

2017

MÉMOIRE EXPÉRIMENTAL DE GEMMOLOGIE

par

Inga RAFFESTIN

ÉTUDE DES RUBIS TAILLÉS SYNTHÉTIQUES ET TRAITÉS



Rubis synthétique Verneuil astérié (IR-6)

Sommaire

Introduction	p. 1
Matériaux et méthodes	p. 2
- Laboratoire gemmologique portable	p. 2
- Vidéo Camera	p. 2
- UV-Vis-PIR	p. 2
- FTIR	p. 2
- Spectromètre dispersif Raman	p. 3
- MEB	p. 3
Résultats	p. 3
Gemmologie classique des échantillons	p. 4
Échantillon IR-5	p. 5
- Discussion	p. 12
- Conclusion	p. 12
Échantillon IR-6	p. 13
- Discussion	p. 16
- Conclusion	p. 17
Échantillon IR-2	p. 18
- Discussion	p. 20
- Conclusion	p. 21
Échantillon IR-3	p. 22
- Discussion	p. 24
- Conclusion	p. 24
Échantillons IR-1 & IR-4	p. 25
- Discussion	p. 28
- Conclusion	p. 28
Conclusion	p. 29
Bibliographie	p. 30
Annexes	p. 32

Introduction

Joseph Kessel n'a-t-il pas écrit que [le rubis est] « une pierre miraculeuse et sacrée, une pierre comme il n'en existait nulle part ailleurs, pétrie du feu et du sang de la terre ? » [...] (Kessel, 1955). Du latin *ruber* qui prend le sens de rouge, en latin médiéval le vocable *rubinus* signifiait pierre rouge

Mais quel a été pour nous l'intérêt de travailler sur les rubis synthétiques et traités ? En réalité, cette gemme a toujours été l'une des plus recherchée par la haute joaillerie et c'est pourquoi un rubis de grande qualité peut aujourd'hui rivaliser quelquefois avec un diamant. Ainsi, à Genève en mai 2015, Sotheby's a vendu un rubis birman de 25.59 ct pour un montant de 30'335'698 millions de \$. Dès lors, peut-on s'étonner que le rubis soit parmi la première pierre de synthèse ?

Quoi qu'il en soit le rubis est un corindon. Le corindon est une espèce minérale à part entière depuis 1802 (Hugues, 2017). Ils sont bien connus du point de vue chimique et cristallographique. Les corindons sont des oxydes d'aluminium, Al_2O_3 . Purs, ils sont incolores et les couleurs sont le plus souvent dues à des traces d'autres éléments comme le chrome (rubis). Ils cristallisent dans le système rhomboédrique ($a=b=c$; $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$).

En dehors du plaisir que nous avons eu à étudier ces échantillons, en tant que gemmologue, il est fondamental pour nous de pouvoir distinguer les rubis naturels, des rubis synthétiques ou traités. En outre, il est important d'en dégager les différentes méthodes de fabrication.

Mais quelles sont les méthodes de fabrication des rubis synthétiques ? Les pierres précieuses produites en laboratoire sont fabriquées dans un environnement contrôlé. Les agents chimiques sont minutieusement vérifiés et mesurés. Toutes les inclusions et les autres défauts que nous trouvons dans une pierre synthétique sont en corrélation avec la méthode de fabrication. Cela nous permettra d'identifier la méthode de création. Parmi les différents procédés, nous nous limiterons à mentionner ceux qui concernent notre travail. Parmi ces derniers, nous avons :

- a) **La synthèse Verneuil (flamme fusion) :** Les éléments chimiques sont fondus de manière à obtenir un liquide homogène qui se mettra en contact avec la gemme. A partir de cette dernière, un monocristal se développera. En utilisant cette méthode, il est possible de créer un rubis étoilé, en ajoutant aux composants chimiques habituels de l'oxyde de titane.
- b) **La synthèse flux fusion :** C'est la méthode de croissance dans un flux (en dissolution anhydre). Des agents ou des flux dissolvants sont utilisés à très hautes températures. Ce processus reproduit assez précisément la manière dont les pierres se forment sans la nature.
- c) **La synthèse hydrothermale :** Avec l'utilisation d'un autoclave, des germes cristallins sont enrobés d'un revêtement synthétique provenant d'une solution aqueuse du matériau source approprié. Ce processus reproduit la manière dont les cristaux sont formés dans la croûte terrestre.
- d) **La méthode de fusion par zone :** Cette technique a été utilisée au début pour la purification des cristaux en bénéficiant des faibles coefficients de ségrégation de nombreuses impuretés. Cette technique repose sur le fait que les impuretés que contient le matériau source restent dans le bain en fusion.

A l'heure actuelle, dans le dessein d'améliorer leur transparence et leur couleur, les traitements que les rubis subissent sont de plus en plus nombreux et sophistiqués. Cette situation a pour conséquence que leur détermination et leur évaluation sont de plus en plus complexes. Dans notre travail, nous allons aborder le traitement le plus courant : le remplissage des fissures avec une substance vitreuse.

Matériaux et méthodes

Laboratoire gemmologique portable

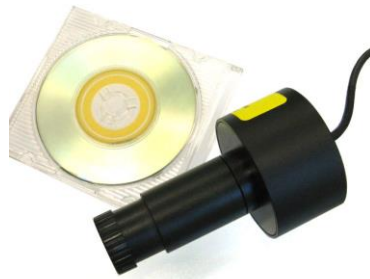
Cette valise de marque Krüss comprend un microscope zoom stéréo MSZ5000 avec grossissement 7x - 45x, prolongeable jusqu'à 180x, un réfractomètre pour pierres précieuses avec filtre de sodium, une solution d'Anderson (IR=1.79), un spectroscope 1504, un Dichroscope HD10 et enfin une chambre UV avec lampe UV à courtes et grandes longueurs d'onde.



Source : http://www.kruess.com/la_gemmologie/produits/kruess-laboratoire-de-voyage-gemmologiste/.

Vidéo Camera

Pour certaines de nos photos en immersion, nous avons également utilisé une vidéo Camera Krüss VOPC30.



Source : <http://www.free-form.ch/tools/secondhandf.html>.

UV-Vis-PIR

L'appareil utilisé est le spectromètre Perkin Elmer 1500. Il couvre le domaine spectral de 180 à 3000 nm. La bande passante spectrale utilisée est de 1nm, ainsi que le pas d'échantillonnage. Le détecteur est un photomultiplicateur jusqu'à 860 nm, puis un détecteur InGaAs de 860 à 1640 nm. Dans mon travail j'ai utilisé :

- Plage d'analyse : 800 nm à 250 nm
- Résolution spectrale : 1 nm

FTIR

L'appareil utilisé est un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier, OPUS, modèle Vertex 70, absorption simple faisceau. Le domaine spectral est de 400 à 7000 cm^{-1} . Dans mon travail j'ai utilisé :

- Plage d'analyse : 400 cm^{-1} à 4000 cm^{-1}
- Résolution spectrale : 4 cm^{-1} / 100 scans

Spectromètre dispersif Raman

Le spectromètre Raman dispersif est de marque HORIBA Jobin & Yvon, modèle T64000 et équipé d'un faisceau laser monochromatique dont la longueur d'onde est à 514 nm.

Dans ce travail, nous avons utilisé :

- Plage d'analyse : 0 à 1400 cm^{-1}
- Avec un temps d'acquisition de 20 secondes, ensuite de 30 secondes
- Objectifs 10x et 50x.

MEB

L'appareil utilisé est de marque JEOL, modèle JMS 5800 LV. Il est équipé d'un détecteur à dispersion d'énergie de marque PGT IMIX. Le microscope à balayage électronique (MEB) est une technique d'imagerie qui permet avec un faisceau d'électrons de grossir jusqu'à 100 000 fois et plus. Il permet aussi de faire des analyses chimiques quantitatives par spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS) et des imageries de cathodoluminescence (CL).

Les échantillons doivent être préparés, ils sont métallisés (or, platine, carbone) dans une chambre à vide pour les rendre conducteur d'électricité. La surface analysée doit être polie, plane et perpendiculaire au faisceau.

Résultats



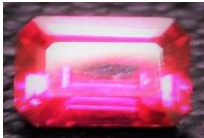



A l'origine, nous avons étudié sept échantillons et en avons écarté un dans la mesure où il n'appartenait pas à la famille des corindons. Par conséquent, nous avons considéré qu'il était hors du sujet pour notre travail. Ainsi, nous avons continué à travailler avec six échantillons.

Nous avons débuté par la gemmologie classique. Après une observation générale, nous avons d'abord pris la mesure de leur indice de réfraction et ensuite posé les échantillons sur une balance hydrostatique afin de déterminer leur masse spécifique. Nous les avons également observés sous UVC & UVL, au filtre Chelsea (Tab.1). Enfin, nous les avons examinés au microscope. Les résultats ont confirmé que nous avons bien à faire à cinq rubis synthétiques et à un rubis naturel traité.

Les images qui ont été prises, l'ont été par nous même et avec la Vidéo Camera Krüss VPOC30. La plupart des photos des gemmes présentes dans ce travail ont été prise en immersion dans de l'alcool éthylique industriel « 96⁰/98⁰ (notées I). D'autres, dans le même produit mais avec des filtres polarisés (notées IP). Enfin, certaines ont été prises dans le laboratoire de l'Université de Nantes (notées N, NI ou NIP)

Dans ce même laboratoire, nous avons réalisé les études suivantes : nous avons passé tous les six échantillons au MEB. Un échantillon à une topographie chimique du MEB, trois échantillons au UV-Vis, trois au FTIR et enfin deux au Raman T64000.

TABLEAU 1 : GEMMOLOGIE CLASSIQUE DES ÉCHANTILLONS

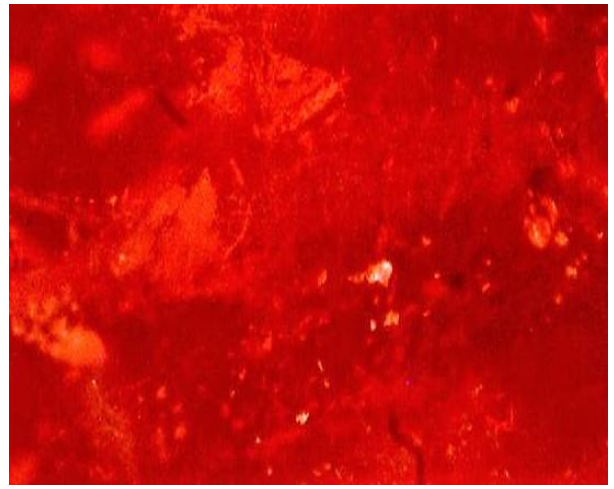
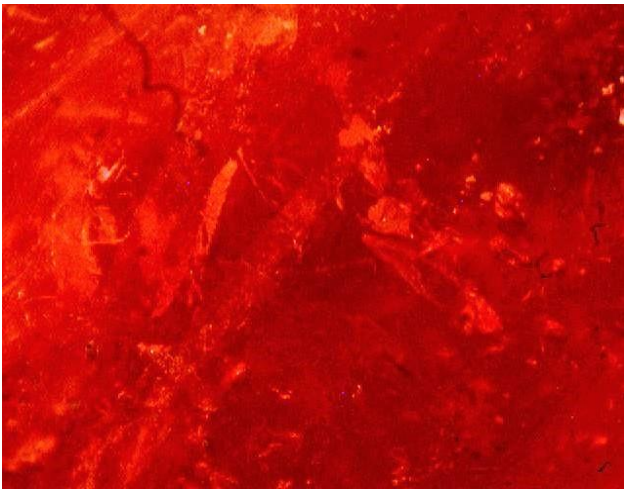
PRESENTATION		Couleur	I.R signe & Bir.	MS	Pléochroïsme	UVL/UVC	Filtre Chelsea	Spectroscope à main
IR-1 1.23 ct 4,5 x 7mm Fusion par zone		Rouge	n.e : 1,764 n.o : 1,770 U- 0,006	3,9	rouge-rouge rouge-orange	stg/rouge stg/rouge	Rouge	Conforme à un Rubis synthétique
IR-2 1.24 ct 4,6 x 9mm Flux/Ramaura		Rouge	n.e : 1,762 n.o : 1,769 U- 0,007	3,9	rouge-rouge rouge-orange	med/rouge inerte	Rouge	Idem
IR-3 0.36 ct 3 x 5mm Hydrothermal		Rouge	n.e : 1,760 n.o : 1,769 U- 0,009	4	rouge-rouge rouge-orange	stg/rouge- orangé slg/rouge	Rouge	Idem
IR-4 0.39 ct 3,88 x 5mm Fusion par zone		Rouge- pourpre	n.e : 1,760 n.o : 1,769 U- 0,008	4	rouge-rouge rouge-orange	stg/rouge stg/rouge	Rouge	Idem
IR-5 4.68 ct 8,42 x 9,42mm Naturel Fractures remplies au verre de plomb Étoilé six branches		Rouge	: 1,770 Spot méthode U- 0,008	4	rouge-rouge rouge-orange	srg/rouge slg/rouge	Rouge	Idem
IR-6 12.85 ct 10,24 x 14,2mm Flamme-fusion Verneuil Étoilé six branches		Rouge- pourpre	: 1,770 Spot méthode U- 0,008	3,97	rouge-rouge rouge-orange	slg/rouge inerte	Rouge	Idem

ÉCHANTILLON IR-5



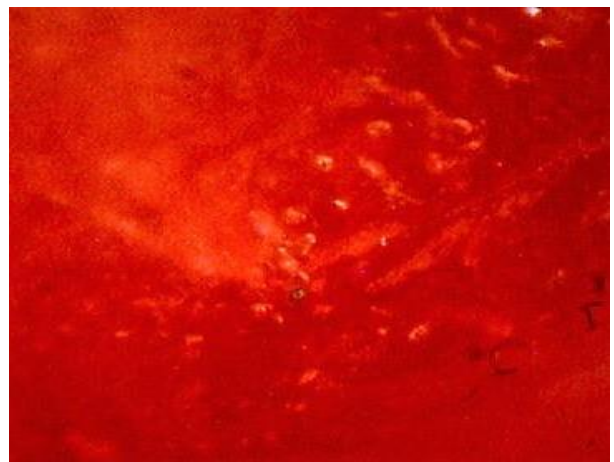
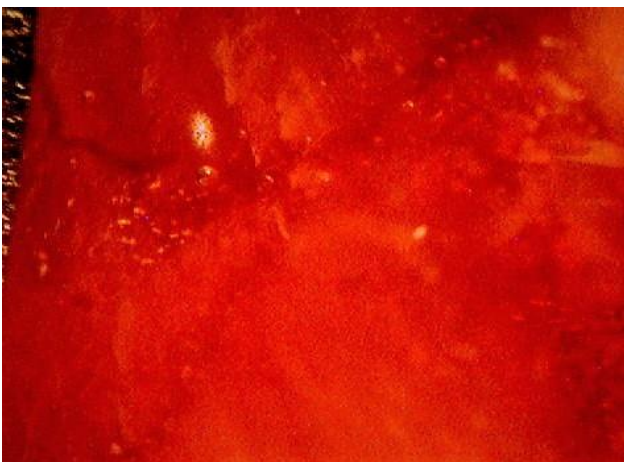
Figure 1 : Rubis naturel cabochon étoilé à six branches (astérisme), dont les fractures sont remplies au verre au plomb, 4.68 ct.

Nous avons effectué une observation au microscope et nous avons constaté une importante présence de résidus de flux (Fig.2 & 3).



Figures 2 & 3 : Résidus de flux, bulles de gaz, fracture remplie (IP).

Il y a également des fractures et des fissures. A l'intérieur de l'une de ces fractures, il y a la présence d'une substance de coloration orange (Fig. 6 & 7), ainsi que des bulles de gaz sphériques transparentes et noires (Fig. 2-7), des bulles de gaz entourées de verre solidifié (Fig. 4 & 5), des voiles noirs et des inclusions noires. Dans la gemme, nous avons aussi aperçu des bulles de gaz aplaties, des voiles blancs et des groupements d'inclusions sous la forme de nuages blanchâtres. Il y a également du givre de guérison noir et des inclusions noires. Enfin, sur la surface nous détectons de nombreuses cavités et fissures.



Figures 4 & 5 : Bulles de gaz aplaties et sphériques, bulles solidifiées, fractures (IP).

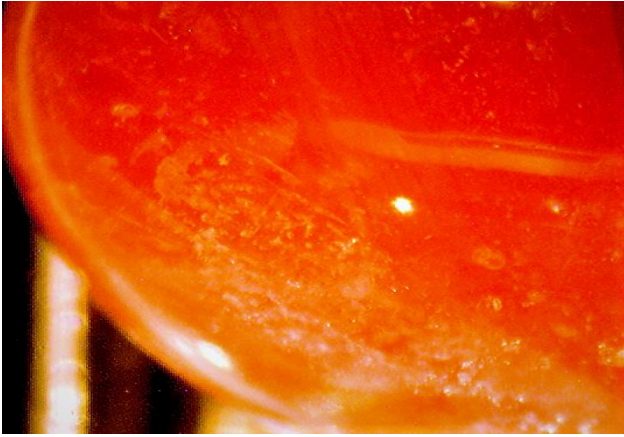


Figure 6 : Fracture orangée remplie avec des bulles de gaz sphériques et aplaties (I).

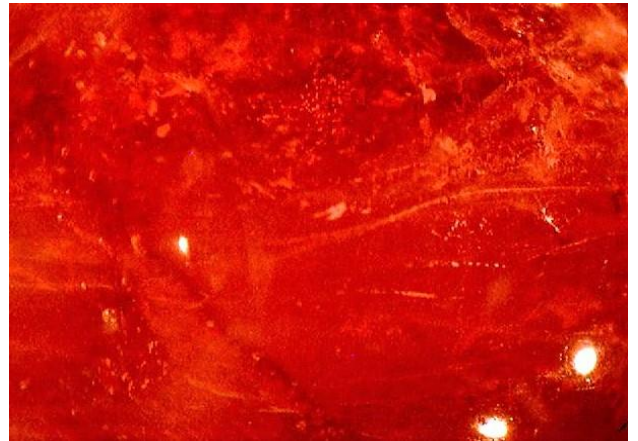
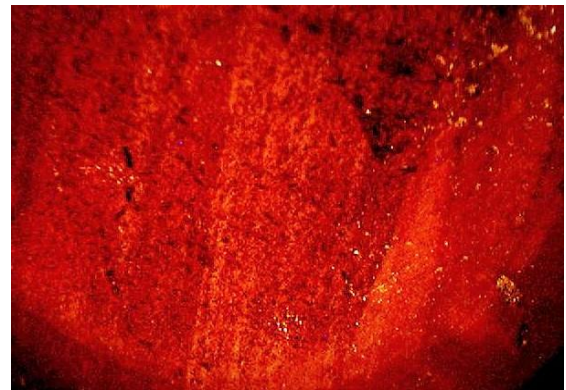
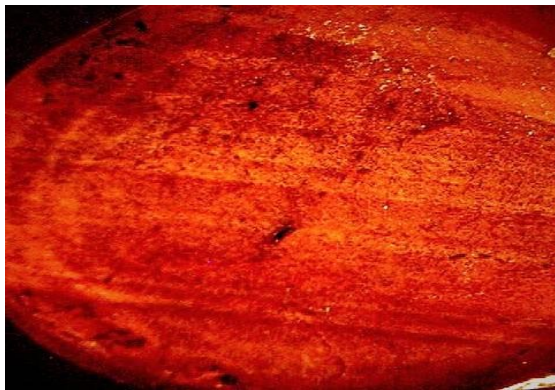


Figure 7 : Voile de flux, fracture, bulles de gaz (I).

Le fond du cabochon est cristallisé, vitrifié, avec la présence de nombreuses fissures et cavités. Il est hétérogène avec des résidus de flux, des cristaux groupés de couleurs noirs à l'image d'une empreinte digitale. Il y a également des cristaux dont la couleur est brune grisâtre et d'autres d'un gris laiteux (Fig. 8a & 8b).



Figures 8a & 8b : Fond hétérogène avec des résidus de flux, empreintes digitales, cavités et cristaux.

S'agissant du phénomène d'astérisme, à l'œil nu il est peu visible et il faut tourner la pierre et jouer avec la lumière pour distinguer l'étoile à six branches. L'intersection des six branches se trouve décentrée et les branches n'atteignent pas le fond.

Nous avons soumis la pierre au spectroscope UV-Vis Perkin Elmer 1500. La plage d'analyse est de 250-800 nm et de 650-750 nm, avec une résolution spectrale de 1 nm. Dans la mesure où nous avons à faire à un cabochon, le rayon lumineux du laser n'a pas traversé suffisamment l'échantillon. Le résultat du spectre est peu satisfaisant. Néanmoins, nous distinguons un pic à 694 nm (Fig. 9). L'ion Cr^{3+} est à l'origine de deux pics d'émission dans le spectre visible (693 et 694 nm) (Gaft 2005).

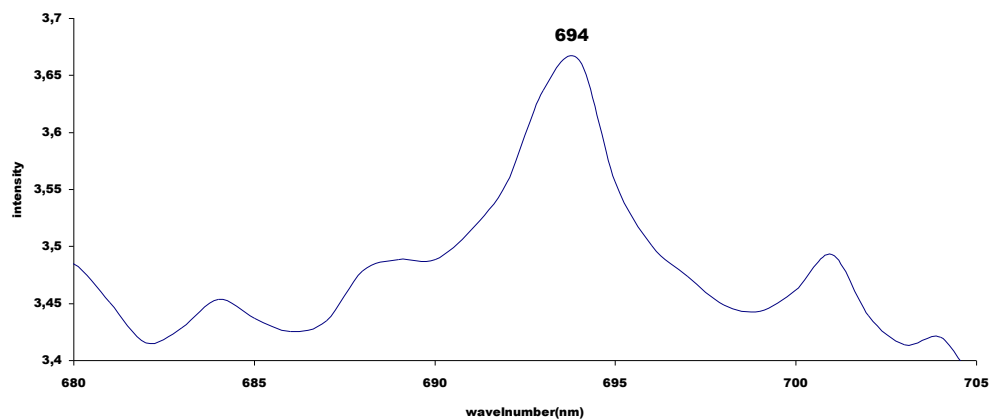


Figure 9 : Spectre d'absorption UV-Vis de IR-5. Le pic à 694 nm.

Par la suite, nous avons réalisé deux spectres avec le spectromètre infrarouge. L'un concernait notre échantillon rubis et l'autre un échantillon au verre au plomb qui nous a été prêté pour l'analyse comparative par le professeur E. Fritsch. Nous avons constaté que pour le rubis IR-5, il y a une bande d'absorption entre 3309 cm^{-1} et 3496 cm^{-1} avec de nombreux pics qui peuvent être des artefacts. Une autre bande d'absorption se situe entre 2555 cm^{-1} et 2673 cm^{-1} et il y a une série de trois pics à 2850 cm^{-1} , 2918 cm^{-1} et 2958 cm^{-1} . Nous observons encore deux pics à 2324 cm^{-1} et 2341 cm^{-1} et un autre à 3674 cm^{-1} (Fig. 10).

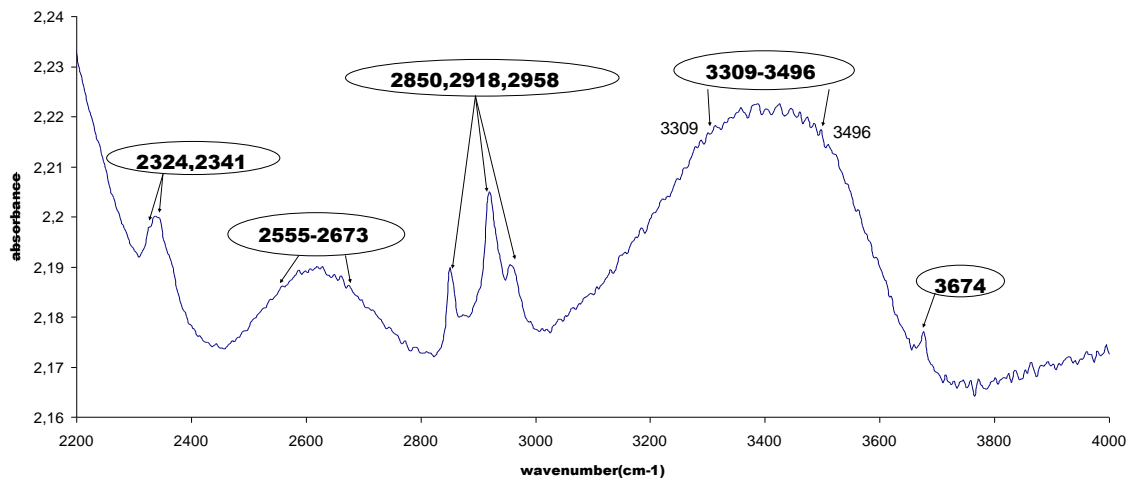


Figure 10 : Spectre d'absorption FTIR de IR-5.

Pour le verre au plomb, il y a une bande d'absorption autour de 2444 cm^{-1} . Une autre entre 2760 cm^{-1} et 3200 cm^{-1} avec deux pics à 2848 cm^{-1} et à 2914 cm^{-1} . Enfin, il y a une dernière bande d'absorption entre 3600 cm^{-1} et 3850 cm^{-1} (Fig. 11).

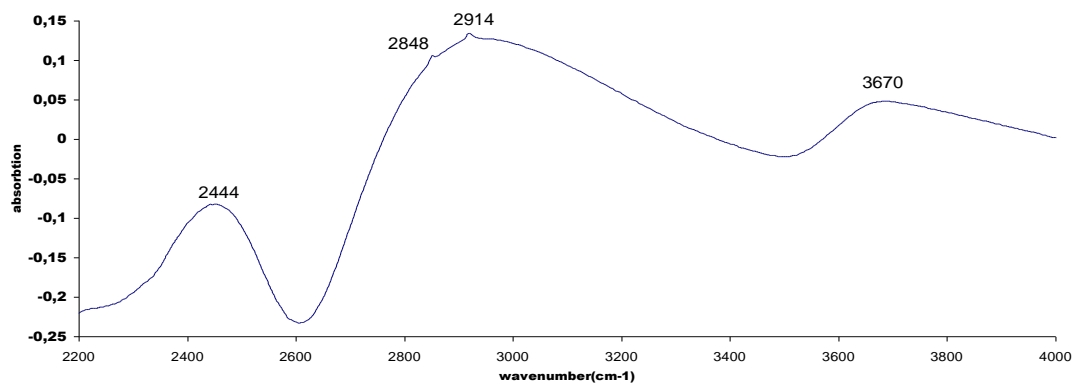


Figure 11 : Spectre d'absorption FTIR du verre au plomb.

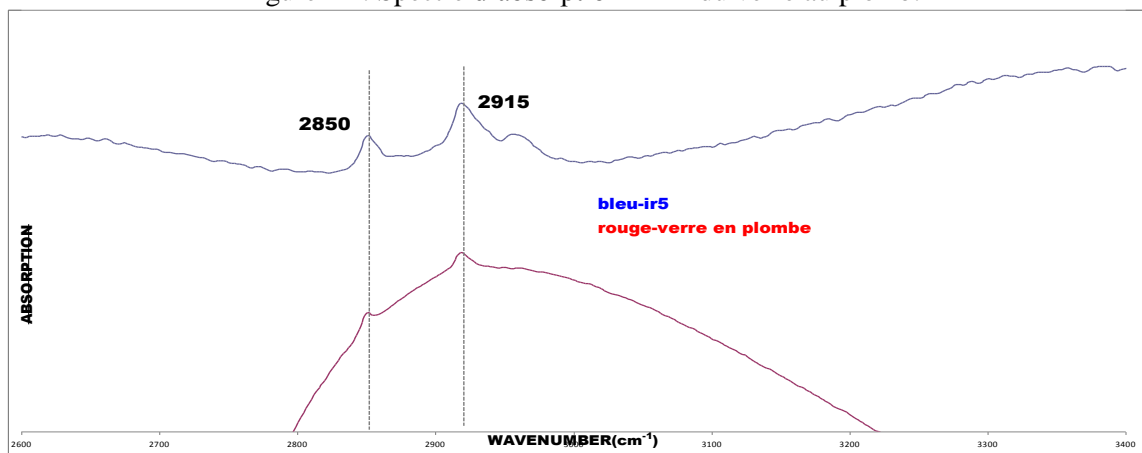
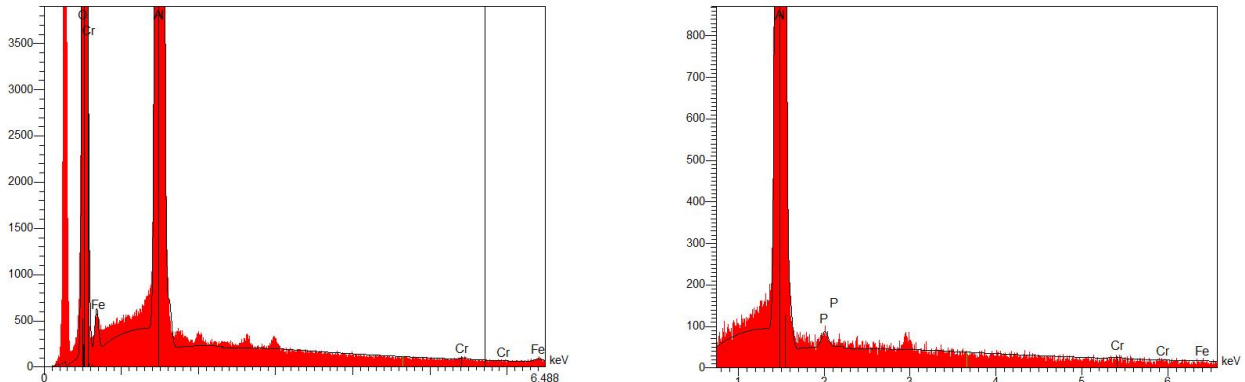


Figure 12 : Superposition et comparatif de deux spectres (FTIR) de IR-5 au verre au plomb.

Les deux spectres superposés montrent deux pics le premier à 2850 cm^{-1} et le second à 2915 cm^{-1} .

Nous avons analysé le sommet et le fond du rubis au MEB. Concernant le sommet, nous avons analysé trois points. Les résultats sont les suivants :



Figures 13a & 13b : Spectres de composition chimique des points N⁰1 et N⁰2 de IR-5.

Elt	P%	A%
O	46.92	60.48
Al	51.47	39.34
Cr	0.10	0.04
Fe	0.39	0.14
	98.89	100.00

Elt	P%	A%
O	38.94	56.45
Al	50.29	43.23
P	0.29	0.22
Cr	0.13	0.06
Fe	0.09	0.04
	89.75	100.00

Tableaux 2a & 2b : Résultats quantitatifs des points N⁰1 et N⁰2 de IR-5
Eléments en poids et % atomique.

Sur la première position (N⁰1), les éléments principaux sont l'aluminium (Al), l'oxygène (O) et des éléments en traces tels que le fer (Fe) et le chrome (Cr) (Fig. 13a & Tab. 2a).

Sur la seconde position (N⁰2), il y a de l'aluminium (Al), de l'oxygène (O), des traces de chrome (Cr). En revanche, il n'y a pas de fer (Fe) (Fig. 13b & Tab.2b).

Concernant le troisième point (N⁰3) qui représente la fracture avec une cavité remplie, nous avons obtenu les résultats suivants :

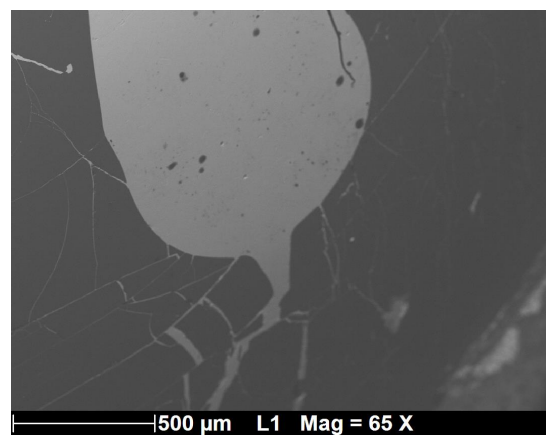


Figure 14 : Cavité remplie et les fractures (image obtenue par électrons rétrodiffusés).

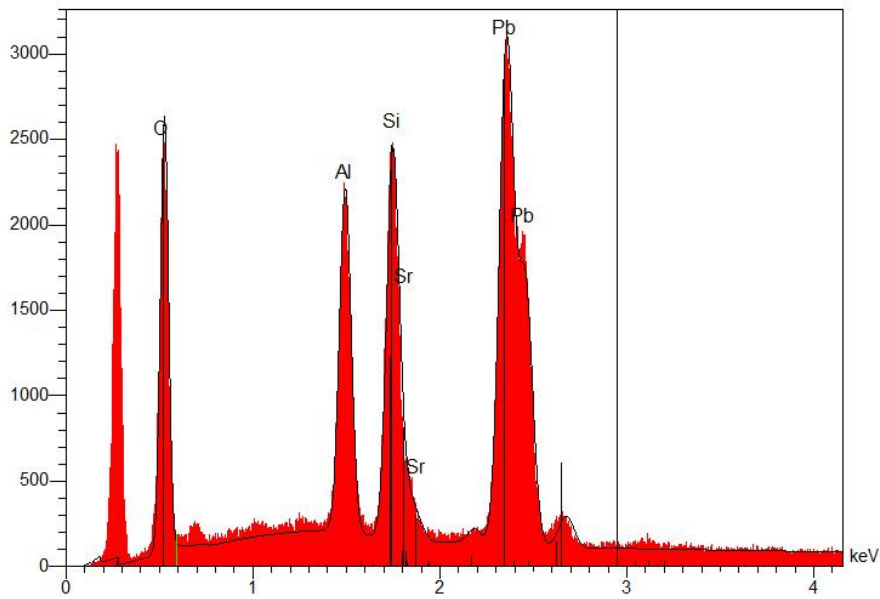


Figure 15 : Spectre de composition chimique du N°3 de IR-5.

Elt	P%	A%
O	26.12	62.82
Al	7.99	11.40
Si	10.44	14.31
Sr	2.07	0.91
Pb	56.92	10.57
	103.55	100.00

Tableau 3 : Résultats quantitatifs du point N° 3 de IR-5. Eléments en poids et % atomique.

Les éléments principaux sont l'oxygène (O), le plomb (Pb), le silicium (SI), l'aluminium (Al) et il y a également des traces de strontium (Sr).

A ce stade, nous procédons à l'analyse du fond du cabochon qui comporte également des fractures avec des cavités remplies :

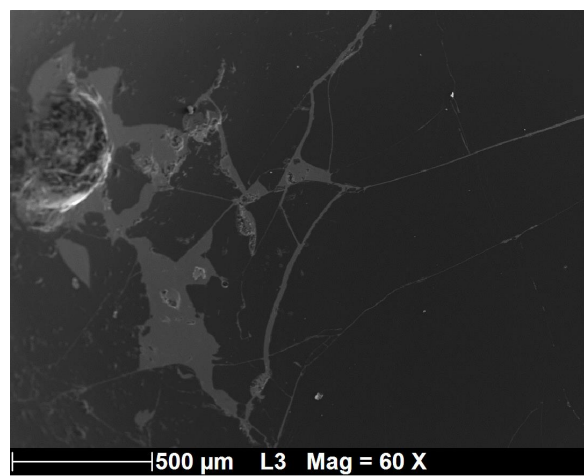


Figure 16 : Fractures et cavité sur le fond du cabochon (image obtenue par électrons rétrodiffusés).

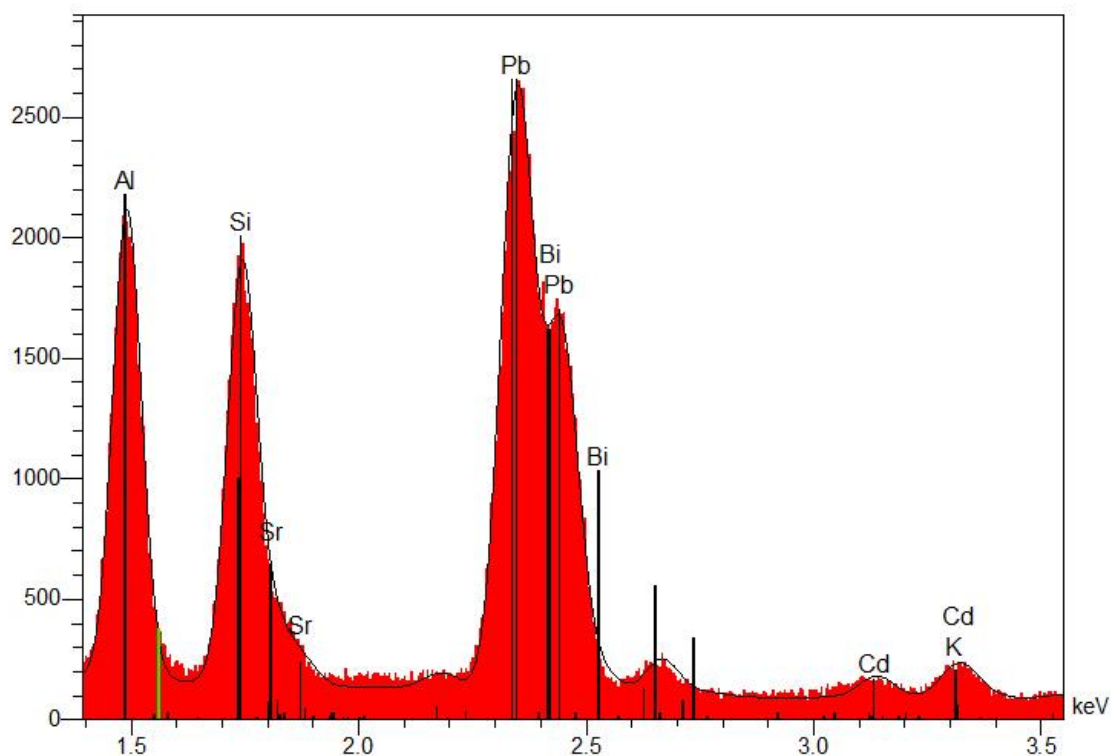


Figure 17 : Spectre de composition chimique du fond du cabochon de IR-5.

Elt	P%	A%
O	25.48	63.32
Al	7.98	11.76
Si	8.06	11.41
K	0.90	0.91
Sr	1.75	0.80
Cd	2.17	0.77
Pb	45.94	8.82
Bi	3.71	0.71
	96.86	100.00

Tableau 4 : Résultats quantitatifs. Eléments en poids et % atomique.

Les éléments principaux sont le plomb (Pb), l'oxygène (O), l'aluminium (Al), le silicium (Si) et les traces de bismuth (Bi), de cadmium (Cd), de strontium (Sr) et de potassium (K).

Notre attention a été attirée par la présence, sur le fond du cabochon, d'une inclusion sous la forme d'une barre et de deux points situés de chaque côté de cette même barre. Afin de déterminer sa nature, nous avons procédé à une topographie chimique.

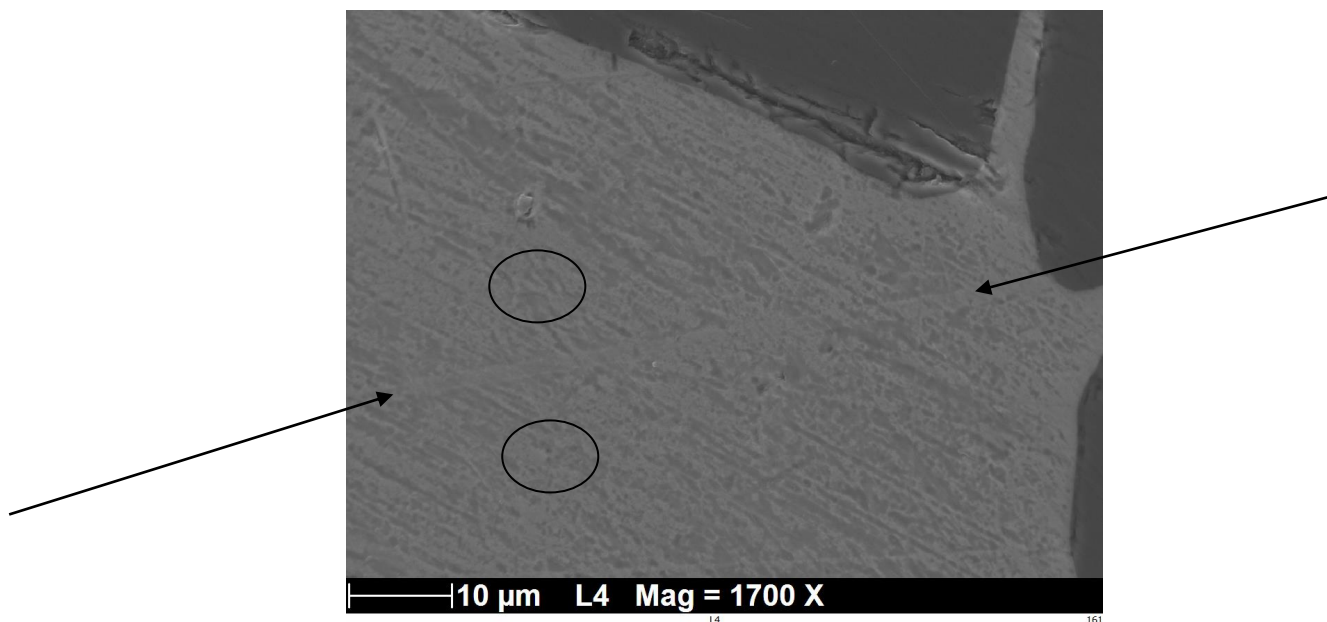
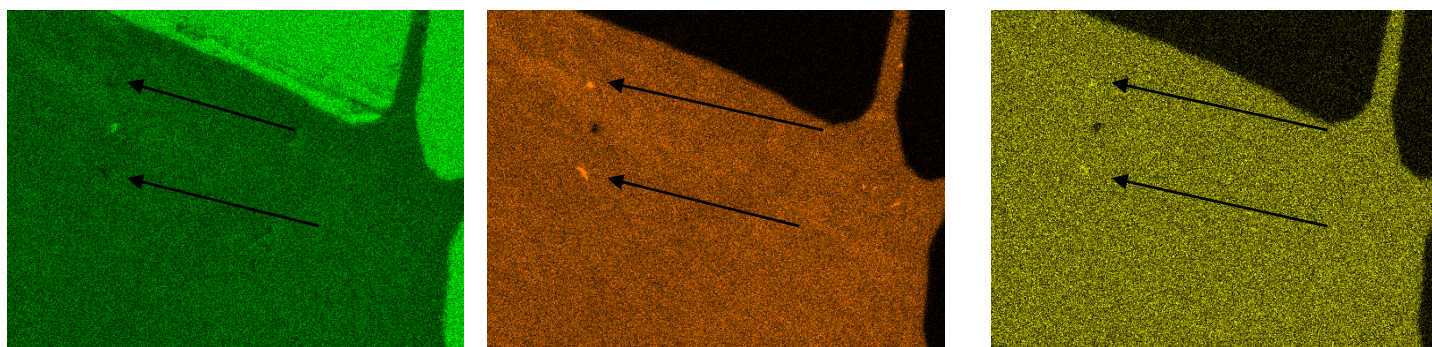


Figure 18 : Image de la barre et de ses deux points (électrons secondaires).



Figures 19a, 19b & 19c : Images des deux points (topographie chimique) : oxygène (O), silicium (Si) et strontium (Sr).

Pour approfondir les informations sur le remplissage des fractures, nous avons utilisé le Raman T64000. Nous avons analysé deux points sur le sommet du cabochon (Fig. 20).

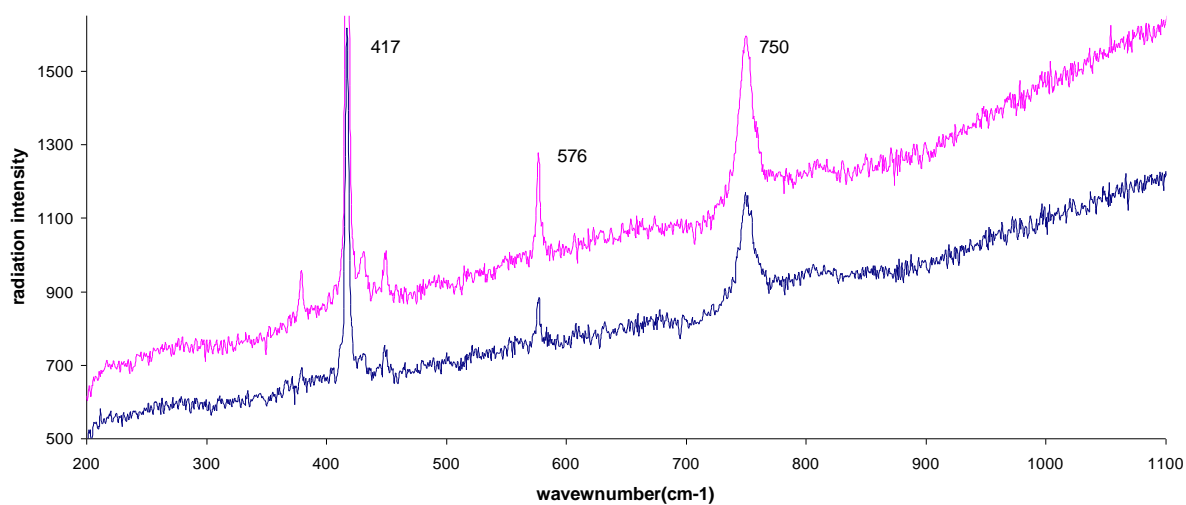


Figure 20 : Deux spectres de Raman dispersif : Matrice en rouge, fracture remplie en bleu.

Le spectre obtenu montre uniquement le pic dominant du corindon à 417 cm^{-1} accompagné de deux pics moins importants à 576 cm^{-1} et à 750 cm^{-1} .

Discussion :

Les examens de la gemmologie classique montrent que c'est un corindon, rubis et l'analyse chimique du MEB le confirme également (Fig. 13 & Tab. 2). S'agissant de l'astérisme, sur le sommet (point N⁰ 1), nous avons détecté à l'aide du MEB la présence de fer (Fe) (Fig. 13a & Tab. 2a). En revanche, sur le point N⁰ 2, nous n'avons pas détecté de fer (Fe) (Fig. 13b & Tab. 2b). Il se pourrait que les branches de l'étoile soient de l'hématite (Fe_2O_3), (Hughes, 2017). Concernant le remplissage des fractures, les données chimiques du MEB (Fig. 15 & Tab. 3) confirment qu'elles sont bien remplies au verre au plomb.

Toutefois, dans la gemme il y a une zone de couleur orange. Est-ce dû à un oxyde en poudre qui s'avérerait être un verre transparent enrichi au plomb uniquement (Pardieu, 2005) ? Ou est-ce dû à un « produit orange, matériau ressemblant à de la rouille trouvé dans les fissures ouvertes de beaucoup de gemmes, corindon inclus. Il est accompagné par de fines absorptions autour de 3600 cm^{-1} - 3700 cm^{-1} » (Droux & Fritsch, 2013), (Beran & Rossamnn, 2006). Effectivement, nous avons un pic à 3674 cm^{-1} et il se pourrait qu'il corresponde à cette hypothèse (Fig. 10).

Concernant le spectre FTIR de IR-5, les pics à 2850 cm^{-1} , 2918 cm^{-1} et 2958 cm^{-1} sont des traces de doigts. Les deux pics à 2324 cm^{-1} et 2341 cm^{-1} sont probablement dus au CO_2 . S'agissant de la bande d'absorption entre 3309 cm^{-1} et 3496 cm^{-1} , le petit pic à 3309 cm^{-1} pourrait être l'indication que la pierre a été chauffée. La présence de voiles de flux peut confirmer cette hypothèse et est en corrélation avec la méthode de remplissage des fractures au verre au plomb. De nombreux corindons naturels montrent une présence d'hydrogène qui peut se lier avec de l'oxygène dans la structure atomique et former O-H. C'est ainsi que l'on peut expliquer cette bande d'absorption. Le pic à 3674 cm^{-1} est aussi probablement dû à la présence d'O-H (Emmett, 2003). En revanche, nous ne pouvons pas nous expliquer la bande d'absorption de 2555 cm^{-1} à 2573 cm^{-1} .

Les résultats des spectres infrarouges du rubis et du verre au plomb (Fig. 19) montrent deux pics. L'un à 2825 cm^{-1} et l'autre à 2925 cm^{-1} . Cela correspond à des traces de doigts.

Après deux tests effectués au moyen du Raman, l'un sur la fracture remplie et l'autre sur la matrice, l'analyse montre uniquement le pic dominant du corindon à 417 cm^{-1} accompagné de deux pics moins importants : à 576 cm^{-1} et 750 cm^{-1} .

Conclusion :

L'échantillon IR5 est riche en inclusions et en fractures de taille importante. Ces deux caractéristiques font que la gemme est translucide. Les fractures ont été comblées au verre au plomb et d'un produit orange qui est aussi probablement du verre enrichi au plomb. Le spectre infrarouge de l'échantillon IR-5 et le verre au plomb ont une seule corrélation : les traces de doigts (Fig. 12).

Les inclusions telles que les bulles aplaties et les bulles sphériques (Fig. 2-7) est en corrélation avec le remplissage au verre au plomb (Cours DUG). Nous avons également des bulles de gaz entourées de verre solidifié. Probablement le volume à remplir a été important, ce qui a permis aux bulles de se développer sans être aplaties (Ségura, 2011).

Concernant la barre sur le fond du cabochon (Fig. 18 & 19), sa nature est non déterminée. Les deux points sont riches en strontium (Sr), en silicium (Si) et pauvre en oxygène (O). C'est-à-dire que le fond est dévitrifié à cet endroit. Mais la masse principale du fond est un composite de verre et de la matrice (Al_2O_3) (Fig. 17 & Tab. 4).

Le spectre Raman indique un pic à 417 cm^{-1} et cela malgré qu'on se trouve dans deux endroits différents (fracture remplie au verre au plomb et matrice) (Fig. 20).

ÉCHANTILLON IR-6



Figure 21 : Rubis synthétique fusion par flamme 12.85 ct (Verneuil), traité thermiquement (haute température), astérisme étoilé 6 branches.

Après analyse au microscope, nous avons constaté qu'il y a la présence de bulles de gaz (Fig. 25 & 26). Nous observons un effet sirupeux, des craquellements, des nuages de résidus blanchâtres, des résidus de flux et des lignes de croissance (stries courbes) (Fig. 24, 25, 26 & 27).

A proximité du fond, il y a un groupement de fins « cheveux » noirs :

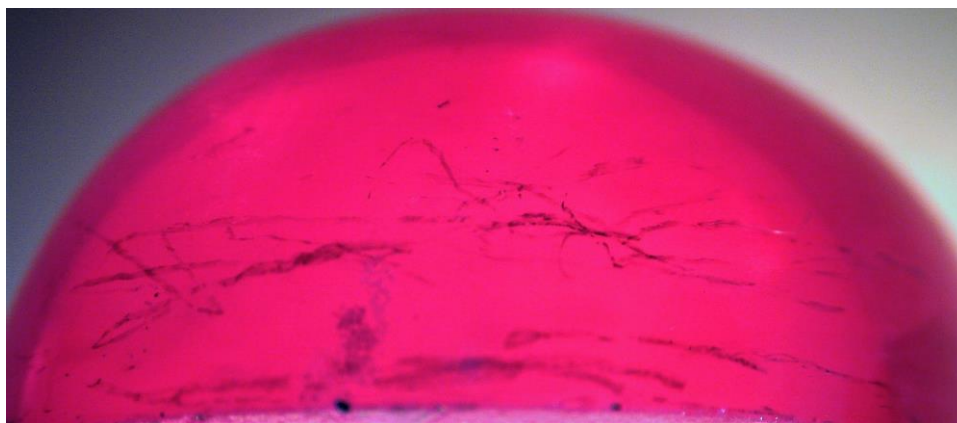


Figure 22 : Fins « cheveux » noirs désordonnés (IPN).

Le fond du cabochon est cristallisé sous forme d'une fine couche de verre avec trois grands cristaux (Fig. 23) et deux plus petits.



Figure 23 : L'un des cristaux sur fond (N).

S'agissant du phénomène d'astérisme, les six branches sont centrées et elles atteignent le fond. À l'intersection des branches se trouve une tache laiteuse (Fig. 24, 25).



Figure 24 : étoile, stries courbes.

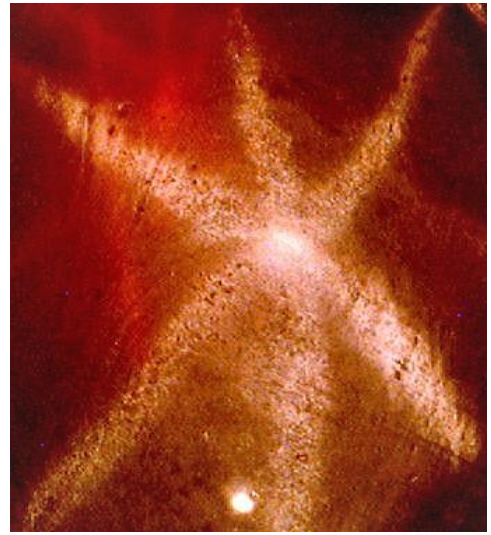


Figure 25 : étoile, bulle et tache laiteuse



Figure 26 : Stries de croissance, bulles de gaz, inclusions blanchâtres (I).

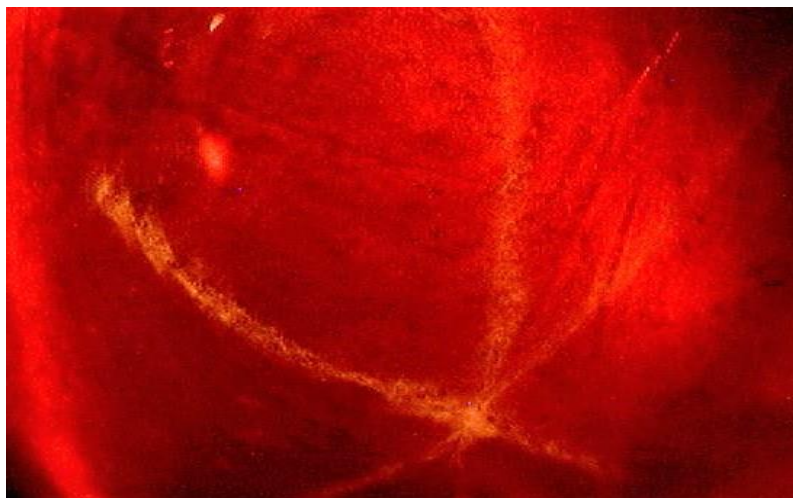


Figure 27 : résidus de flux et bulles noirs (I).

Nous avons soumis la pierre à une spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (Fig. 28). Il existe trois pics à 3309 cm^{-1} , 3232 cm^{-1} et 3186 cm^{-1} .

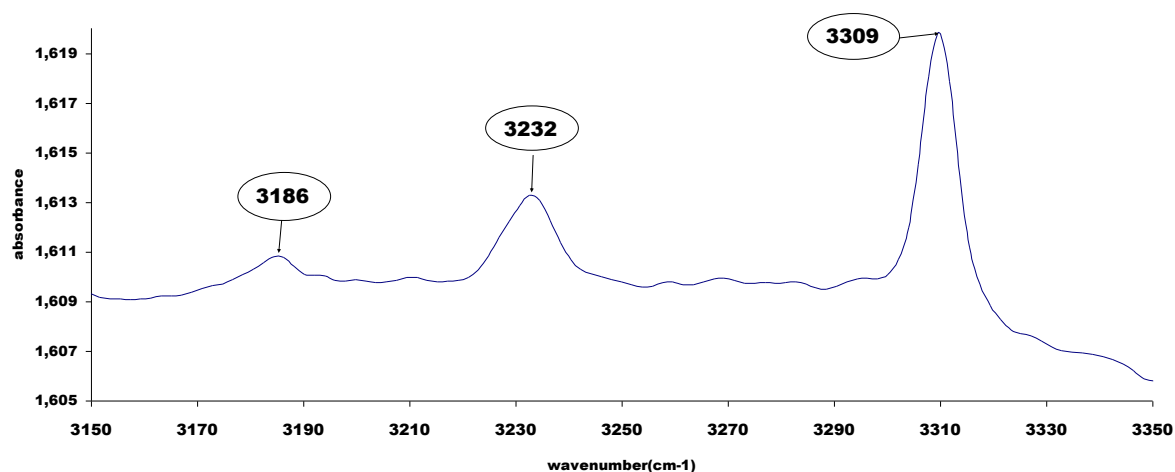


Figure 28 : Spectre d'absorption FTIR de IR-6.

Nous avons analysé IR-6 au MEB. Nous avons d'abord étudié le fond du cabochon et ensuite le sommet.

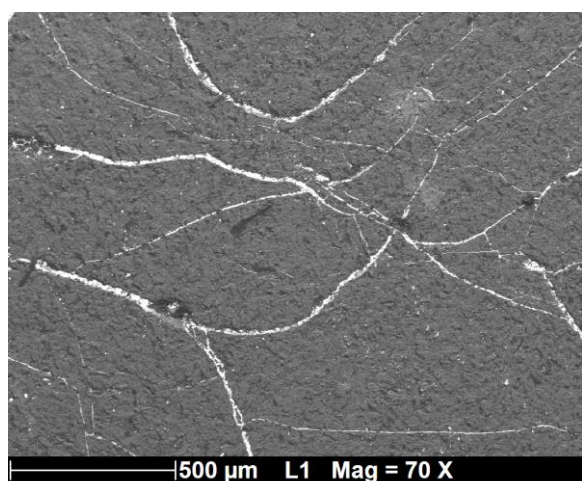


Figure 29 : Les fissures sur le fond.

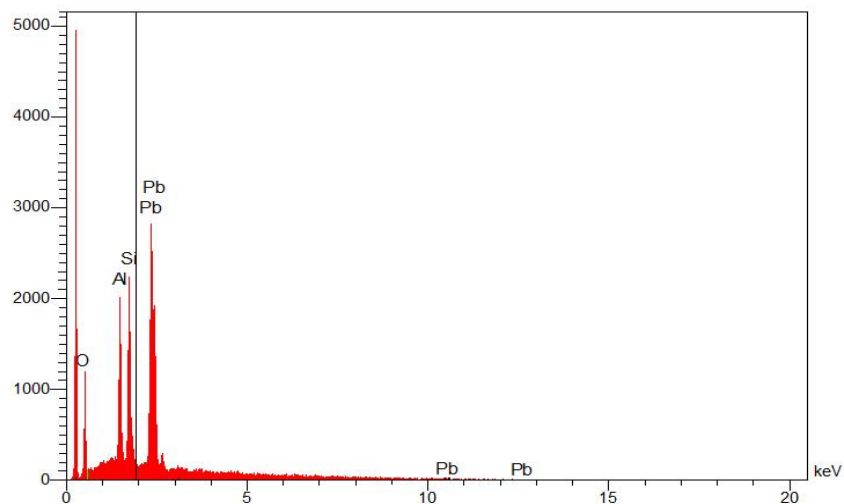


Figure 30 : Spectre de composition chimique IR-6.

Elt	P%	A%
O	13.52	50.03
Al	7.10	15.59
Si	8.95	18.86
Pb	54.30	15.52
	83.87	100.00

Tableau 5 : Éléments en poids et % atomique.

Les éléments principaux sont l'oxygène (O), l'aluminium (Al), le silicium (Si) et le plomb (Pb).

Analyse du sommet :

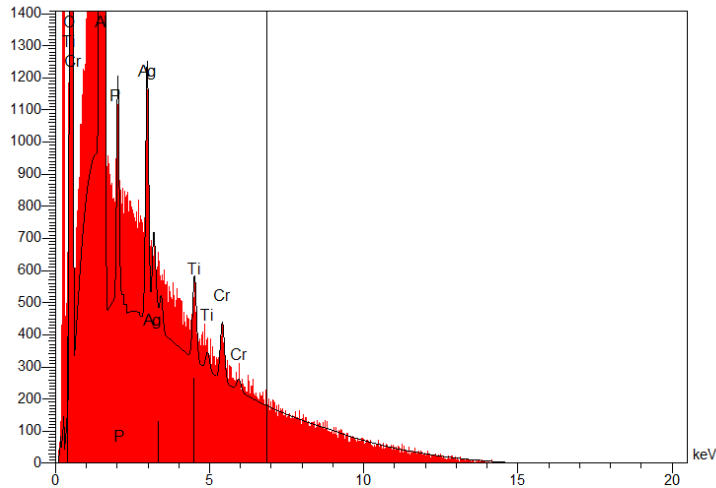


Figure 31 : Spectre de composition chimique IR-6. Les éléments principaux sont l'oxygène (O), l'aluminium (Al), le chrome (Cr) et le titane (Ti).

Pour approfondir l'analyse de la composition du fond, nous avons procédé au spectroscopie Raman T64000. Le spectre a été obtenu avec un temps d'acquisition de 2 x 20 secondes d'accumulation sur le même domaine et 2 x 30 secondes d'accumulation sur le même domaine. Nous avons deux pics : à 446 cm^{-1} et 607 cm^{-1} et une absorption autour de 229 cm^{-1} .

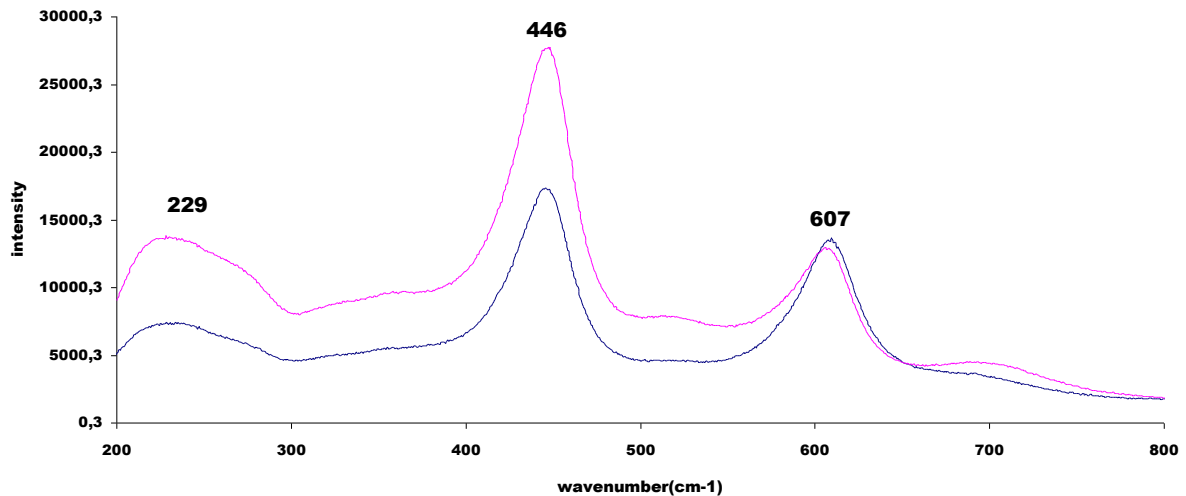


Figure 32 : Deux spectres de Raman dispersif de IR-6.

Discussion :

Dans l'échantillon IR-6, nous avons pu identifier la présence de stries courbes (lignes de croissance) (Fig. 27). Ce sont les couches successives qui se forment à mesure que le socle s'abaisse lentement (Hughes, 2017). Il y a également la présence de bulles de gaz sphériques (Fig. 25, 26 & 27) en raison d'un excès de gaz d'hydrogène (H) qui s'est formé pendant le processus de fabrication (Nassau, 1980).

Concernant l'astérisme, l'intersection des six branches est centrée, mais le jeu de la lumière le fait bouger. Toutefois, on observe une tache laiteuse au sommet de cette même intersection (Fig. 24 & 25). La composition de ces branches peut s'expliquer par deux hypothèses. La première par la présence de rutil (TiO₂) et la seconde par la présence de titanate d'aluminium (Al₂TiO₅) (Nassau, 1968), (Schmetzer, 2015), (Hugues, 2017). Enfin, nous avons encore constaté que les branches de l'échantillon IR-6 sont beaucoup plus fines que dans celle de l'échantillon IR-5 qui est un rubis naturel. Les branches ont une couleur blanche laiteuse (Fig. 24).

La pierre a aussi subit un traitement thermique à haute température (Nassau, 1980), (Hughes, 2017). Le résidu de flux, les craquellements et la présence de fins « cheveux » noirs confirment cela (Fig. 23, 26 & 27). Le spectre de FTIR montre deux pics à 3309 cm^{-1} et 3232 cm^{-1} (Fig. 18), c'est l'indication d'un traitement thermique (DUG), (Hughes, 2017), (Nassau, 1980).

L'analyse du MEB montre la présence d'oxyde d'aluminium (Al_2O_3), de chrome (Cr) et de titane (Ti) (Fig. 31), donc le spectre est conforme à un rubis synthétique astérié Verneuil. Comme sur le fond il existe trois gros cristaux et deux autres plus petits, nous voulions déterminer la composition chimique de ces derniers. Dans cette perspective, nous avons effectué la spectroscopie dispersive de Raman T64000. Le résultat nous a montré trois pics dont le pic principal se situe à 446 cm^{-1} . Les deux autres pics se trouvent respectivement à 607 cm^{-1} et à 229 cm^{-1} (Fig. 32).

Conclusion :

L'analyse au microscope nous a confirmé que la pierre est synthétique, méthode flamme fusion, Verneuil (Fig. 24, 26 & 27). Concernant les six branches, elles rejoignent le fond du cabochon, ce qui est typique de l'astérisme de la pierre synthétique (Schmetzer, 2015), (Hughes 2017). L'analyse du MEB montre la présence de titane (Ti) et l'absence de fer (Fe) (Fig. 31). Pour obtenir l'astérisme, on ajoute 0.1% à 0.3% d'oxyde de titane (TiO_2) dans la poudre de fabrication (Nassau, 1980) et ensuite il est procédé à la fabrication Verneuil. Après refroidissement, le cristal est chauffé à une température entre 1100° et 1500° pendant 72 heures et deux semaines voire plus. Le spectre de FTIR (Fig. 28) et les inclusions (Fig. 22 & 27) nous confirment que la gemme a bien été soumise à ce traitement. Le fond du cabochon est composé d'oxyde d'aluminium et de verre au plomb (Fig. 30 & Tab. 5). Sur le fond la nature des grands cristaux est non déterminée. Les résultats du spectre Raman T64000 que nous avons effectué pour déterminer la nature des cristaux, nous laissent perplexes. En effet, après de longues recherches sur le site RRUFF, nous n'avons pas pu identifier l'origine des pics. Soit c'est le pic à 417 cm^{-1} du corindon qui s'est déplacé à cause de la forte luminescence de l'échantillon, soit c'est cette forte luminescence qui agit comme artefact.

ÉCHANTILLON IR-2



Figure 33 : Rubis synthétique flux Ramaura 1.24 ct.

Nous avons observé au microscope la présence abondante de résidus et de voiles de flux. Il y a également des inclusions métalliques, des givres de guérison, de bulles de gaz, des fractures et de longs tubes :

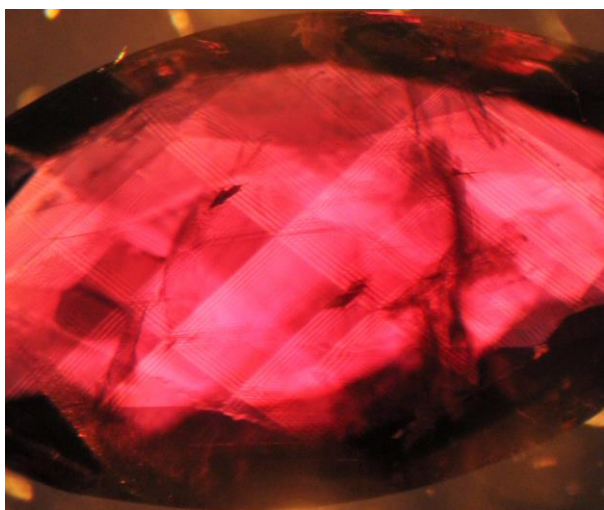
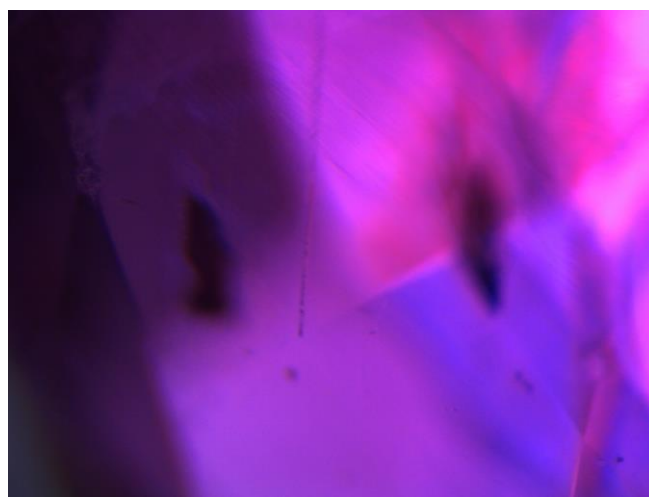
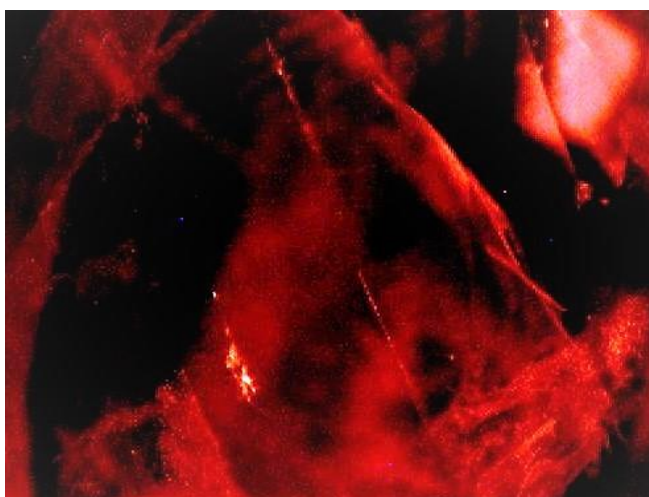


Figure 34 : Zones de croissance cunéiformes (NIP).



Figure 35 : Image globale de IR-2 (NIP).

Notre attention s'est portée sur les tubes internes qui se trouvent à l'intersection des macles lamellaires :



Figures 36a (IP) & 36b (IPN) : Tube interne à l'intersection de macles lamellaires.

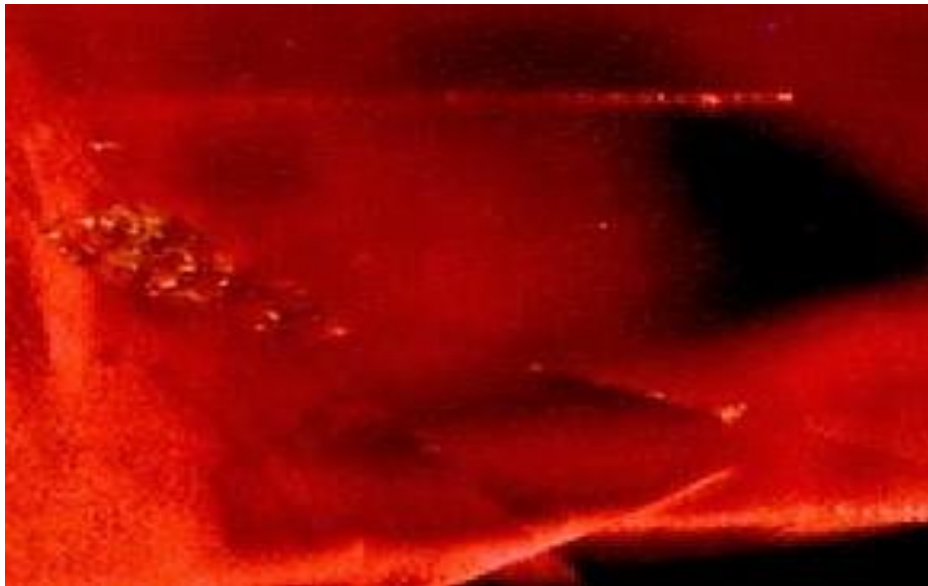
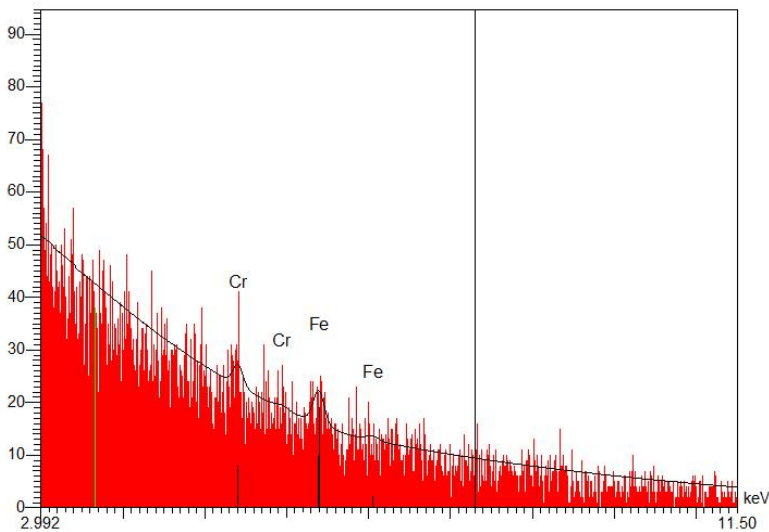


Figure 37 : Tube, bulle de gaz et voile de flux (IP).

Nous avons analysé notre échantillon au MEB. Les résultats sont les suivants :



Elt	P%	A%
O	28.95	50.12
Al	48.36	49.64
Cr	0.14	0.07
Fe	0.34	0.17
	77.79	100.00

Tableau 6 : Résultats quantitatifs.

Figure 38 : Spectre de composition chimique IR-2. Les éléments principaux sont l'oxygène (O), l'aluminium (Al), des traces de chrome (Cr) et du fer (Fe).

Nous avons procédé à la spectroscopie UV-Vis. Pour effectuer cette dernière, nous avons dû polir la culasse de notre échantillon de manière à ce que la lumière traverse la pierre (Fig. 39).



Figure 39 : IR-2 avec culasse poli.

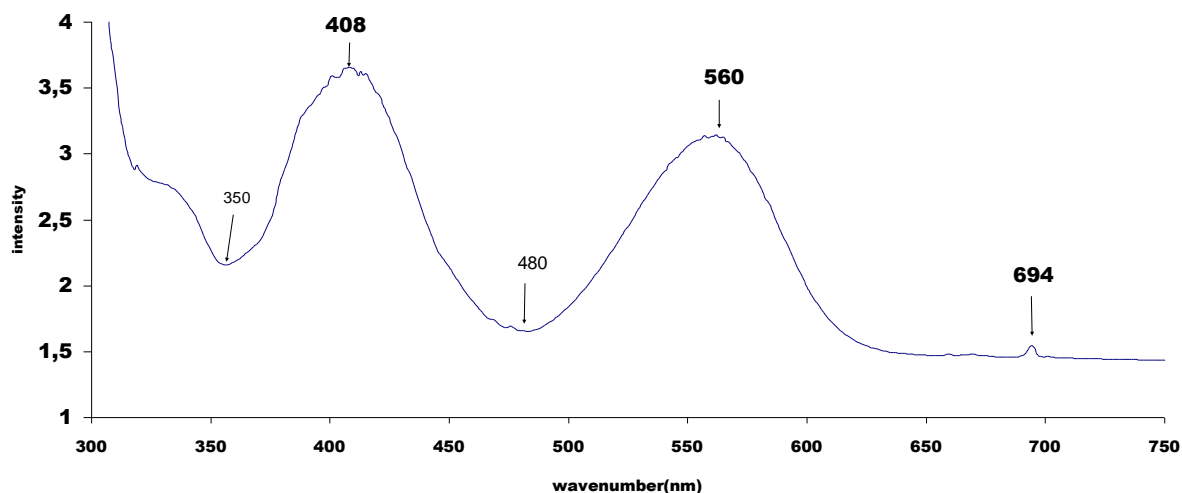


Figure 40 : Spectre d'absorption UV-Vis de IR-2.

Le spectre UV-Vis montre deux bandes d'absorption l'une à 408 nm et l'autre à 560 nm et un pic à 694 nm et deux fenêtres de transition à 350 nm et 480 nm. Ensuite, nous avons effectué la spectroscopie infrarouge et nous constatons trois pics à 2345 cm^{-1} , 2852 cm^{-1} et 2920 cm^{-1} . Le résultat est le suivant :

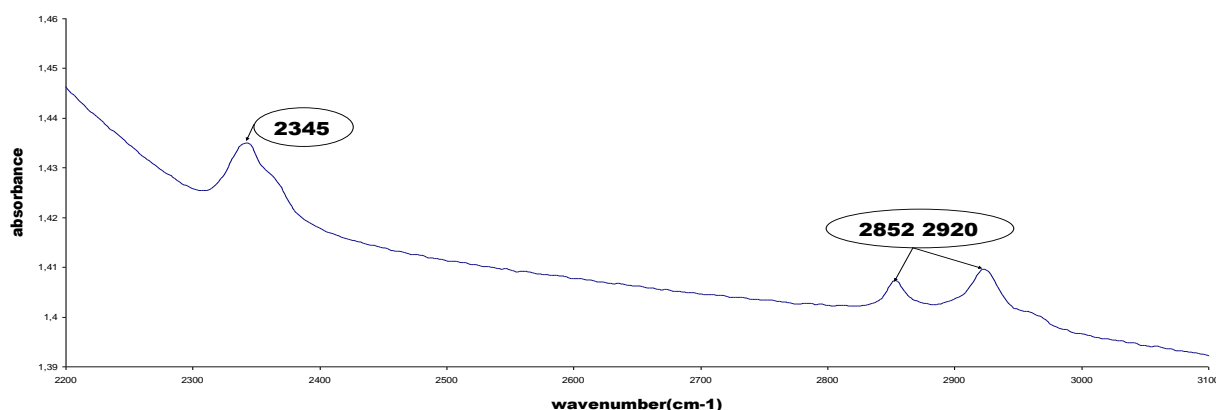


Figure 41 : Spectre d'absorption FTIR de IR-2.

Discussion :

La gemmologie classique et le résultat du MEB (Fig. 38 & Tab. 5) indiquent que nous sommes en présence d'un rubis. L'observation au microscope et le spectre de FTIR (Fig. 40) indiquent que nous sommes en présence d'un rubis synthétique. Nous avons observé dans l'UV-Vis que deux bandes d'absorption aux alentours de 408 nm et 560 nm sont moins intenses et plus larges que dans un spectre étalon rubis synthétique (Fig. 57). Le pic à 694 nm est dû à un ion de Cr^{3+} et est également moins intense. Cela s'explique par une faible teneur en Chrome (Cr) (Tab. 6). Nous constatons aussi que la fenêtre de transition dans le bleu à 480 nm qui est dû probablement à la présence de fer (Fe) (Tab.6) est plus importante que dans les UV à 360 nm. A partir de 300 nm (domaine UV), nous observons une absorption totale.

Nous avons remarqué des zones cunéiformes (formes un coin) (Fig. 34). Elles sont composées d'étroites macles lamellaires contrastées et parallèles qui croisent d'autres fines macles lamellaires parallèles et qui forment un angle bien défini à 90° . Nous avons également constaté que d'autres étroites lamelles les croisent à un angle plus aigu d'environ 30° .

S'agissant des tubes aux intersections des macles lamellaires (Fig. 36 & 37), ce phénomène pourrait être des canaux de rose (Comm. pers. Fritsch, 2017). Sommes-nous en présence d'inclusions primaires ou secondaires ? Ces tubes sont-ils vides ou remplis ? Ces tubes sont-ils un cas unique où y a-t-il un précédent ?

Le spectre de FTIR est propre à un rubis flux-fusion. Il est dépourvu de OH et H₂O. On distingue seulement des traces de doigts (pics à 2852 cm⁻¹ et 2920 cm⁻¹) et le pic à 2345 cm⁻¹ est dû au CO₂.

Conclusion :

Après le spectre d'absorption UV-Vis et l'analyse au MEB (Fig. 40 & 38), nous avons constaté une faible teneur en chrome (Cr), mais la présence de fer (Fe) ce qui est fréquent pour la méthode Ramaura (Muhlmeister, 1998). Pour cette raison, la couleur de la pierre est rouge pâle légèrement violacée (Kane, 1983). Finalement, le spectre UV-Vis de l'échantillon IR-2, est semblable à un rubis naturel ce qui est caractéristique à un rubis méthode Ramaura (Hughes, 2017), (Kane, 1983).

La gemme est remplie de fractures, résidus de flux, du givre de guérison et de nombreuses inclusions métalliques noir (Fig. 34 & 37). Habituellement, le rubis Ramaura est connu pour n'avoir que peu d'inclusions (Bosshart, 1985). En revanche, nous observons des zones de croissance cunéiformes (Fig. 34). C'est un élément d'identification des rubis Ramaura (Bosshart, 1985), (Hughes, 2017).

En ce qui concerne la présence des tubes (Fig. 36 & 37), nous ne pouvons pas nous prononcer sur leur nature. Il faudrait entreprendre des recherches plus approfondies. Peut-être y a-t-il une corrélation entre la présence des tubes et les nombreuses inclusions ?

ÉCHANTILLON IR-3

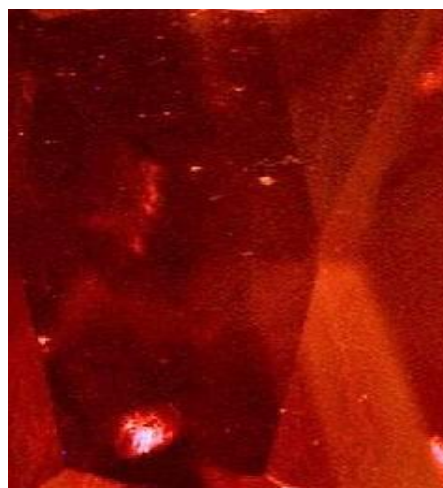


Figure 42 : Rubis synthétique hydrothermal russe, 0.36 ct.

Au microscope, nous avons observé un effet de stores vénitiens et un effet sirupeux. Nous avons également constaté la présence de bulles de gaz, de cavités, d'inclusions liquides, d'inclusions en forme de clous et de zonations de couleurs (Fig. 43, 44 & 45).



Figure 43 : Bulles de gaz, gaz, stores vénitiens (IP)



Figures 44 & 45 : inclusion liquide, clous, bulles de gaz, zonations de couleurs et l'effet sirupeux (IP).

Nous avons procédé à la spectroscopie infrarouge :

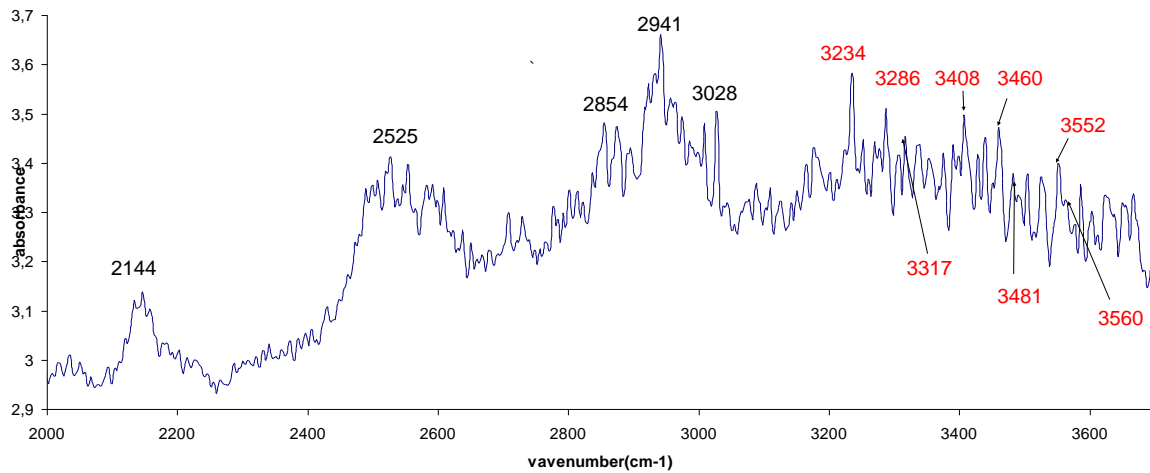


Figure 46 : Spectre d'absorption FTIR de IR-3.

Le spectre nous montre une absorption avec des séries de pics. Il y a des pics qui correspondent à des traces de doigts qui se trouvent autour de 2854 cm^{-1} et 2941 cm^{-1} . Nous avons une absorption autour de 2500 cm^{-1} et 2700 cm^{-1} et une autre moins importante autour de 2144 cm^{-1} .

Nous avons examiné l'échantillon au MEB et notre mesure s'est faite dans la cavité ovale.

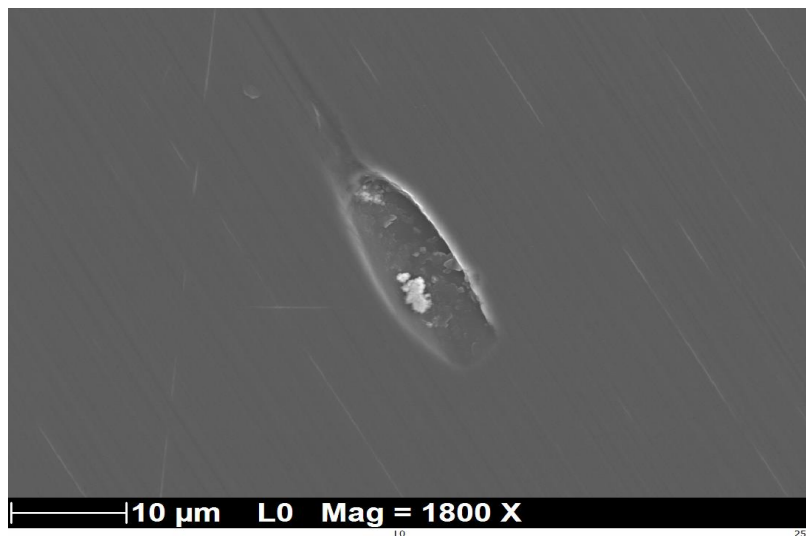


Figure 47 : Image de la cavité (électrons rétrodiffusés).

Il y a la présence d'éléments majeurs tels que de l'aluminium (Al), de l'oxygène (O), et des traces de chrome (Cr).

Elt	P%	A%
O	30.39	51.80
Al	47.44	47.94
Cr	0.15	0.08
	78.21	100.00

Tableau 7 : Résultats quantitatifs.

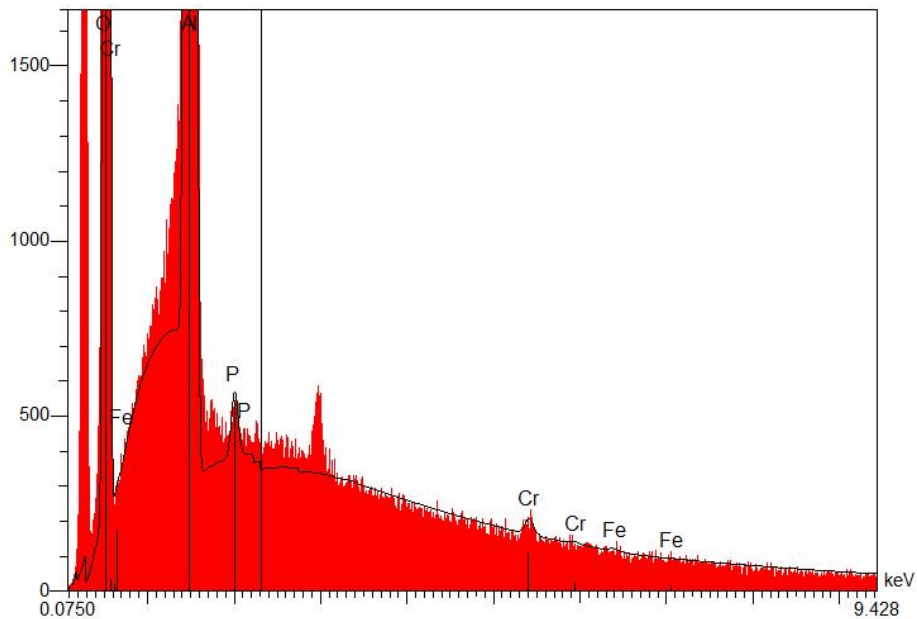


Figure 48 : Spectre de composition chimique IR-3.

Discussion :

La couleur de la pierre est rouge pâle. L'analyse au MEB montre qu'il y a une faible présence de Chrome (Cr). On observe la présence de phosphore (P) mais que nous ne pouvons pas expliquer. Il est possible que cela soit un artefact du MEB. Toutes les inclusions que nous avons observées et mentionnées telles que les stores vénitiens, l'effet sirupeux, les inclusions en forme de clous, les inclusions métalliques noires sous forme de nuage ou géométriques, ainsi que les bulles de gaz groupées et disséminées confirment que nous sommes en présence d'un rubis synthétique hydrothermal (Peretti, 1993), (Schmetzer, 1999).

S'agissant du spectre de l'infrarouge, il y a beaucoup d'artefacts. Le spectre de FTIR montre plusieurs séries de pics. Nous ne pouvons pas nous expliquer les pics à 2144 cm^{-1} et à 2525 cm^{-1} . Les pics autour de 2941 cm^{-1} sont des traces de doigts. La série de pics entre 3234 cm^{-1} et 3360 cm^{-1} est significative d'un rubis hydrothermal (Smith, 1995) et correspond à ce que nous avons trouvé dans la littérature pour déterminer un rubis hydrothermal (Belt, 1967), (Seaseaw, 2015), (Hughes, 2017), (DUG) (Fig. 46). Toutefois, la façon dont la pierre a été taillée empêche la lumière de traverser l'échantillon et c'est pour cette raison, que nous sommes en présence d'un spectre de mauvaise qualité.

Conclusion :

Toutes les caractéristiques mentionnées ci-dessus sont en corrélation avec la méthode hydrothermale. Finalement, les examens de la gemmologie classique et l'observation au microscope seraient suffisants pour déterminer la nature de la pierre. Lorsqu'on observe la pierre à l'œil nu, elle montre une couleur homogène. Mais au microscope en immersion, on distingue nettement les zonations de couleur assez spécifique (Fig. 42, 43 & 44). Comme cet effet est singulier, cette caractéristique peut être importante pour distinguer la méthode hydrothermale (Peretti, 1993), (Schmetzer, 1999). Le spectre de FTIR, malgré des artefacts correspond également aux spectres d'un rubis hydrothermal.

ÉCHANTILLON IR-1

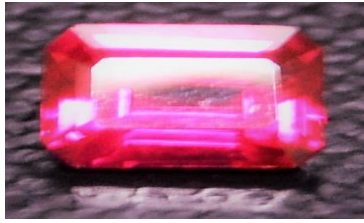


Figure 49 : Rubis synthétique 1.23 ct.

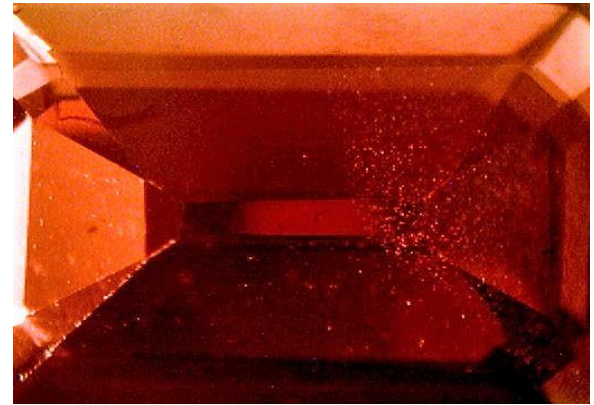
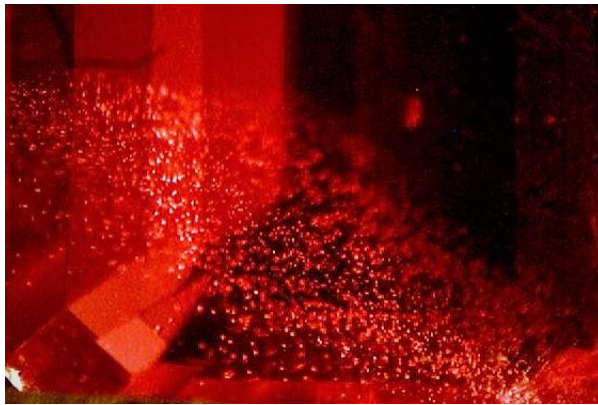
ÉCHANTILLON IR-4



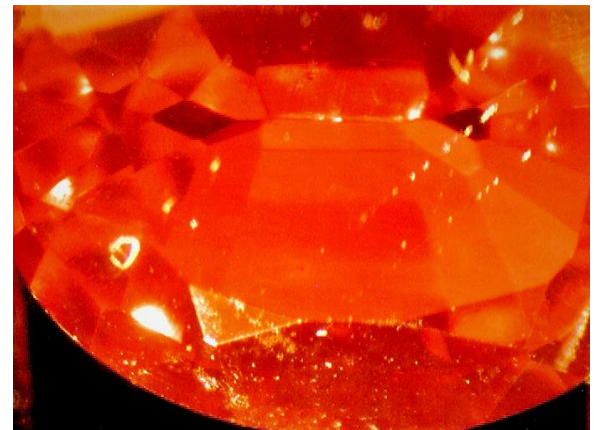
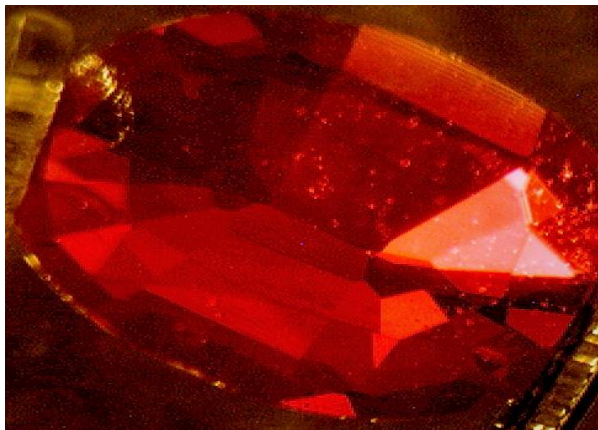
Figure 50 : Rubis synthétique 0.39 ct.

Concernant les échantillons IR-1 et IR-4, nous les avons réunis car ces rubis synthétiques sont tous les deux issus de la méthode fusion par zone. Les deux échantillons montrent un très fort pléochroïsme (rouge-rouge; rouge-orange). Dans les deux échantillons, nous avons observé au microscope la présence d'un important nuage de bulles de gaz sphériques, un effet sirupeux, des inclusions blanchâtres (Fig. 51-55).

Dans l'échantillon IR-4, il y a la présence de cavités avec des bulles à l'intérieur, de minuscules inclusions sous forme de poussière dispersée et une inclusion qui fait penser à une inclusion « boule de golf ».



Figures 51 & 52 : Nuage de bulles IR-1 (IP).



Figures 53 & 54: Nuage de bulles de gaz et « boule de golf » IR-4 (I).

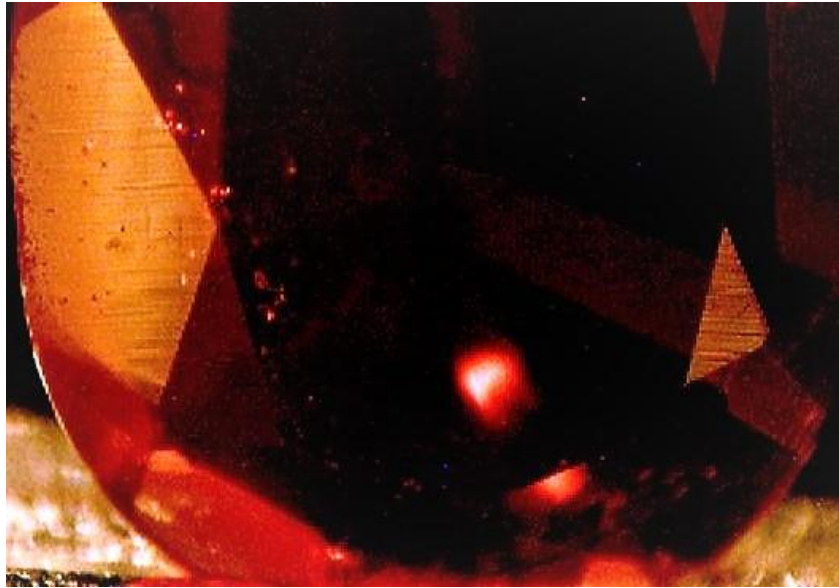


Figure 55 : Bulles de gaz, zonations de couleurs et lignes de croissance IR-4 (I).

Nous avons procédé à la spectroscopie UV-Vis et dans cette perspective nous avons poli la culasse de IR-1 de manière à ce que la lumière traverse l'échantillon. En revanche, pour IR-4 nous n'avons pas pu polir la culasse.

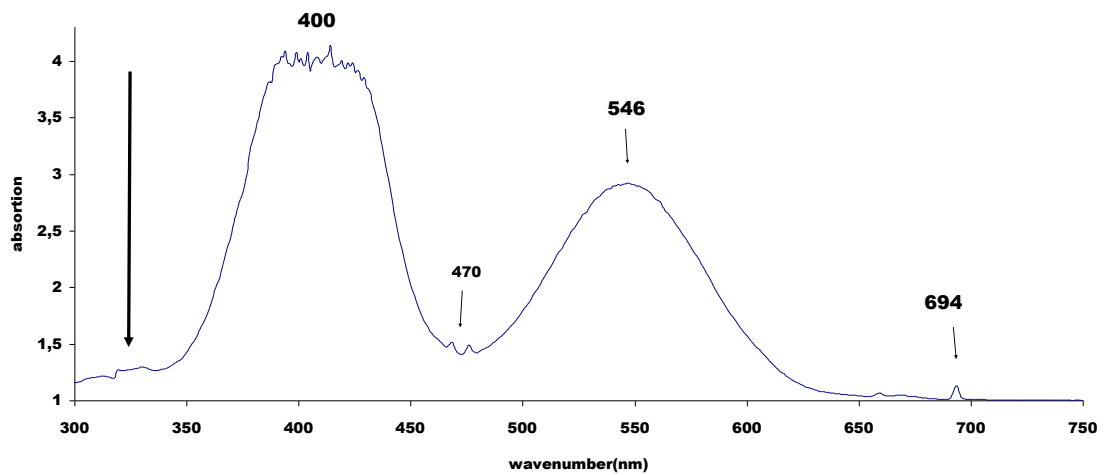


Figure 56 : Spectre d'absorption UV-Vis de IR-1.

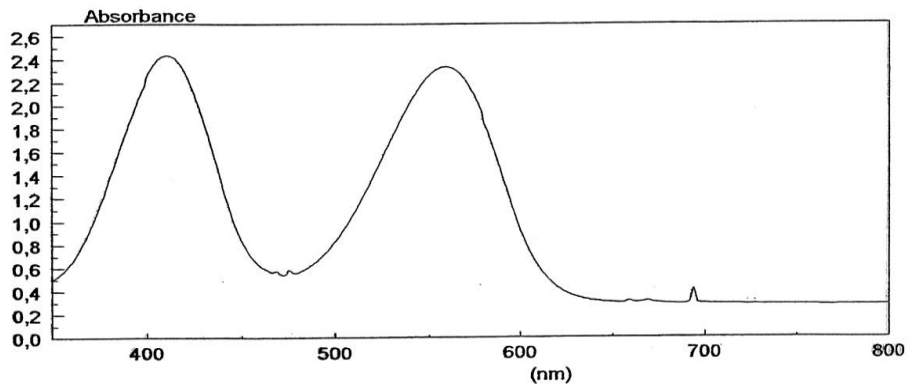


Figure 57 : Spectre d'absorption UV-Vis de référence d'un rubis synthétique (DUG).

Nous avons voulu procéder à la spectroscopie infrarouge des échantillons. Nous avons obtenu le spectre de IR-1 (Fig. 58). Nous avons deux pics : 2854 cm^{-1} et 2925 cm^{-1} . Toutefois, il s'est avéré impossible d'avoir un bon spectre de IR-4 en raison de la manière dont la pierre a été taillée de sorte que la lumière ne traverse pas l'échantillon. La rondista est trop épaisse, la culasse n'est pas pointue.

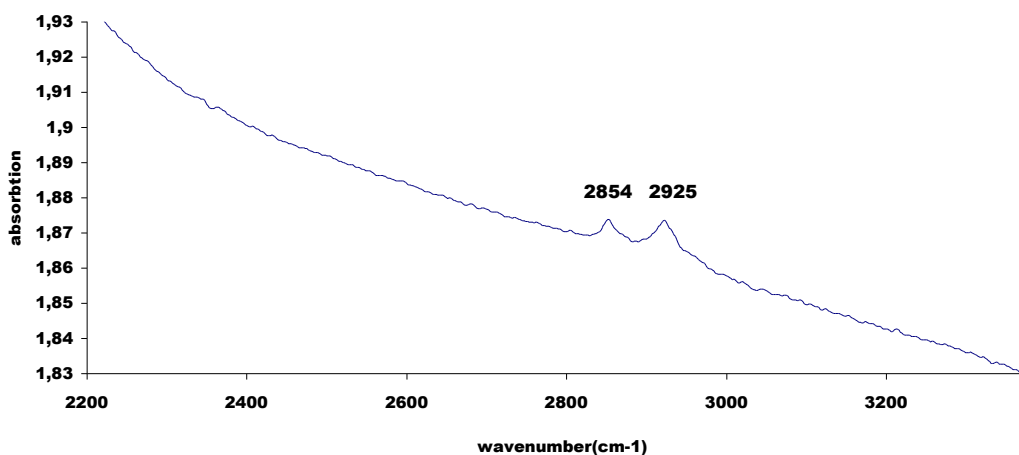


Figure 58 : Spectre d'absorption FTIR de IR-1.

Nous avons analysé l'échantillon IR-1 au MEB

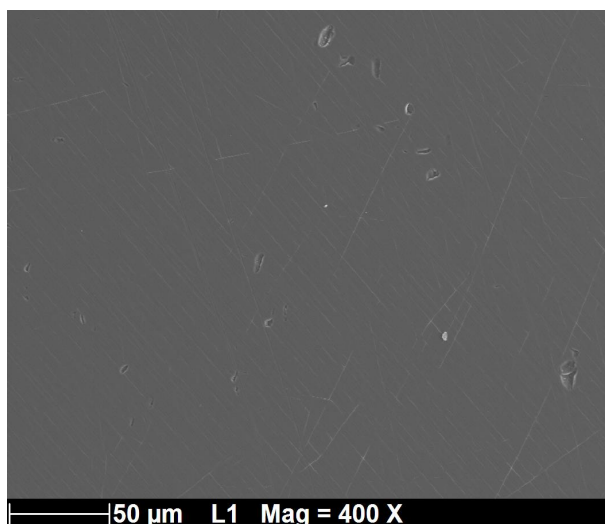


Figure 59 : Nous sommes dans une partie de la pierre où il y a un nuage de bulles noires. On constate que sur l'imagerie du MEB (électrons rétrodiffusés), ces bulles apparaissent sous la forme de cavités IR-1.

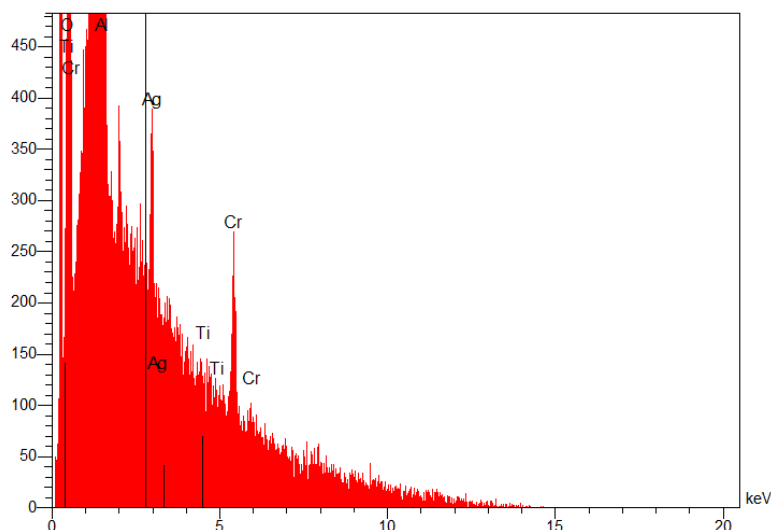


Figure 60 : Spectre de composition chimique IR-4.

Elt	P%	A%
O	28.62	49.99
Al	48.07	49.80
Cr	0.31	0.17
	77.08	100.00

Les éléments principaux pour IR-1 et IR-4 sont l'aluminium (Al), l'oxygène (O) et des traces de chrome (Cr).

Tableau 8 : Résultats quantitatifs IR-1. Les éléments principaux pour IR-1 et IR-4 sont l'aluminium (Al), l'oxygène (O) et des traces de chrome (Cr).

Discussion :

Dans IR-1 et IR-4, il y a un important nuage de bulles de gaz sphériques (Fig. 51-55). C'est en corrélation avec la méthode fusion par zone (Scarratt, 1984), (Hughes, 2017). Dans IR-4, il y a la présence d'inclusions blanchâtres sous forme de nuage et une « boule de golf ». Finalement, nous observons un petit nombre d'inclusions dans les deux échantillons.

Concernant UV-Vis IR-1, la bande d'absorption autour de 400 nm est plus intense et plus fine que la bande d'absorption autour de 550 nm. Cela est probablement dû à la présence d'un taux de chrome (Cr) plus important (Tab. 8) que, par exemple, dans l'échantillon IR-2 (Rubis Ramaura) (Tab. 5). Le pic à 694 nm dû à un ion Cr^{3+} est plus intense que dans IR-2, sans doute pour la même raison. Nous observons une fenêtre de transmission dans UV et une autre dans le bleu à 470 nm. Cette dernière est influencée par la présence de fer (Fe) (Kane, 1983). S'agissant FTIR, le spectre est typique pour un rubis synthétique, nous constatons l'absence de OH et H_2O . Les pics à 2854 cm^{-1} et à 2925 cm^{-1} sont des traces de doigts. (Fig. 58).

Conclusion :

Décidément, nous sommes bien en présence de rubis fusion par zone. La méthode est caractérisée par une pureté extrême. Nos échantillons sont pauvres en inclusions et ils sont en corrélation avec la méthode (groupement des bulles de gaz) (Scarratt, 1984), (Gübelin, 1988), (Hughes, 2017). Les deux échantillons présentent une intense couleur rouge pourpre en raison d'une importante quantité de chrome (Cr). Il faut dire qu'avec ces échantillons, il faut procéder à une méticuleuse analyse au microscope afin de déterminer leur origine synthétique. C'est pour cette raison que la spectroscopie FTIR peut être une analyse utile qui confirme que nous sommes en présence d'un rubis synthétique.

Conclusion

Au terme de cette recherche au cours de laquelle nous avons analysé cinq échantillons de rubis taillés, synthétiques et traités, nous avons pu mettre en évidence pour chacun d'eux ses caractéristiques intrinsèques. Si tous les échantillons étaient riches en information, nous avons également observé quelques singularités pour certains d'entre eux. Ces singularités ont fait, quelquefois, l'objet d'hypothèses de notre part. Ainsi, pour IR-2 (Ramaura) il a été détecté des tubes que nous n'avons pas pu expliquer. Pour IR-5 (fractures remplies au verre au plomb), nous n'avons pas pu déterminer la nature exacte de la substance orange.

Quoi qu'il en soit, sur le plan personnel et dans le but d'analyser les rubis qui nous ont été confiés, nous avons utilisé de nombreuses techniques et plusieurs procédés ce qui a été très enrichissant sur le plan personnel et professionnel. Cette étude nous a permis d'approfondir nos connaissances gemmologiques en général et dans les rubis en particulier.

Toutefois, nous avons rencontrés de nombreuses difficultés et plusieurs écueils. Par exemple, comme le français n'est pas notre langue maternelle et la rédaction de ce mémoire en a été rendue difficile. Enfin, plus nous avançons dans notre étude, plus nous constatons que chaque échantillon contenait toujours plus d'informations. Pour cette raison, nous avons consulté une abondante littérature mais dans laquelle nous n'avons pas toujours pu trouver une réponse.

Remerciements

Nous tenons à remercier tous ceux qui nous ont permis de mener à bien cette étude. Merci à MM. E. Fritsch et B. Rondeau de l'Université des Sciences de Nantes pour leur aide et leurs commentaires pertinents.

Bibliographie

- Anjomani N., Tsang R. (2014) Glass-Filled Burmese Rubies. *Gems & Gemology*, Vol. 50, N^o. 4.
- Belt R.F. (1967) Hydrothermal ruby : Infrared Spectra and X-Ray Topography. *Journal of Applied Physics*, New Jersey, Vol 38, Issue 6, pp. 2688-2689.
- Belyaev L.M. (1980) Ruby and Sapphire, Published for the National Bureau of Standards United States Departement of Commerce and the National Sciences foundation, Washington DC, by Amerind Publishing Co, Ltd, New Delhi, 443 pages.
- Beran, A., and Rossman, G.R. (2006) OH in naturally occurring corundum. *European Journal of Mineralogy*, Vol. 18, No. 4, pp. 441–447.
- Bosshart G. (1985) Ramaura - Une nouvelle synthèse de rubis, *Journal Suisse des horlogers et des bijoutiers-orfèvres*, février1985, pp. 21-25.
- Bowersox G.W., Foord E.E., Laurs B.M., Shigley J.E., and Smith C.P. (2000) Ruby and Sapphire from Jegdalek, Afghanistan, *Gems & Gemology*, Vol. 36, N^o. 2, pp. 110-126.
- Dona M. (1987) Le rubis : naturel ou synthétique ? Mémoire de Diplôme d'Université de Gemmologie. Université de Nantes, Nantes, France, 83 pages.
- Droux A., Fritsch E. (2015) An Unusual Filled Ruby. *Gems & Gemology*, Vol. 51, N^o. 2.
- Dunaigre Ch. (2000) Remplissage et cicatrisation des fissures dans les rubis. Mémoire de Diplôme d'Université de Gemmologie. Université de Nantes, Nantes, France, 78 pages.
- Emmett J.L., Scarratt K., McClure S., Moses T., Douthit T.R., Hughes R., Novak S., Shigley J. E., Wang W., Bordelon O., and Kane R. E. (2003) Beryllium Diffusion of Ruby and Sapphire, *Gems & Gemology*, Vol. 39, N^o. 2, pp. 110-129.
- Gaft M., Reisfeld R., Panczer G. (2005) Luminescence spectroscopy of minerals and materials. Springer Verlag, Berlin Heidelberg, Allemagne, 356 pages.
- Gübelin E.J. (1988), The diagnostic properties of the latest syntethic stones, *Australian Gemmolist*, Vol. 16, N^o. 9, February, pp. 329-341.
- Hänni H.A. (1982) Caractéristiques des corindons chauffés et traités par diffusion, in *Journal suisse des horlogers et bijoutiers-orfèvres*, N^o. 5 pp. 1-5.
- Hughes R.W., Manorotkul W. and Hughes E.B. (2017) Ruby and Sapphire, A Gemologist's Guide, RWH, Publishing/Lotus Publishing, 733 pages.
- Kane R.E. (1984) Natural rubies with glass-filled cavities, *Gems & Gemology*, Vol. 20, N^o. 4, pp. 187-199.
- Kane R.E. (1983) The Ramaura Synthetic Ruby, *Gems & Gemology*, Vol. 19, N^o. 3, pp. 130-148.
- Kessel J. (1973) La vallée des rubis, Gallimard, 280 pages.
- Koivula J.I., Fritsch E. (1993) Douros Flux-Grown Synthetic Ruby, *Gems and Gemology*, Vol. 29, N^o. 4.
- McClure S.F., Smith C.P., Wang W., and Hall M. (2006) Identification and Durability of Lead Glass-Filled Rubies, *Gems & Gemology*, Vol. 42, N^o. 1, pp. 22-34.

- Muhlmeister S., Fritsch E., Shigley J., Devouard B., and Laurs B.M. (1998) Separating natural and synthetic rubies on the basis of trace-element chemistry, *Gems & Gemology*, Vol. 34, N^o. 2, pp. 80-101.
- Nassau K. (2000) Gems made by man, *Gemological Institute of America*, Santa Monica, California, 363 pages.
- Peretti A., Smith C.P. (1993) An in-depth look at Russia's hydrothermal synthetic rubies. *JewelSiam*, pp. 96-102.
- Saeseaw S., Pardieu V., Weeramonkhonlert V., Sangsawong S. and Muyal J. (2015) An analysis of synthetic ruby overgrowth on corundum, *GIA*, pp. 1-15.
- Scarratt K. (1984) How to recognize the new Seiko synthetics, *Retail Jeweller*, Vol. 22, N^o. 569, pp. 15-26.
- Schmetzer K., Hänni H.A., Bernhardt H-J. and Schwarz D. (1996) Trapiche Rubies, *Gems & Gemology*, Vol. 32, N^o. 4, pp. 242-250.
- Schmetzer K., Peretti A. (1999) Some Diagnostic Features of Russian Hydrothermal Synthetic Rubies and Sapphires, *Gems & Gemology*, Vol. 35, N^o. 1, pp. 17-28.
- Schmetzer K., Steinbach M.P., Gilg H.A. and Blake A.R. (2015) Dual-Color Double Stars in Ruby, Sapphire, and Quartz : Cause and Historical Account, *Gems & Gemology*, Vol. 51, N^o. 2, pp. 112-143.
- Segura O. (2011) Rubis trapiche au verre au plomb, *Revue de Gemmologie A.F.G.*, Vol. 175, p. 5.
- Smith C.P. (1995) A contribution to understanding the infrared spectra of rubies from Mong Hsu, Myanmar, *Gemmological Association and Gem Testing Laboratory of Great Britain*, Vol. 24, N^o. 5, pp. 321-335.
- Sun Z., Breitzmann H. (2014) Flame-Fusion Synthetic Ruby Boule with Flux, *Gems & Gemology*, Vol. 50, N^o. 3.
- Sun Z., De Ghionno, D. (2014) Flux-Grown Synthetic Ruby with Hydrothermal Synthetic Seed, *Gems and Gemology*, Vol. 50, N^o. 2.
- Suthiyuth R. (2017) Pink Sapphire Filled with Bismuth-Based Glass, *Gems & Gemology*, Vol. 53, N^o. 1, pp. 187-199.
- Toussaint J., sous la Dir. (2014) Rouges & Noirs. Rubis, grenat, onyx, obsidienne et autres minéraux rouges et noirs dans l'art et l'archéologie, *Société archéologique de Namur*, 376 pages.

Annexes

**FICHE DE TRAVAIL IR-1
GEMMOLOGIE NANTES**

Espèce : Corindon

Variété : Rubis synthétique, « fusion par zone », flux

Provenance géog. :

Source (achat, don, prêt) : CRG

Propriétaire actuel : CRG

Date d'entrée :

Poids (ct) : 1.23 ct

Dimensions : 7mm x 4,5mm

Taille : Emeraude

Couleur : Rouge-pourpre

Distribution de couleur : Homogène

Transparence : Transparente

Particularités : La taille de la pierre, rondista est très épaisse, la culasse est décentrée et taillée en demi-losange.

Indices de réfraction : n_e : 1,764 / n_o : 1,770

Biréfringence : 0,006

Signe optique : 1-

Pléochroïsme : Dichroïsme : rouge-rose; rouge-orangé

Réaction au filtre Chelsea : Rouge

Masse spécifique : 3,88

Spectroscope à main : Absorption de 694, 693, 668, 659, 610, 500, 476, 475 et 468

Microscopie : Un nuage de bulles de gaz noirs dans une partie, effet sirupeux et inclusions blanchâtres

Observation entre polarisateurs : Groupement de bulles noires et de bulles de gaz. Fort pléochroïsme. Accumulation de petits points sous forme de poussière. Effet sirupeux.

En immersion dans l'alcool à 90° entre 2 filtres polarisés : Groupement de bulles noires et de bulles de gaz. Pléochroïsme violet-orange. Cavité sur la surface. Bulles de gaz dispersées.

Luminescence UV :

UV longs

UV courts

Intensité :

Strong

Strong

Couleur :

Rouge orangé

Orangé

Distribution :

Homogène

Homogène

Turbidité :

Oui

Oui

Phosphorescence :

Non

Non

(Couleur, durée...)

Photographies (macro, micro) :

Spectrométries

UV-vis-PIR :

Appareil : Perkin Elmer 1500
Plage d'analyse : 800 nm à 250 nm
Résolution spectrale : 1 nm

MIR :

Appareil : Infrarouge à transformée de
Fourier, OPUS, modèle Vertex 70
Plage d'analyse : 400 cm⁻¹ à 4000 cm⁻¹
Résolution spectrale : 4 cm⁻¹ / 100 scans

Raman : /

Appareil : /

Autre : /

MEB :

Appareil : JEIL JSM-5800LV
Tension d'accélération (KV) : 15.0
Courant (nA) : 0,328 nA

Analyse EDS :

Imagerie : 2 images de cavités

Cathodoluminescence :

Commentaires, conclusion :

**FICHE DE TRAVAIL IR-2
GEMMOLOGIE NANTES**

Espèce : Corindon

Variété : Rubis synthétique, flux-fusion.
Ramaura

Provenance géog. :

Source (achat, don, prêt) : EF

Propriétaire actuel : EF

Date d'entrée : 2016

Poids (ct) : 1.24 ct

Dimensions : 9mm x 4,6mm

Taille : Marquise

Couleur : Pourpre

Distribution de couleur : Inhomogène

Transparence : Transparente

Particularités : Présence de fractures et d'inclusions

Indices de réfraction : n_e : 1,762 / n_o : 1,769

Biréfringence : 0,007

Signe optique : 1-

Pléochroïsme : Dichroïsme : Violet-violet/violet pâle violet

Réaction au filtre Chelsea : Rouge

Masse spécifique : 4,00

Spectroscope à main : Propre au rubis

Microscopie : Présence en grande quantité de résidus et voiles de flux. Il y a aussi des inclusions métalliques, du givre de guérison, des fractures et de longs tubes.

Observation entre polarisateurs : Effet d'iridescence. Pléochroïsme. Présence de voiles de flux blanchâtres. Il y a une partie de la gemme qui est brumeuse.

En immersion dans l'alcool à 90° entre 2 filtres polarisés : Des macles lamellaires avec un effet d'iridescence. Il y a une bande composée d'une vingtaine de courbes sinueuses. Elles sont perpendiculaires aux macles lamellaires (env. 90°). On aperçoit des aiguilles (tubes) qui s'entrecroisent avec les macles lamellaires et les sinueuses à env. 45°. Il y a des inclusions noires. Il y a des bulles de gaz, des fractures intérieures et des résidus de flux. Présence de givre de guérison.

Luminescence UV :

UV longs

UV courts

Intensité :

Inerte

Slight

Couleur :

/

Orangé-crayeux

Distribution :

/

Inhomogène

Turbidité :

/

Oui

Phosphorescence :

Non

Non

(Couleur, durée...)

Photographies (macro, micro) :

Spectrométries

UV-vis-PIR :

Appareil : Perkin Elmer 1500
Plage d'analyse : 800 nm à 250 nm
Résolution spectrale : 1 nm

MIR :

Appareil : Infrarouge à transformée de
Fourier, OPUS, modèle Vertex
70
Plage d'analyse : 400 cm^{-1} à 4000 cm^{-1}
Résolution spectrale : 4 cm^{-1} / 100 scans

Raman : /

Appareil : /

Autre : /

MEB :

Appareil : JEOL JSM-5800LV
Tension d'accélération (KV) : 15.0
Courant (nA) : 0,328 nA

Analyse EDS :

Imagerie : /

Cathodoluminescence : /

Commentaires, conclusion :

**FICHE DE TRAVAIL IR-3
GEMMOLOGIE NANTES**

Espèce : Corindon

Variété : Rubis synthétique hydrothermal
russe

Provenance géog. :

Source (achat, don, prêt) : CRG

Propriétaire actuel :

Date d'entrée :

Poids (ct) : 0.36 ct

Dimensions : 5mm x 3mm

Taille : Emeraude

Couleur : Pourpre

Distribution de couleur : Homogène

Transparence : Transparente

Particularités :

Indices de réfraction : ne : 1,760 / no : 1,769

Biréfringence : 0,009

Signe optique : 1-

Pléochroïsme : Dichroïsme, rouge-rouge ; rouge-orangé

Réaction au filtre Chelsea : Inerte

Masse spécifique : 4

Spectroscope à main : idem

Microscopie : Texture sirupeuse, effets de stores vénitiens, bulles de gaz, inclusions liquides

Observation entre polarisateurs : Sous le filtre polarisé on voit des bulles de gaz, des inclusions sous forme de nuages blanchâtres et un effet sirupeux.

En immersion dans l'alcool à 90° entre 2 filtres polarisés : Effet de stores vénitiens, bulles de gaz, inclusions liquides. Zonations de couleurs. Il y a des cavités et de nombreuses inclusions sous forme de nuages.

Luminescence UV :

UV longs

UV courts

Intensité :

Strong

Médium

Couleur :

Rouge orangé

Rouge

Distribution :

Homogène

Homogène

Turbidité :

Oui

Oui

Phosphorescence :

Non

Non

(Couleur, durée...)

Photographies (macro, micro) :

Spectrométries

UV-vis-PIR :

Appareil : Perkin Elmer 1500
Plage d'analyse : 800 nm à 250 nm
Résolution spectrale : 1 nm

MIR : Pic à 2138 cm^{-1}

Appareil : Infrarouge à transformée de
Fourier, OPUS, modèle Vertex
70
Plage d'analyse : 400 cm^{-1} à 4000 cm^{-1}
Résolution spectrale : 4 cm^{-1} / 100 scans

Raman : /

Appareil : /

Autre : /

MEB :

Appareil : JEOL JSM-5800LV
Tension d'accélération (KV) : 15.0
Courant (nA) : 0,328 nA

Analyse EDS : /

Imagerie : /

Cathodoluminescence : /

Commentaires, conclusion :

**FICHE DE TRAVAIL IR-4
GEMMOLOGIE NANTES**

Espèce : Corindon

Variété : Rubis synthétique « fusion par zone »

Provenance géog. :

Source (achat, don, prêt) : CRG

Propriétaire actuel :

Date d'entrée :

Poids (ct) : 0.39 ct

Dimensions : 5mm x 3,88mm

Taille : Ovale

Couleur : Rouge-pourpre

Distribution de couleur : homogène

Transparence : oui

Particularités :

Indices de réfraction : 1,760/1,769

Biréfringence : 0,009

Signe optique : 1-

Pléochroïsme : Dichroïsme : red-red, red-red orangé

Réaction au filtre Chelsea : rouge

Masse spécifique : 3,9

Spectroscope à main : propre rubis synthétique

Microscopie : Présence de stries de croissance, zonage de couleur, nuages de bulles de gaz dispersées. Inclusions métalliques et blanchâtres. Il y a une inclusion sous la forme de golf et présence de minis tubes parallèles rangées en colonne.

Observation entre polarisateurs : En immersion dans l'alcool à 90° entre 2 filtres polarisés, il y a un fort pléochroïsme. Il y a des bulles de gaz et des lignes de croissance (macles). Zonation de couleurs. Il y a des cavités et des inclusions sous forme de nuages déchirés de couleur blanchâtre. Il y a la présence de bulles de gaz noires et sphériques et d'inclusions bi-phases (comme une cavité avec une bulle de gaz à l'intérieur). Finalement, la pierre est assez propre et les inclusions sont de très petites taille.

Luminescence UV :

Intensité :

UV longs

Strong

UV courts

Strong

Couleur :

Rouge orangé

Orangé

Distribution :

Homogène

Homogène

Turbidité :

Oui

Oui

Phosphorescence :

Non

Non

(Couleur, durée...)

Photographies (macro, micro) :

Spectrométries

UV-vis-PIR : Nous n'avons pas pu
Obtenir de spectre.

Appareil : Perkin Elmer 1500
Plage d'analyse : 800 nm à 250 nm
Résolution spectrale : 1 nm

MIR : Nous n'avons pas pu obtenir

Appareil : Infrarouge à transformée
de Fourier, OPUS, modèle
Vertex 70
Plage d'analyse : 400 cm^{-1} à 4000 cm^{-1}
Résolution spectrale : 4 cm^{-1} / 100 scans

Raman : /

Appareil : /

Autre : /

MEB :

Appareil : JEOL JSM-5800LV
Tension d'accélération (KV) : 15.0
Courant (nA) : 0,328 nA

Analyse EDS :

Imagerie :

Cathodoluminescence :

Commentaires, conclusion : Pour la luminescence, les échantillons 1R1 et IR4 sont identiques.
En raison de la taille de la pierre, la lumière ne traverse par la gemme.

**FICHE DE TRAVAIL IR-5
GEMMOLOGIE NANTES**

Espèce : Corindon

Variété : Rubis naturel étoilé à 6 branches
(rempli au verre au plomb)

Provenance géog. :

Source (achat, don, prêt) : EF
Date d'entrée :

Propriétaire actuel :

Poids (ct) : 4.68 ct
Taille : Cabochon ovale
Couleur : rouge-violacé
Transparence : Translucide
Particularités : Tache orangé, fractures

Dimensions : 9,42mm x 8,42mm
Distribution de couleur : non uniforme/
inhomogène

Indices de réfraction : 1,770 (spot)

Biréfringence : /

Signe optique : 1-

Pléochroïsme : Dichroïsme : rouge-orange (sombre) ; rouge-rouge

Réaction au filtre Chelsea : Inerte

Masse spécifique : 4

Spectroscope à main :

Microscopie : Résidus de flux noirs et blancs, Bulles de gaz jaune-orangé et noires. Bulles sphériques et aplaties. Givre de guérison, inclusions noires métalliques. Groupement d'inclusions sous la forme de nuages blanchâtres. Fractures et sur la surface présence de cavités et de fissures.

Observation entre polarisateurs : En immersion dans l'alcool à 90° entre 2 filtres polarisés : Beaucoup de bulles de gaz sphériques et aplaties. Présence de bulles de gaz entourées de verre solidifié. Il y a une zonation de couleurs et la gemme est très riche en inclusions. Beaucoup inclusions noires et blanchâtres. Le fond est inhomogène et il y a des empreintes digitales brunes grisâtre. Il y a de nombreuses cavités. Il y a des fissures et des cristaux. Il y a une inclusion sous forme d'œil de grenouille. Il y a encore un effet brumeux.

Luminescence UV :

UV longs

UV courts

Intensité :

None

Tache blanchâtre sur le sommet du
cabochon

Couleur :

/

/

Distribution :

/

/

Turbidité :

/

/

Phosphorescence :

/

/

(Couleur, durée...)

Photographies (macro, micro) :

A FAIRE

Spectrométries

UV-vis-PIR :

Appareil : Perki Elmer Lambda500
Plage d'analyse : 250-800 nm/650-750 nm
Résolution spectrale : 1nm/0,5nm

MIR :

Appareil : Vertex70
Plage d'analyse : 400-70000 cm^{-1}
Résolution spectrale :

Raman :

Appareil : HORIBA Jobin & Yvon,
modèle T64000
Plage d'analyse : 0 à 1400 cm^{-1}
Résolution spectrale : 0 à 1400 cm^{-1}

Autre : /

MEB :

Appareil : JEOL JSM-5800LV
Tension d'accélération (KV) : 15.0
Courant (nA) : 0,328 nA

Analyse EDS :

Imagerie :

Cathodoluminescence :

Commentaires, conclusion :

**FICHE DE TRAVAIL IR-6
GEMMOLOGIE NANTES**

Espèce : Corindon

Variété : Rubis étoilé à 6 branches
(synthétique Verneuil)

Provenance géog. : Acheté à un Indien en Thaïlande
(fond bizarre)

Source (achat, don, prêt) :
Date d'entrée :

Propriétaire actuel : CRG

Poids (ct) : 12.85 ct

Dimensions : 14,2mm x 10,24mm

Taille : Cabochon ovale

Couleur : Rouge pourpre violacé

Distribution de couleur : Inhomogène

Transparence : Transparente

Particularités : Base bizarre, à l'intérieur un nuage blanchâtre

Indices de réfraction : 1,75 (spot)

Biréfringence : /

Signe optique : 1-

Pléochroïsme : Dichroïsme : rouge ; rouge-orangé

Réaction au filtre Chelsea : rouge

Masse spécifique : 3,97

Spectroscope à main : propre à rubis synthétique

Microscopie : Effet sirupeux, courbes, résidus de flux orange, bulles de gaz blanches transparentes groupées.

Observation entre polarisateurs : En immersion dans l'alcool à 90° entre 2 filtres polarisés : On voit des stries courbes de croissance. Il y a des cavités noires et des bulles de gaz, des inclusions métalliques noires. Il y a un fort pléochroïsme, la présence de givre de guérison noir. Inclusions dendritiques. Fond hétérogène avec six grands cristaux de couleur brune grisâtre. Sur la surface du cabochon, il y a de nombreuses cavités. Il y a des inclusions sous la forme de cheveux.

Luminescence UV :

UV longs

UV courts

Intensité :

Strong

Médium

Couleur :

Rouge orangé

Rouge orangé

Distribution :

Turbidité :

Oui

Oui

Phosphorescence :

Non

Non

(Couleur, durée...)

Photographies (macro, micro) :

Spectrométries

UV-vis-PIR :

Appareil : Perki Elmer Lambda500
Plage d'analyse : 250-800 nm/650-750 nm
Résolution spectrale : 1nm/0,5nm

MIR :

Appareil : Vertex70
Plage d'analyse : 400-70000 cm^{-1}
Résolution spectrale :

Raman :

Appareil : HORIBA Jobin & Yvon, modèle
T64000
Plage d'analyse : 0 à 1400 cm^{-1}
Résolution spectrale : 0 à 1400 cm^{-1}

Autre : /

MEB :

Appareil : JEOL JSM-5800LV
Tension d'accélération (KV) : 15.0
Courant (nA) : 0,328 nA

Analyse EDS : Pic sum (Al + O). Beaucoup plus clair que l'échantillon IR4

Imagerie :

Cathodoluminescence : Homogène

Commentaires, conclusion :