échantillons .....	23
Echantillonnage .....	26
Préparation des échantillons .....	27
Méthodes .....	28
Gemmologie classique .....	28
Photographie .....	28
Microscopie optique .....	28
Réfractométrie .....	28
Polariscope .....	29
Densité .....	29
Gemmologie de laboratoire .....	30
Spectrométrie d'absorption UV-Visible-PIR .....	30
Spectrométrie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier ...	30
Spectrométrie de diffusion Raman .....	31
Spectrométrie d'émission .....	31
Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	32
Spectrométrie de fluorescence X .....	32
Spectrométrie de masse couplée à l'ablation laser (LA-ICPMS) .....	33
Microscopie à force atomique .....	34
Résultats .....	35
Polissage .....	36
Gemmologie classique .....	36

Microscopie optique.....	40
PL-01.....	40
PL-02.....	40
PL-03.....	41
PL-04.....	41
PL-05.....	42
PL-06.....	42
PL-07.....	43
PL-08.....	43
PL-09.....	43
PL-10.....	43
PL-11.....	44
PL-12.....	44
Microscopie électronique.....	47
Luminescence.....	50
Spectrométrie d'absorption UV-Visible-PIR.....	52
Spectres non polarisés.....	52
Spectres polarisés.....	56
Spectrométrie FTIR.....	63
Spectrométrie Raman.....	67
Cartographie Raman.....	72
Spectrométrie de fluorescence X (XRF).....	75
Spectrométrie de masse à ablation laser (ICP-MS).....	77
Microscopie à force atomique.....	80
Luminescence.....	82
Discussion, perspectives & conclusion.....	84
Authenticité des pierres.....	85
Minéralogie.....	85
Chauffage.....	85
Origine.....	87
Origine géologique.....	87
Origine géographique.....	88
Potentiel de chauffe.....	89
Origine et évolution de la couleur.....	89
Caractérisation du rutile.....	89
Chauffage.....	91
Etude du processus de chauffe en temps réel.....	101
Annexes.....	104
Annexe I : les corindons.....	105
Minéralogie et cristallographie.....	105
Propriétés physiques, chimiques et optiques.....	105
Origine de la couleur.....	107
Cristallographie.....	108
Géologie.....	109
Annexe II : le Sri Lanka, contexte géologique.....	111
Types de gisement.....	112
Techniques de minage.....	115
Annexe III : Le chauffage.....	117
Bibliographie.....	121

# Remerciements

La réalisation du travail de gemmologie effectué dans le cadre de ce mémoire n'aurait pu avoir lieu sans l'aide de nombreuses personnes disséminées un peu partout sur la planète.

En tout premier lieu, je tiens à remercier Emmanuel Fritsch et Benjamin Rondeau d'avoir bien voulu m'accueillir pour l'année 2014-2015 à Nantes, pour y suivre l'enseignement qu'ils dispensent dans le cadre du diplôme universitaire de gemmologie (DUG).

Sans échantillons rien n'aurait été possible, et je souhaite ensuite remercier Marc Dôle pour son accueil au Sri Lanka. En me permettant de visiter des mines, de m'essayer à la taille des pierres et de parcourir les rues vibrantes d'activité des marchés, il m'a transmis des connaissances impossibles à acquérir sur le papier et dans les livres. C'est à lui également que je dois la fourniture et le tri des saphirs geudas qui sont étudiés ici.

Le destin de tout brut est d'être taillé, même si cette opération s'est ici limitée (heureusement pour moi) à la production de deux faces polies orientées pour chaque échantillon, il aura quand même fallu deux semaines de travail, guidées par Laurent Lenta et Hervé Loyen du laboratoire de litholamellage de Nantes, pour compléter cette étape nécessaire aux analyses. Je tiens ici à les remercier pour leur disponibilité, leur générosité dans la transmission du savoir, ainsi que leur patience.

Si la plupart des analyses ont été réalisées à Nantes, avec l'assistance d'Emmanuel Fritsch et de Benjamin Rondeau, celles-ci n'auraient pu être finalisées sans la présence de différents intervenants. A Nantes j'ai donc le plaisir de remercier ici Jean-Yves Mevellec qui m'a aidé à naviguer dans l'univers de la spectrométrie Raman (IMN) et Nicolas Stephant pour sa patience devant la chambre de métallisation et les microscopes électroniques du centre de micro-caractérisation de l'IMN.

Au centre de biophysique moléculaire d'Orléans, je souhaite adresser mes remerciements à Frances Westall ainsi qu'à Frédéric Foucher pour m'avoir permis de valider l'efficacité de la cartographie Raman, et d'effectuer des tests en microscopie à force atomique. Sur le même campus, je suis également redevable à Patrick Simon du CEMHTI, pour le temps qu'il a consacré à me présenter le dispositif expérimental qui sert là-bas à caractériser via le Raman des matériaux portés à très haute température. Enfin, à Paris, je tiens à remercier Alexandre Droux et Olivier Segura pour les analyses en fluorescence X. Les données reçues ayant soulevé plusieurs questions, j'ai aussi eu la chance de pouvoir bénéficier de l'aide précieuse d'Emilie Disner du GemTechLab à Genève.

Enfin, ces remerciements ne seraient pas complets sans mentionner Vincent Pardieu, qui m'a permis de découvrir la réalité des mines en Thaïlande, au Cambodge et surtout au Vietnam, lors d'une expédition de terrain mémorable en 2015. C'est également grâce à lui que le 22 avril 2016 en fin d'après-midi, les échantillons de geudas dont il est question ici ont été placés dans un creuset puis dans un four à Chanthaburi. Sans lui, je n'aurais pu découvrir le lendemain l'éclat bleu incomparable des saphirs.

## Avant-propos

**E**n gemmologie, les minéraux étudiés se caractérisent par trois critères, qui, mis ensemble, définissent la qualité dite « gemme » : la beauté, la rareté, et la résistance.

Même si l'on ne peut rester insensible au pouvoir d'attraction qui émane de pierres fines, que ce soit un rubis sang de pigeon, une émeraude colombienne, une tanzanite extraite des flancs du Kilimandjaro, un grenat démantôïde russe ou un péridot d'exception, j'avoue avoir été toujours plus attiré par des matériaux qui, au premier regard, apparaissent ternes, banals, sans valeur, mais qui renferment, caché quelque part dans l'ombre, un potentiel invisible, une richesse insoupçonné.

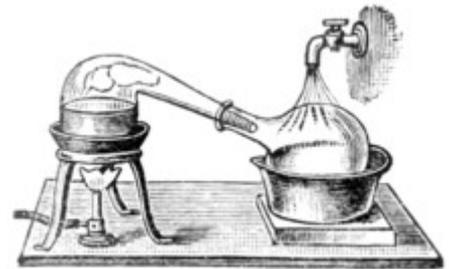
Les premiers qui me viennent toujours en tête, quand mon esprit dérive vers ce genre de matériel, ce sont les météorites. Si l'on met de côté les rares spécimens possédant une beauté intrinsèque comme les pallasites, la plupart de ces roches cosmiques qui nous viennent des profondeurs de l'espace n'exercent pas de prime abord un fort attrait. Pourtant, quand on parvient à comprendre ce que l'on tient dans la main, leur importance, leur caractère exceptionnel jaillit soudain.

C'est sans doute pourquoi j'éprouve une fascination significative avec un matériel qui, contrairement aux météorites, est couramment utilisé en gemmologie. Des cristaux d'oxyde d'aluminium imparfaits, hétérogènes, complexes, qui sont extraits du sous-sol sri-lankais depuis des dizaines d'années, et pour lesquels aucun usage n'avait d'abord été trouvé, si ce n'est de les utiliser comme matériel de remblais lors de la construction de routes, de chemins de fer.

Jusqu'au jour où, sans doute par hasard, par accident, mais peut-être aussi par un effet de curiosité mêlée d'intuition, nous ne le saurons jamais, quelqu'un a observé sur eux les effets de la flamme. Sous l'action de la chaleur, certains de ces corindons geudas abandonnent leur aspect laiteux, un peu sale, pour s'éclaircir, tout en se parant du bleu inimitable des plus beaux saphirs.

Au fil des décennies, les burners thaïlandais et sri-lankais ont développé une expertise empirique, et ont appris à détecter ce potentiel caché, enfoui dans la pierre. Pour moi, ils sont un peu comme ces alchimistes du Moyen Age, qui, dans le secret de leur laboratoire installé dans une cave, un sous-sol, une arrière-cour, tentaient de transformer le plomb en or, la substance vile en métal précieux.

L'étude qui est entreprise ici est une très modeste tentative de lever une part du mystère qui entoure encore aujourd'hui, et de façon paradoxale si l'on considère les avancées de la science, les saphirs geudas.





---

## Introduction

---

Les geudas sont des corindons de faible qualité qui proviennent principalement du Sri Lanka, et qui ont été pendant longtemps jugés indésirables ou sans valeur. Avant les années 1970, ils étaient effectivement utilisés comme matériel de remblayage, par exemple pour le revêtement des routes. Ils n'étaient pas assez attirant pour avoir le privilège d'être taillés, polis et montés sur des bijoux. Lorsqu'ils séparaient les gemmes en tamisant le matériel boueux qu'ils appellent *illam*, les mineurs sri-lankais rejetaient régulièrement des graviers clairs, semi-transparents, appelés *Nambuwa*. Au milieu des autres gemmes, ceux-ci apparaissaient comme des déchets, et la seule destinée un peu honorable qu'ils pouvaient connaître étaient de finir comme jouets entre des mains d'enfants. Ils sont désormais connus sous le nom de geudas.

La prise de conscience du potentiel des geudas se confond avec celle du traitement thermique moderne des gemmes, et d'une certaine manière, les geudas n'existent qu'au travers de ce que la chaleur parvient à libérer en eux.

L'origine de la découverte du changement de couleur des geudas suite à un chauffage n'est pas connue avec précision, et si la littérature sur le sujet regorge d'anecdotes plus ou moins folkloriques ou romantiques, aucun témoignage authentique ne semble avoir subsisté. La richesse cachée des geudas aurait ainsi été découverte par accident lors de la fabrication d'un bijou, la chaleur de la torche ayant provoqué un changement accidentel de couleur au niveau d'une pierre (une hypothèse peu probable au vu de la température de flamme). Pour d'autres, c'est dans les ruines d'une maison incendiée que des saphirs de basses qualités auraient été retrouvés, ces derniers ayant mystérieusement acquis une superbe coloration bleue. Cette hypothèse est cependant également suspecte, les températures atteintes dans le cas d'un incendie classique n'étant pas suffisantes pour déclencher des réactions (Patrick Simon, communication personnelle). D'autres légendes courent sur un couple suisse qui aurait chauffé des corindons dans le plus grand secret à Bangkok, ou encore sur les expériences clandestines effectuées en Allemagne par un vendeur de pierre qui avait l'habitude de voyager régulièrement au Sri Lanka et en Thaïlande. Cet homme était marié à une femme thaïe, et lui aurait fait de bien étranges confidences.

Toujours est-il qu'à un certain moment (vers la fin des années 1960), des marchands thaïlandais sont au courant des potentialités de la chauffe pour le traitement des corindons laiteux (Themelis, 2010). Sous l'effet d'une chaleur importante (entre 1600°C et 1900°C) appliquées pendant quelques heures, les innombrables particules microscopiques disséminées dans la masse de la pierre et qui confèrent aux geudas leur aspect translucide à opaque se dissolvent, avec des conséquences doubles : les pierres se clarifient, et la couleur bleue fait son apparition (voir l'annexe III pour plus de détails).

De nombreuses personnes, impliquées dans le traitement thermique, aiment à dire qu'ils se contentent juste de finir en quelques jours un

processus métamorphique que la Nature avait commencée il y a bien longtemps, et qui aurait dû encore s'étendre sur des millions d'années si les choses s'étaient déroulées de façon idéale. Les geudas sont alors vus comme des saphirs avortés, qu'une opération de chauffe tout à fait légitime ramène à la vie.

Dans les années 1970, des négociants thaïlandais munis de visas touristiques se rendent au Sri Lanka, en particulier dans le secteur de Ratnapura, pour acheter des geudas. Le bouche à oreille entre les mineurs sri-lankais commence à fonctionner, et ces derniers se mirent à garder pour eux les geudas et à apporter des lots de plus en plus importants à la petite ville de Batugedara, située à proximité de Ratnapura.

Les visites des négociants thaïlandais se firent de plus en plus fréquentes, et tandis que l'extraction des geudas s'intensifia, le prix du matériau demandé, qui ne valait jusqu'à présent alors rien ou pas grand-chose, se mit logiquement à monter. Durant cette période, d'énormes quantités de geudas furent acheminées du Sri Lanka vers Bangkok. Sur deux décennies, les thaïs auraient ainsi acheté environ 20 tonnes de geudas (soit une tonne par année). Une fois chauffés, les pierres furent facettées (souvent mises au calibre), puis vendues comme saphirs.

Le 1<sup>er</sup> août 1987, le gouvernement du Sri Lanka signa un accord avec les négociants thaïs pour légaliser le marché des geudas. Pour le Sri Lanka, il s'agissait de récupérer une partie de la valeur ajoutée perdue dans la vente de ce brut bien particulier. Effectivement, en temps normal, le Sri Lanka n'exporte que des pierres taillées et polies, de façon à favoriser l'économie locale et à augmenter la valeur ajoutée. Le transfert d'une grande quantité de corindons bruts en Thaïlande représentait donc une perte non négligeable pour le pays. Le Sri Lanka décide alors de prélever une commission de 5%, versée à la National Gem and Jewellery Authority. En comparaison, pour les pierres taillées et polies, cette commission n'est que de 0,5 % (Dharmaratne, 2003). En échange des avantages économiques accordés au Sri Lanka, les thaïlandais reçoivent des droits d'achats exclusif pour les geudas. Des règles précises de vente sont instaurées, et les acheteurs doivent être munis de visa business. L'accord finira par être annulé en 1990, les deux parties n'ayant pas pu s'entendre sur le renouvellement des conditions de coopération. Depuis cette date, n'importe quel pays peut acheter des geudas au Sri Lanka, en respectant les termes définis par le gouvernement sri-lankais.

Bien entendu, si l'intérêt soudain des thaïlandais pour un matériel apparemment sans valeur représente d'abord une manne inespérée pour les mineurs sri-lankais, plusieurs d'entre eux finissent par être plus qu'intrigués par le comportement de ces derniers. D'autant que malgré les mesures prises, il devint évident que le Sri Lanka continuait à perdre de l'argent. Au cours de la seule année 1988, la perte financière consécutive à l'export des geudas a été estimée à six millions de dollars (Rupasinghe, 1993).

Des sri-lankais partent alors en Thaïlande pour voir ce qui s'y passe, puis acquérir des compétences dans le processus de chauffe, qui entre temps ne cesse de s'améliorer. Bientôt, les premiers traitements sont effectués sur l'île de Ceylan. Un four spécial (Lakmini), toujours utilisé aujourd'hui, sera même développé par un consortium spécialement mis en place. Il faudra cependant attendre le début des années 2000 avant que les "burners" sri-lankais ne parviennent au même stade de maîtrise que leurs aînés thaïlandais. La compétition entre les acheteurs locaux et les thaïlandais a pour effet de faire s'envoler le prix des geudas. Aujourd'hui, ceux-ci sont vendus plus de la moitié du prix d'un bon saphir bleu de poids équivalent (Dharmaratne, 2003).

La première chose qui frappe lorsque l'on aborde le domaine des geudas, c'est le nombre de variétés disponibles, ainsi que la difficulté, pour une personne qui débiterait, de faire la distinction entre les différents spécimens. Pour l'œil non averti du néophyte, un geuda ne ressemble jamais autant qu'à un autre geuda. Pourtant, du point de vue du potentiel de chauffe, les deux pierres pourront donner des résultats totalement différents.

La terminologie des geudas est confuse, peu documentée (il n'existe à l'heure actuelle que très peu de publications sur le sujet) et les termes utilisés actuellement sur le marché ont été créés plus par nécessité, parce qu'il fallait bien décrire les différentes variétés, que pour mettre en place une véritable classification, basée sur une description précise de différentes propriétés reconnaissables et mesurables.

Parmi les principales variétés de geudas, on trouve les geudas silky, milky, silky-milky, blue dot, diesel, thick, young, dun, otou, etc., sans compter les variétés naturellement colorées. Chacune de ces variétés possède un potentiel plus ou moins important pour la chauffe.

Certaines caractéristiques sont particulièrement importantes pour le traitement thermique, et ces dernières sont donc activement recherchées par les acheteurs. Ainsi, sur les marchés, il est connu que l'intensité de l'effet diesel, ou le niveau d'opacité de la pierre sont proportionnels à la couleur obtenue après traitement thermique.

Si, au cours du temps, certains "burners" ont développé une très forte expertise empirique, et peuvent déterminer, en mêlant une intuition profonde avec une observation très fine des pierres, les conditions de chauffe pour arriver à un résultat optimal, et donc prévoir le rendement après traitement, la plupart du temps, les résultats sont incertains.

Le chauffage de lots renfermant plusieurs centaines ou milliers de pierres montre clairement l'immense hétérogénéité, en termes de minéralogie, du matériel, et la nature imprédictible du traitement thermique. Ainsi, après traitement de ces lots, un pourcentage non négligeable de spécimens n'ont pas changé de couleur, et sont restés blancs, laiteux, tandis que d'autres ont vu leur potentiel détruit. Souvent, seul un petit nombre sont

devenus bleus, plus rare encore étant ceux capables de rivaliser vraiment avec la couleur des plus beaux saphirs naturels.

Il n'est pas rare que des geudas aient été chauffés de nombreuses fois, les burners essayant différentes combinaisons avant de jeter l'éponge et d'abandonner définitivement le traitement sur les pierres les plus récalcitrantes. De façon à optimiser le rendement, le chauffage de grands lots de geudas est souvent effectué par étape. Les pierres sont mises à chauffer dans certaines conditions, sorties du four et triées, puis remise à la chauffe à une température supérieure. Le cycle recommence jusqu'à épuisement des possibilités. On voit donc que le traitement thermique peut s'étendre sur des semaines, si le burner travaille avec méticulosité.

L'objectif de ce mémoire est d'étudier une petite sélection d'échantillons de geudas provenant du Sri Lanka, représentatifs des variétés les plus communes et utilisées sur le marché, avec la plus grande gamme d'instruments analytiques possibles, et ce avant chauffage.

Peu d'études scientifiques ont été conduites sur les geudas, ce qui est étonnant, étant donné l'importance de ces corindons sur le marché des saphirs en termes de volume. L'une des explications est probablement liée à la complexité du matériel lui-même. Les cristaux sont imparfaits, les conditions géologiques dans lesquels ils se sont formés sont diverses et peu documentées, et si, d'un point de vue minéralogique, les geudas sont tous des oxydes d'aluminium ( $Al_2O_3$ ) renfermant de petites quantités d'oxyde de titane et d'oxyde de fer, en plus d'autres éléments présents à l'état de traces (voir l'état des lieux en annexe II), l'étendue des combinaisons possibles n'en demeure pas moins intimidante.

Une autre explication au manque apparent d'intérêt porté aux geudas serait lié au fait que ce matériel est inextricablement associé au traitement thermique, et qu'en gemmologie, une volonté de discrétion entoure ce type de procédé. Les burners protègent farouchement les petits et grands secrets de fabrication qui leur permettent d'arriver à des résultats significatifs d'un point de vue économique, et les vendeurs ne souhaitent sans doute pas non plus que le grand public s'enquière trop de l'envers du décor.

Cette étude aura principalement pour but de déterminer les techniques analytiques les plus utiles pour étudier la nature complexe des cristaux de geudas, et comprendre ainsi les déterminants minéralogiques des différentes catégories du marché. Un travail de défrichage très important, qu'il est indispensable de réaliser pour pouvoir caractériser ensuite avec plus de précision le potentiel de chaque pierre par rapport au traitement thermique (Ediriwera & Perera, 1989; Perera & Gunasekera, 1993).

D'autres thématiques annexes seront également abordées, comme la vérification de l'origine des pierres analysées (vendues comme venant du Sri Lanka), ou la recherche d'un traitement thermique sur des pierres certifiées non chauffées.

## Les corindons gueuda

Le gueuda est une variété laiteuse de corindon (voir annexe I) initialement considérée comme sans valeur. Il s'agit d'un corindon semi-transparent ou semi-translucide, qui, en lumière réfléchi, apparaît soyeux ou laiteux. En lumière transmise, certains spécimens dévoilent une teinte légèrement brun orangé, qui rappelle la couleur du thé, et qui est connue sur le marché sous le nom informel de « diesel ».

L'origine du nom gueuda est inconnue, et ce malgré le fait que ce terme soit utilisé depuis très longtemps (Joonoos, 2012). Initialement, le terme gueuda était utilisé pour décrire une gemme, quel que soit l'espèce, affectée par une opacité laiteuse, à la fois interne et/ou externe (Gunaratne, 1981).

Au Sri Lanka, une pierre caractérisée par la présence de bandes, de nuages ou de zones opaques blanchâtres est appelée Kowanguwa. En l'absence d'astérisme, la pierre est désignée sous le nom de Gueda Kowanguwa, ou plus simplement gueuda. Une pierre présentant des revêtements sombres sous forme de taches (souvent des oxydes de fer) est qualifiée de Kahata.

D'autres pays de la planète produisent également des gueudas (par exemple Madagascar), mais ceux-ci ne donneraient pas d'aussi bons résultats après la chauffe que les gueudas Sri Lankais (Joonoos, 2012). Il est cependant tout à fait possible que des gueudas en provenance de Madagascar soient vendus au Sri Lanka avec une fausse provenance.

Les corindons gueudas (hors Otou) représenteraient entre 30 et 40 % de la totalité des corindons trouvés au Sri Lanka, tandis que le type Otou compterait quant à lui pour 5 à 10 % (Dharmaratne, 2003). L'abondance des gueudas en tant que forme de corindon est donc significative.

En ce qui concerne l'habitus, au Sri Lanka, les gueudas peuvent être trouvés sous la forme de pyramides ou bipyramides typiques des saphirs, mais la plupart d'entre eux sont généralement ramassés sous la forme de galets polis.

L'aspect caractéristique des gueudas est dû à la présence d'impuretés au sein du cristal, principalement des aiguilles aciculaires, très fines, microscopiques ou sub-microscopiques de rutile ( $\text{TiO}_2$ ) et des particules d'oxydes de fer ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Le rutile est vraisemblablement d'origine syngénétique.

Les spécialistes estiment que le Sri Lanka possède la plus grande réserve de corindons gueudas de la planète. Une très large fraction des saphirs vendus sur le marché proviendrait du traitement thermique de ce type de brut.

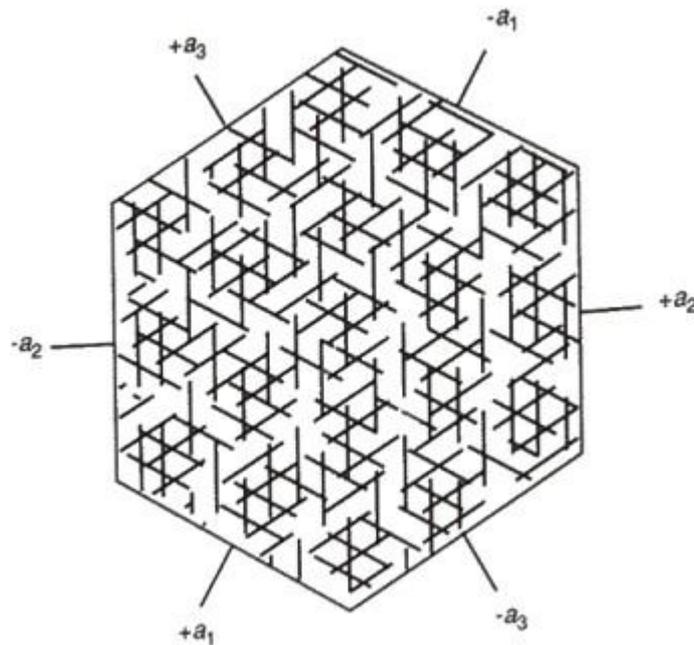


Figure n°1 : disposition des aiguilles de rutile dans le plan basal du corindon (© Hughes, 1992).

## ***Classification des Geudas***

### **Généralités**

Au cours des années, un grand nombre de termes sont apparus ou ont été inventés pour rendre compte de l'aspect très divers des bruts de geudas. La terminologie est quelque peu confuse (Soysa & Fernando, 1992), et il est presque certain qu'une pierre, appelée d'une certaine manière à un endroit, sera nommée autrement ailleurs. Ainsi, au Sri Lanka, les termes locaux benz katta, quality gal, rathuluna gal, kahata gal, ne serait pas commun à toute l'île (Rupasinghe, 1993).

Malgré plusieurs efforts (comme le symposium sur le traitement thermique des geudas qui s'est tenu à l'Institute of Fundamental Studies à Kandy du 10 au 11 juin 1993), aucune classification officielle et reconnue internationalement des geudas n'a encore vu le jour.



Figure n°2 : un cristal de saphir geuda bipyramidal provenant du Sri Lanka (© droits réservés).

D'une manière générale, les geudas sont classés selon l'intensité de l'aspect laiteux en lumière réfléchi, et l'intensité de l'effet diesel en lumière transmise. Les différentes couleurs possibles (jaune, orange, pourpre, rose, verdâtre, bleuâtre) compliquent encore la classification.

## **Les effets**

### **Effet diesel**

Il s'agit de l'effet le plus recherché dans les bruts de corindons geudas. Une bonne partie du succès du traitement thermique est lié à cette coloration brun orangé, généralement distribuée de manière aléatoire dans le cristal. Un manque de diesel donne naissance, après traitement thermique, à des pierres trop pâles, tandis qu'un effet diesel de forte intensité permettra d'obtenir un bleu très profond.

Contrairement à l'effet Silky ou Milky qui se mesure en lumière réfléchi, la pierre étant tenue dans la paume de la main et éclairée par le dessus, l'effet diesel est évalué en transmission, la pierre étant alors éclairée par en dessous.

Il est à noter que certains auteurs parlent du diesel comme étant un type de geuda, alors que d'autres le mentionnent comme étant seulement une caractéristique, un effet qui s'applique et complète un type donné.

L'effet diesel est à rapprocher de l'effet Tyndall (qui peut mathématiquement s'analyser dans le cadre de la dispersion de Mie si les particules sont sphériques), phénomène physique de dispersion de la lumière sur des particules de dimensions comparables aux longueurs d'onde utilisées. L'éclairage par derrière d'un verre de lait (milieu qui est à la fois une solution mais aussi une suspension et une émulsion) est une bonne imitation de l'effet diesel. Vu sur le côté, le verre apparaît bleuâtre car les longueurs d'onde bleues sont plus diffusées que les longueurs d'onde rouge. Par contre, vu sur le devant, dans l'axe de l'éclairage, le lait apparaît orange. Le même effet peut être facilement observé avec des verres opalescents.



Figure n°3 : Effet Tyndall dans un verre opalescent : le verre apparaît bleu sur les côtés, mais une lumière orange passe à travers (© Wikipédia).

Il est à noter que dans la littérature, l'effet diesel est parfois incorrectement expliqué par la présence d'oxydes de fer (Peiris, 1988, 1989).



Figure n°4 : l'effet diesel dans un cristal de geuda (© AIGS, Bangkok).

### **Effet Milky**

En lumière réfléchi, lorsqu'ils sont tenus dans la paume de la main et éclairés par le dessus, de nombreux cristaux de geudas apparaissent laiteux, et sont alors appelés milky. Cet effet est dû à la présence d'inclusions de rutile ( $\text{TiO}_2$ ). Pour les spécimens milky, les aiguilles de rutiles seraient apparemment courtes, trapues, et formeraient des nuages. Lors du traitement thermique, les aiguilles de rutile disparaissent en libérant du titane. Si elles sont trop nombreuses, elles ne se

dissoudront pas toutes dans le réseau cristallin du corindon, et la pierre pâтира alors d'un manque de transparence.

### **Effet Silky**

Comme l'effet milky, l'effet silky est provoqué par la présence de nombreuses aiguilles de rutile, qui seraient cette fois ci plus longues et plus dispersées dans le matériel. En lumière réfléchie, lorsqu'elle est tenue dans la paume de la main et éclairée par le dessus, la pierre prend alors un aspect soyeux, doux, caractéristique. Pour Rupasinghe, l'apparence silky est due à la présence d'impuretés blanches orientées dans une ou plusieurs directions en relation avec la morphologie du cristal hôte (Rupasinghe, 1993).

Certains geudas sont à cheval entre le type milky et le type silky, et sont donc appelés milky-silky. Sans expérience, il peut être particulièrement ardu de faire la distinction entre un silky, un milky, et un silky-milky.

Certains geudas sont turbides en lumière transmise (silky, milky) alors que d'autres sont clairs (dun, otou). Selon l'intensité de l'opacité, les négociants classent les geudas en young, normal, thick et very thick (Rupasinghe, 1993). D'autres auteurs estiment que les termes young et thick sont attachés à l'intensité de l'effet diesel (Peiris, 1988, 1989). Dans l'échantillonnage reçu du Sri Lanka, seuls les stades young et thick étaient représentés.

### **Couleurs**

Les corindons geudas peuvent être de couleurs variées : blanc, bleu pâle, bleu clair, bleu « fancy » (fancy blue), rose, pourpre, rouge (rubis), brun, jaune, etc. Dans ce cas, leur type est précédé de leur couleur.

## **Typologie**

### **Type Diesel**

Désigne un cristal de geuda possédant une intense coloration brun orangé (diesel), habituellement concentrée sur une partie restreinte de la pierre.

### **Type Silky**

Désigne un cristal renfermant une très grande quantité d'inclusions sous la forme de soies, produisant un aspect soyeux. L'effet diesel est souvent aussi présent. Une classification plus élaborée tient compte de la couleur principale du cristal (par exemple : geuda jaune silky). Le type silky peut-être subdivisé en young et thick, selon le niveau de l'opacité.

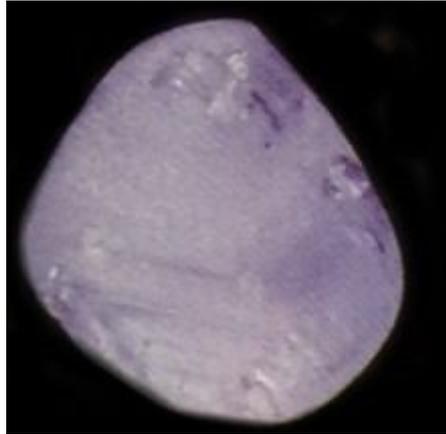


Figure n° 5: Geuda silky (© Themelis, 1992).

### **Type Milky**

Désigne un cristal renfermant de fortes concentrations de rutile, et possédant un aspect laiteux, sans éclat. L'effet diesel peut être présent. Un geuda bleu fait souvent référence à un cristal bleu laiteux (milky) avec effet diesel, peut-être en relation avec le potentiel de chauffe. Le type milky peut là encore être subdivisé en young et thick.



Figure n° 6: Geuda milky (© Themelis, 1992).

### **Type Blue dot**

Ce type de geudas se caractérise par la présence de minuscules points colorés répartis à l'intérieur de la pierre. Il est à noter que les taches bleues naturelles des geudas de type blue dot s'apparentent aux taches bleues (également appelées blue dot) qui apparaissent autour de cristaux prismatiques de rutile dans des saphirs chauffés (Emmett & Douthit, 1993). Les vendeurs considèrent que la présence de points bleus est de bonne augure pour le traitement thermique.

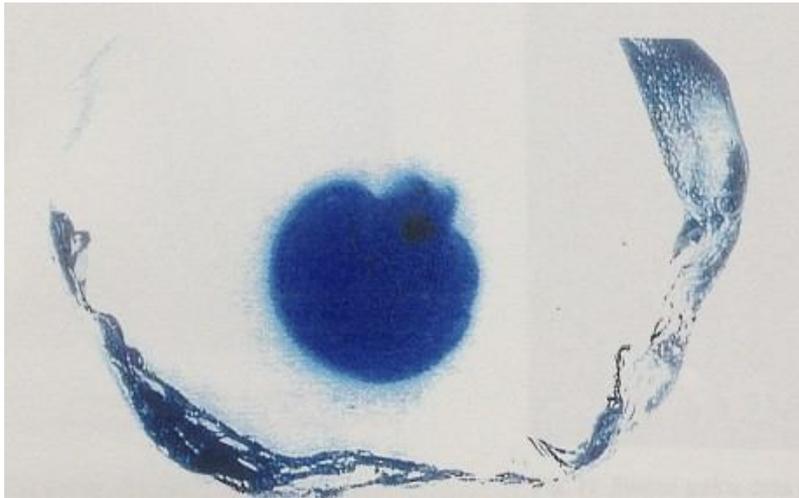


Figure n° 7: Photographie d'un « blue dot » artificiel : l'auréole bleue entoure un cristal prismatique de rutile qui s'est dissout suite à un chauffage à haute température (@ crédit photo : droits réservés)

### **Type Young**

Désigne des cristaux de n'importe quelle couleur, avec une faible quantité d'effet silky/milky et/ou diesel. Le type young s'oppose au type thick. Une pierre young ne contient que peu d'inclusions, et elle possède une clarté certaine.

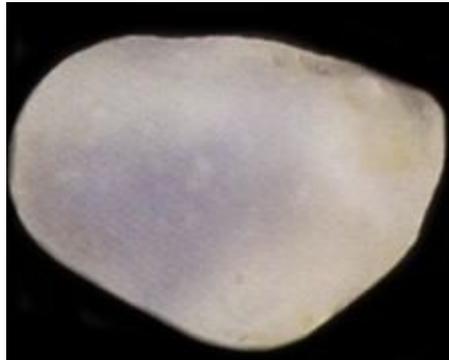


Figure n° 8: Geuda de type young (© Themelis, 1992).

### **Type Thick**

Par opposition au type young, désigne dans une pierre des cristaux opaques où la concentration très importante d'inclusions diminue de façon considérable la transparence.

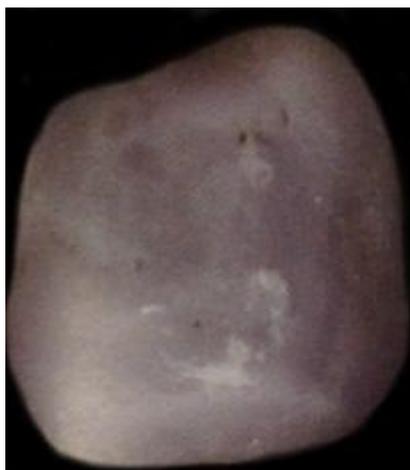


Figure n° 9: Geuda de type thick (© Themelis, 1992).

### **Type Otou**

Les geudas Otou sont des pierres assez claires en lumière transmise, présentant une coloration hétérogène qui se présente souvent sous la forme de secteurs (une bande, une tache, un point) généralement bleus foncés (couleur d'encre) occupant une partie du cristal de corindon (Rupasinghe, 1993). Ce type est aussi désigné par le terme Ottu ou Ural. Les Otou sont généralement facilement reconnaissables.

On distingue deux grands sous-types de geudas Otou : les internes, où la couleur est concentrée à l'intérieur de la pierre, et les externes, où la couche colorée est superficielle (une partie de la surface de la pierre peut alors donner l'impression d'avoir été peinte).

D'autres distinguent jusqu'à 6 types de geudas Otou (Rupasinghe, 1993) :

- ätul/äthul Ottu : les zones bleues se situent à l'intérieur de la pierre.
- Pita Ottu : les zones bleues se situent à l'extérieur de la pierre, comme si cette dernière avait été peinte ou vernie.
- Dot Ottu : la pierre présente des petits points bleus à l'intérieur. Ces derniers ne sont pas forcément ronds, mais présentent souvent une forme géométrique.
- Iri Ottu : L'intérieur du cristal montre des bandes ou des lignes bleues.
- Kalu Ottu : La pierre, sans couleur ou bleuâtre, possède des zones opaques.
- Ural Ottu : La pierre est sans couleur ou bleu pâle. Des ensembles de zones bleues avec des marges bien définies apparaissent sous grossissement, mais sont invisibles à l'œil nu.

Selon la littérature, les corindons Otou sont inclus dans les geudas, ou au contraire sont considérés comme une variété séparée et bien individualisée.

Après traitement thermique, les Otou produiraient toujours des saphirs bleu transparents, alors que les geudas proprement dits peuvent donner naissance à des pierres transparentes bleu, rouge, jaune ou orange (Dharmaratne, 2003).

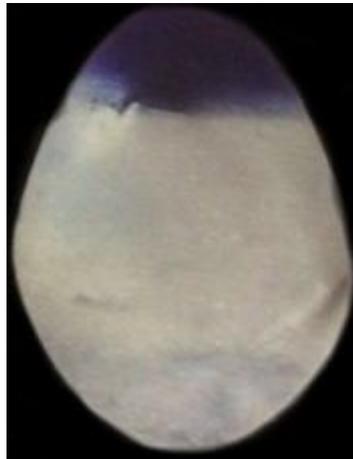


Figure n° 10: Geuda de type Otou (© Themelis, 1992).

### **Type Dun**

Les pierres classées comme Dun sont composées d'un matériel semi-transparent, clair en lumière transmise, souvent bleu pâle à blanc (colorless), un peu laiteux. Les termes Dum ou Dhun sont également parfois utilisés (d'après le GIA, un geuda Dhun décrirait une variété smoky de geudas trouvés à Madagascar). Observée sous une source puissante de lumière, les geudas Dun montrent un aspect smoky, c'est-à-dire une ou plusieurs zone(s) semblable(s) à un nuage de fumée très fine. S'ils sont immergés dans de l'eau contenue dans une soucoupe blanche, les zones smoky apparaissent bleuâtres. Les pierres appelées Kowangu Pushparaga sont similaires à la variété Dun. En lumière ordinaire, la pierre semble être presque entièrement claire, mais avec des conditions d'éclairage différentes, une sorte de gelée peut être aperçue à l'intérieur de la pierre, incolore, jaune ou jaune pourpre (Rupasinghe, 1993).

### **Type Dumdot**

Il s'agit d'un geuda de type Dun avec des points bleuâtres.

### **Type Dead**

Ce type de geudas désigne la qualité la plus basse qu'il est possible de trouver parmi les geudas. Les pierres sont opaques, possèdent très peu de diesel ou de soies, et ne réagissent absolument pas à la chauffe. Elles sont généralement rejetées lors d'une sélection effectuée à l'intérieur d'un lot. Le terme Dalan est aussi employé pour décrire cette catégorie.

### **Type Smoky**

Ce type de geudas est parfois mentionné dans la littérature, sans qu'aucune définition précise n'ait pu être trouvée. Il est absent de l'échantillonnage utilisé dans le cadre de cette étude.

### **Type Waxy (iti geuda)**

Désigne un cristal sans éclat possédant un lustre rappelant celui de la cire. Les pierres sont souvent moins transparentes que les autres (Pemadasa, 1993). L'effet diesel peut être présent de manière modérée. Ce type est absent de l'échantillonnage utilisé dans le cadre de cette étude.

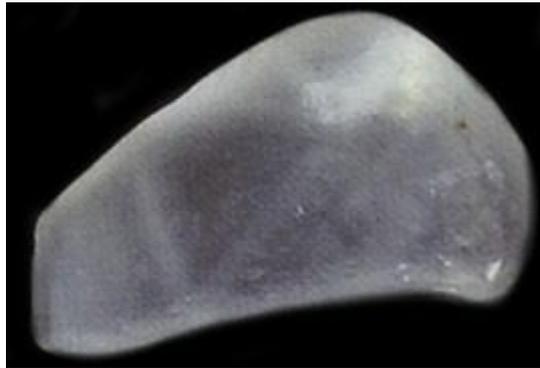


Figure n° 11: Geuda de type waxy (© Themelis, 1992).



---

## Matériels & Méthodes

---

## **Matériel**

### **Sélection des lots et échantillons**

**E**n juillet 2014, lors d'un voyage sur le terrain de deux semaines au Sri Lanka, les conditions de vente des geudas ont pu être observées par l'auteur de ce mémoire dans le secteur de Ratnapura. Les contacts pris avec un négociant en gemmes ont permis l'acquisition d'un lot de geudas assemblés par des vendeurs sri-lankais professionnels. D'un poids de 793 carats, ce lot comportait 228 pierres réparties en 21 types différents.

Toutes les gemmes auraient été achetées au marché de Nivitigala, et proviendraient du Sri Lanka, principalement du secteur de Ratnapura. Aucune n'aurait été chauffée. Il n'est cependant pas possible d'être certain que les pierres achetées soient bien originaires du Sri Lanka, et n'aient jamais été exposées à des hautes ou basses températures. Nous verrons plus loin si des analyses permettent de confirmer ou d'infirmer ces deux points pertinents (origine et chauffage).

Un premier tri a été effectué parmi les lots, de façon à se limiter aux plus caractéristiques (les rubis, les geudas bruns ou roses ont par exemple ainsi été écartés).

A l'intérieur des douze lots retenus, un échantillon représentatif, et pour lequel il était possible de déterminer l'orientation cristallographique de manière simple (facettes du cristal bien visibles), a été sélectionné. Des techniques plus poussées (recherche de l'axe optique sous un polariscope) n'ont pas été mises en œuvre ici.

Chaque lot retenu a d'abord fait l'objet d'une macrophotographie, pour documenter l'échantillon de référence au milieu des autres spécimens associés (voir les planches n°1 et 2 ci-dessous).

Pour chaque échantillon représentatif, une mesure du poids et de la densité a ensuite été effectuée. Chaque pierre a été étudiée à la loupe binoculaire, avant la réalisation de micro-photographies, pour documenter l'échantillon avant la fabrication des lames à faces parallèles. La luminescence aux UV longs (365 nm) et courts (254 nm) a également été notée.

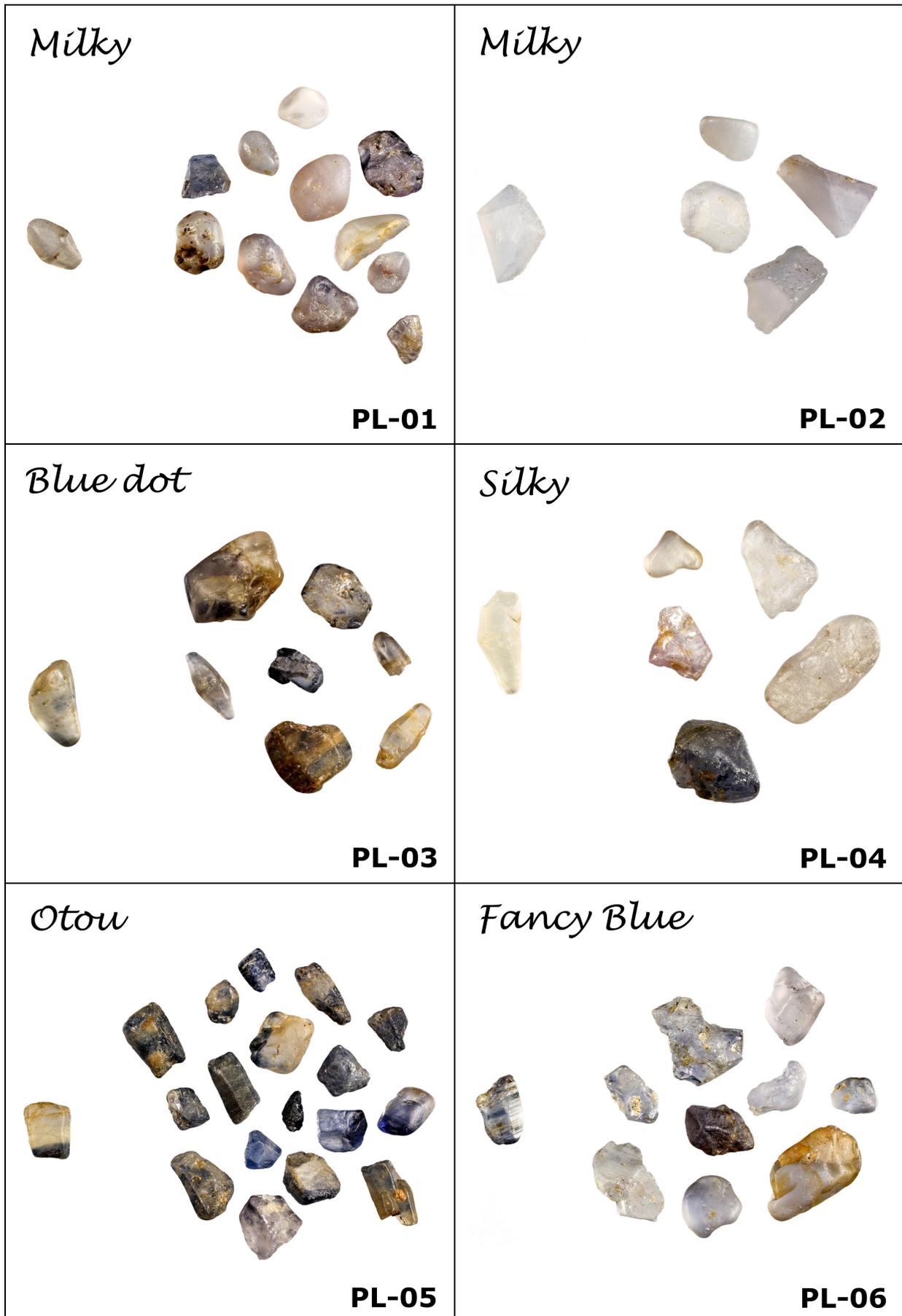


Planche n°1 : Photographie des lots retenus pour cette étude. De gauche à droite et de haut en bas : lot Milky, second lot Milky, lot Blue dot, lot Silky, lot Otou et enfin lot Fancy Blue. L'échantillon de référence est situé à gauche de chaque lot.



Planche n°2 : Photographie des lots retenus pour cette étude. De gauche à droite et de haut en bas : Lot Dead, lot Yellow, lot Dun Milky, lot Dun, lot Thick et enfin lot Young Milky. L'échantillon de référence est situé à gauche de chaque lot.

## Echantillonnage

<i>Référence de l'échantillon</i>	<i>Type</i>	<i>Référence du lot</i>	<i>Poids (carat)</i>	<i>Poids après polissage (carat)</i>	<i>Perte (en %)</i>	<i>Dimensions (millimètre)</i>	<i>Epaisseur (millimètre)</i>
<b>PL-01</b>	Milky	# 1850	1,41 ct	1,32 ct	6,4 %	3,3 x 8,1 x 4,72	3,31
<b>PL-02</b>	Milky	# 1291	3,01 ct	2,10 ct	30,2 %	6,58 x 10,88 x 5	2,62
<b>PL-03</b>	Blue dot (n°1 quality)	# 5544	6,16 ct	5,02 ct	18,5 %		4,04
<b>PL-04</b>	Silky	# 2107	1,83 ct	0,99 ct	45,9 %	7,15 x 10	1,40
<b>PL-05</b>	Otou	# 5667	3,06 ct	1,86 ct	39,2 %		1,82
<b>PL-06</b>	Fancy blue	# 3469	2,98 ct	2,22 ct	25,5 %		2,71
<b>PL-07</b>	Dead	# 1829	1,29 ct	0,71 ct	45 %		1,74
<b>PL-08</b>	Yellow	# 4230	3,07 ct	1,27 ct	58,6 %		1,79
<b>PL-09</b>	Dun milky	# 660	2,38 ct	1,15 ct	51,7 %	4,68 x 7,7 x 6,6	1,95
<b>PL-10</b>	Dun	# 976	3,41 ct	2,50 ct	26,7 %	6,2 x 12,72	2,75
<b>PL-11</b>	Thick	# 23898	2,13 ct	1,63 ct	23,5 %	4,81 x 10,01	2,68
<b>PL-12</b>	Young milky	# 818	2,86 ct	1,77 ct	38,1 %	6,38 x 11,53	2,71

Tableau n°1 : caractéristiques des échantillons de geudas retenus dans le cadre de cette étude.

## Préparation des échantillons

Après cette première caractérisation, deux faces parallèles ont été taillées sur chaque échantillon. Après collage des échantillons sur une lame de verre à l'aide d'une résine spéciale (ESCIL crystal bond 509), l'axe cristallographique C étant placé parallèlement (sauf exception) à la plaquette de verre, le dressage est effectué avec un disque de polissage 60. Le polissage est ensuite affiné avec des disques possédant une densité abrasive de 500 puis de 1200. L'une des faces, celle possédant la plus grande surface, est enfin polie à 3 microns pour permettre les analyses au microscope électronique à balayage (MEB).

Après polissage, chaque échantillon est repesé, et l'épaisseur entre les deux faces polies est mesurée avec un pied à coulisse de précision.



Figure n° 12: préparation du polissage des échantillons. Ici le cristal PL-01 a été positionné avec l'axe C parallèle à la surface de la lame de verre porteuse grâce à une résine et diverses cales. Les grosses cales en granite rose assurent la stabilité durant les opérations sur la table de polissage.

# **Méthodes**

## **Gemmologie classique**

### **Photographie**

Les lots d'échantillons ont été photographiés avec un appareil photo numérique Canon EOS 550D équipé d'un objectif à focale fixe de 50 mm. Les images ont été prises à une sensibilité de 200 ISO, avec une ouverture F/10 et un temps d'exposition compris entre 1/30<sup>e</sup> et 1/60<sup>e</sup> de seconde. La résolution des images est de 5184 sur 3456 pixels.

Des clichés de luminescence aux ultraviolets ont également été obtenus en chambre noire, avec une lampe UV VL-215.LC d'une puissance de 15 watts dans les UV longs (365 nm) et de 15 watts pour les UV courts (254 nm). Pour acquérir les images, un trépied s'est révélé indispensable, à cause de la longueur des temps de pause. Les paramètres de prises de vue ont été les suivants : ISO 400, ouverture F/8, temps d'exposition 5 secondes.

### **Microscopie optique**

Pour documenter les échantillons, une binoculaire Leica MZ6, possédant les caractéristiques suivantes a été utilisée : zoom manuel 6:1, de 0,63x à 4x, oculaire 10x 21B, tube incliné à 45°, monture C, adaptateur caméra et objectif achromatique 1,5x. Une caméra Leica MC 120 HD, capable de produire des images avec une résolution de 1824 x 1368, était fixée sur l'instrument. Les images ont été acquises avec le logiciel LAS v4.4, qui permet la capture, le traitement et éventuellement l'analyse des images. Si nécessaire, les clichés obtenus ont été retouchés (détourage) avec Adobe Lightroom version 5.7.1/6.5 et PhotoShop Elements 13.

Un microscope Olympus BH-2 comportant cinq objectifs (4x, 10x, 20x, 40x et 60x) et équipé d'un appareil photo Canon EOS 70D a été utilisé pour les observations en lumière réfléchie. Les images produites ont principalement été utilisées pour caractériser finement l'état de surface durant le polissage et permettre le repérage des secteurs jugés intéressants pour la microscopie électronique à balayage. Des cartes de la totalité des surfaces polies ont été assemblées à partir des clichés individuels grâce au logiciel Autopano Giga (version 3.71).

### **Réfractométrie**

Un réfractomètre classique a été utilisé pour déterminer l'indice de réfraction des échantillons après réalisation des faces polies. Pour l'un des échantillons (PL-07), aucune mesure précise n'a pu avoir lieu (y compris en mode spot), à cause d'une délamination de la surface de la pierre (un phénomène qui par lui-même posait question quant à l'identité minéralogique du spécimen).

### **Polariscope**

L'anisotropie des cristaux a été vérifiée avec un polariscope classique de gemmologue.

### **Densité**

La densité des échantillons a été déterminée avec une balance hydrostatique de précision de marque Mettler Toledo Excellence XS203S.

## **Gemmologie de laboratoire**

### **Spectrométrie d'absorption UV-Visible-PIR**

Les mesures ont été effectuées avec deux spectromètres différents. Un premier ensemble de spectres orientés mais non polarisés a été acquis sur un spectromètre UV-Vis Lambda 1050 de marque Perkin Elmer disponible à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes. Cet appareil est capable de couvrir le spectre lumineux dans les domaines ultraviolet, visible et proche infrarouge, sur une plage allant de 175 nm à 3300 nm. Il est équipé de deux lampes, l'une au deutérium pour les UV, l'autre au tungstène-halogène, pour le visible et le proche infrarouge, et dispose de trois détecteurs (photomultiplicateur R 6872, InGaAs and PbS). La résolution spectrale varie de 0,05 nm à 5 nm pour l'UV-Vis, et de 0,2 nm à 20 nm pour l'infrarouge (instrument double faisceaux). Les paramètres suivants ont été retenus pour les analyses :

- Largeur spectrale : 350 à 800 nm.
- Bande spectrale : 0,5 nm.
- Nombre de cycles : 1.
- Largeur de fente : 2 nm.

Des spectres orientés et polarisés ont ensuite été obtenus avec un spectromètre double faisceau Cary 5G UV-Visible-NIR (Institut des Matériaux Jean Rouxel). Les paramètres suivants ont été utilisés :

- Largeur spectrale : 350 à 800 nm.
- Vitesse de balayage : 600 nm/min.
- Résolution : 1 nm.
- SBW/Energy : 2 nm.
- Beam mode : Double.
- Slit Height : full.

### **Spectrométrie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier**

Les échantillons ont été étudiés avec un spectromètre d'absorption infrarouge à transformée de Fourier Vertex 70 de marque Bruker Optics, capable de balayer un domaine spectral de 8000 à 350  $\text{cm}^{-1}$ , et qui fait partie de la plateforme technique de l'Institut des Matériaux Jean Rouxel. Comme avec la spectrométrie UV-Visible, les spectres sont exprimés en coefficient d'absorbance. Les analyses ont été effectuées avec les paramètres suivants :

- Méthode : transmittance.
- Résolution : 4  $\text{cm}^{-1}$ .
- Accumulations échantillons et référence : 100 scans.

- Domaine spectral : 400 à 7000  $\text{cm}^{-1}$ .

### **Spectrométrie de diffusion Raman**

En gemmologie, la spectrométrie Raman est très utilisée pour identifier les gemmes et leurs inclusions. Dans ce travail, nous avons travaillé sur deux spectromètres Raman. Le premier a servi à confirmer la nature des gemmes, et surtout à identifier un ensemble représentatif d'inclusions. Le second a permis de tester la technique de cartographie pour imager la distribution des inclusions.

Le premier ensemble d'analyses a été effectué avec le spectromètre Raman T64000 de l'Institut des Matériaux Jean Rouxel. Les paramètres suivants ont été utilisés :

- Laser : 514,532 nm.
- Diamètre du trou : 100 microns.
- 1<sup>er</sup> Int slit : 2635,63 nm.
- Temps d'acquisition : 20 secondes.
- Domaine spectral : 100 à 1800  $\text{cm}^{-1}$ .
- Temps d'acquisition domaine étendu : 30 secondes.
- Répétition domaine étendu : 2x.

La cartographie Raman a été réalisée au Centre de Biophysique Moléculaire (CBM) d'Orléans grâce à un instrument WITec Alpha 500 RA. Ce spectromètre est équipé d'un laser vert Nd:YAG doublé en fréquence de longueur d'onde (532 nm) et d'une platine motorisée. Il dispose d'un système d'imagerie optique fonctionnant en lumière transmise, réfléchi et/ou polarisée à divers grossissements, et permet l'acquisition de spectres ponctuels, une cartographie compositionnelle en 2D et 3D, ainsi qu'un suivi en fonction du temps.

Les paramètres suivants ont été utilisés :

- Mode : image scan.
- Puissance du laser : 20 mW.
- Objectif : x 100.
- Surface balayée : 30 microns de côté.
- Durée de l'analyse : 20 minutes.
- Raie d'identification du corindon : 722 / 795.
- Raie d'identification du rutile : 522 / 669.

### **Spectrométrie d'émission**

En vue d'étudier plus en détail la luminescence des geudas, un petit ensemble de mesures par spectrométrie d'émission a été réalisée à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel.

L'instrument utilisé était un spectromètre Fluorolog IHR 320 de marque Yvon Jobin équipé d'un détecteur CCD synapse.

Exceptionnellement, pour des raisons pratiques (préparation des échantillons au même moment pour la microscopie électronique à balayage) les mesures de luminescence n'ont pas été réalisées sur la totalité des douze échantillons retenus dans le cadre de cette étude, mais seulement sur les lots d'où provenaient les spécimens PL-02 et PL-04.

Les paramètres suivants ont été utilisés pour les mesures :

- Filtre de coupure excitatrice : 385 nm.
- Temps d'intégration : 1 s à 10 secondes.
- Excitatrice : 200 à 365 nm.
- Emission : 400 à 650 nm.
- Slit : 5 à 10 mm.
- Pas : 5 nm.

### **Microscopie électronique à balayage (MEB)**

Les analyses MEB ont été conduites au centre de microanalyse de l'Institut des Matériaux Jean Rouxel avec un microscope électronique à balayage JEOL 7600F, équipé d'un détecteur EDX de marque Bruker.

Les geudas ont été métallisés pendant 40 secondes grâce à un métalliseur JEOL JUC-5000 magneton sputtering device, de manière à déposer une couche conductrice de platine d'environ 10 angströms d'épaisseur. Une charge trop importante des matériaux étudiés a nécessité une seconde métallisation dans les mêmes conditions.

La plupart des images intéressantes ont été obtenues en rétrodiffusion, avec un grossissement variant entre 1000 x et 22000 x. L'énergie du faisceau d'électrons était de 10 keV.

### **Spectrométrie de fluorescence X**

Les analyses en spectrométrie de fluorescence X ont été effectuées au laboratoire français de gemmologie (LFG) de Paris avec un appareil de marque Rigaku à géométrie cartésienne. Cet instrument est capable d'effectuer des mesures qualitatives et quantitatives des éléments majeurs et mineurs, du sodium à l'uranium. Le tube à rayons X primaires dispose d'une anode en palladium, et peut générer une énergie maximale de 50 kV. Pour la calibration, un corindon incolore de synthèse a été employé.

N'ayant pas eu la chance d'assister aux analyses proprement dites, les conditions dans lesquelles les mesures ont été effectuées ne sont pas connues. D'après les données reçues, il semble que tous les éléments significativement importants dans le cadre de ce mémoire n'aient pas été recherchés, l'appareil ayant sans doute été utilisé avec un profil servant à

la discrimination pierre naturelle / pierre synthétique, ou à la recherche des origines.

De plus, les données reçues se sont révélées incomplètes, et aucune valeur semi-quantitative n'est ainsi disponible pour les deux premiers échantillons, PL-01 et PL-02. C'est pourquoi des analyses par ICP-MS (voir ci-dessous) ont été réalisées pour tenter de combler les manques dans les données de chimie.

Enfin, l'impossibilité d'assister aux mesures n'a pas non plus permis de vérifier si certains corindons geudas changeaient de couleur durant l'irradiation aux rayons X (Song et al., 2013).

### **Spectrométrie de masse couplée à l'ablation laser (LA-ICPMS)**

De manière à compléter l'acquisition des données de chimie, des mesures en spectrométrie de masse par ablation laser (LA-ICPMS) ont été effectuées au laboratoire de Planétologie et Géodynamique (LPG) de Nantes, avec un spectromètre de masse Variant 820-MS quadripôle couplé à un dispositif d'ablation laser Photon Machines Analyte G2.

Pour des questions de place sur le porte-échantillon, d'organisation et de temps, seuls les neuf premiers échantillons de cette étude ont été analysés (PL-01 à PL-09), sachant que la priorité portait sur les deux premiers (PL-01 et PL-02, voir ci-dessus).

L'ablation a été effectuée avec une fluence de 4,54 joules/cm<sup>2</sup>, ce qui correspondant à un laser réglé à 6 millijoules et utilisé à 50 % de sa puissance. La fréquence des pulses était de 10 Hz.

L'ablation a été réalisée en ligne à des vitesses variant de 40 à 60 microns/seconde, et avec un spot d'un diamètre de 110 microns. L'orientation du transect a été notée pour chaque échantillon (voir figure n°13 ci-dessous), et quand la situation l'autorisait (PL-01, PL-02, PL-04 et PL-07), celui-ci était positionné perpendiculairement aux zonations. Pour tous les échantillons, une pré-ablation de nettoyage a été effectuée avec un laser réglé à 10 % de puissance et une taille de spot légèrement supérieure à celle employée pour les analyses proprement dites (130 μ).

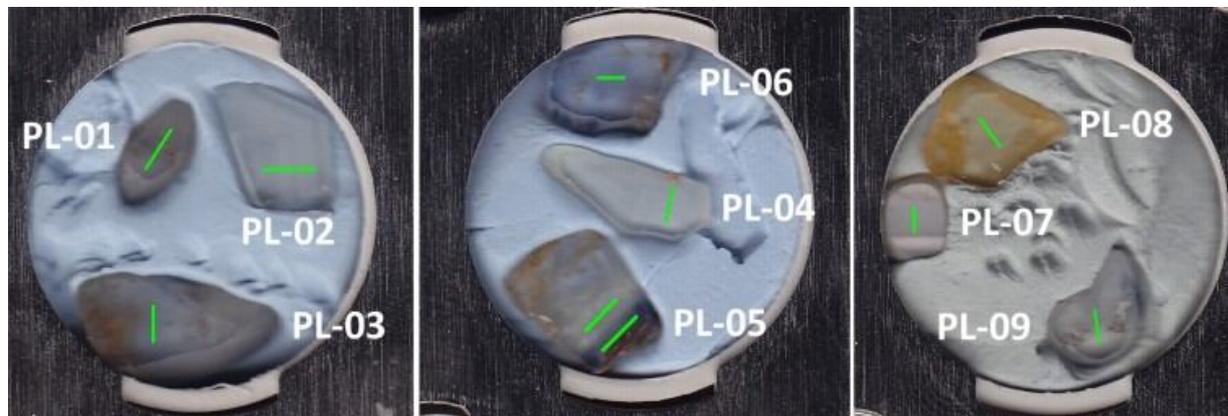


Figure n° 13: position de la ligne d'ablation sur les neuf échantillons analysés par ICP-MS.

La calibration du spectromètre de masse a été effectuée avec les standards NIST 612 et NIST 610. Pour corriger la dérive inévitable de l'instrument au cours du temps, des mesures sur les standards ont été réalisées avant et après le passage des échantillons, de manière à encadrer ces derniers.

En ce qui concerne le spectromètre de masse, le dwell time (qui représente le temps de changement entre isotope) était de 20 millisecondes.

Les éléments suivants ont été recherchés : aluminium (Al, majeur de référence), sodium (Na), magnésium (Mg), silicium (Si), phosphore (P), calcium (Ca), titane (Ti), vanadium (V), chrome (Cr), manganèse (Mn), fer (Fe), nickel (Ni), cuivre (Cu), gallium (Ga), rubidium (Rb), strontium (Sr) et enfin césium (Cs). Le béryllium a malheureusement été oublié.

Les données obtenues ont été traitées sous le logiciel Glitter dans sa version 4.44.

### **Microscopie à force atomique**

Les analyses ont été effectuées au Centre de Biophysique Moléculaire (CBM) d'Orléans avec un microscope à force atomique Dimension 3100 de la marque Veeco. L'objectif était d'essayer de voir si en utilisant l'imagerie de phase, un mode de mesure sensible aux propriétés des matériaux exposés en surface, il était possible de distinguer les inclusions de la matrice de corindon, ceci dans un but de cartographie.

De manière à ôter les contaminants organiques, les surfaces des échantillons étudiés ont été nettoyées à l'eau écarlate.

Les paramètres suivants ont été utilisés :

- Pointes : nitrure de silicium.
- Mode : imagerie de phase.
- Scan size : 25 microns.
- Scan rate : 0,648 Hz.
- Tip velocity : 32,4 microns/s.
- Samples/line : 512.
- Integral gain : 0,7.
- Proportional gain : 0,8.
- Amplitude setpoint : 1,085 V.
- Drive frequency : 301,451 Hz.
- Drive amplitude : 20,34 mV.



---

**Résultats**

---

## **Polissage**

**S**ur le lot de douze échantillons sélectionnés, le polissage a été très inégal. Certains échantillons, comme PL-01 ou PL-08, ont permis un polissage excellent. Pour la grande majorité, le polissage s'est révélé difficile, peut-être à cause de l'utilisation de cales trop meubles par rapport à la dureté du corindon. Enfin, certains échantillons ont été impossibles à polir, comme PL-09. Après 4 heures de travail sur une face unique, aucun résultat valable n'a pu être obtenu sur ce dernier. Il est possible que, pour une raison qui nécessite d'être éclaircie (hétérogénéité minéralogique ?), certains corindons geudas ne prennent pas le poli. La technique mise en œuvre est peut-être aussi en cause.

Toutes les pierres ont été taillées parallèlement à l'axe C, sauf pour l'échantillon PL-10 (non orientable) et l'échantillon PL-02. Pour ce dernier, pour des raisons de facilité d'orientation, les surfaces polies ont été placées perpendiculairement à l'axe C.

## **Gemmologie classique**

Les résultats obtenus en gemmologie classique, et résumés dans le tableau ci-dessous, confirment le fait que pour tous les échantillons sauf un, les cristaux sont bien des cristaux de corindon. Les éléments les plus importants dans cette détermination ont été l'indice de réfraction, la valeur de la biréfringence, ainsi que la densité. Les inclusions identifiées (voir ci-dessous) sont également en accord avec cette conclusion.

L'un des échantillons catégorisés comme geuda (PL-07, variété Dead) n'est clairement pas un corindon. A cause de la difficulté d'obtention d'une surface suffisamment plate pour permettre des mesures au réfractomètre (le comportement de la pierre durant le polissage étant déjà en soi en indice), il n'a pas été possible de déterminer de manière fiable l'indice de réfraction et la biréfringence. Avec une densité de  $3,63 \text{ g/cm}^3$ , une valeur bien différente de celle des corindons, l'échantillon PL-07 n'a cependant pas pu être rangé parmi ces derniers. Cette densité est proche de celle du chrysobéryl (3,66 à 3,82).

Concernant l'aspect macroscopique des pierres, il n'a pas toujours été facile de vérifier que le classement des geudas effectué par le vendeur était valide. Si l'effet diesel est facilement identifiable (cette caractéristique n'ayant cependant pas été utilisée pour libeller les cristaux), et que la distinction entre un milky et un silky est relativement aisée avec certaines pierres, d'autres facteurs affectés à certains échantillons (comme les types Young, Thick, Dun) sont plus délicats à comprendre. De plus, en parcourant la totalité des lots, il est parfois problématique de comprendre pourquoi une pierre donnée a été affectée à une catégorie et non pas dans une autre.

<b>Référence</b>	<b>Indice de réfraction</b>	<b>Polariscope</b>	<b>Biréfringence</b>	<b>Densité (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Description</b>
<b>PL-01 (Milky)</b>	1,760 – 1,770	DR	0,10	3,99	bipyramide, blanc, laiteux, semi transparent, staining
<b>PL-02 (Milky)</b>	1,76	DR	-	3,94	éclat, blanc, laiteux, translucide
<b>PL-03 (Blue dot)</b>	1,760 – 1,768	DR	0,08	3,95	roulé, translucide, points bleus, staining
<b>PL-04 (Silky)</b>				3,95	bipyramide incomplète, translucide, staining
<b>PL-05 (Otu)</b>	1,760 – 1,764	DR	0,04	3,91	roulé, translucide, jaune avec un secteur bleu nuit
<b>PL-06 (Fancy Blue)</b>	1,760 – 1,769	DR	0,09	3,93	bipyramide incomplète, bon niveau de transparence, bleu pâle avec zonation bleue, staining
<b>PL-07 (Dead)</b>	illisible (surface abimée)	DR	-	<u>3,63</u>	roulé, marron à brun, opaque, avec striations bien visibles. En lumière réfléchie, la surface dévoile une chatoyance.
<b>PL-08 (Yellow)</b>		DR		3,95	fragment, translucide, jaune
<b>PL-09 (Dun Milky)</b>	1,760 – 1,769	DR	0,09	3,92	roulé, translucide, zone bleue avec stries
<b>PL-10 (Dun)</b>		DR		3,96	éclat, translucide, bleu pâle, staining
<b>PL-11 (Thick)</b>	1,760 – 1,769	DR	0,09	3,93	bipyramide émoussée, zones de couleur (blanc, bleu pâle, rougeâtre), quelques traces de staining
<b>PL-12 (Young Milky)</b>		DR		3,94	bipyramide incomplète, bleu pâle avec stries bleues, staining

Tableau n°2 : caractéristiques des échantillons de geudas retenus dans le cadre de cette étude (gemnologie classique).

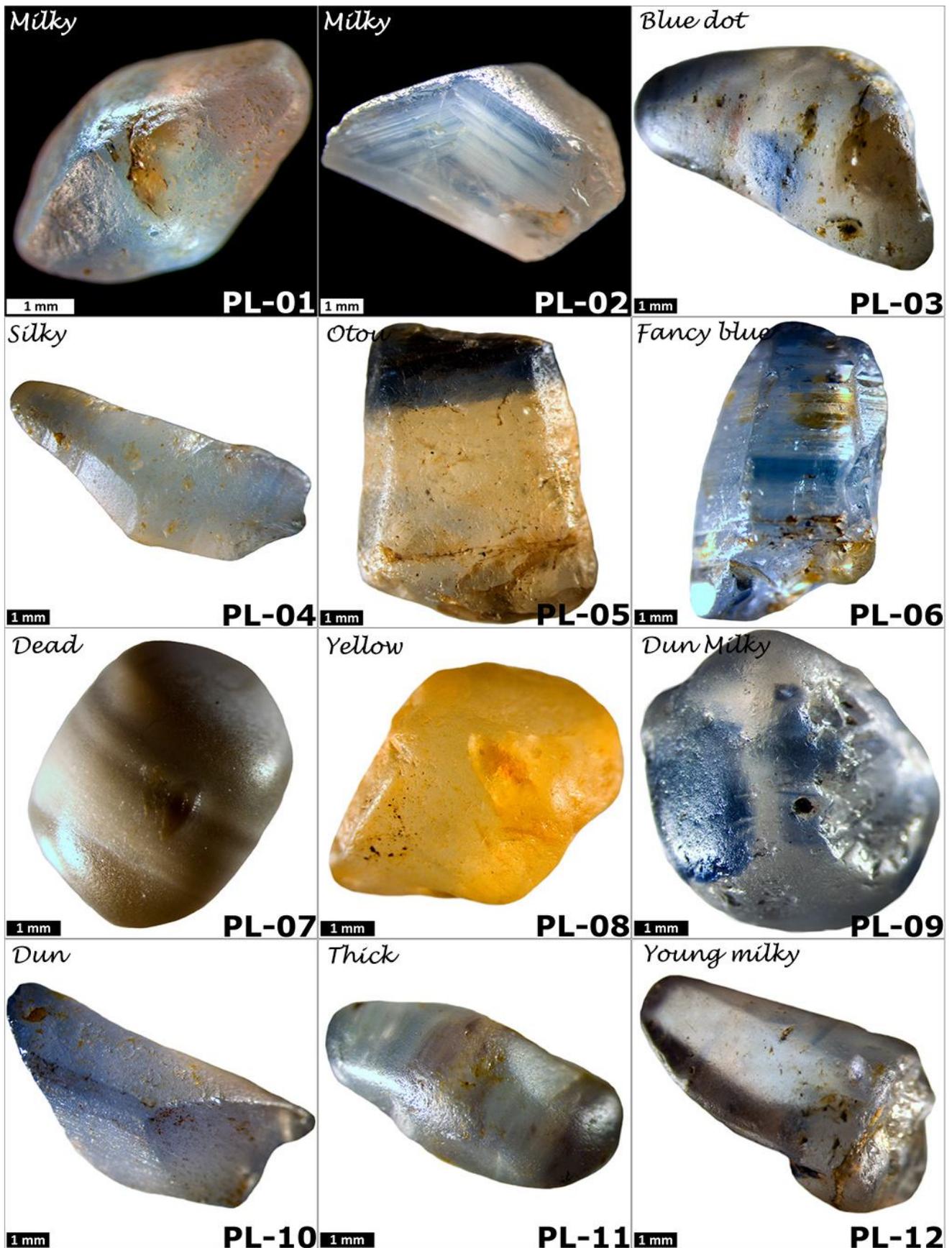


Planche n°3 : Microphotographie des échantillons de référence. De gauche à droite et de haut en bas : PL-01 (Milky), zoom 1x, PL-02 (Milky), zoom 0,63x, PL-03 (Blue dot), zoom 0,63x, PL-04 (Silky), zoom 0,63x, PL-05 (Otout), zoom 0,63x, PL-06 (Fancy Blue), zoom 0,63x, PL-07 (Dead), zoom 0,80x, PL-08 (Yellow), zoom 0,63x, PL-09 (Dun Milky), zoom 0,80x, PL-10 (Dun), zoom 0,63x, PL-11 (Thick), zoom 0,80x, PL-12 (Young Milky), zoom 0,63x.

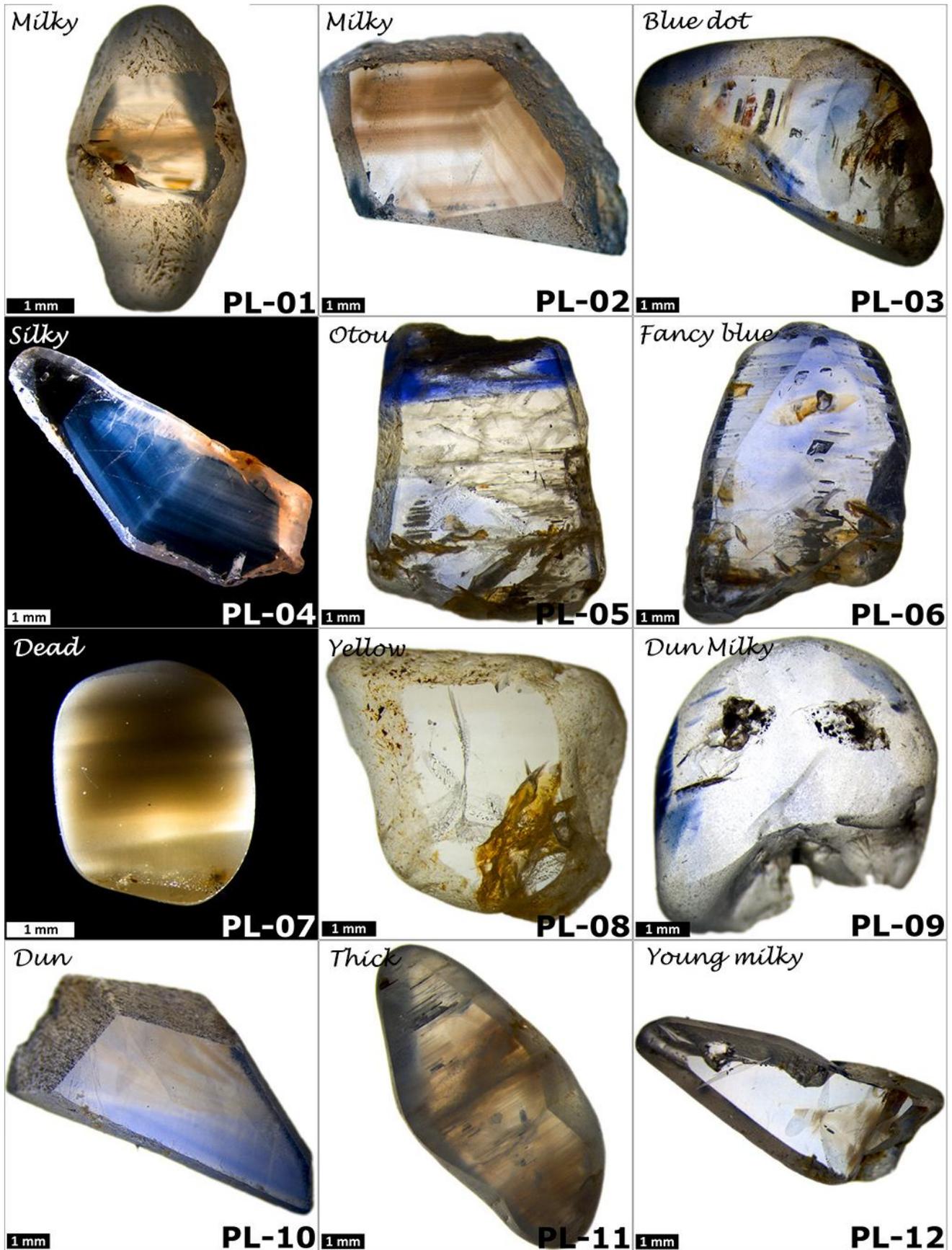


Planche n°4 : Microphotographie des échantillons de référence après polissage. PL-01 (Milky), zoom 1x, PL-02 (Milky), zoom 0,80 x, PL-03 (Blue dot), zoom 0,63x, PL-04 (Silky), zoom 0,63 x, PL-05 (Otou), zoom 0,63 x, PL-06 (Fancy Blue), zoom 0,80 x, PL-07 (Dead), zoom 1 x, PL-08 (Yellow), zoom 0,80x, PL-09 (Dun Milky), zoom 0,80 x, PL-10 (Dun), zoom 0,63x, PL-11 (Thick), zoom 0,63 x, PL-12 (Young Milky), zoom 0,63x.

## **Microscopie optique**

### **PL-01**

Au microscope optique, l'échantillon PL 01 présente de nombreuses inclusions : givres, dépôt de couleur rouille (probablement oxyde de fer), opaques de formes arrondies. Le plan basal est fortement décoré par d'innombrables lignes incolores et des myriades de petits points noirs, vraisemblablement des aiguilles très fines de rutiles. Si ces dernières sont principalement orientées dans le plan basal, des paquets d'aiguilles sont également visibles dans d'autres directions de l'espace.

### **PL-02**

L'échantillon PL-02 présente des zonations blanchâtres bien visibles, qui laissent apparaître une couleur brun-orangé en lumière transmise (effet diesel). Les zonations sont orientées à 60° ou 120° l'une de l'autre, et se déploient sur le plan basal. Effectivement, contrairement à tous les autres échantillons, les faces polies ont été taillées perpendiculairement à l'axe cristallographique C. Des givres sont également présents.

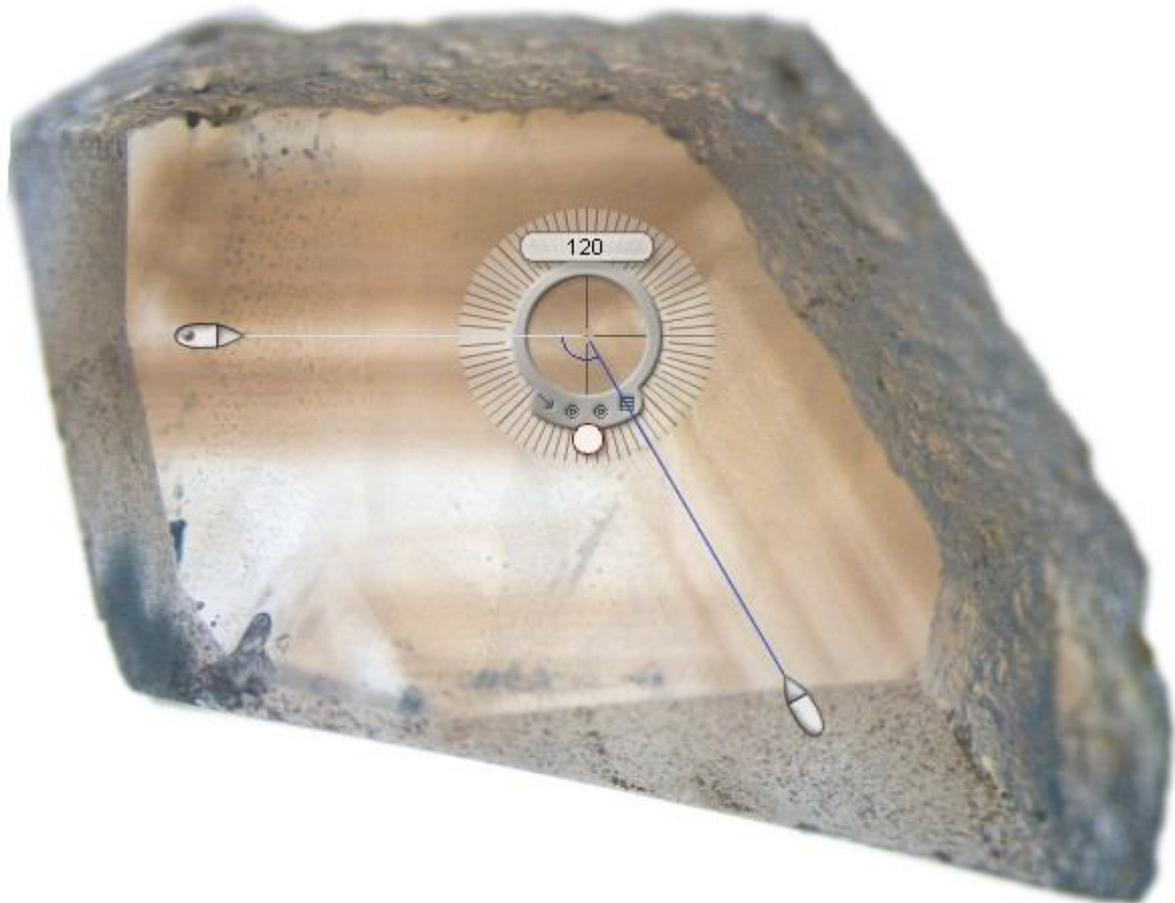


Figure n°14: Image à la binoculaire de l'échantillon PL-02, montrant les zonations, leur orientation, ainsi qu'un effet de couleur qui peut être interprété comme un effet diesel.

En lumière réfléchi, à fort grossissement (500 x), le microscope montre une quantité plus ou moins importante selon les secteurs d'aiguilles à fort pouvoir réfléchissant, généralement orientées sur des plans formant un angle de 60° ou 120° entre eux. Certains points brillants pourraient également être des aiguilles orientées vers l'observateur. Les spectres Raman (voir plus loin) ont permis d'identifier ces inclusions comme étant du rutile.

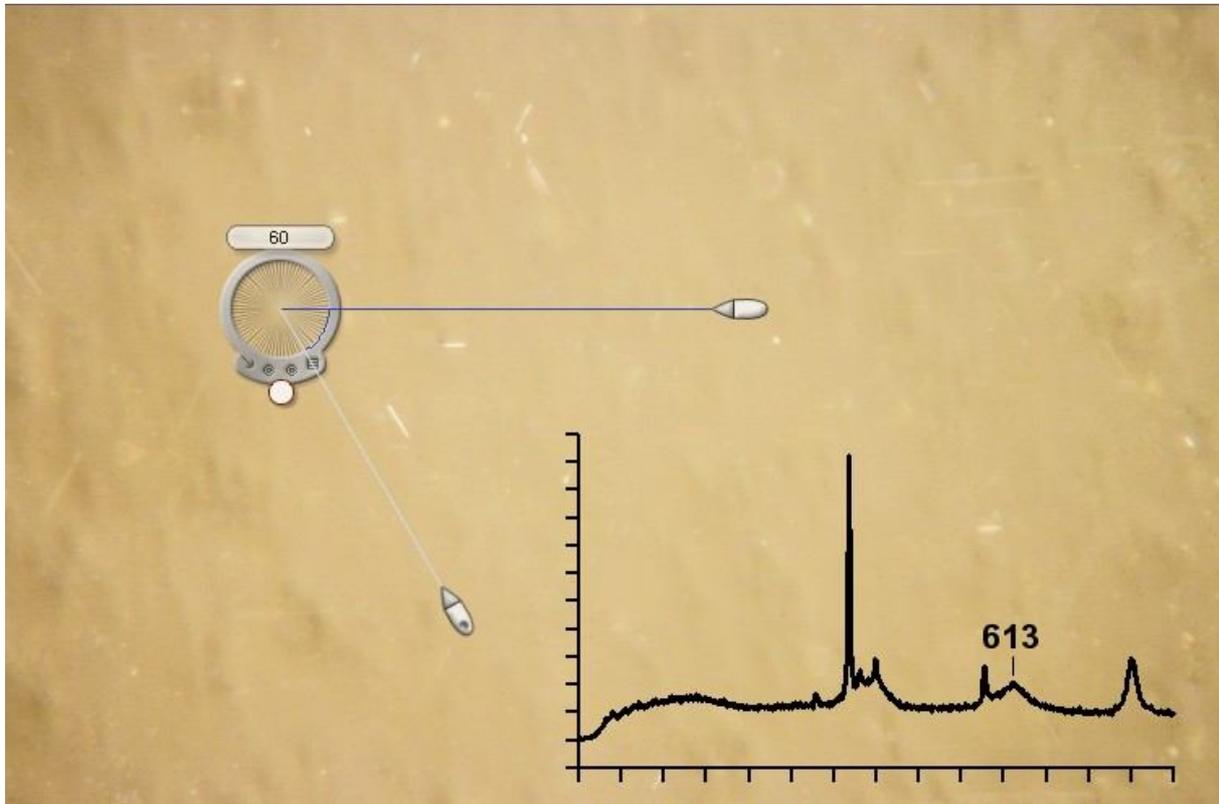


Figure n°15: Image en lumière réfléchi de la surface de l'échantillon PL-02 (x500), montrant des aiguilles à fort pouvoir réfléchissant orientées sur deux plans situés à 60° ou 120° l'un de l'autre. Les spectres Raman indiquent du rutile.

### **PL-03**

Au microscope optique, l'échantillon PL-03 présente de nombreuses inclusions : tubes et canaux parallèles au plan basal revêtus de dépôts rouille ou noir, opaques, zones de couleurs irrégulières, givres rectangulaires, inclusions fluides. L'inclusion i001, un matériel brun, mou, affleurant en surface, et semblant remplir des tubes sectionnés, a été identifiée comme étant de la sidérite, sur la base d'un spectre Raman.

### **PL-04**

L'échantillon PL-04 présente une section assez claire à une extrémité, renfermant deux inclusions fluides. Une mesure Raman sur l'une d'elles (i001) indique la présence de dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>). La majeure partie

de l'échantillon est caractérisée par une zonation laiteuse montrant un effet diesel en lumière transmise.



Figure n°16: Image à la binoculaire de l'échantillon PL-04, montrant les zonations, leur orientation, ainsi qu'un effet de couleur qui pourrait être l'effet diesel.

### **PL-05**

L'échantillon PL-05 présente trois sections de couleurs bien différentes, typiques des geudas Otou : une zone assez restreinte, bleu encre, une section jaune pâle, et enfin une section bleu pâle. Les fractures, nombreuses, sont colorées par un revêtement jaune foncé. De nombreux tubes rectangulaires, parallèles au plan basal, et de grosseurs différentes, sont visibles. Quelques opaques sont également présents, comme l'inclusion i001 (planche n°5), un faisceau d'aiguilles noires qui pourraient être du graphite. Enfin, on trouve des givres et quelques cristaux incolores bien formés.

### **PL-06**

L'échantillon PL-06 est une pierre très claire, avec une coloration bleu pâle non uniforme, des fractures remplies d'un dépôt jaune, des givres parfois géométriques, et des cristaux plus ou moins réguliers.

## PL-07

L'échantillon PL-07 est une pierre semi-translucide, présentant des bandes claires situées parallèlement à l'axe C. L'une des extrémités, plus claire, contient des givres ainsi que des dépôts de couleur rouille.

En lumière réfléchie, à fort grossissement (500 x), le microscope montre une quantité très importante de baguettes à fort pouvoir réfléchissant, parallèles entre elles. Les spectres Raman permettent d'identifier ces inclusions comme étant du rutile (voir ci-dessous).

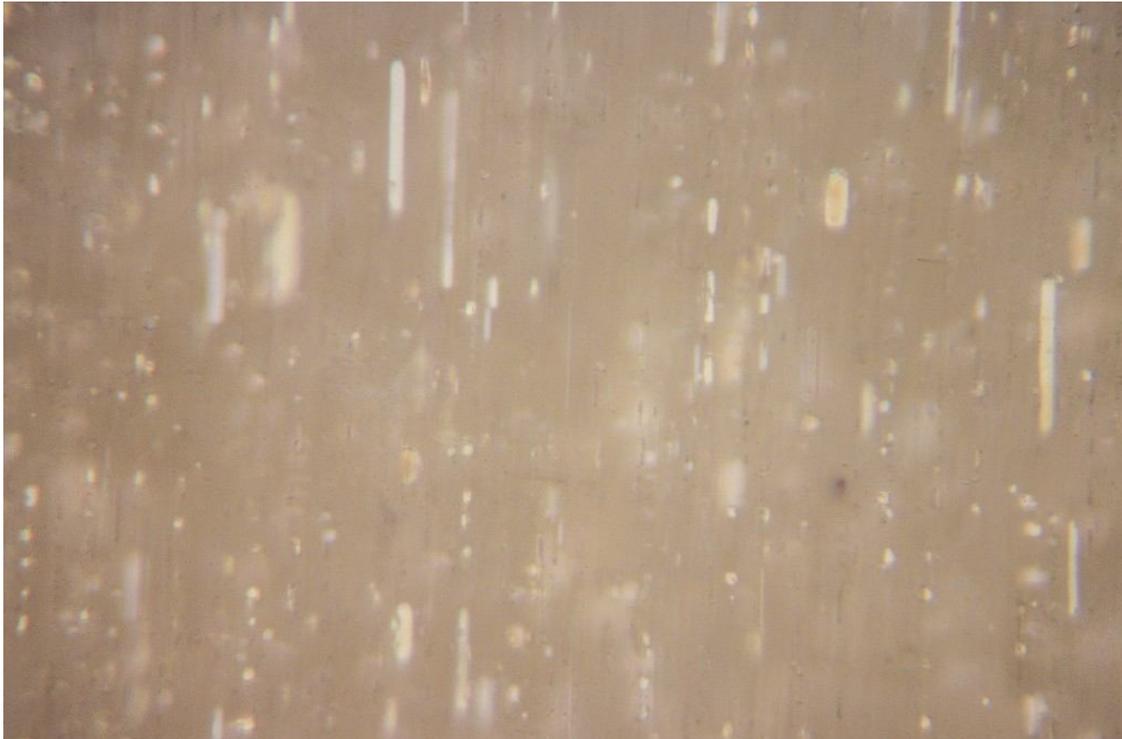


Figure n°17: Image de la surface en lumière réfléchie de la surface de l'échantillon PL-07 (x500), montrant des aiguilles et baguettes d'un minéral à fort pouvoir réflecteur. Les analyses Raman indiquent qu'il s'agit de rutile.

## PL-08

L'échantillon PL-08 montre de beaux givres rectangulaires, des inclusions fluides, quelques cristaux, et des fractures.

## PL-09

L'échantillon PL-09 comporte une zone de couleur sur l'un des côtés, ainsi que des fractures et deux amas d'inclusions opaques noires.

## PL-10

L'échantillon PL-10 présente des givres très fins et des cristaux à deux phases (liquide et gazeuse).

## **PL-11**

L'échantillon PL-11 présente des givres, des tubes et canaux parallèles au plan basal et des aiguilles très fines arrangées en plan.

## **PL-12**

L'échantillon PL-12 montre des cristaux à fort relief, des givres en ailes de papillon, des nuages de fines particules opaques, ainsi que des fractures remplies par des dépôts oxydés.

Référence de l'échantillon	Qualité du polissage	Taille facette à 3 microns	Lumière transmise	Lumière réfléchie
PL-01	Bon	Grande	Opaques, givres, fractures, staining, aiguilles.	Quelques aiguilles à éclat métallique, parallèles ou perpendiculaires à la surface.
PL-02	Correct au centre	Petite	Zonation, givres.	Quelques aiguilles à éclat métallique orientées sur deux plans.
PL-03	Mauvais (granité)	N/A	Zones de couleurs irrégulières, tubes et canaux revêtus de dépôts noir ou rouille, opaques, cristaux, givres rectangulaires, inclusions fluides.	
PL-04	Correct	Grande	Zonage, givres, aiguilles, inclusions fluides, fractures avec interférence.	
PL-05	Mauvais	N/A	Opaques, zonation de couleurs, nombreuses fractures avec staining, tubes, cristaux, givres.	
PL-06	Correct	N/A	Fractures, staining, givres, cristaux.	
PL-07	Décollement	N/A	Zonation, quelques givres.	Nombreuses aiguilles et baguettes à éclat métallique orientées sur un plan.
PL-08	Excellent	Petite	Givres, inclusions fluides, cristaux, fractures, staining.	
PL-09	Mauvais (granité)	N/A	Zonation de couleurs, givres, opaques.	
PL-10	Correct	Petit	Givres, inclusions à deux phases.	
PL-11	Correct	Petit	Givres, tubes, aiguilles.	Quelques aiguilles à éclat métallique orientées sur deux plans.
PL-12		N/A	Givres en ailes de papillon, fines particules opaques en nuage, cristaux à fort relief, fractures, staining.	

Tableau n°3 : caractéristiques des échantillons de geudas au microscope optique, en lumière transmise et réfléchie.

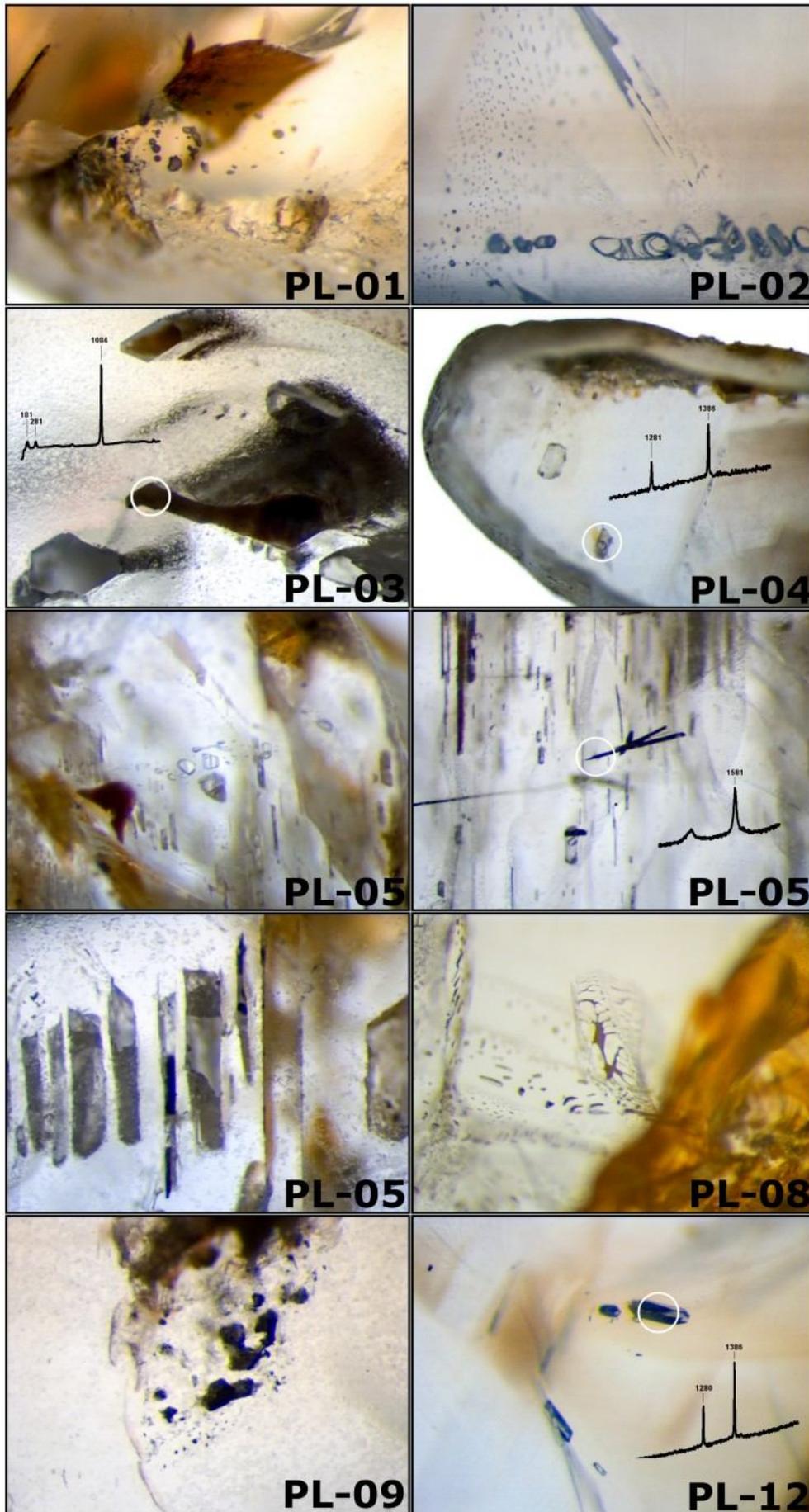


Planche n°5 : Microphotographie des inclusions. Le cercle blanc indique une mesure à la microsonde Raman. Le spectre correspondant est affiché en noir.

## ***Microscopie électronique***

L'étude au microscope électronique à balayage de la surface polie de quelques échantillons sélectionnés d'après certaines caractéristiques (richesse en inclusions, état de surface bon à excellent) a montré qu'il était possible de caractériser à fort grossissement (entre 10 000x et 20 000x) certaines inclusions exposées à la surface.

Les images de surface montrent généralement très peu de détail, à part sur certains secteurs mal polis (stries de polissage, cicatrices d'arrachement d'inclusions). Les images en électrons secondaires (rétrodiffusion) se sont révélées beaucoup plus intéressantes, et ont permis d'identifier une population d'inclusions formant des aiguilles ou des plaquettes plus ou moins régulières, alignées dans trois directions différentes. Les analyses EDX ont clairement montré que ces inclusions contenaient du titane, par rapport à la matrice environnante, caractérisée par un pic très important d'aluminium.

Malgré le petit nombre d'échantillons étudiés au MEB, non représentatif statistiquement, une tendance semblait se dégager dans la morphologie des aiguilles de rutile. C'est ainsi que pour l'échantillon PL-02 (Milky) et PL-04 (Silky), les aiguilles de rutile présentaient des extrémités floues, et semblaient posséder une épaisseur homogène. Au contraire, pour PL-11 (Thick), les extrémités des aiguilles de rutile sont nettes, et de taille et d'épaisseur variable.

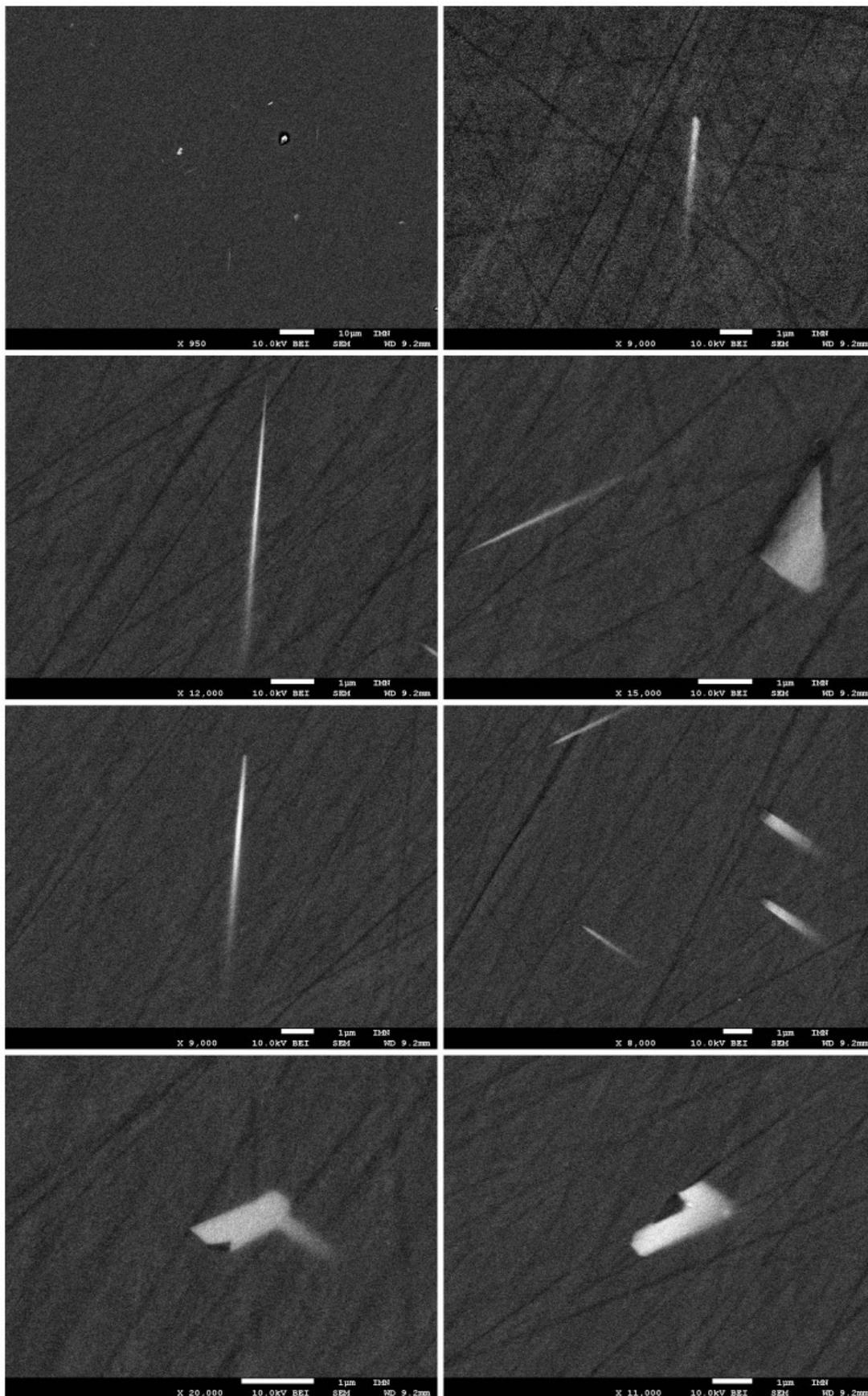


Planche n°6: Images de rétrodiffusion pour l'échantillon PL-02 (Milky). Chaque inclusion a été analysée en EDX pour confirmer la présence de titane. Le rutile se présente sous la forme d'aiguilles très fines recoupant les stries de polissage (et dont l'une des extrémités est plus floue que l'autre), ou de cristaux trapus de forme géométrique. Notez l'alignement des aiguilles, qui dénote une croissance épitaxiale dans trois directions différentes.

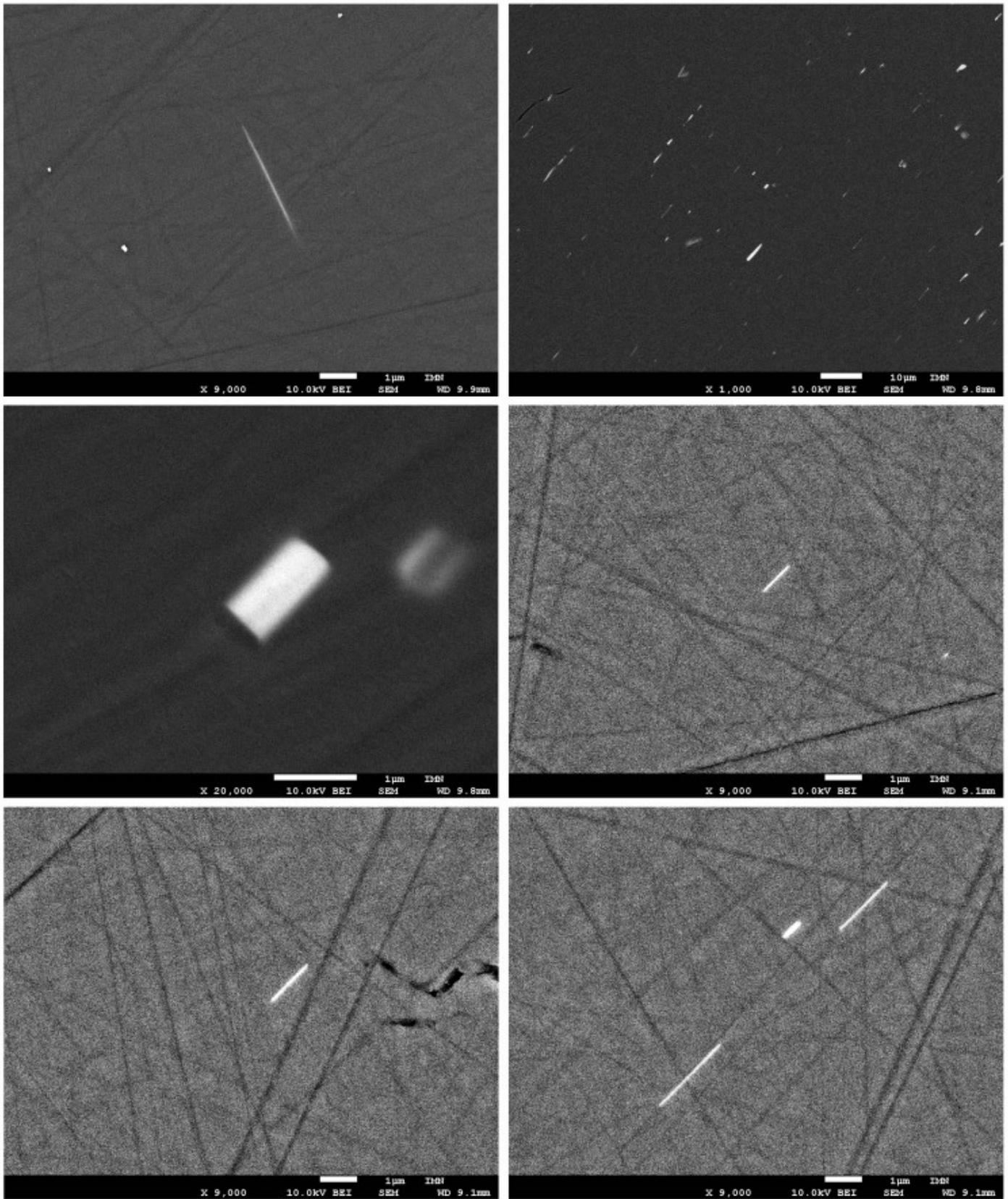


Planche n°7: Images de rétrodiffusion obtenues au microscope électronique à balayage. De haut en bas et de gauche à droite : PL-04 (Silky), aiguille de rutile affleurant en surface (les petites zones blanches sont des contaminants), PL-07 (Dead) montrant de nombreux cristaux trapus de rutile (1000 x et 20 000x) et enfin PL-11 (Thick). Contrairement à PL-04 et PL-02, les aiguilles de PL-11 ne se terminent pas en fuseau flou, et sont de taille et d'épaisseur variées. Sur les trois échantillons présentés ci-dessus (surface polie parallèle à l'axe C), les aiguilles ne sont alignées que dans une seule direction.

## Luminescence

Aux UV longs, la plupart des échantillons se caractérisent par une fluorescence faible à moyenne, dans des tons jaune/orangé, plus rarement rouge (PL-12, Young milky). L'échantillon PL-02 (Milky) est une exception, avec une couleur violette tirant légèrement sur le bleu.

Aux UV courts, la plupart des échantillons peuvent être considérés comme étant inertes. L'échantillon PL-02 présente cependant une luminescence faible dans le bleu, l'échantillon PL-04 dans le pourpre et PL-08 dans le rouge foncé.

<b>Référence de l'échantillon</b>	<b>UV long (365 nm)</b>	<b>UV Court (254 nm)</b>
<b>PL-01</b>	orange (faible)	inerte
<b>PL-02</b>	bleu (faible)	bleu (faible)
<b>PL-03</b>	orange (faible)	inerte
<b>PL-04</b>	orange (faible)	très faible (gris)
<b>PL-05</b>	orange (faible)	inerte
<b>PL-06</b>	orange (faible)	inerte
<b>PL-07</b>	inerte (faible)	inerte
<b>PL-08</b>	jaune (faible)	jaune (faible)
<b>PL-09</b>	jaune (faible)	inerte
<b>PL-10</b>	orange (faible)	inerte
<b>PL-11</b>	inerte	inerte
<b>PL-12</b>	orangé/rouge (faible)	inerte

Tableau n°4 : Luminescence des échantillons aux UV longs (365 nm) et courts (254 nm).

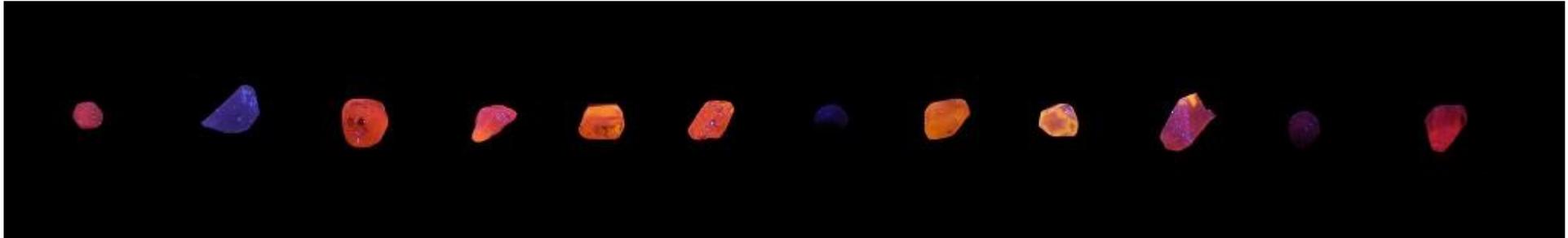


Figure n°18 : luminescence des échantillons sélectionnés (de gauche à droite, PL-01 à PL-12) aux UV longs (365 nm). L'image a été obtenue avec les paramètres suivants : ISO 400, F/8, 5 secondes de temps de pause.



Figure n°19 : luminescence des échantillons sélectionnés (de gauche à droite, PL-01 à PL-12) aux UV courts (254 nm). Les paramètres d'exposition sont les mêmes que pour les UV longs (figure n°18 ci-dessus) : ISO 400, F/8, 5 secondes de temps de pause.

## ***Spectrométrie d'absorption UV-Visible-PIR***

Pour des raisons de clarté, tous les spectres obtenus dans cette étude pour la totalité des échantillons ne sont pas présentés ici. Seuls les plus significatifs sont reproduits dans cette section.

### **Spectres non polarisés**

D'une manière générale, tous les spectres non polarisés enregistrés entre 200 nm et 3000 nm montrent un continuum dans le visible, caractéristique des matériaux transparent ou gris translucide. Dans le cas de certains échantillons, comme PL-01, le spectre ne montre aucune caractéristique marquante, si ce n'est une absorption entre 2600 nm et 2800 nm, discutée ci-dessous.

Pour d'autres échantillons à l'exception de PL-07, le continuum présente des pics d'absorption caractéristiques du  $\text{Fe}^{3+}$  (388 nm), des paires  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{3+}$  (379 nm et 450 nm), et enfin des paires  $\text{Fe}^{2+}/\text{Ti}^{4+}$  sous la forme d'une bande très large (centrée sur 565 nm), entre 500 et 750 nm. L'occurrence de ces pics est résumée dans le tableau n°5. Aucune absorption dominante dans l'infrarouge (900 nm) dû à un transfert de charge  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ , n'est notée.

Le balayage sur un domaine de longueur d'ondes étendu fait apparaître pour tous les échantillons une série de pics d'absorption entre 2600 nm et 2800 nm (soit  $3571 \text{ cm}^{-1}$  à  $3846 \text{ cm}^{-1}$ ). Cette caractéristique est particulièrement marquée pour les échantillons PL-07, PL-09 et -PL-11. L'origine de cette série de pics dans l'infrarouge n'est pas connue, mais il est possible qu'elle soit due à la vapeur d'eau présente dans l'atmosphère. Aucune caractéristique située aux mêmes longueurs d'onde n'apparaît dans les spectres FTIR.

Au sein du groupe de 12 échantillons, le spectre de PL-07 se distingue nettement des autres. Le spectre d'absorption de l'échantillon, qui ne laisse pas passer beaucoup de lumière dans le visible, est globalement celui d'un continuum, mais sa forme est bien différente des autres cristaux (aspect plus linéaire). De plus, une série de pics apparaît entre 850 et 890 nm. La seule autre caractéristique marquante dans le visible est un second ensemble de pics vers 511 nm, que l'on retrouve dans PL-03 et PL-06.

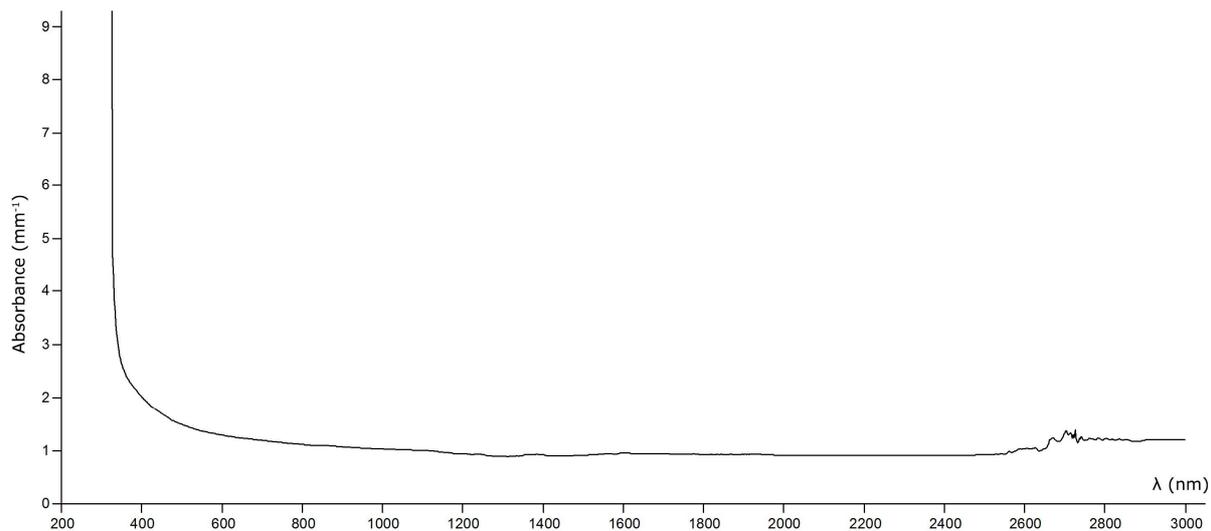


Figure n°20 : Spectre UV-Vis-PIR non polarisé (250 à 3200 nm) obtenu avec le spectromètre Lambda 1050 Perkin Elmer pour l'échantillon PL-01. L'axe des abscisses indique la longueur d'onde en nm, l'axe des ordonnées le coefficient d'absorbance normalisé à l'épaisseur ( $\text{mm}^{-1}$ ).

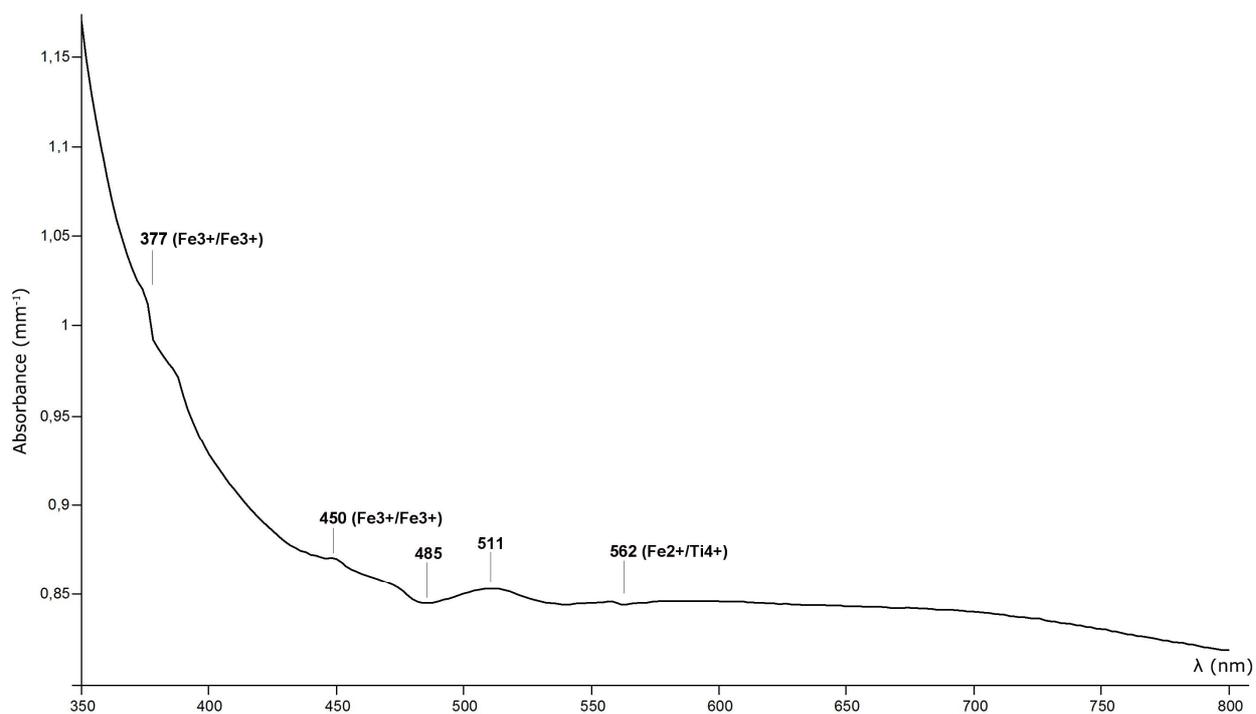


Figure n°21 : Spectre UV-Vis-PIR non polarisé (350 à 800 nm) obtenu avec le spectromètre Lambda 1050 Perkin Elmer pour l'échantillon PL-03. L'axe des abscisses indique la longueur d'onde en nm, l'axe des ordonnées le coefficient d'absorbance normalisé à l'épaisseur ( $\text{mm}^{-1}$ ).

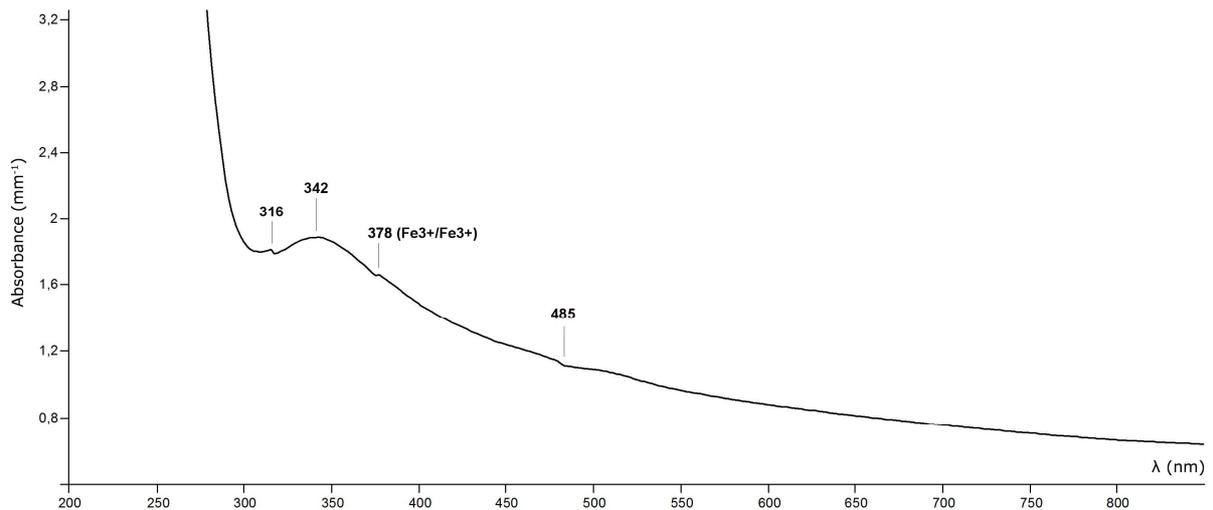


Figure n°22 : Spectre UV-Vis-PIR non polarisé (250 à 800 nm) obtenu avec le spectromètre Lambda 1050 Perkin Elmer pour l'échantillon PL-04. L'axe des abscisses indique la longueur d'onde en nm, l'axe des ordonnées le coefficient d'absorbance normalisé à l'épaisseur ( $\text{mm}^{-1}$ ).

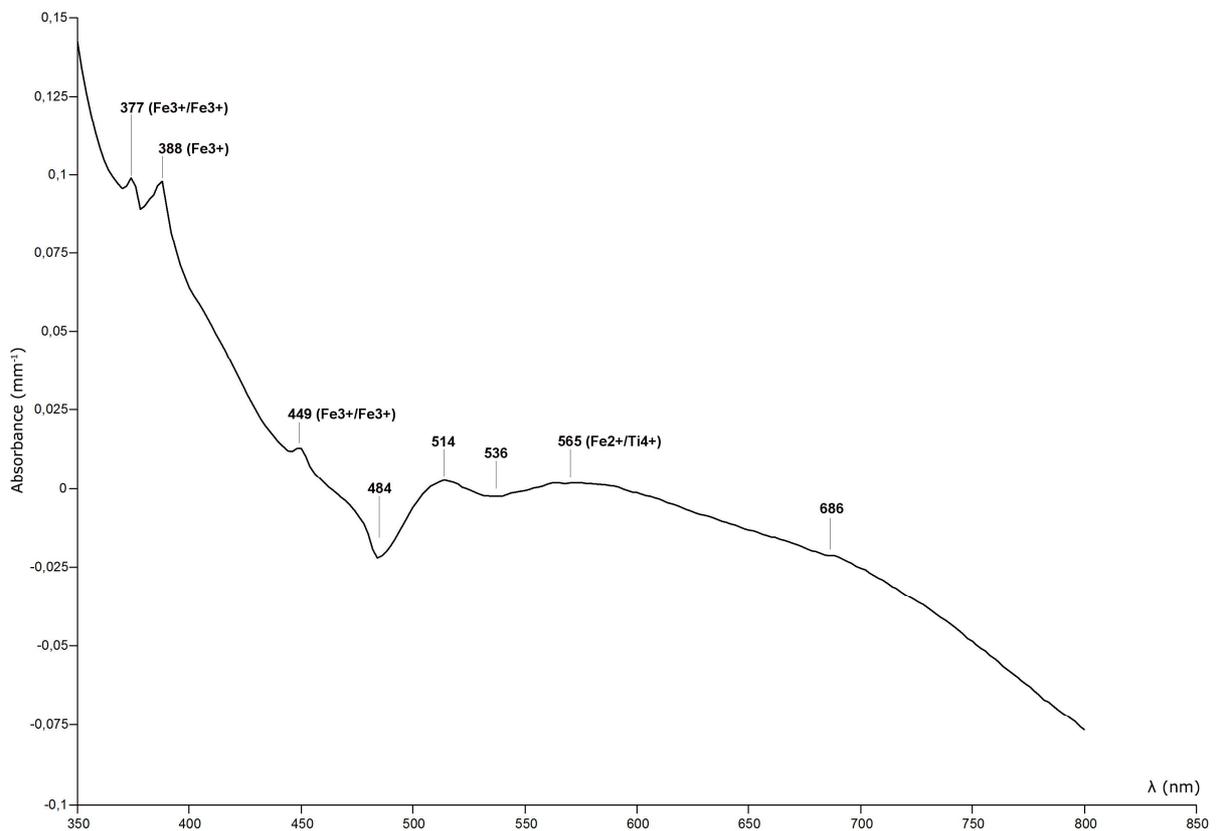


Figure n°23 : Spectre UV-Vis-PIR non polarisé (230 à 850 nm) obtenu avec le spectromètre Lambda 1050 Perkin Elmer pour l'échantillon PL-06. Notez les faibles valeurs d'absorbance. Le spectre montre une série de pics à 374 (UV), 388 nm et 449 nm (violet), 514 nm (vert), ainsi qu'un pic très faible à 686 nm (rouge). Une fenêtre d'absorption est clairement visible à 484 nm (bleu vert), et une seconde, moins importante, existe à 536 nm (vert). L'axe des abscisses indique la longueur d'onde en nm, l'axe des ordonnées le coefficient d'absorbance normalisé à l'épaisseur ( $\text{mm}^{-1}$ ).

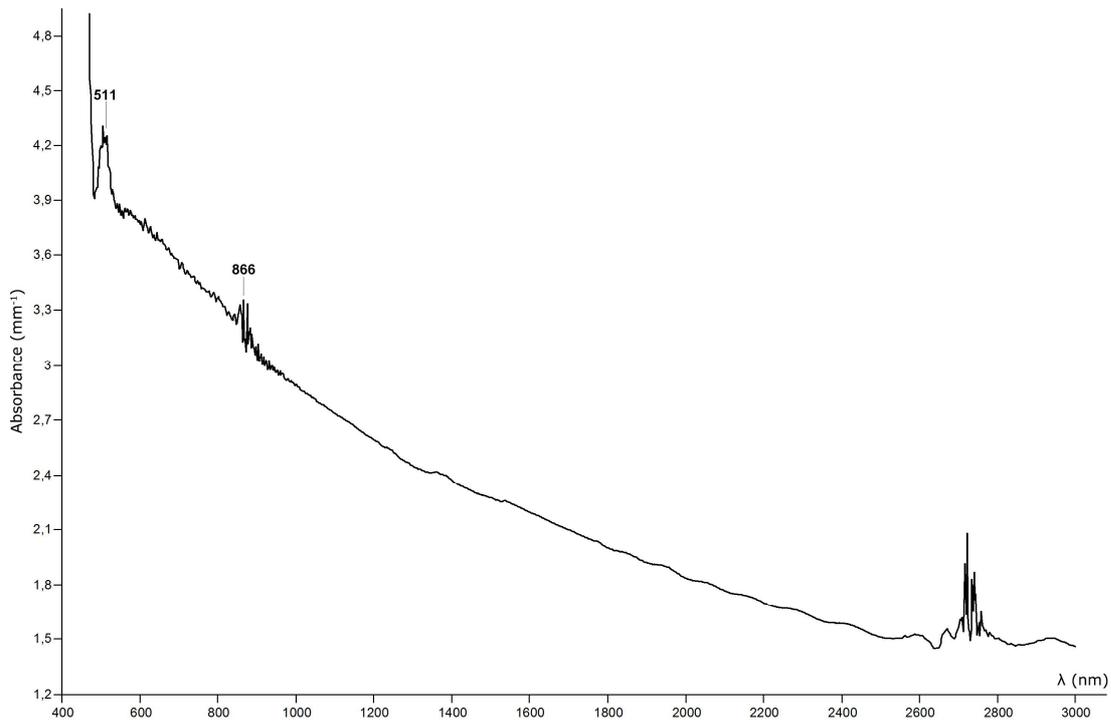


Figure n°24 : Spectre UV-Vis-PIR non polarisé (400 à 3200 nm) obtenu avec le spectromètre Lambda 1050 Perkin Elmer pour l'échantillon PL-07. Le spectre montre globalement un continuum, avec une série de pics entre 850 et 890 nm, et un second ensemble de pics vers 511 nm. L'axe des abscisses indique la longueur d'onde en nm, l'axe des ordonnées le coefficient d'absorbance normalisé à l'épaisseur ( $\text{mm}^{-1}$ ).

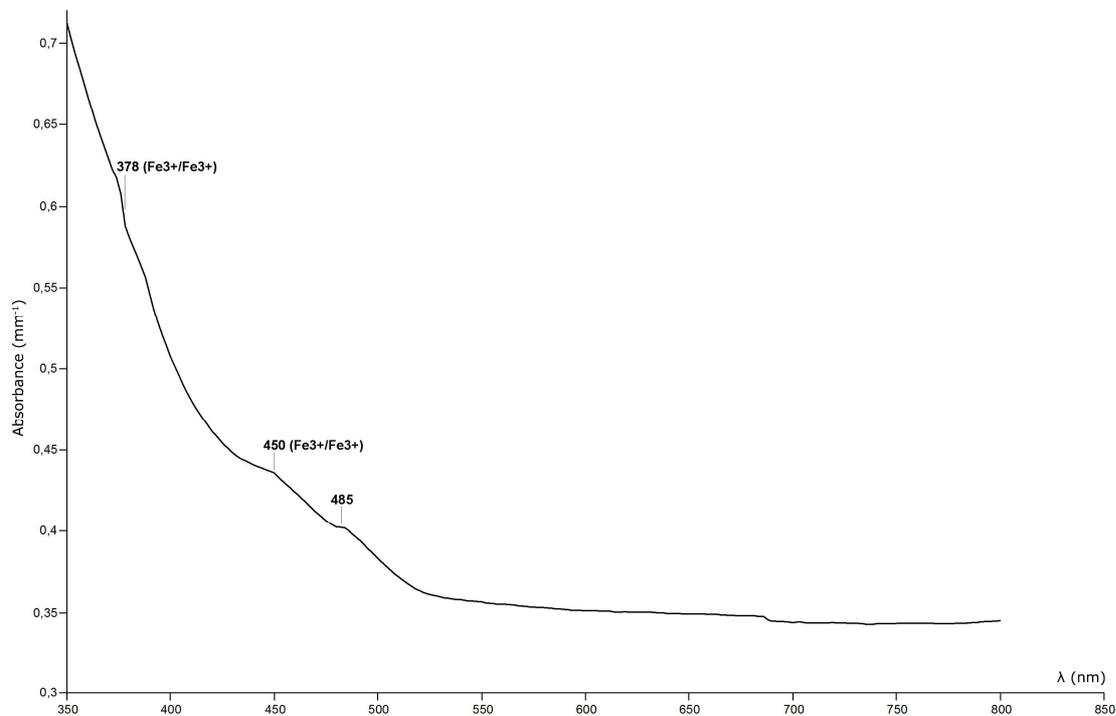


Figure n°25 : Spectre UV-Vis-PIR non polarisé (350 à 850 nm) obtenu avec le spectromètre Lambda 1050 Perkin Elmer pour l'échantillon PL-08 (geuda jaune). L'axe des abscisses indique la longueur d'onde en nm, l'axe des ordonnées le coefficient d'absorbance normalisé à l'épaisseur ( $\text{mm}^{-1}$ ).

## Spectres polarisés

Les spectres polarisés montrent des différences significatives selon que le vecteur électrique  $E$ , normal à la direction de propagation de la lumière, est parallèle ou perpendiculaire à l'axe  $C$  de l'échantillon (sauf pour PL-02, où le vecteur électrique  $E$  est toujours perpendiculaire à l'axe  $C$ ).

En lumière polarisée, lorsque le vecteur électrique  $E$  est perpendiculaire à l'axe  $C$ , on obtient un spectre similaire à celui obtenu en lumière non polarisée. On retrouve en particulier la forme de continuum, avec des caractéristiques d'absorption à 388 nm ( $Fe^{3+}$ ), 450 nm ( $Fe^{3+} / Fe^{3+}$ ) et 565 nm ( $Fe^{2+} / Ti^{4+}$ ). On note également un pic net d'absorption centré autour de 881 nm (peut-être attribuable à la paire  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ ), ainsi qu'un épaulement à 346 nm. La série de pics situés entre 2600 et 2800 nm est également présente dans tous les cas. Un pic à 2266 nm ( $4413\text{ cm}^{-1}$ ), dont l'origine n'est pas expliquée, est également visible.

Avec le vecteur électrique parallèle à l'axe  $C$ , les spectres obtenus sont très différents de ceux collectés avec le vecteur électrique perpendiculaire à l'axe  $C$ . On retrouve certes certaines caractéristiques des seconds, comme un pic à 346 nm et à 881 nm, mais ce sont les divergences qui sont les plus flagrantes.

Au niveau de l'absorbance, presque tous les spectres avec un vecteur électrique parallèle à l'axe  $C$  sont caractérisés par des valeurs plus faibles (à l'exception de PL-12). De plus, ils présentent presque tous un pic centré autour de 441 nm, deux pics conjoints à 609 et 625 nm, une bosse à 1342 nm ( $7446\text{ cm}^{-1}$ ) et enfin deux bandes d'absorption à 2198 ( $4545\text{ cm}^{-1}$ ) et 2341 nm ( $4273\text{ cm}^{-1}$ ). L'une des caractéristiques remarquables est que la forme du spectre est pratiquement identique pour chaque échantillon. De plus, l'un des spectres acquis pour l'échantillon PL-02 (qui a toujours le vecteur  $E$  perpendiculaire à l'axe  $C$ , à cause de l'orientation choisie pour les faces polies parallèles, taillées perpendiculairement à  $C$ ) est similaire aux spectres obtenus pour les autres échantillons avec le vecteur  $E$  parallèle à l'axe  $C$ .

Concernant l'échantillon PL-07, différent des autres échantillons de cette étude (chrysobéryl riche en rutile, et non corindon, voir plus loin), le spectre avec un vecteur électrique parallèle à  $C$  continue de montrer les caractéristiques d'absorption (avec parfois un léger décalage) à 441 nm, 609 nm, 652 nm, 1342 nm et enfin 2200 nm et 2341 nm.

La question se pose donc de savoir si les caractéristiques relevées ci-dessus sont véritablement intrinsèques aux échantillons, ou s'il s'agit d'artefacts ou d'erreurs de mesure.

Notons ici que l'intérêt des mesures d'absorption sur le domaine UV – Visible – Proche infrarouge n'est pas uniquement d'identifier l'origine de la couleur des geudas. Elles se révéleront également essentielles plus tard, étant donné qu'elles pourront être comparées aux spectres collectés après chauffage.

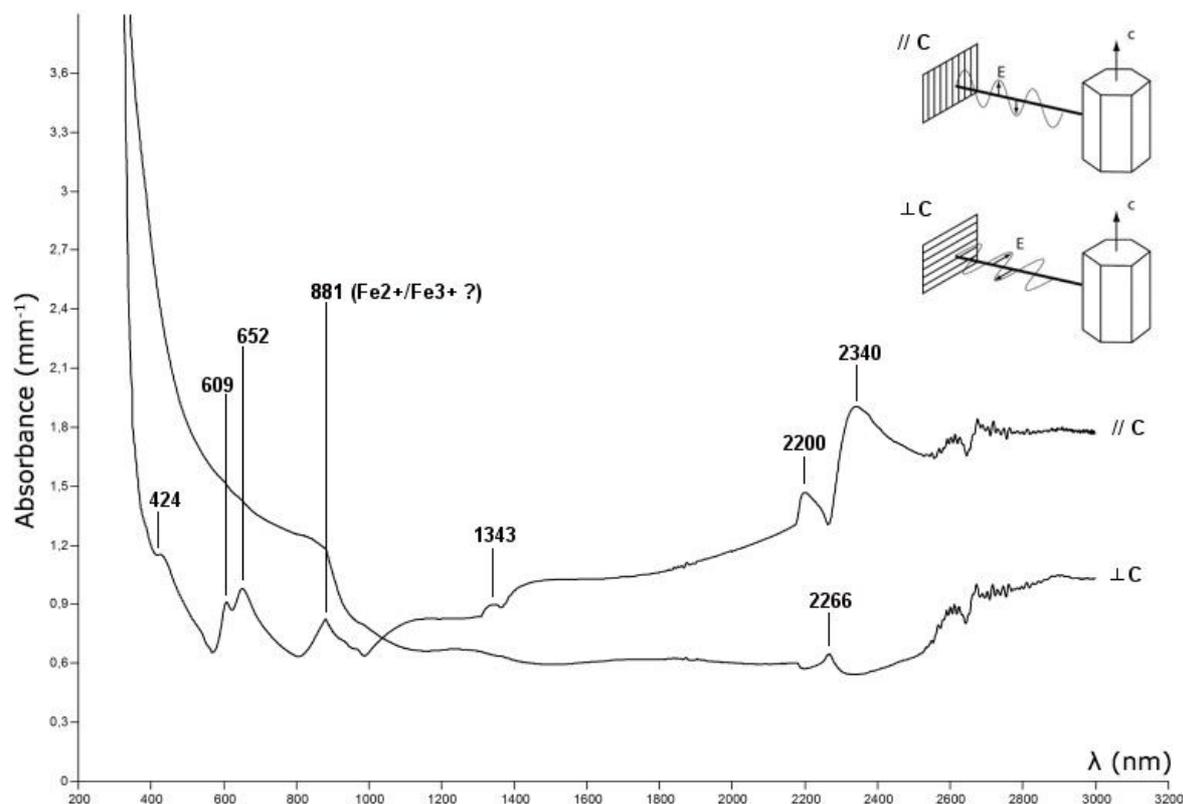


Figure n°26 : Spectre UV-Vis-PIR polarisé (250 à 3000 nm) obtenu avec le spectromètre Cary 5G pour l'échantillon PL-01. L'axe des abscisses indique la longueur d'onde en nm, l'axe des ordonnées le coefficient d'absorbance normalisé à l'épaisseur ( $\text{mm}^{-1}$ ).

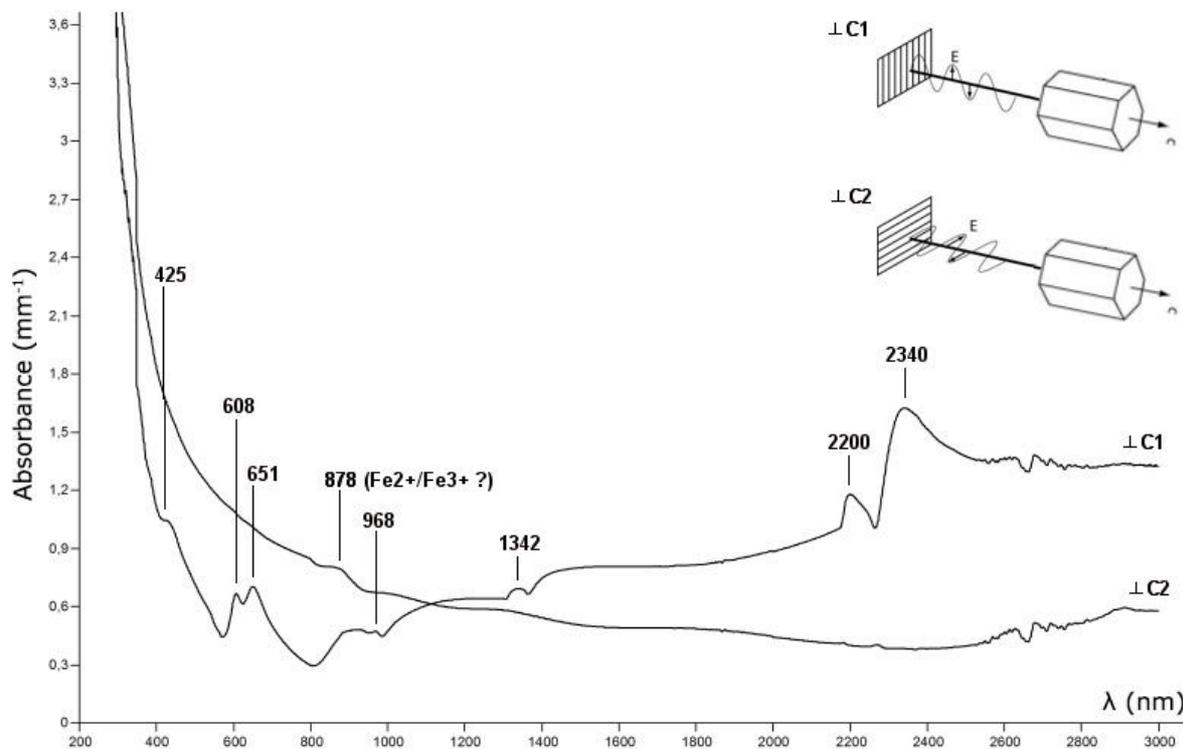


Figure n°27 : Spectre UV-Vis-PIR polarisé (250 à 3000 nm) obtenu avec le spectromètre Cary 5G pour l'échantillon PL-02. L'axe des abscisses indique la longueur d'onde en nm, l'axe des ordonnées le coefficient d'absorbance normalisé à l'épaisseur ( $\text{mm}^{-1}$ ).

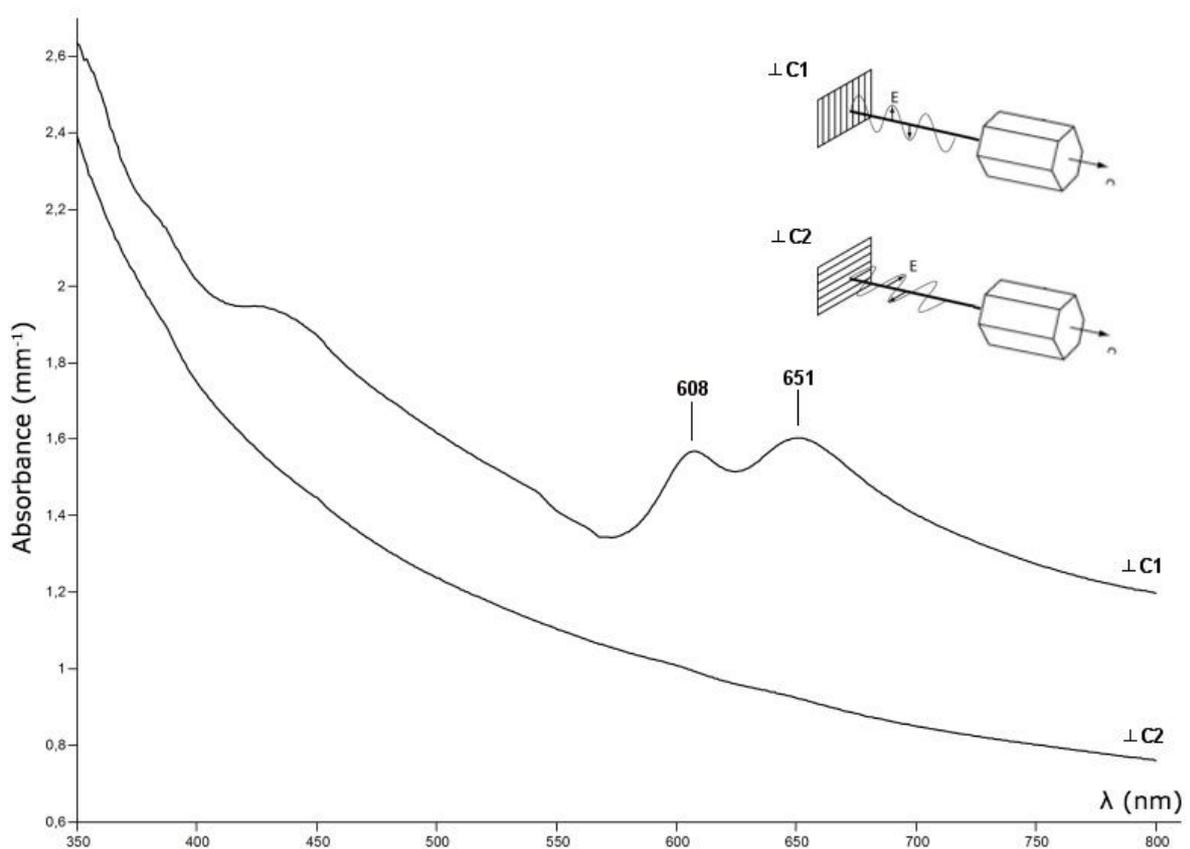


Figure n°28 : Spectre UV-Vis-PIR polarisé (350 à 800 nm) obtenu avec le spectromètre Cary 5G pour l'échantillon PL-02. L'axe des abscisses indique la longueur d'onde en nm, l'axe des ordonnées le coefficient d'absorbance normalisé à l'épaisseur ( $\text{mm}^{-1}$ ).

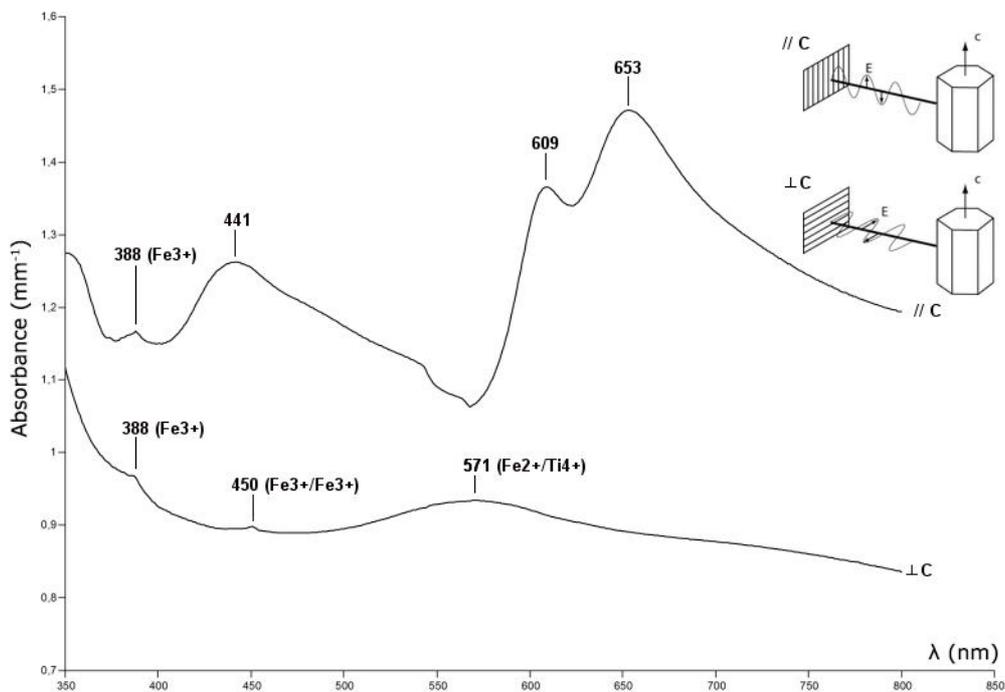


Figure n°29 : Spectre UV-Vis-PIR polarisé (350 à 800 nm) obtenu avec le spectromètre Cary 5G pour l'échantillon PL-03. L'axe des abscisses indique la longueur d'onde en nm, l'axe des ordonnées le coefficient d'absorbance normalisé à l'épaisseur ( $\text{mm}^{-1}$ ).

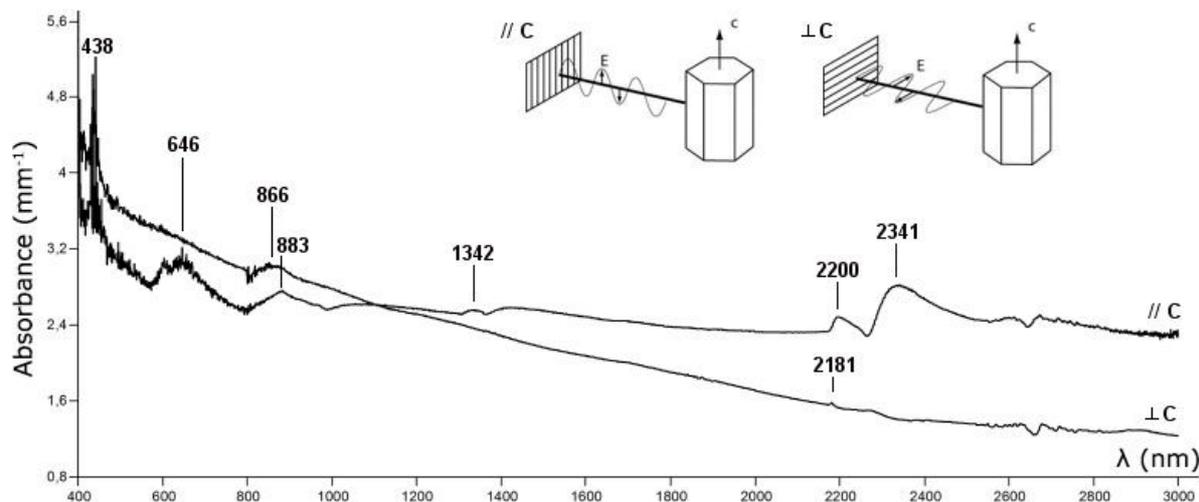


Figure n°30 : Spectre UV-Vis-PIR polarisé (400 à 3000 nm) obtenu avec le spectromètre Cary 5G pour l'échantillon PL-07. L'axe des abscisses indique la longueur d'onde en nm, l'axe des ordonnées le coefficient d'absorbance normalisé à l'épaisseur ( $\text{mm}^{-1}$ )

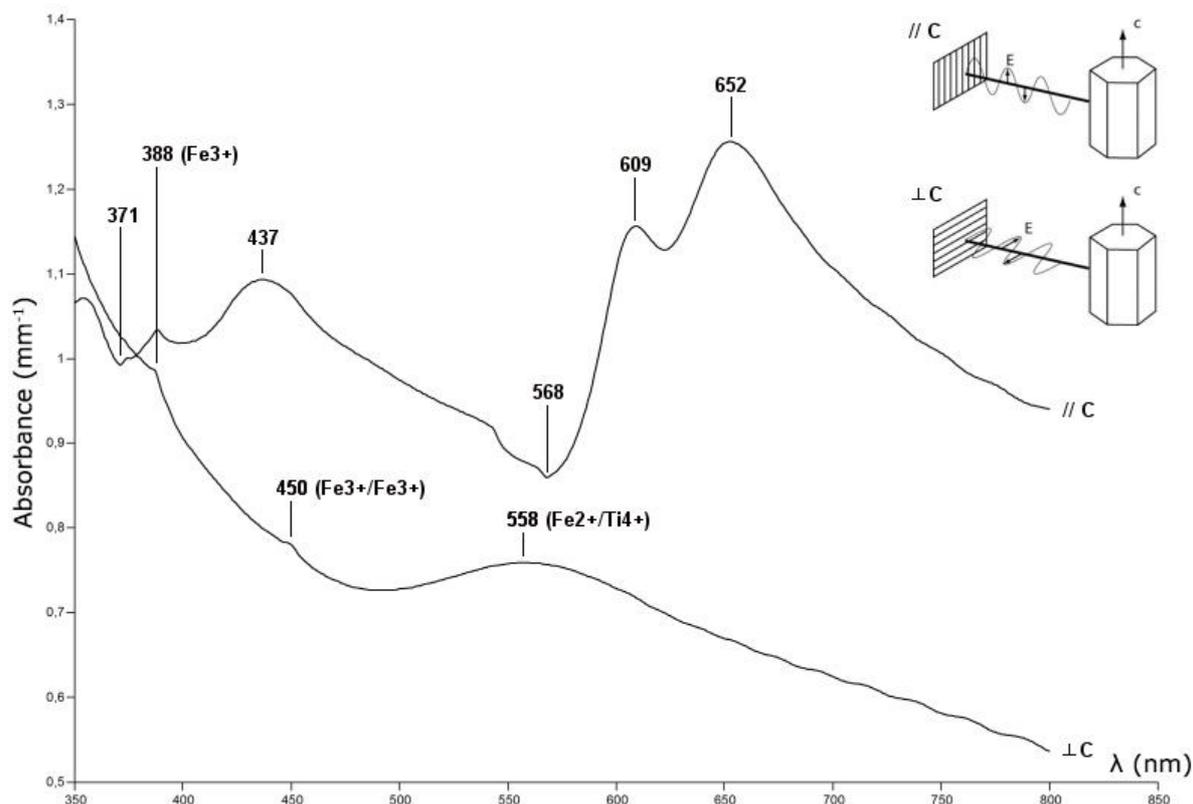
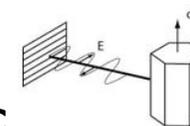


Figure n°31 : Spectre UV-Vis-PIR polarisé (250 à 3000 nm) obtenu avec le spectromètre Cary 5G pour l'échantillon PL-10. L'axe des abscisses indique la longueur d'onde en nm, l'axe des ordonnées le coefficient d'absorbance normalisé à l'épaisseur ( $\text{mm}^{-1}$ ).

### Spectres UV-Visible-PIR non polarisés

Longueur d'ondes	316 nm	342 nm	379 nm	388 nm	450 nm	483 nm	511 nm	536 nm	565 nm	866 nm	2600-2800 nm
Eléments			Fe <sup>3+</sup> /Fe <sup>3+</sup> +	Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup> /Fe <sup>3+</sup> +				Fe <sup>2+</sup> /Ti <sup>4</sup> +		
Echantillon											
PL-01											X
PL-02											X
PL-03			X		X	X	X		X		X
PL-04	X	X	X			X					X
PL-05	X		X								X
PL-06			X	X	X	X	X	X	X		X
PL-07							X			X	XX
PL-08			X		X	X					X
PL-09			X	X		X					XX
PL-10			X	X		X					X
PL-11		X	X								XX
PL-12				X	X	X			X		X

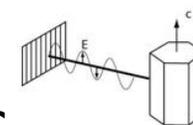
Tableau n°5 : Position en longueur d'onde des principales caractéristiques d'absorption sur le domaine UV – visible – proche infrarouge des échantillons de geudas (pics d'absorption, bandes d'absorption et fenêtres).



### Spectres UV-Visible polarisés, mesures perpendiculaire à l'axe C

Longueur d'ondes	346 nm	388 Nm	425 nm	438 nm	450 nm	565 nm	608 nm	651 nm	866 nm	878 nm	881 Nm	968 nm	1342 nm	2181 nm	2200 nm	2600 - 2800 nm	2266 nm	2340 nm
Eléments		Fe3+			Fe3+	Fe2+ /Ti4+					Fe2+ /Fe3 +?							
Echantillon																		
PL-01											X					X	X	
PL-02 (c1)			X				X	X					X	X		X		X
PL-02 (c2)										X								
PL-03		X			X	X										X		
PL-04	X										X					X	X	
PL-05	X										X					X		
PL-06	X	X		X							X					X		
PL-07				X					X					X		X		
PL-08	X															X		
PL-09		X									X					X		
PL-10		X			X	X										X		
PL-11	X					(X)					X					X		
PL-12		X			X	X										X		

Tableau n°6 : Position en longueur d'onde des principales caractéristiques d'absorption sur le domaine UV - visible - proche infrarouge en lumière polarisée ( $E \perp C$ ) des échantillons de geudas (pics d'absorption, bandes d'absorption et fenêtres).



### Spectres UV-Visible polarisés, mesures parallèles à l'axe C

Longueur d'ondes	346 nm	371 nm	379 nm	388 nm	424 nm	441 nm	450 nm	565 nm	609 nm	652 nm	811 nm	881 nm	936 nm	971 nm	989 nm	134 nm	187 nm	220 nm	234 nm	260 nm
Eléments			Fe3 +/F e3+	Fe3 +			Fe3 +	Fe2 +/Ti 4+												
Echantillon																				
PL-01					X				X	X		X				X		X	X	X
PL-02	-		-	-	-	-	-	-	-	-		-		-	-	-	-	-	-	-
PL-03				X		X			X	X		X		X		X		X	X	X
PL-04	X					X			X	X		X			X	X	X	X	X	X
PL-05	X					X			X	X		X			X		X	X	X	X
PL-06	X			X		X			X	X		X	X	X		X		X	X	X
PL-07						X				X		X				X		X	X	X
PL-08	X					X			X	X	X	X		X		X		X	X	X
PL-09						X			X	X	X	X				X		X	X	X
PL-10		X		X		X		X	X	X		X				X		X	X	X
PL-11	X							X	X		X					X		X	X	X
PL-12	X			X		X		X	X	X		X				X		X	X	X

Tableau n°7 : Position en longueur d'onde des principales caractéristiques d'absorption sur le domaine UV – visible – proche infrarouge en lumière polarisée (E // C) des échantillons de geudas (pics d'absorption, bandes d'absorption et fenêtres).

## **Spectrométrie FTIR**

A l'exception de PL-07, le spectre FTIR des échantillons montre une forte absorption vers  $1500\text{ cm}^{-1}$  due à la liaison Al-O, avec un épaulement à  $1521\text{ cm}^{-1}$  et un pic à  $1433\text{ cm}^{-1}$ . Au-delà de  $1400\text{ cm}^{-1}$ , on observe une saturation sous la forme d'une sorte de plateau très bruyant (absorption du corindon entre  $400$  et  $1600\text{ cm}^{-1}$ ).

Un pic fréquent à  $2343\text{ cm}^{-1}$  s'explique par la présence de dioxyde de carbone gazeux. Étant donné que le  $\text{CO}_2$  atmosphérique a normalement été éliminé du spectre lors de l'établissement de la ligne de base (baseline), le dioxyde de carbone détecté pourrait être celui présent dans des inclusions.

Dans la plupart des cas, aucune autre caractéristique d'absorption n'est visible, ce qui est typique des corindons d'origine non-basaltiques (y compris l'absence de pics dans la région  $3000\text{ cm}^{-1}$  à  $3500\text{ cm}^{-1}$  des liaisons O-H, ce qui indique l'absence probable de traitements thermiques).

Le spectre FTIR de l'échantillon PL-05 (Otou, le cristal possédant un secteur jaunâtre) et PL-08 (geuda jaune) montre un pic à  $3163\text{ cm}^{-1}$ , qui a été documenté dans des saphirs jaunes naturels non chauffés, et qui serait dû à l'association de groupements hydroxyles avec du  $\text{Mg}^{2+}$  (Smith et al., 2006).

Les échantillons ayant été correctement nettoyés par un solvant polaire (éthanol), aucun contaminant d'origine organique (traces de doigts, résines, pâtes) n'absorbe entre  $2810$  à  $3000\text{ cm}^{-1}$ .

En ce qui concerne l'échantillon PL-07, si le spectre FTIR montre une forte absorption en dessous de  $1500\text{ cm}^{-1}$ , il présente un aspect bien différent de ceux des autres échantillons, avec des pics à  $1714\text{ cm}^{-1}$ ,  $1848\text{ cm}^{-1}$ ,  $2153\text{ cm}^{-1}$ ,  $2409\text{ cm}^{-1}$ ,  $2859$  et  $2931\text{ cm}^{-1}$ , et enfin un double pic à  $3145$  et  $3248\text{ cm}^{-1}$ . Il est donc clair que cet échantillon est minéralogiquement différent des autres geudas (voir ci-dessous).

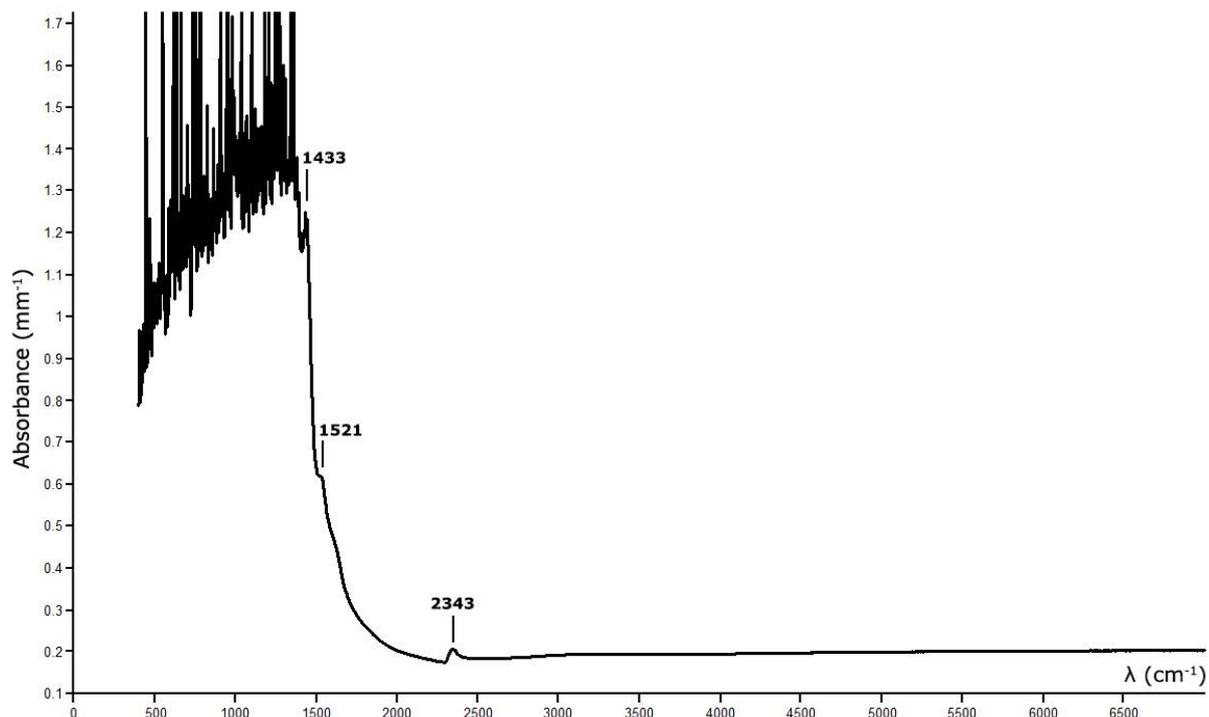


Figure n°32 : Spectre FTIR typique (0 à 6500  $\text{cm}^{-1}$ ) obtenu avec le spectromètre FTIR Vertex 70 pour l'échantillon PL-01. L'axe des abscisses indique la longueur d'onde en  $\text{cm}^{-1}$ , l'axe des ordonnées le coefficient d'absorbance normalisé à l'épaisseur ( $\text{mm}^{-1}$ ).

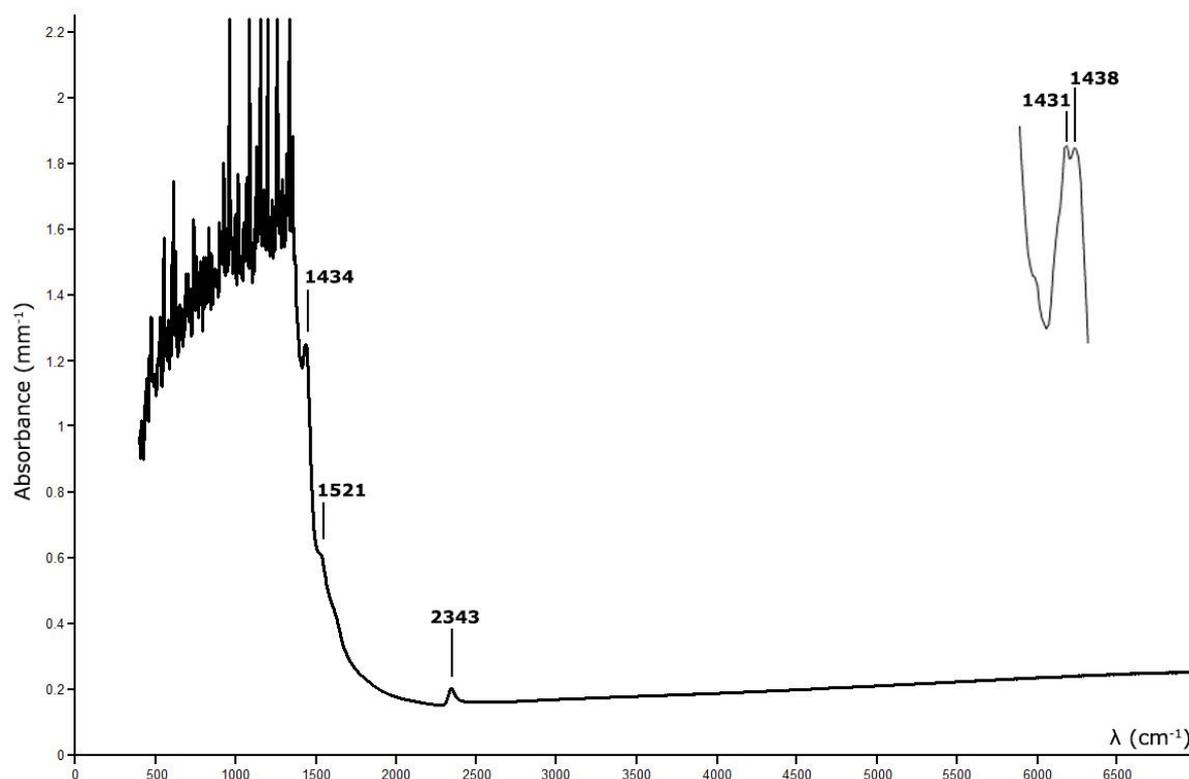


Figure n°33 : Spectre FTIR (500 à 6500  $\text{cm}^{-1}$ ) obtenu avec le spectromètre FTIR Vertex 70 pour l'échantillon PL-11. L'axe des abscisses indique la longueur d'onde en  $\text{cm}^{-1}$ , l'axe des ordonnées le coefficient d'absorbance normalisé à l'épaisseur ( $\text{mm}^{-1}$ ).

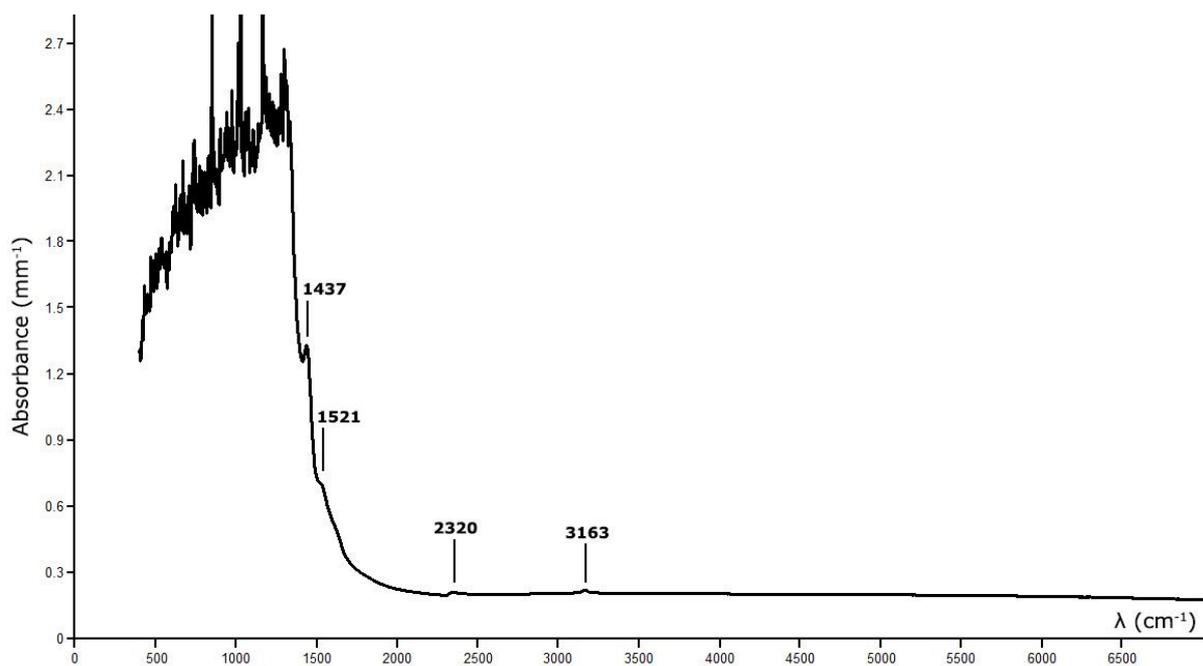


Figure n°34 : Spectre FTIR (500 à 6500  $\text{cm}^{-1}$ ) obtenu avec le spectromètre FTIR Vertex 70 pour l'échantillon PL-08. L'axe des abscisses indique la longueur d'onde en  $\text{cm}^{-1}$ , l'axe des ordonnées l'absorbance normalisé à l'épaisseur ( $\text{mm}^{-1}$ ).

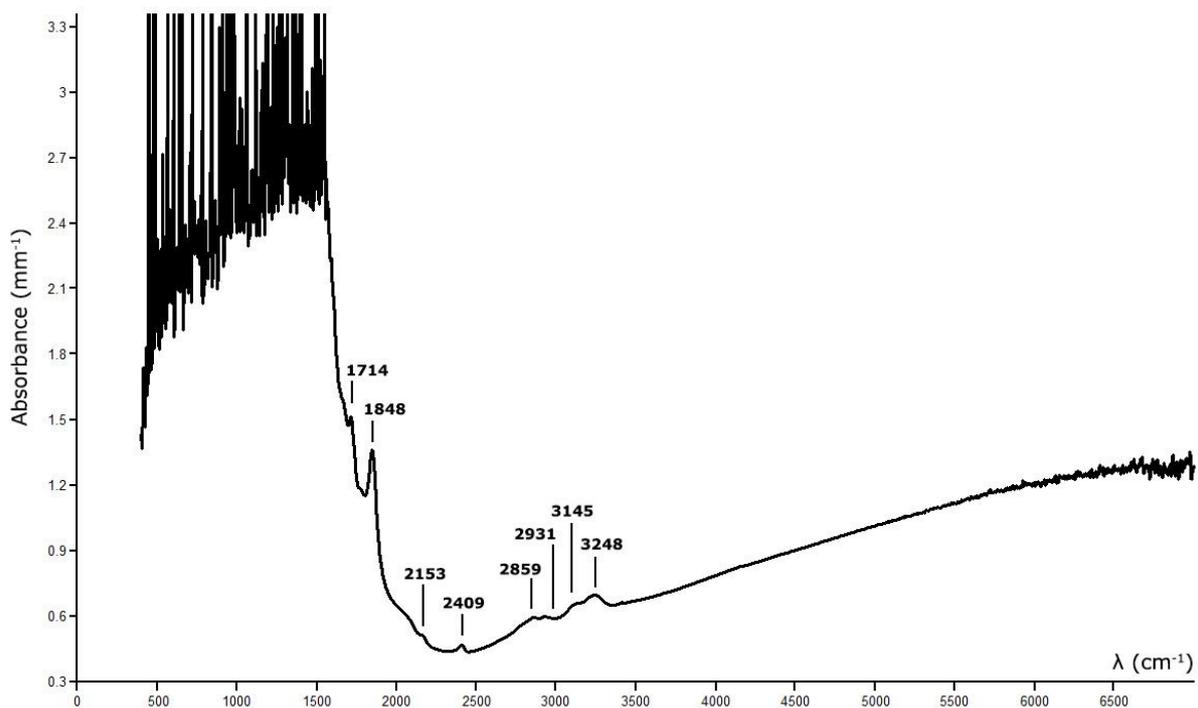


Figure n°35 : Spectre FTIR (500 à 6500  $\text{cm}^{-1}$ ) obtenu avec le spectromètre FTIR Vertex 70 pour l'échantillon PL-07. L'axe des abscisses indique la longueur d'onde en  $\text{cm}^{-1}$ , l'axe des ordonnées l'absorbance normalisé à l'épaisseur ( $\text{mm}^{-1}$ ).

### Spectres FTIR non polarisés (tous les échantillons à l'exception de PL-07)

Nombre d'ondes	1433 cm <sup>-1</sup>	1521 cm <sup>-1</sup>	2343 cm <sup>-1</sup>	3163 cm <sup>-1</sup>
Composé			(CO <sub>2</sub> )	-OH ?
Echantillon				
PL-01	X	X	X	
PL-02			X	
PL-03		X	X	
PL-04	X	X		
PL-05	X	X	X	X
PL-06	X	X	X	
PL-07	-	-	-	-
PL-08	X	X	X	X
PL-09	X		X	
PL-10	X	X	X	
PL-11	X	X	X	
PL-12	X	X		

Tableau n°8 : Position en longueur d'onde des principales caractéristiques d'absorption en spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier des échantillons de geudas investigués dans le cadre de cette étude.

### Spectres FTIR non polarisés (PL-07 uniquement)

Nombre d'ondes	1714 cm <sup>-1</sup>	1848 cm <sup>-1</sup>	2153 cm <sup>-1</sup>	2409 cm <sup>-1</sup>	2859 cm <sup>-1</sup>	2931 cm <sup>-1</sup>	3145 cm <sup>-1</sup>	3248 cm <sup>-1</sup>
Composé			(CO <sub>2</sub> )					
Echantillon								
PL-07	X	X	X	X	X	X	X	X

Tableau n°9 : Position en longueur d'onde des principales caractéristiques d'absorption en spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier pour l'échantillon PL-07.

## **Spectrométrie Raman**

La microspectrométrie Raman s'est relevée très utile, non seulement pour confirmer la nature minéralogique des échantillons, mais aussi et surtout pour identifier les inclusions (Pinet et al., 1992).

Pour tous les échantillons sauf PL-07, les spectres Raman montrent les pics caractéristiques du corindon (380 418 428 644 750  $\text{cm}^{-1}$ ), mais tous les pics ne sont pas présents à chaque fois.

Selon les échantillons, on note une fluorescence de plus en plus forte vers le rouge. Cette dernière est ainsi particulièrement intense pour PL-01, et absente pour PL-02.

Pour certains échantillons, des pics autres que ceux du corindon apparaissent sur les spectres Raman. C'est en particulier le cas du rutile, qui possède un pic diagnostic à 613  $\text{cm}^{-1}$ . Le signal du rutile ressort particulièrement bien lorsque la mise au point est effectuée sur des aiguilles à fort pouvoir réfléchissant.

Sur l'échantillon PL-03, des analyses effectuées sur l'inclusion PL-03 i001 affleurant en surface, indiquée par un cercle blanc sur la planche n°5, indique la présence de sidérite (carbonate de fer). Celle-ci remplit vraisemblablement un tube qui recoupe la surface du cristal.

Pour cette même inclusion, un pic à 1725  $\text{cm}^{-1}$  trahit peut-être la présence d'une petite quantité de graphite. L'inclusion PL-05 i001 (voir planche n°5) a également été identifiée comme étant du graphite (ce qui serait cohérent avec son aspect opaque, noir), grâce à un pic très net à 1581  $\text{cm}^{-1}$  (le spectre montre également un pic à 1366  $\text{cm}^{-1}$ , d'origine inconnue).

Des analyses effectuées sur l'inclusion PL-04 i001, indiquée par un cercle blanc sur la planche n°5, révèle la présence de dioxyde de carbone (doublets de Fermi entre 1282 et 1285  $\text{cm}^{-1}$  et 1386 et 1388  $\text{cm}^{-1}$ ). L'inclusion i004 à fort relief indiquée par un cercle blanc sur la planche n°5 correspond elle aussi à du  $\text{CO}_2$  gazeux. La présence d'inclusions assez grosses de  $\text{CO}_2$  laisse penser que certaines pierres n'ont pas été chauffées (Koivula, 1986).

Enfin, le spectre Raman de l'échantillon PL-07 est bien différent de celui des autres échantillons. Si l'échantillon contient du corindon, identifiable par son pic à 418  $\text{cm}^{-1}$ , il renferme également du rutile, ainsi que du chrysobéryl, qui est probablement en majorité, si l'on se réfère à la densité de 3,6 de la pierre, ainsi qu'à son aspect chatoyant.

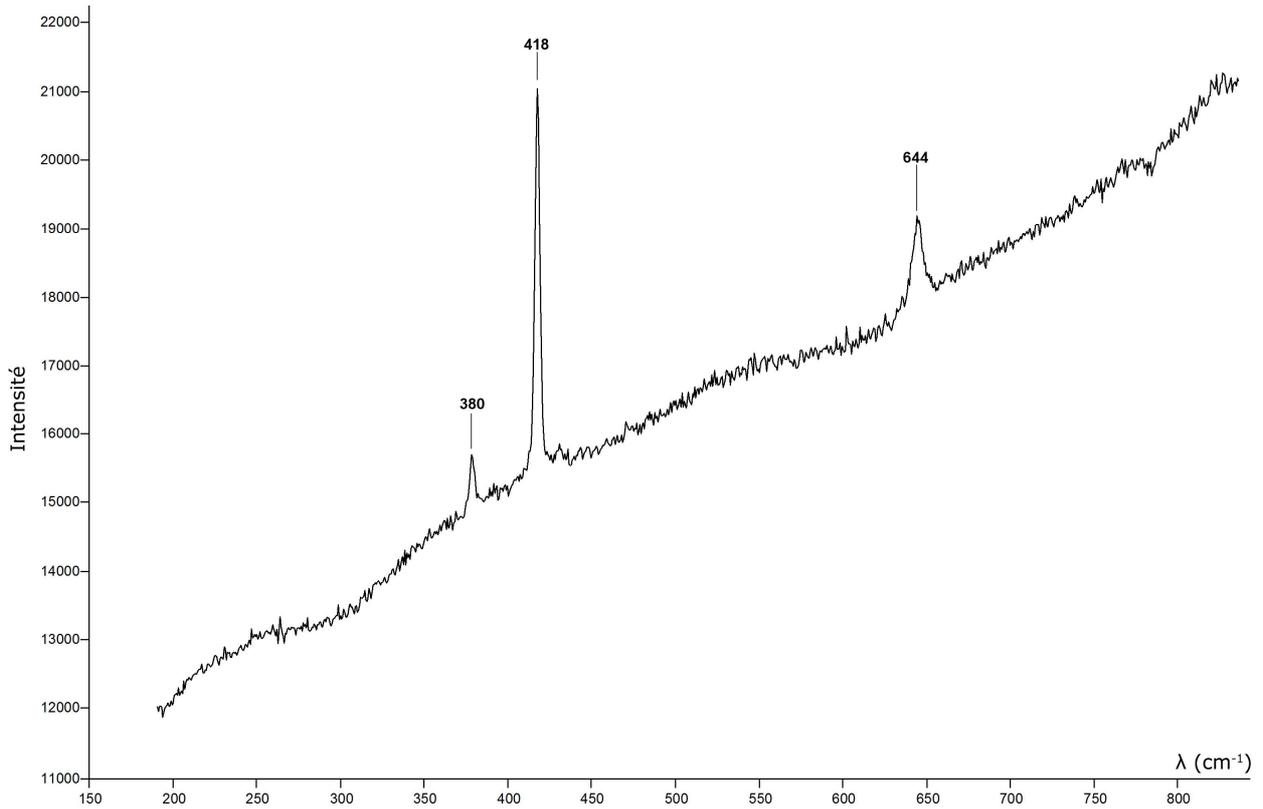


Figure n°36 : Spectre Raman obtenu avec le spectromètre T64000 pour l'échantillon PL-01. Aucune caractéristique d'absorption n'existe au-delà de 800  $\text{cm}^{-1}$ . L'axe des abscisses indique la longueur d'onde en  $\text{cm}^{-1}$ , l'axe des ordonnées l'intensité.

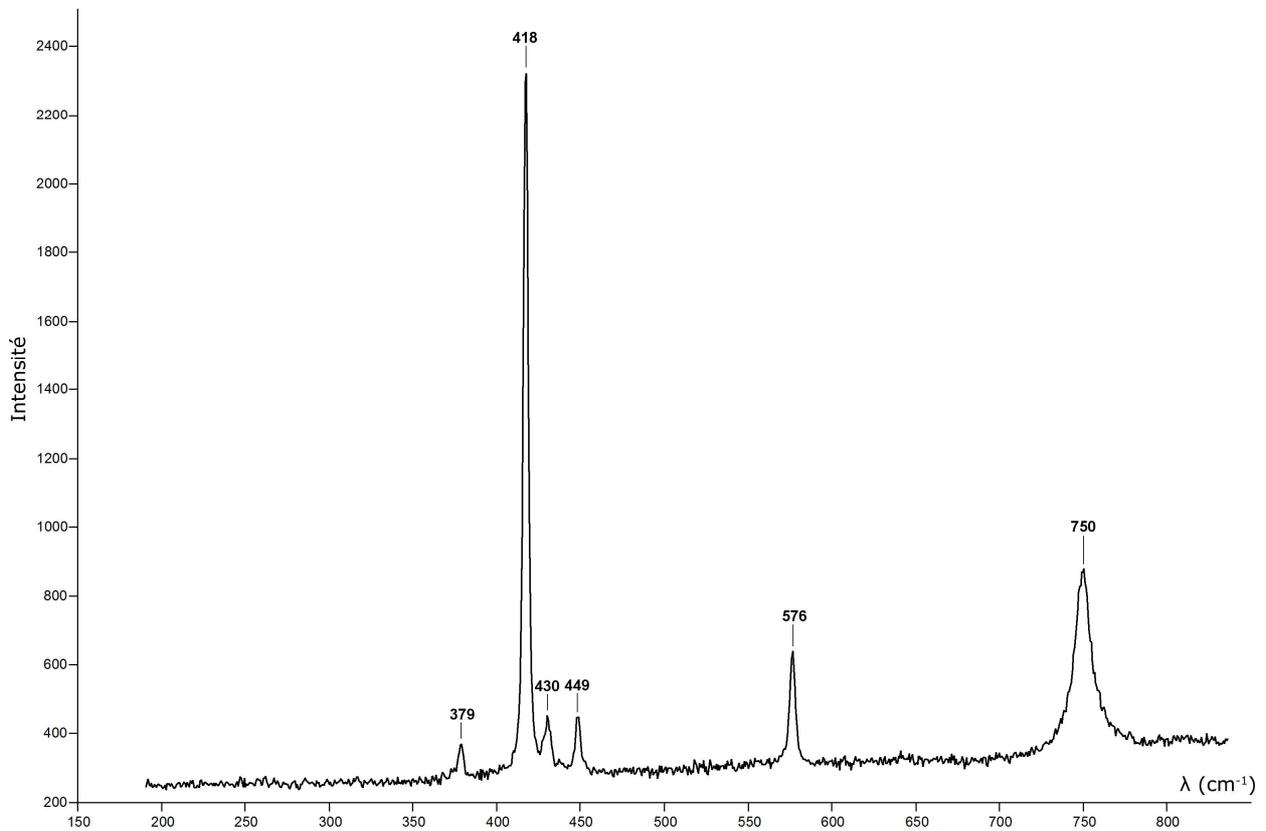


Figure n°37 : Spectre Raman obtenu pour l'échantillon PL-02. L'axe des abscisses indique la longueur d'onde en  $\text{cm}^{-1}$ , l'axe des ordonnées l'intensité.

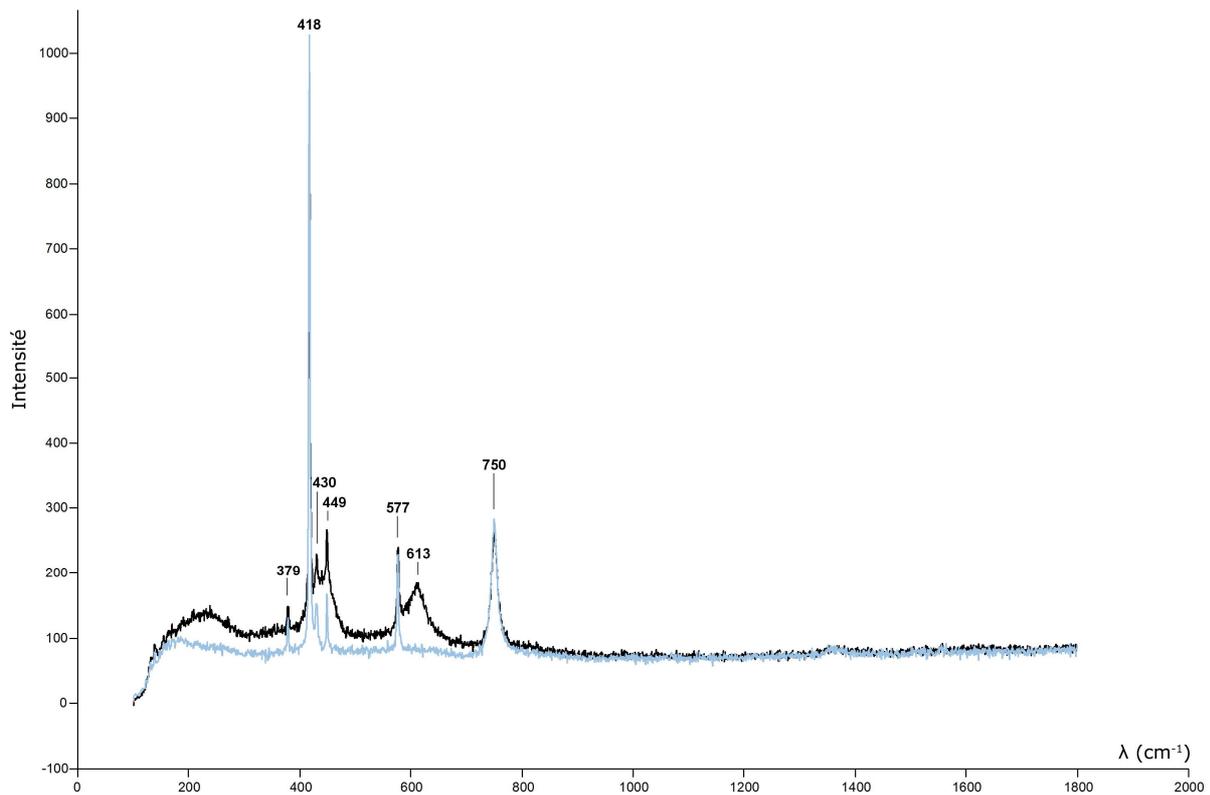


Figure n°38 : Spectre Raman obtenu pour l'échantillon PL-02, sur une aiguille à fort pouvoir réfléchissant. Le spectre de la matrice est indiqué en gris bleu. L'axe des abscisses indique la longueur d'onde en  $\text{cm}^{-1}$ , l'axe des ordonnées l'intensité.

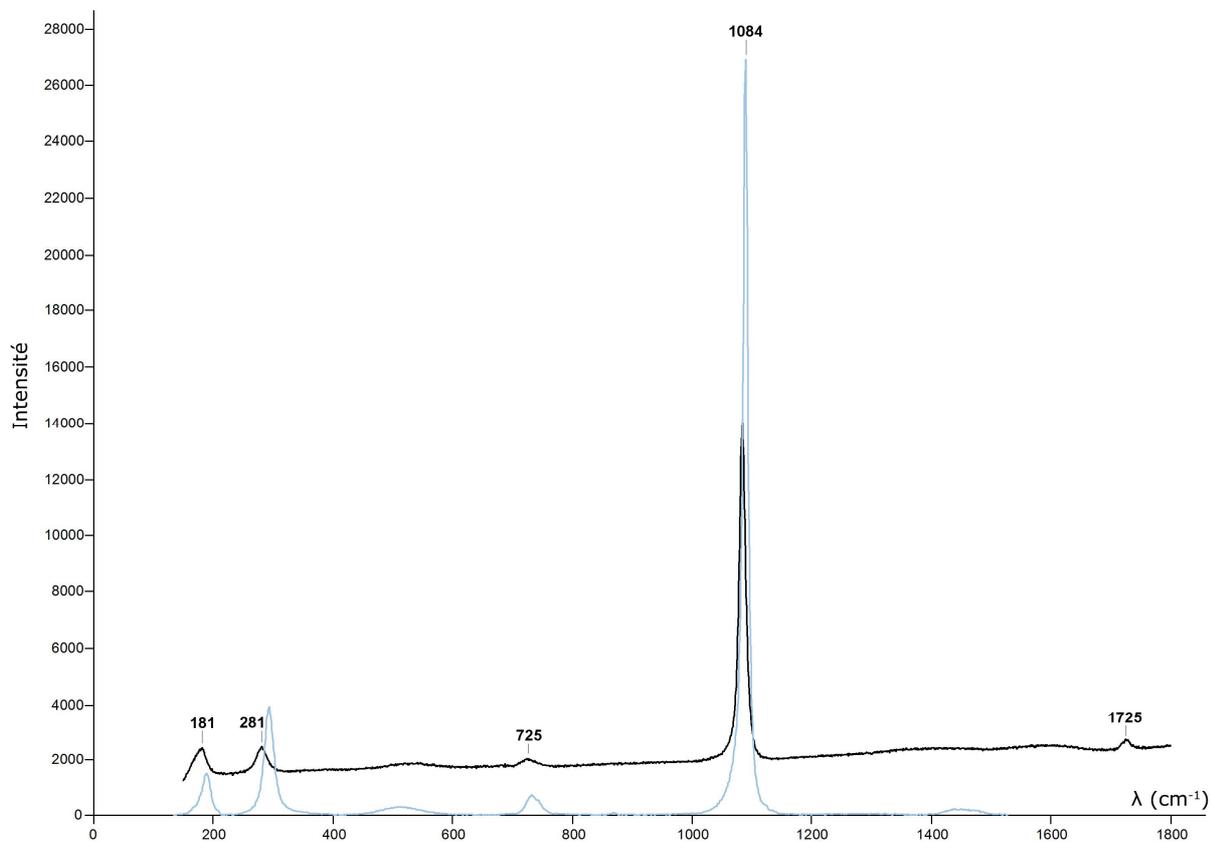


Figure n°39 : Spectre Raman pour l'échantillon PL-03 sur l'inclusion i001. L'axe des abscisses indique la longueur d'onde en  $\text{cm}^{-1}$ , l'axe des ordonnées l'intensité. Un spectre de référence de la sidérite est présenté en gris bleu (RRUFF R040034).

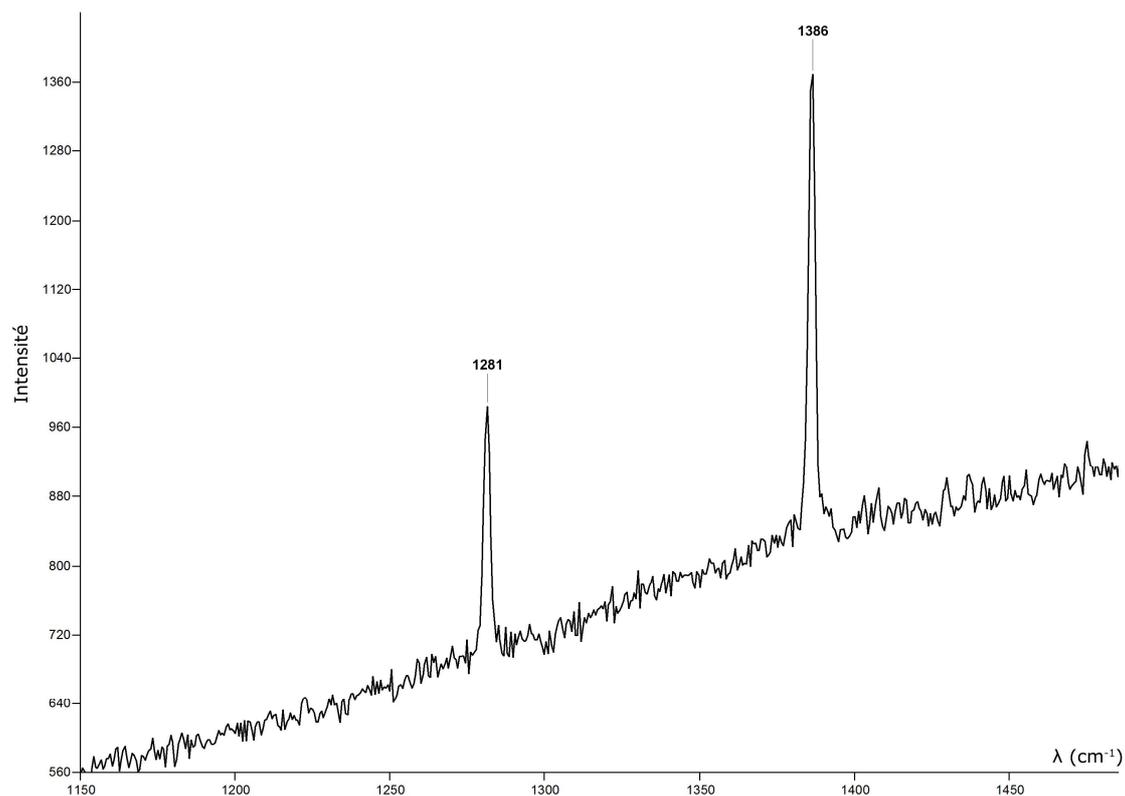


Figure n°40 : Spectre Raman pour l'échantillon PL-04 sur une inclusion opaque (i001). Doublet de Fermi du CO<sub>2</sub> : 1281 et 1386 cm<sup>-1</sup>. L'axe des abscisses indique la longueur d'onde en cm<sup>-1</sup>, l'axe des ordonnées l'intensité.

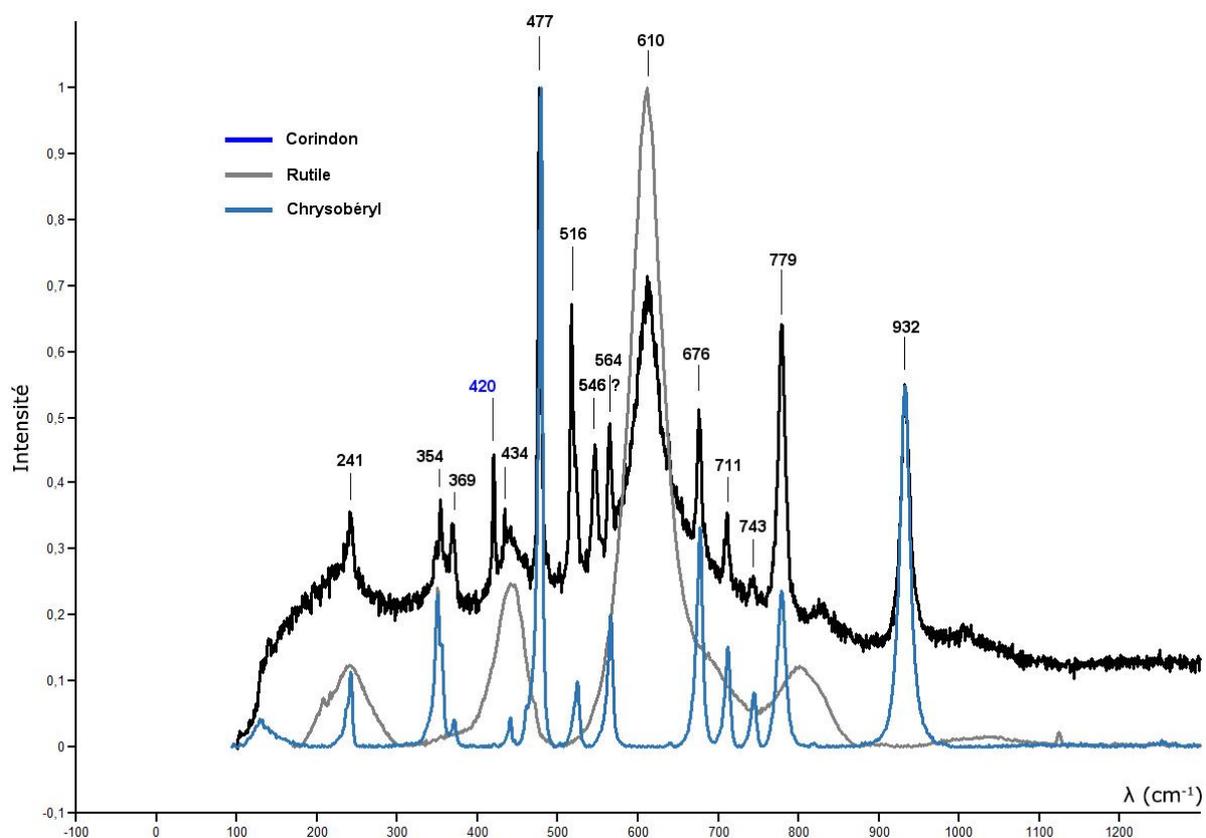


Figure n°41 : Spectre Raman pour PL-07. En gris, le spectre de référence du rutile (RRUFF R040049) et en bleu, celui du chrysoberyl (RRUFF X080004). L'axe des abscisses indique la longueur d'onde en cm<sup>-1</sup>, l'axe des ordonnées l'intensité.

### Analyses Raman (tous les échantillons à l'exception de PL-07)

<b>Pics</b>	<b>380 cm<sup>-1</sup></b>	<b>418 cm<sup>-1</sup></b>	<b>423 cm<sup>-1</sup></b>	<b>430 cm<sup>-1</sup></b>	<b>434 cm<sup>-1</sup></b>	<b>443 cm<sup>-1</sup></b>	<b>449 cm<sup>-1</sup></b>	<b>576 cm<sup>-1</sup></b>	<b>613 cm<sup>-1</sup></b>	<b>644 cm<sup>-1</sup></b>	<b>750 cm<sup>-1</sup></b>	<b>Fluo</b>
<b>Composé</b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>		<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>		<b>TiO<sub>2</sub></b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>TiO<sub>2</sub></b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	
<b>Echantillon</b>												
<b>PL-01</b>	X	X								X	X	XX
<b>PL-02</b>	X	X				X		X	X			
<b>PL-03</b>	X	X			X					X		X
<b>PL-04</b>	X	X			X		X	X		X	X	X
<b>PL-05</b>	X	X	X	X	X					X		X
<b>PL-06</b>	X	X		X						X		X
<b>PL-08</b>	X	X		X			X	X		X	X	XX
<b>PL-09</b>	X	X		X			X	X		X	X	X
<b>PL-10</b>	X	X		X			X	X		X	X	
<b>PL-11</b>	X	X		X						X		X
<b>PL-12</b>	X	X		X			X	X		X	X	X

Tableau n°10 : Position des pics en cm<sup>-1</sup> sur les spectres Raman obtenus sur les échantillons de geudas (à l'exception de PL-07).

## ***Cartographie Raman***

La détection de rutile par spectrométrie Raman, et l'importance du rutile dans la problématique sous-jacente à ce travail (le chauffage des geudas) a conduit à évaluer l'intérêt de la technique de cartographie Raman.

Les tests ont été effectués sur l'échantillon PL-02, et ont donné immédiatement une bonne vision de la distribution du rutile (particules et aiguilles) en surface (sur un peu moins de  $100 \mu^2$ ), et ce pour des temps de balayage relativement courts (20 minutes environ par échantillon).

Les données recueillies montrent une excellente corrélation entre l'image optique et les cartes de composition. Quand le rutile et le corindon sont affichés, le rutile ressort particulièrement bien. Il en est de même lorsque le rutile est sélectionné pour l'affichage. Enfin, les cartes du corindon ne montrent aucune ombre correspondant aux zones riches en rutile, ce qui s'explique sans doute par la finesse des particules et aiguilles de  $\text{TiO}_2$ , comparée au volume de la matrice de corindon sondée par le faisceau laser.

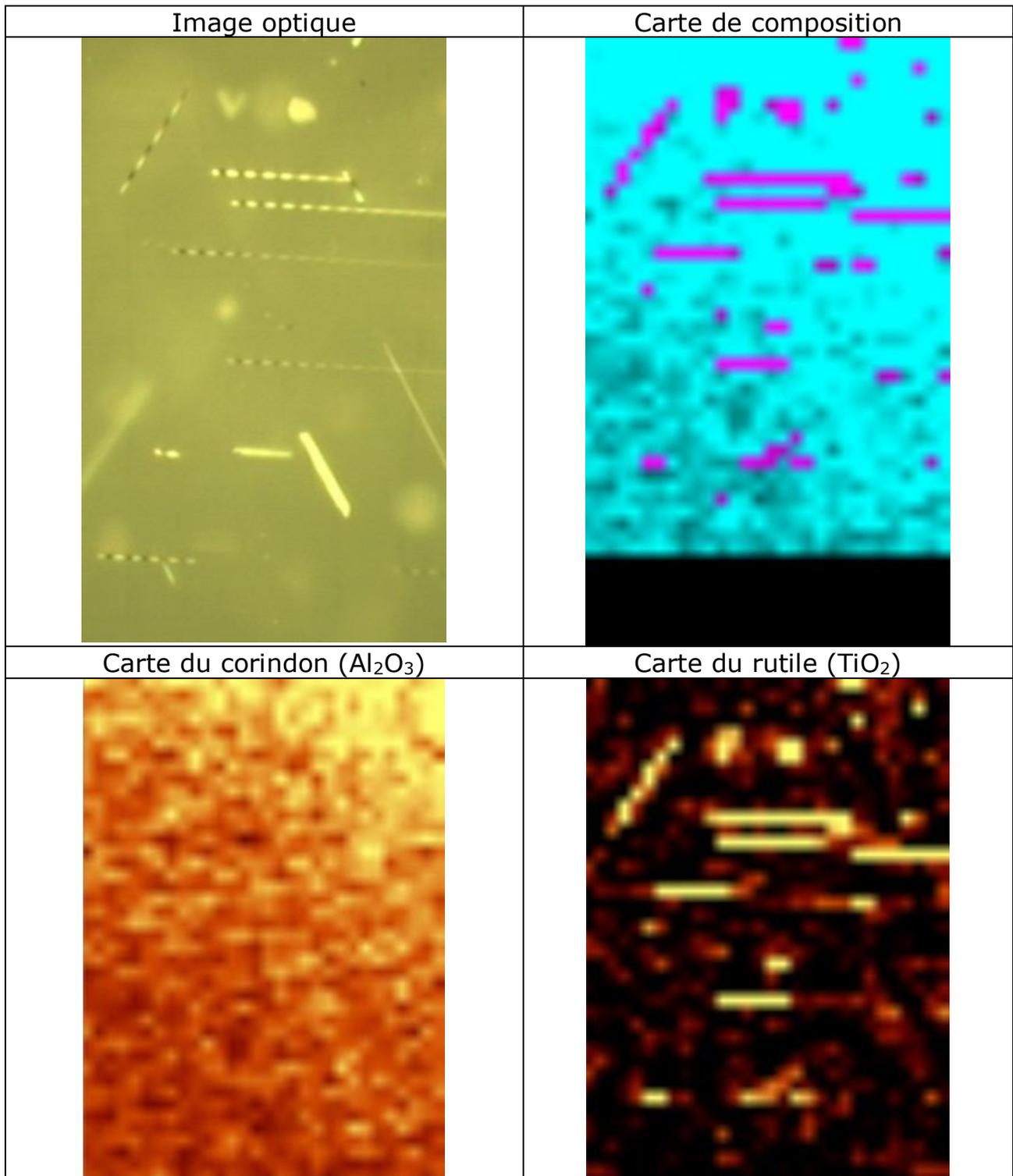


Figure n° 42: Cartographie Raman sur l'échantillon PL-02 : image optique de la surface polie (x100), carte de composition (corindon en bleu, rutile en rose), carte du corindon et carte du rutile. Notez l'absence d'ombres sur l'emplacement des aiguilles de rutile au niveau de la carte du corindon. Conditions de mesure : puissance du laser 20 mW, objectif x100, surface analysée 30 x 50 microns (150  $\mu^2$ ), résolution 30 x 50 pixels. Temps d'acquisition : 18 minutes.

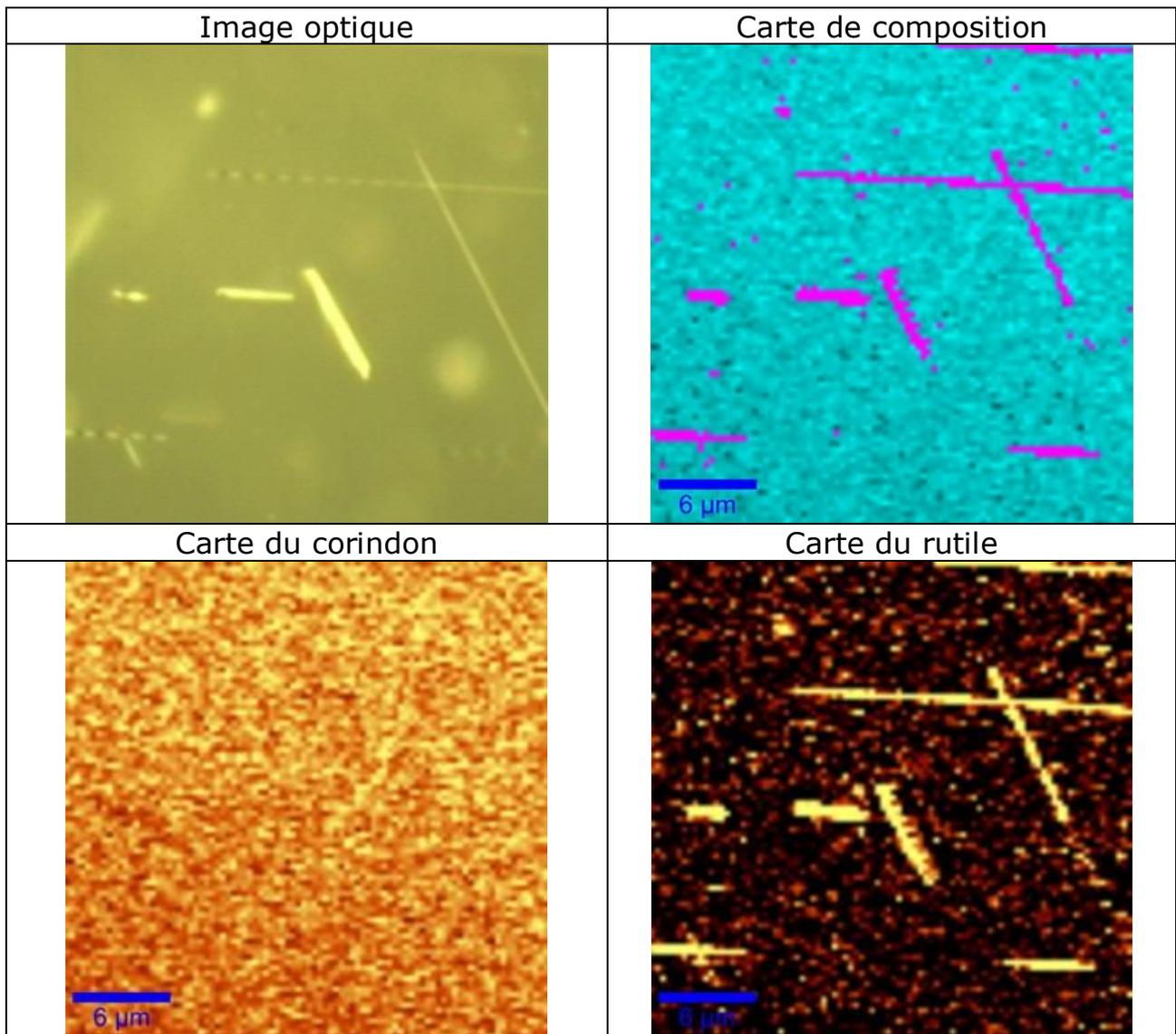


Figure n° 43: Cartographie Raman sur l'échantillon PL-02 : image optique de la surface polie (x100), carte de composition (corindon en bleu, rutile en rose), carte du corindon et carte du rutile. Notez l'absence d'ombres sur l'emplacement des aiguilles de rutile au niveau de la carte du corindon. Conditions de mesure : puissance du laser 20 mW, objectif x100 à sec, surface 90  $\mu^2$ , résolution 30 x 30 pixels. Temps d'acquisition : environ 18 minutes.

## **Spectrométrie de fluorescence X (XRF)**

Les premières analyses élémentaires de fluorescence X ont été effectuées au laboratoire de gemmologie de Paris (LFG), mais l'auteur du document n'a pas pu y assister, et indiquer précisément ce qui était recherché.

En conséquence, les analyses ont été conduites dans un mode « routine » (identification, recherche de traitements, séparation naturel/synthétique, voir recherche des origines ?), qui n'était pas le plus approprié pour le sujet qui nous intéresse ici. Ceci explique en particulier l'absence du silicium parmi les éléments mesurés. De plus, les données chiffrées concernant les échantillons PL-01 et PL-02 n'ont pas pu être récupérées (seuls les spectres sont disponibles). Un corindon synthétique a été utilisé comme référence, et les résultats sont exprimés en % de masse.

Les analyses chimiques élémentaires XRF confirment l'identité minérale des échantillons sélectionnés pour cette étude (corindon), sauf pour PL-07, qui ne contient que 19 % d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , et plus de 77 % de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Parmi les éléments traces, on trouve pour tous les échantillons du titane, du fer, ainsi que du calcium, et du gallium. Du vanadium et du chrome ont également été détectés au sein de certains spécimens. Le magnésium était situé sous le seuil de détection. L'impossibilité d'assister aux analyses n'a pas permis d'utiliser les outils et les compétences du laboratoire pour l'interprétation de ces données.

De manière à confirmer la présence de silicium, de nouvelles analyses ont été effectuées au Gem Tech Lab (GGTL) à Genève, avec un spectromètre cependant moins performant que celui du LFG (pas de possibilité d'effectuer des mesures qualitatives). Là encore, l'auteur n'a pas pu assister aux mesures. Les spectres obtenus montrent cependant que le silicium est bien un élément présent à l'état de trace dans les échantillons de geudas.

**Analyses XRF effectuées au LFG de Paris**  
**(% d'oxydes)**

Elément chimique	Ref	PL-01	PL-02	PL-03	PL-04	PL-05	PL-06	PL-07	PL-08	PL-09	PL-10	PL-11	PL-12
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99,8 %			99,0 %	99,4 %	99,6 %	99,2 %	19,1 %	99,5 %	99,1 %	99,4 %	98,9 %	99,3 %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0065 %			0,559 %	0,0867 %	0,121 %	0,234 %	<u>77,6 %</u>	0,173 %	0,163 %	0,207 %	0,366 %	0,217 %
CaO	0,210 %			0,420 %	0,361 %	0,251 %	0,473 %	0,0647 %	0,343 %	0,483 %	0,306 %	0,577 %	0,338 %
TiO <sub>2</sub>				0,0435 %	0,123 %	0,0322 %	0,0407 %	0,0713 %	0,0149 %	0,244 %	0,0426 %	0,118 %	0,115 %
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				0,0085 %	N/D	N/D	0,0109 %	N/D	0,0058 %	0,0045 %	0,0130 %	0,0200 %	0,0094 %
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				0,0061 %	0,0105 %	0,0095 %	0,0066 %	3,12 %	0,0095 %	0,0134 %	0,0286 %	0,0349 %	0,0111 %
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				N/D	N/D	0,0049 %	N/D	N/D	N/D	0,0052 %	0,0058 %	N/D	0,0115 %
MgO				N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D

Tableau n°11: Analyses XRF effectuées au LFG sur les échantillons de geudas. Les données numériques concernant PL-01 et PL-02 n'ont pas été communiquées. Le choix des éléments traces recherchés correspondait sans doute à un réglage de routine du spectromètre adapté aux corindons. Un corindon synthétique a été utilisé comme référence.

## ***Spectrométrie de masse à ablation laser (ICP-MS)***

De manière à combler les manques des analyses XRF, il a été possible d'utiliser l'ICP-MS du laboratoire de Planétologie et de Géodynamique de Nantes (LPG). Pour des questions de temps d'occupation de l'instrument, les analyses n'ont pu avoir lieu que sur les neuf premiers échantillons de geudas (PL-01 à PL-09), mais elles ont permis d'effectuer une recherche bien plus étendue des éléments de trace.

Les résultats ont été normalisés sur l'oxyde d'aluminium. Là encore, l'échantillon PL-07 se détache nettement des autres échantillons de corindon.

Le silicium, non recherché au cours des analyses du laboratoire français de gemmologie de Paris (LFG), est bel et bien présent sous forme de traces, comme l'avait confirmé les analyses XRF effectuées au Gem Tech Lab. Pour tous les corindons de l'étude (à l'exception donc de PL-07) sa concentration est légèrement supérieure à 0,50 %.

Le magnésium, non détecté par fluorescence X au LFG, est présent, même si les quantités mesurées sont très faibles, et s'il n'est pas possible de savoir si cet élément est localisé au sein du cristal de corindon lui-même, ou au contraire au niveau de certaines inclusions. De par le très faible volume de surface étudié, les données de l'ICP-MS doivent être cependant comparées avec précaution à celles de la fluorescence X, surtout au vu de l'hétérogénéité très élevée des cristaux de corindons. Les échantillons n'ont effectivement pas été réduits en poudre et fondus.

Parmi les autres éléments de trace détectés figurent le calcium (avec des valeurs très élevées, certainement erronées, pour PL-01 et PL-05 sur la région bleue), le titane et le fer, le vanadium, le chrome, le gallium, ainsi que le phosphore, le cuivre et le strontium. D'un échantillon à l'autre, l'intervalle de variation des concentrations pour chaque élément est assez restreint. A noter qu'un élément intéressant a malheureusement été oublié au cours de l'analyse ICP-MS: le béryllium.

Pour l'échantillon PL-05 (geuda Otou), le titane semble être en concentration plus importante dans la région bleue que dans la région jaune, ce qui serait cohérent avec l'origine de cette couleur. De plus, le fer est en concentration bien plus importante dans la région jaune que dans la région bleue. Cependant, étant donné l'hétérogénéité des échantillons, il n'est pas possible d'exclure la participation d'une inclusion dans cette différence de concentration en titane.

Enfin, il peut être intéressant de comparer les valeurs obtenues par la technique de spectrométrie de fluorescence X (% oxydes en masse) avec celles acquises par l'ICP-MS (% d'élément en masse), même si le volume analysé n'est bien entendu absolument pas le même, tout comme la sensibilité. Dans l'ensemble (voir tableau 14 ci-dessous), la corrélation est plutôt bonne, sauf dans certains cas (le plus spectaculaire étant la mesure du fer pour l'échantillon PL-07).

**Analyses ICP-MS effectuées au LPG de Nantes pour les échantillons PL-01 à PL-09  
(% des éléments en masse)**

	PL_01	PL_02	PL_03	PL_04	PL_05 blue	PL_05 yellow	PL_06	PL_07	PL_08	PL_09
<b>Na23</b>	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D
<b>Mg24</b>	0,0158	0,0077	0,0033	0,0162	0,0077	0,0087	0,0076	0,0092	0,0039	0,0147
<b>Al27</b>	52,3958	52,3958	52,3958	52,3958	52,3958	52,3958	52,3958	10,1087	52,3958	52,3958
<b>Si29</b>	0,5470	0,6078	0,5704	0,8500	0,7014	0,7589	0,5580	0,1727	0,6315	0,5163
<b>P31</b>	N/D	N/D	N/D	N/D	0,0061	0,0038	0,0035	N/D	N/D	0,0043
<b>Ca44</b>	<u>74,2885</u>	0,1071	0,0231	0,2880	<u>83,9991</u>	0,1813	0,0525	0,0060	0,0171	0,1042
<b>Ti47</b>	0,0544	0,0252	0,0107	0,0331	0,0139	0,0029	0,0134	0,0420	0,0007	0,0925
<b>Ti49</b>	0,0551	0,0301	0,0103	0,0334	0,0129	0,0028	0,0160	0,0430	0,0009	0,0936
<b>V51</b>	0,0013	0,0004	0,0005	0,0007	0,0025	0,0012	0,0017	0,0009	0,0003	0,0016
<b>Cr52</b>	0,0010	0,0013	0,0007	0,0015	0,0009	0,0010	0,0012	0,0002	0,0013	0,0011
<b>Mn55</b>	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	0,0001	N/D	N/D	N/D
<b>Fe57</b>	0,0419	0,0464	0,0206	0,0305	N/D	0,0254	0,0616	0,2000	0,0363	0,0284
<b>Ni60</b>	N/D	N/D	N/D	N/D	0,0010	0,0018	0,0039	N/D	N/D	N/D
<b>Cu63</b>	N/D	0,0005	N/D	0,0006	N/D	0,0011	0,0005	N/D	0,0003	0,0004
<b>Ga69</b>	0,0051	0,0072	0,0010	0,0032	0,0039	0,0030	0,0011	0,0442	0,0018	0,0019
<b>Rb85</b>	N/D	N/D	N/D	N/D	0,0000	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D
<b>Sr88</b>	0,0001	0,0005	0,0001	0,0011	0,0004	0,0003	0,0009	0,0000	0,0001	0,0001
<b>Cs133</b>	N/D	N/D	0,0000	0,0000	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D

Tableau n°12 : Analyses ICP-MS effectuées au LPG de Nantes sur les échantillons de geudas PL-01 à PL-09.

**Comparaison des analyses XRF (% d'oxydes) et ICP-MS (% éléments) après conversion % d'oxydes vers % d'éléments pour les échantillons analysés par les deux méthodes**

Élément chimique	Technique	PL-03	PL-04	PL-05 (blue)	PL-06	PL-07	PL-08	PL-09
Al	XRF	99,0 %	99,4 %	99,6 %	99,2 %	19,1 %	99,5 %	99,1 %
(normalisé)	ICP-MS	99,0 %	99,0 %	99,0 %	99,0 %	19,1 %	99,0 %	99,0 %
Fe	XRF	0,56 %	0,09 %	0,12 %	0,24 %	77,6 %	0,17 %	0,16 %
	ICP-MS	0,03 %	0,04 %	-	0,09 %	0,30 %	0,05 %	0,04 %
Ca	XRF	0,42 %	0,36 %	0,25 %	0,47 %	0,065 %	0,34 %	0,48 %
	ICP-MS	0,03 %	0,40 %	-	0,07 %	0,01 %	0,02 %	0,15 %
Ti	XRF	0,04 %	0,12%	0,03 %	0,04 %	0,07 %	0,015 %	0,24 %
	ICP-MS	0,02 %	0,06 %	0,02 %	0,02 %	0,07 %	0 %	0,15 %
V	XRF	0,0085 %	N/D	N/D	0,0110 %	N/D	0,0058 %	0,0045 %
	ICP-MS	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %
Ga	XRF	0,006 %	0,0105%	0,01 %	0,0066 %	3,12 %	0,0095 %	0,0134 %
	ICP-MS	0 %	0 %	0,01 %	0 %	0,06 %	0 %	0 %
Cr	XRF	N/D	N/D	0,0049 %	N/D	N/D	N/D	0,0052 %
	ICP-MS	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %
Mg	XRF	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D
	ICP-MS	0,01 %	0,03 %	0,01 %	0,01 %	0,02 %	0,01 %	0,02 %

Tableau n°13 : Comparaison des analyses XRF et ICP-MS sur les échantillons de geudas PL-03 à PL-09, après conversion des valeurs en % d'éléments vers des valeurs en % d'oxydes (feuille Excel ElemtoOx disponible sur Internet). Dans l'ensemble, la corrélation est plutôt bonne. Quelques exemples sont indiqués par des cadres verts (corrélation excellente), orange (corrélation moyenne) et rouge (mauvaise à très mauvaise).

## ***Microscopie à force atomique***

Le microscope à force atomique nous a semblé utile dans cette étude pour deux raisons : pouvoir évaluer l'état de surface des surfaces polies des échantillons à des résolutions comparables à celles de la microscopie électronique à balayage sans passer par une étape de métallisation, et tenter de détecter le rutile affleurant en surface par imagerie de phase, une technique capable de mettre en évidence des matériaux présentant des propriétés physiques différentes.

Pour des raisons pratiques, les tests ont été effectués avec l'échantillon PL-02, exactement dans le même secteur que celui balayé lors de l'imagerie Raman (une cartographie précise de l'endroit ayant été réalisée grâce aux irrégularités de surface par microscopie en lumière réfléchie).

Après nettoyage à l'eau écarlate, pour enlever toute trace de matière organique qui pourrait contaminer la pointe de l'AFM et affecter les mesures, des images de hauteur en mode tapping ont été réalisées. Ces dernières ne montreront que des stries de polissage, sans qu'il soit possible de distinguer les silhouettes des aiguilles de titane affleurant en surface (et dont la présence a été confirmée par microscopie optique). La profondeur des stries (moins de 50 nanomètres) indique un très bon niveau de polissage pour PL-02 (ce qui n'est pas le cas de tous les échantillons, comme nous l'avons vu précédemment).

Dans un second temps, des images d'amplitude sont obtenues. Contrairement aux images de hauteur, ce type d'images n'autorise pas de mesures morphométriques, mais peut permettre de distinguer des détails très fins qui n'apparaissent pas sur les images de hauteur. Les images en amplitude représentent, pour chaque pixel, l'écart entre l'amplitude du levier et la valeur de consigne. Cependant, aucun élément nouveau n'apparaîtra sur ces images.

Enfin, des images de phase ont été acquises. Ces dernières montrent le décalage de phase entre le signal exciteur transmis à la pointe, et les signaux reçus après interaction avec la surface. Là encore, le résultat sera négatif. Ces tests en microscopie à force atomique montrent donc que si cette technique est idéale pour juger de l'état de surface, elle ne permet pas de cartographier la présence d'inclusions affleurant en surface, en particulier celle qui nous intéresse ici, le rutile.

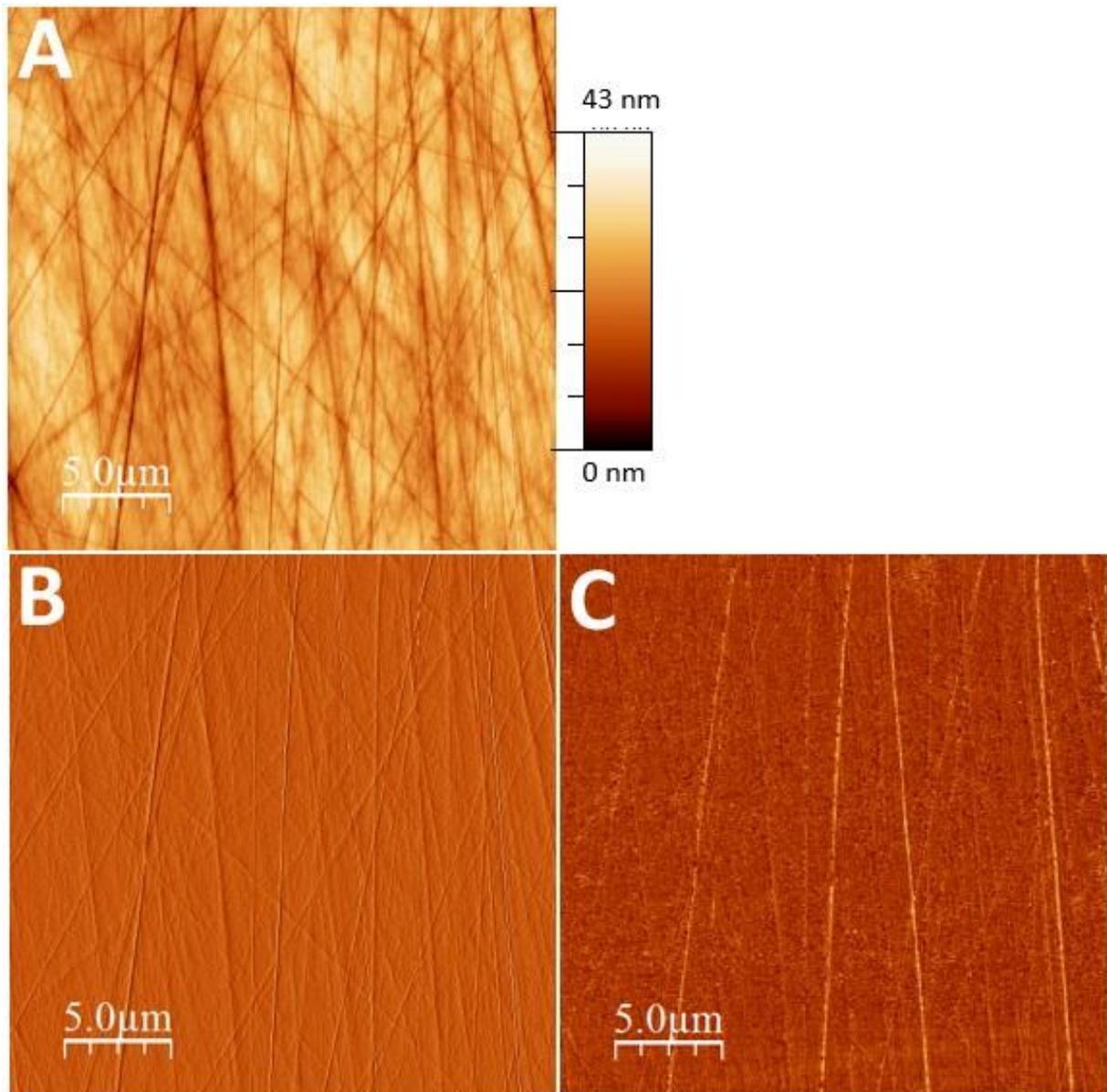


Figure n° 44: Etude d'une petite partie de la surface de l'échantillon PL-02 par microscopie à force atomique. [A] image de topographie (hauteur), montrant les stries de polissage (l'échelle de hauteur est ici grandement exagérée). [B] image d'amplitude, exposant les détails très fins des stries de polissage. [C] imagerie de phase. Aucune aiguille de rutile affleurant en surface n'apparaît, malgré les différences de propriétés physiques (élasticité) existant avec la matrice de corindon.

## **Luminescence**

La dernière technique utilisée dans le cadre de cette étude sur les corindons geudas est la spectrométrie d'émission. Comme pour l'ICP-MS, la cartographie Raman et la microscopie à force atomique, l'occupation des instruments et les contraintes de temps n'ont pas permis de tester tous les échantillons.

Seuls des tests préliminaires, basés sur un screening effectué avec les lampes UV à courtes et grandes longueur d'onde (voir plus haut) sur la totalité des geudas sri-lankais acquis (228 pierres d'un poids total de 793 carats) ont pu être réalisés.

Exceptionnellement, deux cristaux non sélectionnés au départ et situés donc à l'extérieur de cette étude, ont été retenus ici :

- un cristal de 5,32 carats du même lot que PL-03 «n°1 quality blue dot» (n° d'échantillon #3930), qui exhibait un coin fluorescent bleu-blanc aux UV courts (en plus d'une fluorescence classique dans l'orange aux UV longs).
- un cristal avec une face sciée provenant du même lot que PL-02 (n° d'échantillon #2931), lui-même non disponible au moment de ces essais (le cristal PL-02 était à la métallisation pour les études MEB). Aux UV courts, ce second échantillon présentait une fluorescence faible à très faible, homogène, d'un bleu laiteux. Une fluorescence dans le bleu était notée aux UV longs, alors que tous les autres échantillons de l'étude se caractérisaient par une fluorescence très nette dans l'orange.

Les spectres 3-D obtenus confirment les observations effectuées avec les lampes UV:

- Pour l'échantillon «Blue dot # 3930», il n'y a pas d'émission aux UV courts, le maximum d'émission étant situé vers 630 nm dans l'orange.
- Pour l'échantillon «Milky # 2931», il n'y a pas d'émission aux UV courts, et le maximum d'émission est noté vers 475 nm avec les UV longs, soit en plein dans le bleu.

La fluorescence bleuâtre laiteuse notée aux UV courts pour l'échantillon «Blue dot # 3930», qui aurait pu signaler un éventuel traitement thermique, n'a pas été retrouvée. De la même manière, la très faible fluorescence bleu laiteuse émise par les cristaux du lot de geudas Milky auquel appartient PL-02 n'est pas ici confirmée.

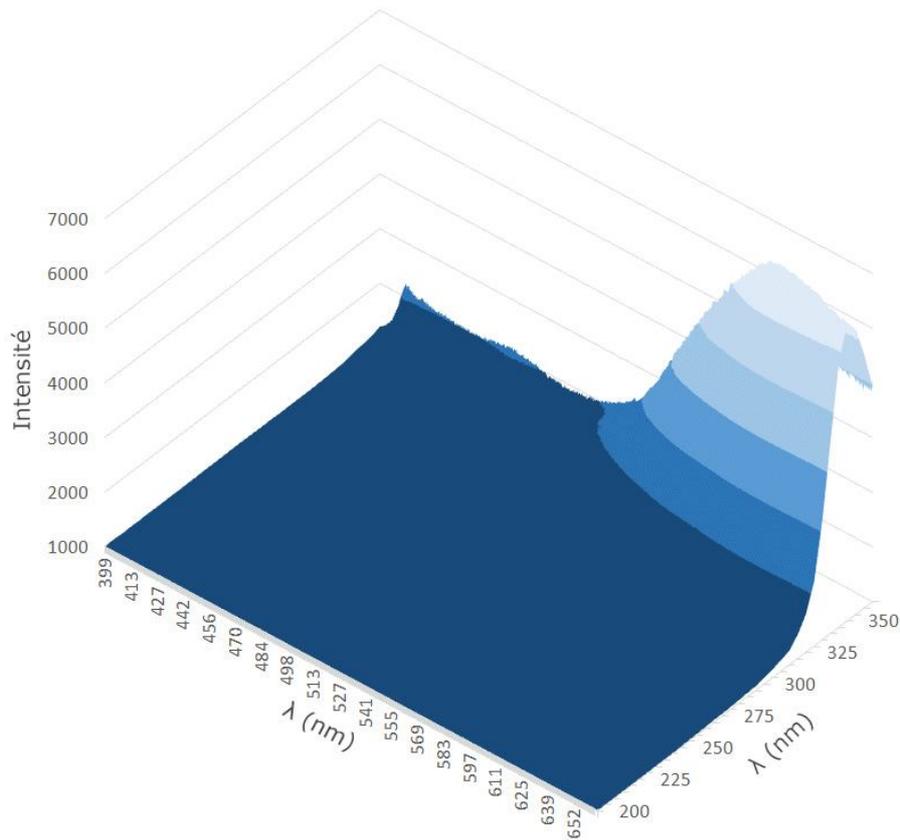


Figure n° 45: spectre d'émission 3-D de l'échantillon «Blue dot #3930» (même lot que PL-03) obtenu avec le spectromètre Fluorolog. Le maximum d'émission se situe vers 610 nm (orange) pour une excitatrice à 350 nm. Aucune émission n'est enregistrée aux UV courts.

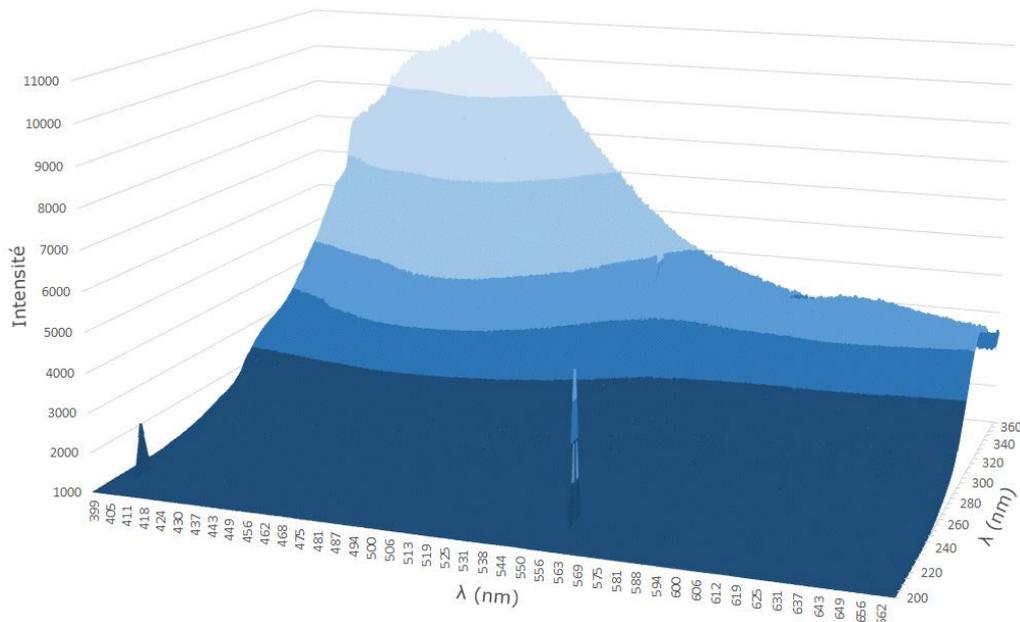


Figure n°46: spectre d'émission 3-D de l'échantillon «Milky #2931» (même lot que PL-02) obtenu avec le spectromètre Fluorolog. Le maximum d'émission se situe vers 475 nm (bleu) pour une excitatrice à 365 nm. Aucune émission n'est enregistrée aux UV courts.



---

**Discussion, perspectives & conclusion**

---

## **Authenticité des pierres**

**B**ien que le lot de geudas acquis pour réaliser cette étude ait été acheté auprès d'un négociant établi au Sri-Lanka, après une visite dans ce pays, il semble intéressant et sain de s'interroger sur l'authenticité véritable des pierres ainsi obtenues, rien ne remplaçant effectivement l'échantillonnage direct effectué au niveau des mines (Pardieu, communication personnelle).

## **Minéralogie**

Hormis l'échantillon PL-07, la gemmologie classique (indice de réfraction, biréfringence, densité et inclusions) a montré que tous les cristaux étaient bien des cristaux de corindon, une détermination confirmée notamment par la spectrométrie Raman, les analyses XRF et ICP-MS.

Concernant PL-07, les données provenant de la gemmologie classique n'étaient pas concluantes (probablement à cause du mauvais polissage de surface pour la réfractométrie, et la grande richesse de la pierre en inclusions), mais la spectrométrie Raman a permis d'identifier sans ambiguïté un chrysobéryl extrêmement inclus. Il va sans dire que ce type de pierre peut produire des résultats tout à fait indésirables lors d'un chauffage, sans compter l'extrême toxicité du béryllium. Le rejet de cristaux étrangers, surtout de ce type, dans un lot de corindon destiné au chauffage est donc essentiel. PL-07 n'est donc pas un geuda, même si sa typologie (Dead) était correcte.

## **Chauffage**

Le fait que les cristaux soient bel et bien du corindon ne répond que partiellement à la question de l'authenticité des lots achetés.

Effectivement, bien que vendus comme étant non chauffés, il est tout à fait possible que certains cristaux aient en fait déjà subis un ou plusieurs cycles de chauffage, pour être ensuite rejetés et mis de côté au vu des résultats négatifs obtenus quant au virage vers le bleu. Le risque est particulièrement élevé avec les pierres ayant subi un préformage.

La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier permet de détecter un traitement thermique (Emmett & Douthit, 1993; David & Fritsch, 2001, Schmetzer & Kiefert, 1990). Des saphirs d'origine métamorphiques montrent effectivement, après traitement thermique à haute température, un ensemble de pics d'absorption dont le plus important se situe vers  $3309\text{ cm}^{-1}$  (Eigenman & Günthard, 1971). Ces pics sont dus à des groupements -OH, éventuellement liés à du titane ( $3366\text{ cm}^{-1}$ ) ou une paire fer/titane ( $3309\text{ cm}^{-1}$ ,  $3295\text{ cm}^{-1}$ ,  $3232\text{ cm}^{-1}$  et  $3185\text{ cm}^{-1}$ ) (Moon & Philips, 1994). Les groupements -OH se forment suite à la diffusion dans la structure cristalline d'hydrogène. Ils sont disposés perpendiculairement à l'axe optique du corindon. Cet arrangement directionnel explique que lorsque le vecteur électrique E du faisceau infrarouge est perpendiculaire à

l'axe optique C, et donc parallèle au dipôle -OH, le signal est maximal. Inversement, lorsque le vecteur électrique E est parallèle à l'axe optique C, et donc perpendiculaire au dipôle -OH, le signal est minimal (David & Fritsch, 2001). Cependant, les mesures FTIR que nous avons réalisées dans le cadre de cette étude ont été effectuées sans polarisation.

Les analyses par spectrométrie FTIR laissent penser qu'aucun cristal analysé dans cette étude n'a été chauffé. Ces spectres ne montrent effectivement pratiquement aucune caractéristique, et le pic situé à  $3309\text{ cm}^{-1}$ , lié aux groupements -OH, est indétectable. L'absence de chauffage est également confirmée par la présence d'inclusions fluides de  $\text{CO}_2$  (d'une manière plus générale, aucune altération n'a été notée sur la totalité des inclusions observées). Avec un coefficient d'expansion thermique 30x supérieur à celui de l'eau, les inclusions fluides de  $\text{CO}_2$  ne peuvent effectivement pas survivre à des traitements thermiques à haute température, et elles explosent dès que la température dépasse  $400^\circ\text{C}$  (Koivula, 1986). Il n'est donc pas surprenant que les inclusions de  $\text{CO}_2$  soient activement recherchées et ôtées par les burners lors du dégrossissage. Lors du chauffage des échantillons de cette étude (voir plus loin), une inclusion de taille importante de  $\text{CO}_2$  a d'ailleurs provoqué la fissuration le long d'un givre puis l'éclatement du cristal PL-12.

Pour les saphirs, il est connu que les pierres chauffées exhibent une fluorescence plus ou moins prononcée dans la bande des UV courts, généralement un blanc bleuté crayeux (dit «chalky blue»), la surface du cristal semblant alors comme recouverte d'un voile blanchâtre fantomatique, plus ou moins visible. Cette fluorescence inhabituelle fut décrite pour la première fois en 1966 par Crowningshield. Elle a ensuite été considérée comme une signature du traitement thermique des geudas. Ce critère n'est cependant pas d'une fiabilité absolue pour détecter un traitement thermique, certaines pierres chauffées pouvant être inertes (Maitrallet & Garcia, 2001).

Cette fluorescence caractéristique serait liée à l'environnement local du  $\text{Ti}^{4+}$  dans le réseau cristallin. Sous l'effet de l'excitation, un ion  $\text{Ti}^{4+}$  perd un électron et se transforme en  $\text{Ti}^{3+}$ , avant de revenir à son état normal en émettant de l'énergie (Wong, McClure et al., 1995a, 1995b). Le spectre d'excitation de cette fluorescence est une bande de 40 nm de large, et possédant un pic à 230 nm. Un pic d'émission à 420 nm s'observe pour une compensation par lacune non-locale, et à 480 nm pour une compensation par lacune locale. Pour les pierres naturelles, une compensation de charge par le magnésium décale le pic à 510 nm. Aucune donnée n'existe pour l'instant pour la compensation de charge par le fer, mais dans ce cas la fluorescence pourrait être très faible à nulle, le fer ayant la propriété d'être un bon inhibiteur (Emmet, 2009; Koivula & Alethea, 2009).

L'étude de la fluorescence des cristaux aux UV courts (254 nm) n'a pas permis de repérer de manière évidente une fluorescence laissant suspecter un chauffage. Un doute concernant l'échantillon PL-02 a été levé

par une étude de la luminescence par spectrométrie d'émission. Toutes les observations laissent donc penser que les cristaux de geudas retenus dans le cadre de cette étude ne proviennent pas de lots chauffés avec insuccès, et dont le traitement thermique n'aurait pas été divulgué (intentionnellement ou non) lors de la vente. Cette conclusion est de plus renforcée par le résultat du chauffage effectué en avril 2016 (voir ci-dessous).

## **Origine**

L'une des problématiques les plus intéressantes concerne l'origine des pierres. Il semble effectivement naturel de vouloir vérifier non seulement l'origine géologique des corindons étudiés ici (non basaltique/basaltique), mais également l'origine géographique.

### **Origine géologique**

Concernant l'origine géologique, les spectres UV-Visible peuvent se révéler très utiles.

Le spectre d'absorption des saphirs métamorphiques (donc non basaltiques) présente de faibles bandes dans l'ultraviolet dues au  $Fe^{3+}$  (375 nm, 387 nm) ainsi que dans la région du visible (450 nm, 560 nm et 469 nm). Le spectre est généralement dominé par la présence d'une bande très large, entre 500 nm et 750, généralement centrée sur 565 nm, due au transfert de charge  $Fe^{2+}/Ti^{4+}$  (Sutherland & al., 1998).

En comparaison, les saphirs bleus d'origine basaltique présentent de fortes absorptions dues au  $Fe^{3+}$  dans l'ultraviolet et le début du visible, une bande large mais faible entre 500 et 750 nm due au transfert de charge  $Fe^{2+}/Ti^{4+}$ , et enfin une absorption dominante dans l'infrarouge (vers 900 nm) due à un transfert de charge  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ .

Au vu des résultats obtenus en spectrométrie UV-VIS, et notamment de l'absence d'absorptions dues au fer, les échantillons de corindons analysés sont clairement de nature métamorphique.

Un autre indicateur pertinent pour séparer des saphirs métamorphiques de saphirs magmatiques est le rapport géochimique Ga/Mg (Peucat et al., 2007). D'une manière générale, les saphirs d'origine métamorphiques se caractérisent par des teneurs faibles en gallium, des teneurs élevées en magnésium, et un faible taux de fer. Ici, le rapport Cr/Ga proposé par plusieurs auteurs pour différencier les origines géologiques ne fonctionne pas (aucune valeur au-dessus de 3, sauf pour l'échantillon PL-07 qui n'est pas un corindon). Effectivement, les valeurs de chrome sont en fait trop basses dans nos échantillons pour pouvoir être utilisées.

## Rapport géochimique Ga/Mg et teneur en fer calculée d'après les analyses ICP-MS pour les échantillons PL-01 à PL-09

	PL 01	PL 02	PL 03	PL 04	PL 05 (blue)	PL 05 (yellow)	PL 06	PL 08	PL 09
<b>Ga69</b>	0,0051	0,0072	0,0010	0,0032	0,0039	0,0030	0,0011	0,0018	0,0019
<b>Mg24</b>	0,0158	0,0077	0,0033	0,0162	0,0077	0,0087	0,0076	0,0039	0,0147
<b>Ga/Mg</b>	0,32	0,94	0,30	0,20	0,51	0,34	0,14	0,46	0,13
<b>Fer (ppm)</b>	419	464	206	305	N/D	254	616	363	284

Tableau n°14 : Rapport Ga/Mg et teneur en fer (ppm) des échantillons de geudas PL-01 à PL-09 qui ont pu être analysés par ICP-MS.

Si le gallium a été détecté dans les analyses par XRF, ce ne fut pas le cas du magnésium (voir tableau n°11). Les données ICP-MS permettent par contre de calculer le rapport Ga/Mg (tableau n°14 ci-dessus). Ce dernier varie de 0,13 (PL-09) à 0,94 (PL-02), et les teneurs en Fe varient entre 200 et 600 ppm environ. Ces valeurs sont tout à fait cohérentes avec celles proposées par Peucat et al. pour des saphirs métamorphiques ou plumasiques (voir ci-dessous), y compris ceux venant du Sri-Lanka.

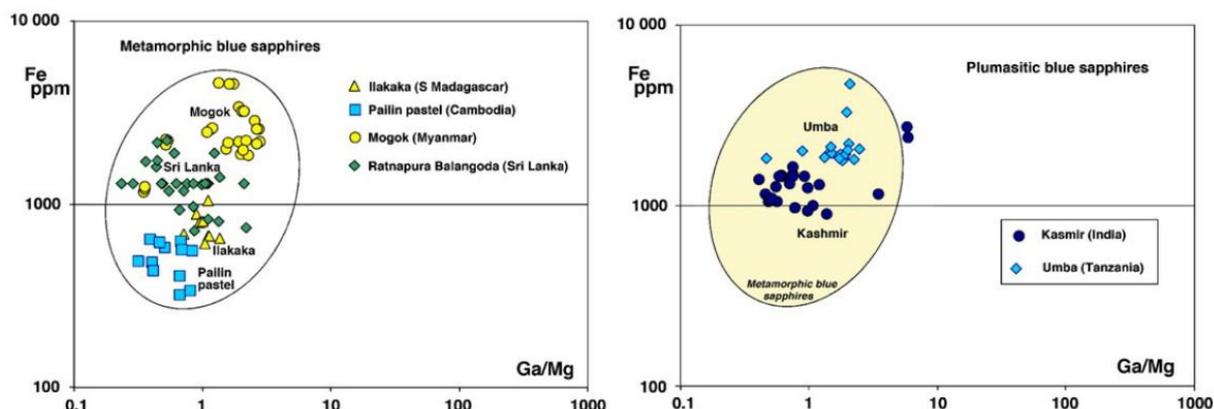


Figure n° 47: Diagrammes Fe versus Ga/Mg pour des saphirs bleus d'origine métamorphique/plumasitique (© Peuca et al., 2007).

Les saphirs d'origine métamorphiques correspondent soit à des processus de recristallisation dans la croûte continentale, soit à une métasomatisme, avec des échanges importants d'éléments entre des roches mafiques ou ultramafiques (serpentinites, amphibolites, marbres) et des roches felsiques riches en aluminium (granites, pegmatites, gneiss). Ces dernières sont dé-silifiées par les fluides en circulation tandis que l'excès d'aluminium permet la formation de corindon.

### Origine géographique

Au-delà de l'origine géologique, on peut se demander s'il serait possible d'aller plus loin et de confirmer l'origine géographique des échantillons étudiés, c'est-à-dire le Sri-Lanka.

Au vu de la littérature et des pratiques en vigueur dans les laboratoires de gemmologie, nous pouvons tout au plus conclure qu'une origine Sri-Lanka est cohérente avec les inclusions identifiées dans les pierres, l'origine géologique, et le rapport Ga/Mg, sans pouvoir obtenir de certitudes.

Dans le futur, il est tout à fait possible que les données de chimie obtenues permettent, par comparaison avec des bases de données en cours d'élaboration dans certains laboratoires tels que le GIA de Bangkok (Pardieu, communication personnelle), de valider la provenance de ces gemmes, et de vérifier par exemple que les lots ne proviennent pas de Madagascar.

## **Potentiel de chauffe**

L'authenticité des pierres ayant été vérifiée de manière suffisante, il est maintenant temps d'évoquer un sujet essentiel de cette étude, le potentiel de chauffe des échantillons analysés.

## **Origine et évolution de la couleur**

L'objectif du chauffage étant d'éclaircir et de bleuir les cristaux de saphir (voir annexe III), il peut être intéressant de s'intéresser à l'origine de la couleur des geudas, avant et après chauffage.

Comme le montrent les spectres UV Vis non polarisés, tous les échantillons se caractérisent principalement par un continuum qui explique l'aspect grisâtre des pierres. Les spectres polarisés sont globalement plus riches en caractéristiques, même si l'origine de certains pics demeure inconnue.

Tous les spectres collectés, polarisés ou non, se révéleront essentiels pour les analyses spectrales qui pourront être entreprises sur les échantillons chauffés. Pour les échantillons qui auront subi avec succès un bleuissement, les spectres seront normalement dominés par une bande large, centrée sur 565 nm, et due au transfert de charge intervalent  $Fe^{2+}/Ti^{4+}$ . Ces spectres pourront également montrer une petite contribution du fer  $^{3+}$ , et une absence de transfert de charge intervalent  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ .

Pour faciliter les analyses avant et après chauffage, tous les spectres obtenus ont été normalisés sur l'épaisseur des lames à double face taillées dans les cristaux.

## **Caractérisation du rutile**

L'un des contributeurs à l'aspect grisâtre des geudas étudiés ici est la présence importante d'aiguilles ou de particules de rutile ( $TiO_2$ ). Ces inclusions ont été caractérisées par microscopie optique (éclairage épiscopique), microscopie électronique à balayage, micro-spectrométrie Raman (mode spot ou cartographie). L'intérêt de la microscopie à force atomique a également été évalué.

Excepté la microscopie à force atomique, les méthodes citées précédemment se sont révélées globalement bien adaptées à la caractérisation du rutile (voir par exemple les données obtenues sur l'échantillon PL-02). Ainsi, la prise de photographie en lumière réfléchie sur des surfaces polies, si elle ne permet pas d'identifier de manière définitive la minéralogie des inclusions brillantes, permet cependant de déterminer le nombre des aiguilles, leur orientation et morphologie (forme, largeur et longueur). L'utilisation d'un logiciel de traitement d'image, comme ceux couramment utilisés pour la numération en microscopie, permettrait de produire des jeux de données statistiquement utilisables.

L'étude au microscope électronique à balayage semble ici moins pertinente, à cause de la préparation plus laborieuse des échantillons, et de l'absence de corrélation entre les mêmes champs observés en microscopie optique et microscopie électronique. Le MEB, grâce à la sonde EDX, permet néanmoins de confirmer la minéralogie (rutile) des aiguilles qui ressortent surtout en rétrodiffusion. Cependant, la profondeur de pénétration de la technique fait que le nombre de particules de rutile mises en évidence est considérablement sous-estimée par rapport à la réalité.

La technique la plus utile est sans doute possible la cartographie Raman (couplée automatiquement avec l'imagerie optique), qui permet non seulement d'identifier sans ambiguïté aucune la minéralogie des aiguilles et particules, mais également de produire des images précises permettant d'effectuer une caractérisation « métrologique » des inclusions : nombre, orientation et taille.

La microscopie à force atomique ne semble pas avoir de potentiel pour l'étude du rutile. Malgré ses différences physiques avec la matrice de corindon, celui-ci ne ressort pas en imagerie de phase, sans compter que la technique ne permettrait pas d'identifier la minéralogie des matériaux observés.

Etant donné le rôle majeur joué par le titane dans le développement de la couleur bleu et l'éclaircissement des pierres (voir annexe III sur le chauffage des geudas), il semble essentiel de suivre le devenir du titane entre un cristal non chauffé et un cristal chauffé, indépendamment du succès du traitement thermique.

Au vu de ce qui vient d'être dit, il apparaît que la cartographie Raman est une technique de choix pour pouvoir obtenir des informations qualitatives (voir quantitatives) sur l'évolution des inclusions de titane durant le chauffage. A condition d'avoir une surface suffisamment plate pour permettre les mesures dans de bonnes conditions, cette technique permet en effet:

- d'identifier sans ambiguïté le rutile au niveau d'inclusions individuelles (spectres Raman).

- d'effectuer des mesures très rapides, sans traitement de l'échantillon (absence de métallisation).
- de fournir des images sur lesquelles des mesures statistiques peuvent facilement être effectuées grâce à des logiciels de traitement d'images (comptage du nombre d'inclusions par unité de surface, caractérisation de la morphologie des inclusions, mesure des surfaces exposées sur le plan de polissage, etc.).
- d'être adapté à l'étude du processus de chauffe en temps réel (voir plus loin).

## Chauffage

La perspective la plus évidente et la plus intéressante, étant donné le sujet dont il est question ici, est de chauffer puis de réétudier les échantillons sélectionnés au regard des données collectées avant chauffage.

Même si ce travail sortait par définition du cadre de ce mémoire, la première étape a d'ores et déjà été franchie, puisque les pierres présentées dans ce document (à l'exception du chrysobéryl PL-07, retiré pour des raisons évidentes) ont été chauffées le 22 avril 2016 à Chanthaburi, avec des résultats intéressants.

Dans un premier temps, sur la base de l'étude effectuée, une tentative de prédiction des résultats (voir tableau n°15 ci-dessous) a eu lieu en fonction des caractéristiques des matériaux : effet diesel, intensité de l'effet milky ou silky, teneur et nature des inclusions, présence de points bleus, absence de fractures ou d'inclusions dangereuses (CO<sub>2</sub>), etc.

En ce qui concerne le chauffage proprement dit, plusieurs options étaient possibles. La première aurait consisté à chauffer les pierres dans l'environnement contrôlé d'un laboratoire. Cette façon de procéder aurait permis de maîtriser du mieux possible les nombreux paramètres du traitement thermique, sans pouvoir cependant bénéficier du retour d'expérience des burners, leur connaissance empirique bâtie parfois sur des décennies d'erreurs et d'essais n'ayant pas de prix.

La seconde possibilité était donc de passer par un burner thaïlandais ou sri-lankais pour pouvoir bénéficier de son expérience, non seulement de sa connaissance des différents types de geudas (qui permet de retenir ou au contraire d'écartier certaines pierres, et d'ajuster en fonction les conditions du traitement thermique), mais également de son expertise du chauffage. Cette étape étant réalisée dans les conditions du marché et avec des fours artisanaux, nous sommes alors presque certains de coller à la réalité du terrain.

Cependant, contrairement à l'environnement de laboratoire, les fours mis en œuvre sont très souvent des fours à combustion, qui ne brillent pas par leur précision de fonctionnement. Les conditions de chauffe (par exemple la température atteinte au niveau du palier, le pouvoir réducteur de

l'atmosphère, etc.) ne peuvent effectivement souvent pas être mesurées, ou alors de façon très grossière. Enfin, de nombreux burners protègent leurs secrets de fabrication, et sont réticents à dévoiler les aspects les plus importants et sensibles de leur activité.

Une solution intermédiaire a été trouvée avec l'aide de Vincent Pardieu, qui m'a aimablement proposé et permis de rencontrer un burner occidental à Chanthaburi. Parlant parfaitement le français, celui-ci a pu m'expliquer en détails comment il travaillait au quotidien dans son activité de chauffe. En plus d'une unité de production qui lui permet de traiter de grosses quantités de pierres, ce burner dispose également d'un petit laboratoire équipé d'un four électrique fabriqué sur mesure pour cette activité, avec des composants particulièrement fiables d'origine allemande. L'un des avantages de ce four est d'être très précis quant aux paramètres de chauffe.

Le 22 avril 2016, rendez-vous était donc pris à Chanthaburi pour faire subir le baptême du feu aux échantillons de geudas analysés dans le cadre de ce mémoire. Toutes les pierres ont été placées dans un petit creuset en céramique d'alumine, à l'exception du chrysobéryl PL-07, qui a été retiré pour des raisons évidentes, et de PL-08, qui a été placé dans un creuset séparé pour être traité dans des conditions oxydantes.

Le premier creuset contenant la majorité des pierres a été déposé dans un creuset plus important, dont le fond avait été recouvert de quelques grammes de poudre de charbon, pour créer des conditions réductrices. Le creuset a alors été fermé à l'aide d'un couvercle, dont les bords ont été scellés grâce à un ciment préparé juste avant la chauffe. Le geuda jaune PL-08 fut quant à lui enfourné dans son creuset tel quel, sans ajout de charbon ni couvercle. Le creuset n'ayant pas été refermé, la pierre était directement exposée à l'atmosphère (air sans adjonction d'oxygène) par nature oxydante du four.



Figure n° 48: Les échantillons de geudas pêle-mêle dans leur creuset avant chauffage. Notez l'absence d'utilisation d'une masse thermique pour la protection des pierres. Le creuset est ensuite recouvert d'un couvercle qui est scellé à l'aide d'un ciment préparé juste avant la chauffe.

Les geudas ont été chauffées pendant 7 heures à 1700°C. Le chauffage a débuté à 17h15 le 22 avril, avec une rampe de 200°C par heure. Au moment du démarrage du processus de chauffe, la température à l'intérieur du four était identique à la température ambiante, soit 40°C. Après un petit moment (130°C), le four a été brièvement ouvert pour vérifier l'étanchéité du joint en ciment.

Après environ 8,5 heures de chauffe, à environ 01h30 (23 avril), le four a fini par atteindre sa température de croisière, soit 1700°C, maintenu pendant 7 heures. A 08h30, le refroidissement a débuté, avec une rampe similaire à celle de la montée. Vers 15h00, alors que la température à l'intérieur du four n'est plus que de 400°C, les creusets ont été sortis à l'aide d'une pince et laissés un peu de temps à l'air libre, avant d'être finalement ouverts.

Ce moment crucial est venu couronner un long travail, depuis l'achat et la sélection de geudas jusqu'aux nombres analyses menées sur les cristaux, et condense en un instant à la fois l'exaltation du chercheur de trésor devant la promesse d'un gain depuis longtemps espéré, et l'angoisse d'ouvrir un coffre qui ne contiendrait rien de valeur.

Un premier coup d'œil timide est jeté dans le creuset qui renferme l'échantillon PL-08. Ce saphir est décidément plus jaune qu'au départ, ce qui indique la réussite du chauffage en conditions oxydantes. Mais tous les yeux sont évidemment tournés vers le creuset principal, celui qui renferme le charbon et la majorité des cristaux.

Avant l'ouverture, des paris avaient été pris par les différentes personnes présentes lors du chauffage, non pas sur les changements de couleurs, mais sur la quantité de pierres qui sortiraient brisées, voir pulvérisées, du creuset. Les échantillons retenus dans le cadre de cette étude contenaient effectivement beaucoup d'inclusions ou de fractures, et n'avaient pas été sélectionnés pour leur aptitude à résister à la chauffe. D'autres critères, comme la possibilité d'identifier l'axe cristallographique, ou l'intérêt du cristal d'un point de vue minéralogique, avaient effectivement prévalu.

Quelques petits coups de marteau bien placés viennent à bout du joint d'étanchéité, et le couvercle cède enfin, laissant la place aux pierres qui sortent du creuset comme portées par une avalanche, pour s'étaler sur une petite table. En moins d'une seconde, le résultat de la chauffe est connu. La casse est très limitée, et tous les cristaux ou presque sont aisément reconnaissables. Plusieurs d'entre eux sont devenus bleus comme le ciel, et semblent briller d'un éclat nouveau sous le soleil de plomb de Chanthaburi. Un regard plus attentif dévoile encore une autre surprise. Certaines pierres, qui étaient à l'origine bleu pâle, ou qui renfermaient ces fameux points bleus normalement garants d'un certain potentiel (Blue Dot), sont désormais pratiquement ... incolores ! La diversité des réactions à la chauffe apparaît tout à fait surprenante et inattendue. Reste qu'il est difficile de détacher ses yeux de certains échantillons, comme PL-01, PL-02 et surtout PL-11, tant le changement apporté par la chaleur est radical. Il faut aussi résister à l'envie de les placer sous un microscope ou dans le faisceau d'un spectromètre.

Au vu de ce premier essai très encourageant, il serait tout à fait approprié d'analyser à nouveau tous les échantillons chauffés par l'intermédiaire de la plupart des différentes techniques utilisés jusqu'alors. L'étude au microscope optique des inclusions, l'analyse des changements de couleur survenus dans les pierres par spectrométrie UV-Vis, l'impact du chauffage sur la luminescence ou l'absorption infrarouge, la comparaison des cartes Raman sur des surfaces identiques semblent être des actions prioritaires à mener.

Un point cependant pourrait compliquer les analyses. Les surfaces usinées des geudas ont très certainement été affectées par la chauffe, et devront donc vraisemblablement être repolies, ce qui va diminuer l'épaisseur des lames et empêcher des comparaisons directes en cartographie Raman. La normalisation des spectres d'après l'épaisseur des échantillons devrait cependant permettre de pouvoir comparer sans problème les résultats avant et après la chauffe avec la plupart des spectromètres.

Pour continuer les travaux menés dans le cadre de ce mémoire, un autre axe pourrait également être exploré : celui de l'étude du processus de chauffe en temps réel, de manière à mettre en évidence ce qui se déroule à l'intérieur des cristaux durant ce dernier.

<i>Echantillons</i>	<i>Prédiction : Intensité du bleuissement/ jaunissement</i>	<i>Prédiction : Casse (rupture des cristaux)</i>	<i>Résultats : Intensité du bleuissement/ jaunissement</i>	<i>Résultats : Casse (rupture des cristaux)</i>	<i>Justesse des prédictions</i>
<b>PL-01</b> (Milky)	++	-	+	-	<b>Bonne</b>
<b>PL-02</b> (Milky)	++	-	+	-	<b>Bonne</b>
<b>PL-03</b> (Blue Dot)	+++	+	-	-	<b>Mauvaise</b>
<b>PL-04</b> (Silky)	++	-	-	-	<b>Mauvaise</b>
<b>PL-05</b> (Otou)	++	-	--	++	<b>Mauvaise</b>
<b>PL-06</b> (Fancy Blue)	++	-	--	-	<b>Mauvaise</b>
<b>PL-08</b> (Yellow)	+	-	+	-	<b>correcte</b>
<b>PL-09</b> (Dun Milky)	-	-	++	-	<b>Mauvaise</b>
<b>PL-10</b> (Dun)	+	-	+	-	<b>correcte</b>
<b>PL-11</b> (Thick)	-	+	+++	-	<b>Mauvaise</b>
<b>PL-12</b> (Young Milky)	-	+	+	+	<b>Mauvaise</b>

Tableau n°15 : prédiction du résultat de la chauffe par l'auteur et comparaison avec les résultats réels suite au chauffage du 22 avril 2016 à Chanthaburi.

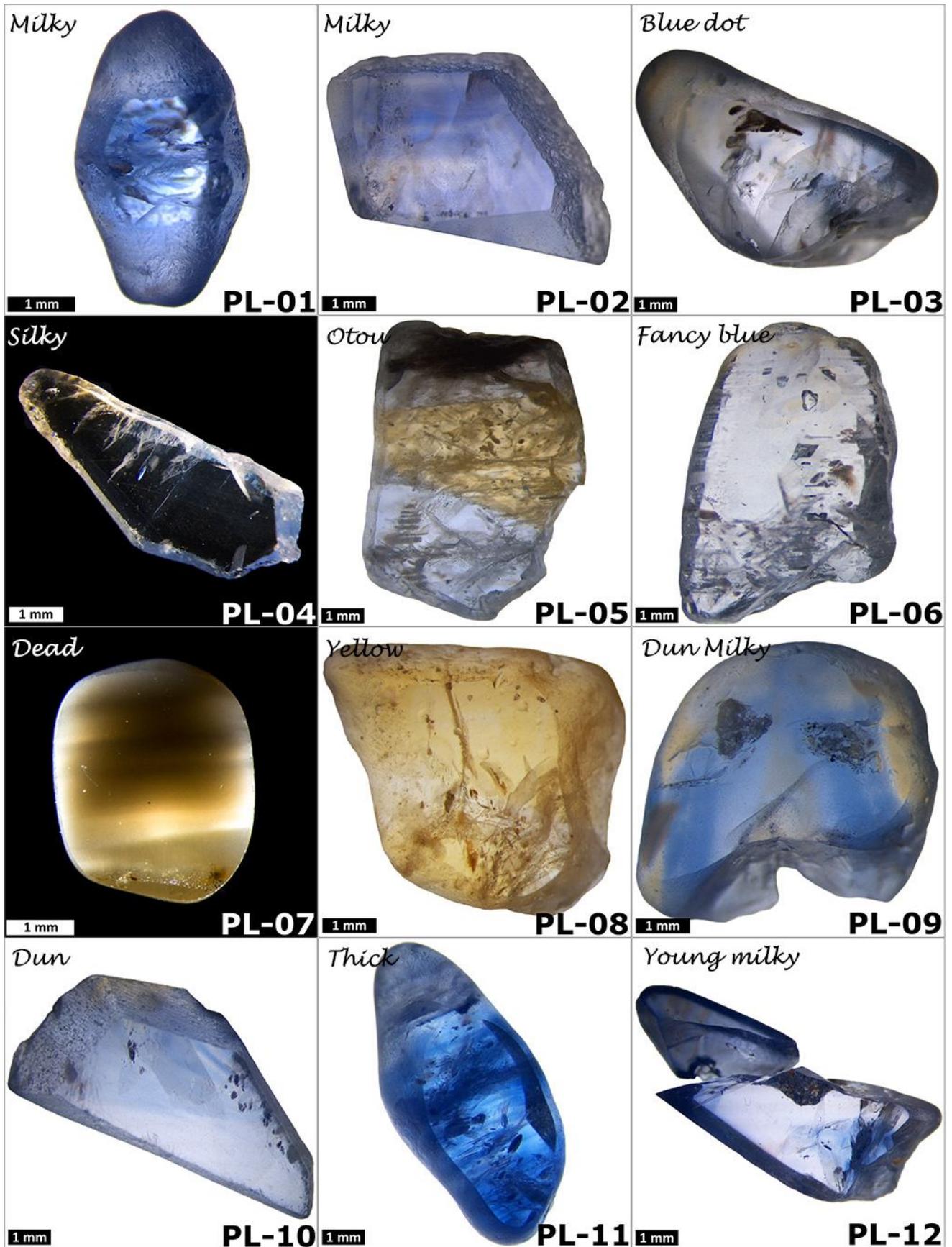


Planche n°8 : Microphotographie des échantillons de référence après chauffage. PL-01 (Milky), zoom 1x, PL-02 (Milky), zoom 0,80x, PL-03 (Blue dot), zoom 0,63x, PL-04 (Silky), zoom 0,80x, PL-05 (Otou), zoom 0,63x, PL-06 (Fancy Blue), zoom 0,63x, PL-07 (Dead), zoom 1x, PL-08 (Yellow), zoom 0,80x, PL-09 (Dun Milky), zoom 0,80x, PL-10 (Dun), zoom 0,63x, PL-11 (Thick), zoom 0,63x et PL-12 (Young Milky), zoom 0,63x.

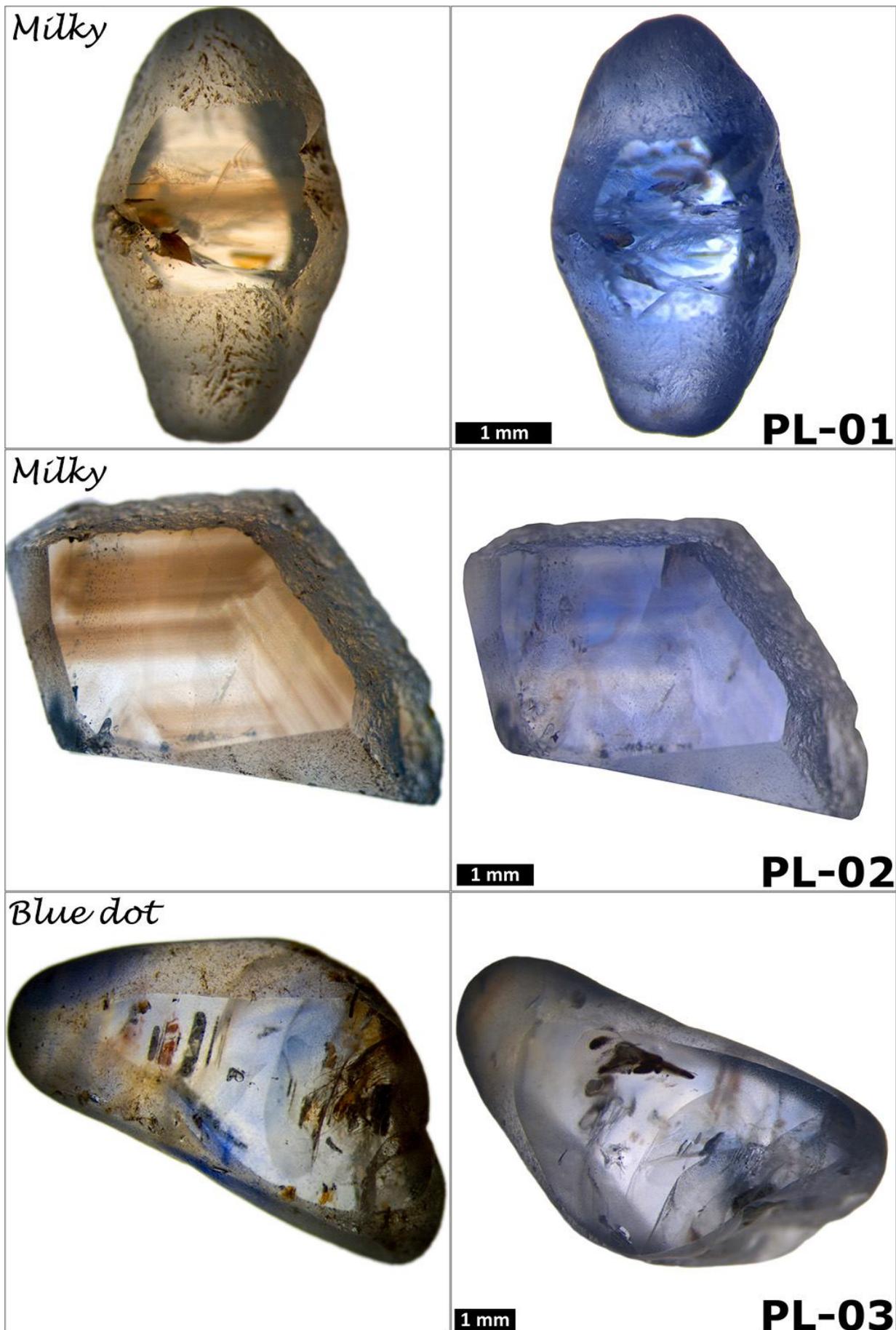


Planche n°9 : Microphotographie des échantillons de référence avant et après chauffage. PL-01 (Milky), zoom 1x, PL-02 (Milky), zoom 0,80x, PL-03 (Blue dot), zoom 0,63x.

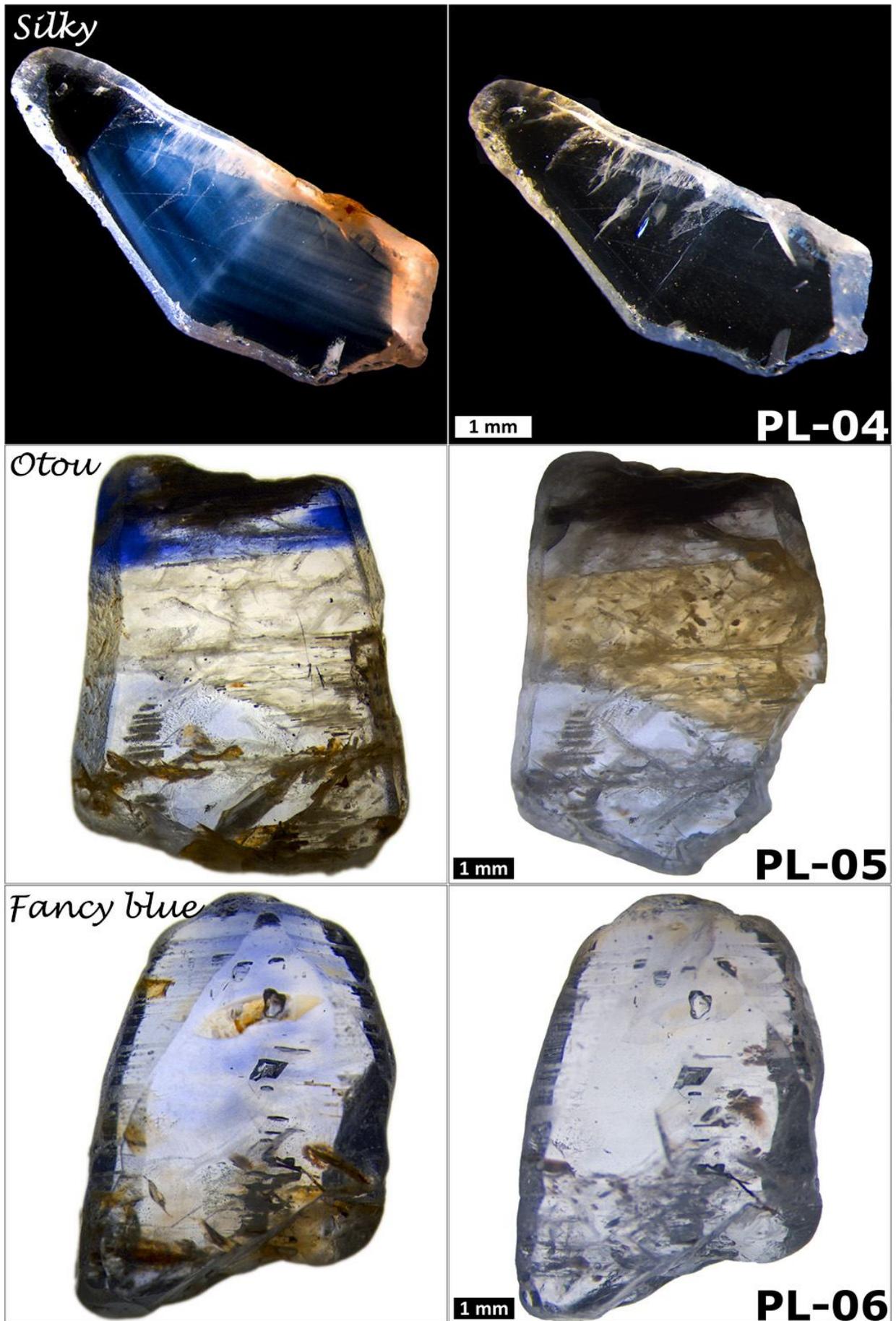


Planche n°10 : Microphotographie des échantillons de référence avant et après chauffage. PL-04 (Silky), zoom 0,80x, PL-05 (Otou), zoom 0,63x, PL-06 (Fancy Blue), zoom 0,63x.

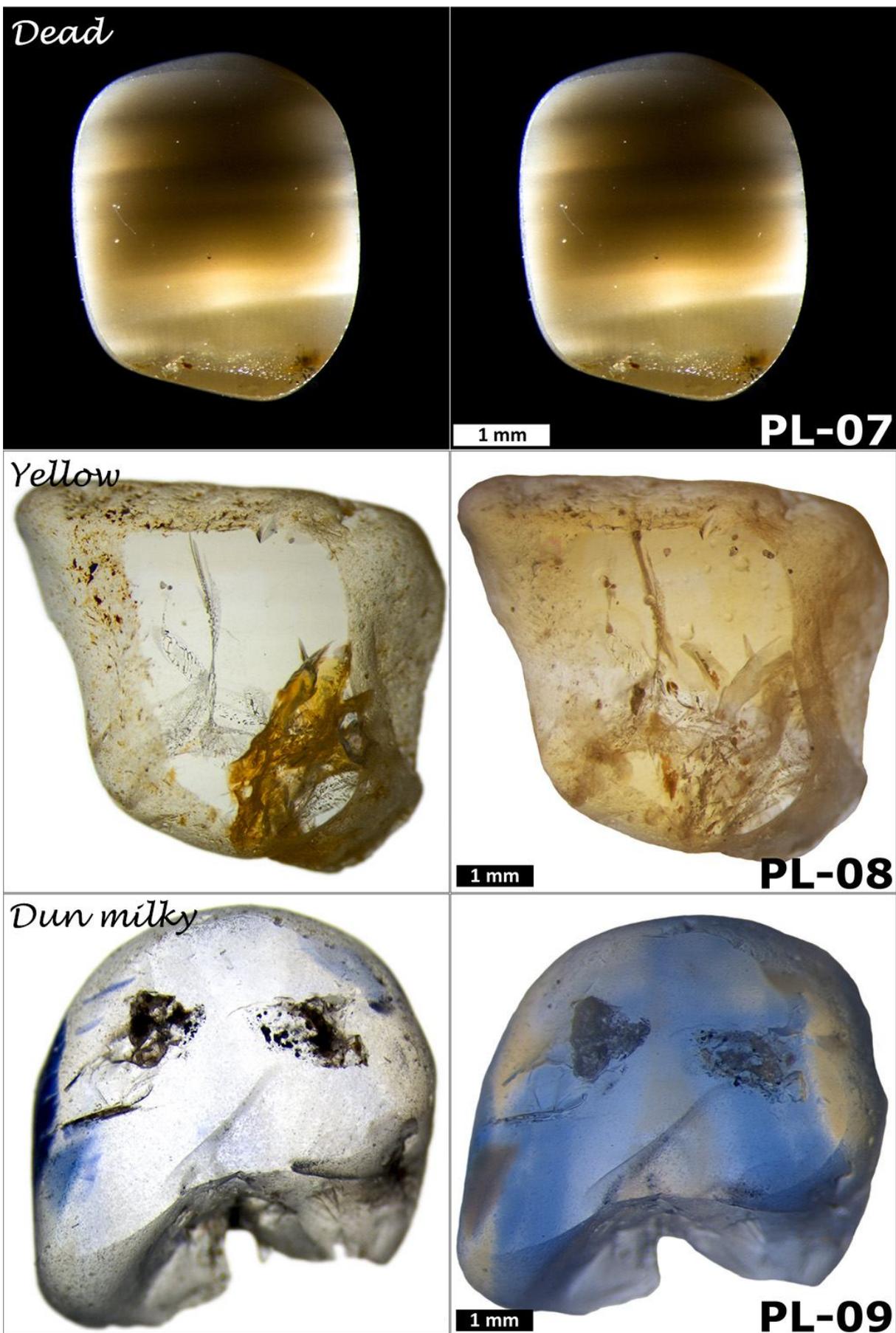


Planche n°12 : Microphotographie des échantillons de référence avant et après chauffage. PL-07 (Dead) (non chauffé), zoom 1x, PL-08 (Yellow), zoom 0,80x, PL-09 (Dun Milky), zoom 0,80x.

*Dun*



1 mm

**PL-10**

*Thick*



1 mm

**PL-11**

*Young milky*



1 mm

**PL-12**

Planche n°12 : Microphotographie des échantillons de référence avant et après chauffage. PL-10 (Dun), zoom 0,63x, PL-11 (Thick), zoom 0,63x et PL-12 (Young Milky), zoom 0,63x.

## ***Etude du processus de chauffe en temps réel***

Pour étudier la possibilité d'investiguer en temps réel le processus de chauffe, j'ai pris rendez-vous avec un physicien (Patrick Simon, Directeur de Recherche CNRS) travaillant au CEMHTI à Orléans. Ce laboratoire, qui s'intéresse aux matériaux placés dans des conditions extrêmes, est équipé d'un spectromètre Raman fonctionnant en mode pulsé sur des échelles de l'ordre de la nanoseconde, et couplé à un détecteur CCD très sensible.

Ce dispositif expérimental très intéressant permet d'étudier le spectre Raman d'échantillons chauffés à haute température. Au-dessus de 1000°C, il devient très difficile d'enregistrer des spectres de diffusion Raman, à cause de l'intense rayonnement thermique qui émane de l'échantillon porté au rouge. L'émission est tellement aveuglante qu'elle masque complètement les informations vibrationnelles du Raman (le rayonnement du corps noir étant environ  $10^3$  à  $10^4$  plus puissant que le signal vibrationnel Raman).

Plusieurs techniques ont été mises au point pour remédier à cette problématique. La première consiste à utiliser des lasers fonctionnant dans des longueurs d'ondes plus courtes (UV, par exemple laser argon-ion, 363,8 nm ou YAG:Nd<sup>3+</sup> à 266 nm), mais l'un des inconvénients est alors de favoriser les phénomènes de fluorescence (la zone de pénétration étant également moindre).

Une autre solution, celle choisie et mise en œuvre par le CEMHTI, est de synchroniser les pulses ultra-courtes du laser (par exemple 30 nanosecondes toutes les millisecondes) avec l'ouverture du détecteur CCD. Le phénomène Raman est instantané, alors que l'émission thermique reste continue.

Dans ce dispositif, l'échantillon à étudier est placé à l'intérieur d'une platine chauffante de marque Linkam (TS 1500), sous les objectifs du micro-Raman (dont la distance de travail est adaptée à ce type de mesure). Le micro-four TS 1500 se compose de la platine chauffante (d'une puissance de 50 watts), d'une petite alimentation électrique et d'une tablette de commande.

L'échantillon est déposé sur une pastille transparente d'alumine, ou, mieux encore, sur un disque monocristallin d'oxyde de magnésium MgO. Ce dernier est très stable quel que soit la température, ne donne pas de signal Raman du premier ordre, et son taux d'impuretés (qui peuvent donner naissance à de la luminescence) est très faible. Un polissage de l'échantillon est nécessaire pour diminuer la diffusion qui augmente l'absorption, et donc l'émissivité de l'échantillon (première loi de Kirchoff).

L'ouverture supérieure du micro-four est fermée avec un disque en céramique, l'idéal étant d'avoir l'ouverture la plus petite possible pour faciliter le chauffage (le champ observé par l'objectif étant cependant d'autant limité). Le four et la large fenêtre d'observation en quartz sont

refroidis à l'eau. Rampes et plateaux sont contrôlables, et un thermocouple précis à 10°C permet de mesurer les variations de température. La rampe maximale atteignable sur le modèle TS-1500 est de 200°C/min, avec une stabilité de la température de 1°C (donnée constructeur).



Figure n° 49: L'une des platines Linkam TS 1500 du CEMHTI. La cellule de chauffe mesure 7 mm de diamètre pour 3 mm de profondeur. Le chauffage s'effectue par le dessus ou depuis les côtés. Le passage optique permet d'observer l'échantillon en lumière transmise ou réfléchi, ou de réaliser des mesures Raman. Notez les arrivées de gaz, qui permettent de contrôler l'environnement (atmosphère réductrice ou oxydante, ou chauffage sous vide), ainsi que les connecteurs pour le refroidissement à eau. Ce micro-four est relié à son alimentation électrique, ainsi qu'à une tablette de commande.

La surface analysée par Raman mesure environ 2x2 microns. La plateforme décrite ici est basée sur un T64000 à trois spectromètres en configuration soustractive, épaulé par un microscope Olympus BX40.

Le micro-four TS1500 qui équipe le CEMHTI permet d'atteindre une température de 1450°C en environnement contrôlé. Des études ont déjà été effectuées sur des corindons à cette température (voir par exemple Zouboulis et al., 1991).

La température de 1450°C est clairement insuffisante pour provoquer un changement de couleur et de clarté des geudas, mais début 2016 la société Linkam m'a indiqué travailler sur un modèle de platine permettant

d'atteindre 1700°C. Un redesign complet du four est nécessaire pour atteindre ce type de température, mais un tel modèle pourrait être disponible dans les années à venir.

Malgré la limitation actuelle des platines en température, des essais à 1450°C pourraient peut-être déjà fournir des informations essentielles sur l'étude en temps réel du processus de chauffe.

Dans cette perspective, un cristal de geudas a été sélectionné en vue d'un premier test. Pour plusieurs raisons, comme la limitation de l'émissivité de l'échantillon lui-même ou l'équilibre du four, il est préférable de travailler avec des matériaux de petite taille, et dont les surfaces ont été polies avec une qualité optique. Un rectangle de 2 mm x 1 mm x 1 mm, avec un axe C parallèle à la grande face, a été taillé dans le cristal retenu par l'équipe de Vincent Pardieu (GIA Bangkok). Avant la taille, l'orientation cristallographique a notamment été déterminée avec une précision de 1°, grâce à un équipement plus sophistiqué que celui disponible dans le cadre de cette étude.

Ce premier échantillon pourrait permettre de réaliser des mesures préliminaires, en chauffant le geuda à environ 1450°C dans une atmosphère réductrice (par exemple Ar/H<sub>2</sub> ou N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> à 5%), et en enregistrant en temps réel l'évolution du signal Raman émis par le cristal chaud. En fonction de l'arrivée sur le marché de nouveaux fours, capables d'atteindre des températures de 1700 à 1800°C, ce type d'analyses pourrait fournir dans le futur des informations essentielles sur les processus physiques impliqués dans le chauffage des saphirs geudas.

---

## **Annexes**

---

---

# Annexe I : les corindons

## Minéralogie et cristallographie

D'un point de vue minéralogique et cristallographique, les corindons ont été identifiés comme groupe et décrits depuis 1802 (Hugues, 1997). Avant cette date, le rubis, le grenat pyrope et le spinelle rouge étaient confondus entre eux et appelés escarboucles (Schumann, 2014).

Sous leur forme pure, les corindons sont des oxydes d'aluminium répondant à la formule chimique  $Al_2O_3$ . Ils sont colorés par des traces d'éléments de transition, chrome pour le rubis, fer et titane pour les saphirs bleus, fer, chrome, titane, vanadium et centre de couleurs pour les autres saphirs de couleurs.

Les corindons ordinaires qui ne sont pas de qualité gemme sont couramment utilisés dans l'industrie comme abrasif pour la taille et le polissage. L'émeri est ainsi constitué de corindons pulvérisés, en mélange avec de petites quantités de magnétite, d'hématite (oligiste), de spinelle, de quartz et d'hydroxyde d'aluminium (Schumann, 2014, Foucault et al., 2014).

Le terme corindon provient de l'indien kurund, lui-même dérivé du sanskrit kuruvinda, qui signifie littéralement le feu prisonnier. En Sanskrit, le rubis se nomme « ratnaraj », le roi des pierres précieuses, et le latin utilise le terme ruber, qui signifie simplement rouge. Quant au terme saphir, il serait dérivé de l'hébreu « sappir », la plus belle chose, ou du grec sappheiros, bleu d'azur.

## Propriétés physiques, chimiques et optiques

Les propriétés des corindons sont résumées dans le tableau suivant (GIA course, Colored Stones) :

<b>Système cristallin</b>	<b>Rhomboédrique</b>
Bi-réfringence	0,008 à 0,010
Signe optique	Uniaxe négatif
Indice de réfraction	1,762 ( $n_\epsilon$ ) à 1,770 ( $n_o$ ) (- 0.005 / + 0.009)
Dispersion	0,018
Pléiochromisme	Faible à fort
Couleur	Rouge (rubis), bleu (saphir sensu-stricto), vert, jaune, orange, rose, pourpre, violet, brun, noir, gris,

	blanc, incolore
Luminescence (UV)	Inerte à fort (généralement dans l'orange)
Transparence	Transparent à opaque
Clarté	Type II
Densité	4,00 (- 0.05, + 0.10)
Dureté (échelle de Mohs)	9
Couleur du trait	Blanc
Fracture	Conchoïdale (vitreuse)
Lustre	Sub-adamantin à vitreux
Clivage	Aucun
Résistance au choc	Excellente (sauf en cas de fractures ou de macles)
Stabilité à la chaleur	Bonne (changement de couleur cependant possible)
Résistance aux substances chimiques	Bonne (peut être attaqué par les acides, ou des solutions contenant du borax)
Résistance à la lumière	Stable sauf exceptions (irradiation)
Nettoyage	Eau savonneuse, ultrasons, vapeur
Phénomènes	Changement de couleur, astérisme, très rarement chatoyance
Inclusions communes	Aiguilles de rutile ou de boehmite, zircon, apatite, calcite, opaques (oxydes), givres, lignes de croissance, zones de couleurs (Maesschalck & Oen, 1989).
Température de fusion	2050° C
Hydratation	Anhydre

## Origine de la couleur

L'origine de la couleur est un sujet central dans l'étude des geudas. La couleur des saphirs est en grande majorité due à un mécanisme appelé transfert de charge intervalent (IVCT ou Inter-Valence Charge Transfer en anglais).

Plusieurs cas ont été recensés. Le plus fréquent fait intervenir la paire  $\text{Fe}^{2+}/\text{Ti}^{4+}$  séparée par un atome d'oxygène, selon l'équation suivante (Townsend, 1968 ; Schmetzer & Bank, 1980 ; Nassau, 1983; Fritsch & Rossman, 1999) :



Sur les spectres UV-Visible, ce type de transfert de charge donne naissance à un pic centré autour de 560 nm. La pierre absorbe la plupart du jaune, vert et rouge de la lumière visible, en laissant passer le bleu. Les pierres colorées par un IVCT  $\text{Fe}^{2+}/\text{Ti}^{4+}$  affichent en général un fort pléiochromisme. C'est une absorption qui caractérise surtout les saphirs d'origine métamorphique.

Au sein du corindon, le titane est un élément dispersé, son voisinage devant être pris en compte (type d'atome, mais aussi coordination, c'est-à-dire nombre de ces voisins). Aucune gemme connue ne semble devoir l'origine de sa couleur au  $\text{Ti}^{3+}$  dispersé, sauf peut-être le quartz rose (Fritsch & Rossman, 1988).

D'autres auteurs pensent cependant que le  $\text{Ti}^{3+}$  pourrait expliquer à lui seul la couleur de certains saphirs. L'exemple qui est donné est celui de saphirs synthétiques bleu enrichis en titane mais sans aucune trace de fer. L'effet Jahn-Teller (distorsion géométrique d'un système qui réduirait sa symétrie et son énergie) serait impliqué.

Un second cas est lié à l'existence de paires  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  (Fritsch & Rossman, 1988), qui pourraient dans certains cas et à elle seules expliquer la couleur bleue des saphirs, sans intervention du titane (Fritsch & Mercer, 1993). Ce transfert plus inhabituel se caractérise par une large bande d'absorption centrée à 870 nm (Ferguson et Fielding, 1971). Il joue surtout un rôle pour la couleur de saphirs sombres d'origine basaltique.

Le transfert de charges IVCT  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  absorbe le rouge, et comme le violet est supprimé par le couple  $\text{O}^{2-}/\text{Fe}^{3+}$ , il reste le bleu. Conjuguée à la faiblesse du transfert de charge  $\text{Fe}^{2+}/\text{Ti}^{4+}$ , l'absorption due au transfert de charge  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  dans l'infrarouge vers 870 nm donne une couleur gris bleu plus ou moins foncée.

Si le  $\text{Fe}^{3+}$  est très présent, l'absorption du bleu est renforcée et la pierre peut virer au vert. Un traitement thermique en milieu réducteur permet alors généralement de repasser au bleu. Si le traitement thermique a lieu à plus basse température, les  $\text{Fe}^{3+}$  peuvent diffuser et former des paires qui donneront une coloration jaune. (Fritsch & Rossman, 1988).



Figure n°50 : Deux bipyramides de saphir provenant du Sri Lanka (© Richard Weldon, site internet du GIA).

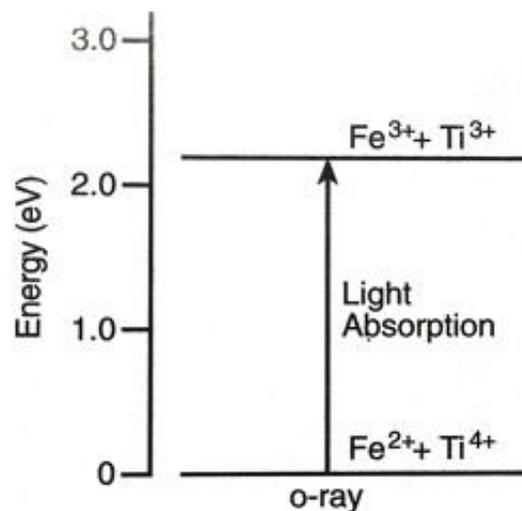


Figure n°51 : Transition électronique de la paire  $Fe^{2+}/Ti^{4+}$ , depuis le niveau fondamental jusqu'à l'état excité. A travers d'un processus de transfert de charge, un électron saute temporairement du  $Fe^{2+}$  au  $Ti^{4+}$ , provoquant une absorption de lumière autour de 565 nm. L'énergie requise est de 2 eV (© Hughes, 1997).

## Cristallographie

Les corindons cristallisent dans la sous-division trigonale du system hexagonal, et ils appartiennent à la classe du scalénoèdre-rhomboèdre. Celle-ci possède les éléments de symétrie suivants :

- Un axe d'ordre 3.
- Trois axes d'ordre 2 perpendiculaires à l'axe d'ordre 3, et parallèles au plan basal  $\{0001\}$ .

- Trois plans de symétrie perpendiculaires aux axes d'ordre 2 et qui se recourent le long de l'axe d'ordre 3.
- Un centre de symétrie.

Au niveau atomique, les anions  $O^{2-}$  sont situés au sommet d'octaèdres, dont le centre est occupé par les cations  $Al^{+3}$ . Les atomes d'aluminium peuvent être remplacés par d'autres éléments, comme le fer, le chrome et le titane. Une lacune peut aussi être créée si l'atome d'aluminium est absent.

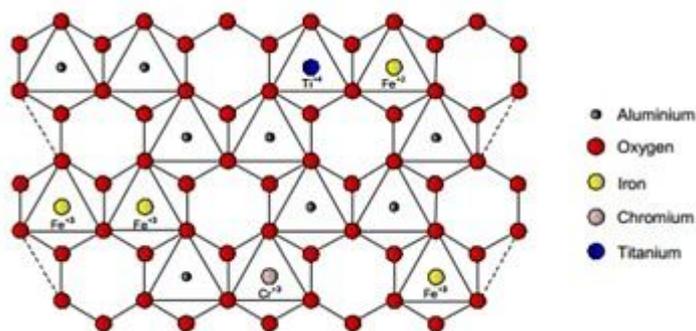


Figure n°52 : Structure cristallographique du corindon, vue du plan basal (© Notari, 1992).

L'habitus des cristaux de corindon est varié (fuseaux, barillets, prismes aplatis, etc.). Les rubis cristallisent souvent sous forme de cristaux tabulaires hexagonaux, tandis que le saphir bleu se rencontre plus couramment sous la forme de bipyramides ou tonneaux bi-terminés en pointe (isocéloèdre aigu).

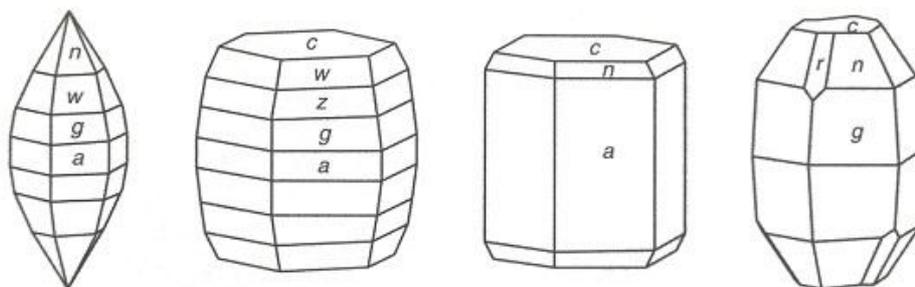


Figure n°53 : Habitus du saphir provenant du Sri Lanka (© Hughes, 1997).

## Gitologie

Les principaux gisements de corindons se trouvent au Sri Lanka, au Cachemire, en Birmanie, au Vietnam, en Thaïlande, en Tanzanie, à Madagascar et en Australie. Les gisements sont souvent de type secondaire, alluvionnaire, parfois éluvionnaire, beaucoup plus rarement primaire (un gisement primaire fut ainsi découvert en 2012 au Sri-Lanka près de Kataragama, sans permettre une exploitation commerciale notable). A cause de leur densité élevée, les corindons sont facilement concentrés par lavage.

Les corindons se forment dans des roches hyperalumineuses, présentant un déficit en silice ( $\text{SiO}_2$ ) et formées à haute température. Ils apparaissent dans deux grands types d'environnement géologique : métamorphique et magmatique (volcanique).

En contexte métamorphique, les roches mères des corindons sont des marbres dolomités, des cipolins, des gneiss, des amphibolites, des pegmatites (Mogok en Birmanie, pegmatite kaolinisé au Cachemire). En contexte magmatique, les corindons se rencontrent dans des laves de type basaltes (Thaïlande, Australie).

## Annexe II : le Sri Lanka, contexte géologique

Le Sri Lanka est une île tropicale située par environ 37° de latitude nord et 127° de longitude est, à 32 km de distance de l'extrémité la plus au sud de la péninsule indienne, dans l'océan Indien. L'île couvre une superficie de 65600 km<sup>2</sup>, et mesure 432 kilomètres de longueur pour une largeur maximale de 224 km. La population est d'environ 15 millions d'âmes.

L'île est divisée en deux grandes unités géologiques : des plaines côtières (0 à 150 mètres d'altitude en moyenne) traversées par des rivières ayant atteint le niveau de base érosif, et une zone montagneuse centrale, dont le plus haut sommet, Pidurutalagala, culmine à 2528 mètres de hauteur.

Le climat du Sri Lanka est tropical humide, et l'île est traversée par la mousson. L'une des caractéristiques géographiques les plus marquantes du Sri Lanka est l'existence d'une zone sèche et d'une zone humide bien individualisées, qui se rencontrent dans un troisième secteur, dit intermédiaire. Ces trois parties possèdent des pluviométries bien différentes. Le secteur gemmifère de Ratnapura se trouve en zone humide.

D'un point de vue géologique, plus de 90 % de la surface de l'île est occupée par des terrains précambriens protérozoïques datant d'environ 600 millions d'années. Ceux-ci sont majoritairement composés de séries complexes de roches fortement métamorphisées, la plupart dérivées de roches sédimentaires. Des corps intrusifs granitiques sont également présents (Adams, 1929).

La richesse gemmifère est liée à la mise en place du Gondwana, un supercontinent qui s'est assemblé entre 950 et 550 millions d'années. Par le jeu incessant de la tectonique de plaques, tout au long de l'histoire terrestre, d'immenses continents se sont formés à la surface de la Terre, pour ensuite se disloquer en une multitude de fragments, qui se réuniront à nouveau (cycles de Wilson). Un grand nombre de dépôts gemmifères sont liés aux périodes d'assemblage ou de séparation. De ce point de vue, le Sri Lanka, qui fait partie de la ceinture du Mozambique, a occupé une position critique au sein du Gondwana, et les géologues estiment que la majorité de ses gemmes se sont formées entre 539 et 608 millions d'années, lors d'un pic de métamorphisme (Lucas et al., 2014), peut-être durant l'orogénèse Pan Africaine.

Les roches cristallines précambriennes se divisent en trois séries distinctes : la série des hautes terres (Highland), la série Vijayan, et le groupe Sud-Ouest (voir la carte de la figure n° 54).

La série des Highland est caractérisée par des roches sédimentaires métamorphisées : quartzites, marbres, schistes à grenat, sillimanite et graphite, granulites et gneiss, ainsi que par des charnockites (roche magmatique provenant de la fusion partielle de gneiss granulitiques). La

série Vijayan est composée principalement de granites, gneiss et de migmatites. La limite séparant les Highland de la série Vijayan serait fortement minéralisée. Enfin, bien que le groupe Sud-Ouest ressemble à la série des Highland, il montre des différences lithologiques et métamorphiques notables. Celui-ci renferme des quartzites, des roches à wollastonite, des gneiss à cordiérite, des charnockites et des cherts. La plupart des lits rocheux ont été plissés de façon complexe, généralement dans la direction nord-ouest vers sud-est.

Des roches sédimentaires d'âge jurassique affleurent par endroit (grès, arkoses, schistes), tout comme des formations d'âge miocène (calcaire marin fossilifère de 25 millions d'années), principalement situées dans la partie nord de l'île. Enfin, un ensemble de dépôts récents d'âge quaternaire (pléistocène) regroupe le gravier gemmifère (illam), des terres rouges, des dépôts de latérite et d'autres sédiments (argiles, graviers, etc.).

Les terrains les plus gemmifères sont sans conteste ceux de la province de Sabaragamuwa dans le sud-ouest de l'île, à laquelle appartient Ratnapura, la cité des gemmes, zone de négoce majeure au Sri Lanka. Il s'agit d'une série de collines parallèles séparées par des vallées longitudinales, couvrant environ 1500 km<sup>2</sup>. Plusieurs autres secteurs riches en gemmes sont disséminés un peu partout sur l'île, les plus connus étant Elahara et Okkampitiya. Des lieux comme Nuwara Eliya, Horton Plains, Hatton, Kandy, Matara, Hambantota, Uda Walawe, situés sur des secteurs précambriens, présentent parfois des poches riches en minéraux. En fait, il est tout à fait possible que le potentiel gemmifère soit distribué sur la totalité de l'île, de façon inégale.

## **Types de gisement**

A l'exception des pierres de lune, de quelques tourmalines et des grenats, trouvés en gisement primaire, la très grande majorité des gemmes du Sri Lanka sont découvertes en gisement secondaire, dans des dépôts alluviaux qui occupent le fond des vallées, le lit d'anciennes rivières, des terrasses alluviales ou encore des tabliers d'éboulis situés au pied de collines. Il ne fait pourtant plus de doute que ces gemmes étaient auparavant associées à des roches intrusives, qui ont été démantelées par l'érosion.

Dans ce processus, des roches contenant des gemmes et des veines pegmatitiques sont exposées avant d'être attaquées et rongées. L'action continue de l'eau a effectué un tri et permis la déposition des minéraux dans des sites favorables, qui ont ensuite été scellés sous une couche d'alluvions d'âge quaternaire. Le transport ne se serait pas effectué sur des distances importantes, et les gemmes n'auraient donc pas voyagé très loin. La source serait proche dans certains cas, mais elle n'a pas été identifiée de manière systématique et définitive pour autant (Herath, 1984).

L'origine des gemmes trouvées dans le gravier gemmifère fait donc toujours l'objet de discussions. Les gemmes extraites du secteur de Ratnapura proviendraient ainsi de gneiss à cordiérite (Katz, 1972). D'autres auteurs suggèrent une origine pegmatitique (Coates, 1935). Il ne fait aucun doute que les topazes, tourmalines, béryls, chrysobéryls, améthystes, sphènes et zircons se sont formés dans des pegmatites. Dahanayake (1980) estime que la plupart des variétés de gemmes de Ratnapura sont issues de gneiss à grenats et de marbre de type skarn.

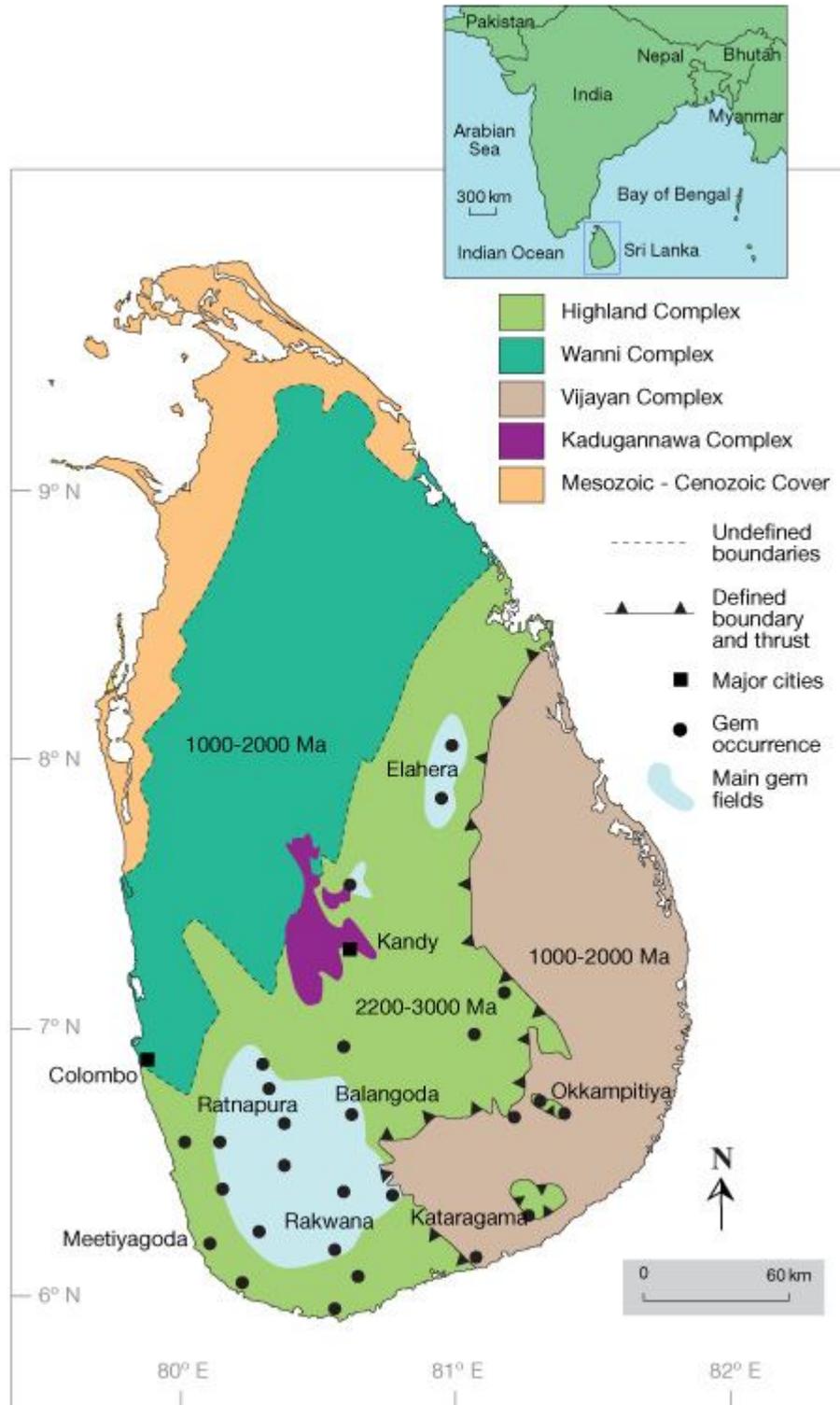


Figure n°54 : Carte géologique du Sri Lanka. Les secteurs gemmifères du Sri Lanka sont le résultat de millions d'années d'érosion subaérienne de reliefs plissés appartenant à des chaînes de montagne précambriennes qui renfermaient des secteurs très minéralisés (© Peter Johnston, GIA).

## Techniques de minage

Au Sri-Lanka, les techniques de minage sont restées artisanales. Le niveau de mécanisation est absent ou très limité. Les exceptions, peu nombreuses, concernent les secteurs ou les méthodes traditionnelles d'extraction ne peuvent être mises en œuvre, où la concentration en gemmes est trop faible, ou qui présente un risque de minage illégal, ce qui impose alors une exploitation rapide du filon.

L'installation d'une mine ne demande guère de capital, et est assez rapide. La récupération des gemmes s'effectue généralement par exploitation de placers, excavation de puits verticaux à la main ou à l'aide d'outils rudimentaires, ou dragage de lits de rivières. L'excavation de puits reste la méthode conventionnelle la plus employée, et de loin.

Un site d'excavation standard au Sri Lanka consiste en un puit vertical pouvant couvrir de 3 à 5 mètres carrés. Si le puit doit être profond ou établi sur terrain dur, les mineurs peuvent creuser un puit carré de 2 mètres par 2 mètres, ou un puit rond de 2 mètres de diamètre. La profondeur varie généralement de 5 à 25 mètres, mais peut parfois atteindre 50 mètres.

Au niveau des puits, les terrains sont stratifiés comme suit :

- une couche superficielle de sol éventuellement latéritique ou tourbeux qui recouvre du matériel sableux ou argileux. Son épaisseur est très variable et peut aller de 1 mètre à plus de 10 mètres, ce qui explique la profondeur très variable des puits selon les secteurs.
- Une ou plusieurs couches de graviers gemmifères, parfois de forme lenticulaire. Les mineurs l'appellent illam. Ce dépôt mesure quelques centimètres d'épaisseur à un mètre, et est enterré à une profondeur variable, en fonction de l'épaisseur de la couche supérieure. Lorsqu'il existe plusieurs couches d'illam, c'est toujours la plus profonde qui montre la plus grande teneur en gemmes.
- Une strate rocheuse décomposée (kaolinisée, micacée), appelé Malawa par les mineurs. En général le travail cesse lorsque cette couche est atteinte, même si les mineurs peuvent alors creuser des galeries latérales.

Les matériaux extraits (argiles, graviers, sable) sont lavés dans une fosse de lavage avec des battées de rotin ou d'osier tressés, et le tri final s'effectue à la main. Au niveau du matériel rejeté après tamisage, le constituant le plus important n'est autre que des galets de quartz, qui sont d'ailleurs parfois vendus au Sri Lanka sous le terme de geudas opalins. Ces quartzs roulés sont utilisés comme minéral indicateur pour localiser la couche d'illam.

L'activité de minage est généralement concentrée durant la période sèche, de décembre à mai. Dans la région du sud-ouest, où se situe le gros de l'activité minière, la mousson s'étend de juin à octobre.

Point intéressant, contrairement à l'activité minière de nombreux pays africains, on trouve très peu de puits abandonnés au Sri Lanka. Cette situation est due en partie au fait que la National Gem and Jewellery Authority (NGJA) collecte une caution quand une licence est délivrée. Si le propriétaire de la mine ne réhabilite pas le site minier après que l'activité ait cessée, la NGJA utilise la caution à cet usage.



Figure n°55 : débouage d'alluvions gemmifères dans une fosse de lavage (Ratnapura).

En plus des saphirs, l'illam fournit bien d'autres gemmes, comme du rubis, du chrysobéryl, des spinelles, des grenats (pyrope, almandin, grossulaire), du béryl, des tourmalines et topazes, du zircon et des feldspaths. On y trouve également quelques minéraux de collection, comme l'axinite, la danburite, l'épidote, la cordiérite, le péridot, la sphène et la taafféite). Enfin, le Sri Lanka renferme aussi de nombreuses autres ressources minérales : gisements de graphite, ilménite, rutil, apatite, dolomite, calcite, magnésite, cuivre, magnétite, calcaire, mica, minerai de fer, argiles, wollastonite, serpentine, tourbe et enfin terres rares (monazite, thorianite, thorite).

## Annexe III : Le chauffage

Bien que le sujet de ce mémoire concerne la caractérisation de saphirs geudas avant chauffage, il est nécessaire de dire quelques mots des processus de chauffe.

Les premiers traitements thermiques dateraient du II<sup>e</sup> siècle et auraient eu lieu au Sri Lanka (Notari, 1996). Les techniques de chauffage utilisées étaient alors primitives (feux artisanaux, chalumeaux à bouche), et les températures atteintes ne dépassaient pas les 1100°C. L'ère moderne du traitement thermique, liée comme nous l'avons vu à l'histoire des geudas, débute au milieu des années 1970, avec des températures qui dépassent 1500°C (Hughes, 1997).

Le chauffage a habituellement lieu à des températures situées entre 1600°C et 1900°C, généralement en environnement réducteur, mais parfois, plus rarement, en milieu oxydant. Pour Song et al. (2013), une température de 1600°C n'est pas suffisante pour induire un changement de couleur, alors que cette température est mentionnée par Nassau (1984) comme pouvant déjà permettre une solubilisation du titane dans l'oxyde d'aluminium pour former une solution solide, le Ti<sup>3+</sup> remplaçant l'Al<sup>3+</sup>. Un diagramme de phase Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> montre que l'une des eutectiques se situe à 1715°C. La température à ne pas dépasser est 2050°C, température de fusion du corindon (Nassau, 1984). La limite supérieure de température s'abaisse bien sûr en cas d'utilisation de fondants, comme le borax.

Le temps de chauffe s'échelonne entre 3 et 6 heures environ. Le refroidissement doit être suffisamment rapide pour empêcher une éventuelle ré-oxydation des cristaux (25/30°C par minute) mais aussi une reformation des aiguilles de rutile par exsolution (Nassau, 1984). Plusieurs étapes de chauffage, chacune effectuée avec des paramètres différents, peuvent être nécessaires pour obtenir le résultat désiré.

Les pierres retenues pour le traitement thermique ne doivent pas présenter de fractures et de défauts, qui pourraient conduire à leur éclatement. A part cela, la chauffe peut être appliquée à tous les types de geudas, avec des résultats éminemment variables bien sûr. Les meilleurs geudas pour le traitement thermique seraient des pierres milky présentant un effet diesel et une très légère couleur bleue (Rupasinghe, 1993), sans fractures ni zones de faiblesses, et sans inclusions.

Dans les corindons geudas, le fer est généralement présent en tant que Fe<sup>3+</sup>, et le titane est exsolvé sous la forme de rutile (TiO<sub>2</sub>). Pour que la couleur bleue fasse son apparition, le titane doit passer en solution sous la forme Ti<sup>4+</sup>, et le fer doit subir une réduction en Fe<sup>2+</sup>. Situés l'un près de l'autre dans le réseau cristallin, les ions Ti<sup>4+</sup> et Fe<sup>2+</sup> peuvent alors former une paire, qui présente une absorption forte dans une bande large centrée autour de 560 nm. La pierre prend une coloration bleue plus ou moins

marquée. Dans le même temps, la disparition des aiguilles de rutile augmente de manière significative la clarté du minéral (Gunaratne, 1981).

Pour parvenir à un tel résultat, la température doit être suffisante pour dissoudre le rutile et libérer le titane. L'environnement doit être réducteur pour réduire le fer de  $Fe^{3+}$  à  $Fe^{2+}$ .

Dans le cas des fours électriques, de l'hydrogène peut-être injecté directement (par exemple  $N_2/H_2$  avec 8 % d'hydrogène, milieu non inflammable, voir Nassau, 1984), ou les pierres peuvent être chauffées en présence de charbon ou de graphite, voire d'autres matériaux comme le sucre, la glycérine, l'huile. Pour les fours à combustion, un environnement réducteur est obtenu en utilisant un mélange riche en carburant, ce qui a pour effet de produire de la suie, du monoxyde de carbone et aussi (même si c'est moins connu), de l'hydrogène libre, et ce en quantité égale à celle du CO (Emmett & Douthit, 1993).

Selon les pays, les fours utilisés varient, mais jusqu'à récemment, il s'agissait souvent de fours à combustion:

- Four Lakmini, 1800°C maximum, dérive du Toda, deux flammes horizontales, butane ou propane liquide avec oxygène. Utilisé au Sri Lanka.
- Four Toda, provient du Japon, 1800°C maximum, propane liquide et oxygène, utilisé au Sri Lanka, en général pour travailler en milieu oxydant.
- Four Condor, 1600 à 1700°C maximum, diesel avec air éventuellement enrichi en oxygène. Utilisé en Thaïlande, souvent pour travailler en milieu réducteur.
- Four « Thai Gas » : possède une base rotative.

Il faut noter que ces fourneaux, qui sont utilisés depuis des décennies, ne sont pas forcément parfaits. Ainsi, le Lakmini, que l'on rencontre très couramment au Sri Lanka, est résistant, bien isolé, bon marché, et offre un niveau de sécurité tout à fait correct. Cependant, les thermocouples employés sont peu précis, la distribution de la température n'est pas homogène sur l'axe vertical, les jauges de gaz ne sont pas calibrées et les matériaux réfractaires utilisés sont incapables de supporter des températures supérieures à 1800°C (Rupasinghe, 1993).

A l'intérieur des fours, l'hydrogène diffuse dans le cristal et se dissocie en un proton et un électron. L'électron réduit le fer tandis que le proton se couple avec un ion  $O^{2-}$ , ce qui a pour effet de réduire la pression partielle en oxygène (Nassau, 1984). Cette union forme un hydroxyle ( $OH^-$ ), détectable ensuite par une absorption à  $3309\text{ cm}^{-1}$ . La raie d'absorption à 3309 est due spécifiquement à la présence d'hydrogène (sous forme du radical hydroxyl  $-OH$ ) associé à du titane en solution dans le cristal de corindon (Moon & Phillips, 1991, 1994).

La chauffe doit durer suffisamment longtemps pour permettre la diffusion des deux ions, et le refroidissement doit être ensuite suffisamment rapide pour figer le réseau cristallin dans sa nouvelle configuration (Emmet, 2009).

Le processus mis en œuvre est en fait bien plus complexe que ce qui vient d'être présenté, et tient probablement compte de nombreux autres aspects, comme la présence d'éléments de trace additionnels (magnésium, silicium, béryllium), leur solubilité, ainsi que leur taux de diffusion dans le cristal.

Dans la grande majorité des cas, les geudas sont chauffés en atmosphère réductrice, pour les raisons expliquées plus haut. Cependant, certaines pierres ne deviennent bleues qu'une fois chauffée en milieu oxydant, ce qui est contradictoire, et ce d'autant plus que ces dernières sont souvent les meilleures d'un lot. C'est pour cela que certains burners commencent la chauffe d'un lot en milieu oxydant, retirent les plus belles pierres, puis continuent en milieu réducteur avec le reste. Les pierres devenues trop sombres peuvent ensuite être replacées en environnement oxydant ou neutre, etc. Le nombre d'aller et retour peut donc être important, et ne dépend finalement que de la persévérance du burner (et de son intuition). On le voit, aucune analyse sérieuse ne pourrait être menée sans connaître l'historique complet et détaillé du chauffage.

En environnement oxydant, l'hydrogène présent dans la pierre diffuse à l'extérieur, et n'est donc plus disponible pour réduire le fer, qui doit pourtant l'être. Lorsque les aiguilles de rutile se dissolvent, le titane ( $Ti^{4+}$ ) vient occuper le site d'un aluminium ( $Al^{3+}$ ). La différence de charge, qui doit être compensée pour maintenir la neutralité électrique, pourrait être gérée par la formation d'une lacune dans le réseau cristallin dans le cas de corindons très purs.

Dans les corindons naturels, qui contiennent un grand nombre d'éléments de trace, la compensation de charge peut aussi s'effectuer via d'autres mécanismes, par exemple par réduction du  $Fe^{3+}$  en  $Fe^{2+}$ . Le magnésium peut également jouer le même rôle. La question est de savoir ce qui permet à ce processus de s'activer.

En conséquence de ce qui vient d'être dit, l'efficacité du traitement thermique appliqué aux corindons geudas semble dépendre de nombreux points. La concentration (relative ou absolue) du fer et du titane doit jouer un rôle, de même que les concentrations d'autres éléments de trace comme le magnésium, le silicium, le béryllium et même l'hydrogène. L'hydrogène est un élément de trace courant dans les corindons naturels, même s'il est présent à de très faibles concentrations (Beran & Rossman, 2006).

Il est possible par exemple que le rapport  $TiO_2/Fe_2O_3$  permette de déterminer les paramètres de chauffe, et de prédire le résultat. Sur ce point il est important de noter que l'élément limitant est très souvent le titane, le fer étant plus souvent présent à l'état libre.

Une distribution homogène des impuretés et inclusions dans la pierre conduira logiquement à une coloration plus uniforme, désirable, après la chauffe, tandis qu'une concentration hétérogène des éléments de trace et du titane donnera préférentiellement naissance à des cristaux présentant une coloration incomplète, imparfaite, comme c'est déjà le cas, avant chauffage, avec le type « blue dot ».

L'orientation cristallographique, le diamètre des soies ou des particules influencent aussi peut-être le résultat final. Prenons comme exemple des aiguilles de rutile. Si ces dernières sont très fines, elles se dissoudront rapidement en donnant naissance à un cylindre de  $Ti^{4+}$  en expansion dans le cristal, à une vitesse donnée. Dans les régions à haute densité de titane, proche de l'aiguille de rutile, les différences de valence entre l'aluminium et le titane seront compensées par des lacunes, mais en périphérie, cette compensation pourra être prise en charge par le magnésium et/ou le fer. Au contraire, si l'aiguille de rutile est large, la concentration en titane sera toujours importante, et aucune compensation par le magnésium ou le fer ne devrait avoir lieu (Emmet, 2009).

Il est clair que la combinaison de l'extrême hétérogénéité des matériaux et l'immense domaine couvert par les différents paramètres de chauffe ( $T^\circ$ , pente de la rampe de montée en température, pente de la rampe de refroidissement, durée de la chauffe, nature de l'environnement, oxydant ou réducteur, pression, nature des additifs chimiques employés comme masse thermique) donne à l'exercice qui consiste à chauffer des geudas la forme d'une grande loterie, où des gains énormes peuvent rivaliser avec des pertes abyssales.

## Bibliographie

- Adams F.D. (1929) The Geology of Ceylon. Canadian Journal of Research, vol 1, n°5, p. 425-465.
- Beran A. and Rossman G. R. (2006) OH in naturally occurring corundum. European Journal of Mineralogy, vol 18, p. 441-447.
- Coates J.S. (1935) Geology of Ceylon. Ceylon Journal of Science, vol 19B, p. 101-187.
- Crowningshield R. (1966) Unusual items encountered. Gems and Gemology, vol 12, n°3, p. 73-95.
- Dahanayake K. (1980) Modes of Occurrence and Provenance of Gemstones in Sri Lanka, Mineral Deposita, vol 15, p. 81-86.
- David C. and Fritsch E. (2001) Identification du traitement thermique à haute température des corindons par spectrométrie infrarouge. Revue de gemmologie A.F.G., n°141/142, p. 27-31.
- Dharmaratne P. G. R. (2003), Developing the Geuda industry, National Gem and Jewellery Authority (<http://archives.dailynews.lk/2003/03/31/bus03.html>), 31 mars 2003.
- Ediriwera R.N. and Perera S.I. (1989) Heat Treatment of Geuda Stones – spectral investigation. Journal of Gemology, vol 21, n°7, p.403
- Eigenman K. and Günthard H.H. (1971) Hydrogen incorporation in doped Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by high temperature redox reactions. Chemical Physics Letters, vol 12, n°1, p. 12-15.
- Emmett J. L. and Douthit T. R. (1993) Heat treating the sapphires of Rock Creek, Montana. Gems & Gemology, vol 29, n°4, p. 250-272.
- Emmet J.L. (2009) Comments on: "A question concerning heat-treated blue sapphires", News from research, GIA website (<http://www.gia.edu/research-resources/news-from-research>).
- Ferguson J. and Fielding P.E. (1971) The origins of the colours of yellow, green and blue sapphires. Chemical Physics Letters, vol 10, n°3, p. 262-265.
- Foucault A., Raoult J.F., Cecca F. et Platevoet B. (2014) Dictionnaire de géologie. 8<sup>ème</sup> édition, édition Dunod, 419 pages.
- Fritsch E. and Rossman G.R. (1988) "An Update on color in gems. Part 3 : colors caused by band gap and physical phenomena". Gems & Gemology, vol 24, n° 2, p. 81-102.
- Fritsch E. and Mercer M. (1993) Blue color in sapphire caused by Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> intervalence charge transfer. Gems and Gemology, vol 29, n°3, p. 151 & 226.

Fritsch E. and Rossman G.R. (1999) L'origine de la couleur dans les gemmes (article en trois parties), *Revue de Gemmologie*, n°137, p. 17-23 ; (2000) n°140, p.36-43 ; (2001) n°141/142, p. 65-74 (2001) n°143, p. 26-36.

GIA course, Colored Stones, Gem Reference Guide.

GIA course, Colored Stones, module 13, Blue sapphire, pp 16-17.

Gunaratne H.S. (1981) "Geuda Sapphires – their colouring elements and their reaction to heat. *Journal of Gemmology*, vol 17, n°5, p. 292-300.

Herath J.W. (1984) Geology and Occurrence of Gems in Sri Lanka. *Journal of the National Science Council of Sri Lanka*, vol 12, n° 2, p. 257-271.

Hughes R.W. (1997) *Ruby & Sapphire*. RWH Publishing, Boulder, Colorado, USA, 495 pages.

Joonoos M.C. (2012) Geuda corundum (<http://www.mcjooonos.com/corundum.htm>).

Katz M.B. (1971) On the Origin of the Ratnapura-type Gem Deposits of Ceylon. *Economic Geology*, vol 67, p. 113-115.

Koivula J.I. (1986) Carbon dioxide fluid inclusions as proof of natural-colored corundum. *Gems & Gemology*, vol 22, n°3, p. 152-155.

Koivula J. and Alethea I. (2009) A question concerning heat-treated blue sapphires, News from research, GIA website (<http://www.gia.edu/research-resources/news-from-research>).

Lucas A., Sammoon A., Jayarajah A.P., Hsu T. and Padua P. (2014) Sri Lanka Expedition to the Island of Jewels. *Gems & Gemology*, vol 50, n°3, p. 174-201.

Maesschalck A.A. and Oen I.S. (1989) Fluid and mineral inclusions in corundum from gem gravels in Sri Lanka. *Mineralogical Magazine*, vol 53, p. 539-545.

Maitrallet P. and Garcia H. (2001) Laboratoire Français de Gemmologie : principaux examens pratiqués pour identifier le traitement thermique des saphirs. *Revue de Gemmologie A.F.G*, n°141/142, p. 14-17.

Moon A. R. and Phillips M. R. (1991) Defect clustering in H, Ti:  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol 52, n°9, p. 1087–1099.

Moon A. R. and Phillips M. R. (1994) Defect clustering and color in Fe, Ti:  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of The American Ceramic Society*, vol 77, n°2, P. 356–357.

Nassau K. (1983) *The Physics & Chemistry of color*. New York, John Wiley and Sons Inc., page 454.

Nassau K. (1984) *Gemstone Enhancement, heat, irradiation, impregnation, dyeing and other treatments which alter the appearance of gemstones, and the detection of such treatments*. Butterworth, London, 240 pages.

- Notari F. (1996) *Le padparadscha - Etude scientifique*. Mémoire de diplôme universitaire de gemmologie, Université de Nantes, Nantes, France.
- Peiris, B.P.S. and Dharmaratne, P.G.R. (1988). *Heat Treatment of Gemstones*, proceedings, Seminar on Mining and Minerals Engineering, University of Moratuwa, Sri Lanka.
- Peiris B. P. S. (1989) *Heat treatment of gems with special emphasis on Geuda Stones*, these pour l'obtention d'un master en philosophie, University of Moratuwa, Sri Lanka, mai 1989.
- Perera I. and Gunasekera, H P N J. (1993) *Identification of Treatable Geuda by Spectral Investigations*, The Sri Lanka Geuda, p. 89-97.
- Peucat J.J., Ruffault P., Fritsch E., Bouhnik-Le Coz M., Simonet C. and Lasnier B. (2007) *Ga/Mg ratio as a new geochemical tool to differentiate magmatic from metamorphic blue sapphires*. *Lithos*, vol 98, p. 261–274.
- Pinet M., Smith D.C. et Lasnier B. (1992) *La microsonde Raman en gemmologie*. Association française de gemmologie, numéro hors-série, 60 pages.
- Rupasinghe M. S., Dissanayake C. B. and Perera D. G. A. (1993) *The Sri Lankan Geuda: proceedings of the National Symposium on Geuda Heat Treatment*, 10 to 11 June 1993, 166 pages.
- Schmetzer K. and Bank H. (1980) *Explanations of the absorption spectra of natural and synthetic Fe and Ti-containing corundums*. *Neus. JB. Abh.*, vol 139 n°216.
- Schmetzer K., Kiefert L. (1990) *Spectroscopic evidence of heat treatment of blue sapphires from Sri Lanka – additional data*. *Journal of Gemology*, vol 22, n°2, p. 80-82.
- Schumann W. (2014) *Guide des pierres précieuses, pierres fines et ornementales*. Edition Delachaux et Niestlé, 319 pages.
- Smith C.P. and van der Bogert C. (2006) *Infrared Spectra of Gem Corundum*. *Gems & Gemology*, vol 42, issue 3, p 92-93.
- Soysa E.S.K., Fernando W.S. (1992) *A Field Classification of Low Value Corundum in Sri Lanka*. *J. Natn. Sci. Cou.*, Sri Lanka, vol 20, n°1, p. 51-57.
- Song Jeong-Ho, Moon Sung-Hwan, Jang Gye-Won and Song Oh-sung. (2013) *Property change of Sri Lanka milky geudas by heat treatment*. *Journal of the Korean Gems and Jewelry*, vol 7, n°3, p. 129-139.
- Sutherland F.L., Schwartz D., Jobbins E.A. Coenraads R.R. and Webb G. (1998) *Distinctive gem corundum suites from discrete basalt fields : a comparative study of Barrington, Australia and West Pailin, Cambodia, gemfields*. *Journal of Gemmology*, vol 26, n°2, p.65-85.
- Themelis T. (2010) *The Heat Treatment of Ruby & Sapphire*. Second edition, published by Gemlab Inc, Bangkok, 384 pages.

Townsend M.G. (1968) Visible charge transfer band in blue sapphire. *Solid State Commun*, Vol 6, n°81.

Wong W.C., McClure D.S., Basun S.A. and Kokta M.R (1995) Charge-exchange processes in titanium-doped sapphire crystals. I. Charge-exchange energies and titanium-bound excitons. *Physical Review B*, vol 51, n°9, p. 5682–5692.

Wong W.C., McClure D.S., Basun S.A. and Kokta M.R (1995) Charge-exchange processes in titanium-doped sapphire crystals. II. Charge-transfer transition states, carrier trapping, and detrapping. *Physical Review B*, vol 61, n°9, p.5693–5698.

Zouboulis E.S. and Grimsditch M. (1991) Refractive index and elastic properties of single - crystal corundum ( $\alpha$  - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) up to 2100 K. *Journal of Applied Physics*, vol 70, 772.