ANNEE 2014

DIPLOME D'UNIVERSITE DE GEMMOLOGIE

Présenté Devant l'Université de Nantes U.F.R. des Sciences et des Techniques

par Maud CANARD

ETUDE COMPARATIVE de L'ALEXANDRITE NATURELLE et SYNTHETIQUE

soutenu publiquement le 7 octobre 2014 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	Examinateur
M. Y. MORIZET	Maître de Conférences	Examinateur
M. C. EWELS	Chargé de recherches	Examinateur
M. S. KARAMPELAS	Chercheur Gübelin Gemlab	Examinateur
M. B. LASNIER	Professeur émérite	Invité

1 - REMERCIEMENTS

Je remercie le Docteur Emmanuel FRITSCH pour la richesse de son enseignement, la patience et la grande disponibilité dont il a toujours fait preuve. Je remercie également le Docteur Benjamin RONDEAU pour ses précieux conseils et son encadrement m'ayant permis de mener à bien cette étude.

Mes remerciements vont également à toutes les personnes qui m'ont aidée et encouragée :

Alexandra GONGAS ma tutrice et mentor.

Amarande DELAPIERRE ma proche collègue.

George AMER et Isabelle MALLEZ pour leur soutien.

La maison CHANEL pour m'avoir permis de concrétiser cette belle expérience.

Nicolas STEPHEN pour ses explications au MEB.

Laurent LENTA et Hervé LOYEN pour leur aide à la préparation des échantillons.

Olivier SEGURA et toute l'équipe du LFG pour leur assistance.

Timothé FAYET et Astrid POTHION mes camarades de travail qui m'ont gentiment prêté des pierres.

La promotion 2013-2014 pour sa solidarité et les bons moments passés ensemble pendant le DUG.

Mes proches et ma famille pour leur soutien et leur motivation.

Je remercie les membres du Jury pour avoir accepté de lire et juger mon travail.

2 - SOMMAIRE

1 - REMERCIEMENTS

2 - SOMMAIRE

3 - AVANT-PROPOS

4 - INTRODUCTION

5 - L'ALEXANDRITE NATURELLE

- I L'alexandrite naturelle une variété du chrysobéryl
 - 1) Propriétés gemmologiques
 - 2) Etymologie et gisements
- Il Les caractéristiques minérales de l'alexandrite naturelle
 - 1) L'alexandrite : définition
 - 2) Propriétés gemmologiques
 - 3) Variétés et confusions
 - 4) Les gisements à travers le monde
 - 5) Couleurs dans l'alexandrite
- III A la découverte de l'alexandrite naturelle et de son marché
 - 1) Histoires de l'alexandrite
 - 2) Le marché de l'alexandrite

6 - L'ALEXANDRITE SYNTHETIQUE

- I La formation du chrysobéryl synthétique
 - 1) Définition de la synthèse
 - 2) Les propriétés du chrysobéryl synthétique
- Il La découverte des différents procédés de synthèse de l'alexandrite
 - 1) Méthode des flux
 - 2) Méthode Czochralski
 - 3) Fusion par tirage horizontal en zone flottante
 - 4) Cristallisation orientée horizontalement
- III Les caractéristiques minérales de l'alexandrite synthétique
 - 1) Propriétés gemmologiques
 - 2) Variétés et confusions
 - 3) Les producteurs de l'alexandrite synthétique
 - 4) Couleurs dans l'alexandrite synthétique

- IV L'utilisation de l'alexandrite synthétique et son marché
 - 1) Utilisation de l'alexandrite synthétique
 - 2) Marché de l'alexandrite synthétique
- 7 MATERIAUX ET METHODES
 - I Les matériaux étudiés
 - II Les méthodes utilisées
 - 1) Instruments de gemmologie classique
 - 2) Instruments de litho préparation et de laboratoires
- 8 RESULTATS
 - I Les résultats obtenus en gemmologie classique
 - 1) Changement de couleur
 - 2) Inclusions microscopiques
 - 3) Mesures gemmologiques
 - 4) Luminescence UV
 - Il Les résultats gemmologiques obtenus en laboratoire
 - 1) Les résultats de la spectrométrie Infrarouge à transformée de Fourier (FTiR)
 - 2) Les résultats de la spectrométrie UV-Visible-Proche Infrarouge (UV-Vis-PiR)
 - 3) Les résultats de la spectrométrie de fluorescence X en dispersion d'énergie (EDXRF)
 - 4) Les résultats du Microscope Electronique à Balayage (MEB)
- 9 DISCUSSION
 - I Observation générale
 - Il L'interprétation des résultats obtenus en gemmologie classique
 - III L'interprétation des résultats obtenus en laboratoire
 - IV Les facteurs intervenant dans la différenciation des alexandrites

10 - CONCLUSION

- 11 ANNEXE
 - I Abréviations
 - II Photos
- 12 BIBLIOGRAPHIE

3 - AVANT-PROPOS

Ce mémoire a été rédigé dans le cadre de la préparation au Diplôme d'Université de Gemmologie (DUG) de Nantes en alternance avec la maison CHANEL.

J'ai entrepris cette formation avec l'objectif de comprendre et de maîtriser les instruments de gemmologie avancés qui ne sont habituellement utilisés que dans des laboratoires de renoms. J'ai également suivi cette formation dans le souci de réaliser un travail de recherche pertinent pouvant apporter des informations, des réfutations ou du moins un nouveau regard sur les alexandrites aux gemmologues.

L'alternance est un système très efficace. CHANEL m'a permis de dégager plus de temps pour l'écriture du mémoire et pour les tests techniques en laboratoire. La présence continue de professionnels à mes côtés à la faculté des Sciences et Techniques ainsi qu'en entreprise a été déterminante pour la réflexion de cette étude. Le travail au quotidien chez CHANEL est une expérience enrichissante. La qualité des pierres précieuses, serties sur des pièces d'exception est liée aux techniques scientifiques réalisées à la faculté de Nantes. En effet, l'apprentissage du processus d'analyse et de formation des pierres précieuses est complémentaire de la tâche qui m'incombe tous les jours. Analyser les pierres en entreprise, c'est appliquer l'examen étudié en cours au préalable.

Lors de mes études à l'AIGS de Bangkok, j'ai découvert des pierres qui peuvent changer de couleurs suivant la nature de l'exposition à la lumière. Parmi ces pierres, il y en a une qui m'a tout de suite interpellée : l'alexandrite. Ses couleurs, sa rareté, son prix, ses gisements, sont autant de facteurs qui ont provoqué chez moi une véritable passion pour cette gemme.

L'utilisation de diverses pierres précieuses de couleur par la maison CHANEL dans ses collections est notoire. J'espère que ce travail permettra l'introduction de cette pierre magique et encore trop méconnue des joailliers français dans leurs designs.

J'espère également que ce travail aura un impact dans ma vie professionnelle future.

4 - INTRODUCTION

« Regardez, la voilà, la pierre russe prophétique! Ô astucieux Sibérien. Elle est toujours verte comme l'espoir et seulement en soirée elle est imprégnée de sang. C'est de cette façon et depuis le début du monde, mais elle s'est dissimulée pendant longtemps, restée cachée sous terre, elle s'est permise d'être découverte le jour où le Tsar Alexander est devenu majeur, quand un grand enchanteur est venu en Sibérie pour trouver la pierre, un magicien. » (Semyonovich, 1884).

L'alexandrite est considérée comme la pierre précieuse nationale de la Russie. Ses couleurs, vert et rouge, la localité de ses gisements dans les montagnes de l'Oural et la date à laquelle la première pierre a été trouvée (jour de l'anniversaire du tsar Alexandre II le 17/04/1831), sont autant de symboles qui en font un emblème parfait sous la Russie tsariste.

L'alexandrite est une variété du minéral chrysobéryl. Cette pierre est très recherchée en raison du changement distinct de couleur qu'elle exhibe sous la lumière du jour (vert bleu) et sous la lumière incandescente (rouge pourpre). Les alexandrites de bonnes qualités sont même parfois plus recherchées que les rubis, les saphirs et les émeraudes de même calibre. Les prix peuvent également atteindre des sommets suivant la taille, la clarté, la brillance et la couleur en lumière du jour et en lumière incandescente.

L'alexandrite est une gemme importante de par sa rareté, son prix, son phénomène optique et sa symbolique. La singularité de cette pierre de qualité gemme a conduit de nombreux observateurs à la considérer de manière toute aussi prépondérante que le diamant. Ces prix astronomiques couplés à la demande grandissante du marché, ont incité à fabriquer des produits synthétiques. La prolifération du développement des techniques pour modifier la clarté des pierres ainsi que les nouveaux procédés de traitement et de mise en valeur des pierres précieuses causent une progression significative dans l'identification des produits synthétiques, a poussé les gemmologues vers une enquête plus approfondie des caractéristiques de cette pierre.

Pour résoudre aux problèmes d'imitations et parvenir à différencier l'alexandrite synthétique de la naturelle, il est utile de comparer des pierres de référence de l'alexandrite naturelle et synthétique afin de mettre en évidence leurs particularités respectives. Tout d'abord, ce mémoire commencera par un historique de l'alexandrite naturelle et synthétique pour bien définir l'objet d'étude.

Cette étude porte sur une recherche approfondie des propriétés gemmologiques de l'alexandrite naturelle et synthétique. Il s'agira de comparer l'alexandrite naturelle et synthétique, analyser les résultats et rechercher parmi la littérature si ces résultats sont exacts, faux ou nouveaux.

Pour ce faire, les échantillons utilisés sont décris ainsi que les techniques employées pour l'application des tests. Puis, le détail des résultats d'observation et analyse est présenté. Les similitudes, différences et complémentarités des échantillons permettront l'interprétation des résultats.

Un des objectifs est de proposer un ou des critères de distinction entre l'alexandrite synthétique et la naturelle. Dans cette partie finale, l'exposition des faits, des explications et des causes rendront possible l'établissement de solutions.

5 - L'ALEXANDRITE NATURELLE

<u>I L'alexandrite naturelle une variété du chrysobéryl</u>

1) Propriétés gemmologiques

a) Chimie



Figure 1 Chrysobéryl coussin 5.67 ct de Tunduru en Tanzanie (Weinberg, 2014)

Pour bien comprendre les propriétés de l'alexandrite, il faut tout d'abord s'intéresser au chrysobéryl. L'alexandrite est une variété du chrysobéryl.

Le chrysobéryl est un oxyde de béryllium et d'aluminium; sa formule chimique est BeAl2O4. L'aluminium et le béryllium sont presque toujours en partie remplacés par du fer responsable de la couleur de la pierre (vert jaune à brunâtre) (Bariand & Poirot, 1998; Schmetzer, 2010).

b) Propriétés physiques

Le chrysobéryl est un minéral dur (8.5), il a une grande résistance aux chocs (clivages difficiles, cassure conchoïdale (Bariand & Poirot, 1998), bonne résistance mécanique, thermique et chimique), sa densité reste assez élevée (3.71 à 3.75) et son éclat est vif (indices de réfraction np 1.742 à 1.745, nm 1.748 à 1.753 et ng 1.755 à 1.759 avec une biréfringence de 0.008 à 0.011). Le chrysobéryl est une pierre anisotrope, biaxe positive ou négative, qui a une dispersion de 0.015, bleuit légèrement sous le filtre de Chelsea et est généralement inerte aux Ultra Violet Longs (UVL) et inerte à jaune vert aux Ultra Violet Courts (UVC) (Gemmes, 2012). Le chrysobéryl est légèrement dichroïque et laisse apercevoir une bande d'absorption due au fer dans la région bleue du spectre. La structure pseudohexagonale favorise la formation de lacunes cristallines tabulaires. Lorsqu'elles sont nombreuses, elles peuvent donner à la pierre un aspect chatoyant développé par la taille en cabochon (œil de chat) (Bariand & Poirot, 1998 ; Schmetzer, 2010).

c) Morphologie et inclusions

Les cristaux sont souvent aplatis, striés, trapus, à angles rentrants et fréquemment maclés. Le clivage donne des fragments en coins reconnaissables dans les alluvions (Bariand & Poirot, 1998). Le chrysobéryl gemme ne comporte que très rarement des inclusions. Cependant on peut trouver des givres liquides ainsi que des traces d'accroissement cristallin et des surfaces de suture entre panneaux de croissance. On y rencontre également de petites inclusions protogénétiques d'apatite, des cristaux de quartz, des inclusions fluides formant des empreintes de doigts partiellement guéries et enfin des fibres de goethite (Gübelin & Koivula, 1997).



Figure 2 Cristal de quartz dans un chrysobéryl jaune de Malgassy (Gübelin & Koivula, 1997)

2) Etymologie et gisements

a) Etymologie

Le chrysobéryl ou cymophane a été ainsi nommé à la fin du XVIIIème siècle par sa couleur et sa brillance : du grec « krusos » et « bêrullos » signifiant respectivement « or » et « béryl » c'est à dire pierre brillante. Au début, le chrysobéryl était considéré comme une variété de chrysolite (Bariand & Poirot, 1998 ; Schmetzer, 2010).

b) Les différents gisements du chrysobéryl

Les conditions de gisement du chrysobéryl sont analogues à celles du béryl, avec lequel il est parfois associé. Sa résistance aux chocs et sa densité en font un constituant fréquent des alluvions issues de pegmatites granitiques. Les graviers gemmifères du Sri Lanka en sont de grands pourvoyeurs de même que Madagascar (Alaotra), l'Inde (Orissa, Madhya, Pradesh et Andra Pradesh), la Tanzanie et le Brésil, les régions de Malacacheta, Corrego do Fogo, Teofilo-Otôni, Corrego da Faisca, Americanas, Corrego Alegre, Teixeira de Freitas et Padre Paraiso (Bariand & Poirot, 1998 ; Schmetzer, 2010).

Il Les caractéristiques minérales de l'alexandrite naturelle

1) L'alexandrite : définition

Comme il a été dit précédemment, l'alexandrite est une variété de chrysobéryl (oxyde de béryllium et d'aluminium) qui affiche un changement de couleur en fonction de la nature de la source lumineuse : rouge en lumière incandescente et vert en lumière naturelle.

2) Propriétés gemmologiques

a) Les propriétés chimiques de l'alexandrite

La présence de chrome est responsable du changement de couleur de la pierre. Ce changement de couleur résulte d'un remplacement à petite échelle de l'aluminium par de l'oxyde de chrome. La formule chimique de l'alexandrite est BeAl2O4 (Schmetzer, 2010).

Le tableau 1 montre une gamme d'éléments traces et d'éléments ultra traces contenues dans des alexandrites provenant de 5 pays différents (ces résultats ont été collectés à partir d'un LA-ICP-MS avec une résolution spectrale de 5 scans et 20 points d'analyse) :

	Russie, Oural	Brésil, Hematita	Indes	Sri Lanka	Tanzanie, Lake Manyara
Wt%					
V203	0.002-0.031	0.010-0.021	0.059-0.149	0.002-0.073	0.001-0.025
Cr2O3	0.04-0.80	0.05-0.55	0.05-0.23	0.02-0.41	0.24-1.16
Fe2O3	0.23-2.01	0.71-1.39	0.22-0.74	0.52-1.29	0.50-1.13
ppm					
В	4.3-4.9	eld-2.2	1.3-12	7-125	eld-10
Ga	86-393	56-131	136-220	230-1333	64-181
Ge	0.7-17	eld-1.4	eld-0.78	eld-2.6	eld-1.5
Sn	22-1530	274-2294	0.3-3.5	1.22-461	2.3-123
Ta	0.01-1364	eld-0.11	eld-0.02	eld-78	0.01-3.3

Tableau 1 Eléments traces contenus dans cinq alexandrites provenant de pays différents (Schmetzer, 2010).



Figure 3 Alexandrite trillion 1.21 ct de la région de Déobhog en Inde (Weinberg, 2014)

Grace à ce tableau on peut en conclure que les alexandrites possèdent en plus grande quantité du vanadium, du chrome et du fer. De même, on peut trouver en quantité moindre du bore, du gallium, de germanium, de l'étain et du tantale.

Le tableau 1 montre également que les alexandrites d'Inde détiennent le plus de vanadium en comparaison avec les alexandrites Russes, Brésiliennes et Sri Lankaises. Celles de Tanzanie présentent environ six fois plus de chrome que les Russes. Enfin, ce sont les alexandrites du Brésil qui exhibent le plus de fer (Schmetzer, 2010). b) Propriétés optiques et physiques

Voici les caractéristiques optiques de l'alexandrite (Gemmes, 2012 ; Liddicoat, 2005) :

- Caractère optique : Biaxe positif ou négatif
- Polariscope : Anisotrope, rétablit tous les 90°
- Indice de réfraction en moyenne : np : 1.742 à 1.745

nm : 1.748 à 1.753

```
ng : 1.755 à 1.759
- Biréfringence ΔN : 0.008 à 0.011
```

- Dispersion : 0.015
- Pléochroïsme : Trichroïsme moyen à fort pourpre / vert / vert bleu
- Filtre Chelsea : Rouge
- U.V.L : Rouge fort
- U.V.C : Rouge faible
- Spectre optique :



Figure 4 Spectres d'alexandrite dans la direction pléochroïque rouge (Liddicoat, 2005).

Dans la direction pléochroïque pourpre rouge, le spectre de l'alexandrite montre :

- des lignes marquées dans le rouge à 678 nm et à 680.5 nm
- des plus faibles à 645 nm et 655 nm, une bande d'absorption entre 540 et 605 nm
- des lignes faibles dans le bleu à 468 nm, 473 nm et 476.5 nm
- un cutoff dans le violet (Liddicoat, 2005).



Figure 5 Spectre d'alexandrite dans la direction pléochroïque verte (Liddicoat, 2005).

Dans la direction pléochroïque verte, l'alexandrite montre :

- des lignes marquées dans le rouge à 678 nm et 680.5 nm
- des lignes plus faibles à 645 nm, 649 nm, 655 nm et 665 nm
- une bande d'absorption est présente entre 555 nm et 640 nm

- un cutoff dans le violet à environ 470 nm (Liddicoat, 2005).

Voici les caractéristiques physiques de l'alexandrite (Gemmes, 2012 ; Liddicoat, 2005) :

- Densité : 3.71 à 3.75 en moyenne
- Dureté : 8.5
- Cassure : Conchoïdale
- Clivage : Imparfait {001}, distinct {110}
- Résistance mécanique : Moyenne
- Résistance chimique : Bonne
- Résistance thermique : Moyenne

c) Morphologie des cristaux et inclusions



Figure 6 Macle polysynthétique d'alexandrite (Schmetzer, 2010).

pseudo hexagonal.

L'alexandrite est un minéral orthorhombique. La plupart des bruts trouvés affichent des cristaux maclés répétitivement avec un habitus pseudo hexagonal. Les macles sont en « V » et montrent un assemblage cyclique avec des angles rentrants. Les cristaux simples sont rares et affichent des formes tabulaires ou prismatiques trapues, le plus souvent striées (*Bariand & Poirot, 1998*).

La première description d'un cristal d'alexandrite a été publiée par Gustav Rose. Il s'est rendu compte que la plupart des spécimens affichent des cristaux maclés répétitivement avec un habitus bipyramide

Koksharov, de son côté, a noté qu'il existe des cristaux avec une forme secondaire tabulaire et les décrit comme étant (aussi) des macles pseudo hexagonales.

Zhernakov, a également décrit la morphologie des alexandrites. Il dépeint les alexandrites comme étant des prismes hexagonaux. De même, il existe des macles géminées, polysynthétiques, des macles juxtaposées par contact et par interpénétration (Schmetzer, 2010).

L'examen microscopique de l'alexandrite montre que la plupart des pierres exhibent des modèles de structure de croissance interne complexe. L'alexandrite brute est souvent trouvée emmêlée dans une matrice composée généralement de grain fin de mica phlogopite. La majorité des inclusions minérales a été déterminées comme étant du phlogopite. Des inclusions d'actinolites, de biotites, de diopsides (Gübelin & Koivula, 1997), des cristaux d'apatite et de fluorite sont également rencontrés. De nombreuses fractures internes dans les cristaux d'alexandrite sont remplies avec du liquide (Weinberg, 2014).



Figure 7 Inclusion de mica dans une alexandrite (Gübelin & Koivula, 1997).

3) Variétés et confusions

a) Les variétés de l'alexandrite

L'alexandrite œil de chat possède les mêmes caractéristiques gemmologiques que l'alexandrite facettée. Cependant cette pierre présente quelques spécificités propres : elle affiche notamment une combinaison chatoyante de couleur jaune, marron, grise ou bleu verte en lumière du jour à orange ou marron rouge à pourpre rouge en lumière incandescente. Le style de taille typique de cette pierre est le cabochon. Ses pléochroïsmes varient avec la transparence. La plupart sont indétectables, les pierres semi-transparentes peuvent montrer un fort trichroïsme (Gemmes, 2012 ; Liddicoat, 2005).

	Tourmaline	Saphir couleur changeante	Grenat couleur changeante
Polariscope	Anisotrope	Anisotrope	lsotrope
Indice de réfraction	1,634 à 1,650	1.759 à 1.778	1.740 à 1.760
Biréfringence	0.015 à 0.028	0.008 à 0.009	Nul
Pléochroïsme	Dichroïsme fort	Dichroïsme fort	Nul
Densité	3.06 à 3.12	4	3.60 à 3.90
Dureté	7 à 7.5	9	7 à 7.5
Particularités		Spectre différent	Spectre différent

b) Des confusions possibles avec l'alexandrite

Tableau 2 Trois pierres naturelles qui portent à confusion (Gemmes, 2012).

Le tableau 2 montre trois exemples de pierres naturelles pouvant facilement être confondues avec l'alexandrite naturelle. La tourmaline, le saphir et le grenat à couleur changeante sont des gemmes qui peuvent ressembler fortement à l'alexandrite juste en les regardant. En rouge sont notés les caractères de différenciations les plus nets (*Gemmes, 2012* ; Liddicoat, 2005).

4) Les gisements à travers le monde

a) Les gisements de l'alexandrite



Figure 8 Carte des gisements d'alexandrite selon leur importance (carte trouvée sur Wikipedia et complétée par Maud Canard, 2014)

La figure 8 nous montre les gisements d'alexandrite à travers le monde. Elle est établie à partir des données (Weinberg, 2014 ; Schmetzer, 2011 ; Fritsch et Marcos-Pascual, 1997). On peut voir que l'alexandrite est surtout présente au Brésil, sur la côte sud est de l'Afrique et en Inde. Les gisements des Etats-Unis, d'Australie, de Russie et d'Espagne sont secondaires.

b) Les conditions de genèse de l'alexandrite

L'alexandrite se forme dans différentes roches : des pegmatites granitiques, des schistes, des gneiss et des marbres. Elle est aussi présente dans des dépôts alluviaux (*Pradat*, 2014).

C'est également une pierre métasomatique. La métasomatose est une forme de métamorphisme de contact, qui résulte de l'intrusion d'une roche magmatique dans une roche sédimentaire, provoquant un changement de chimie globale des roches avec un échange d'éléments chimiques.

On trouve de l'alexandrite dans des gisements analogues à ceux de l'émeraude comme des grès ultramafiques. Les dépôts de ce type sont les plus communs et ont une importante signification. Le grès se développe dans des roches ultramafiques métamorphisées, qui ont été altérées en talc ou en schiste chlorite et en serpentinite avec des reliquats de péridotite serpentinée. Les dépôts de grès se forment en plusieurs étapes durant lesquelles sa minéralisation du grès à haute température est atteinte grâce à des processus hydrothermaux qui forment aussi des veines de feldspar, quartz feldspar et de quartz (Kievlenko, 2003). En Russie, l'alexandrite se forme également dans du grès ultramafique. Elle est reliée aux veines de phlogopite glimmerites, qui se trouvent dans des lentilles ultramafiques et sont contrôlées par un système complexe de schiste. De telles zones sont souvent associées avec des corps d'amphibolite et de diorites. Au Brésil, les roches métasomatiques de biotite-phologopite et phlogopite-talc, qui contiennent de l'émeraude et de l'alexandrite, se développent près des veines dans des zones tectoniques en relation avec des roches ultramafiques. En Tanzanie, l'alexandrite est minée en petite quantité dans des schistes biotites en contact avec des pegmatites. Du grès granitique, des quartzites, des dolomites et du schiste de l'ancien système Usagaran contient des roches mafiques métamorphisées et ultramafiques (Kievlenko, 2003).

5) Couleurs dans l'alexandrite

a) Les causes des couleurs de l'alexandrite et ses variations

La cause du changement de couleur dans l'alexandrite dépend de 3 facteurs différents. Le premier est la concentration des éléments traces et leur distribution dans les différents sites du cristal, causant la couleur. Il s'agit principalement du chrome trivalent (Cr3+) et occasionnellement du fer trivalent (Fe3+) et du vanadium trivalent (V3+). Le deuxième est l'orientation de la table par rapport aux axes du cristal. Enfin le troisième est l'épaisseur de l'échantillon qui détermine les longueurs variables du chemin de la lumière voyageant à travers la pierre facettée (Weinberg, 2014 ; Schmetzer, 2010).

Les impuretés chimiques très sont souvent responsables de la couleur dans les minéraux et les gemmes. Une même impureté peut cependant donner plusieurs couleurs : c'est le cas du chrome trivalent (Cr³⁺), qui donne la couleur verte et rouge. En effet, le site cristallographique qui héberge l'impureté colorante n'a pas les mêmes dimensions dans ces deux cas, la lumière est donc absorbée différemment par l'ion Cr³⁺. Les spectres d'absorption de la lumière de ces deux couleurs sont très semblables (deux pics d'absorption assez larges) pourtant ils sont légèrement décalés sur le spectre de la lumière visible : les lumières absorbées et



Figure 9 Schéma du changement de couleur dans l'alexandrite (Fritsch, 2006)

transmises ne sont donc pas les mêmes dans chaque cas. C'est ainsi que le vert absorbe le rouge et le rouge absorbe le vert et transmet le rouge. L'alexandrite qui est colorée par le Cr³⁺, possède un site cristallographique de taille intermédiaire à celui du vert et du rouge. C'est pourquoi l'alexandrite peut apparaître sous ces deux couleurs (*Fritsch*, 2006). b) Colorimétrie

Beaucoup de publications aujourd'hui utilisent « CIE Lab ».

Les données colorimétriques d'une alexandrite facettée d'Hematita au Brésil sont représentées ci-contre.

Les coordonnées pour la lumière du jour D65 sont : L* = 56.82 ; a* = -14.95 ; b* = 6.01 Les coordonnées pour la lumière incandescente A sont : L* = 55.54 ; a* = 4.58 ; b* = -3.07

Les paramètres sous lumière du jour D65 sont : chroma saturation C*ab = 16.11; angle de nuance hab = 158° ; couleur : verte.



(Schmetzer, 2010).

Les paramètres sous lumière incandescente A sont : chroma saturation Cab = 5.51; angle de nuance hab = 326° , couleur : pourpre.

La différence de couleur $\Delta E^*ab = 21.56$, différence angle de nuance $\Delta h^*ab = 168^\circ$.

Ces données montrent qu'il y a bien un changement de couleur, de nuance et de saturation sous lumière incandescente et sous lumière de jour (Schmetzer, 2010).

c) « L'effet alexandrite »

« L'effet alexandrite », tout comme le pléochroïsme, sont des phénomènes associés à l'absorption de la lumière dans des gemmes particulières.

Le changement de couleur que possèdent certaines gemmes lorsqu'on les regarde dans des environnements lumineux différents se nomme « l'effet alexandrite ». L'alexandrite nous apparaît verte en lumière naturelle et rouge en lumière artificielle. Cet effet est associé à la présence de chrome dans la pierre et à l'absorption différentielle des ondes lumineuses, selon que le spécimen se trouve dans un environnement où le bleu domine (la lumière naturelle) ou dans un environnement dans lequel le rouge domine (la lumière artificielle) (Weinberg, 2014 ; Payette, 1995).

III A la découverte de l'alexandrite naturelle et de son marché

1) Histoires de l'alexandrite

a) L'origine et la symbolique de l'alexandrite

Selon une histoire populaire - et controversée - ce minéral fut ainsi nommé par le Comte Lev Alekseevitch Perovskii (1792-1856) en l'honneur du tsarévitch Alexandre, futur Alexandre II (1818-1881). Cette variété fut découverte par le minéralogiste finlandais Nils Gustaf Nordenskjöld (1792-1866) le 17 avril 1831, le jour de l'anniversaire du tsar dans la mine Izumrudnye Kopi, en Oural, à côté de la rivière Takovaya, à 96 km à l'Est d'Ekaterinburg (*Bariand & Poirot, 1998 ; Schmetzer, 2010*). L'alexandrite est devenue le symbole du règne d'Alexandre II et plus tard de la Russie tsariste. Associant les couleurs de la Sainte Russie (rouge et vert) (*Bariand, & Poirot, 1998*), l'alexandrite fut immédiatement populaire parmi l'aristocratie russe. Une autre interprétation veut que le vert de l'alexandrite représente l'espoir et la renaissance des réformes menées par le Tsarévitch pour la Russie. La couleur rouge, quand à elle, représente le sang (celui de l'assassinat du Tsar) et la révolution (*Weinberg, 2014*).



Figure 11 Portrait du Tsar Alexandre II (Weinberg, 2014).

b) Les dates marquantes de l'alexandrite

- 1831 : première pierre découverte par Gustaf Nordenskjöld.
- 1833 : présentation de la pierre par le Comte Lev Alekseevitch Perovskii au grand public ainsi qu'à la famille impériale et lui donne le nom « d'alexandrite ».
- 1834 : découverte des propriétés de la pierre par Nils Gustaf Nordenskjöld.
- 1839 : première publication par Gustav Rose à propos de la cristallographie et de détails minéralogiques sous le nom de « chrysobéryl » dans le journal *Poggendorff's Annalen der Physik and Chemie.*
- 1842 : première publication à propos du changement de couleur sous le nom « d'alexandrite ».
- 1917 : fin de la production d'alexandrite dans les mines de l'Oural.
- 1930 : découverte de gisements d'alexandrite près de Dowerin en Australie.
- 1987 : découverte d'alexandrites au Brésil dans la zone de Minas Gerais.
- 1990 : découverte de gisements à Madagascar près d'Ilakaka et de Sakaraha.
- 1993 : découverte de gisements en Tanzanie à Tunduru.
- 2005 : découverte de gisements en Inde à Narsipattnanm (Weinberg, 2014 ; Schmetzer, 2010).

c) Quelques alexandrites célèbres dans des musées

L'unique cristal d'alexandrite trouvé dans les montagnes de l'Oural, dans la mine mythique de Izurudnye Kopi, fait 5 724 g pour 25 x 14 x 11 cm.

Le plus large agrégat trouvé en Russie pèse 5.38 kg et comprend 22 cristaux d'alexandrites dont le plus gros fait environ 7 cm de diamètre pour 5 379 g. Il se nomme « Kochubei's druse », en l'honneur du prince Petr Arkadevich Kochubei (1825-1892) qui était un grand collectionneur et est conservé au musée Fersman de Moscou (Russie) (Schmetzer, 2010).

Un des plus gros bruts connu de chrysobéryl trouvé de l'histoire fait 1 876 ct. De ce brut en est sorti une alexandrite de 66 ct taillé en facettes qui est conservé au Smithsonian Institute (USA).

Le plus gros brut d'alexandrite de qualité gemme a été découvert en 1967 par Jules Roger Sauer, représentant de la compagnie « Amsterdam Jewellers », dans la zone de Jaqueto au Brésil. La pierre a été nommée « Sauer Alexandrite », elle pèse 122400 ct. Elle est conservée dans la collection privée de Sauer au Amsterdam Sauer à St Thomas aux Virginie Islands (USA) (Weinberg, 2014).



Figure 12 Le fameux "Kochubei's druse" (Schmetzer, 2010).

La collection « Leuchtenberg » qui fait partie de la collection de minéralogie à Munich (Allemagne) contient quelques alexandrites d'excellentes qualités d'origine russe. De même, la collection « Koksharov » possède de nombreux échantillons exceptionnels de cette gemme au Museum d'Histoire Naturelle de Londres (Royaume-Uni). Nicolai Ivanovich von Koksharov (1818-1892) est le plus connu des cristallographe et minéralogiste russe du 19^{ème} siècle. Il a étudié à l'Institut de minéralogie de St Petersburg dans les années 1830 et a dévoué sa carrière à l'étude et l'enseignement de la morphologie des cristaux. La collection Koksharov contient des échantillons comparables à ceux détenus dans le musée de minéralogie de St Petersburg. Elle contient un nombre incalculable de tourmalines, topazes, béryls et alexandrites exceptionnels et a été vendue en 1865 au British Museum (Schmetzer, 2010).

2) Le marché de l'alexandrite

a) L'utilisation de l'alexandrite en joaillerie

Au XIXème siècle, l'alexandrite était très appréciée de l'aristocratie impériale russe ainsi que sous l'époque Victorienne anglaise. On peut voir sur de nombreuses peintures de l'époque des bijoux arborant cette gemme. Comme en témoigne la figure 13 de l'impératrice Russe Alexandra Feodoronvna (1798-1860 et mère d'Alexandre II) peint entre 1832 et 1833 par Franz Krüger. Le tableau la montre portant une parure comprenant des bracelets, des éléments de corsage, des pendants d'oreilles et un collier de perles. Les pierres ont été signalées comme étant des alexandrites. Proportionnellement à la taille de l'impératrice, on peut dire que ces pierres mesurent approximativement entre 1 et 5 cm de long. Aujourd'hui, cette pierre reste encore prisée et utilisée dans des réalisations contemporaines et harmonieuses malgré sa rareté (Weinberg, 2014 ; Schmetzer, 2010).



Figure 13 Portrait de l'Impératrice Feodorovna (Weinberg, 2014).

b) Les ventes et achats de l'alexandrite

L'alexandrite de haute qualité est non commune dans la joaillerie moderne du fait de sa rareté et donc de son prix trop élevé pour le public ordinaire. Même les pierres de plus basse qualité et plus incluses restent onéreuses et limitées dans l'offre, c'est pourquoi l'alexandrite ne sera jamais un marché de masse. Dans de nombreuses ventes aux enchères, on peut y trouver des alexandrites sur des bijoux datant de l'époque victorienne, art nouveau sur des bijoux griffé et



Figure 14 Alexandrite de 21.42 ct vendu chez Christie's (Christie's, 2014).

« Tiffany's » (Weinberg, 2014). En mars 2014, chez Christie's, s'est tenue une vente aux enchères exceptionnelle. Le lot n°224 correspondait à une alexandrite russe de 21.42 ct, estimée entre 500 000 et 700 000 \$ (Christie's, 2014).

Il existe de nombreuses règles afin d'acheter une alexandrite en toute sécurité :

- Le client doit toujours demander un certificat d'authenticité lorsqu'il achète une pierre établie par un laboratoire d'expertise reconnu.

- Le changement de couleur est le plus important facteur déterminant la qualité et la valeur d'une alexandrite. Plus le changement de couleur est évident et la couleur vive, plus la pierre est estimée.

- L'alexandrite idéale est celle avec un ton moyen et une couleur intense voir vive : bleu vert sous lumière du jour à un rouge rubis ou rouge pourpre sous lumière incandescente.

- Le client doit être plus vigilant lorsqu'on lui propose une pierre de grande dimension car il est rare de trouver une alexandrite pesant plus de 0.25 ct (Weinberg, 2014).

Qualité	Passable	Bonne	Très bien	Extrêmement bien
0.25-0.49 ct	100 à 425 \$	425 à 2 000 \$	2 000 à 3 000 \$	3 000 à 4 000 \$
0.50-0.99 ct	150 à 575 \$	575 à 2 200 \$	2 200 à 4 000 \$	4 000 à 6 000 \$
1.00-1.99 ct	200 à 800 \$	800 à 2 800 \$	2 800 à 5 500 \$	5 500 à 8 000 \$
2.00-2.99 ct	400 à 1 500 \$	1 500 à 3 300 \$	3 300 6 500 \$	6 500 à 9 000 \$
3.00-4.99 ct	600 à 2 500 \$	2 500 à 4 500 \$	4 500 à 7 500 \$	7 500 à 13 250 \$

Voici quelques exemples de prix en dollars (The GemGuide, 2012) :

Tableau 3 Divers prix de l'alexandrite selon la qualité (tableau réalisé avec les indications de The GemGuide, 2012).

Sur internet, les prix varient considérablement. Ainsi, on peut trouver une alexandrite taille brillant d'Inde de 1.19 ct de bonne qualité à 4 213 \$ et une autre du Brésil de 0.15 ct de qualité passable pour 134 \$ (Weinberg, 2014).

6 - L'ALEXANDRITE SYNTHETIQUE

I La formation du chrysobéryl synthétique

1) Définition de la synthèse

Le mot synthétique vient du latin « synthesis » ou du grec « sunthesis » voulant dire « composition ». Une pierre synthétique est identique à une pierre naturelle (en termes de composition, de structure, de propriétés et d'apparences), sauf qu'elle est fabriquée par l'homme. Elle est équivalente à une gemme naturelle.

2) Les propriétés du chrysobéryl synthétique

Pour réaliser la synthèse d'un chrysobéryl, on utilise en général un germe avec un cristal déjà prédéfini. Le germe va croître selon les conditions de température et de pression qui lui ont été soumis. Il en résulte des cristaux pesant pour certains quelques kilos. Les propriétés physiques et chimiques du chrysobéryl synthétique sont les mêmes que la naturelle, à l'exception des informations présentés ci-après.



Figure 15 Chrysobéryl oeil de chat synthétique 1.30 ct Czochralski (Pradat, 2014)

Il La découverte des différents procédés de synthèse de l'alexandrite 1) Méthode des flux

a) L'histoire de l'invention de la méthode des flux

La croissance des alexandrites par la méthode des flux remonte à la seconde moitié du 19ème siècle. En 1845, Ebelman utilisa des flux de borate pour synthétiser de très petits cristaux de chrysobéryl. Quelques années après, Deville, Caron, Hautefeuille et Perrey ont également signalé un succès similaire (Kane, 1987). En 1972, la compagnie Creative Crystal Inc. basée à San Ramon en Californie brevette et produit les premières alexandrites synthétiques en utilisant la méthode des flux (Weinberg, 2014). En 1975, les japonais inventent l'alexandrite fabriquée par dissolution anhydre à base d'oxyde de plomb, de fluorure de plomb et d'oxyde de bore (Pradat, 2014).

b) Les étapes techniques de la méthode des flux



Figure 16 Méthode des flux (Weinberg, 2014)

Le solvant du flux et du nutriment est chauffé audessus du point de liquéfaction et est ensuite maintenu à cette température pendant une période suffisante pour dissoudre les oxydes de nutriments dans le flux. Ensuite, la masse fondue est refroidie lentement à une vitesse constante jusqu'à ce que le flux se solidifie. Enfin, le cristal qui s'est développé dans le flux au cours du refroidissement est retiré du creuset par dissolution du flux. Les flux couramment utilisés pour l'alexandrite sont PbO-PbF2, Li2MoO4-MoO3 et V2O5. Les températures sont généralement comprises entre 1350° C et 800° C. Les températures de vitesse de

refroidissement sont comprises entre 0,125° C à 3° C par heure. Les germes cristallins peuvent être du chrysobéryl naturel ou synthétique ou de l'alexandrite. Cr2O3, Fe2O3 et/ou V2O3 sont utilisés comme dopants (Schmetzer, 1996).

2) Méthode Czochralski

a) L'histoire de l'invention de la méthode Czochralski

En 1916, Jan Czochralski (1885-1953), un chimiste polonais, développe une nouvelle méthode pour synthétiser les rubis. C'est une méthode efficace et rapide produisant des pierres sans défauts à partir d'un mélange. Cette expérience produit des cristaux simples d'un millimètre de diamètre à 150 cm de long. En 1950, G.K. Teal et J.B. Little du laboratoire Bells aux Etats-Unis ont utilisé cette méthode pour faire croître un cristal de germanium qui plus tard a mené à une production à grande échelle pour des applications de semi-conducteurs.

En 1977, c'est au tour de Allied Corporation dans le New Jersey de créer des alexandrites synthétiques à partir de cette technique. En 1986, les japonais fabriquent des alexandrites œil



Figure 17 Méthode Czochralski (Weinberg, 2014)

de chat avec ce procédé (Koivula, 1988). En 1992, le nom « alexite » est utilisé pour une alexandrite synthétique fabriquée par la méthode de croissance Czochralski (Weinberg, 2014).

b) Les étapes techniques de la méthode Czochralski

La méthode mise au point par Czochralski fait intervenir un germe qui est placé au contact de la matière en fusion. La matière à cristalliser est fondue dans un creuset en platine ou en iridium. Le germe est ensuite remonté en tournant dans le sens opposé de la rotation du creuset, tirant avec lui la matière qui refroidit et cristallise (Pradat, 2014).

3) Fusion par tirage horizontal en zone flottante

a) L'histoire de l'invention de la méthode en fusion par tirage horizontal en zone flottante

Cette méthode a été développée par un scientifique arménien, le professeur Bagdosarov à l'Institut de cristallographie de l'Académie des sciences russes dans les années 1970 (Weinberg, 2014). En 1986 les japonais créent la méthode sous fusion par tirage horizontal en fusion de zone.

b) Les étapes techniques de la méthode en fusion par tirage horizontal en zone flottante

Cette méthode est similaire à la méthode de Czochralski, mais le cristal est tiré horizontalement et non verticalement (ce procédé est identique à la méthode Bridgman horizontale). A l'aide d'un récipient de tungstène et des techniques de fusion lente, le récipient est tiré sur une longue période sous un élément chauffant. Le temps dépend de la taille de la capsule et des matériaux cristallisés. L'alexandrite croit à environ 2 mm/heure (Pradat, 2014).

4) Cristallisation orientée horizontalement

 a) L'histoire de l'invention de la méthode par cristallisation orientée horizontalement Cette méthode a été développée dans les années 1980 par Vladimir Gurov à l'Institut de géologie et de géophysique sibérien (Schmetzer, 2010). En 1988, les Russes créent des alexandrites sous fusion par tirage horizontal en zone flottante modifiée (HOC) et les commercialisent depuis 1994 (Schmetzer, 2013).

b) Les étapes techniques de la méthode par cristallisation orientée horizontalement

En général, le chrysobéryl BeAl2O4 cristallise en deux phases : la première à partir d'un mélange à haute température suivit par un refroidissement, et la deuxième subit une transition polymorphique à basse température (1826°C) qui est ensuite stabilisée à température ambiante.

La croissance de monocristaux d'alexandrite est effectuée dans un creuset conteneurs en molybdène - dans une atmosphère d'argon purifiée. Les dimensions des conteneurs sont de 150 à 160 mm de long jusqu'à 70 mm de large. Les récipients sont remplis d'un mélange de béryllium et d'oxyde d'aluminium ; l'oxyde provoquant la couleur est le chrome. Une fixation permet l'introduction d'un germe orienté dans le nez du récipient. Le taux de croissance du cristal est de 1,5 à 3 mm par heure (Schmetzer, 2013).

III Les caractéristiques minérales de l'alexandrite synthétique

1) Propriétés gemmologiques

a) Les propriétés physiques et optiques

Le tableau 4 répertorie les données en gemmologie classique selon les différents modes de croissance.

	Czochralski	Fusion de zone	Méthode des flux
Caractère optique Biaxe positif		Biaxe positif	Biaxe positif
Polariscope	Anisotrope	Anisotrope	Anisotrope
Indice de réfraction	1.741 à 1.750	1.740 à 1.755	1.743 à 1.750
Biréfringence	0.008 à 0.009	0.007 à 0.010	0.008 à 0.009
Dispersion	0.015	0.015	0.015
Pléochroïsme	Rouge magenta / jaune orange / vert bleu	Rouge foncé / vert jaune / vert intense	Rouge / jaune foncé / vert
Filtre de Chelsea	Rouge	Rouge vif	Rouge vif
UVL	Rouge vif	Faible rouge terne	Nul à fort rouge orangé
UVC	Rouge Inerte à faiblement rouge		Nul à rouge modéré
Densité	3.70 à 3.75	3.68 à 3.78	3.70 à 3.73
Dureté	8 à 9	8,5	8à9
Cassure	Faiblement, conchoïdale	Irrégulière, conchoïdale	Faiblement, conchoïdale
Clivage	Imparfait	Imparfait	Imparfait
Résistance mécanique	Résistance mécanique Bonne		Bonne
Résistance chimique	Bonne	Bonne	Bonne
Résistance thermique		Bonne	Bonne

Tableau 4 propriétés gemmologiques de l'alexandrite synthétique selon son mode de croissance (tableau réalisé avec les indications de Pradat, 2014 ; Gemmes, 2012 ; Schmetzer, 2010).

Aucune information concernant la méthode HOC n'a été trouvée (Pradat, 2014 ; Gemmes, 2012 ; Schmetzer, 2010).

b) Les propriétés chimiques

Kurt Nassau dans son livre *Gems made by man* analyse la composition d'un mélange : il utilise 199 g de BeAl204, 0.12 g de Cr203 et 0.24 g de Fe203 chauffé dans un creuset d'iridium de 5.08 cm de diamètre en atmosphère réductrice. Avec un germe, il en résulte un cristal de 1.9 cm de diamètre et de 7.6 cm de long.

Les alexandrites synthétiques crées avec la méthode des flux montrent des quantités variables d'aluminium, de chrome, de vanadium, de fer, de gallium, de germanium, de bismuth, de molybdène et d'étain (détectables par FluoX) (Schmetzer, 1996).

De manière générale, les alexandrites synthétiques présentent un changement de couleur plus prononcé que les alexandrites naturelles, ce qui est dû à l'abondance de l'élément chrome ajouté dans le mélange.



Figure 18 Brut d'alexandrite synthétique 302 g Czochralski (Pradat, 2014).

L'étude des alexandrites formées grâce à la méthode HOC

(cristallisation orientée horizontalement) révèlent que l'élément dominant causant la couleur est le chrome (0.30 - 0.43 wt %) et en plus petite quantité le vanadium (0.07 - 0.14 wt %). D'autres éléments de transitions ont été détectés comme le fer, le manganèse et le titane, proche de la limite de détection (0.01 wt %). Le tableau 5 récapitule les résultats trouvés avec cette méthode (Schmetzer, 2013).

Les résultats suivants ont été collectés à partir d'un LA-ICP-MS avec une résolution spectrale de 5 scans et 20 points d'analyse (Schmetzer, 2013) :

	Gamme	Moyenne
TiO2	0.0-0.03 wt%	0.01 wt%
V2O3	0.07-0.14 wt%	0.10 wt%
Cr2O3	0.30-0.43 wt%	0.38 wt%
MnO	0.0-0.03 wt%	0.01 wt%
Fe2O3	0.0-0.03 wt%	0.01 wt%

Tableau 5 Quantité des composés présent dans une alexandrite synthétique HOC (Schmetzer, 2013).

c) La morphologie et les inclusions des cristaux

L'identification des faces d'un modèle de croissance d'un échantillon d'alexandrite d'origine inconnue ne permet pas de réaliser une détermination ou une distinction entre une pierre naturelle et une pierre synthétique (Schmetzer, 2010).

En grossissement, on peut voir des aiguilles, des bulles, des stries courbes (Liddicoat, 2005), des résidus de fondant, des inclusions métalliques, des fractures



Figure 19 Inclusion de flux (Gübelin & Koivula, 1997).

en forme de plume, des petits cristaux de platine et un aspect sirupeux dans la masse (Pradat, 2014).

On note dans les alexandrites synthétiques des « plumes » de résidus de flux, des lignes solidifiées de gouttes de flux délimitant les bords des faces du cristal, des petites plaques de platine hexagonales ou triangulaires provenant de la croissance de la pierre dans le creuset, des lignes de tube de flux et d'oxyde de plomb donnant une couleur orange rouge

lumineuse aux inclusions de flux (Gübelin & Koivula, 1997).

Les alexandrites synthétiques crées grâce à la méthode HOC possèdent des stries de croissance courbes, des petites bulles, de nombreuses fissures et fibres orientées, des cavités allongées et opaques parallèles à l'axe b du cristal ainsi que des tunnels opaques (Schmetzer, 2013).

Avec la méthode des flux, l'alexandrite synthétique montre des plans de croissance parallèle, des zones de couleurs, des « plumes », des « empreintes de doigts », des inclusions bi-phasiques, des bulles, des tunnels, des voiles courbes et des inclusions métalliques de platine (Schmetzer, 2013).

Les alexandrites réalisées avec la méthode Czochralski montrent des bulles de gaz allongées et des zones de croissance courbes et irrégulières, toutefois la plupart du temps ces matériaux ne présentent aucun signe d'inclusion (Koivula, 2000).

2) Variétés et confusions

a) Les variétés de l'alexandrite synthétique

Il existe deux sortes d'alexandrites synthétiques : l'alexandrite transparente et l'alexandrite œil de chat. Des noms commerciaux ont été donnés aux alexandrites crées en laboratoire : Alexite, Nicholas Created Alexandrite et Inamori Created Alexandrite (Gemmes, 2012).

L'alexandrite œil de chat synthétique possède les mêmes l'alexandrite caractéristiques gemmologiques que facettée synthétique. Cependant cette pierre présente quelques spécificités propres (Liddicoat, 2005) : elle affiche notamment de la chatoyance, des couleurs bleu vert en lumière du jour et marron rouge à rouge pourpre en lumière incandescente. L'alexandrite œil de chat est une pierre semi-transparente et présente un lustre vitreux à subadamantine. Le style de taille typique de cette pierre est le cabochon.



Figure 20 Alexandrite oeil de chat synthétique 0.59 ct (Pradat, 2014).

b) Des confusions possibles avec l'alexandrite synthétique

Le tableau 6 montre trois exemples de pierres synthétiques pouvant facilement être confondues avec l'alexandrite synthétique. Le corindon et le spinelle à couleur changeante ainsi que le verre manufacturé sont des gemmes qui peuvent ressembler fortement à l'alexandrite juste en les regardant. En rouge sont notés les caractères de différenciations les plus nets (*Gemmes, 2012*; Liddicoat, 2005).

	Corindon synthétique couleur changeante	Spinelle synthétique couleur changeante	Verre manufacturé
Polariscope	Anisotrope	lsotrope	Isotrope
Indice de réfraction	1,759 à 1,778	1.720 à 1.730	1.440 à 1.700
Biréfringence	0.008 à 0.009	Nul	Nul
Pléochroïsme	Dichroïsme fort	Nul	Nul
Densité	4	3.58 à 3.64	2.08 à 4.30
Dureté	9	8	6
Particularités	Parfois bulles, zones courbes et parallèles	Parfois bulles	

Tableau 6 Trois pierres synthétiques qui portent à confusion (Gemmes, 2012).

3) Les producteurs de l'alexandrite synthétique

Les principaux pays de fabrication sont (Gemmes, 2012) :

- la Biélorussie (société Solix à Minsk)

- les Etats-Unis : sociétés Allied Signal (New Jersey), J.O. Crystal (Redondo Beach, Californie), Chatham (San Marcos, Californie) et Creative Crystal (San Ramon, Californie)

- le Japon : sociétés Kyocera (Yamagata), Seiko (Tokyo) et Sumitomo (Osaka)

- la Russie : sociétés Rusgems (Moscou), Tairus (Akademgorodok) et IGG

4) Couleurs dans l'alexandrite synthétique

a) Les causes des couleurs de l'alexandrite synthétique et ses variations

Tout comme l'alexandrite naturelle, la cause du changement de couleur dans l'alexandrite synthétique dépend de 3 facteurs différents. La couleur de l'échantillon finale est tributaire de la quantité des colorants ajoutée, de leur qualité et des autres éléments traces ajoutés dans le mélange (*Schmetzer, 2010*).

b) Les données colorimétriques de l'alexandrite synthétique

La colorimétrie, les causes de la couleur ainsi que les causes du changement de couleur sont similaires aux alexandrites naturelles. Il est toutefois intéressant d'analyser les spectres d'absorption avec et sans lumière polarisée de cubes d'alexandrites synthétiques fabriqués grâce à la méthode HOC.

Le spectre d'absorption X, Y et Z en lumière polarisée d'un cube de 3 mm de long est donné sur le graphique ci-contre. Le spectre analysé en lumière non polarisée le long des axes a, b et c est donné en dessous. En lumière polarisée, il y a un changement distinct de couleur en passant de la lumière incandescente à la lumière du jour pour X et Y. Un bleu vert est apparent dans la direction Z en lumière du jour et en lumière incandescente. Ce pléochroïsme marqué nous permet de déterminer l'orientation approximative d'un cristal brut ou d'une pierre facettée en immersion au microscope. En lumière non polarisée, les couleurs et le spectre le long des 3 axes a, b et c sont toujours dépendants de 2 ou 3 directions de vibrations X, Y et Z. Le pléochroïsme indique que le vert en lumière du jour est visible dans la direction parallèle à a. Un changement de couleur distinct est également noté dans la direction parallèle à c. De plus, dans la direction parallèle à b, le changement de couleur est aussi clairement perceptible - d'un intense vert bleu au pourpre. Cela indique qu'il n'y a pas d'orientation définie dans laquelle on puisse voir le vert et le plus spectaculaire changement de couleur dans l'alexandrite (Schmetzer, 2013). Ces résultats ont été collectés à partir d'un LA-ICP-MS avec une résolution spectrale de 5 scans et 20 points d'analyse.



Figures 21 et 22 Spectres d'absorption avec et sans lumière polarisée de cubes d'alexandrites synthétiques HOC (Schmetzer, 2013)

Polarisation	Х	Y	Z	Orientation	Axe a	Axe b	Axe c
Max (nm)	569	566	586	Max (nm)	570	572	569
	414	420	422		423	420	415
Min (nm)	483	494	489	Min (nm)	492	486	490

Tableau 7 Position des pics selon l'axe de polarisation et d'orientation dans une alexandrite synthétique (Schmetzer, 2013).

IV L'utilisation de l'alexandrite synthétique et son marché

1) Utilisation de l'alexandrite synthétique

Comme beaucoup de pierres précieuses, les plus populaires sont les plus chères. Particulièrement dans les grandes dimensions, les prix des pierres précieuses naturelles les plus demandées sont prohibitifs pour le consommateur moyen. Il y aura donc toujours un marché parallèle pour les pierres de synthèses avec un coût moindre. Dans le cas de l'alexandrite, la version synthétique est non seulement beaucoup plus abordable, mais elle est effectivement disponible dans une variété de tailles et de formes calibrées qui ne pourra jamais être offerte avec des pierres naturelles. Les bijoux sertis de pierres synthétiques offrent ainsi un panel beaucoup plus large de choix.

On appel « laser à alexandrite » un laser constitué des éléments produisant une alexandrite (vanadium, chrome et fer). Aujourd'hui, des centaines de lasers sont disponibles sur les marchés, mais seulement quelques uns sont régulièrement utilisés. Bien que l'alexandrite synthétique soit largement utilisée dans le secteur de la bijouterie, elle est principalement utilisée comme laser. Les « lasers à alexandrite » ont d'abord été recherchés et développés par Allied Corp. La société a investi plus de 100 millions de dollars dans le développement de ce système de laser et de croissance du matériau laser. Ce laser a été développé pour des applications militaires et gouvernementales. Le laser est plus récemment devenu utile pour éliminer les poils, l'encre des tatouages et les varices. Le « laser à alexandrite » peut



Figure 23 Laser à alexandrite (Weinberg, 2014).

également être utilisé pour la gravure, le perçage, le marquage des métaux ainsi que les revêtements métalliques et céramiques. Il est intéressant de noter que les alexandrites synthétiques ne contenant que de très petites quantités de chrome sont les plus efficaces dans l'utilisation du laser (Weinberg, 2014).

2) Marché de l'alexandrite synthétique

Il faut être prudent lors de l'achat d'une alexandrite synthétique car de nombreux négociants utilisent indifféremment le terme pour des imitations comme pour des corindons à changement de couleur. Le prix par carat varie souvent en fonction du degré de changement de couleur : excellent, très bon, bon, passable, et minimal (Geolite, 2014).

Formes	Changement de couleur	Prix en \$
Rond 4 mm	Excellent	26 \$
Rond 5 mm	Excellent	53 \$
Rond 6 mm	Excellent	79 \$
Rond 7 mm	Excellent	138 \$
Rond 8 mm	Excellent	201 \$
Rond 10 mm	Excellent	391 \$
Rond 10 mm	Minimal	112 \$

Voici quelques exemples de prix :

Tableau 8 Divers prix pour une alexandrite synthétique ronde (tableau réalisé avec les données de Geolite, 2014).

Les prix des alexandrites synthétiques sont donc bien moins chers que ceux des alexandrites naturelles. Environs 115 fois plus cher pour une pierre ronde de 4 mm de diamètre naturelle affichant un changement de couleur intense.

7 - MATERIAUX ET METHODES

l Les matériaux étudiés

Le tableau 9 catalogue les douze échantillons étudiés pour cette étude. Les pierres MC01 et MC12 m'ont été prêtées par des camarades de classe. Les autres gemmes m'ont été confiées par le CRG. J'ai essayé d'avoir le même nombre de pierres naturelles que de pierres synthétiques afin d'uniformiser les résultats. De plus, la collecte des pierres n'a pas été facile car le CRG n'avait pas plus de dix pierres dans ses collections.

N°	Photos	Espèce	Nature des pierres	Source	Masse en ct	Côtes L x I x ep en mm	Taille
MC01		Chrysobéryl	Alexandrite œil de chat naturelle	?	0.64	3.8 x 5.4 x 3.5	Cabochon ovale
MC02		Chrysobéryl	Alexandrite naturelle	Russie	3.28	12 x 7.2 x 4.8	Brut
MC03		Chrysobéryl	Alexandrite œil de chat naturelle	Brésil	0.58	5.4 x 4.1 x 3.1	Cabochon ovale
MC04	0	Chrysobéryl	Alexandrite naturelle	Brésil	0.11	Ø 2.8 x 1.3	Rond brillant
MC05		Chrysobéryl	Alexandrite naturelle	Brésil	1.01	5.5 x 9 x 2.4	Brut
MC12		Chrysobéryl	Alexandrite naturelle	Sri Lanka	0.18	2.8 x 3.7 x 2.3	Ovale brillant
MC06		Chrysobéryl synthétique	Alexandrite synthétique	Bulgarie	0.32	5.6 x 2.9 x 2.3	Brut
MC07	\bigcirc	Chrysobéryl synthétique	Alexandrite synthétique	Etats- Unis	0.17	Ø 3.4 x 1.4	Rond brillant
MC08		Chrysobéryl synthétique	Alexandrite synthétique	?	0.94	7.1 x 5.2 x 3.1	Poire brillant

MC09	Chrysobéryl synthétique	Alexandrite synthétique	?	2.13	5.4 x 7.2 x 3	Brut
MC10	Chrysobéryl synthétique	Alexandrite synthétique	Etats- Unis	0.29	Ø 4 x 2.2	Rond brillant
MC11	Chrysobéryl synthétique	Alexandrite synthétique	?	29.80	20.5 x 19.3 x 11.5	Brut

Tableau 9 Tableau des échantillons

La plupart des échantillons sont vert en lumière naturelle mais certains montrent des tonalités de couleur plus subtiles. En effet, les échantillons MC01 et MC03 tendent vers le marron alors que MC10 et MC12 tendent vers le bleu. De même, la clarté diffère à travers ce panel de pierres : MC01, MC02, MC08, MC09, MC10 et MC12 sont des gemmes de couleur foncée alors que le reste des pierres demeure assez clair.

La distribution de la couleur est pour la majorité homogène sauf pour les échantillons MC01, MC03, MC10, MC11 et MC12. Pour les deux premières, les pierres sont des « yeux de chat ». La pierre MC11 présente un zonage de couleur et les pierres MC10 et MC12 montrent un centre pourpre et des extrémités vert bleu.

Le critère de transparence des échantillons est relativement le même pour toutes les pierres : elles sont toutes transparentes mises à part MC01 qui est opaque, MC02 qui est translucide et MC11 qui varie de transparent à opaque selon l'endroit où on l'examine.



Figure 24 Photo des échantillons échelle 1

Les échantillons de la figure 24 ont été pris en photo à l'échelle 1, en lumière du jour et dans l'ordre croissant des numéros. Une règle graduée met en évidence les dimensions des pierres.

II Méthodes utilisées

1) Instruments de gemmologie classique

a) Les balances traditionnelles et hydrostatiques

La balance traditionnelle utilisée est une *Tanita 100 ct* portable, elle permet de lire le poids d'une pierre en carat avec une précision au millième.

La balance hydrostatique utilisée est une Mettler. La densité relative d'une matière est définie par le rapport entre la masse d'un volume de cette matière et la différence entre la masse de ce volume avec un volume identique dans l'eau. Ainsi on détermine la masse A de la pierre dans l'air et sa masse B après immersion dans l'eau. Grâce au principe d'Archimède il s'ensuit la formule suivante : d = A / (A-B).

b) Le Leveridge ou calibre à diamant digital

Le leveridge utilisé est un *Presidium* digital, il permet de mesurer les dimensions des pierres en mm avec une précision au millième.

c) Le dichroscope

Le dichroscope à calcite utilisé est de la marque Gem-A.

d) Le Filtre de Chelsea

Le filtre de Chelsea utilisé est un Chelsea Colour Filter TM déposé par la Gem-A.

e) La lampe à UV

La lampe à Ultra Violet utilisée est un *VL-6.LC* dont les tubes UV Court et UV Long présentent une puissance de 12 watts.

La luminescence est un rayonnement produit lorsque certaines substances accumulent un surplus d'énergie et la libèrent en émettant des rayons lumineux qui ne sont pas le résultat d'une incandescence. Le mécanisme produisant cette luminescence est associé aux niveaux d'excitation des atomes dans la substance. L'énergie absorbée permet aux électrons d'atteindre un niveau énergique plus élevé et, lorsque les électrons retournent à leur état normal, le surplus d'énergie est alors libéré sous forme d'onde électromagnétique (Payette, 1995).

f) Le microscope

Le microscope optique utilisé est un *Leica MZ6*, il permet de voir les inclusions grâce à une trinoculaire permettant un grossissement x 6.3 à 100. Nous avons également utilisé une fibre optique de la marque *Nossigem*.



Figure 25 Microscope Leica MZ6

g) Le réfractomètre

Le réfractomètre utilisé de la marque GIA. Le joint optique est du diodométhane saturé au soufre dont l'indice de réfraction est 1.79.

h) Le spectroscope

Le spectroscope en prisme utilisé est un *Rayner*, il permet d'analyser le spectre des pierres colorées. La pierre absorbe une partie de la lumière blanche on obtient alors un spectre d'absorption. Un tel phénomène aide à l'identification de la nature de la pierre étudiée.

2) Instruments de litho-préparation et de laboratoires

a) Les disques de pré-polissage diamanté

Lors de l'examen des différents échantillons, il est apparu que certaines pierres ont eu besoin d'une préparation afin d'obtenir des résultats optimaux.

Les gemmes taillées MC04, MC07, MC08, et MC10 ont subi un élargissement de leur collette. La procédure s'est effectuée en cours de litho-préparation avec l'assistance Mr Lenta et Mr Loyen. La pierre MC09 a été émerisée et polie afin d'enlever la texture externe égrisée. Les pierres nécessitant une pointe de culasse plus grande ont été émerisées sous différentes poudres abrasives (du plus gros au plus fins). En ajoutant deux faces planes, parallèles et polies, l'observation des inclusions et des mesures spectrométriques est facilitée.

Les disques de pré-polissage diamanté sont des feuilles métalliques étamées, revêtues de diamants dans un liant de résine noire, à appliquer sur un disque magnétique. On utilise ces disques pour le pré-polissage des échantillons, leur dureté est variable. On peut utiliser de l'eau comme lubrifiant. La marque de ces disques est Struers, le modèle des disques est MD Piano 80, 120, 220, 500, 1200, 2000 et 4000.



Figure 26 Disque diamanté

b) La polisseuse manuelle monoplateau

La polisseuse manuelle monoplateau est de la marque Escil modèle Saphir 320. Son plateau permet de recevoir les disques de polissage et de pré-polissage diamanté. Sa vitesse est variable : de 50 à 600 t/mn.

c) La spectrométrie de fluorescence X en dispersion d'énergie (EDXRF)

Une autre méthode pour une analyse élémentaire qualitative et quantitative des éléments majeurs et mineurs dans les échantillons, a été réalisée avec l'aide de la spectrométrie à dispersion d'énergie de fluorescence aux rayons X (EDXRF). Le détecteur est un Rigaku NEX CG à géométrie cartésienne, aussi appelé cible secondaire. Cet instrument possède un refroidissement électronique Peltier, une haute performance, une grande surface de détection active et un équilibre optimal de la résolution spectrale et du haut taux de comptage. La plage d'analyse est de 50 kV. L'instrument à une tension maximale de 50 kV, un courant maximum de 2.00 mA et une puissance de 50 W.



Figure 27 Spectromètre à fluorescence X EDXRF

d) La spectrométrie Infrarouge à transformée de Fourier (FTiR)

Un spectromètre FTiR Vertex 70 de chez Bruker à transformée de Fourier a été utilisé lors de cette étude. Les spectres obtenus en transmission ont été réalisés avec une résolution de 4 cm-1 sur une plage de nombre d'ondes allant de 1500 à

4500 cm-1 et en cumulant 100 scans par spectres. La spectrométrie Infrarouge à transformée de Fourier (FTiR) permet de détecter les vibrations caractéristiques des liaisons chimiques présentent dans le matériau.

e) Le Microscope Electronique à Balayage (MEB)

La composition chimique des échantillons a été analysée avec un microscope électronique à balayage de type JEOL JSM 5800 LV. Le détecteur travaille en dispersion d'énergie. L'oxygène est généralement calculé en stoechiométrie. Les spectres et données quantitatives ont été obtenus dans les conditions suivantes : tension d'accélération 20 kv, courant 0.3 nA, temps d'acquisition de 200 secondes. Nous avons testé 3 échantillons synthétiques et 3 échantillons naturels. Cet instrument s'est révélé très utile pour identifier les inclusions affleurantes à la fois par imagerie et par microanalyse.

f) La spectrométrie UV-Visible-Proche Infrarouge (UV-Vis-PiR)

Nous avons étudié l'absorption des échantillons dans le domaine de l'Ultra Violet du visible et du proche Infrarouge grâce au spectromètre UV-Vis-PiR Varian Cary 5G. Les spectres obtenus en transmission ont été réalisés sur une plage allant de 250 à 1500 nm mais pour certains l'intervalle fut réduit. L'échantillonnage s'est effectué pour un pas de 1 nm, une bande passante spectrale de 1 nm et un temps d'accumulation de 1 seconde par point, soit une vitesse de 60 nm/min. L'analyse des spectres en transmission effectuée par la spectrométrie UV visible proche Infrarouge (UV-Vis-PiR) permet de mesurer les positions d'absorption et l'intensité relative des pics.



Figure 28 Spectromètre UV-Vis-PiR Varian Cary 5G
8 - RESULTATS

<u>I Les résultats obtenus en gemmologie classique</u> <u>1) Changement de couleur</u>



Figure 29 Photo des échantillons naturels sous lumière naturelle (à gauche) et incandescente (à droite)



Figure 30 Photo des échantillons synthétiques sous lumière naturelle (à gauche) et incandescente (à droite)

L'alexandrite possède la particularité de changer de couleur selon la nature de la source lumineuse.

Les échantillons proposés à l'étude possèdent également cette particularité mais ils diffèrent selon la couleur et l'intensité du changement de couleur. Les pierres ont été prises en photo avec un appareil photo Canon EOS 550D avec et sans polariseurs croisés.

Le tableau 10 met en avant les différentes couleurs et leurs intensités avec et sans lumière incandescente.

Numéros des pierres	Couleur en lumière naturelle	Couleur en lumière incandescente	Intensité du changement de couleur
MC01	Vert marron foncé	Pourpre	Faible
MC02	Vert foncé	Marron rouge	Moyen
MC03	Vert marron	Rouge	Moyen
MC04	Vert	Pourpre	Moyen
MC05	Vert	Pourpre	Faible
MC12	Vert bleu foncé	Pourpre	Faible
MC06	Vert	Pourpre	Moyen
MC07	Vert	Rouge	Faible
MC08	Vert foncé	Pourpre	Fort
MC09	Vert foncé	Pourpre	Fort
MC10	Vert bleu foncé	Rouge pourpre	Fort
MC11	Vert	Pourpre	Fort

Tableau 10 Récapitulatif des couleurs sous lumières incandescentes et naturelles des échantillons

2) Inclusions microscopiques

Lors de l'examen approfondi des inclusions microscopiques, il est apparu que toutes les pierres de cette étude montrent une diversité d'inclusions importantes quelles soient naturelles ou synthétiques.

L'échantillon MC01 montre de multiples fractures internes, des éléments à l'aspect fibreux, des inclusions en forme de voile (figure 31) et une cavité allongée, perpendiculaire aux fibres, en bas au centre de la pierre.

MC02 possède de nombreux plans de fractures, des fissures (figure 32) ainsi que des cristaux inclus.

La pierre MC03 présente une inclusion de forme cubique (figure 33), des plans de clivage et des inclusions à l'aspect fibreux de couleur orange.

MC04 possède des inclusions en forme d'empreinte de doigts (figure 34), des inclusions à l'aspect brillant et orange, des cavités et des inclusions ouvertes.

La gemme MC05 montre de longues stries sur toute la surface du cristal (figure 35) et des cristaux ouverts.

Enfin, la gemme MC12 présente un zonage de couleur et des inclusions solides marron (figure 36).

MC06 possède des cavités, des zones de coloration sphériques et troubles ; on peut également apercevoir des voiles colorés bleu (figure 37) ainsi que des petites inclusions.

L'échantillon MC07 présente de multiples inclusions solides alignées marron, des aiguilles dissoutes, des cristaux et des inclusions triangulaires noires à l'aspect métallique (figure 38).

MC08 possède des inclusions alignées à l'aspect métallique (figure 39) et de multiples empreintes de doigts courbes.

MC09 est une pierre qui ne présente pas d'inclusion dans son ensemble, cependant il y a deux inclusions fluides aplaties (figure 40).

La pierre MC10 montre une multitude d'inclusions fluides (figure 41).

MC11 présente de multiples inclusions à l'aspect métallique triangulaires (figure 42), des givres de guérison courbe, des cavités et des restes de fondant sur la partie externe.





Figure 37 MC06 Voile Bleu



Figure 39 MC08 Inclusions métalliques



Figure 38 MC07 Inclusion triangulaire à aspect métallique



Figure 40 MC09 Inclusion fluide



Figure 41 MC10 Inclusions fluides

Figure 42 MC11 Inclusion triangulaire

<u>3) Mesures gemmologiques</u>

Numéros des pierres	Indice de Réfraction	Biréfringence	Signe optique	Réaction au filtre de Chelsea	Densité
MC01	PL	PL	PL	Aucune	3.66
MC02	PL	PL	PL	Léger rouge	3.69
MC03	PL	PL	PL	Rouge	3.69
MC04	1.740-1.751	0.011	Biaxe +	Rouge	3.41
MC05	PL	PL	PL	Rouge	3.58
MC12	1.738-1.747	0.009	Biaxe +	Rouge	3.39
MC06	1.740-1.751	0.011	Biaxe +	Rouge	3.67
MC07	1.740-1.751	0.011	Biaxe +	Rouge	3.42
MC08	1.740-1.751	0.011	Biaxe +	Rouge	3.72
MC09	PL	PL	PL	Léger rouge	3.69
MC10	1.741-1.752	0.011	Biaxe +	Rouge	3.73
MC11	PL	PL	PL	Rouge	3.56

Tableau 11 Tableau des mesures gemmologiques de tous les échantillons

Le tableau 11 met en lumière les résultats obtenus en gemmologie classique. « PL » signifie qu'il n'y a pas de lecture possible. En effet, les échantillons MC02, MC05, MC09 et MC11 sont des bruts ; la lecture des indices de réfraction est particulièrement difficile. Tous les échantillons sont fortement trichroïques lorsqu'on les regarde au dichroscope :

MC01 : vert marron - pourpre - vert bleu

MC02 : vert bleu - marron rouge - vert foncé

MC03 : vert marron - rouge - vert bleu

MC04 : vert - pourpre - vert bleu

MC05 : vert bleu - pourpre - vert

MC06 : bleu - vert - pourpre

MC07 : vert - marron - vert bleu

MC08 : vert bleu - marron jaune - rouge

MC09 : bleu vert - marron jaune - vert

MC10 : bleu - rouge - vert

MC11 : vert - pourpre - vert bleu

MC12 : vert - pourpre - vert bleu

4) Luminescence UV

Chaque échantillon a été décrit selon l'intensité, la couleur et l'homogénéité du résultat vu sous les deux longueurs d'ondes.

Numéros des pierres	UV Longs	UV Courts
MC01	Fort - Rouge - Homogène	Moyen - Vert jaune - Homogène
MC02	Faible - Rouge - Homogène	Aucun
MC03	Faible - Rouge - Homogène	Aucun
MC04	Faible - Rouge - Hétérogène	Aucun
MC05	Fort - Rose rouge - Hétérogène	Faible - Vert - Homogène
MC12	Faible - Rouge - Homogène	Faible - Rouge - Hétérogène
MC06	Fort - Rouge - Homogène	Aucun
MC07	Moyen - Rouge - Homogène	Aucun
MC08	Moyen - Rouge - Hétérogène	Aucun
MC09	Fort - Orange rouge fluo - Homogène	Fort - Orange rouge fluo - Hétérogène
MC10	Intense - Orange rouge fluo - Homogène	Intense - Orange rouge fluo - Hétérogène
MC11	Faible - Rouge - Homogène	Aucun

Tableau 12 Tableau des résultats UV

On peut ainsi noter que tous les échantillons réagissent aux UVL mais que seulement cinq d'entre eux réagissent aux UVC.

Il Les résultats gemmologiques obtenus en laboratoire

Les spectres obtenus ont la même allure pour tous les échantillons dans les catégories naturelles et synthétiques. Les analyses n'ont pas été réalisées en prenant en compte l'orientation cristallographique des pierres.

<u>1) Les résultats de la spectrométrie Infrarouge à transformée de Fourier (FTiR)</u> a) Les spectres de pierres naturelles

Les spectres des pierres d'alexandrite naturelle MC01, MC02 et MC04 sont les plus représentatifs : la variété de l'absorption totale va de 1500 à 1552 cm-1 pour MC01, de 1500 à 1816 cm-1 pour MC02 et enfin de 1500 à 1868 cm-1 pour MC04. On peut voir que les pics et les bandes larges sont sensiblement à la même position : 2181, 2418, 3128, 3234 et 3645 cm-1 en moyenne. En ce qui concerne la forme des pics, MC02 et MC04 présentent des pics fins, à l'inverse de MC01 qui possède plus une bosse. A 3645 cm-1, MC04 exprime un pic fin ; en revanche MC01 et MC02 présentent des épaulements. Des pics n'existent pas dans certains

échantillons : c'est le cas du pic fin à 2362 cm-1 présent uniquement sur les pierres MC02 et MC04, de même que pour l'épaulement à 2781 cm-1 (juste avant le pic fin à 3234 cm-1) qui existe seulement pour les gemmes MC01 et MC02. MC02 et MC01 sont les seuls échantillons à avoir un faible épaulement à 3294 cm-1 ainsi qu'un triplet à 3556, 3595 et 3645 cm-1. MC04 est la seule pierre à avoir un triplet à 3637, 3668 et 3705 cm-1. Sur les figures 44, 45 et 46 on remarque qu'il n'y a pas de pics, de bosses ou d'épaulements supplémentaires ou cachés non vus sur la figure 43.









Figures 44, 45 et 46 Divers élargissements des spectres de la figure 43





Figure 47 Spectres Infrarouges de l'échantillon naturel MC01 sous différents axes







La pierre MC03 est un cabochon ovale : il est possible de mesurer l'absorption dans trois axes perpendiculaires de la forme taillée. Les spectres de l'échantillon MC03 ont été collectés selon les axes a, b et c représentés sur les figures 47, 48, 49 et 50.

La variété de l'absorption totale va de 1500 à 1772 cm-1 pour l'axe a, de 1500 à 1867 cm-1 pour l'axe b et de 1500 à 1886 cm-1 pour l'axe c. On peut voir que certains pics et bandes larges sont sensiblement à la même position : 2179, 2416 et 3124 cm-1 en moyenne. Des pics n'existent pas sur certains axes : c'est le cas de l'épaulement à 2059 cm-1 présent uniquement sur les axes a (léger) et b ainsi que du pic à 3238 cm-1 sur les axes a et b. Concernant la forme des pics, l'axe b montre un pic fin à 3238 cm-1 alors qu'il s'agit d'une bosse pour l'axe a. Sur les figures 48, 49 et 50 on remarque qu'il n'y a pas de pic, de bosse ou d'épaulement supplémentaires ou cachés non vus sur la figure 47 à 2179 et à 2416 cm-1.



c) Les spectres des pierres synthétiques





figure 51

Les spectres des pierres d'alexandrite synthétique MC07, MC09 et MC10 sont les plus caractéristiques : la variété de l'absorption totale va de 1500 à 1533 cm-1 pour MC07, de 1500 à 1678 cm-1 pour MC09 et enfin de 1500 à 1716 cm-1 pour MC10. On peut voir que le pic fin à 1857 cm-1 est sensiblement à la même position pour tous les échantillons. Des pics fins n'existent pas sur certains axes : c'est le cas de l'épaulement à 2092 cm-1 présent uniquement sur les échantillons MC07 et MC10, du pic fin à 3240 cm-1 qui se retrouve seulement chez MC07, et enfin de la bande large à 3411 cm-1 uniquement présente sur la gemme MC09. Concernant la forme des pics, pour ce panel d'échantillons, ils ont tous la même forme. Sur les figures 52, 53 et 54 on remarque qu'il n'y a pas de pic, de bosse ou d'épaulement supplémentaire ou caché non vu sur la figure 51.

d) Un récapitulatif des pics d'absorption communs

Le tableau 13 récapitule la valeur des positions des pics d'absorption. Les pics de tous les échantillons y sont rassemblés.

N°	MC01	MC02	MC03	MC04	MC05	MC12	MC06	MC07	MC08	MC09	MC10	MC11
				1672	1678		1674	1678				
				1718	1720		1718				1716	
											1793	
	1849			1853	1853		1851	1853	1843	1849	1857	
c			2056	2088	2063		2056	2092	2086	2063	2092	
tiol	2181	2173	2179	2189		2146						
.d		2362		2354								
osc	2418	2416	2416	2430		2422						
l'al		2501				2557						
S S												2661
piq	2781	2780										
es	3128	3122	3124	3139		3112						
s d	3234	3230	3238	3238	3246	3240		3240				
aur	3294	3298										
/ale		3446								3411		
-	3564	3566										
	3595	3600										
	3645	3643	3635	3637								
				3668		3678						
			3707	3705								

Tableau 13 Récapitulatif de la position des pics, épaulements et bandes larges d'absorption en cm-1

Les spectres d'absorption infrarouge des échantillons naturels et synthétiques présentent quelques différences : les pierres naturelles ont davantage plus de pics que les pierres synthétiques (pratiquement deux fois plus). Les quatre pics rapprochés à 2173, 2354 et 2416 et 2501 cm-1 sont absents sur les échantillons synthétiques, il en est de même pour les pics situés vers 3120, 3300 cm-1 et entre 3560 et 3700 cm-1. En revanche, les pics à 1674, 1718 et 1851 cm-1 ainsi que la bande large à 2056 cm-1 sont repérés sur les deux types d'alexandrites. On peut aussi noter quelques pics seuls pour les échantillons MC10 et MC11 respectivement à 1793 cm-1 et 2661 cm-1. Toutefois ce dernier présentant un spectre très bruité, la position du pic n'est pas certaine.

2) Les résultats de la spectrométrie UV-Visible-Proche Infrarouge (UV-Vis-PiR)

Les spectres obtenus sont sensiblement les mêmes pour tous les échantillons dans les catégories naturelles et synthétiques. Les analyses n'ont pas été réalisées en prenant en compte l'orientation cristallographique des pierres.

a) Les spectres des pierres naturelles

Les spectres des pierres d'alexandrite naturelle MC02, MC03 et MC05 sont les plus représentatifs : la variété de l'absorption totale va de 250 à 346 nm pour MC02, de 250 à 344 nm pour MC03 et enfin de 250 à 288 nm pour MC05. Comme en témoigne la figure 55, on peut voir que les pics et les bandes larges sont sensiblement à la même position à 378, 430, 580, 650, 658 et 680 nm en moyenne. Des pics n'existent pas dans certains spectres : c'est le cas de l'épaulement à 328 nm repéré dans MC05 comme le démontre la figure 56 ; les deux autres spectres étant trop bruités, on ne peut pas exclure la possibilité qu'il soit présent. Concernant la forme des pics, pour ce panel, tous les échantillons ont la même forme.



Figure 55 Spectres Infrarouges des échantillons naturels MC02, MC03 et MC05



Figure 56 Elargissement du spectre figure 55 entre 300 et 370 nm

b) Les spectres de l'échantillon MC01

La pierre MC01 est un cabochon ovale : il est intéressant d'analyser les données selon les trois axes de symétrie de la pierre taillée. Les spectres de l'échantillon

MC03 ont été collectés selon les axes a, b et c de la pierre, représentés sur la figure 57.

La variété de l'absorption totale va de 250 à 376 nm pour l'axe a et de 250 à 374 nm pour les deux autres. On peut voir que certains pics et bandes larges sont sensiblement à la même position : 450, 580, 646, 654 et 686 nm en moyenne. Pour ces spectres, tous les pics ont la même forme et sont tous présents à la même position.



Figure 57 Spectres Infrarouges de l'échantillon naturel MC01 sous différents axes

c) Les spectres des pierres synthétiques

Les spectres des pierres d'alexandrite synthétique MC07, MC08 et MC09 sont les plus caractéristiques : la variété de l'absorption totale va de 250 à 3268 nm pour MC07, de 250 à 336 nm pour MC08 et enfin de 250 à 268 nm pour MC09. Comme en témoigne la figure 58, on peut voir que les pics et les bandes larges sont sensiblement à la même position : 426, 579, 644, 656 et 681 nm en moyenne. Des pics n'existent pas sur certains axes : c'est le cas du triplet à 368, 376 et 382 nm qui se retrouvent seulement dans MC08 et MC07 comme le démontre la figure 59. Concernant la forme des pics, les pics à 426 et 579 nm sont légèrement plus larges pour les échantillons MC09 et MC07.



Figure 58 Spectres Infrarouges des échantillons synthétiques MC07, MC08 et MC09.



Figure 59 Elargissement de la figure 58 de 360 à 390 nm

d) Un récapitulatif des pics d'absorption communs

Le tableau 14 récapitule la valeur des positions des pics d'absorption. Les pics de tous les échantillons y sont rassemblés.

N°	MC01	MC02	MC03	MC04	MC05	MC12	MC06	MC07	MC08	MC09	MC10	MC11
					328							
Ľ										344		
otic					370			372	368			
orp					376			377	376			
bs					388		382	383	382			
d'a	450			422	430		426	425	425	426	422	
cs					470		470		468	468	470	
D									474	472		
des	580	580	580	580	582	576	576	580	583	579	576	585
ur o	646	648	650	652	648		652	653	648	644	644	646
lei	654	654	662	662	654		662	662	656	656	654	654
Š.									667			
	686	680	680	683	680	682	682	684	681	681	680	681

Tableau 14 Récapitulatif de la position des pics, épaulements et bandes larges d'absorption en nm

Les spectres d'absorption UV des échantillons montrent pratiquement autant de pics chez les alexandrites naturelles que les synthétiques. Il n'existe pas de pics présents uniquement dans les alexandrites naturelles ou les alexandrites synthétiques. On peut aussi noter quelques pics seuls pour les échantillons MC05, MC08 et MC09 respectivement à 328, 667 et 343 nm. L'UV-Vis-PiR n'est donc pas une méthode significative pour séparer les alexandrites naturelles des alexandrites synthétiques.

<u>3) Résultats de la spectrométrie de fluorescence X en dispersion d'énergie (EDXRF)</u> a) Les résultats quantitatifs des pierres naturelles

Le résumé des résultats des analyses quantitatives est présenté dans le tableau 15. L'appareil à noter des traces de béryllium aluminium, de fer, de silicium, de calcium, de chrome, de titane, de potassium, de gallium, de zinc, d'étain et de vanadium. On peut remarquer que pour les échantillons MC04 et MC12, l'appareil n'a pas détecté de trace d'étain ; il en est de même avec le vanadium pour les pierres MC02, MC04 et MC05. Le composé BeAl2O4 est présent en moyenne à 99.5 % dans toutes les gemmes. Il correspond au composé le plus abondant dans l'alexandrite naturelle. Le fer le suit juste après, bien que sa quantité soit bien moindre à celle de BeAl2O4 ; l'échantillon MC01 contient environ cinq fois moins de fer que MC03. Le silicium, quand à lui, est environs quatre fois plus présent dans la pierre MC02 que dans la pierre MC12. La teneur en calcium est pratiquement la même dans toutes les gemmes. Le chrome est cinq fois plus important dans l'échantillon MC05 que dans l'échantillon MC04. En revanche pour le titane, MC05 en contient environ vingt fois moins que MC03. Pour le potassium, MC01 en présente environ quatre fois plus que MC04 et même dans toutes les gemmes. Le chrome est cinq fois plus important dans l'échantillon MC05 que dans l'échantillon MC04. En revanche pour le titane, MC05 en contient environ vingt fois moins que MC03. Pour le potassium, MC01 en présente environ quatre fois plus que MC04. Les traces de gallium, de zinc, d'étain

	Echantillons	MC01	MC02	MC03	MC04	MC05	MC12
	Provenance géographique	Inconnue	Russie	Brésil	Brésil	Brésil	Sri Lanka
	BeAl2O4	99.500	99.300	99.200	99.800	99.600	99.700
	Fe2O3	0.091	0.408	0.436	0.045	0.122	0.149
	SiO2	0.161	0.172	0.124	0.076	0.091	0.048
	CaO	0.069	0.065	0.083	0.069	0.075	0.060
Elément	Cr2O3	0.046	0.035	0.035	0.011	0.059	0.033
en masse	TiO2	0.044	0.026	0.098	0.011	0.005	0.006
%	K2O	0.036	0.020	0.026	0.010	0.011	0.017
	Ga2O3	0.003	0.008	0.004	0.004	0.009	0.016
	ZnO	0.002	0.002	0.001	0.002	0.002	0.011
	SnO2	0.003	0.007	0.002		0.008	
	V2O3	0.001		0.003			0.005

et de vanadium sont moindres. La figure 60 représente quatre spectres relatifs à l'échantillon MC01 ; à chaque pic correspond un composé chimique.

Tableau 15 Résultats quantitatifs des pierres naturelles



Figure 60 Différents spectres de l'échantillon naturel MC01

b) Les résultats quantitatifs des pierres synthétiques

L'appareil à noter des traces de béryllium aluminium, de silicium, de fer, de calcium, de molybdène, de chrome, de bismuth, de plomb, de germanium, de potassium, de titane, d'étain, de gallium, de zinc, de vanadium et d'argent. On peut remarquer que pour l'échantillon MC09, l'appareil n'a pas détecté de trace de silicium, de titane, d'étain et de gallium, de plus il est le seul à contenir du

vanadium. Pour la pierre MC06, l'instrument a détecté une teneur en argent qui provient des résidus de métallisation au MEB. La gemme MC08 est la seule qui contient du germanium. Enfin l'échantillon MC11 possède des quantités de molybdène, de bismuth et de plomb non rencontrées jusqu'alors chez les autres pierres synthétiques.

	Echantillons	MC06	MC07	MC08	MC09	MC10	MC11
	Provenance géographique	Bulgarie	USA	Inconnue	Inconnue	USA	Inconnue
	BeAl2O4	99.3	99.4	99.4	99.9	99.7	85.9
	SiO2	0.568	0.131	0.046		0.172	11.8
	Fe2O3	0.037	0.101	0.241	0.007	0.009	1.02
	CaO	0.069	0.274	0.077	0.062	0.078	0.142
	MoO3						0.393
	Cr2O3	0.024	0.035	0.064	0.033	0.035	0.149
	Bi2O3						0.287
Element	PbO						0.236
	GeO2			0.195			
1110356 /0	K2O	0.013	0.027	0.008	0.008	0.014	0.083
	TiO2	0.006	0.006	0.01		0.003	0.013
	SnO2	0.008	0.011	0.002		0.002	0.006
	Ga2O3	0.004		0.002			0.008
	ZnO	0.002	0.002	0.001	0.001	0.002	
	V2O3				0.008		
	Ag2O	0.001					

Tableau 16 Résultats quantitatifs des échantillons synthétiques

En écartant la gemme MC11, le composé BeAl2O4 est présent en moyenne à 99.5 % dans tous les échantillons. Il correspond au composé le plus abondant dans l'alexandrite synthétique. Le silicium le suit juste après, bien que sa quantité soit bien moindre à celle du BeAl2O4 ; la pierre MC06 contient environ douze fois plus de silicium que dans MC08. En revanche, le fer bivalent est environ trente quatre fois plus présent dans cette dernière que dans MC09. La teneur en calcium est pratiquement identique pour toutes les gemmes sauf pour l'échantillon MC07 qui en contient environ quatre fois plus. Le chrome est deux fois plus important dans la pierre MC08 que dans toutes les autres pierres. Les traces de titane, d'étain, de gallium et de zinc sont moindres. La gemme MC11 est différente des autres échantillons. L'instrument a noté une teneur en béryllium aluminium bien inférieure à celle des autres pierres. De même, la quantité en silicium est soixante quatre fois supérieure aux autres gemmes. Celle en fer est douze fois supérieure, celles en

calcium, en titane, en étain et en gallium sont pratiquement similaires et enfin celle en chrome est quatre fois supérieure aux autres échantillons. La figure 61 représente quatre spectres relatifs à l'échantillon MC06 ; à chaque pic correspond un élément chimique



Figure 61 Différents spectres de l'échantillon synthétique MC06

4) Résultats du Microscope Electronique à Balayage (MEB)

a) Les résultats quantitatifs des pierres naturelles

Les teneurs en aluminium, en fer, en chrome et en silicium nous indiquent que les échantillons sont des alexandrites naturelles presque pures. Le résumé des résultats des analyses quantitatives est présenté dans le tableau 17.

Echantillong	Provenance		Elér	nent	s wt S	%	
Echantmons	géographique	0	Al	Fe	Cr	Ge	Si
MC01	Inconnue	60.00	39.85	0.15	0.00	0.00	0.00
MC03	Brésil	61.43	37.81	0.71	0.05	0.00	0.00
MC12	Sri Lanka	62.27	37.08	0.40	0.08	0.00	0.16

Tableau 17 Résultats quantitatifs de trois échantillons naturels

Une seule pierre naturelle présente des traces de silicium. On peut noter que la gemme provenant du Sri Lanka, MC12, contient plus de chrome que MC03, qui vient du Brésil. De même, cette dernière possède plus de fer que les échantillons MC12 et MC01. La quantité en aluminium est légèrement plus élevée pour la pierre MC01 d'origine inconnue.



Figure 62 Spectre de l'échantillon naturel MC01

b) Les résultats quantitatif des pierres synthétiques

Pour les gemmes synthétiques, on remarque que l'échantillon MC09 est le seul à comporter du silicium. De même, MC08 est la seule pierre à présenter du germanium. MC07, originaire des Etats Unis, comporte plus d'aluminium que les deux autre pierres. La quantité de fer présente dans la gemme MC09 est négligeable, néanmoins sa teneur en chrome est deux fois supérieure à celle des deux autres échantillons.

Echantillong	Provenance	Eléments wt %						
Echantinons	géographique	0	Al	Fe	Cr	Ge	Si	
MC07	Etats Unis	55.85	43.76	0.33	0.07	0.00	0.00	
MC08	Inconnue	61.63	37.80	0.28	0.07	0.22	0.00	
MC09	Inconnue	60.12	39.05	0.05	0.16	0.00	0.61	

Tableau 18 Résultats quantitatifs de trois échantillons synthétiques



Figure 63 Spectre de l'échantillon synthétique MC06

9 - DISCUSSION

l Observation générale

Ce mémoire a été réalisé grâce à l'étude de douze échantillons de poids, de dimensions et de tailles différents : six sont des échantillons naturels et les six autres sont des échantillons synthétiques. L'aspect général d'une pierre est un facteur important dans le processus de détermination pour savoir si une gemme est naturelle ou synthétique. Comme expliqué dans les chapitres précédents, une alexandrite pesant plus de 0.25 ct est difficile à trouver (Weinberg, 2014), un intérêt plus assidue doit donc être porté aux pierres de grandes dimensions comme par exemple l'échantillon MC11 qui fait 29.80 ct. De même le doute doit être porté sur des pierres ayant des tailles inattendues : l'échantillon MC09, par exemple, possède une taille trapézoïdale originale. La taille est donc un facteur à ne pas négliger. Un des échantillons est originaire de Russie, un autre de Bulgarie, deux proviennent des Etats Unis, un du Sri Lanka, trois sont Brésiliens et enfin quatre sont d'origine inconnue. La provenance est également un élément déterminant ; une pierre provenant de Bulgarie ou des Etats-Unis doit alerter : les sources restent mineures aux Etats Unis pour avoir une véritable production, quant à la Bulgarie aucune source aujourd'hui n'est reportée (Weinberg, 2014; Schmetzer, 2011; Fritsch et Marcos-Pascual, 1997). Les couleurs des différents échantillons sont relativement similaires : en lumière naturelle il s'agit d'un vert qui tend parfois vers le marron ou le bleu et en lumière incandescente il s'agit d'un pourpre rouge. Un élément important est la couleur de la pierre en lumière naturelle, une couleur trop intense ou inhabituelle comme MC10 (vert bleu violacé intense) doit alerter l'acquéreur. Les échantillons naturels présentent un changement de couleur moins intense que les échantillons synthétiques. Un autre facteur important est l'intensité du changement de couleur : une alexandrite qui montre un changement de couleur distinct et intense comme MC08 est plus suspect qu'une alexandrite au changement de couleur plus faible. La plupart des gemmes sont foncées, opaques et ont une distribution de couleur homogène. A noter deux échantillons sont des « yeux de chat ». Les résultats ont été collectés à l'aide de la gemmologie classique mais aussi avec des instruments de laboratoire comme le FTiR, le MEB, l'UV-Vis-PiR et l'EDXRF. Quatre pierres ont subies une litho préparation afin d'obtenir des résultats optimaux.

Il L'interprétation des résultats obtenus en gemmologie classique

Lors de l'examen approfondi des inclusions microscopiques, il est apparu que les pierres de cette étude montrent une diversité d'inclusions : de multiples fractures internes, des matières à l'aspect fibreux, des inclusions en forme de voile, des cavités, des fissures, des cristaux inclus, des inclusions en forme d'empreinte de doigts, des inclusions ouvertes et du zonage de couleur pour les alexandrites naturelles. En ce qui concerne les alexandrites synthétiques, on peut apercevoir : des cavités, des zones de coloration sphériques et troubles, des voiles colorés bleu, de multiples inclusions solides alignées à l'aspect métallique, des aiguilles dissoutes, de multiples empreintes de doigts courbes, des inclusions fluides aplaties et des givres de guérison courbe. L'étude des inclusions est donc un examen important pour faire la distinction entre une alexandrite naturelle et une alexandrite synthétique (Schmetzer, 2010). En effet, les alexandrites synthétiques présentent toutes des inclusions assez caractéristiques de type synthétique : des zones de coloration sphériques et troubles, des voiles colorés bleu, de multiples inclusions solides à l'aspect métallique, des aiguilles dissoutes, de multiples empreintes de doigts courbes et des givres de guérison courbe. Seul l'échantillon MC09 ne montre que des inclusions fluides aplaties, toutefois la pierre ne comporte aucune autre inclusion, ce qui paraît très douteux dans le cas d'une alexandrite naturelle habituellement incluse. Lors de l'analyse des mesures gemmologiques, on constate que l'indice de réfraction, la biréfringence, le signe optique, la réaction au filtre de Chelsea, la densité et l'analyse des couleurs au dichroscope ne permettent pas de faire une distinction évidente entre les alexandrites naturelles et les alexandrites synthétiques. L'indice de réfraction se situe entre 1.738 à 1.751 pour les alexandrites naturelles et 1.740 à 1.752 pour les alexandrites synthétiques. De même, la biréfringence est légèrement plus basse pour les alexandrites naturelles : 0.010 contre 0.011 pour les alexandrites synthétiques. Enfin la densité est un peu plus faible pour les alexandrites naturelles : 3.57 en moyenne contre 3.63 pour les alexandrites synthétiques. La luminescence n'est pas non plus un élément décisif de distinction entre les alexandrites naturelles et les synthétiques : on note toutefois (en excluant MC11) que l'intensité aux UV Longs est plus forte pour les alexandrites synthétiques que pour les alexandrites naturelles. Sous les UV Courts, on remarque MC01 et MC05 apparaissent vertes.

III L'interprétation des résultats obtenus en laboratoire

Appliquons maintenant les résultats obtenus par les méthodes de laboratoire. Après utilisation du FTiR, les spectres d'absorption infrarouge des échantillons naturels et synthétiques présentent quelques différences : les échantillons naturels ont presque deux fois plus de pics que les échantillons synthétiques. Les quatre pics rapprochés à 2173, 2362, 2416 et 2501 cm-1 sont absents dans les synthétiques, il en est de même pour les pics situés vers 3566, 3600, 3643, 3668 et 3707 cm-1. En revanche, les pics à 1674, 1718, 1851 cm-1 et la bande large à 2056 cm-1 sont repérés sur les deux types d'alexandrites. On peut aussi noter quelques pics seuls pour les échantillons MC10 et MC11 respectivement à 1793 et à 2661 cm-1. Toutefois, ce dernier présentant un spectre très bruité, la position du pic n'est pas certaine. N'est pas indiqué sur les spectres le doublet à 2864 et 2935 cm-1 qui correspond aux traces de doigts.

Avec l'UV-Vis-PiR, les spectres d'absorption UV des échantillons montrent presque autant de pics chez les alexandrites naturelles que les alexandrites synthétiques. Il n'existe pas de pic présent uniquement dans les alexandrites naturelles ou les alexandrites synthétiques. On peut aussi noter quelques pics seuls pour les échantillons MC05, MC08 et MC09 respectivement à 328, 667 et 343 nm. L'UV-Vis-PiR n'est donc pas une méthode significative pour séparer les alexandrites naturelles des alexandrites synthétiques. A noter que le pic à 680 nm représente le chrome et le pic à 580 nm le fer bivalent. Ne sont pas indiqués l'artefact à 440 nm qui représente le bruit, l'artefact à 856 nm qui est un changement de détecteur et l'artefact à 870 nm qui est un artefact présent dans n'importe quelle espèce minérale.

Concernant l'analyse chimique réalisée avec l'EDXRF, on constate que sur la totalité des composés chimiques relevés, seuls quelques composés chimiques sont présents à la fois dans les alexandrites naturelles et les alexandrites synthétiques : on retrouve le béryllium aluminium, la silice, le fer, le calcium, le chrome, le potassium, le titane et le gallium sont les éléments présents dans l'alexandrite naturelle et synthétique. L'étain, le zinc et le vanadium sont en trop petite quantité pour qu'une moyenne fiable puisse être établie. A noter que l'échantillon MC11 n'a pas été pris en compte du fait de son analyse chimique trop différente des autres pierres. Voici la moyenne des résultats obtenus :

Elément chimique	Alexandrite Naturelle en %	Alexandrite Synthétique en %
BeAl2O4	99.5	99.5
Fe2O3	0.21	0.08
SiO2	0.11	0.18
CaO	0.07	0.11
Cr2O3	0.04	0.04
TiO2	0.03	0.01
K2O	0.02	0.01
Ga2O3	0.01	0

Tableau 19 Résultats moyens obtenus avec l'EDXRF sur 11 échantillons

On note que les résultats de l'analyse chimique sont identiques pour les quantités de béryllium aluminium et de chrome. Certains sont assez proches comme pour le silicium et le calcium. D'autres résultats ne sont pas très révélateurs, dus à leur trop petite quantité dans les échantillons. Seul la quantité de fer est assez significative : les échantillons naturelles en possèdent environs 2.5 fois plus que les échantillons

synthétiques. On remarque également que seul l'échantillon MC08 comporte du germanium (provenant probablement des résidus du creuset lors de sa fabrication). De même, pour la pierre MC06, l'instrument a détecté une teneur en argent qui doit venir des résidus de la métallisation au MEB. L'analyse de l'échantillon MC11 a révélé de nombreuses disparités avec les résultats des autres échantillons. En effet l'échantillon MC11 possède des quantités de molybdène, de bismuth et de plomb non rencontré jusqu'alors chez les autres pierres synthétiques. On note une teneur en béryllium aluminium bien inférieure à celle des autres pierres. De plus, la quantité en silicium est soixante quatre fois supérieure aux autres gemmes. Celle en fer est douze fois supérieure, celles en calcium, en titane, en étain et en gallium sont pratiquement similaires et enfin celle en chrome est quatre fois supérieure aux autres échantillons. L'analyse a peut être été réalisée sur une inclusion d'où la haute teneur en silicium. En conclusion, à moins d'avoir une pierre qui présente des résultats comprenant des éléments spécifiques aux pierres synthétiques comme le molybdène, le bismuth, le plomb ou le germanium, la seule différenciation entre les pierres synthétiques et les pierres naturelles est assez difficile. Seul la teneur en fer est significativement plus importante dans les pierres naturelles : environs 2.5 fois plus.

Concernant l'analyse chimique réalisée avec le MEB, les résultats ont été obtenus pour six échantillons. Le béryllium étant un élément trop volatil à quantifier, l'analyse chimique au MEB n'est pas très précise. On note que la teneur en aluminium est quasiment la même pour les échantillons naturelles que pour les échantillons synthétiques. En revanche, pour les échantillons synthétiques, la quantité de silicium est quatre fois plus élevée et cinq fois plus élevée pour le chrome. Seul le fer est deux fois plus présent dans les échantillons naturels que dans les échantillons synthétiques ce qui corrobore les résultats obtenus à l'EDXRF. Voici la moyenne des résultats obtenus :

Elément chimique	Alexandrite Naturelle en %	Alexandrite Synthétique en %
0	61.23	59.20
Al	38.25	40.20
Si	0.05	0.20
Fe	0.42	0.22
Cr	0.02	0.10
Ge	0	0.07

Tableau 20 Résultats moyens obtenus au MEB sur six échantillons

IV Les facteurs intervenant dans la différenciation des alexandrites

La gemmologie classique reste le meilleur moyen pour différencier les alexandrites naturelles des alexandrites synthétiques. En effet, on a vu que l'aspect général avec le poids, la couleur, le changement de couleur et l'origine, couplés à l'étude approfondie des inclusions, sont révélateurs quant à leur différenciation. Les autres analyses avec la gemmologie classique n'ont rien révélé de probant. Les instruments de laboratoire sont utiles mais non symptomatiques. L'étude des spectres à l'UV-Vis PiR n'a rien donné de concluant. Le MEB est une technique peu précise car la quantité de béryllium n'est pas prise en compte. L'EDXRF nous a révélé que la quantité de fer, supérieure dans les alexandrites naturelles, demeure un facteur convaincant. Avec le FTiR, on remarque qu'il y a deux fois plus de pics dans les échantillons naturels que dans les échantillons synthétiques. Certains pics sont présents uniquement dans les échantillons naturels : 2173, 2362, 2416, 2501, 3566, 3600, 3643, 3668 et 3707 cm-1 ce qui peut être un premier indice pour aider à séparer les deux types de pierres.

En littérature, l'étude des inclusions avec leur analyse chimique et l'utilisation de l'Infra rouge sont utilisées pour différencier une alexandrite naturelle et d'une alexandrite synthétique. Tout d'abord, l'article de Bank H. & al. « Alexandrite : natural or synthetic » de 1988 met en lumière un cas bien spécifique : une client achète une alexandrite brute dans une mine au Brésil, la taille lui-même en un ovale facetté de 1.34 ct et la donne à la certification dans un laboratoire. Elle en ressort synthétique. Bank H. & al. analyse la pierre et ses inclusions via la gemmologie classique et l'analyse spectrométrique. La pierre, qui est bien une alexandrite, recèle des zones de croissance, des empreintes de doigts et des cavités aux formes inattendues. Ces dernières contiennent une substance solide qui entre polariseurs croisés affiche des couleurs d'interférence. Avec une illumination au dessus, ces inclusions réfléchissent fortement comme des résidus de flux, caractéristique de l'alexandrite synthétique. Plusieurs inclusions sont ouvertes sur la surface. A l'aide de l'imagerie du MEB, diverses substances sont identifiées dans les fissures autour des inclusions exposées. Des substances solides présentes dans ces fissures sont analysées comme étant du cuivre, du nickel et du plomb et de l'oxyde de plomb est détecté avec un spectroscope Raman. La présence de cet oxyde était la preuve que la pierre était une synthèse pour le premier laboratoire. Cependant, ces grains sphériques métalliques ne sont pas fixes dans les fissures et sont donc probablement des restes laissés par la taille et le polissage des disques. Une investigation plus précise des fissures révèle la présence de potassium riche en silicate d'aluminium – probablement du feldspar potassique. Le silicate d'aluminium prouve définitivement l'origine naturelle de la pierre. Ainsi, l'analyse chimique des inclusions est une preuve irréfutable quant à la différenciation entre les alexandrites naturelles et synthétiques.

Un deuxième article « The distinction of natural from synthetic alexandrite by

infrared spectroscopy » par Stockton C.M. & al. en 1988 démontre le caractère infaillible de la spectroscopie infrarouge comme distinction entre l'alexandrite naturelle et synthétique. L'auteur met tout d'abord en avant l'aspect non destructif et rapide de la manœuvre sur des pierres qui ne présentent pas d'inclusion. En l'absence de caractéristique distinctive, il n'y a pas d'autres propriétés gemmologiques standards qui peuvent de façon concluante identifier l'origine naturelle ou synthétique d'une alexandrite. Ainsi, les techniques d'identification de laboratoire comme la spectroscopie infra rouge est essentielle. Bien que la forme d'un spectre varie considérablement selon l'orientation cristallographique de la pierre (propriété qui est difficile à contrôler avec des pierres facettées) les indices caractéristiques des alexandrites naturelles et synthétiques étudiées peuvent néanmoins être facilement identifiables. Le tableau 21 montre clairement la différence entre les spectres des alexandrites naturelles et synthétiques. Plus notable, les alexandrites naturelles étudiées dans cet article présentent toutes invariablement un centre d'absorption caractéristique à environ 2160, 2403, 4045 et 4150 cm-1, ce qui n'est pas observé dans les alexandrites synthétiques. En effet, les pics présents dans les alexandrites synthétiques sont généralement limités à l'échelle 2800-3300 cm-1, indépendamment de l'orientation, avec quelques spécimens montrant des bandes entre 2500 et 2700 cm-1 et quelques traits entre 3300 et 3700 cm-1. De plus, les traits d'absorption entre 2800 et 3300 cm-1 sont toujours plus marqués chez les alexandrites naturelles. Cela est probablement du au manque d'eau dans les alexandrites synthétiques fabriquées par la méthode des flux, de zone de flottement ou Czochralski, alors que les pierres naturelles ingèrent invariablement du H2O et du OH durant leur croissance.

	Alexandrite	Alexandrite
	Naturelle	Synthétique
		2078-3082
	2159-2165	
	2401-2404	
	2415	
	2480-2487	
Ľ		2509-2512
otic		2601
orp		2620-2680
abs	2775	
d,	2829-2850	2848-2853
cs	2913-2917	2917-2924
ē		2927-2931
des	2951-2954	2952-2983
ur o		2971-2975
alei	3033-3038	
>	3102-3109	
	3115-3135	
	3212-3230	3224-3229
		3250-3258
	4044-4050	
	4140-4155	

Tableau 21 Valeurs prises dans l'article. Traits majeurs et distinctifs des alexandrites naturels et synthétiques avec l'échelle de la localisation des bandes observées. En rouge les trait toujours présents, en bleu ceux souvent présents et en noir ceux présents quelques fois.

De ce fait, les alexandrites naturelles possèdent bien plus de centre d'absorption que les alexandrites synthétiques. De plus, certains pics n'existent que sur les alexandrites naturelles : 2160, 2403, 4045 et 4150 cm-1. En faisant un parallèle avec mon étude, les pics à environ 2160 et 2403 cm-1 sont bien présents. Toutefois après 3700 cm-1, le spectre de mon mémoire devient trop bruité et difficile à lire : il n'y a donc pas de données recevables. De même, les analyses n'ont pas été faites en prenant en compte l'orientation cristallographique des pierres ce qui est préjudiciable quant aux données collectées.

10 - CONCLUSION

Cette étude porte sur une comparaison entre quelques alexandrites naturelles et synthétiques. Il s'agit de trouver les meilleures techniques afin de différencier ces pierres rapidement et de façon certaine.

J'ai commencé la construction de ce mémoire en faisant un rapide résumé sur le chrysobéryl naturel. Puis, j'ai récapitulé les données fournies par la littérature sur le les propriétés de l'alexandrite naturelle. Enfin, j'ai établi un historique et un exposé de la situation actuelle de la pierre. J'ai reproduit le même schéma pour l'alexandrite synthétique en mettant en valeur l'histoire et les techniques de synthèse. Par la suite, j'ai établi une liste des matériaux et des méthodes utilisés. Les résultats ont été obtenus avec, tout d'abord, la gemmologie classique puis avec les techniques de laboratoires : FTiR, UV-Vis-PiR, MEB et EDXRF. Pour finir la discussion résume les données récoltées dans la littérature sur l'alexandrite naturelle et synthétique en lien avec les résultats acquis. Elle reprend également les résultats en gemmologie classique et de laboratoire puis met en avant deux articles scientifiques sur comment faire la comparaison entre l'alexandrite naturelle et scientifique avec et sans inclusion.

Finalement, la gemmologie classique demeure la meilleure technique pour différencier les alexandrites naturelles des alexandrites synthétiques. En effet, l'aspect général (le poids, la couleur, le changement de couleur et l'origine) et l'étude microscopique des inclusions est manifeste en gemmologie classique quant à leur différenciation. Les autres analyses en gemmologie classique : IR, biréfringence, densité, signe optique, réaction au filtre de Chelsea et UV... n'ont rien révélé de probant. Certains instruments de laboratoire sont intéressants mais également peu concluants. L'étude des spectres à l'UV-Vis PiR n'a donné aucun résultat. Le MEB est une technique peu précise car le béryllium étant un élément trop volatil à quantifier, l'analyse chimique n'est pas précise. Néanmoins, la technique de l'EDXRF nous a révélé que la quantité de fer, supérieure dans les alexandrites naturelles, demeure un facteur prépondérant. Avec le FTiR, on remarque également qu'il y a deux fois plus de pics dans les échantillons naturels que dans les échantillons synthétiques. Certains pics sont présents uniquement dans les échantillons naturels : 2173, 2362, 2416, 2501, 3566, 3600, 3643, 3668 et 3707 cm-1. La littérature démontre aussi que l'analyse chimique des inclusions est une preuve irréfutable quant à la différenciation entre les alexandrites naturelles et synthétiques. Elle atteste encore que les alexandrites naturelles possèdent bien plus de centres d'absorption que les alexandrites synthétiques. De plus, certains pics n'existent que sur les alexandrites naturelles : 2160, 2403, 4045 et 4150 cm-1. En

faisant un parallèle avec ce mémoire, les pics à environ 2160 et 2403 sont bien présents. Toutefois après 3700 cm-1, le spectre devient trop bruité et difficile à lire. Il n'y a donc pas de données recevables, ce que l'on retrouve en partie dans les résultats de ce mémoire. De même, les analyses n'ont pas été faites en prenant en compte l'orientation cristallographique des pierres ce qui est préjudiciable quant aux données collectées.

Ce mémoire a un intérêt personnel car l'alexandrite est une pierre chère à mon cœur. Le phénomène optique qu'elle exhibe est tout à fait fascinant. Ce travail a également un intérêt gemmologique tout particulier car c'est une pierre récurrente sur le marché. Trouver un moyen rapide, efficace, peu onéreux et non destructif de faire la distinction entre les pierres naturelles et synthétiques est devenu nécessaire. J'espère que les résultats collectés ont contribué à éclaircir les données déjà présentes dans la littérature. Cette étude m'a permis d'approfondir mes connaissances sur la pierre et d'élaborer un mémoire scientifique pour la première

fois. L'apprentissage des instruments de laboratoire a été très intéressant et nouveau. Certains aspects restent cependant à « creuser » ou à réévaluer. Notamment la

Certains aspects restent cependant à « creuser » ou à reevaluer. Notamment la mesure des spectres en fonction de l'orientation cristallographique des échantillons pour pouvoir comparer les résultats plus précisément. Créer une collette sur l'échantillon MC12 permettrait d'avoir un spectre moins bruité. Une étude avec un temps d'acquisition plus long et une meilleure résolution pourrait donner des spectres plus précis. Appliquer le MEB à toutes les pierres pour avoir plus de résultats à comparer.

L'alexandrite reste une pierre peu usitée en joaillerie en France mais largement reconnue aux Etats-Unis et sur le marché Russe. De ce fait, les ventes des pierres synthétiques ont un bel avenir devant elles. Ce mémoire n'est pas une finalité en soi. Beaucoup de recherches restent à poursuivre dans le domaine de la distinction entre les alexandrites naturelles et les alexandrites synthétiques. Les techniques de laboratoire continueront d'évoluer et permettront des résultats décisifs dans la distinction entre ces deux types de gemmes.

11 - ANNEXE

I Abréviation

np : nombre petit nm : nombre moyen ng : nombre grand wt% : pourcentage du poids ppm : partie par million eld : en dessous de la limite de détection L* : brillance rpm : rotation par minute L x l x ep : Longueur x largeur x épaisseur Ø : diamètre t/min : tour par minute PL : pas de lecture

<u>II Photos</u>

1) Morphologie



Figure 64 Le même cristal vu parallèle à l'axe a (Schmetzer, 2010).



Figure 65 Diagramme d'un cristal simple avec a et b pinacoïde et i prisme (Schmetzer, 2010).



Figure 66 Un cristal d'alexandrite montrant plusieurs projections (Schmetzer, 2010).



Figure 67 Diagramme d'un assemblage cyclique (Schmetzer, 2010).



Figure 68 Formation d'un assemblage cyclique dans l'alexandrite (Schmetzer, 2010).



Figure 69 Exemple d'assemblage cyclique du chrysobéryl et de l'alexandrite russe (Schmetzer, 2010).



Figure 70 Assemblage cyclique avec un habitus bipyramide dans le chrysobéryl et l'alexandrite Russe (Schmetzer, 2010).



Figure 71 Assemblage cyclique avec un habitus bipyramide et cyclique du chrysobéryl et de l'alexandrite Russe (Schmetzer, 2010).



Figure 72 Cristaux simples et macles juxtaposées par contact avec et sans angles rentrants dans l'alexandrite Russe (Schmetzer, 2010).


Figure 73 Différents types d'assemblage dans l'alexandrite (Schmetzer, 2010).

2) Inclusions



Figure 74 Inclusion de diopside dans une alexandrite de Tanzanie (Gübelin & Koivula, 1997).



Figure 75 Inclusions fluides (Gübelin & Koivula, 1997).



Figure 76 Inclusion d'actinolite dans une alexandrite de Tanzanie (Gübelin & Koivula, 1997).



Figure 77 Inclusions fluides dans un chrysobéryl du Sri Lanka (Gübelin & Koivula, 1997).



Figure 78 Inclusions d'actinolites et de biotites dans une alexandrite de Tanzanie (Gübelin & Koivula, 1997).



Figure 79 Plans angulaires en forme de marche dans une alexandrite du Sr Lanka (Gübelin & Koivula, 1997).



Figure 80 Inclusion de platine et reste de flux dans une alexandrite synthétique (Gübelin & Koivula, 1997).



Figure 81 Reste de flux dans une alexandrite synthétique (Gübelin & Koivula, 1997).



Figure 82 Assemblages et structures dans les alexandrites Russes (Schmetzer, 2010).



Figure 83 Structures de croissance dans l'alexandrite Russe (Schmetzer, 2010).



Figure 84 Beaucoup d'alexandrites Russes sont fracturées (Schmetzer, 2010).



Figure 85 Structure de croissance de l'alexandrite Russe souvent associée à des zones de couleur (Schmetzer, 2010).

12 - BIBLIOGRAPHIE

-Bank H., Gübelin E., Henn U. et Malley J. (1988) Alexandrite : natural or synthetic ? The Journal of Gemmology, Vol. 21, No. 4, p. 215-217.

-Bariand P. et Poirot J.-P. (1998) Alexandrite. Larousse des pierres précieuses. Larousse, Paris, France, p. 79.

-Chritie's (2014) Magnificent Jewels Geneva. p. 208-213.

-Fritsch E. et Rondeau B. (2006) Dans Diamant, saphir, émeraude ... Gemme, la couleur de tes défauts. http://radium.net.espci.fr. Consulté le 28/06/2014.

-Fritsch E. et Rondeau B. Les gemmes de l'Etat d'Orissa, au Nord-Est de l'Inde. Dans Les gemmes du Gondwana, p. 118-119.

-Gemmes (2012) œuvre collective. Collection Beauregard, 267 pages.

-Geolite. Dans Alexandrite Lab Grown Gemstones. http://geolite.com. Consulté le 15/07/2014.

-Gübelin E. & Koivula I.J. (1997) Photoatlas of inclusions in gemstones vol. 1. Collection Gemological Institute of America, 532 pages.

-Kane R.E. (1987) Inamori synthetic cat's eye alexandrite. Gems & Gemology, Vol. 23, No. 3, p. 158-162.

-Kievlenko E. Y. (2003) Geology of gems. Ocean Pictures Ltd, Vancouver, Canada, p. 79-95.

-Koivula J.I., Fritsch E. et Fryer C. (1988) The gemmological charcteristics of Inamori synthetic cat's eye alexandrite chrysoberyl. The Journal of Gemmology, Vol. 21, No. 4, p. 232-236.

-Koivula J.I., Tannous M. et Schmetzer K. (2000) Synthetic gem materials and simulants in the 1990s. Gems & Gemology, Vol. 36, No. 4, p. 360-379.

-Liddicoat R. T. (2005) Gem Identification Lab Manual.

-Marcos-Pascual C. et Moreiras D.B. (1997) Characterization of alexandrite, emerald and phenakite from Franqueira (NW Spain). The Journal of Gemmology, Vol. 25, No. 5, p. 136-138.

-Nassau K. (1980) Gems made by man. Chilton Book Company, Pennsylvania, USA p. 245-256.

-Payette F. (1995) La gemmologie notions, principes, concepts. Collection Fisher Presses, 227 pages.

-Pradat T. Alexandrite synthétique. Dans Base de données de gemmologie pour mieux connaître et reconnaître les gemmes, synthèses & imitations. http://www.gemmo.eu/fr/alexandrite-synthetique.php. Consulté le 08/12/2013. Dernière mise à jour 20/09/2013.

-Pradat T. Alexandrite. Dans Base de données de gemmologie pour mieux connaître et reconnaître les gemmes, synthèses & imitations. http://www.gemmo.eu/fr/alexandrite.php. Consulté le 08/12/2013. Dernière mise à jour 29/10/2013.

-The GemGuide (2012). p. 51.

-Semyonovich L. N. (1884) Alexandrite.

-Schmetzer K., Peretti A., Medenbach O., Bernhardt H.J. (1996) Russian flux-grown synthetic alexandrite. Gems & Gemology, Vol. 32, No. 3, p. 186-202.

-Schmetzer K. (2010) Russian Alexandrites. Collection Schweizerbart Science Publishers, Stuttgart, 141 pages.

-Schmetzer K., Stocklmayer S., Stocklmayer V. et Malsy A.-K. (2011) Alexandrites from the Novello alexandrite-emerald deposit, Masvingo district, Zimbabwe. The Australian Gemmologist, Vol. 24, No. 6, p. 133-147.

-Schmetzer K., Bernhardt H.-J., Balmer W.A. et Hainschwang T. (2013) Synthetic alexandrites grown by the HOC method in Russia : internal features related to the growth technique and colorimetric investigation. The Journal of Gemmology, Vol. 33, No. 5-6, p. 113-128.

-Stockton C.M. et Kane R.E. (1988) The distinction of natural from synthetic alexandrite by infrared spectroscopy. Gems & Gemology, Vol. 24, No. 1, p. 44-46.

-Weinberg D. et Farnell K. Alexandrite gemstone encyclopedia & jewelry collector guide. http://www.alexandrite.net. Consulté le 01/12/2013.

-Weinberg D. Natural Alexandrite Gemstones and Custom Alexandrite Jewelry. http://ww.multicolour.com. Consulté le 28/06/2014. Dernière mise à jour 29/09/2011.