

2013

DIPLÔME D'UNIVERSITÉ DE GEMMOLOGIE

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

par

Monsieur Sam AUK

LE GISEMENT DE SAPHIRS DE PAÏLIN (CAMBODGE)

**soutenu publiquement le 30 septembre 2013
au Département des Sciences de la Terre et de l'Univers
devant la commission d'examen composée de :**

M. E. FRITSCH	Professeur	Président
M. B. RONDEAU	Maître de Conférences	Vice-Président
M. F. NOTARI	Directeur, Gemtechlab	Examineur
M. C. EWELS	Chargé de Recherches	Examineur
M. Y. MORIZET	Maître de Conférences	Examineur
M. S. KARAMELAS	Chercheur, Gübelin Gemlab	Examineur
M. B. LASNIER	Professeur émérite	Invité

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier les personnes suivantes qui m'ont permis de rédiger et de présenter ce mémoire :

- le Professeur Emmanuel Fritsch, pour ses connaissances et son plaisir à les transmettre à autrui,
- le Maître de conférences Benjamin Rondeau, pour son aide constante,
- . Madame Anne Laurent, Monsieur Christophe Lamiraud, Monsieur Bernard Lasnier, pour leurs encouragements à m'engager dans cette voie,
- . Guy Doaré, pour son aide dans la rédaction de ce mémoire.

SOMMAIRE

1. INTRODUCTION	5
1.1. GÉNÉRALITÉS.....	5
1.2. DOCUMENTATION	6
1.3. MON HISTOIRE	6
2. SITUATION ET HISTORIQUE DU GISEMENT DE PAÏLIN	8
2.1. SITUATION DU GISEMENT DE PAÏLIN	8
2.2. HISTORIQUE DU GISEMENT DE PAÏLIN.....	11
2.3. GITOLOGIE ET GEOLOGIE	13
2.4. TYPES DE GISEMENTS.....	15
2.5. TECHNIQUES D'EXPLOITATION	17
2.6. LES MINEURS	25
2.7. COMMERCIALISATION DES GEMMES DE PAÏLIN	26
3. TRAITEMENT THERMIQUE	27
3.1. IDENTIFICATION DES GEMMES	29
3.2. PROCEDURE DE NETTOYAGE DES RUBIS ET SAPHIRS	29
3.3. MISE EN FORME	30
3.4. PRECHAUFFAGE	31
3.5. EVALUATION	31
3.6. UTILISATION DE PRODUITS CHIMIQUES.....	31
3.7. UTILISATION DES CREUSETS	35
3.8. CONDITIONS DE L'ATMOSPHERE	37
ADDITIFS GAZEUX	38
ADDITIFS SOLIDES	38
3.8.1. Additifs chimiques oxydants.....	39
3.8.2. Additifs chimiques réducteurs	39
3.8.3. Création de couleur.....	39
3.9. TECHNOLOGIE DES FOURS	39
3.9.1. Fours à combustion.....	40
3.9.2. Fours électriques.....	40
3.10. TRAITEMENT THERMIQUE	41
3.11. RECUPERATION DES PIERRES.....	42
3.12. RESULTATS DU TRAITEMENT THERMIQUE	43
3.13. EXPERIENCE DE CHAUFFE A PAÏLIN	43
4. GENERALITES SUR LE CORINDON	44
4.1. SYSTEME CRISTALLIN	44
4.2. STRUCTURE DU CORINDON	45
4.3. COMPOSITION CHIMIQUE	46
4.4. COULEUR	46
5. METHODES UTILISÉES ET MATERIAUX	49
5.1. METHODES CLASSIQUES D'IDENTIFICATION DES CORINDONS	49
5.1.1. Réfractomètre	49

5.1.2.	<i>Polariscope</i>	49
5.1.3.	<i>Mesure de la densité</i>	50
5.1.4.	<i>Lampe UV</i>	51
5.1.5.	<i>Loupe et microscope</i>	52
5.2.	METHODES DE LABORATOIRE	53
5.2.1.	<i>MEB et Microanalyse</i>	53
5.2.2.	<i>Spectrométrie d'absorption dans le visible</i>	53
5.2.3.	<i>Spectrométrie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)</i>	53
5.2.4.	<i>Spectromètre Raman</i>	53
5.3.	ECHANTILLONS.....	54
6.	RESULTATS	55
6.1.	RESULTATS DE GEMMOLOGIE CLASSIQUE.....	55
6.1.1.	<i>Utilisation de la loupe, du microscope optique, du réfractomètre, de la balance</i>	55
6.1.2.	<i>Indices de réfraction</i>	55
6.1.3.	<i>Densité</i>	56
6.1.4.	<i>Luminescence</i>	56
6.1.5.	<i>Couleur</i>	56
6.1.6.	<i>Dichroïsme</i>	56
6.1.7.	<i>Observation des inclusions des saphirs par microscopie optique</i>	56
6.2.	RESULTATS DE GEMMOLOGIE DE LABORATOIRE	58
6.2.1.	<i>Analyse de la surface des saphirs examinée au MEB</i>	58
6.2.2.	<i>Analyse chimique</i>	59
6.2.3.	<i>Spectre UV-Visible</i>	60
6.2.4.	<i>Spectre Infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR)</i>	63
6.2.5.	<i>Spectre Raman</i>	65
6.2.6.	<i>Quelques observations sur des pierres traitées</i>	67
6.3.	DISCUSSION.....	68
7.	UTILISATION DES SAPHIRS EN BIJOUTERIE – JOAILLERIE	69
8.	CONCLUSION	70
9.	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	72



1. INTRODUCTION

1.1. Généralités

Le Cambodge est situé dans la péninsule indochinoise, avec une frontière commune avec la Thaïlande, le Laos et le Vietnam.

Capitale : Phnom Penh.

La 2^e province du pays est celle de Battambang, à 350 km de Phnom Penh.

Elle est la province la plus importante pour la production de pierres précieuses.

Païlin est située à 80 km à l'ouest de Battambang.

1.2. Documentation

En fait, il existe très peu d'information écrite concernant le gisement de saphirs de Pailin.

A Battambang, j'ai fait des recherches à la Bibliothèque municipale, mais aucun document n'a été trouvé, ni en français, ni en cambodgien.

A Phnom-Penh, je me suis rendu au Ministère de l'Industrie et des Mines, espérant obtenir des informations géologiques sur la région de Pailin. Un fonctionnaire, après recherche, m'a montré un rapport, rédigé en anglais et en cambodgien, extrêmement général, sur la géologie du pays. Les informations relatives à Pailin étaient sans intérêt pour mon étude.

La bibliothèque de l'Institut Français à Phnom-Penh possédait un seul document, en français, relatif à cette région : le mémoire de M. Raymond Blanavet, qui date des années 1970.

1.3. Mon histoire

Ma famille, qui habite Battambang, faisait le commerce de pierres achetées à Pailin.

A partir de 1973, les Khmers rouges commencent à attaquer régulièrement dans la région. Mes parents quittent alors la région pour aller travailler à Phnom Penh.

En 1975, les Khmers rouges sont victorieux et provoquent la dislocation de ma famille.

J'habite alors Battambang avec mes sœurs, sans nouvelles de mes parents.

J'ai dû aller travailler dans les rizières et la vie était très difficile : travail, manque de nourriture, de médicaments, etc. La vie était celle de prisonniers.

La mortalité était terrible. 10 % seulement de la population a survécu.

En 1979, les Vietnamiens viennent « libérer » le pays. J'ai alors pu retourner à Battambang, dans ma maison, qui était abandonnée et sans aucune nouvelle de mes parents.

J'ai appris par des voisins que ma mère et mon frère avaient quitté le pays et mon père avait disparu.

Je suis retourné vivre avec mes sœurs et j'ai repris les études.

La guerre continuait cependant dans la province de Battambang. Plus aucun homme n'était disponible pour défendre les villages. J'ai dû assurer avec d'autres camarades la défense de mon village, qui se trouvait entre deux feux : Vietnamiens et Khmers rouges.



un petit soldat



En 1983, j'ai appris que ma mère vivait réfugiée en France. J'ai cherché à quitter le Cambodge et à la rejoindre.

Pour atteindre la Thaïlande, éloignée de 80 km, il a fallu compter 3 jours et 3 nuits. Sur notre groupe de 100 personnes qui cherchaient à fuir, seules 10 ont réchappé aux mines et aux embuscades des soldats et des voleurs.

J'ai alors mené une vie de clandestin à Bangkok pour survivre. Après de nombreuses péripéties en Thaïlande et dans les pays limitrophes, j'ai pu enfin arriver en France en 1989 pour retrouver ma mère et mon frère.

Ce dernier m'a proposé de travailler dans la bijouterie et d'apprendre le métier. Je me suis ensuite intéressé à la gemmologie.

J'ai ouvert une bijouterie en 2005, dont l'enseigne était « Au Saphir du Cambodge ». Je suis retourné au Cambodge pour acheter les pierres du pays : rubis, saphir, péridot, zircon et grenat pyrope pour constituer mon stock. Je me suis bien sûr adressé à ma famille pour ces achats. Un de mes neveux réside à Pailin où il est agriculteur et possède 40 ha.

Mon histoire me conduit donc à étudier plus spécialement le saphir de Pailin.

Par ailleurs, le saphir est une gemme qui a été abondamment étudiée, mais il est intéressant d'approfondir nos connaissances relatives au gisement de Pailin.

Je suis retourné au Cambodge pratiquement chaque année depuis 2000. Plus particulièrement, en novembre 2004 et janvier 2012, je me suis rendu à Pailin pour étudier les gisements, leur exploitation et constater l'évolution de la région. J'ai cherché à rassembler le plus d'informations possibles sur ces gisements, sur leurs sites aujourd'hui abandonnés. J'ai ainsi pu rencontrer et interroger des propriétaires de mines, d'anciens mineurs, des traiteurs de pierres et les commerçants de pierres. Chacun m'a raconté son histoire, son travail, ce que j'ai essayé de retranscrire dans ce mémoire.

2. SITUATION ET HISTORIQUE DU GISEMENT DE PAÏLIN

2.1. SITUATION DU GISEMENT DE PAÏLIN

Le gisement de Païlin est situé au Cambodge, dans l'ouest du pays, dans la province de Battambang, à une trentaine de kilomètres de la frontière thaïlandaise.

La proximité de la Thaïlande explique la présence très importante des Thaïlandais à tous les niveaux, sur le plan économique, financier, transport...

La monnaie thaïlandaise, le Bath, est couramment utilisée et fut parfois la seule monnaie en usage dans la province.



Figure 1 : Vue de la rivière qui traverse Battambang.

Cette rivière est en provenance de Païlin et a transporté des gemmes jusqu'à Battambang.



Figure 2 Arrivée à Pailin, en provenance de Battambang. Vue sur la colline de Phnom Yat, le temple bouddhiste et la nouvelle statue de Bouddha qui défie la Thaïlande.

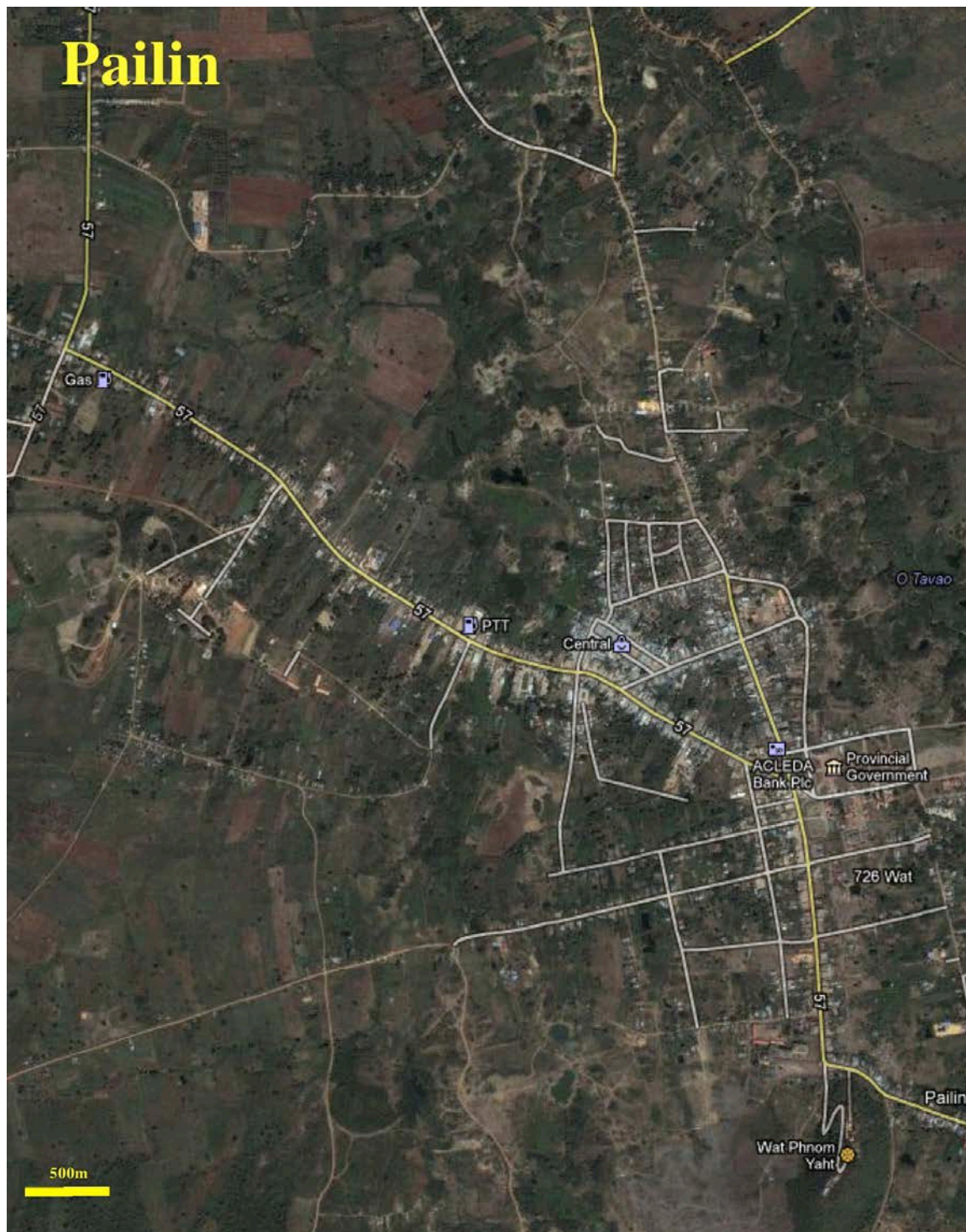


Figure 3 : Plan de Pailin (carte Google)

2.2. HISTORIQUE DU GISEMENT DE PAÏLIN

La région de Battambang faisait partie du Siam depuis le traité du 15 juillet 1867 signé entre la France et le Siam. Elle restera siamoise jusqu'au 23 mars 1907. A cette date, le Siam restitue les provinces de Battambang et de Siem Reap au Cambodge conformément à un nouveau traité franco-siamois. Ces deux provinces redeviendront provisoirement thaïlandaises de 1941 à 1946.

Le nom de Païlin vient de Pai qui signifie « loutre » (phai en khmer ; voir Figure 5) et de Lin qui signifie « jouer » (leng en khmer). Phaileng a été transformé en Païlin.



Figure 4 La colline de Phnom Yat



Figure 5 La loutre qui joue, dans le temple de Phnom Yat

Le gisement minier de Païlin a été découvert vers 1875.

Cette région faisait donc partie à l'époque du Siam. Selon la légende et les traditions orales, un groupe de chasseurs birmans de passage dans la zone de Bor Huy Khmer découvrit que des enfants jouaient avec des pierres ayant un bel éclat. De retour dans leur pays, ils firent analyser ces pierres par des Indiens. Il s'agissait de corindons de très belle qualité.

Rapidement, de nombreux gisements ont été reconnus et mis en valeur, dans la région de Bor Yakhar, Bor Tang Su, Phom O Tang. Les chercheurs affluent du pays birman en premier lieu, puis du Siam, du Laos et du Cambodge.

Le roi du Siam nomme alors le chef de la population Fermier des Mines et Chef des Birmans.

La région était à cette époque couverte de forêt avec très peu d'habitants (8 000 personnes en 1913). La majorité de la population de cette région était d'origine birmane.

La grande période de fouille de Pailin s'étend de 1958 à 1975. A partir de 1970, la population augmente considérablement, passant à 100 000 habitants en 1974, suite au développement de plus en plus important de la recherche minière.

Les chercheurs viennent de toutes les régions du Cambodge et espèrent tous faire fortune. Avant 1960, on trouvait couramment des pierres en surface. Aujourd'hui encore, on peut trouver des pierres en surface dans les zones non exploitées, par exemple dans le village, à l'occasion de très fortes pluies pendant la mousson. Les conditions de vie sont très difficiles, à cause des maladies (paludisme, principalement) et la mortalité est importante. Il n'y a quasiment pas de route. Seule une piste traverse la forêt, fréquemment attaquée par des bandits.

A l'arrivée des Khmers rouges dès 1975, le site de Pailin est abandonné par les Cambodgiens, mais est exploité sur une grande échelle par les Thaïlandais pour le compte des Khmers rouges, à grand renfort de bulldozers qui transformèrent le paysage et épuisèrent les mines.

Pourtant, une partie du secteur a encore échappé aux recherches et à la dégradation des terres. Il s'agit de la colline de Phnom Yat surmontée par la pagode bouddhiste consacrée à Madame Yat. Ce lieu est sacré et personne ne s'avise d'y fouiller.

Un ancien mineur de Pailin, Monsieur Saiv Mai (voir Figure 6), rencontré à Battambang le 4 janvier 2012, nous a raconté les conditions de vie et les méthodes de fouilles. Né en 1938, dans une famille pauvre, il tente sa chance à 20 ans et part faire fortune en 1958, au moment du grand boom de la recherche. Mais il n'est jamais devenu riche...

Après la victoire des Khmers rouges en 1975, M. Mai doit abandonner sa maison, son stock de pierres et son travail de mineur pour se reconvertir plus tard en riziculteur.



Figure 6 Monsieur Saiv Mai

2.3. GITOLOGIE ET GEOLOGIE

Les informations qui suivent dans ce chapitre sont tirées majoritairement des documents établis par M. Blanavet (1970) et MM. Jobbins et Berrangé (1981). J'ai ajouté la carte synthétique ci-dessous dressée à partir des études géologiques de M. Blanavet.

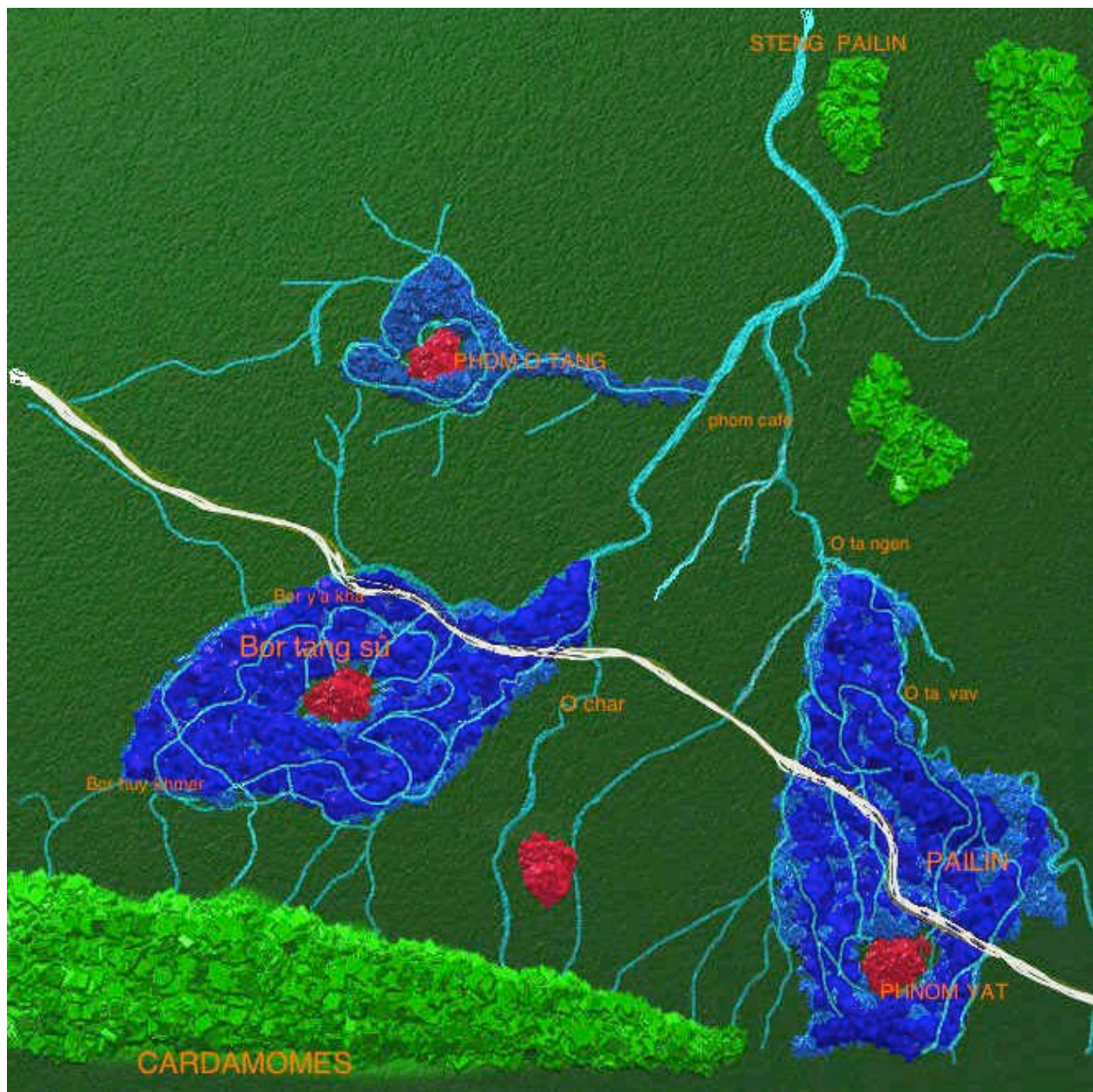


Figure 7 Zones de prospection (en bleu) autour des sommets volcaniques (en rouge)

La petite ville minière de Pailin se trouve en travers d'une faille NO-SE et à peu près parallèle à la route principale. Cette zone sépare une région du nord à faible relief, qui repose sur l'ancienne zone cristalline du Précambrien et des roches du Dévonien et du Carbonifère, d'une région montagneuse dans le sud composée en grande partie de grès du Trias. A l'époque tertiaire, durant le soulèvement himalayen, cette région du sud, les montagnes Tadeth, a été soulevée et des petites masses de basalte sont apparues à proximité de la zone de faille avec les écoulements de lave qui ont suivi. Durant l'ère tertiaire, l'érosion, en particulier

avec les rivières coulant vers le nord, a conduit à la formation et à la dissémination des sables et des argiles pierreux des alluvions anciennes sur cette zone. Tout ceci a été retransformé en alluvions des rivières actuelles (alluvions récentes) et en dépôts d'épandage pendant l'ère quaternaire.

A la suite de cette étude publiée en 1981, les auteurs MM. Jobbins et Berrangé ont pu montrer que les rivières qui drainaient les zones basaltiques ont transporté des minéraux gemmes contenant rubis, saphirs, zircons et grenats. Les rivières qui provenaient d'autres zones étaient stériles, à moins d'être rejointes par les affluents qui drainaient les zones basaltiques. Une preuve supplémentaire de l'origine des gemmes est fournie par la concentration en gemmes relativement élevée dans les basaltes décomposés *in situ* et dans le sol qui recouvre les zones basaltiques.

Les laves forment quatre collines séparées d'aspects différents. Phom O Tang est un cratère ébréché qui s'élève à environ 40 - 60 m au-dessus de la plaine alentour, avec une coulée de lave qui s'étend vers l'ouest sur près d'un kilomètre. Les laves autour du village de Phom Ko Ngoap forment un plateau de 3 km sur 1 km, de direction O-SO, à environ 20 - 40 m au-dessus de la plaine. Phom Ko Ngoap elle-même est constituée par les restes érodés d'un cône volcanique et s'élève à 40 m au-dessus du plateau. Les laves de Phnom Yat forment un plateau allongé, d'environ 600 m de large, qui s'étend à peu près dans la direction NS sur environ 3 km. La ville de Pailin se trouve sur ce plateau et le cône volcanique de Phnom Yat (254 m), au sud de la ville, est surmonté par un temple bouddhiste. Le quatrième affleurement de lave, vu dans une plantation de café, aujourd'hui abandonnée, a seulement 200 m de diamètre et est considéré comme un cône volcanique.

La composition chimique du basalte de Pailin est la suivante, selon Lacroix (1933), en % :

SiO₂ 43,50 - TiO₂ 2,82 - Al₂O₂ 13,91 - Fe₂O₃ 3,62 - FeO 8,50 - MnO 0,15 - MgO 8,48 - CaO 10,78 - Na₂O 3,30 - K₂O 2,20 - H₂O+ 0,78 - H₂O- 0,43 - P₂O₅ 0,84 - reste 1,03.

2.4. TYPES DE GISEMENTS

Ce chapitre présente mes observations sur le terrain, complétées de quelques données bibliographiques.

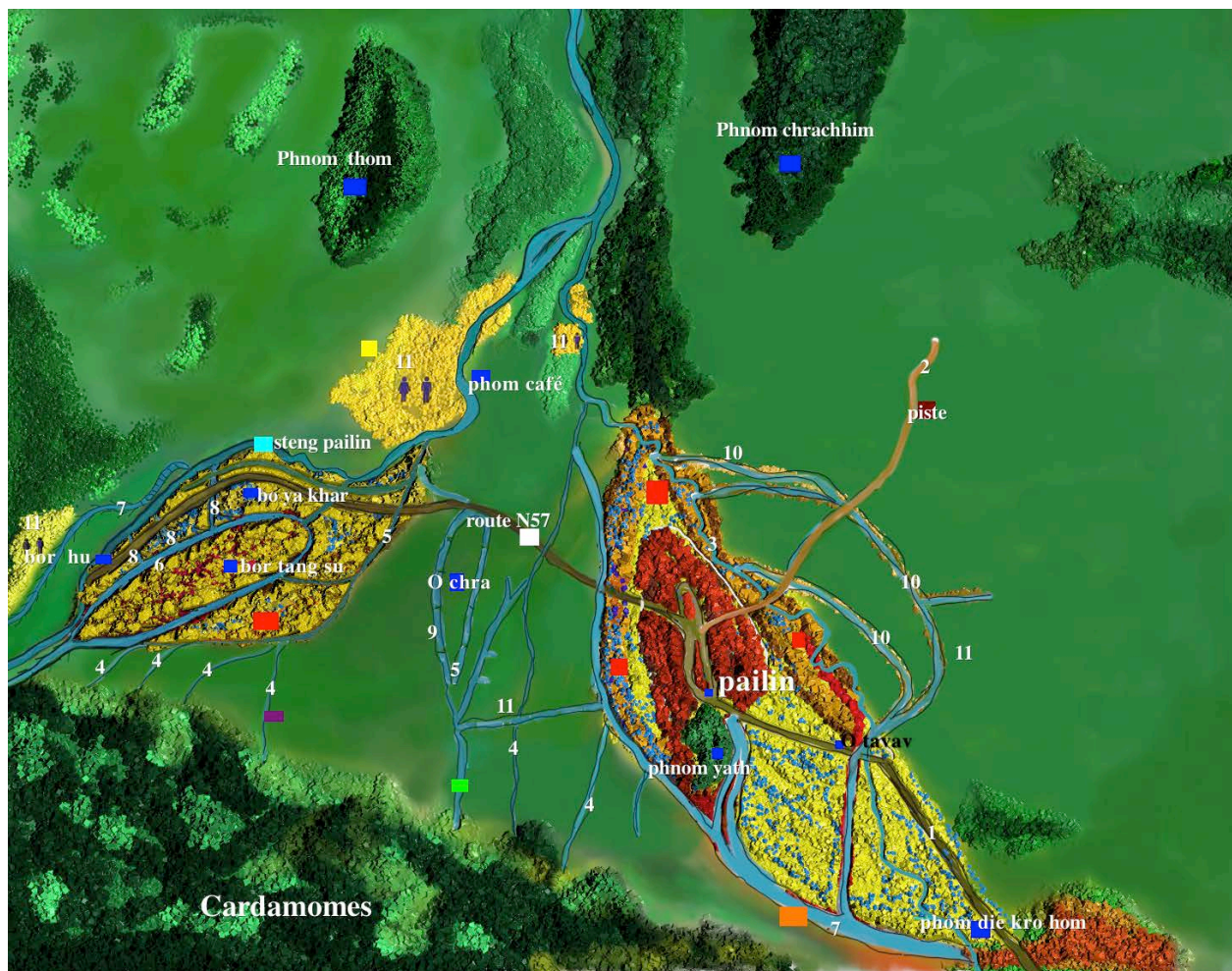


Figure 8 : Carte du réseau des canaux de lavage et d'irrigation à Pailin

- 1 route nationale
- 2 piste
- 3 village (couleur bleue)
- 4 cours d'eau pérenne
- 5 cours d'eau ou débit soutenu par les canaux
- 6 canal de lavage principal
- 7 canal de lavage secondaire
- 8 canal de lavage et d'irrigation
- 9 canal d'irrigation permanent
- 10 canal d'irrigation temporaire

Sutherland et al (1998) et Sutherland et Schwarz (2001) ont montré que, dans le gisement de Païlin, les basaltes alcalins peuvent contenir deux types de xénocristaux : des corindons dits « métamorphiques » et des corindons dits « magmatiques ».

Les corindons dits « métamorphiques » sont riches en chrome et pauvres en gallium, avec un rapport $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3$ supérieur à 3, de couleur claire, souvent rose pastel (Voir Tableau 1 : échantillons sa 0.01 de Phom O Tang).

Les corindons dits « magmatiques » sont plus riches en Ga, ont un rapport $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3$ inférieur à 1, de couleur bleu foncé, vert jaune (Voir Tableau 1 : échantillons N° sa 0.85 de Bor Tang Sû, N° sa 0.2 et sa 0.8 du plateau de Païlin).

J'ai observé trois types de gisements de corindons à Païlin :

1) des gisements in situ avec des pierres contenues dans la couche superficielle de basalte désagrégé et décomposé sur une épaisseur de 30 à 50 cm. Ces gisements sont situés sur le plateau de Païlin, depuis la petite colline de Phnom Yat jusqu'à Phnom Pahi sur une longueur de 3 km et une largeur moyenne de 1 km à 1,2 km, et sur le plateau de Bor Tang Su sur une surface à peu près équivalente.

2) des gisements éluvionnaires situés en aval des gisements basaltiques, où les gemmes ont été entraînées faiblement par le ruissellement.

3) des gisements alluvionnaires (placers), situés le long des cours d'eau qui ceignent ces plaques basaltiques, notamment les rivières O'Tavav, O'Tapuk, O'Taprang et la rivière de Païlin. Les gemmes se trouvent au niveau des gros galets, sous une couche d'alluvions qui peut atteindre 4 à 6 m d'épaisseur.

2.5. TECHNIQUES D'EXPLOITATION

Ce chapitre est établi sur la base de mes propres observations et sur le témoignage des personnes interrogées dans le cadre de ce travail de recherche. Quelques données bibliographiques confirment ou complètent ces informations.

Dans les années 60, il existait deux types d'exploitation :

1) l'attaque de la couche basaltique, à la pioche, puis tamisage et lavage.

Les puits s'enfonçaient jusqu'à 10 m, voire 15 m. Ils étaient ronds ou carrés, de dimensions d'environ 3 x 5 m. Les galeries faisaient 1 m de large, au maximum, pour éviter de s'écrouler, et tentaient de suivre le filon.

2) les tranchées dans les alluvions (voir Figure 9).



Figure 9 : Une ancienne tranchée dans les alluvions

Une couche sédimentaire rouge recouvrait une couche de pierre ponce noire, puis on atteignait la couche de basalte, bleu-gris.

Cette roche-mère de basalte est appelée « ré ». La présence de galets arrondis dans les alluvions constituait un bon indice de découverte de gemmes.

La géologie des lieux était inconnue. Seul le hasard, et un peu d'expérience, permettaient de faire de belles trouvailles. Par exemple, les mineurs creusaient plusieurs petits trous, et les recouvraient de plastique. Le lendemain, la présence d'humidité sous le plastique révélait la présence d'anciennes rivières souterraines et donc la possibilité de découvrir des gemmes dans les alluvions.

Le « ré » était ensuite transporté à dos d'homme jusqu'à un centre de lavage et de tri.

Les mineurs ne connaissaient pas vraiment la qualité des pierres. Ils vendaient les plus belles et jetaient les autres par kg. Pailin n'était pas connu, aussi les saphirs étaient vendus sous le nom de saphirs de Thaïlande. Il est à noter que l'on trouvait aussi en très grande quantité zircons et grenats.

Les pierres trouvées par les mineurs étaient vendues aux Birmans, qui étaient historiquement les véritables découvreurs des mines, aux Chinois et aux Thaïs.



PHOTO 1. — Grande tranchée alluviale sur l'O' Tapuk. Le niveau minéralisé est atteint. Noter les multiples motopompes évacuant les eaux d'infiltration et l'exploitant surveillant sous son ombrelle les travaux.



PHOTO 2. — Le stung Pailin. Arrivée en fin d'après-midi des tracteurs transportant les sacs de terre gemmifère pour le lavage.

L'exploitation des gisements de pierres précieuses de Pailin



PHOTO 3. — Bar Yakhar. Amoncellement de sacs de terre gemmifère en bordure de petits points d'eau pour le lavage.



PHOTO 4. — Le lavage des pierres précieuses. Un travail familial dans les villages de mineurs indépendants.

Les figures précédentes sont extraites du document de M. Raymond Blanavet : « L'exploitation des gisements de pierres précieuses de Païlin (Cambodge) pendant les années de guerre civile : 1970 – 1975. »

Lors de notre voyage en novembre 2004, la production de pierres provenait essentiellement d'une exploitation à grande échelle. Après défrichage de la forêt, de grands trous étaient creusés. De puissantes motopompes lavaient la roche (voir Figure 10) et la boue résultante était pompée et passait dans des machines de tamisage (voir Figure 11). Chaque jour, en fin de journée, le tamis était examiné pour trier les pierres et le propriétaire repartait avec la récolte journalière.



Figure 10 : Lavage des roches



Figure 11 : Machine de tamisage



Figure 12 : Exploitation très artisanale en bordure de rivière



Figure 13 : Puits de mine

Actuellement, depuis 2010, l'exploitation à grande échelle, avec de gros équipements, est interdite. Cette exploitation dégradait trop la région. S'agit-il seulement d'une préoccupation environnementale de la part du gouvernement ? Seules subsistent de petites mines, tolérées. Le gros problème de ces petits mineurs est de trouver de l'eau pour le lavage des pierres. Les mineurs de montagne en particulier doivent redescendre des kg de pierres à dos d'homme jusqu'à une rivière pour les laver et les trier.

Aussi, l'exploitation de ces petites mines a lieu principalement pendant la période de mousson. Nous avons pu constater qu'en ce mois de janvier 2012, en période sèche, l'activité était plutôt réduite.



Figure 14 : Un chercheur de pierres, sur les bords de la rivière



Figure 15 : Mon neveu, prêt à laver un stock de pierres en réserve



Figure 16 : Recherche de pierres



Figure 17 : Recherche de pierres



Figure 18 : Groupe de chercheurs

Récemment, on vient de trouver de l'or, près de la frontière thaïlandaise. Nous avons visité une de ces mines, qui ressemblent aux mines de saphirs de la grande époque de Païlin et qui montrent les dures conditions de travail des mineurs (voir Figures 19 à 22).

On a aussi trouvé de l'or dans la région de Ratanakiri, à l'est du Cambodge, exploitée par les Chinois. Ces derniers par ailleurs couvrent le pays de routes. De véritables autoroutes sont tracées dans la forêt. Ces travaux ont entraîné de nombreux morts à cause des mines anti-personnel qui subsistent encore en grand nombre dans tout le pays. Une route asphaltée très moderne construite en 2010 relie maintenant Battambang à Païlin et a remplacé l'horrible piste d'autrefois, que l'on a connue en 2004.

On a également trouvé de l'uranium et de la bauxite, dans le nord, dans la région de Preah Vihear. Ici, ce sont les Américains qui exploitent ces gisements.



Figure 19 : Vue générale de la mine d'or



Figure 20 : en discussion avec un mineur



Figure 21 : Descente dans la mine



Figure 22 : Chargement des sacs de roches qui vont être traitées en un autre endroit

2.6. LES MINEURS

Durant la période 1990 - 2005, les Cambodgiens pouvaient acheter des parcelles de terrain et les exploitaient avec de gros équipements, ce qui nécessitait donc un investissement important.

L'exploitation était souvent familiale. Nous avons pu voir des enfants de 3 - 4 ans « s'amuser » à trier les pierres ramenées par le père provenant du tamisage. La formation des futurs marchands de pierres commençait tôt !

Depuis 2010, les grosses exploitations sont interdites et seules de petites mines artisanales existent. Les gros filons connus étant quasiment épuisés, ces nouvelles mines se trouvent dans les montagnes.

Des chercheurs indépendants continuent néanmoins d'explorer les anciens filons dans l'espoir de trouver le gros lot.

2.7. COMMERCIALISATION DES GEMMES DE PAÏLIN

Les propriétaires de mines, après tri des pierres, leur font subir un traitement thermique, puis les font tailler et les vendent ensuite aux commerçants.

Les petits mineurs, avec moins de possibilités, vendent leurs pierres brutes aux marchands de Païlin.

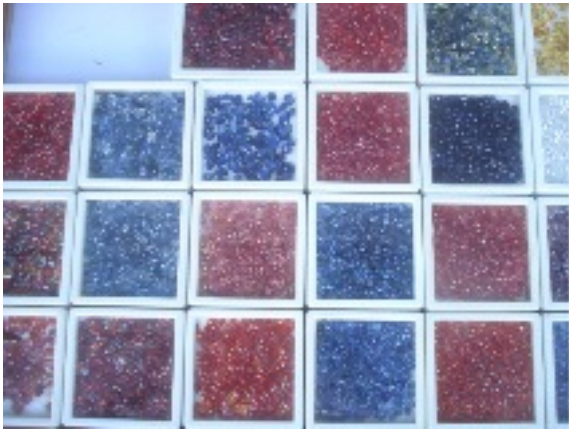


Figure 23 : Lots de pierres à vendre



Figure 24 : Pierres brutes



Figure 25 : Lots de saphirs bruts

Il est à noter que les chefs Khmers rouges continuent de contrôler le marché des plus belles pièces. En 2004, nous avons rendu visite à l'un d'eux, dans sa maison privée, aux environs de Païlin. Il nous a proposé quelques très beaux saphirs, à des prix en conséquence. La transaction aurait pu s'effectuer en toute sécurité, car la maison était remplie de gardes du corps armés...

Un grand reporter et écrivain, Olivier Weber, nous a contacté en 2010 pour obtenir des renseignements sur Païlin. Nous lui avons communiqué les noms et adresses de nos correspondants au Cambodge. A partir de ces informations, il a effectué un

reportage sur les liens qui existent encore entre les Khmers rouges et l'exploitation des pierres au Cambodge. Mais comme il devenait trop curieux, on lui a fait comprendre qu'il n'était pas le bienvenu dans la région. Ce reportage, très politique, a été diffusé sur la chaîne de télévision France 2 le 3 février 2011.

3. TRAITEMENT THERMIQUE

Quand les premiers traitements thermiques apparaissent en 1970, en Thaïlande, des tonnes de « mauvaises » pierres, jetées jusqu'alors sont récupérées et traitées. Ces traitements thermiques peuvent notablement améliorer leur qualité.

Aujourd'hui, plus des deux tiers des rubis et des saphirs roses sur le marché sont traités thermiquement avec des additifs chimiques divers, le restant est chauffé à l'air ou sous atmosphère gazeuse. L'utilisation des additifs chimiques dans le chauffage des rubis et saphirs peut :

- remplir les fissures et les craquelures qui atteignent la surface, ce qui conduit à une amélioration de la transparence en réduisant la visibilité des fissures,
- améliorer l'éclat, la stabilité dans le temps,
- faciliter un processus de chauffage,
- accélérer le processus de « guérison ».

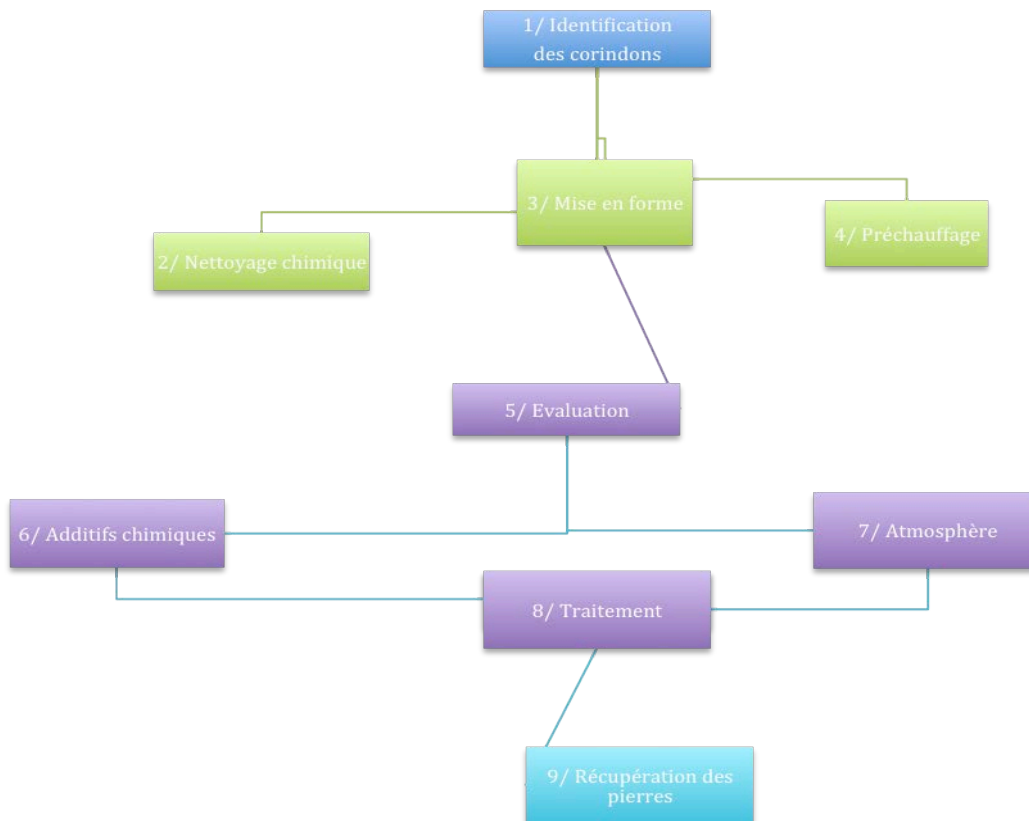
J'ai rendu visite à Monsieur Ted Themelis à Bangkok dans son laboratoire début janvier 2012 (Voir Figure 26). M. Themelis est un spécialiste des traitements thermiques. Etabli à Bangkok depuis de nombreuses années, il connaît parfaitement l'évolution des techniques. Il poursuit des recherches sur le sujet tout en effectuant des opérations de traitement commerciales.

Par ailleurs, à Païlin, nous avons recherché un des rares traiteurs de pierres qui travaillent encore et nous lui avons demandé de chauffer quelques pierres. Ses méthodes sont très artisanales, illustrées par les photos de ce paragraphe, et contrastent fortement avec les laboratoires sophistiqués que l'on peut trouver en Thaïlande.



Figure 26 : Dans le laboratoire de M. Themelis

PROCESSUS DU TRAITEMENT THERMIQUE



3.1. IDENTIFICATION DES GEMMES

Il est impératif d'identifier les lots de pierres avant tout traitement thermique. En effet, si les lots comportent des gemmes de nature différente ayant un point de fusion inférieur, celles-ci peuvent endommager à la fois les saphirs et rubis, et aussi causer des dommages à la céramique du four. Elles peuvent également modifier la composition de l'atmosphère environnante. Elles doivent donc être préalablement éliminées.

3.2. PROCEDURE DE NETTOYAGE DES RUBIS ET SAPHIRS



Figure 27 : Nettoyage des pierres à HF **Figure 28:** Lots de pierres avant chauffage

Le nettoyage des rubis et saphirs est simple et efficace dans la plupart des cas.

3.2.1. Utilisation d'acide chlorhydrique concentré (HCl)

a/ placer les corindons dans HCl concentré dans un récipient en téflon pendant 6 heures sur un vibreur chauffé ;

b/ agiter le récipient toutes les 30 minutes pendant 5 minutes à 60 °C pour accélérer la réaction chimique ;

c/ une autre méthode consiste à placer les pierres dans un récipient en téflon sur une plaque chauffante à 200 °C, à laisser tremper pendant plusieurs heures et à rincer. Des oxydes de fer et des carbonates, caractérisés par des tâches jaunâtres, vont ainsi être retirés du minéral.

3.2.2 Utilisation d'acide nitrique (HNO₃)

placer sur une plaque chauffée (75 °C - 80 °C) pendant 2 à 3 heures et rincer plusieurs fois.

3.2.3. Utilisation d'un mélange d'acide chlorhydrique 1000 cc et d'acide nitrique 500 cc, placer les pierres dans la solution pendant 5-6 jours, puis rincer.

3.2.4. Utilisation d'acide (HF) fluorhydrique 48 %

pour éliminer certains mica et silicates dans les corindons

a/ placer les pierres dans un récipient en téflon et couvrir, laisser tremper pendant 4 à 12 heures, chauffer à feu doux sur une plaque (70 °C - 80 °C)

b/ retirer et rincer à l'eau

Les pierres fragiles sont nettoyées avec de l'acide fluorhydrique à 25 %.

3.2.5. Utilisation d'acide oxalique ($\text{CH}_3\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_4\text{O}$) pour éliminer les substances étrangères.

3.2.6. Utilisation d'oxyde de bore (B_2O_3) pour éliminer les substances à la surface des corindons, retirer des taches d'oxyde de fer, éliminer les carbonates et les calcites, retirer le mica blanc, margarite marron, biotite verdâtres.

Placer les pierres dans un creuset d'alumine et ajouter une quantité suffisante d'oxyde de bore, mélanger et chauffer à 1000 °C pendant 60 mn, ensuite refroidir à température ambiante pendant 2 - 3 heures, enfin placer les pierres dans un mélange de vinaigre 50 % et eau 50 % pendant une nuit.

3.3. MISE EN FORME

Si le nettoyage chimique n'a pas donné de résultats satisfaisants, les matières étrangères indésirables qui se trouvent à la surface des corindons (matière de la matrice, calcite, mica, oxyde de fer, etc) peuvent être éliminées par des opérations de taille. Dans certains cas, les fissures dans les pierres peuvent aussi être éliminées par sciage, mais la grosseur de la pierre en pâtira.

Il faut être prudent lorsque d'importantes impuretés chromophores sont présentes près de ou à la surface du corindon. Dans la plupart des cas, la préservation des impuretés chromophores est plus importante que la clarté ; à l'inverse, si la couleur de l'ensemble de la pierre doit être allégée, comme dans le cas d'un saphir bleu sombre, il est recommandé d'éliminer les impuretés chromophores par une opération de taille.

Préformage

Un grand nombre de rubis et de saphirs sont préformés avant le traitement. Il s'agit d'une étape importante, car toutes les substances étrangères existant à la surface de la pierre sont ainsi retirées. Après préformage, les pierres sont complètement nettoyées pour enlever tous les restes d'abrasifs.

Perçage

Pour les rubis de faible qualité qui contiennent des inclusions indésirables, on peut utiliser le perçage. Si ces inclusions ne sont pas supprimées, ces rubis deviennent violacés ou noirâtres après chauffage. Après perçage, les rubis sont nettoyés à fond

pour enlever les restes d'abrasifs.

3.4. PRECHAUFFAGE

Les traiteurs thaïlandais réalisent souvent un cycle de chauffage préliminaire pour :

- a) détecter les non corindons dans le lot, qui peuvent endommager le creuset et les vrais corindons,
- b) tester la tenue des pierres avant le cycle principal.

On applique le processus de pré-chauffage à des rubis en vrac destinés à être traités en quantités importantes, quand on ne prend pas le temps d'identifier les pierres individuellement. Les corindons sont chauffés dans l'air pendant 60 minutes entre 500 °C et 800 °C.

A l'issue de ce pré-chauffage, on effectue un tri :

- les grenats, feldspaths, tourmalines et autres pierres qui ont un point de fusion bas montrent des signes de dissociation ou de fusion. Ces non-corindons sont retirés de la charge.
- les pierres avec des matières étrangères sur la surface sont repérées et retirées de la charge. Les substances indésirables sont ensuite éliminées par une opération de taille.
- le degré de porosité et de fracture des pierres est évalué. On détermine les additifs appropriés à utiliser pour le processus de chauffage principal pour augmenter leur résistance.

3.5. EVALUATION

Après que les pierres ont été clairement identifiées comme corindons et la substance confirmée comme solide, et après nettoyage, on effectue un examen critique des pierres avant chauffage basé sur la forme de la pierre, les impuretés chromophores, l'orientation de la couleur, la distribution de la couleur, les zones de couleur, les fractures, les inclusions liquides, les cristaux et autres inclusions.

3.6. UTILISATION DE PRODUITS CHIMIQUES

Les traiteurs considèrent une bonne utilisation des additifs comme l'aspect le plus important d'un chauffage réussi des rubis et des saphirs.

On considère :

le choix des additifs,

la quantité d'additifs,
la méthodologie d'application.

Selon le but recherché, les additifs peuvent être utilisés selon deux méthodes :

- 1/ méthode humide
- 2/ méthode à sec

1) Méthode humide

On applique cette méthode dans la plupart des cas lorsqu'on utilise des additifs à base de borax.

- a) Le traiteur choisit et mélange les additifs dans un rapport déterminé. Une petite quantité d'eau déminéralisée, souvent avec divers oxydes, nitrates et acides, est ajoutée au mélange, formant une bouillie liquide qu'on applique sur les pierres dans un récipient en acier inoxydable. On peut aussi utiliser une solution contenant 4 à 5 % de « Methocel » (un liant organique utilisé dans l'industrie pharmaceutique pour l'enrobage des comprimés).
 - b) Les pierres sont imbibées, couvertes ou même peintes avec une petite brosse. Au bout d'une heure, le mélange sèche et une « peau » blanche se développe à la surface des pierres. On peut aussi placer la solution contenant les additifs sur un réchaud et accélérer ainsi le séchage.
 - c) Les pierres sont placées dans un creuset en alumine et couvertes d'un couvercle en aluminium.
 - d) Chaque creuset est scellé et peut avoir différents additifs chimiques.
 - e) Le creuset est chargé dans le four. Le nombre de creusets chargés dépend de la taille du four.
 - f) Le processus de chauffage est exécuté en respectant les paramètres déterminés.
 - g) A la fin du cycle de chauffage, le creuset est retiré du four. Les additifs peuvent parfois se solidifier à la surface des pierres et apparaître comme une substance vitreuse. Il faut alors les enlever avec de l'acide chlorhydrique et d'autres acides en utilisant différents procédés de nettoyage.
- On peut observer des restes de la solution de borax, souvent avec des bulles, et ils peuvent être considérés comme des fissures internes.

2) Méthode à sec

La méthode à sec est appliquée principalement lorsqu'on utilise du béryllium.

- a) Les additifs sont sélectionnés et mélangés dans le rapport déterminé par le traiteur, formant une poudre sèche.
- b) Les pierres sont mélangées avec la poudre sèche et placées dans un creuset en alumine ; parfois, les pierres sont disposées en couches dans le creuset et

couvertes avec la poudre.

c) Le processus de chauffage est exécuté en respectant les paramètres déterminés.

d) A la fin du cycle de chauffage, le creuset est enlevé et les pierres sont récupérées.

* Le borax (tétraborate de sodium, généralement sous la formule $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$) est de loin l'additif le plus largement utilisé dans le chauffage des rubis et saphirs. Le borax contient beaucoup de produits alcalins (tels que Ca, Mg). C'est une poudre cristalline, inodore et dure, avec un point de fusion de 741 °C. Le borax augmente la stabilité et la durabilité de la pierre. Il peut être mélangé avec des additifs non-chromophores et/ou chromophores dans n'importe quelles conditions atmosphériques et il est toujours appliqué sur les pierres en solution.

* Le carbonate de sodium (Na_2CO_3), aussi connu comme bicarbonate de soude, a été largement utilisé pour le chauffage des rubis et saphirs. Le carbonate de sodium se dissocie au-dessus de 750 °C et quand il durcit pendant le cycle de refroidissement, il se transforme en calcaire, piégeant le corindon à l'intérieur. Il faut utiliser de l'acide chlorhydrique chaud à fortes concentrations ou un solvant similaire pour nettoyer les corindons, et l'opération est très difficile.

* Le phosphate de sodium dihydrogéné ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) est une poudre blanche et est habituellement utilisé avec le carbonate de sodium et le borax.

* Un mélange de tétraborate de lithium ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) et de borax, sous certaines conditions, peut dissoudre les oxydes métalliques (par exemple Cr, Fe) que l'on trouve couramment dans les rubis ou les saphirs.

* Un mélange de tétraborate de lithium et de métaborate de lithium (LiBO_2) a été utilisé dans le traitement thermique des rubis et saphirs. Le tétraborate de lithium, connu sous le nom de «fondant acide» (point de fusion 920 °C), réagit facilement avec les oxydes alcalins (CaO , MgO , K_2O , Na_2O). Le métaborate de lithium, connu sous le nom de «fondant basique» (point de fusion 845 °C), réagit facilement avec Al_2O_3 , SiO_2 , P_2O_5 , sulfates, etc. Le métaborate de lithium n'est jamais utilisé seul, il est toujours mélangé avec le tétraborate de lithium. Un mélange type, composé de 33 % de tétraborate de lithium et de 67 % de métaborate de lithium, réagit bien avec l'alumine et la silice.

* Un mélange d'oxyde de magnésium (50 %), de borax (10 %) et de silice (40 %) est utilisé en solution.

* L'alumine (Al_2O_3) a été utilisée dans le chauffage des rubis et saphirs. L'alumine utilisée avec des mélanges à base de borax est considérée comme « compensateur ». L'alumine compense la perte en poids des rubis et saphirs au cours du chauffage. Il y a donc croissance synthétique de corindon. Si l'alumine est utilisée seule, elle est considérée comme « isolant ».

Pendant le chauffage des rubis et des saphirs, de nombreux traiters thaïlandais placent les pierres dans la poudre d'alumine, pour obtenir un transfert de la chaleur uniforme et lent dans le corindon. On dit qu'ils utilisent l'alumine en masse thermique. D'après eux, cette pratique empêche le développement de craquelures et de fissures dans les corindons. D'autres traiters utilisent du « sable rubis » comme isolant au lieu de l'alumine. Le sable rubis se compose de fragments de cristal de rubis brut, chauffés ou non, au maximum de 1 à 2 mm de diamètre, qui ne conviennent pas pour la taille.

Lorsque le rubis ou le saphir est chauffé à haute température avec l'alumine, au refroidissement, l'alumine durcit et piège les pierres à l'intérieur. Il est très difficile de récupérer les pierres. Bien que l'alumine soit légèrement soluble dans les acides alcalins, le broyage ou le sciage est la seule façon de récupérer les pierres. Cette pratique n'est donc pas très satisfaisante.

* On a aussi utilisé l'oxyde de fer, de titane, de vanadium, de cuivre, de chrome, de nickel et d'autres additifs chromophores dans le chauffage des rubis et des saphirs.

Les produits chimiques suivants sont utilisés par la plupart des traiters thaïlandais à Chantaburi comme fondants dans le procédé de chauffage (y compris pour la diffusion de couleur en surface). Le dosage dépend du processus recherché, mais en général, chacun des produits chimiques suivants est mélangé avec 80 % d' Al_2O_3 en poids.

* Le sulfure de cadmium (CdS) et le dioxyde de sélénium (SeO_2) pour le chauffage de rubis et saphirs orangés.

* L'oxyde de cobalt (CoO) est facilement diffusé dans le corindon pour produire la couleur bleue (couleur de la surface de diffusion bleu saphir traitée).

* Un mélange d'oxyde de cobalt (CoO), d'oxyde de plomb (PbO) et d'autres additifs chimiques a été utilisé pour le chauffage de saphirs bleu pâle à haute température pendant 12 à 14 heures, avec un refroidissement très lent. La couleur résultante est bleu moyen à foncé.

* L'oxyde de béryllium, parfois mélangé avec d'autres additifs chimiques, est utilisé dans le procédé au béryllium.

* L'oxyde de plomb est un ingrédient de base utilisé dans le remplissage des fractures débouchant en surface dans certains types de rubis. Exemple :

- Mélange de 45% d'oxyde de plomb en poids, 5 %, de borax et 50 % de silice en solution.

- Mélange d'oxyde de plomb, de bismuth, de tantale, de cuivre et autres additifs chimiques.

* L'oxyde de baryum mélangé avec d'autres produits chimiques a été utilisé pour le remplissage des fractures dans les rubis.

* Le charbon de bois, le carbone et d'autres substances carbonées ont été utilisés de

tout temps pour obtenir une atmosphère réductrice dans le chauffage de divers types de saphirs.

La poudre de graphite réagit avec l'oxygène à une température donnée produisant du monoxyde de carbone :



Les traiteurs utilisent le chalumeau, le charbon de bois avec des soufflets et d'autres appareils de chauffage.

Les produits chimiques suivants sont des oxydants puissants et peuvent être utilisés dans les procédés de chauffage : le peroxyde de sodium (Na_2O_2), le persulfate d'ammonium ($\text{NH}_4\text{S}_2\text{O}_8$), le sulfate cérique $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, et d'autres additifs.

Souvent, sur le marché de Chantaburi en Thaïlande, on trouve des produits « secrets » qui sont vendus au prix fort dans les magasins comme additifs chimiques. On les présente comme la formule magique pour le chauffage des rubis et des saphirs et obtenir de fabuleux profits. Une enquête sur ces produits a révélé que ce sont en fait des composés à base de silice avec des traces de Cr, Na, K, Fe, Ni. Selon les Thaïlandais, ils sont utilisés "pour le chauffage des rubis de faible qualité ou pour augmenter leur couleur". Dans tous les cas, l'étiquette du produit est trompeuse, mais on peut déterminer la nature de l'additif chimique par ED-XRF et autres instruments d'analyse.

3.7. UTILISATION DES CREUSETS

Avant le traitement thermique, les rubis et saphirs sont placés dans un creuset qui doit tenir compte du traitement. Des creusets usagés contiennent probablement des résidus diffusés dans la matière. Ces creusets peuvent être réutilisés pourvu que les impuretés soient compatibles avec le traitement de chauffage habituel. Les creusets qui ont été utilisés pour chauffer des rubis ne doivent pas être utilisés pour chauffer des saphirs.

Le creuset le plus utilisé dans presque tous les procédés de chauffage est fabriqué à partir d'alumine pure à 99,99 %. Les creusets de haute pureté peuvent résister à des températures de 1800 °C en fonction des additifs utilisés. La plupart des fours à coke traditionnels fonctionnant en Thaïlande utilisent des creusets en porcelaine pour le chauffage à basse température. D'autres creusets de fortune sont faits en briques à feu, en tuiles pour toiture en céramique et en des matériaux similaires, de différentes formes. Des creusets en iridium ont été utilisés pour chauffer des rubis et saphirs qui exigent des températures extrêmement élevées. Des creusets et des parois de four en oxyde de magnésium (MgO) ont été utilisés sans problème.



Figure 29: Collection de différents creusets, dans le laboratoire de M. Themelis

Sceller le creuset

Les traiters considèrent l'étanchéité du creuset comme très importante. Pour sceller le couvercle du creuset, ils utilisent du silicate de sodium, du carbonate de calcium, de l'oxyde d'aluminium, de l'oxyde de magnésium et autres produits chimiques. Il s'agit d'éviter que l'air entre dans le creuset pendant le chauffage. Souvent on utilise des creusets doubles ou "imbriqués". Les pierres et les additifs sont placés dans le creuset interne qui est inséré dans un plus grand creuset.

Le couvercle est uniquement scellé sur le creuset externe. C'est une pratique courante pour les traiters thaïlandais de «sceller» les creusets avec un mastic approprié en présence du client, avant le traitement thermique. Il s'agit d'empêcher le vol potentiel et l'échange de pierres ; le sceau est brisé par le client, une fois le processus de chauffe terminé.



Figure 30 : Creusets



Figure 31



Figure 32



Figure 33

Figures 31 à 33 : Différentes phases de la confection du creuset

3.8. CONDITIONS DE L'ATMOSPHERE

Généralement, le chauffage est réalisé à l'air libre, donc il n'est pas nécessaire de mélanger des gaz ou d'utiliser des appareils avec moufle. Sinon, les méthodes suivantes sont utilisées.

a) Deux gaz (azote / oxygène, hydrogène / azote, monoxyde de carbone / dioxyde de carbone) sont introduits dans un appareil de mélange de gaz où l'atmosphère est contrôlée, et introduits dans un four électrique. On contrôle les paramètres suivants :

Choix des gaz

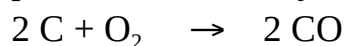
Méthodologie de mélange des gaz

Détermination du débit du gaz, de la pression

Détermination de la température et de la durée.

b) Dans certains procédés de chauffage, de l'oxygène ou de l'azote ou un mélange de deux gaz (azote / hydrogène ou azote / oxygène) est introduit directement dans la chambre de chauffe du four électrique ou du four à gaz.

c) Certains traitiers de pierres ont imaginé un appareil simple et rustique pour produire du monoxyde de carbone en brûlant des combustibles carbonés solides :



Le gaz est ensuite introduit directement dans le four à gaz.

Du butane et du GPL ont été utilisés, mais l'effet est différent.

Additifs gazeux

Gaz et mélanges de gaz sont utilisés comme additifs dans le procédé de chauffage pour modifier les conditions atmosphériques dans la chambre où les pierres sont chauffées :

- * l'oxygène et un mélange oxygène / azote (atmosphère oxydante),
- * un gaz inerte (azote, habituellement, rarement argon),
- * un mélange de monoxyde de carbone et de dioxyde de carbone (atmosphère réductrice),
- * un mélange hydrogène / azote (atmosphère réductrice),
- * un mélange hydrogène-azote, vapeur d'eau / hydrogène - azote (atmosphère réductrice), utilisé dans des procédés de chauffage expérimentaux.

L'introduction de mélanges gazeux dans des conditions contrôlables nécessite des fours équipés de moufle et d'appareils de contrôle de débit et pression. Des additifs chimiques et gazeux peuvent être introduits simultanément au cours des processus de chauffage. Une oxydation maximale (théoriquement 100 %) est atteinte si on utilise de l'oxygène pur. Quand le pourcentage d'oxygène diminue, en mélangeant oxygène et azote, l'atmosphère devient plus réductrice ; pour obtenir des conditions réductrices plus sévères, on utilise des mélanges de monoxyde de carbone et de dioxyde de carbone, d'hydrogène et d'azote, de vapeur d'eau, d'hydrogène et d'azote.

Additifs solides

On utilise des additifs chimiques solides naturels et / ou de synthèse, parfois en combinaison, dans le chauffage des rubis et des saphirs, pour modifier les conditions atmosphériques dans la chambre de chauffe :

- quartz (sable fin), chrysobéryl (utilisé dans le procédé au béryllium) et autres minéraux naturels,
- réactifs chimiques de synthèse produits dans les laboratoires de chimie.

3.8.1. Additifs chimiques oxydants

Certains produits chimiques oxydants ont été utilisés pour accroître les conditions oxydantes de l'atmosphère. Ces produits chimiques sont souvent mélangés avec des acides compatibles pour former une solution. Exemples : le persulfate d'ammonium, le sulfate cérique, le peroxyde de sodium.

3.8.2. Additifs chimiques réducteurs

Les additifs chimiques mélangés pour produire un environnement pauvre en oxygène sont considérés comme des « réducteurs ». Exemples : mélanges d'acide borique, phosphate de sodium dihydrogéné, persulfate de potassium, poudre de graphite, charbon, carbone et autres substances carbonées, etc.

3.8.3. Création de couleur

On peut classer les additifs chimiques en 2 catégories selon leur capacité à produire de la couleur :

* Les additifs chimiques chromophores (portant la couleur).

Ces additifs chimiques sont capables d'induire ou d'influer sur la couleur des rubis et des saphirs lors du chauffage. Les additifs chimiques chromophores sont souvent incorporés avec des additifs chimiques non-chromophores et/ou des gaz lors du chauffage des saphirs (rarement des rubis) pour produire une couche colorée artificielle en surface ou sous la surface. Les additifs chimiques chromophores ont été utilisés pour influencer sur la couleur sans produire une couche de couleur artificielle. Ils comprennent des mélanges d'oxyde de fer, de titane, de vanadium, de cuivre, de chrome, de composés à base de chrome, d'oxyde de nickel, de tétrachlorure de titane, de sulfate ferrique d'ammonium, de dichromate d'ammonium, de sulfate de nickel, de sulfate d'ammonium hydraté, d'oxyde de cobalt (CoO), d'oxyde de plomb (PbO), etc.

* Les additifs chimiques non-chromophores (non porteurs de couleur)

Dans cette catégorie, on trouve l'alumine, le borax, le bicarbonate de soude, le persulfate d'ammonium, le sulfite de potassium, etc.

3.9. TECHNOLOGIE DES FOURS

Cette technologie exige de bien connaître le comportement de la céramique dans le chauffage des corindons.

1/ une température maximale de 1800 °C est recommandée, mais n'est pas toujours nécessaire. La température doit atteindre au minimum 1200 °C.

- 2/ choisir le type de four selon l'application (à gaz ou à résistance électrique).
- 3/ réaliser un four capable de résister à de hautes températures pendant de longues périodes, sans endommagement et avec un minimum d'entretien.
- 4/ ajouter un programmateur et un dispositif de contrôle de l'atmosphère.
- 5/ sélectionner une taille, le nombre et la capacité de chargement des creusets.



Figure 34 : Préparation du four à Païlin



Figure 35 : Mise en chauffe

3.9.1. Fours à combustion

Sélectionner le type de combustible pour la combustion et la détermination de la température de fonctionnement maximale.

3.9.2. Fours électriques

- Sélectionner le type de four électrique : boîte, moufle (vertical, horizontal, configuration spéciale).
- Déterminer les instruments de contrôle du processus complet, des paramètres de chauffage (rampe de chauffage et de refroidissement, etc) en utilisant un régulateur de température par microprocesseur / programmeur.
- Utiliser un régulateur de puissance.
- Fournir une alimentation électrique stable durant tout le processus de chauffage.
- Fournir une ventilation suffisante pour éviter un échauffement des composants électroniques.
 - Utiliser une méthode de retrait rapide du creuset de la chambre de chauffage avec un mécanisme approprié (ascenseur par exemple).

3.10. TRAITEMENT THERMIQUE

Chaque processus de chauffe est caractérisé par trois étapes séquentielles : échauffement (montée en température), palier et refroidissement (descente de température). La température et la durée sont les deux paramètres impliqués à chaque étape du cycle de chauffage, quel que soit le four utilisé.

Dans les fours à résistance électrique, la température est contrôlée en utilisant un régulateur de température, avec ou sans programmation. Dans les fours à combustion de gaz à flamme nue, la température est généralement contrôlée manuellement en réduisant ou en augmentant le débit de gaz et la pression impliqués dans la combustion.

a) Echauffement (Montée en température)

Dès l'allumage du four, la température augmente progressivement jusqu'à ce qu'elle atteigne la température visée. Dans des fours électriques correctement isolés, une montée en température rapide (560 °C / heure) depuis la température ambiante jusqu'à environ 1700 °C peut être atteinte en environ 180 minutes, ce qui n'est pas très bon pour les rubis et les saphirs. Une montée en température jusqu'à 900 °C devrait être limitée à 150 °C / heure pour éviter une expansion thermique soudaine qui peut provoquer des fissurations dans la céramique et les pierres. Cependant, des montées en température plus rapides peuvent être utilisées au-delà de 900 °C.

b) Palier

Cette étape commence à une température stabilisée prédéterminée et sa durée s'étend de quelques minutes à plusieurs jours, voire plusieurs semaines.

c) Refroidissement (descente de température)

L'étape de refroidissement commence après le palier, où l'on réduit la température à une vitesse prédéterminée variant habituellement de 40 °C/mn à 5 °C/mn. Dans certains procédés de traitement thermique, l'habitude pratique consiste à éteindre le four et à le laisser refroidir toute la nuit avant de récupérer le creuset. D'autres procédés de chauffage nécessitent un refroidissement de plusieurs jours. Comme lors de la montée en température, un refroidissement rapide en dessous de 900 °C devrait être évité et limité à 150 °C/heure.

3.11. RECUPERATION DES PIERRES

Le moyen le plus rapide pour refroidir les pierres est d'arrêter le chauffage, de retirer le creuset à haute température (1250 °C) et de le laisser tomber sur le sol. Le creuset et certaines pierres sont probablement endommagés, mais certains traiteurs thaïlandais pensent que le brusque choc thermique aide à éliminer la teinte violet-pourpre de certains rubis d'Afrique !

Une autre façon d'enlever rapidement le creuset contenant les pierres à hautes températures est d'utiliser un mécanisme élévateur.

Les pierres peuvent être retirées du creuset à environ 200 °C.

Des températures élevées de palier pendant des périodes prolongées augmentent la diffusivité des corindons et des céramiques adjacentes ; l'enlèvement des pierres du creuset devient assez difficile et souvent problématique. Si des additifs sont utilisés, le problème est encore plus difficile et dans de nombreux cas, briser le creuset est le seul moyen de récupérer les pierres.

Pendant cette opération, de nombreuses pierres sont ébréchées et d'autres sont fracturées. Des précautions doivent donc être prises à tout moment. Fréquemment, les pierres sont collées ensemble et on doit utiliser une pince et d'autres outils pour les séparer.

L'utilisation de produits chimiques pour enlever les pierres du creuset n'a pas été couronnée de succès.



Figure 36 : Extraction du creuset



Figure 37 : Briser le creuset

La couleur des rubis ne se développe pas entièrement immédiatement, même quand les pierres sont refroidies à température ambiante ; il faut 2 à 3 jours pour refroidir complètement les rubis. Forts de cette expérience, les traiteurs thaïs ne vendent pas les rubis immédiatement après le traitement thermique, mais quelques jours plus tard, lorsque la couleur a atteint son maximum.

3.12. RESULTATS DU TRAITEMENT THERMIQUE

Le résultat du traitement thermique n'est jamais assuré à 100 %, mais on peut citer quelques exemples.

Des saphirs bleu foncé peuvent être éclaircis en les chauffant à 1800 °C en atmosphère oxydante pendant plusieurs heures.

Des saphirs bleu clair peuvent devenir plus foncés en les chauffant à 1775 °C en atmosphère réductrice pendant une heure. Il est parfois nécessaire de refaire le traitement plusieurs fois pour obtenir un meilleur résultat.

Des saphirs jaunes chauffés à basse température (1000 °C) en atmosphère oxydante deviennent plus colorés, mais il arrive que certains deviennent incolores.

Le traitement des saphirs verts, bleu-verts, jaune-verts est encore plus aléatoire : des saphirs verts chauffés à 1300 °C en atmosphère oxydante sont devenus jaune-verts, des saphirs jaune-verts chauffés à 1800 °C pendant 50 mn en atmosphère oxydante deviennent plus clairs.

3.13. EXPERIENCE DE CHAUFFE A PAÏLIN

Nous avons demandé à un traiteur de Païlin de réaliser un traitement sur certaines des pierres acquises et sur des pierres amenées de France.

Ce traiteur dit être le seul à Païlin. Il y a 3 ou 4 traiteurs à Battambang et plusieurs à Chantabury en Thaïlande avec des fours plus modernes que les siens. Il possède un four électrique, mais ne l'utilise pas. Il préfère sa méthode traditionnelle. Ce sont des Thaïs qui lui ont appris la technique en 1989 (contre une caisse de bière !). Mais il ne donne pas de garantie sur le résultat. Le coût de l'opération est de 100 US \$.

Nous lui confions les pierres à traiter. Les saphirs amenés de France doivent être nettoyés. Le traiteur les fait tremper 24 h dans une solution d'acide fluorhydrique à 70 %.

Rendez-vous est pris le lendemain à 9 h. Les pierres dans l'acide sont lavées, rincées et séchées. Toutes les pierres à traiter sont alors placées dans un creuset avec une pâte constituée de borax et d'eau. Le creuset est scellé avec un ciment et placé dans un autre creuset plus grand, scellé également avec un ciment.

Les fours sont constitués de fûts, avec du charbon de bois entassé en partie inférieure. Le feu est allumé et attisé par une soufflerie électrique. Le creuset est placé dans la partie supérieure du four, à 9 h 45, entouré de charbon de bois et de briques. Le traiteur évalue la température à la couleur des flammes. En bas, la température atteint 1000 à 1100 °C, pour les pierres de mauvaise qualité. En haut, la température est de 400 °C pour les saphirs, zircons, topaze. A 10 h 15, il arrête le

chauffage et retire le creuset du four. Après seulement dix minutes de refroidissement, il casse les creusets pour en extraire les pierres. Le traitement de chauffe proprement-dit a duré 45 mn.

On peut constater une légère amélioration de la couleur des pierres après traitement.

Le traiteur nous confie qu'il achète les produits nécessaires (creusets, borax, etc) à Chantabury, car les intermédiaires coûtent cher, ils multiplient les prix par 2 ou 3. Il nous raconte aussi que des Cambodgiens musulmans achètent des pierres brutes à Chantabury, les font chauffer chez lui, les retailent et les revendent à Chantabury, ce qui prouve que son travail est de meilleure qualité, grâce à son expérience. La confiance envers le traiteur est aussi un élément très important.

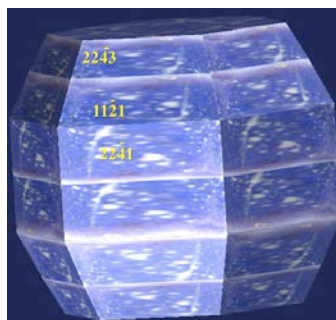
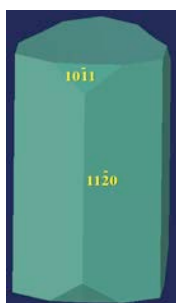
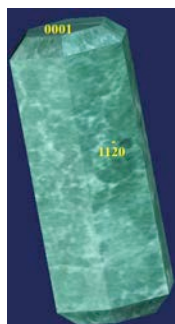
Selon lui, le traitement augmente la valeur des pierres de 70 à 80 %.

4. GENERALITES SUR LE CORINDON

Les informations de ce chapitre sont tirées de la littérature et destinées à familiariser le lecteur, si nécessaire, avec le corindon.

4.1. SYSTEME CRISTALLIN

Le corindon cristallise dans le système rhomboédrique, en particulier en forme de dipyramide allongée en forme de cigare, ou prismatique long, ou rhomboédrique pinacoïdal. L'association de plusieurs formes peut conduire à des formes de tonnelet ou barillet.



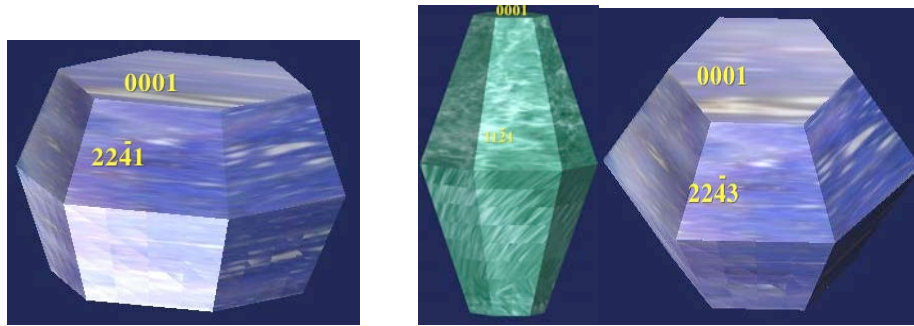


Figure 38 : Différentes formes de cristal

J'ai réalisé ces dessins à partir des formes cristallines indiquées au chapitre 2 du livre « Gems & Mines of Mogok », de Ted Themelis (2008) et au chapitre 2 Chemistry & Cristallography de « Ruby & Sapphire ».

4.2. STRUCTURE DU CORINDON

Les ions O^{2-} forment un assemblage approximativement hexagonal compact constitué par des couches de ces ions se succédant dans l'ordre ABABAB... Dans une couche, chaque ion est en contact avec 6 autres ions en laissant deux types de lacunes B et C (voir Figure 39). La 2^e couche repose sur la première, chacun de ses ions se plaçant au-dessus du creux B formé par 3 ions de la couche sous-jacente. La 3^e couche est identique à la première. Au final, chaque ion est en contact avec 12 ions, dans la succession ABABAB...

Les ions métalliques, nettement plus petits que les ions O^{2-} , vont se placer dans les sites C, constitués par 6 ions situés aux sommets d'un octaèdre régulier.

Dans un assemblage hexagonal compact, il y a autant de sites octaédriques que d'ions O^{2-} . Pour obtenir la composition chimique Al_2O_3 , deux tiers des sites octaédriques sont occupés par des ions Al^{3+} .

Dans la structure du corindon, les liaisons sont partiellement covalentes, comme dans le cas du diamant, ce qui entraîne une grande dureté (dureté du corindon = 9) et un point de fusion élevé.

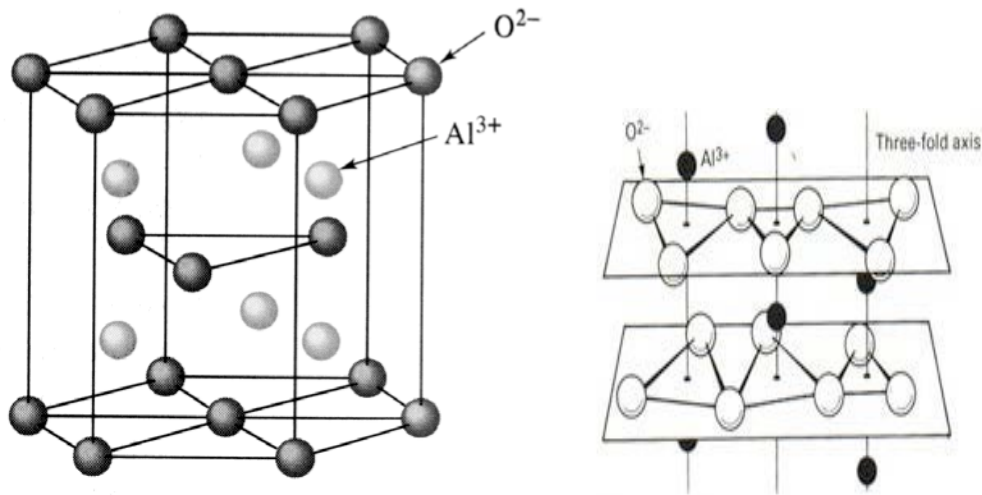


Figure 39 : Structure du corindon Al_2O_3

(extrait du chapitre 2 Chemistry & Crystallography de « Ruby & Sapphire »).

4.3. COMPOSITION CHIMIQUE

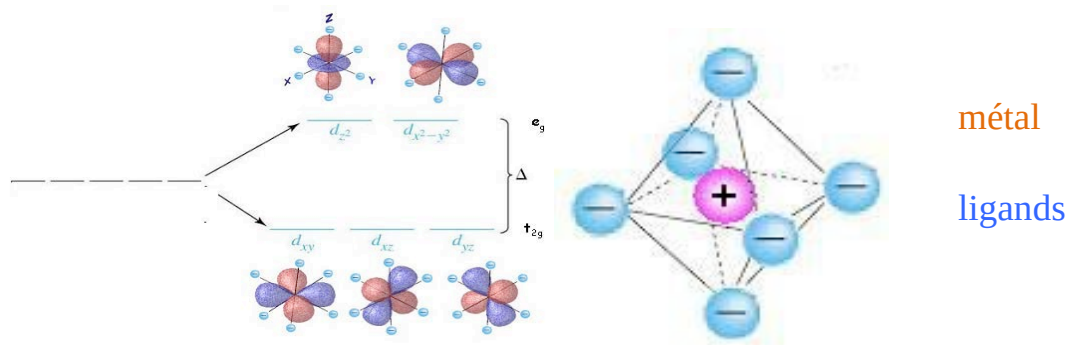
Le corindon pur a pour formule chimique Al_2O_3 , dans la proportion aluminium 40 % et oxygène 60 %.

4.4. COULEUR

Lorsque la lumière, onde électromagnétique polychromatique, interagit avec la matière cristallisée, elle peut être absorbée. Le mécanisme d'absorption se produit à l'échelle de l'atome et est régi par les lois de la physique quantique. L'absorption d'un photon de la lumière visible provoque un saut d'énergie et la couleur observée correspond à la couleur complémentaire de la lumière absorbée.

Le corindon est un minéral allochromatique, c'est-à-dire un minéral dont la couleur est provoquée par la présence d'impuretés. Le corindon pur est incolore. Les impuretés sont constituées par les métaux de transition : Fe, Ti, Cr, V.

Dans la théorie du champ cristallin, on explique la couleur par une transition électronique de type d-d au cours de laquelle un électron passe du niveau d'énergie t_{2g} au niveau e_g pour une géométrie octaédrique.



Une autre théorie, la théorie des orbitales moléculaires, permet d'expliquer la couleur. Le diagramme d'énergie des orbitales moléculaires est construit par recouvrement des orbitales atomiques des ligands et du métal de transition. Le résultat est identique à celui de la théorie précédente, seule la nature de la liaison est changée.

Transfert de charge

Dans certains cas, la couleur ne s'explique pas par une transition électronique de type d-d, mais par un transfert de charge d'un électron du ligand O^{2-} vers le cation métallique M^{2+} .

Les différentes couleurs du corindon peuvent s'expliquer de la façon suivante :



Bleu : transfert de charge intervalence ($Fe^{2+} + Ti^{4+} \rightarrow Fe^{3+} + Ti^{3+}$ quelquefois écrit $Fe^{2+}-O-Ti^{4+} \rightarrow Fe^{3+}-O-Ti^{3+}$) où Fe^{2+} et Ti^{4+} ont remplacé Al^{3+} dans la structure du corindon et sont situés à proximité les uns des autres (d'après Fritsch & Rossman 1988).



Rose : quand la concentration en Cr^{3+} est faible



Jaune : transitions d'une paire d'ions à des ions individuels d'une paire ($Fe^{3+} - Fe^{3+}$) (d'après Ferguson & Fielding 1972).

Centre de couleur (défaut ponctuel) résultant d'une charge insuffisante

quand une impureté bivalente (telle que Mg^{2+}) remplace Al^{3+} dans la structure du corindon. Quand le saphir est chauffé, en conditions très oxydantes, un trou est créé par le départ d'un électron, provoquant une charge +1. Ce trou se combine avec l'impureté bivalente, conduisant à une charge +3, nécessaire au réseau. Apparemment, cette paire trou - impureté absorbe la lumière (d'après Emmett & Douthit 1993).



Rouge : transitions électroniques sur des ions Cr^{3+} en coordination octaédrique qui ont remplacé les ions Al^{3+} dans la structure du corindon (d'après Fritsch & Rossman 1987)



Orange : combinaison de couleur rouge due au Cr^{3+} et une ou plusieurs des causes de jaune ci-dessus (d'après Emmett & Douthit 1993).



Vert : transition d'une paire d'ions à des ions individuels d'une paire ($Fe^{3+} - Fe^{3+}$), plus transfert de charge intervalence ($Fe^{2+} + Ti^4 \rightarrow Fe^{3+} + Ti^{3+}$) (d'après Emmett & Douthit 1993).

Mécanismes impliquant des ions Co, V et Ni qui ont remplacé les ions Al^{3+} dans la structure du corindon (d'après Nassau 1980).

Combinaison d'une ou plusieurs des causes de bleu et de jaune ci-dessus (d'après K. Nassau 1994).



Violet : combinaison de couleur rouge due au Cr^{3+} et une ou plusieurs des causes de bleu ci-dessus.

5. METHODES UTILISÉES ET MATERIAUX

5.1. METHODES CLASSIQUES D'IDENTIFICATION DES CORINDONS

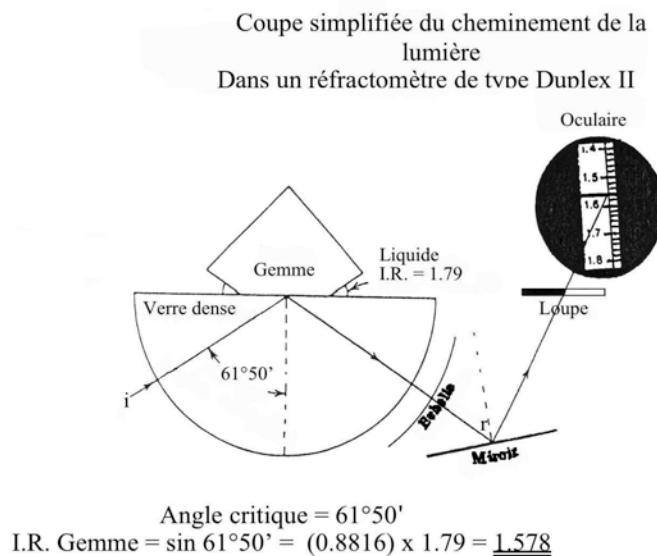
5.1.1. Réfractomètre

Quand le rayon lumineux rencontre une gemme, il est ralenti par les éléments constitutifs de cette matière. Le passage entre deux milieux de nature différente s'accompagne d'un changement de direction dans la propagation du rayon lumineux : c'est la réfraction de la lumière. L'indice de réfraction est défini par le rapport de la vitesse de la lumière dans l'air et de la vitesse dans la gemme.

L'angle de réfraction dépend des indices optiques des deux matériaux.



Réfractomètre TOPCON

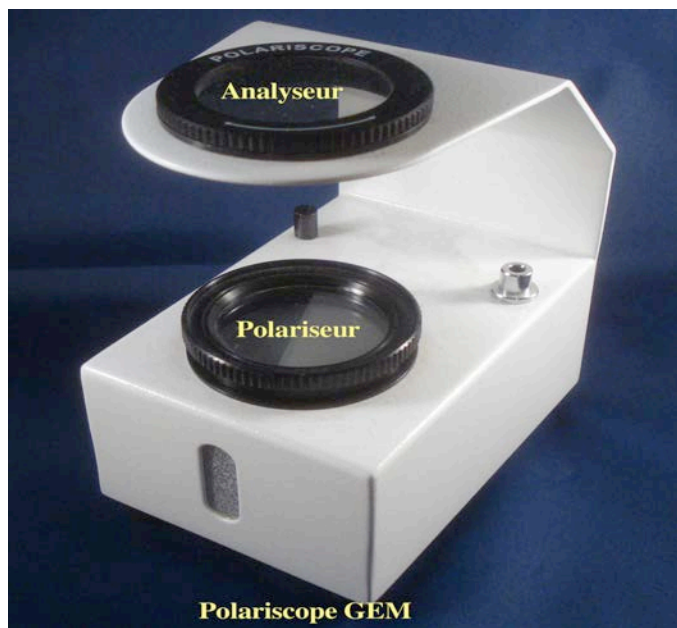


5.1.2. Polariscope

La propagation de la lumière naturelle s'accompagne de vibrations effectuées dans toutes les directions perpendiculaires à sa trajectoire.

La lumière est dite polarisée lorsque ces vibrations s'effectuent dans un seul plan.

Pour différencier les corindons (anisotropes) des spinelles (isotropes), au niveau des pierres brutes, on utilise le polariscope au lieu du réfractomètre.



5.1.3. Mesure de la densité

La méthode la plus simple pour déterminer la densité d'un solide (minéral ou gemme) est d'appliquer le principe d'Archimède :

"Tout solide plongé dans un liquide au repos subit de la part de celui-ci une poussée de bas en haut qui est égale au poids du volume du liquide déplacé".

En pratique, on utilise une balance hydrostatique. On pèse le minéral dans l'air, puis on le pèse immergé dans de l'eau pure. La différence entre les pesées correspond au poids du volume d'eau déplacé (donc au volume de la pierre).

Il suffit alors de diviser le poids dans l'air par le poids du volume d'eau déplacé, pour obtenir la densité du minéral.

Densité du saphir = 3,98 à 4,02.

La balance utilisée est une balance électronique Kern modèle EWB. La plage de pesée est 0,2 g - 220 g et la précision de mesure est de 0,01 g.

Le système de mesure de la densité est une réalisation « maison ».



5.1.4. Lampe UV

Le principe du phénomène de luminescence est la lumière visible émise à la suite d'excitation. La fluorescence est une photoluminescence dans le visible excitée par un rayonnement ultraviolet ou visible.

Dans notre appareil, deux longueurs d'onde sont utilisées :

UV longs (UVL) 365 nm

UV courts (UVC) 253,7 nm



Cabinet d'observation UV

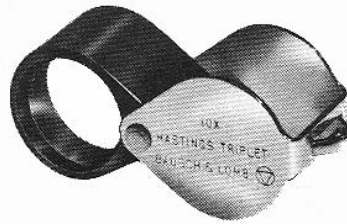
5.1.5. Loupe et microscope

Lors de l'examen approfondi d'un minéral ou d'une gemme, il arrive fréquemment que l'oeil humain soit incapable de discerner certains détails de très petite dimension, souvent indispensables à une détermination précise de l'échantillon.

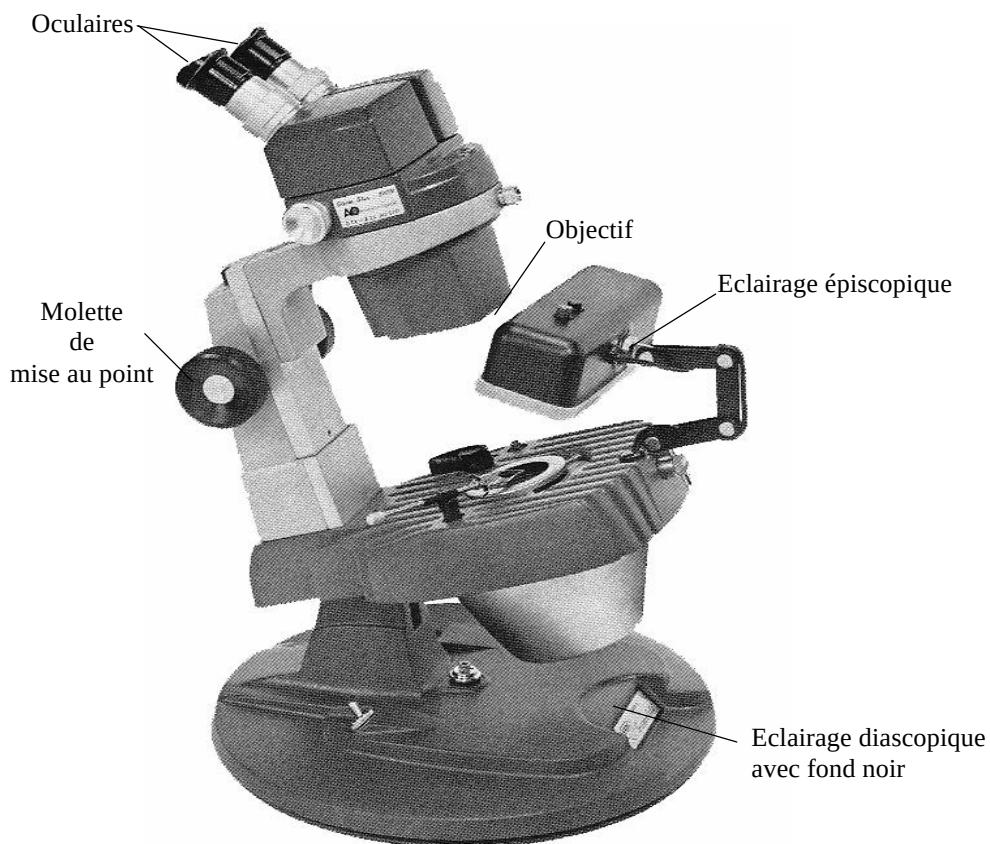
Il est heureusement possible d'augmenter la puissance de notre vue grâce à des instruments qui agrandissent les objets observés. Parmi ces instruments, le gemmologue en utilise principalement deux : la loupe et le microscope.

Ces instruments permettent aussi, après avoir examiné soigneusement l'extérieur, d'examiner l'intérieur de la gemme.

Loupe triplet 10x Bausch & Lomb



Le microscope utilisé est de marque Gem Instruments Corporation, modèle Mark V Gemolite Custom A. Le grossissement varie de 10x à 63x.



5.2. METHODES DE LABORATOIRE

5.2.1. MEB et Microanalyse

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) est utilisée pour réaliser des analyses en vue de déterminer la nature chimique quantitative des corindons et pour réaliser des images de surface.

J'ai utilisé le MEB (JEOL 5800 LV) PGT (Princeton Gamma Tech) IMIX-PTS du SMEBM (Service de Microscopie Electronique à Balayage et de Microanalyse X) de l'IMN (Institut des Matériaux Jean Rouxel) de Nantes.

Cet appareil est équipé d'un détecteur à dispersion d'énergie EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) pour la microanalyse.

Les échantillons analysés sont des sections polies de mes saphirs. Avant chaque analyse, les échantillons sont métallisés au carbone.

5.2.2. Spectrométrie d'absorption dans le visible

J'ai travaillé avec le spectrophotomètre UV-Vis-PIR Varian Cary 5G qui a les caractéristiques suivantes :

- le domaine spectral varie de 175 à 3300 nm,
- la bande passante spectrale varie de 0,04 à 5 nm,
- l'échantillonnage varie de 0,02 à 10 nm,
- la vitesse de défilement est de 0,004 à 2000 nm/min,
- le temps d'accumulation est de 0,033 à 1000 s par point.

Les paramètres de mesure sont les suivants :

- bande spectrale variable centrée sur le domaine du visible,
- pas d'échantillonnage : 1 nm,
- temps d'accumulation : 0,1 seconde par point (vitesse de défilement 10 nm/s),
- mesure en lumière polarisée à l'aide d'un filtre polariseur ou non ; pour étalonnage, le faisceau référent traverse également un filtre polariseur.

5.2.3. Spectrométrie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

J'ai utilisé un spectromètre FTIR Vertex 70, de la société Bruker Optics. Son domaine spectral s'étend de 80 000 à 350 cm^{-1} .

J'ai travaillé dans l'infrarouge moyen entre 7000 et 400 cm^{-1} , à température ambiante et en transmission, le temps de scanner était de 120 secondes pour tous les échantillons.

5.2.4. Spectromètre Raman

L'utilisation de la spectroscopie Raman est très utile pour déterminer de manière non destructrice la nature des matériaux gemmes et celle de leurs inclusions s'il y en a.

L'instrument utilisé est un Bruker RFS100, spectromètre Raman à transformée de

Fourier, utilisant un laser Nd : YAG émettant à 1064 nm. Les spectres ont été réalisés sur une plage de nombre d'ondes allant de 0 à 3500 cm^{-1} , avec une résolution de 4 cm^{-1} .

5.3. ECHANTILLONS

Les saphirs étudiés ici proviennent des trois différents gisements de Païlin : plateau de Païlin, Bor Tang Su et Phom O Tang (voir Figure 7). Les examens dont les résultats sont présentés au chapitre 6 ont été réalisés sur des pierres brutes que j'ai facettées.

Tableau 1 : Présentation des échantillons

N° échantillon	Photo du lot de pierres brutes	Photo d'un échantillon taillé du lot	Couleur	Taille	Poids (Ct)	Provenance
sa 0.2			Bleu foncé	poire	1,19	Sur le plateau de Païlin
sa 0.8			Jaune vert	ovale	0,69	Sur le plateau de Païlin
sa 0.85			Bleu	ronde	0,60	Bor Tang Sû Bor Ya Khar
sa 0.01			Rose rouge	ronde	1,5	Phom O Tang

Pour chaque lot de pierres brutes, j'ai taillé un échantillon de couleur caractéristique, dont la photo figure dans le Tableau 1.

6. RESULTATS

6.1. RESULTATS DE GEMMOLOGIE CLASSIQUE

6.1.1. Utilisation de la loupe, du microscope optique, du réfractomètre, de la balance

Tableau 2 : Résultats

N° Echantillon	Densité	Indices de réfraction	Pléochroïsme
sa 0.2	3,98	$n_p = 1,760$ $n_g = 1,764$	Bleu foncé bleu clair
sa 0.8	4	$n_p = 1,760$ $n_g = 1,766$	Bleu foncé bleu clair
sa 0.85	4,02	$n_p = 1,760$ $n_g = 1,770$	Bleu clair incolore
sa 0.01	4,01	$n_p = 1,760$ $n_g = 1,769$	Rouge violet

6.1.2. Indices de réfraction

Les indices varient de $n_p = 1,760$ à $n_g = 1,766$ sur le plateau de Païlin,
de 1,760 à 1,770 à Bor Tang Sû et à Bor Ya Kar,
de 1,760 à 1,769 à Phom O Tang.

Les indices sont donc assez répétitifs et cohérents avec le corindon.

6.1.3. Densité

La densité de nos échantillons varie de 3,98 à 4,02, ce qui est typique du corindon.

6.1.4. Luminescence

Le saphir de Païlin ne montre pas de fluorescence due aux UVL et UVC. Il est possible que ceci soit dû à sa forte teneur en fer.

6.1.5. Couleur

Les pierres proviennent de trois zones différentes de la région de Païlin. Chaque zone produit des pierres d'une certaine couleur :

à Bor Tang Sû et sur le plateau de Païlin, on trouve des saphirs généralement bleu foncé, et aussi des saphirs verts et jaunes ; dans la zone de Phnom Yat, le saphir est bleu très foncé.

dans la zone de Phom O Tang, on trouve des saphirs bleu pâle, roses, rouge rubis, orange, incolores, etc...

Avec un peu d'expérience et selon la couleur des pierres, on peut ainsi déterminer leur provenance.

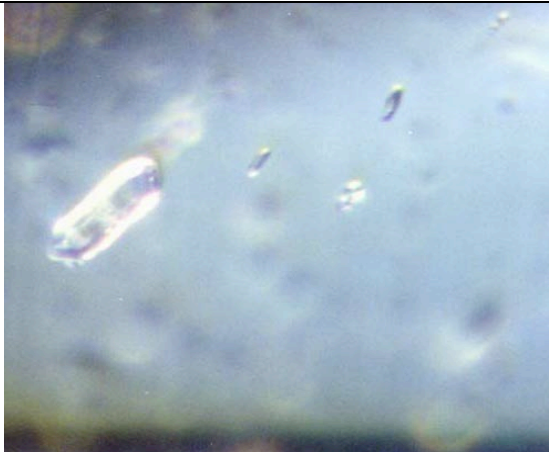
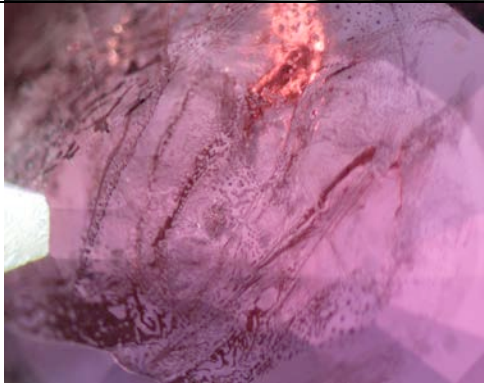
6.1.6. Dichroïsme

Quand on modifie l'orientation de la pierre, le changement de couleur dû au pléochroïsme est faible.

Le saphir bleu devient bleu violet, bleu vert, le saphir vert devient vert foncé à jaune, le saphir jaune devient jaune pâle à jaune clair.

6.1.7. Observation des inclusions des saphirs par microscopie optique

Trois types d'inclusions ont été recensés : des inclusions solides, vitreuses et fluides. Ces inclusions sont liées aux conditions de formation des saphirs.

N° Echantillon	Photos	Commentaires
sa 0.2		Les inclusions de zircon sont fréquentes et caractéristiques des saphirs magmatiques
sa 0.8		Zone de couleurs donnant des chevrons formant des angles de 120°
sa 0.85		Zones de couleur formant une figure hexagonale
sa 0.01		Givres en forme de gouttelettes

6.2. RESULTATS DE GEMMOLOGIE DE LABORATOIRE

6.2.1. Analyse de la surface des saphirs examinée au MEB

Les saphirs d'origine éruptive ont parfois subi quelques dommages liés à l'environnement auxquels ils ont été confrontés. Le relief de la surface a été examiné au MEB.

La structure de surface de quelques corindons examinés (lot sa 0.85 Bor Tang Sû et lot sa 0.2 plateau de Païlin) est typique de la corrosion due à des phénomènes volcaniques (voir Figures 40 et 41).

Ceci montre que les corindons ont été ramenés à la surface par les basaltes, avant d'être transportés par les rivières.

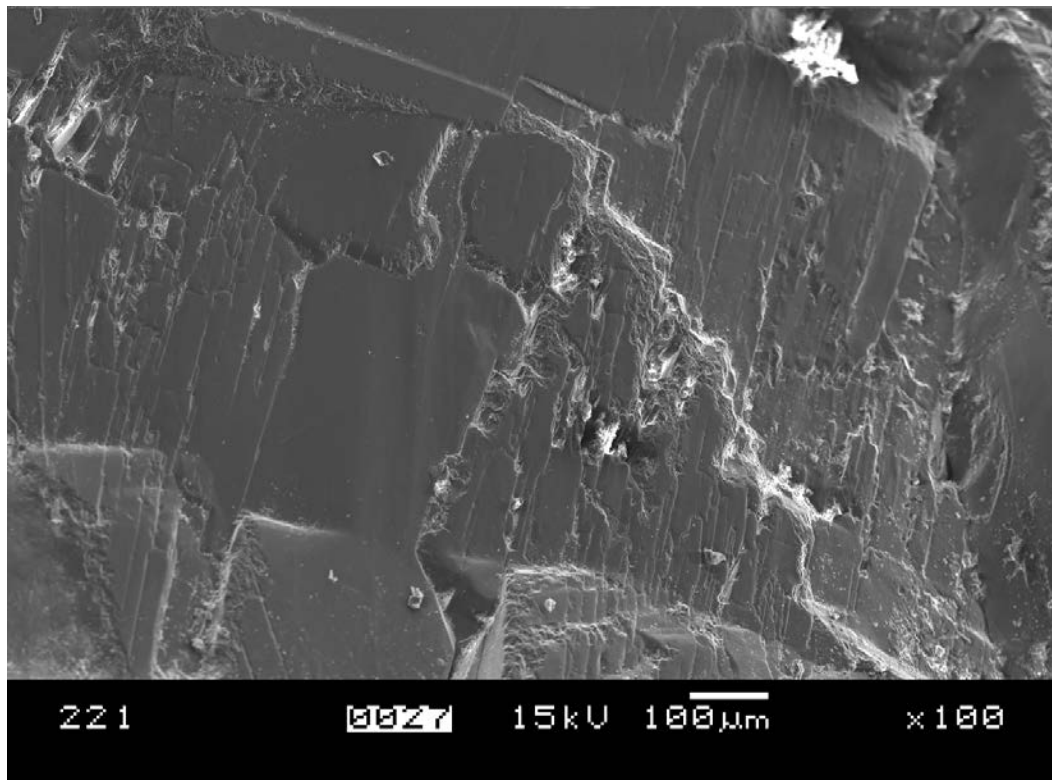


Figure 40 : Surface examinée de l'échantillon N° sa 1bis (lot sa 0.85 Bor Tang Sû)

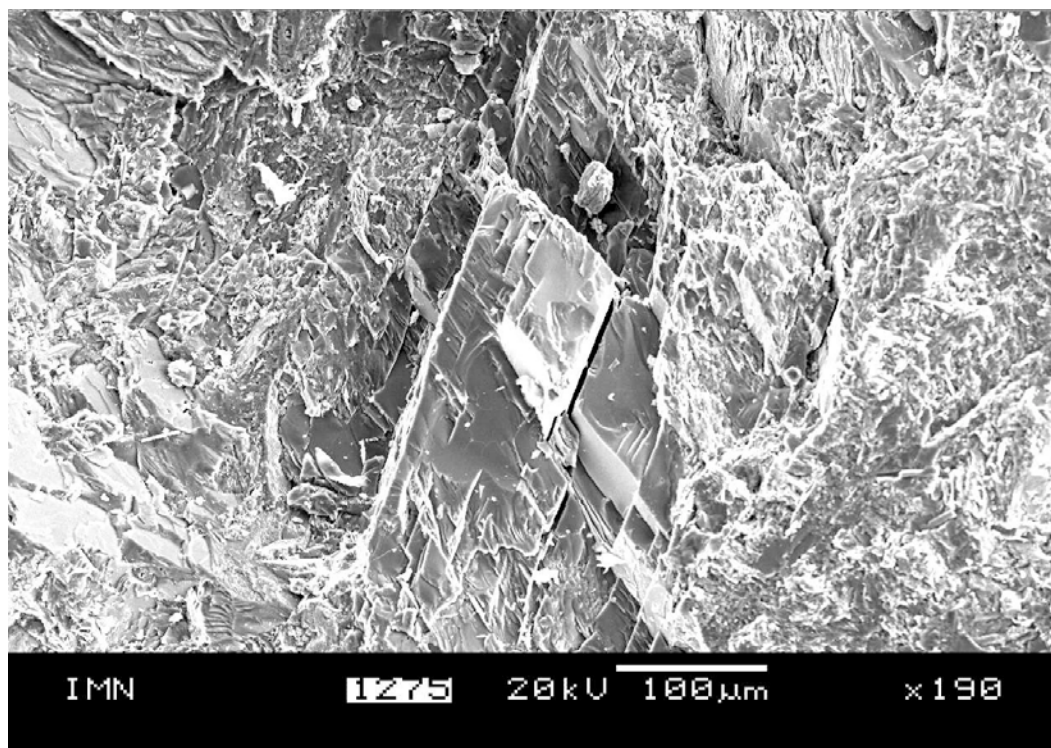


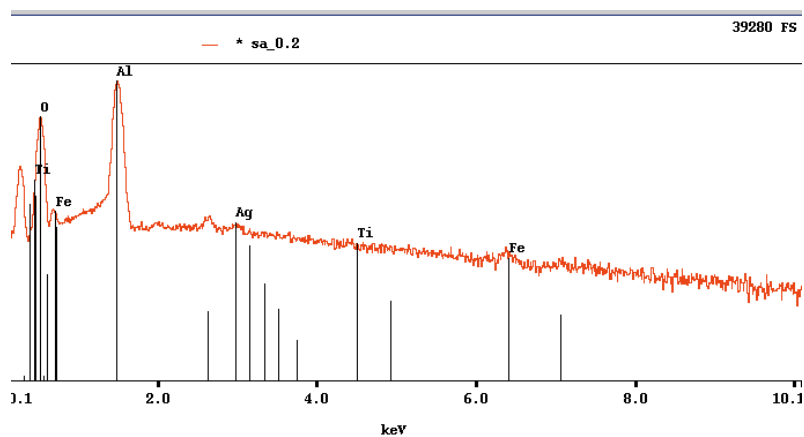
Figure 41 : Surface examinée de l'échantillon N° sa 1 (lot sa 0.2 plateau de Païlin)

6.2.2. Analyse chimique

J'ai analysé l'échantillon N° sa 0.2 (plateau de Païlin) par EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy).

Il est composé d'aluminium et d'oxygène (voir Figure 42). Cette composition est cohérente avec celle du corindon.

Il contient aussi du fer et du titane.



Elm	El wt%	Norm wt%	Prec.	Atomic %	Oxide %
Al	47.60	52.73	0.65	39.92	89.94
Fe	0.26	0.29	0.23	0.11	0.33
O	42.42	46.98	0.00	59.98	0.00
Total	90.28	100.00		100.01	90.27

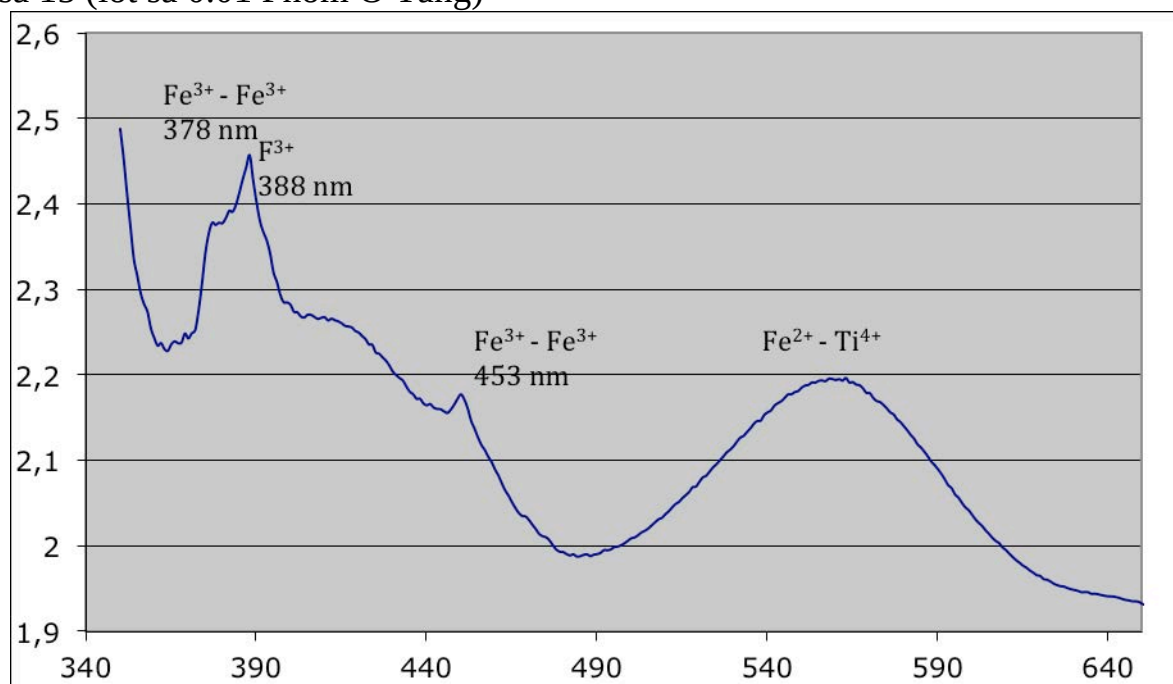
Figure 42 : Analyse chimique de l'échantillon sa 0.2 (plateau de Pailin)

6.2.3. Spectre UV-Visible

Les spectres ont été réalisés dans le domaine UV - visible sur des échantillons tirés des mêmes lots que les échantillons principaux.

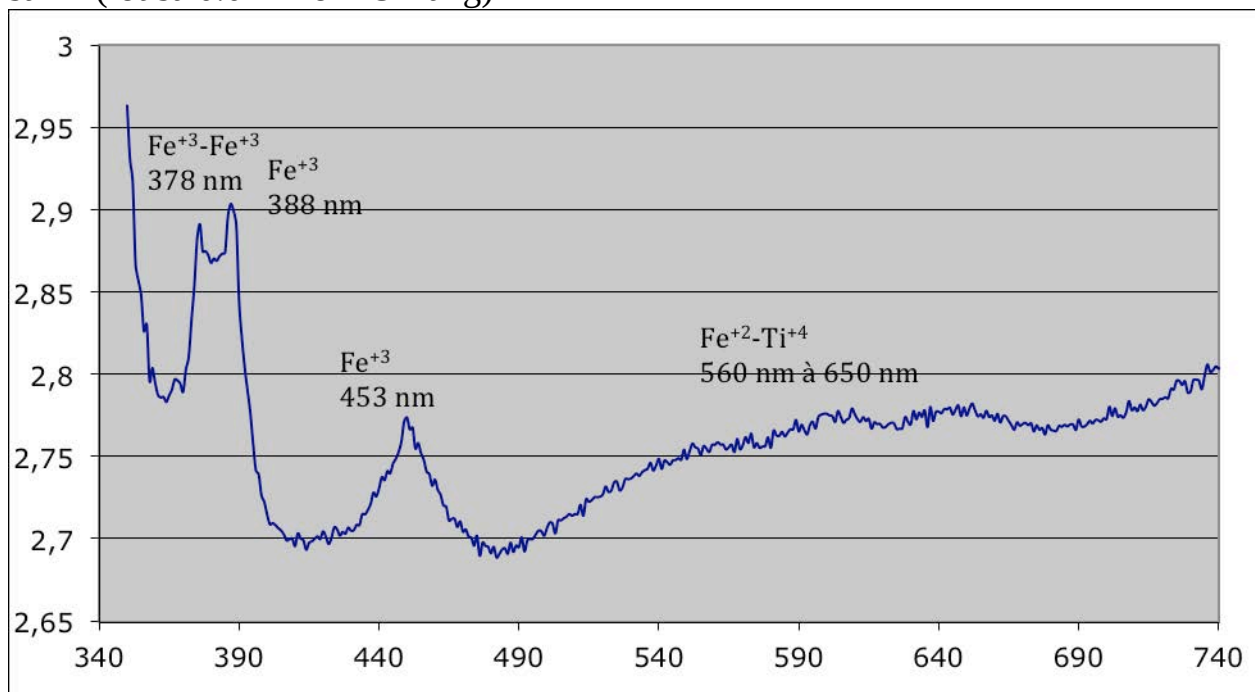
Ils montrent un cut-off à 340 nm, typique des saphirs de Pailin (Hänni 1994).

sa 15 (lot sa 0.01 Phom O Tang)



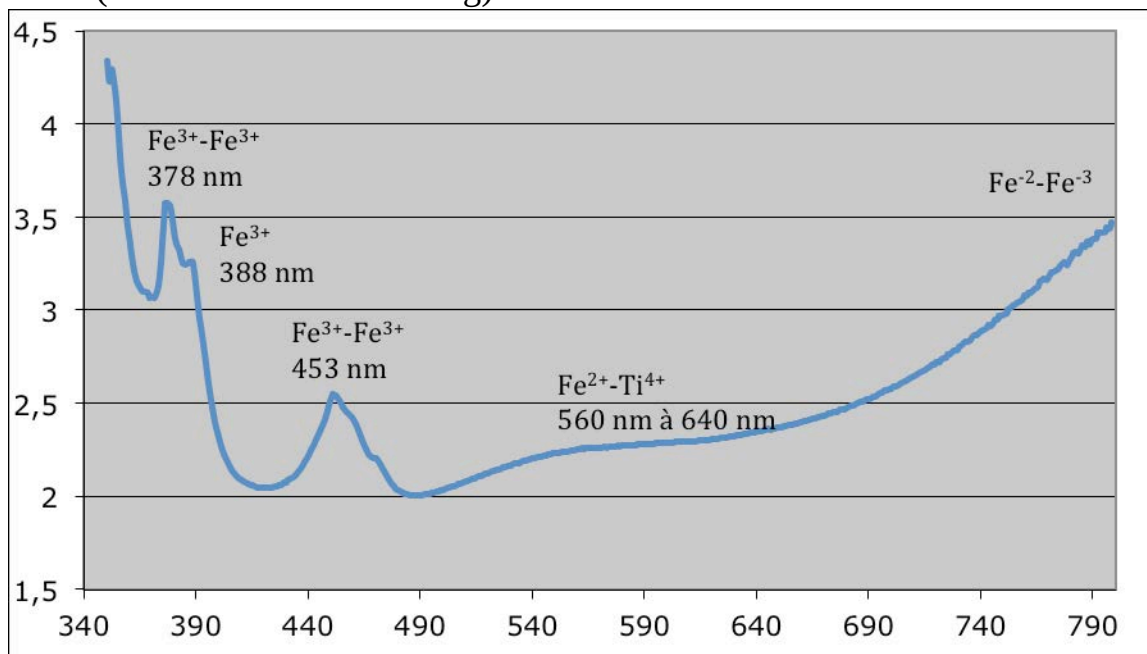
Le spectre UV visible de l'échantillon sa 15, provenant du gisement de Phom O Tang, montre les pics d'absorption liés au fer en paires Fe^{3+} - Fe^{3+} (pics à 378 nm et à 453 nm), un pic à 388 nm lié à Fe^{3+} et un pic large à 560 nm lié au transfert de charges Fe^{2+} - Ti^{4+} .

sa 21 (lot sa 0.01 Phom O Tang)

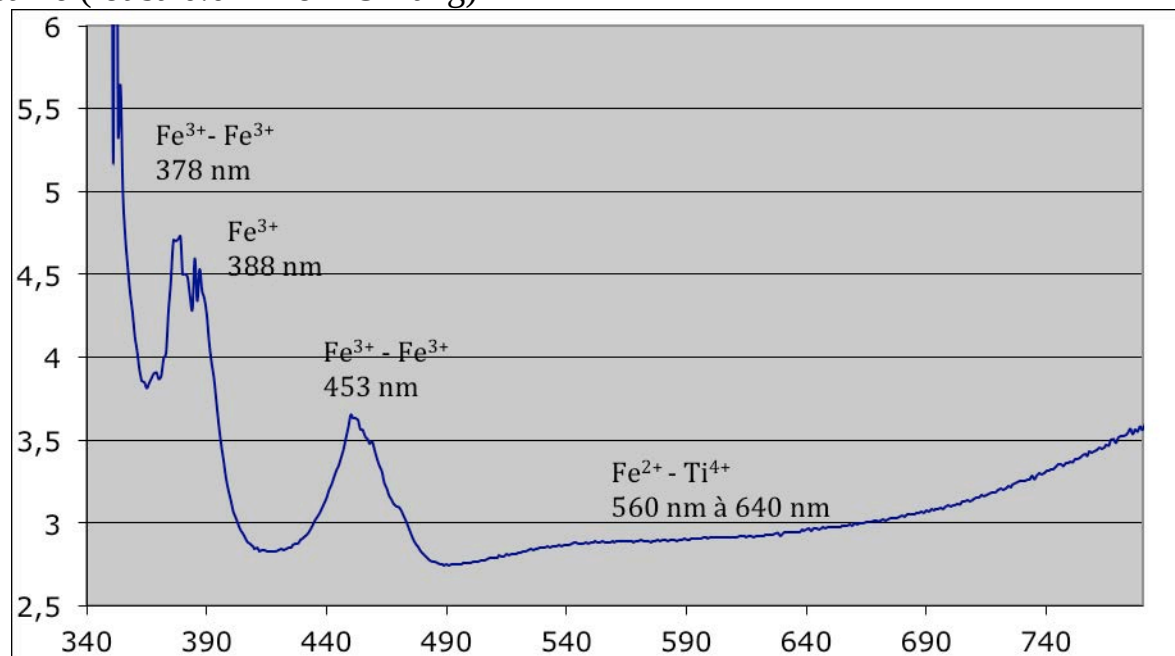


Le spectre UV visible de l'échantillon sa 21, provenant aussi du gisement de Phom O Tang, montre les mêmes pics d'absorption que l'échantillon sa 15. Le pic large après 560 nm présente deux pics à 610 et 650 nm.

sa 11 (lot sa 0.01 Phom O Tang)

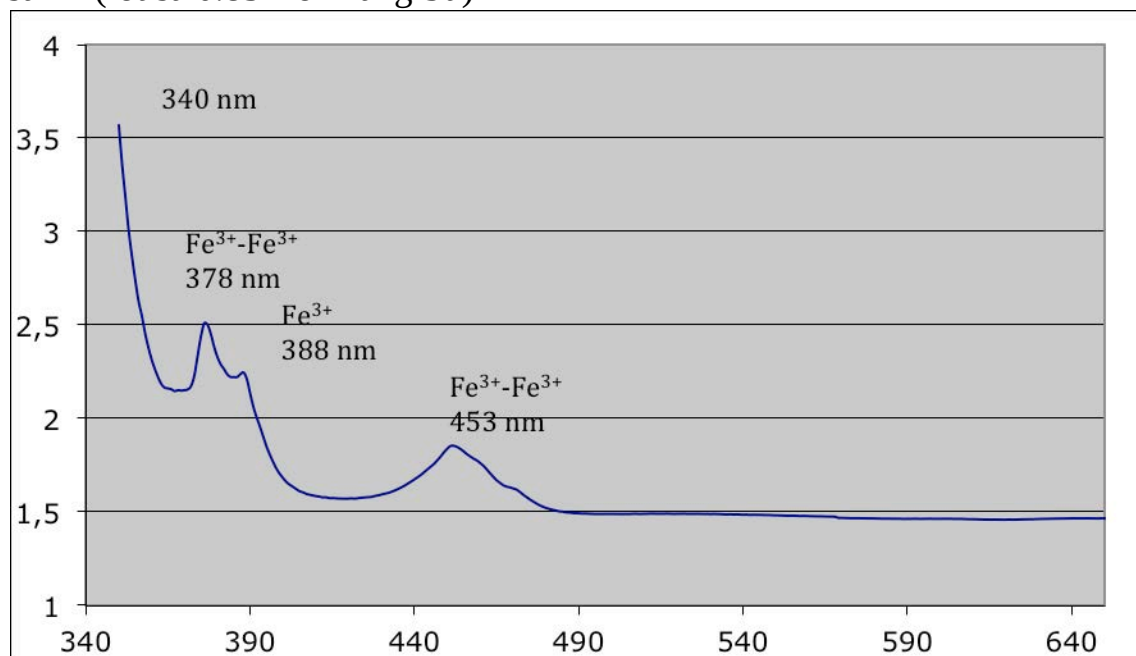


sa 16 (lot sa 0.01 Phom O Tang)

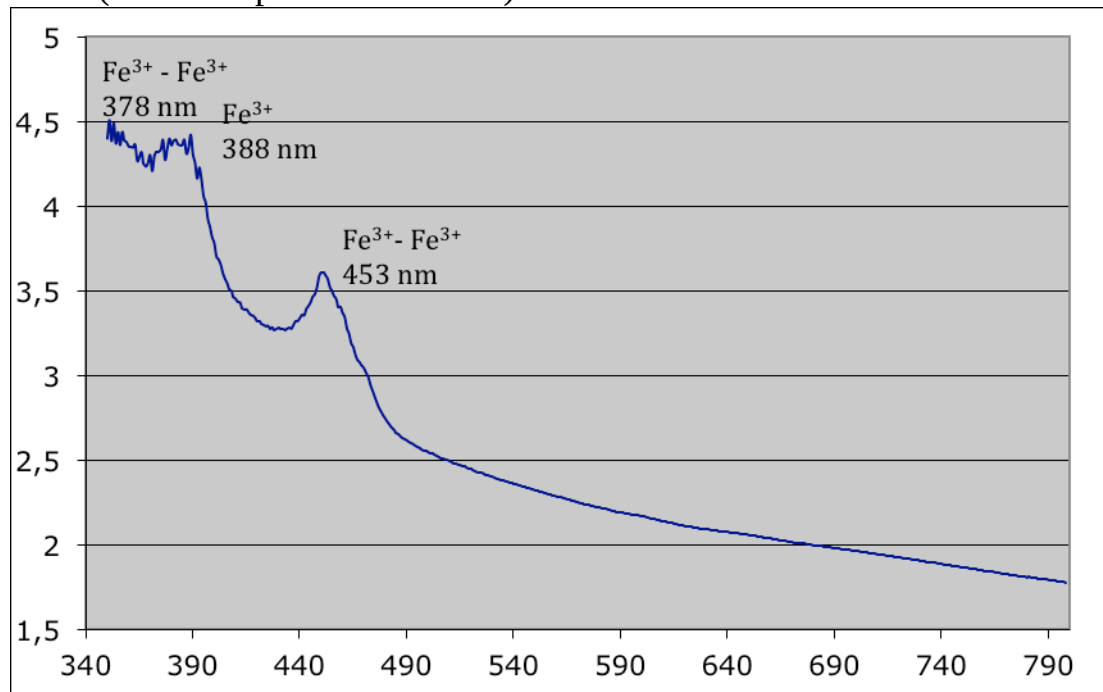


Les spectres UV visible des échantillons sa 11 et sa 16, provenant du gisement de Phom O Tang, montrent les pics d'absorption liés au fer en paires $\text{Fe}^{3+}\text{-Fe}^{3+}$ (pics à 378 nm et à 453 nm), un pic à 388 nm lié à Fe^{3+} et une bande large de 560 nm à 640 nm lié au transfert de charges $\text{Fe}^{2+}\text{-Ti}^{4+}$.

sa 12 (lot sa 0.85 Bor Tang Sû)



sa 22 (lot sa 0.2 plateau de Païlin)



Les spectres UV visible des échantillons sa 12 et sa 22, provenant respectivement du gisement de Bor Tang Sû et du plateau de Païlin, montrent les pics d'absorption liés au fer en paires Fe^{3+} - Fe^{3+} (pics à 378 nm et à 453 nm) et un pic à 388 nm lié à Fe^{3+} . La bande large de 560 nm à 640 nm, liée au transfert de charges Fe^{2+} - Ti^{4+} , qui apparaissait dans les échantillons de Phom O Tang, a disparu.

En conclusion, les bandes d'absorption du fer affichent des bandes nettes à 378 nm (Fe^{3+} - Fe^{3+}), à 388 nm (Fe^{3+}), à 453 nm (Fe^{3+} - Fe^{3+}) dans tous les cas.

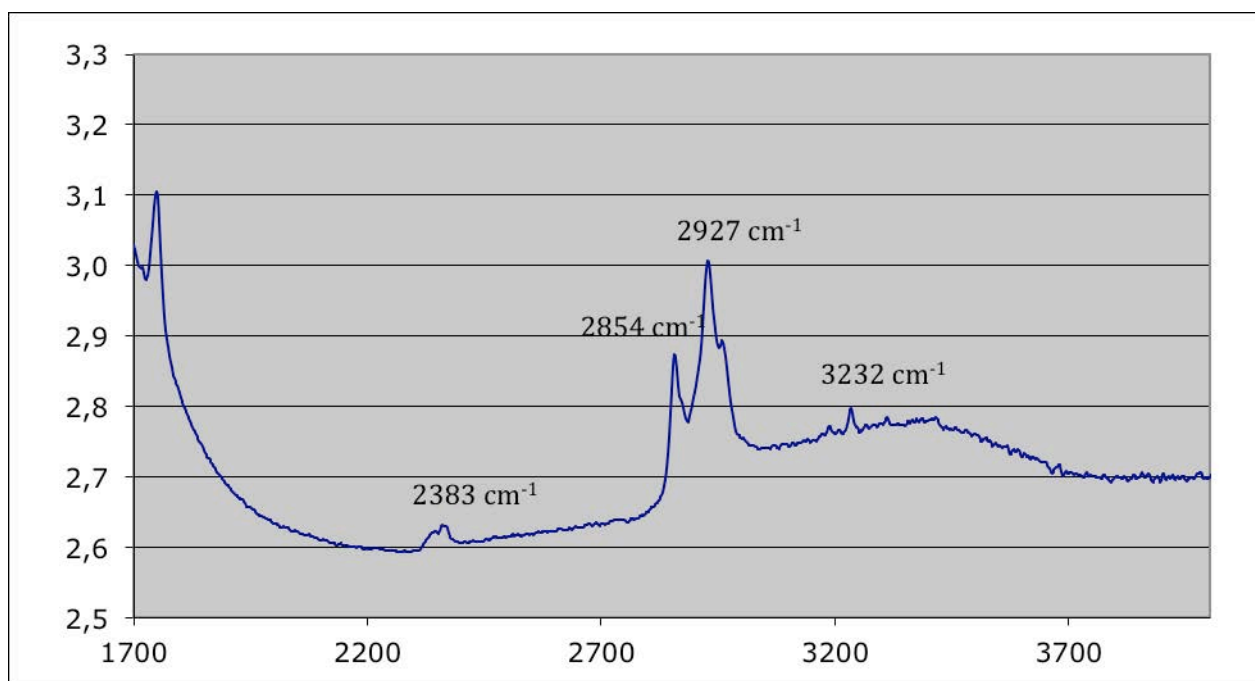
Les saphirs qui présentent en plus une bande très large de 560 nm à 640 nm (Fe^{2+} - Ti^{4+}) sont d'origine métamorphique (voir sa 15, sa 21, sa 11, sa 16 du gisement de Phom O Tang).

Les saphirs d'origine basaltique, au contraire, ne présentent pas cette bande très large de 560 nm à 640 nm (voir sa 12 et sa 22 du gisement de Bor Tang Sû et du plateau de Païlin).

6.2.4. Spectre Infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR)

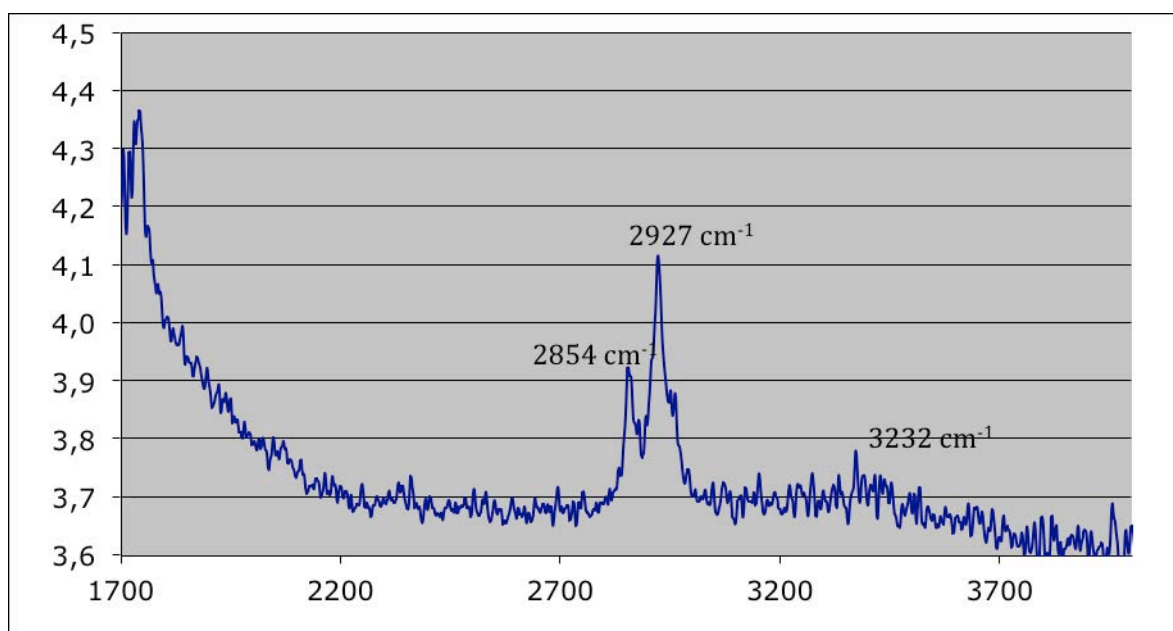
Les échantillons N° 101 et 102 sont tirés du lot N° sa 0.01 et proviennent donc du gisement de Phom O Tang. Les couleurs de ces échantillons sont bleu clair, pastel (voir photo Tableau 1 : Présentation des échantillons).

Echantillon 101 (lot N° sa 0.01 Phom O Tang)



Nous observons entre 2000 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} plusieurs pics, à 2383 cm^{-1} , à 2854 cm^{-1} , à 2927 cm^{-1} et à 3232 cm^{-1}

Echantillon 102 (lot N° sa 0.01 Phom O Tang)

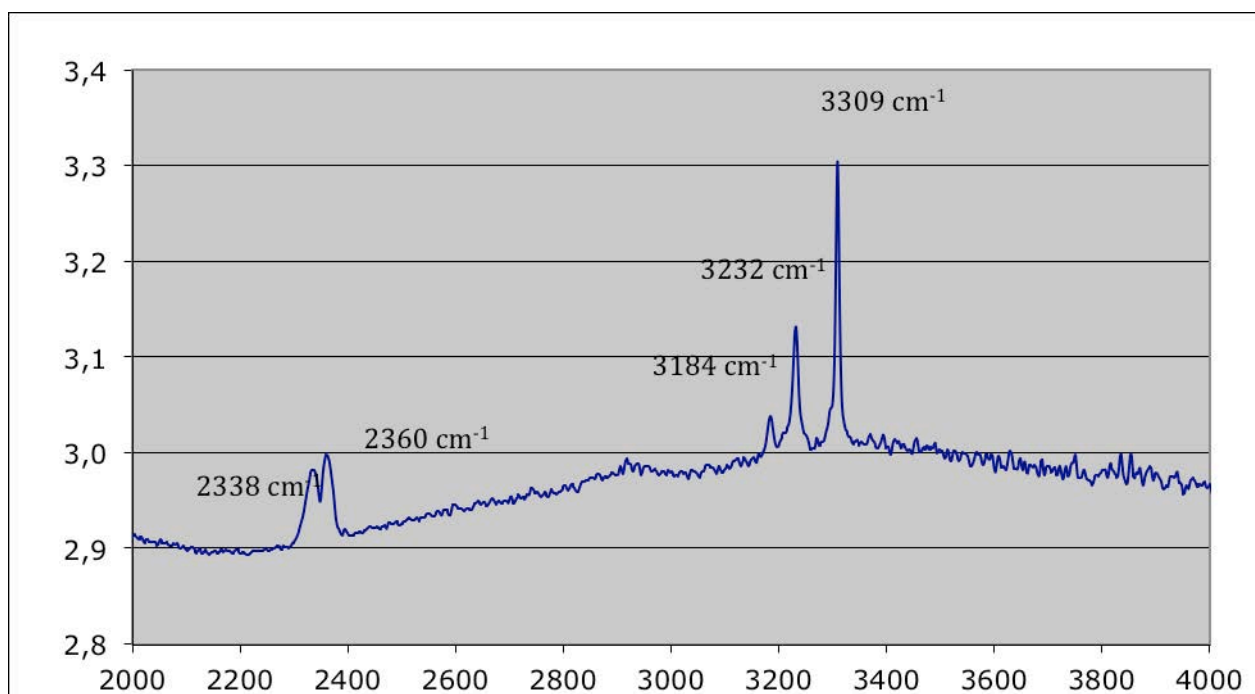


Pics d'absorption à 2854 cm^{-1} , 2927 cm^{-1} et à 3232 cm^{-1}

Pour ces échantillons 101 et 102 (Phom O Tang), l'absence de pic d'absorption à 3309 cm^{-1} montre qu'il s'agit de saphirs issus de la série « métamorphique » (David et al., 2001).

Echantillon 103 (lot N° sa 0.2)

L'échantillon 103 provient du plateau de Païlin (échantillon N° sa 0.2 ; voir Tableau 1 : Présentation des échantillons). La pierre est non chauffée, de couleur très foncée typique d'une origine volcanique, la roche mère est généralement du basalte alcalin.



Le spectre d'absorption infrarouge nous a permis de mettre en évidence trois bandes d'absorption fines à 3184 cm^{-1} , à 3232 cm^{-1} et à 3309 cm^{-1} .

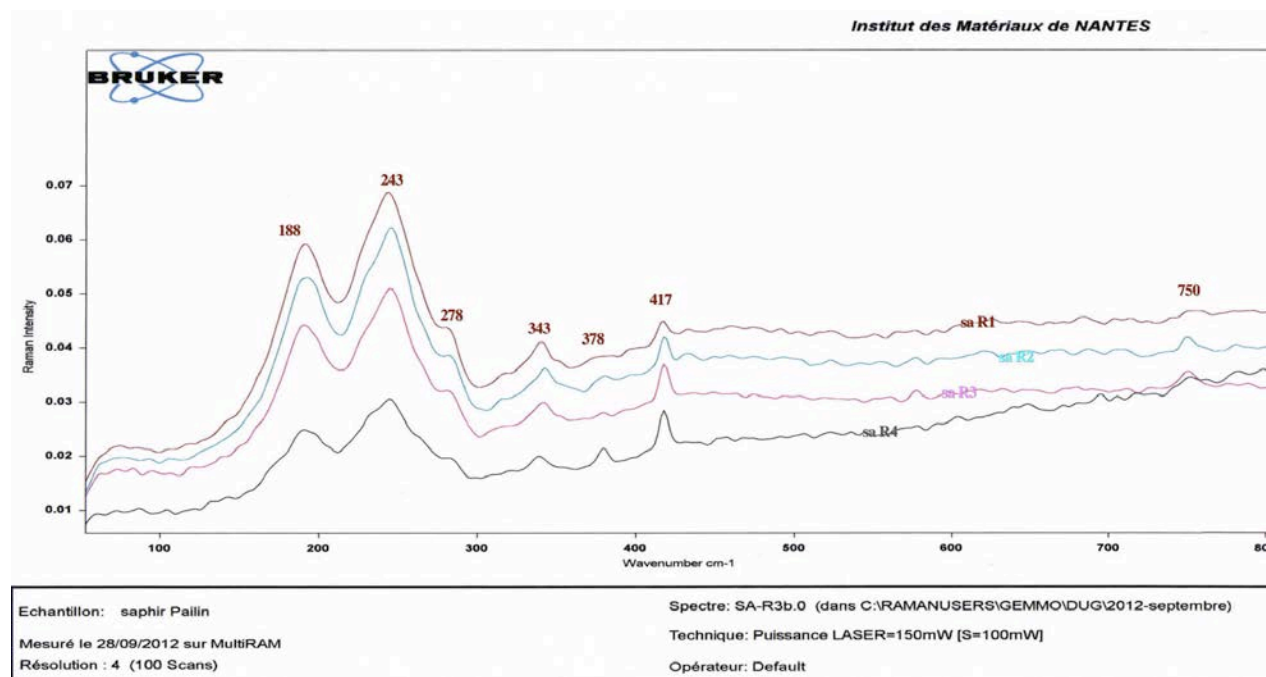
Généralement le pic à 3309 cm^{-1} est très développé dans les pierres provenant de la série « basaltique » (David et al., 2001).

6.2.5. Spectre Raman

Les principaux pics caractéristiques du corindon, qui sont situés à 188, 243, 278, 343, 378, 417, 750 cm^{-1} (voir les courbes ci-dessous), apparaissent à la même position dans les spectres des 4 échantillons qui proviennent de 3 endroits différents du gisement de Païlin :

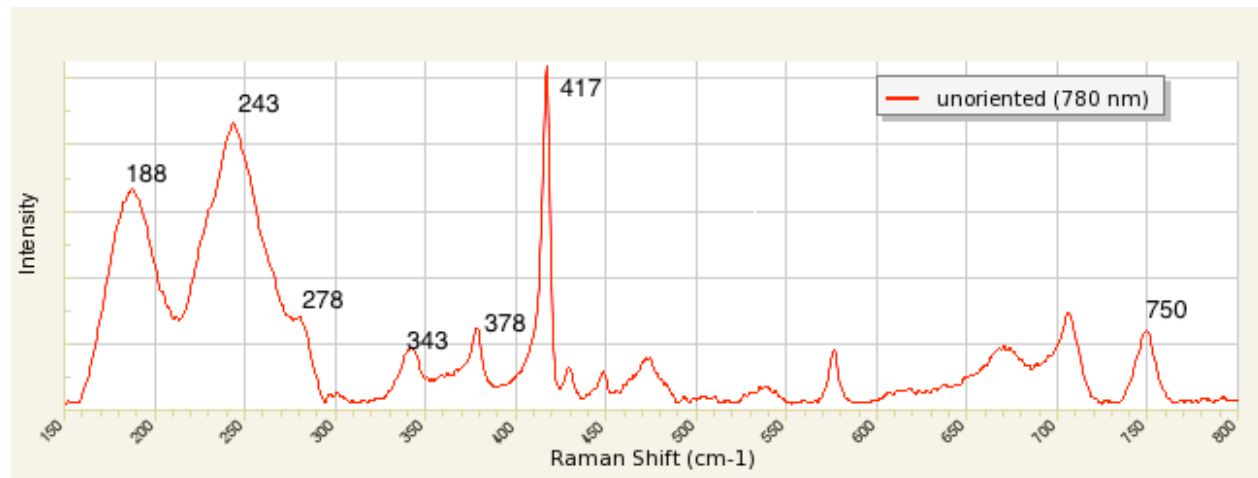
Echantillon N°	Gisement	provenant de
SA-R1	Bor Tang Su	échantillon N° sa 0.85
SA-R2	Phom O Tang	échantillon N° sa 0.01
SA-R3 et R4	plateau de Pailin	échantillon N° sa 0.8

Spectres groupés pour les 4 échantillons SA- R1, R2, R3 et R4 :



Les spectres au-delà de 800 cm^{-1} ne présentent aucun signal caractéristique.
Les spectres sont identiques pour les 3 gisements et ne permettent donc pas de les différencier.

A titre de comparaison, le spectre de référence Raman obtenu dans la base de données RRUFF sur internet est le suivant :



6.2.6. Quelques observations sur des pierres traitées

Les pierres naturelles subissent généralement des traitements thermiques pour améliorer leur qualité.

a) Sur une pierre qui a subi un chauffage traditionnel, on observe que les inclusions fluides prennent un aspect cotonneux.



Figure 43 : inclusions

b) Sur l'échantillon N° 0.85 bis qui a subi un remplissage au verre, on observe au microscope avec un éclairage en fond noir les fissures remplies avec du verre. On peut voir des flashes métalliques de couleur bleue ou orange. Cet échantillon examiné au MEB montre des fissures remplies d'un matériau qui paraît différent. Voir Figure 44.

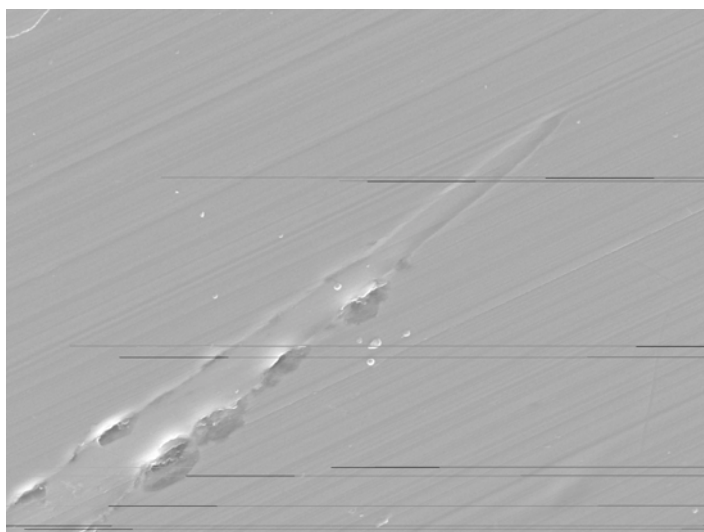
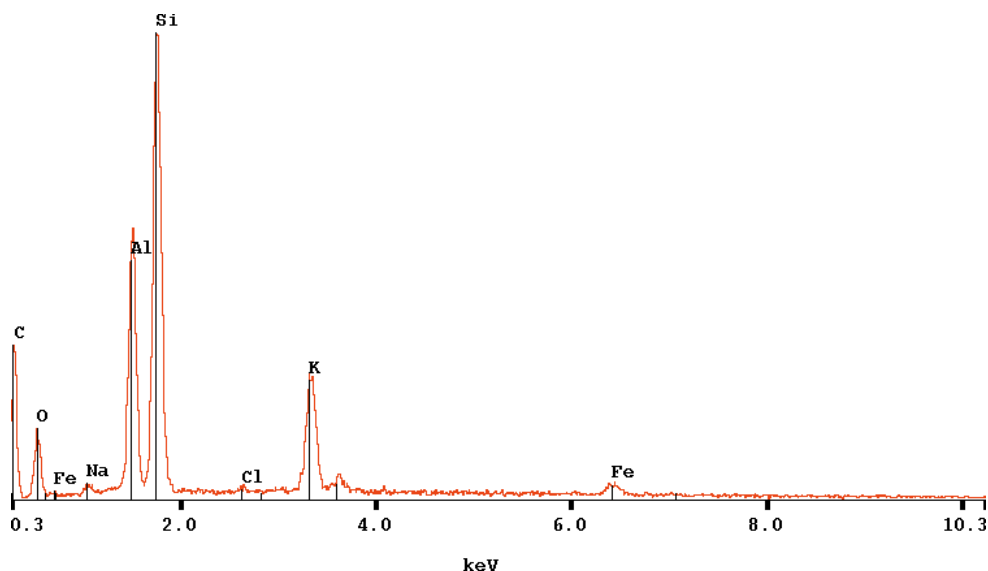


Figure 44 : Relief de la surface de l'échantillon N° 0.85 bis examiné au MEB

L'analyse de ce matériau (voir Figure 45) montre une forte teneur en Si (21 % atomique) et K (5,5 % atomique), ce qui confirme la présence de verre dans l'échantillon.

Figure 45 : Analyse de la surface des fissures par EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)



Elm	El wt%	Norm wt%	Prec.	Atomic
Al	5.09	12.90	0.59	10.21
O	18.20	46.11	0.00	61.53
Fe	0.95	2.41	0.52	0.92
Si	10.95	27.74	0.93	21.09
K	3.96	10.03	0.64	5.48
Na	0.32	0.81	0.27	0.75
Total	39.47	100.00		99.98

6.3. DISCUSSION

Les spectres UV Visible et les spectres Infrarouge montrent des différences assez sensibles entre les échantillons issus du gisement de Phom O Tang et les échantillons provenant du gisement de Bor Tang Sû et du plateau de Païlin. On peut considérer que les premiers sont d'origine métamorphique, tandis que les seconds sont d'origine basaltique.

Les spectres Raman sont identiques pour les 3 gisements et ne permettent donc pas de les différencier.

7. UTILISATION DES SAPHIRS EN BIJOUTERIE – JOAILLERIE

Les saphirs font partie des quatre fameuses « pierres précieuses » : diamant, rubis, saphir et émeraude. Ils sont évidemment très utilisés en joaillerie, en bagues, bracelets, colliers, boucles d'oreilles.



Figure 46:

Différentes gemmes en provenance du Cambodge : Rubis, saphir, péridot et zircon



Figure 47 : Pour la création des bijoux, à partir de ces pierres, on utilise la conception assistée par ordinateur



Figure 48: Ensuite, on passe à la fabrication proprement dite des bijoux, avec en finale le sertissage des pierres.

8. CONCLUSION

Je suis allé au Cambodge pour étudier le gisement de saphirs de Païlin sur lequel il existe peu de documentation.

Ce gisement a été découvert vers 1875 et principalement sur les sites de Bor Yakhar, Bor Tang Su, Phom O Tang et sur le plateau de Païlin.

Le grand boom de l'exploitation artisanale et familiale se situe de 1958 à 1975. Après la victoire des Khmers rouges en 1975, les mines sont exploitées par les Thaïs pour le compte des Khmers rouges jusqu'en 1990 environ, à l'aide de bulldozers qui transformèrent le paysage et épuisèrent les mines.

Je me suis rendu à Païlin en novembre 2004 et janvier 2012. Sur le terrain, j'ai retrouvé les différents sites d'exploitation indiqués dans la littérature. Mais le type d'exploitation a complètement changé. Lors de mon voyage en novembre 2004, la production de pierres provenait essentiellement d'une exploitation à grande échelle (puissantes motopompes et machines de tamisage). En 2012, seules les petites mines étaient tolérées, et ce depuis 2010. Par ailleurs, les mines commencent à s'épuiser et les belles pierres deviennent rares.

J'ai rapporté des échantillons des trois principaux sites miniers de Païlin pour les examiner en laboratoire. J'ai fait réaliser un traitement thermique à Païlin même pour connaître la technique artisanale.

Les caractéristiques des échantillons obtenues par gemmologie classique sont typiques du corindon.

Grâce aux spectres UV Visible et Infrarouge, j'ai pu montrer l'existence de deux types de gisement d'origine différente : métamorphique à Phom O Tang, basaltique sur le plateau de Pailin et à Bor Tang Sû.

Chaque gisement a des couleurs caractéristiques. Avec un peu d'expérience et selon la couleur des pierres, on peut ainsi déterminer leur provenance.

Les corindons dits « métamorphiques » sont de couleur claire. Dans la zone de Phom O Tang, on trouve donc des saphirs bleu pâle, rose pastel, rouge rubis, orange, incolores, etc...

Les corindons dits « basaltiques » sont de couleur bleu foncé, verts et jaunes. Dans la zone de Bor Tang Sû et sur le plateau de Pailin, on trouve donc des saphirs généralement bleu foncé, et aussi des saphirs verts et jaunes ; dans la zone de Phnom Yat, le saphir est bleu très foncé.

La plupart des pierres sont ensuite traitées thermiquement, pour améliorer la couleur ou cacher des défauts. Les méthodes empiriques mises au point par les premiers traiters thaïlandais se sont améliorées, sont devenues plus scientifiques, mais le résultat n'est jamais assuré.

9. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Sites internet consultés :

<http://www.geminterest.com/>

<http://rruff.info/R110111> pour les spectres de référence Raman

www.sciencedirect.com

www.elsevier.com/locate/lithos

Documentation :

Blanavet R. 1971. « Pailin, une région du Cambodge en voie de mutation » Extrait de la Revue « Les Cahiers d’Outre-mer » Tome XXIII N° 92 (1971).

Blanavet R. 1980. « L’exploitation des gisements de pierres précieuses de Pailin (Cambodge) pendant les années de guerre civile : 1970 – 1975 » (1980).

Carbonnel J.P. 1975. « Le quaternaire cambodgien. Structure et stratigraphie ». Bulletin de l’Ecole Française d’Extrême Orient, Vol. 62.

Cesbron F., Lebrun P., Le Cléac’h J-M., Notari F., Grobon C. et Deville J. 2002. « Corindons et Spinelles », par Revue Minéraux et Fossiles, Hors-Série N° 15 Octobre 2002.

David C. et Fritsch E. 2001. « Identification du traitement thermique à haute température des corindons par spectrométrie infra-rouge ». Revue de Gemmologie N° 141/142 Janvier/Février 2001.

Emmett J.L., Douthit T.R. 1993. Heat treating the sapphires of Rock Creek, Montana. Gems & Gemology, Vol 29, no 4.

Fritsch E., Rossman G.R. 1988 An update on color in gems part 2, colors involving multiple atoms and color centers. Gems & Gemology 24 81-102

Fritsch E. et Rossman G. R. 2001. « L’origine de la couleur dans les gemmes ». Revue de Gemmologie N° 143 Août 2001.

Garnier V., Giuliani G., Ohnenstetter D., Schwarz D. 2004. « Saphirs & Rubis :

Classification des Gisements de Corindon ». Revue Le Règne Minéral N° 55
Janvier – Février 2004.

Gübelin E.J. et Koivula J.I. « Photoatlas of Inclusions in Gemstones » Volume 3.

Hänni 1994 J. Gemmol. 24 (3) 139-148

Jobbins E. A. & Berrangé J. P. 1981. « The Païlin Ruby and Sapphire Gemfield, Cambodia ». Institute of Geological Sciences, London, U.K. J. Gemm. 1981, XVII, 8.

Lacroix, A. 1933. « Contribution à la connaissance de la composition chimique et minéralogique des roches éruptives de l'Indochine ». Bull. Serv. Géol. L'Indochine, Vol. XX, Fasc. 2.

Peucat J.J., Ruffault P., Fritsch E., Bouhnik-Le Coz M., Simonet C., Lasnier B. 2007 « Ga/Mg ratio as a new geochemical tool to differentiate magmatic from metamorphic blue sapphires » Lithos 98 (2007) 261-274

Sutherland F.L., Schwarz D., Jobbins E.A., Coenrads R.R., Webb G. (1998) « Distinctive gem corundum suites from discrete basalt fields : a comparative study of Barrington, Australia, and West Païlin, Cambodia, gems fields. Journal of Gemmology, Vol 26, no 2 65-85.

Sutherland F.L., Schwarz D. (2001) Origin of gem corundums from basaltic fields. Australian Gemmologist, Vol. 21, pp. 30-33.

Themelis T. 2010. « The Heat Treatment of Ruby & Sapphire » (Second Edition).

Themelis T. 2008. « Gems & Mines of Mogok ».