

Diplôme d'Université de Gemmologie

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

Mr. Pierre LEFEVRE

Les teintures de gemmes

Exemplaire de soutenance
au Département des Sciences de la Vie et de la Terre
devant la commission d'examen composée de :

M. E. Fritsch, Professeur

M. S. Lefrant, Professeur

M. J. Girardeau, Professeur

M. J-P. Gauthier, Professeur

M. F. Notari, Directeur de GemTechLab

M. B. Lasnier

M. A-M. Fransolet, Professeur

Président

Vice-président

Examineur

Examineur

Examineur

Invité

Invité

Année académique 2004-2005

REMERCIEMENTS

Avant toute chose, je tiens à adresser quelques remerciements à ceux qui ont participé, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.

Je m'adresse tout d'abord à Monsieur le Professeur E. Fritsch qui nous a donné de nombreux cours intéressants afin de parfaire notre formation. Un grand merci pour vos explications, vos pertinentes remarques ainsi que vos conseils avisés et discussions qui ont permis à ce travail d'aboutir.

Mes plus vifs remerciements également au professeur A. Gerstmans pour ses explications et conseils au niveau de la chimie organique, qui m'était jusqu'alors inconnue.

Mon entière reconnaissance à Mr P. Reiter et à Mr R. Dedaine pour les échantillons fournis, indispensables à la finalité de ce travail.

Je tiens ensuite à remercier très sincèrement E. Gaillou pour ses nombreux coups de pouce et services rendus tout au long de mes cinq semaines nantaises mais aussi pour sa sympathie et sa bonne humeur.

Merci encore pour le travail réalisé par A. Barreau au microscope électronique à balayage et à Mr B. Gilbert pour le passage d'échantillons sur son spectroscope RAMAN.

Toute ma gratitude revient à Liège afin de remercier le professeur A.-M. Fransolet sans qui ce DUG n'aurait pu être possible. Merci de m'avoir aidé et soutenu comme vous l'avez fait! Merci également à Mélanie Rondeux pour son aide en chimie organique et pour ses prêts bibliographiques.

Pour terminer, je tiens à remercier chaleureusement tout ceux qui m'ont entouré lors de l'établissement de ce travail, et plus particulièrement la promo 2003-2004 de DUG avec laquelle nous avons passé de très agréables moments éclaboussés en permanence de nombreux éclats de rire (Quelle équipe!!!), mais aussi à mon cousin Thierry et au siège de la Fédération Compagnonnique des métiers du bâtiment de Nantes pour leur accueil durant ces cinq semaines de "labeur". Merci à Mr V. De jaegher de m'avoir parlé de cette formation et à Mr le professeur B. Lasnier pour son accueil lors de chacune de mes excursions nantaises (La première visite restera inoubliable!).

Merci Christelle pour ta patience...

J

Résumé

L'utilisation des teintures est connue de tout gemmologue. Cependant, peu de données sont présentes dans la littérature quant à la composition de celles-ci. Ce travail dresse un état des lieux sur la nature de ces substances et sur les moyens dont dispose le gemmologue pour les détecter dans une gemme. Il a pour but principal de caractériser la composition d'échantillons de teinture provenant d'Inde et de Thaïlande, essentiellement à l'aide de techniques spectroscopiques. Il mettra également en évidence l'utilité ou non de la majorité des techniques gemmologiques classiques et de laboratoire à détecter l'utilisation d'une teinture dans une gemme.

Les teintures indiennes sont diluées dans de l'huile de lin alors que les échantillons thaïlandais se retrouvent dans de l'huile de paraffine, ou nujol^{T.M.}. Ces colorants doivent être très puissants car ils sont fortement dilués dans leur solvant, ce qui empêche la détermination exacte de la molécule colorante proprement dite. Cependant, cette dernière pourrait appartenir au groupe des cétones contenant des composés carbonylés pour les teintures indiennes, et au groupe des esters aromatiques conjugués pour les échantillons thaïlandais. De plus, l'étude spectroscopique UV-Visible-Proche infrarouge a fourni des spectres pouvant servir de référence lors de détections de teintures dans les gemmes.

L'étude de pierres teintées et d'autres non traitées a permis d'écarter une série de manipulations peu utiles pour la détection des teintures. Ainsi, une analyse de l'échantillon à l'aide d'un dichroscopie, d'un spectroscopie à prismes et d'une loupe (voire loupe binoculaire ou microscope) donne un diagnostic rapide et juste dans la majorité des cas. Néanmoins, il est parfois nécessaire d'avoir recours à la spectroscopie UV-Visible-Proche infrarouge (voire à une analyse chimique de la pierre) pour ôter tout doute. Toutes ces techniques sont complémentaires et l'utilisation d'une seule est risquée.

Abstract

The use of dye is known by all gemologists. However, little information is available in literature about their composition. This study provides inventory of these substances and of the means by which to detect them in a gem. The main objective is to identify the composition of some dyes from India and Thailand, essentially with the help of spectroscopic techniques. We also raise the ability of the majority of the classical and laboratory gemological techniques used to detect dye in gems.

Our Indian dyes are diluted in linseed oil and our Thai dyes in paraffin oil, known as nujolTM. These coloring agents must be very strong because they are highly diluted in the solvent, making a full determination of the coloring molecule difficult. Nevertheless, this agent in the Indian samples could belong to the ketone group containing carbonyl compounds and for the Thai samples to the group of conjugated aromatic esters. Furthermore, an UV-Visible-Near infrared spectroscopic study allowed to obtain reference spectra which can be used as references while trying to detect dyes in gems.

The study of some dyed and other untreated samples, made it possible to identify useful and techniques for the detection of dyed gems. Then, a good sample analysis with the help of a dichroscope, a prism spectroscope, a magnifying glass (even a binocular magnifying glass or a microscope) makes for a fast and correct diagnostic in most cases. Nevertheless, it is sometimes necessary to use UV-Visible-Near infrared spectroscopy or even a chemical analysis of the stone to remove any doubts. All these techniques are complementary, and the use of one only is dangerous.

TABLE DES MATIERES

| | |
|---|-----------|
| 1. INTRODUCTION | 1 |
| 2. ETAT DES LIEUX | 2 |
| 2.1. Techniques de teintures et pierres teintées | 2 |
| 2.2. Composition des teintures | 3 |
| 2.3. Techniques d'identification des pierres teintées | 5 |
| Gemmologie classique | 5 |
| Gemmologie de laboratoire | 7 |
| 3. METHODES ANALYTIQUES | 8 |
| 4. CARACTERISATION DES TEINTURES | 9 |
| 4.1. Matériaux | 9 |
| 4.2. Résultats et discussions | 10 |
| 4.2.1. Les échantillons de teintures indiennes | 10 |
| Observations préliminaires | 10 |
| Réaction aux UV | 10 |
| Détermination d'une éventuelle teneur en eau | 11 |
| Détermination du caractère organique des colorants | 11 |
| Spectroscopie infrarouge | 11 |
| Spectrométrie Raman | 14 |
| Spectroscopie UV-Visible-Proche infrarouge | 16 |
| La molécule colorante | 18 |
| 4.2.2. Les échantillons de teintures thaïlandaises | 19 |
| Observations préliminaires | 19 |
| Réaction aux UV | 19 |
| Détermination d'une éventuelle teneur en eau | 19 |
| Détermination du caractère organique des colorants | 20 |
| Spectroscopie infrarouge | 20 |
| Spectrométrie Raman | 21 |
| Spectroscopie UV-Visible-Proche infrarouge | 22 |
| La molécule colorante | 22 |
| 4.2.3. Regroupement des interprétations | 23 |
| 5. DETERMINATION DE LA PRESENCE DE TEINTURES DANS LES GEMMES | 24 |
| 5.1. La gemmologie classique | 24 |
| 5.2. La gemmologie de laboratoire | 26 |
| Le microscope électronique à balayage | 26 |
| La spectroscopie UV-Visible-Proche infrarouge | 27 |
| La spectroscopie infrarouge | 28 |
| 5.3. Comparaison des différentes méthodes | 29 |
| 6. CONCLUSIONS | 30 |
| BIBLIOGRAPHIE | 31 |
| LEXIQUE | 34 |
| PLANCHES PHOTOS | |

1. INTRODUCTION

A l'heure actuelle, les pierres de qualité gemme ayant subi un traitement sont devenues fréquentes. Ceci est en partie dû aux faibles coûts de la majorité de ces traitements pour le rendu obtenu, ainsi qu'à la grande quantité de pierres "améliorées" en une seule fois. De plus, ces procédés sont difficilement repérables à l'œil nu et nécessitent un examen de gemmologie classique, voire, dans certains cas, de laboratoire.

Un des plus anciens traitements connus est l'utilisation de colorants et de teintures diverses. Actuellement, les teintures organiques sont les plus utilisées et contiennent ou non une part minérale. Cependant, la composition de ces produits est le plus souvent inconnue et varie selon les localités car chacun possède sa propre "recette de cuisine".

Une dizaine d'échantillons de colorants en provenance d'Inde ont été fournis au professeur E. Fritsch par Shyamala Fernandez, de Jaipur. Par la suite, deux échantillons que l'on trouve sur les marchés de Chanthaburi et Bangkok, Thaïlande, ont été cédés par Mr P. Reiter. Le but de ce travail est essentiellement de déterminer la composition de ces teintures. Mais avant, il est nécessaire de dresser un état des connaissances actuelles concernant les teintures utilisées, ainsi qu'un inventaire des méthodes de détection de ces traitements, disponibles pour le gemmologue.

La dernière partie de ce travail consistera à appliquer les techniques de gemmologie classique et de laboratoire à des pierres naturelles non traitées et teintées afin de déterminer laquelle (lesquelles) de ces techniques est la (les) plus appropriée(s) à la détection de ce traitement. Les limites de ces procédés seront aussi précisées.

2. ETAT DES LIEUX

Ce chapitre a pour but de rassembler la majeure partie des données présentes dans la littérature, relatives à la composition des teintures et les moyens de détection utilisés pour mettre en évidence leur présence dans les gemmes.

2.1. Techniques de teintures et pierres teintées

Les teintures sont un moyen de coloration des gemmes pratiqué depuis au moins deux millénaires. En effet, on signale des techniques de préparation de tels procédés dans le livre de Plinie, daté du premier siècle *PCN (Post Christum Natum)*, ou encore dans le papyrus de Stockholm, estimé à 350 ans *PCN*. Les techniques de l'époque utilisaient des matériaux assez simples et courants pour l'élaboration des teintures. Par exemple, cette recette tirée du papyrus de Stockholm nous explique comment "fabriquer" une émeraude :

Malachite, 1/2 drachme ; bleu d'Arménie, 1/2 drachme ; urine de garçon vierge, 1/2 cotyle ; bile de taureau, la partie liquide, 2/3. Mêlez et jetez ensemble dans un cruchon et jetez-y toutes les pierres, pour qu'elles pèsent chaque fois 2 drachmes ou 4 drachmes. Couvrez le cruchon, lutez le couvercle, chauffez sur du bois d'olivier à feu vif pour une cuisson de 6 heures. Quand se produira ce signe que le couvercle devient vert, ne chauffez plus mais refroidissez, enlevez et vous trouverez le résultat. Les pierres sont du cristal. Tout cristal cuit change de couleur (Recette 88^{5bis}, pp.132, 133). Des recettes de teinture sont aussi mentionnées comme un mélange de Vert-de-gris et de vinaigre, Vert-de-gris et d'huile, ou encore Vert-de-gris et de la bile de veau pour produire la teinte émeraude (Recette21^{5bis}, p. 117).

Actuellement, ces techniques, comparables à des recettes de cuisine, ont évolué mais le principe reste le même : plonger une pierre poreuse ou craquelée (naturellement ou artificiellement) dans un bain de colorants, chaud ou non, et y laisser la pierre suffisamment longtemps pour qu'elle s'imprègne convenablement de la teinture. Pour terminer, la pierre est sortie du bain et séchée.

La coloration des gemmes sert, en plus de l'embellissement de pierres ou de perles incolores, à imiter une autre pierre et ainsi en augmenter le prix par tromperie si rien n'est mentionné par le vendeur. Comme exemples d'embellissement, il y a la coloration de béryls incolores en émeraudes (Ringsrud, 1983), de jadéites en vert, lavande voire bleu (Fryer *et al.*, 1983), de néphrite en vert (Liddicoat, 1965 ; Kammerling, 1995a), de corindons en bleu ou

rouge pour ressembler aux saphirs et rubis (Barot & Harding, 1994), de corindons étoilés en rouge (Schmetzer *et al.*, 1992), de quartz en rose (Reinitz, 1997) ou en vert (Hobbs, 1982 ; Koivula & Kammerling, 1989) afin d'imiter un quartz rose ou vert, d'agates dans toute les couleurs, de grossulaites en vert pour imiter la jadéite (Kuypers, 2005),... mais aussi de perles ^{granulés} d'eau de mer (McClure & Smith, 2000) en noir, brun, vert foncé, or,..., de perles d'eau douce en argent, bronze, vert pistache (Johnson & Koivula, 1999), bleu (Wentzell, 2000),... ainsi que les perles "Mabes" en noir (Hurwit, 1992).

L'imitation est essentiellement pratiquée avec le quartz, utilisé comme support principal, probablement à cause de son abondance et de son faible coût. Ainsi, on peut trouver, sur le marché, du quartz teinté pour imiter l'émeraude ou encore de la jadéite verte (Kammerling, 1995b) ou lavande (Koivula & Kammerling, 1991b), du quartz et du béryl teinté pour imiter des pierres ornementales comme la charoite et la sugilite (Koivula *et al.*, 1992b) ou encore le quartzite (roche métamorphique) teinté pour imiter la sugilite (Reinitz & Johnson, 1998).

2.2. Composition des teintures

Très peu de données apparaissent dans la littérature sur la composition de la teinture proprement dite, ainsi que sur le mode opératoire réel du procédé. Il semblerait que chaque "colorateur de gemmes" dispose de sa propre recette pour la préparation des pierres. Les seuls détails trouvés dans les diverses publications concernent les agates et les calcédoines. On a notamment, pour colorier les agates (O'Donoghue, 1987) :

→ en rouge : ¼ kg de clous en fer dissous dans 1 kg d'acide nitrique (HNO₃) concentré. Tremper l'agate pendant une durée dépendant de l'épaisseur (pour 7 à 10 mm : 3 à 4 semaines) puis les soumettre à la chaleur, ce qui formerait probablement de l'hématite.

→ en bleu : immerger les agates de 8 à 14 jours dans 250 gr de ferrocyanure de potassium (K₄Fe(CN)₆·3H₂O, appelé prussiate jaune) dissous dans 1 l d'eau chaude. Les laver et les placer dans une solution saturée en sulfate de fer contenant quelques gouttes par litre d'acide sulfurique et d'acide nitrique.

→ en noir : les plonger dans une solution d'eau chaude contenant 375 g/l de sucre pendant 2 à 3 semaines en remplaçant de temps en temps l'eau évaporée. Les transférer ensuite dans un bain d'acide sulfurique (H₂SO₄) chauffé. Les pierres sont trempées pendant 1 à 2 h, l'acide étant proche de son point d'ébullition (340 C°). Les sortir et les laver. En fait, le sucre au contact de l'acide sulfurique se transforme en carbone, C₆H₁₂O₆ → 6 H₂O + 6 C.

Cette technique, très ancienne, était déjà reprise dans le livre de Pline, livre 37, chapitre 74 (Nassau, 1984).

→ en vert : les plonger dans une solution saturée de trioxyde de chrome (Cr_2O_3) dans un litre d'eau pendant 2 à 8 semaines pour des épaisseurs allant de 3 à 10 mm. Les sortir du bain, les rincer puis les placer dans une solution de carbonate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) pendant au moins 2 semaines. Ensuite, il faut les sécher, puis les chauffer fortement.

Le tableau ci-joint (Tableau 1) tente de recueillir la majorité des données apparues dans la littérature pour les principales pierres teintées autres que l'agate.

Les colorants sont d'origine minérale (malachite, azurite, ...) ou organique. Actuellement en Inde, on utilise des oxydes de chrome, cobalt, sélénium, ... (G. Choudhary, communication personnelle). Dans le cas des molécules organiques, celles-ci correspondent à de longues chaînes carbonées ou à des cycles aromatiques (à structure benzénique par exemple), voire une combinaison des deux, avec des radicaux donneurs ou accepteurs d'électrons. Ces molécules doivent posséder une structure de résonance (Nassau, 1983), c'est-à-dire que l'on peut écrire deux ou plus de deux structures suivant la répartition des électrons, les atomes conservant la même position dans la molécule. Ces molécules peuvent alors absorber la lumière dans des niveaux énergétiques impliquant les orbitales moléculaires. Celles-ci sont généralement basées sur des liaisons π dans ce système conjugué alternant simples et doubles liaisons.

La couleur est donc due à des phénomènes d'absorption dans le domaine du visible. Dès lors, la teinte observée est complémentaire de celles absorbées. Ainsi, pour produire un colorant jaune, orange ou rouge, une seule bande d'absorption dans le domaine du bleu-violet-vert suffit. Inversement, une absorption dans le domaine du rouge-orange-jaune donne du violet et du bleu. Pour les colorants verts, il faut deux bandes d'absorption, une dans chacun des deux domaines cités ci-dessus. Dès lors, soit on a recours à un seul colorant ayant cette propriété, ou bien on mélange un colorant jaune et un bleu (Nassau, 1983).

| Minéral (roche) | Teinture utilisée | Référence bibliographique |
|------------------------------|--|--|
| Ambre | <ul style="list-style-type: none"> ➤ Alkana ➤ Pourpre de Tyr ➤ Vernis | <ul style="list-style-type: none"> ➤ Eichholz, (1971) ➤ Eichholz, (1971) ➤ Williamson (1932) |
| Beryl | <ul style="list-style-type: none"> ➤ Vert-de-gris et huile ➤ Colorant avec cire, plastique ou huile ➤ Opticon coloré | <ul style="list-style-type: none"> ➤ Caley (1927) ➤ Fryer (1981) ➤ Koivula & Kammerling (1991a) |
| Calcédoine, agate, ... | <ul style="list-style-type: none"> ➤ Colorants organiques (rhodamine-B) ➤ Malachite verte ➤ Oxydes de fer, de chrome ou de nickel ➤ Caramel chauffé ➤ Voir ci-dessus | <ul style="list-style-type: none"> ➤ Maynard (1958) ➤ Nassau (1983) ➤ Dreher (1913) ➤ Dreher (1913) |
| Chrysocolle | Non renseigné | ➤ Nassau (1984) |
| Corail | Non renseigné | ➤ Crowningshield (1967b) |
| Corindon | <ul style="list-style-type: none"> ➤ Huiles colorées (peut être minérale) ➤ Surtout diffusion | ➤ Nassau (1984) |
| Diamant | ➤ Vernis à ongle (plutôt à rattacher à une peinture, non une teinture) | ➤ Fryer (1983), Crowningshield (1976) |
| Granite | Non renseigné | ➤ Crowningshield, observations non publiées (Nassau, 1984) |
| Gypse (albâtre) | <ul style="list-style-type: none"> ➤ Huilage coloré ➤ Teinture ➤ Autre... | ➤ Nassau (1984) |
| Howlite | Non renseigné | ➤ Crowningshield (1969) |
| Ivoire et simulants, albâtre | <ul style="list-style-type: none"> ➤ Sel de cuivre ➤ Thé ➤ Bain d'ocre ➤ Nitrate d'argent, logwood avec sulfate ou phosphate de fer rouge, chromate de potassium, ... | <ul style="list-style-type: none"> ➤ Jobbins & Statham (1975) ➤ Kunz (1916) ➤ Kunz (1916) ➤ Dick (1974) |
| Jadéite, Nephrite | <ul style="list-style-type: none"> ➤ Solution alcoolique de teinture à l'aniline (Jaune de métanile n° 1955 + bleu alizarine GRL 150) ➤ Jus de Canneberge (baies de vaccinium macrocarpon) ➤ Solution de gentiane violette, contenant du "violet de cristal" ➤ Thé | <ul style="list-style-type: none"> ➤ Ehrmann (1958) ➤ Nassau (1984) ➤ Nassau (1984) ➤ Reiter, P. : communication personnelle |
| Lapis lazuli et simulants | ➤ Teinture à base d'aniline | ➤ Crowningshield (1967a) |
| Groupe du Marbre | ➤ Teintures organiques : safran, tournesol, cochenille, indigo ; dissous dans l'alcool, la thérebentine, ... voire dans des solvants inorganiques | ➤ Anon (≈1870) |

Tableau 1 : Récapitulatif des teintures utilisées connues et décrites dans la littérature.

| Minéral (roche) | Teinture utilisée | Référence bibliographique |
|------------------------|--|--|
| Opale | <ul style="list-style-type: none"> ➤ Acide + sucre (c.f. calcédoine) ➤ Aniline et nitrate d'argent (AgNO₃) ➤ Ferrocyanure de potassium (K₄Fe(CN)₆ .3H₂O) | <ul style="list-style-type: none"> ➤ Koivula <i>et al.</i> (1992c) ➤ Koivula <i>et al.</i> (1992a) |
| Perle | <ul style="list-style-type: none"> ➤ Solution huileuse ou alcoolique diluée d'éosine ➤ Teintures à base d'extraits organiques naturels, d'aniline, ... ➤ substances inorganiques comme du permanganate de potassium, combinaison d'alcali et sel de cobalt (puis exposition aux UV) ➤ Nitrate d'argent (AgNO₃) dans une solution d'ammoniaque dilué | <ul style="list-style-type: none"> ➤ Webster (1983) ➤ Lee & Webster (1954) ➤ Lee & Webster (1954) ➤ Saller (1958) ; DelRe (1991) |
| Quartz | <ul style="list-style-type: none"> ➤ Teinture verte avec epoxy de type opticon ➤ Teintures à base d'aniline ➤ Imprégnations inorganiques | <ul style="list-style-type: none"> ➤ Koivula <i>et al.</i> (1992d) ➤ Bauer (1968) ➤ Bauer (1968) |
| Turquoise et simulants | <ul style="list-style-type: none"> ➤ Bleu de Prusse (Fe³⁺[Fe²⁺(CN)₆]₃) ➤ Dépôt de tartare de cuivre ou de fer combiné à une teinture à l'aniline ➤ Solution de cupro-aluminium (sulfate de Cu saturé + NH₄(OH)) ➤ Complexe amine-cuivre (sulfate de Cu saturé + monoéthylamine en excès) | <ul style="list-style-type: none"> ➤ Pogue (1915) ➤ Pogue (1915) ➤ Wade & Geisler (1949) ➤ Wade & Geisler (1949) |

Tableau 1 (suite): Récapitulatif des teintures utilisées connues et décrites dans la littérature.

2.3. Techniques d'identification des pierres teintées

Ce chapitre va passer en revue les techniques utilisées pour détecter la présence de teintures dans les gemmes à l'aide de la gemmologie classique ou de laboratoire.

Gemmologie classique

Un des tests les plus classiques et généralement efficace est l'utilisation d'un morceau de papier blanc ou d'ouate, imbibé de solvant, que l'on frotte sur la pierre. Généralement, si la pierre est teintée, il apparaîtra des traces de couleur sur le papier ou l'ouate utilisée. Comme solvant, on utilise principalement de l'acétone ou encore une solution à 10 % d'acide chlorhydrique (HCl) (Borgardt, 1986 ; Kane, 1986 ; Kammerling *et al.*, 1990 ; Barot & Harding, 1994). Dans le cas du lapis lazuli, la teinture peut être protégée avec de la cire et donc, le test du solvant ne marche pas. Par contre, la cire n'adhère pas à la calcite et à la pyrite, et est, de ce fait, détectable (Borgardt, 1986).

Dans le cas de pierres présentant habituellement un pléochroïsme, celui-ci n'est pas présent ou alors plus faible que celui des pierres non traitées de même couleur (Crowningshield & Reinitz, 1992 ; Hugues, 1997). L'utilisation du dichroscope peut donc être un bon indicateur.

La réaction aux rayonnements ultraviolets peut aussi indiquer la présence de teintures. Considérons plusieurs pierres différentes (Tableau 2). On remarque que la réaction la plus répandue est une luminescence (ou fluorescence) de la teinture, donnant une réaction anormale de la pierre à ce type de test. Dans le cas du lapis-lazuli par exemple, c'est le phénomène inverse : la teinture, n'étant pas réactive aux rayonnements UV, masque la réaction de la pierre, faisant penser que celle-ci est totalement inerte. Et donc, une réaction anormale aux UV peut être signe d'un ajout de produits comme les teintures, ou d'un autre traitement (un diamant noir irradié montrera une luminescence anormale au niveau des arêtes).

L'observation à l'aide de la loupe à main, de la loupe binoculaire, voire du microscope optique, peut également apporter des informations capitales sur la présence ou non de teintures. C'est ainsi que, le plus souvent, il est possible d'identifier des concentrations de coloration au niveau de fractures. Dans ce cas, elles sont visibles à tous les angles de réflexion (Ringsrud, 1983). Ces observations sont parfois facilitées par le fait que la teinture a réagi avec l'air. Par exemple, Barot & Harding (1994) ont indiqué des teintes violettes dans des fissures d'un corindon teinté, couleur obtenue suite à une réaction (oxydation ?) avec l'air.

| Pierre | | UVS | UVL | Références |
|---------------------|---------|---|--|--|
| Beryl (émeraude) | Naturel | - | - | |
| | Teinté | - | Possibilité de réaction | Kammerling <i>et al.</i> (1990). |
| Corindon (rubis) | Naturel | Rose à rouge | Rose à rouge | |
| | Teinté | Rouge orange, jaune orange ou jaune intense pour la pierre, seulement dans les fractures et généralement inerte aux UVS. Peut être inerte | | Crowningshield & Reinitz (1992), Schmetzer <i>et al.</i> (1992), Schmetzer & Schupp (1994), Hugues (1997). |
| Jadéite | Naturel | Verte : Parfois blanchâtre ; Lavande : inerte | | |
| | Teinté | - | Lavande : Parfois orange modéré à fort | Koivula (1982). |
| Lapis-lazuli | Naturel | - | Tacheté orange ou de couleur cuivre | |
| | Teinté | - | - | Kammerling <i>et al.</i> (1990). |
| Perle noire | Naturel | - | - | |
| | Teinté | Généralement inerte mais peut être vert terne, vert ou blanc crayeux | | Kammerling <i>et al.</i> (1990). |

Tableau 2 : Réaction aux rayonnements ultraviolets de quelques "gemmes" naturelles en comparaison avec leur équivalent teinté.

Ces concentrations peuvent aussi se localiser dans des endroits montrant une porosité plus importante. De tels indices sont plus facilement révélés lorsqu'on travaille en immersion, simplement dans l'eau. Pour les perles, les phénomènes de concentration sont observables au niveau des trous prévus pour l'enfilage. De plus, la teinture peut infliger des dommages aux couches de nacre, formant une surface à fossettes (Moses, 1994). Pour des pierres comme le rubis, l'observation en immersion permet de voir les concentrations de teinture dans les fractures de la gemme (Figure 1) (Schmetzer *et al.*, 1992).

L'utilisation d'un filtre Chelsea peut s'avérer utile dans le domaine nous concernant. Ainsi, par exemple, de la néphrite verte teintée peut apparaître brune faible si elle est observée sous ce type de filtre (Hurwit, 1984 ; Crowningshield, 1984) et la jadéite reste également inerte à l'exception de son homologue teinté qui rougit.

Le dernier instrument utilisé en gemmologie classique, permettant la détection de teintures est le spectroscope à main. En effet, si la pierre est colorée par un autre phénomène que celui provoqué par son élément colorant naturel, il devrait être possible de constater une variation sur le spectre d'absorption dans le domaine du visible (si l'intensité de la couleur n'est pas trop faible). C'est ainsi qu'un corindon teinté en rouge pour imiter le rubis ne révélera pas le spectre du chrome (Schmetzer *et al.*, 1992) mais bien celui du fer s'il s'agissait à l'origine d'un saphir bleu (Crowningshield & Reinitz, 1992).

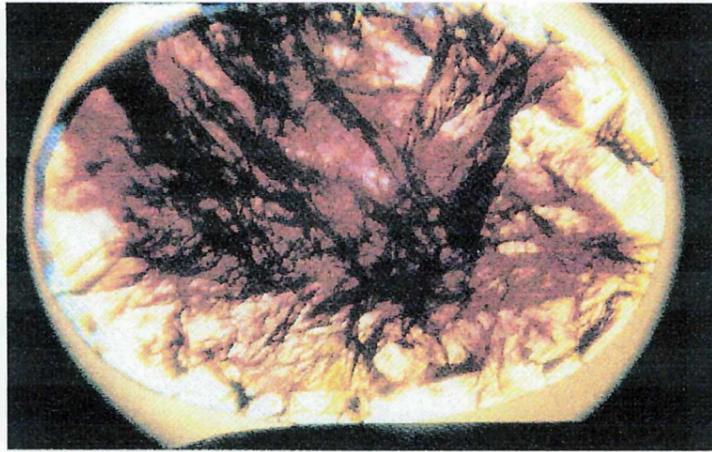


Figure 1 : Rubis teinté observé en immersion (Schmetzer *et al.*, 1992).
Grossissement : 20x.

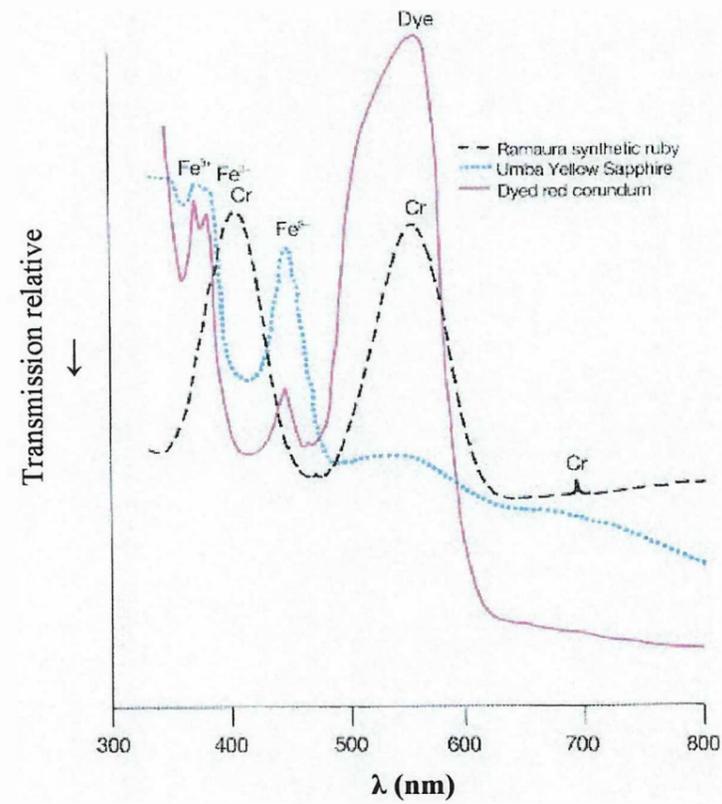


Figure 2: Spectre d'un rubis synthétique (pointillés noirs), d'un saphir jaune (pointillés bleus) et d'un corindon étoilé teinté pour imiter le rubis (trait rouge) dans la région du proche UV et du visible (Schmetzer *et al.*, 1992).

Gemmologie de laboratoire

La technique la plus utile est la spectroscopie UV-Visible. En effet, cette technique, complémentaire du spectroscope à prismes utilisé en gemmologie classique, peut fournir des informations sur l'origine de la couleur d'une pierre.

Grâce au spectroscope à prismes en gemmologie classique, le spectre d'absorption du chrome n'est pas observé pour un corindon teinté imitant le rubis. Par contre, le fer peut être détecté.

Schmetzer *et al.* (1992) ont analysé un corindon étoilé teinté en rouge. Ils n'ont pas obtenu les raies du chrome responsable de la fluorescence mais une absorption vers 450 nm ainsi qu'un doublet dans l'ultraviolet à 374 et 388 nm, typique de Fe^{3+} (Figure 2). Le pic d'absorption majeur attribué à la teinture se localise vers 560 nm. Il est relativement large et montre un épaulement vers les courtes longueurs d'onde (530 nm). Cependant, un tel spectre écarte toute confusion possible avec un rubis naturel non traité et la présence d'un agent colorant différent du chrome est évidente.

Un exemple, plus flagrant encore, est donné par Rossman (1981) alors qu'il compare, à l'aide d'un spectrophotomètre, la jadéite colorée naturellement par du chrome, colorée par teinture organique et par du fer (Figure 3). Les résultats obtenus sont fort différents. Pour Fe^{3+} , on a deux larges bandes d'absorption de faible intensité vers 850 et 620 nm, un pic fin vers 440 nm et un pic plus arrondi vers 380 nm. Pour Cr^{3+} , on a une large bande comprise entre 600 et 700 nm. Pour la jadéite teintée, le spectre obtenu se distingue nettement des deux autres, sauf que la présence d'un pic vers 440 nm indique qu'une quantité de fer était présente initialement dans l'échantillon.

Un exemple supplémentaire est apporté par Henn (2004) à propos des calcédoines. Cet auteur montre qu'il est aisé de distinguer une calcédoine bleue naturelle d'une autre calcédoine bleue teintée (Figure 4), mais également de distinguer une calcédoine chromifère d'une autre teintée, voire d'une chrysoprase (Figure 5). En effet, les spectres UV-Visible-Proche infrarouge des calcédoines naturelles sont fort différents des spectres de leur équivalent teinté. De plus, cela permet de distinguer une calcédoine chromifère d'une chrysoprase puisque celle-ci est colorée naturellement par le nickel. Dès lors les spectres d'absorption seront différents.

Les spectroscopies infrarouge et Raman semblent n'être que peu utilisées pour la détection de la présence de teintures.

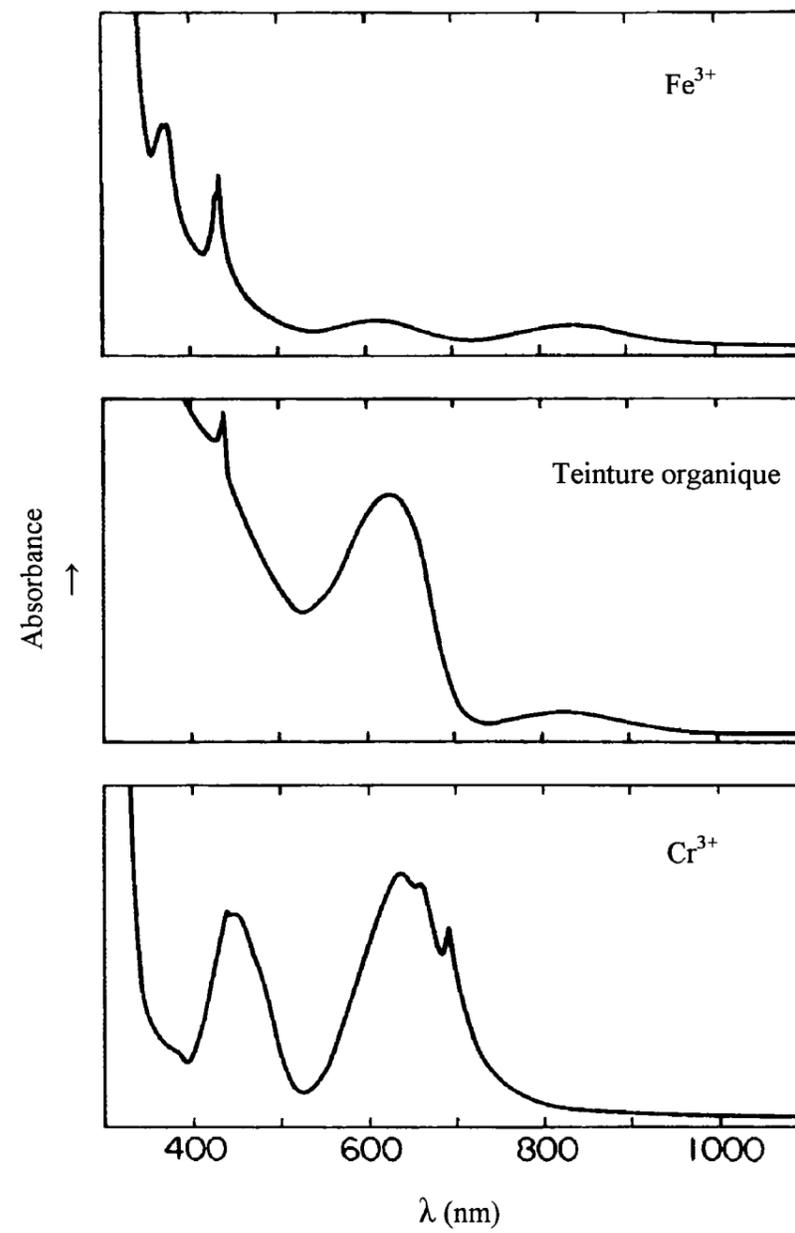


Figure 3 : Comparaison des spectres d'absorption de jadéite colorée par le fer (au-dessus), une teinture verte organique (centre) et le chrome (en-dessous) (Rossman, 1981).

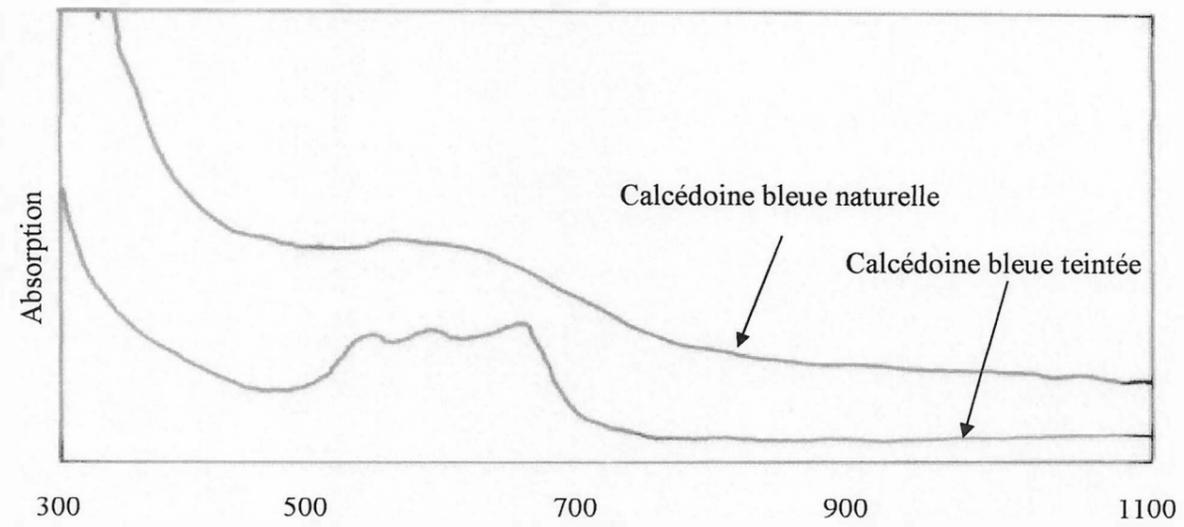


Figure 4 : Spectre d'absorption UV-Visible-Proche infrarouge d'une calcédoine bleue naturelle et d'une calcédoine teintée en bleu (Henn, 2004).

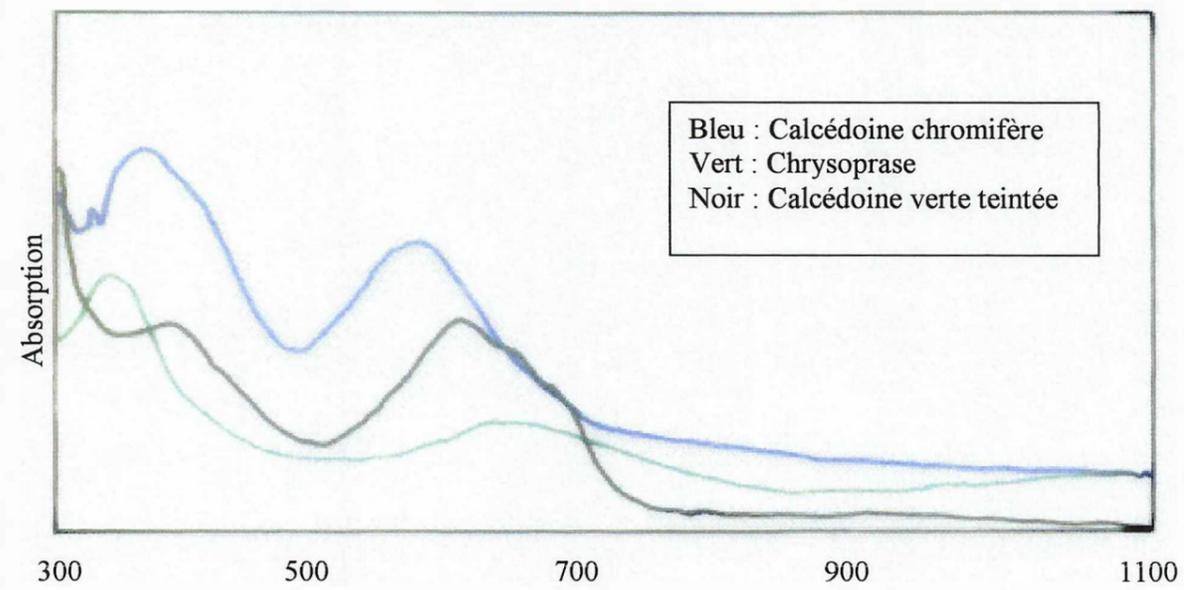


Figure 5 : Spectre d'absorption UV-Visible-Proche infrarouge d'une calcédoine chromifère, d'un chrysoprase et d'une calcédoine verte teintée (Henn, 2004).

3. METHODES ANALYTIQUES

Les spectres infrarouges couvrant le domaine allant de 400 à 4000 cm^{-1} ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Nicolet NEXUS, à partir d'une goutte de colorant comprise entre deux pastilles de 150 mg de KBr. Les mesures ont été réalisées suivant un nombre de scans de 32 pour un pas de 4 cm^{-1} .

Un spectromètre Bruker RFS 100, avec une source laser d'une puissance de 100 mV et une longueur d'onde de 1024 nm, a permis la réalisation de spectres Raman. Les mesures ont été réalisées suivant un nombre de scans de 100 sur les échantillons contenus dans une éprouvette en verre.

La spectroscopie UV-Visible-Proche infrarouge a été effectuée à l'aide d'un spectromètre Cary SG UV-Vis-NIR alimentée par une lampe au tungstène (W) pour le domaine ultraviolet et au deutérium (D) pour le visible. Le pas de la mesure est de 1 nm et chacune de ces mesures était prise toute les 0,5 secondes. Les échantillons liquides étaient soit passés dans leur fiole, soit coincés entre deux plaques de verre, dans un V de pâte plastique inerte pour ce type de test afin de ne pas utiliser trop de matière (Figure 6). L'épaisseur entre les deux lames de verre était proche ou inférieure au millimètre.

Un microscope électronique à balayage, Jeol JMS-5800 LV couplé à un système EDS, et avec une puissance de faisceau de 15 kV a servi à examiner certaines pierres en surface et d'en obtenir une analyse chimique qualitative.

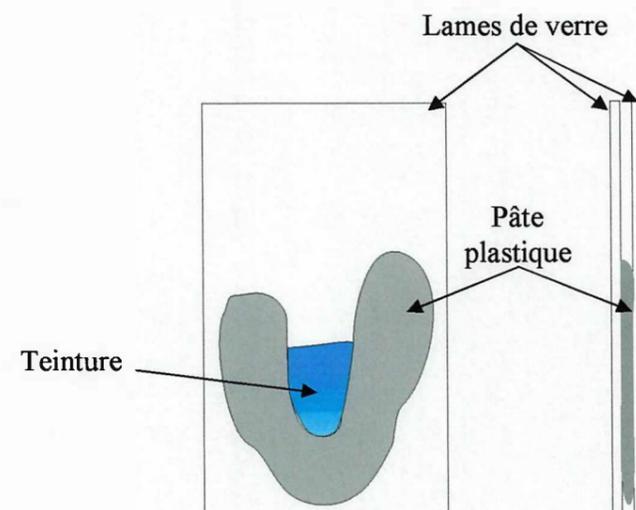


Figure 6 : Montage réalisé pour enregistrer les spectres UV-Visible-Proche infrarouge de teintures fortement colorées. L'intérêt de ce montage est de réduire la quantité de colorant traversée par le faisceau incident.

4. CARACTERISATION DES TEINTURES

Tout au long de ce travail, les échantillons de teinture seront séparés en deux groupes, à savoir les échantillons d'origine indienne d'une part et ceux d'origine thaïlandaise d'autre part.

Ce texte a été rédigé comme s'il s'agissait d'un carnet de laboratoire, c'est-à-dire que les résultats et l'interprétation de ceux-ci ont été réalisés progressivement et suivant un ordre logique.

4.1. Matériaux

Les échantillons indiens sont au nombre de 10 (Photo 1, planche 1). Ils sont repris au Tableau 3.

| Echantillon | Appellation | Echantillon | Appellation |
|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| Co-G-1 | Vert-1 | Co-Y-1 | Jaune-1 |
| Co-G-2 | Vert-2 | Co-Y-2 | Jaune-2 |
| Co-G-3 | Vert-3 | Co-R-1 | Rouge-1 |
| Co-G-4 | Vert-4 | Co-R-2 | Rouge-2 |
| Co-G-5 | Vert-5 | Co-B-1 | Bleu-1 |

Tableau 3 : Appellation des échantillons de teintures indiennes examinées dans ce travail. Les appellations correspondent à la couleur de l'échantillon.

Les échantillons thaïlandais ne sont qu'au nombre de deux. Il y a un échantillon de teinture bleue (Bleu-thai) et de teinture rouge (Rouge-thai).

4.2. Résultats et discussions

4.2.1. Les échantillons de teintures indiennes

Observations préliminaires

Les échantillons indiens ont des couleurs plus ou moins foncées pour une même suite de coloris. Ainsi, on peut voir notamment que l'échantillon Jaune-1 est plus clair que jaune-2 et que Rouge-1 est plus foncé que Rouge-2. Cependant, il semble que les échantillons de teinture jaune ne diffèrent pas seulement au niveau de l'intensité de la couleur mais aussi sur la teinte. En effet, l'échantillon Jaune-2 tend plus vers l'orange, bien qu'il puisse s'agir d'un jaune foncé obtenu par concentration plus importante de la teinture. Dans le cas des teintures rouges, le fait d'avoir une teinte plus claire que l'autre pourrait également provenir d'une dilution, observations en accord avec Nassau (1983).

Parmi les teintes vertes, on distingue très peu de variation de l'intensité de la couleur, sauf pour l'échantillon Vert-4 qui semble pratiquement incolore. Entre les autres couleurs vertes, on observe une variation au niveau de la teinte. En effet, l'échantillon Vert-1 et Vert-5 présentent une composante jaune plus importante, tandis que pour Vert-2 et Vert-3, une composante bleue domine (Photo 2, planche 1). Les échantillons Vert-1 et -5 pourraient dès lors être de même nature, tout comme les échantillons Vert-2 et -3. Ces observations impliquent la présence de composants colorants différents pour ces deux groupes, à savoir d'une part Vert-1 et Vert-5, et, d'autre part, Vert-2 et Vert-3. Il est également possible qu'il s'agisse de plusieurs colorants (un jaune et un bleu) répartis différemment entre ces deux groupes de teinture.

Tous les échantillons présentent une viscosité légèrement supérieure à celle de l'eau à l'exception de l'échantillon Vert-4, extrêmement visqueux. Au cours de cette année de travail, tous les échantillons ont eu une augmentation de la viscosité. Un tel phénomène pourrait être dû à un phénomène d'évaporation.

À l'odorat, tous les échantillons ont une odeur d'huile végétale, sauf pour Vert-4 qui possède une odeur se rapprochant plus de celle du vinaigre.

Réaction aux ultraviolets

Quelques gouttes d'échantillons ont été prélevées, soit 65 mg en moyenne, pour déterminer leurs réactions successivement sous les rayonnements ultraviolets courts (254 nm)

et longs (365 nm) (Tableau 4). On remarque qu'il n'y a de réaction qu'aux courtes longueurs d'onde et ce, pour tous les échantillons, quelle qu'en soit la couleur.

Détermination d'une éventuelle teneur en eau

Ces échantillons indiens ont ensuite été placés à l'étuve pendant 24 h, sous une température constante de 110 C°. La différence de masse nous renseigne sur le pourcentage en poids en H₂O de l'échantillon. Les résultats sont donnés dans le Tableau 5.

Nous obtenons des teneurs en H₂O comprises entre 1,41 et 5,19 % en poids. Dans le cas des échantillons jaunes, on note une teneur en H₂O plus élevée lorsque la teinte de l'échantillon est plus pâle. Cela serait lié à un phénomène de dilution. Cependant, pour les échantillons de teinte rouge et de teinte verte, ce phénomène ne peut plus être évoqué. Dès lors, les résultats vont à l'encontre de l'hypothèse énoncée ci-dessus selon laquelle un phénomène de dilution pourrait expliquer la variation de l'intensité de la couleur de ces échantillons.

Détermination du caractère organique des colorants

Les échantillons ont ensuite été replacés pendant 24 h à l'étuve mais sous une température de 220 C°. Les échantillons de teinte rouge, jaune et bleue sont devenus bruns et ceux de teinte verte, à l'exception de Vert-4 devenu incolore avec un aspect liquoreux, sont ressortis noirs et complètement desséchés. Ces modifications de couleurs et d'aspects s'accompagnent de pertes en poids relativement importantes comprises entre 20 et 32 %, à l'exception de Vert-4 montrant une perte en poids de 75 %.

Les résidus ont ensuite été chauffés au-dessus d'un bec Bunsen, se sont enflammés sans rentrer en contact direct avec la flamme, et se sont entièrement consumés. Le reliquat de cette combustion était inférieur à la limite de détection de la balance analytique. Une telle réaction implique une composition chimique organique des composés étudiés.

Spectroscopie infrarouge

Les spectres d'absorption infrarouge ont montré d'importantes similitudes entre les échantillons de teintures différentes (Figure 7). D'une manière générale, on peut conclure que tous ces spectres sont extrêmement proches à l'exception du spectre obtenu pour Vert-4 qui diffère nettement des neuf autres (Figure 8). Ceci permet d'envisager que le spectre d'absorption obtenu n'est autre que celui du solvant pour la majeure partie des pics des spectres des teintures autres que Vert-4. La présence de quelques pics d'absorption

| Echantillon | Réaction aux UV courts |
|-------------|------------------------|
| Jaune-1 | blanc |
| Jaune-2 | vert-jaune |
| Vert-1 | vert-blanc |
| Vert-2 | vert-jaune |
| Vert-3 | vert-jaune |
| Vert-4 | blanc |
| Vert-5 | vert-jaune |
| Rouge-1 | blanc-orange |
| Rouge-2 | blanc-vert |
| Bleu-1 | blanc |

Tableau 4 : Réaction des échantillons de teinture indienne avec le rayonnement ultraviolet aux courtes longueurs d'ondes.

| Echantillon | Masse de l'échantillon (mg) avant passage à l'étuve (105 C°) | Masse de l'échantillon (mg) après passage à l'étuve (105 C°) | Perte (% en poids) de l'échantillon |
|-------------|--|--|-------------------------------------|
| Jaune-1 | 55,4 | 53,6 | 3,25 |
| Jaune-2 | 57,0 | 55,9 | 1,93 |
| Vert-1 | 58,6 | 56,6 | 3,41 |
| Vert-2 | 63,4 | 61,2 | 3,47 |
| Vert-3 | 58,9 | 56,1 | 4,75 |
| Vert-4 | 90,6 | 85,9 | 5,19 |
| Vert-5 | 67,9 | 66,0 | 2,80 |
| Rouge-1 | 65,0 | 63,8 | 1,85 |
| Rouge-2 | 66,3 | 65,2 | 1,66 |
| Bleu-1 | 64,0 | 63,1 | 1,41 |

Tableau 5 : Variation de la masse des colorants indiens avant et après passage à l'étuve à 110 C° pendant une période de 24 heures.

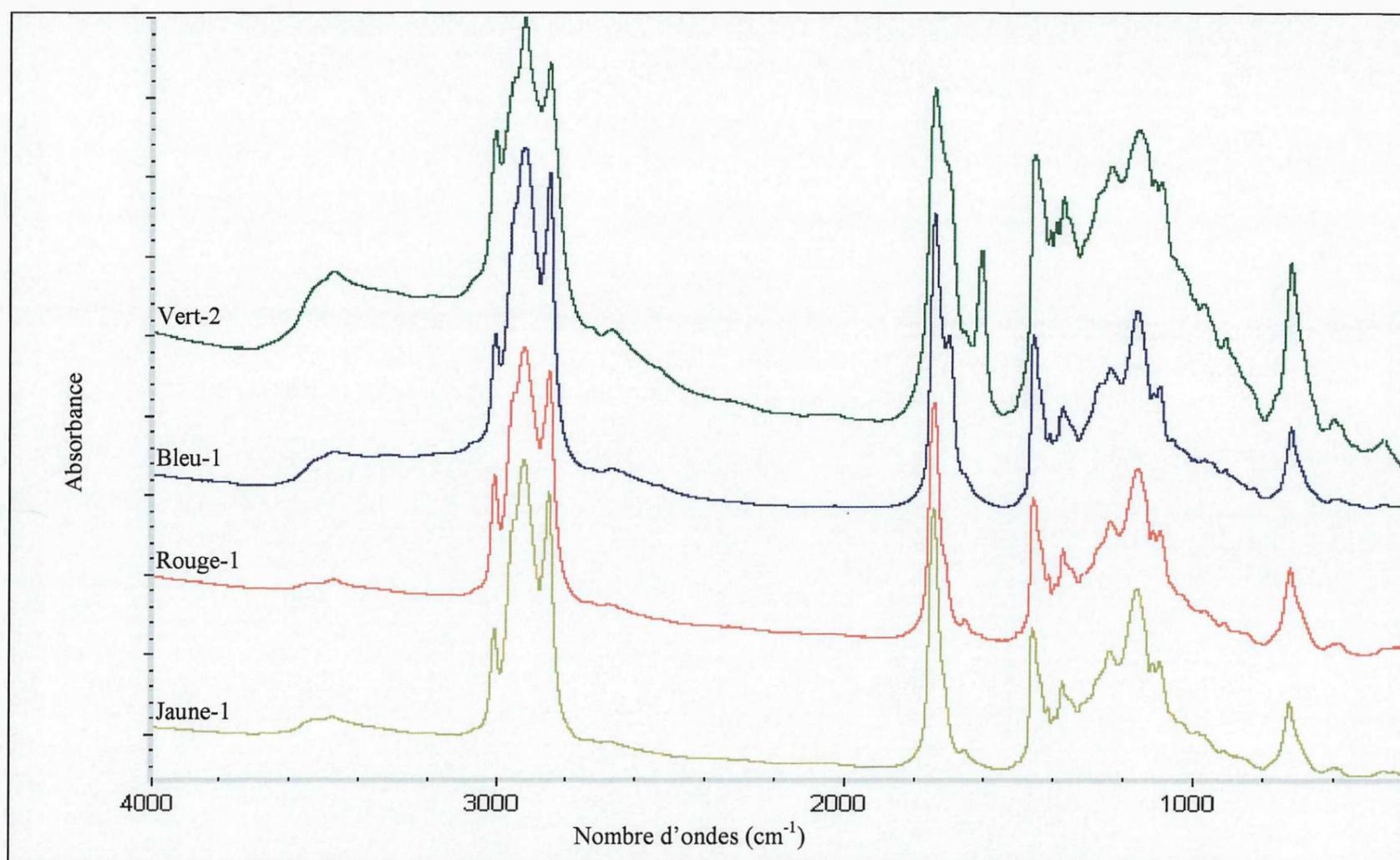


Figure 7 : Spectres infrarouges des échantillons Vert-2, Bleu-1, Rouge-1 et Jaune-1. Tous ces spectres présentent un profil semblable. Vert-2 montre cependant un pic supplémentaire vers 1609 cm⁻¹.

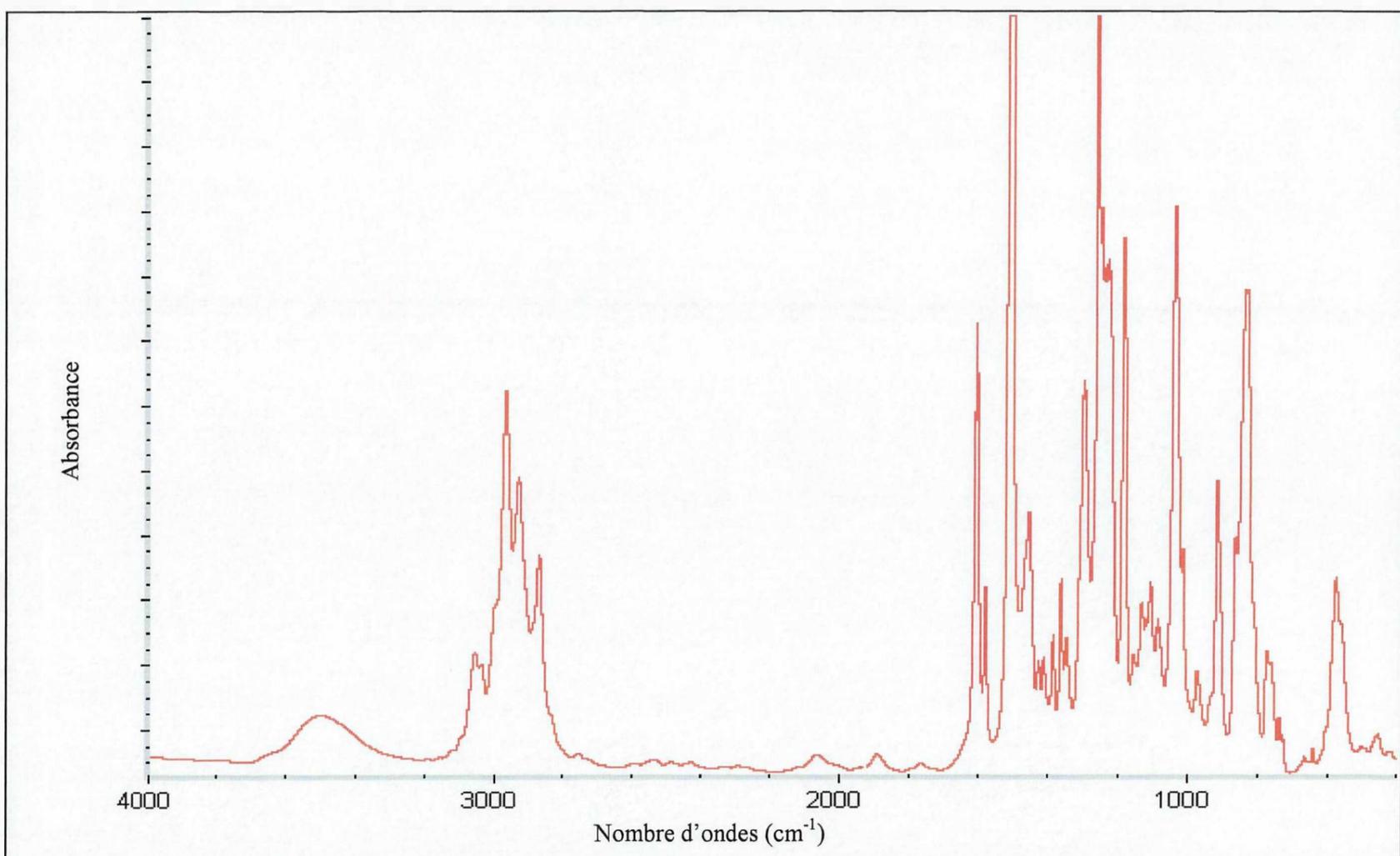


Figure 8 : Spectre infrarouge de l'échantillon Vert-4.

supplémentaires dans le cas des échantillons de teinte verte, ou encore des variations dans l'intensité des pics sont les seules différences qui ont été notées.

La majorité des teintures utilisées actuellement sont faites à base d'huile de lin. On retrouve notamment cette huile comme liant dans des encres (où l'huile est polymérisée et appelée huile de standolie) (Przysiuda, 2000); comme additif pour peintures et vernis (Sybol, 2002); comme patines (Siteweb.be, 2003-2004),...

Le principal constituant des huiles de lin (huile siccative), mais également d'autres huiles à peindre, est la linoléine, soit l'ester glycérique de l'acide linoléique (acide gras diéthylénique) de formule $C_{18}H_{32}O_2$,



(Luc, 2004)

La formule générale étendue de l'huile de lin, abstraction faite des impuretés et spécificités, est donc :



En fait, l'huile de lin contient d'autres esters, notamment ceux de l'acide linoléique (à distinguer de l'acide linoléique) et de l'acide oléique. Ces composants sont très souvent présents dans d'autres huiles, mais le lin concentre une quantité particulièrement importante d'esters de l'acide linoléique. Notons au passage qu'il existe différents isomères de l'acide linoléique (les CLA) qui semblent posséder des vertus thérapeutiques, notamment anti-cancéreuses. Ils sont présents dans certaines huiles animales. Pour information, l'huile de lin possède une densité comprise entre 0,930 et 0,935 g/cm^3 pour un indice de réfraction de 1,49. Son point de congélation se situe à $-29\text{ }^\circ C$ et son point d'ébullition à $387\text{ }^\circ C$. Elle peut être diluée dans des essences non aromatiques et dissoute par de l'alcool éthylique et de l'alcool à brûler, ou encore par des hydrocarbures benzéniques (Luc, 2004).

Quelques gouttes d'huile de lin ont alors été passées au spectromètre infrarouge afin de contrôler si nos teintures ne contenaient pas ce type de produit. Les pics du spectre d'absorption de l'huile de lin se retrouvent en totalité et avec un profil d'intensité pratiquement identique à celui des spectres des colorants étudiés.

Après un examen plus approfondi des spectres des teintures par rapport au spectre de l'huile de lin, de petites différences sont apparues. Tout d'abord, certains pics pouvant être attribués au colorant apparaissent, ainsi que quelques différences entre les intensités des pics

d'absorption. Ces pics supplémentaires sont situés vers 1704 et 1609 cm^{-1} (Figures 9 et 10). Le pic situé vers 1609 cm^{-1} n'apparaît de manière significative que dans les échantillons de teinte verte car il n'est présent que sous forme d'un petit épaulement dans les spectres des autres teintures et dans le spectre de l'huile de lin. Il se pourrait dès lors que ce pic soit caractéristique de la teinture verte. La bande située vers 3470 cm^{-1} est également quasi inexistante dans le spectre de l'huile de lin.

De plus, les variations d'intensité observées sont généralement constantes entre les échantillons de teinture. Ceci pourrait être dû au fait que l'huile de lin utilisée comme référence n'est pas de composition identique avec celle utilisée en Inde pour les teintures. En effet, puisque les éléments constitutifs de l'huile de lin se trouvent souvent en proportions variables, deux huiles de lin d'origine différentes ne sont donc pas identiques.

La spectroscopie infrarouge a également permis de montrer les variations de la teneur en eau, apparaissant selon un pic d'absorption positionné vers 3470 cm^{-1} . Ce pic devrait être plus ou moins important en fonction de la teneur en eau de l'échantillon. Son intensité est cependant en complète opposition avec les teneurs en eau estimées par perte de masse. Ceci peut être expliqué par une superposition avec la bande de vibration des groupes OH, plus large et dans un même domaine de fréquences.

La bande attribuée aux vibrations des groupes OH nous permet de classer les échantillons Vert-1, -2, -3 et -5 en deux groupes identiques à ceux établis lors de la comparaison des teintures énoncées ci-dessus. En effet, les teintures Vert-1 et -5 étaient séparées des teintures Vert-2 et -3 de par la présence d'une composante jaune dans le premier groupe, remplacée par une composante bleue dans le second. Les spectres infrarouges montrent ici une bande centrée vers 3470 cm^{-1} nettement plus intense pour les échantillons Vert-1 et -5 que pour les spectres de l'échantillon Vert-3, Vert-2 occupant une place intermédiaire (Figure 11).

D'après le spectre reproduit à la Figure 12, l'échantillon Vert-4, plus visqueux, semblerait constitué par une variété d'époxy. Une telle hypothèse est en accord avec les caractéristiques physiques de l'échantillon, notamment avec la viscosité. De plus, la présence des pics à 3057 et 3036 cm^{-1} sont typique des cycles benzéniques monosubstitués, confirmant qu'il s'agit bien d'une résine.

L'examen détaillé du spectre fort complexe de l'échantillon Vert-4 révèle, vers 900 cm^{-1} , un pic supplémentaire par rapport au spectre de l'époxy. S'il s'agit de la même résine époxy, ce pic pourrait être dû à un composant supplémentaire, tel l'élément colorant.

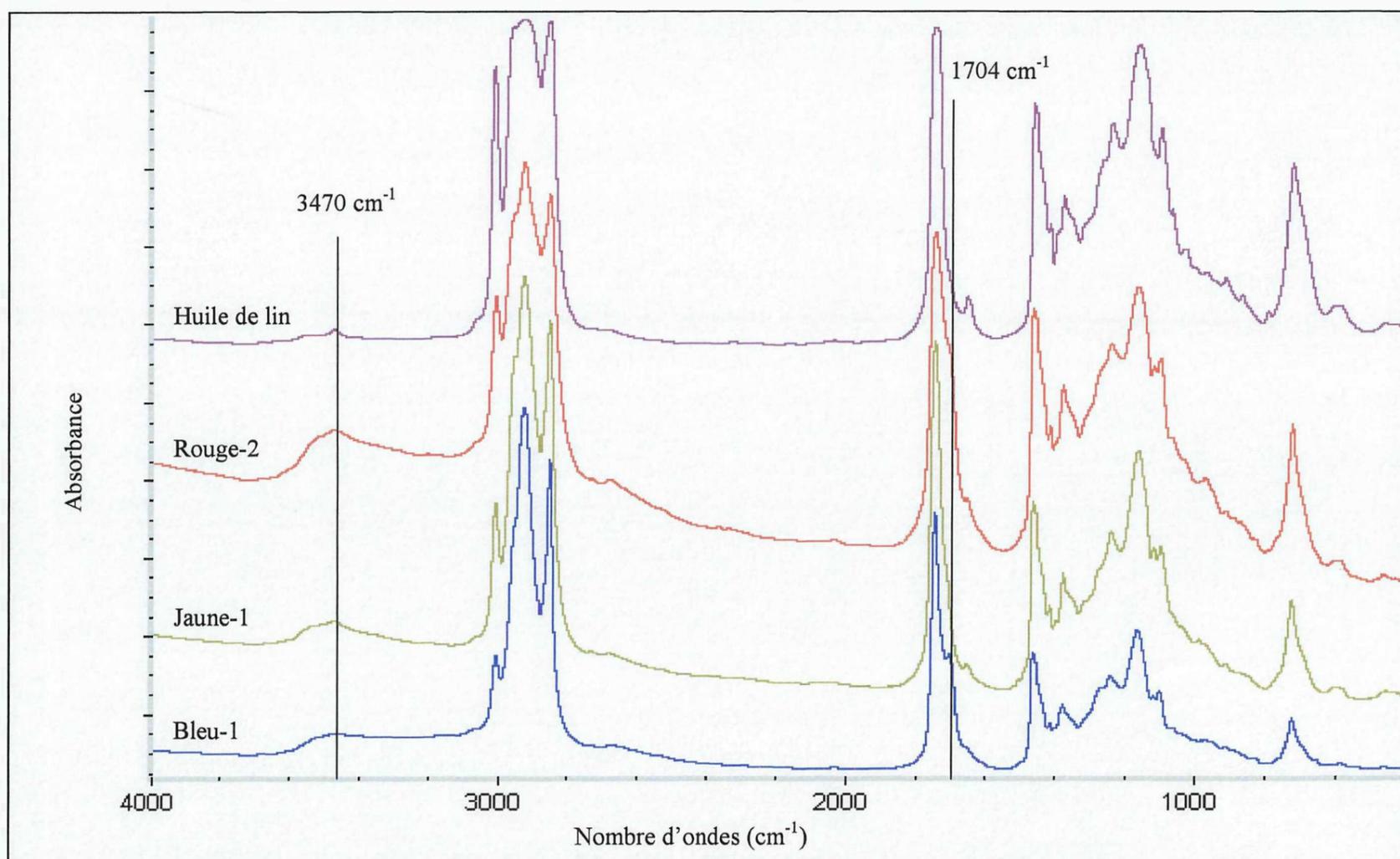


Figure 9 : Comparaison du spectre infrarouge de l'huile de lin avec celui des échantillons Rouge-2, Jaune-1 et Bleu-1. Le pic situé vers 1704 cm^{-1} semble absent dans le spectre de l'huile de lin et la bande vers 3500 cm^{-1} est fortement atténuée.

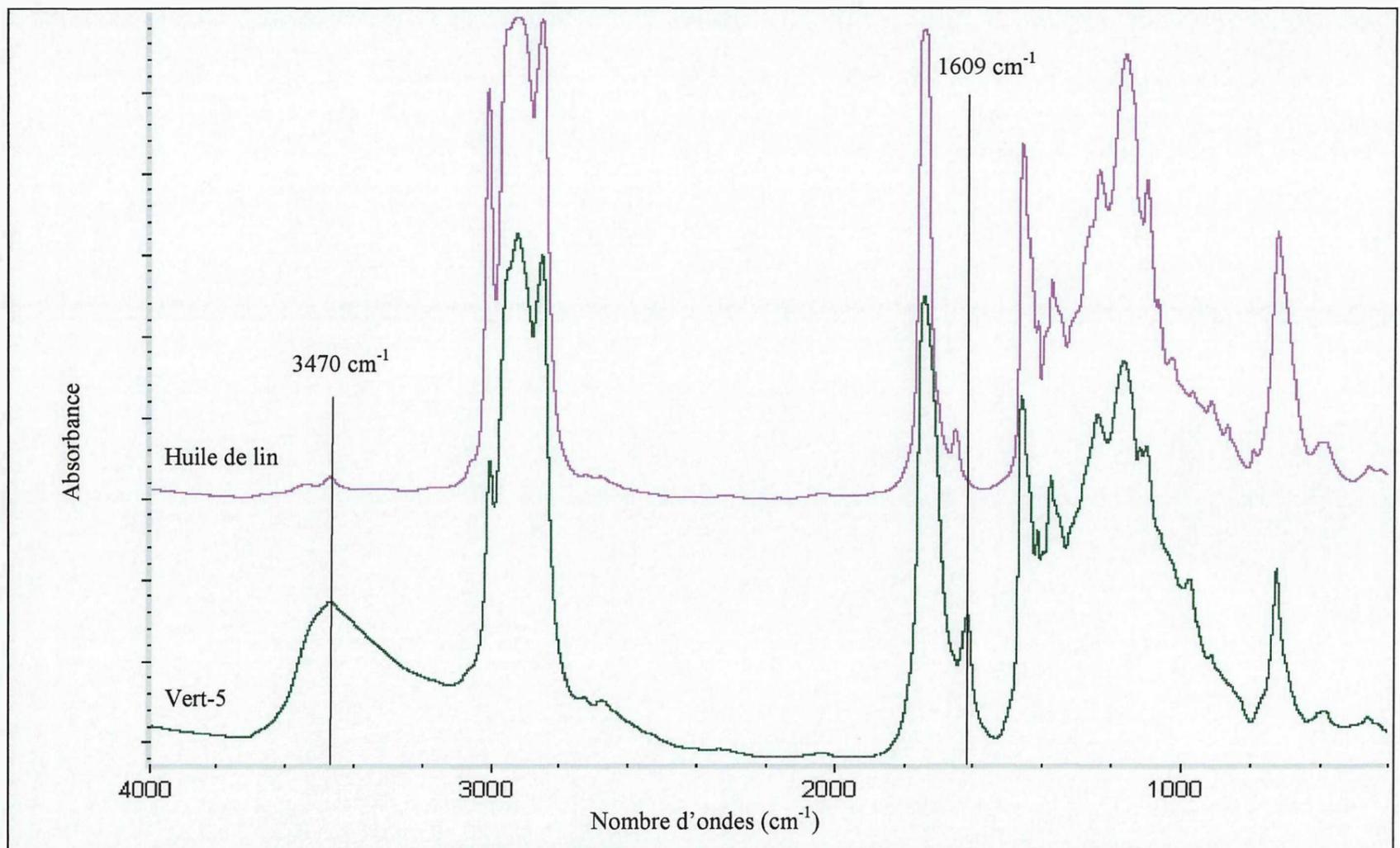


Figure 10 : Comparaison du spectre infrarouge de l'huile de lin avec celui de l'échantillon Vert-5. Le pic situé vers 1609 cm⁻¹ semble absent dans le spectre de l'huile de lin et la bande vers 3450 cm⁻¹ est fortement atténuée.

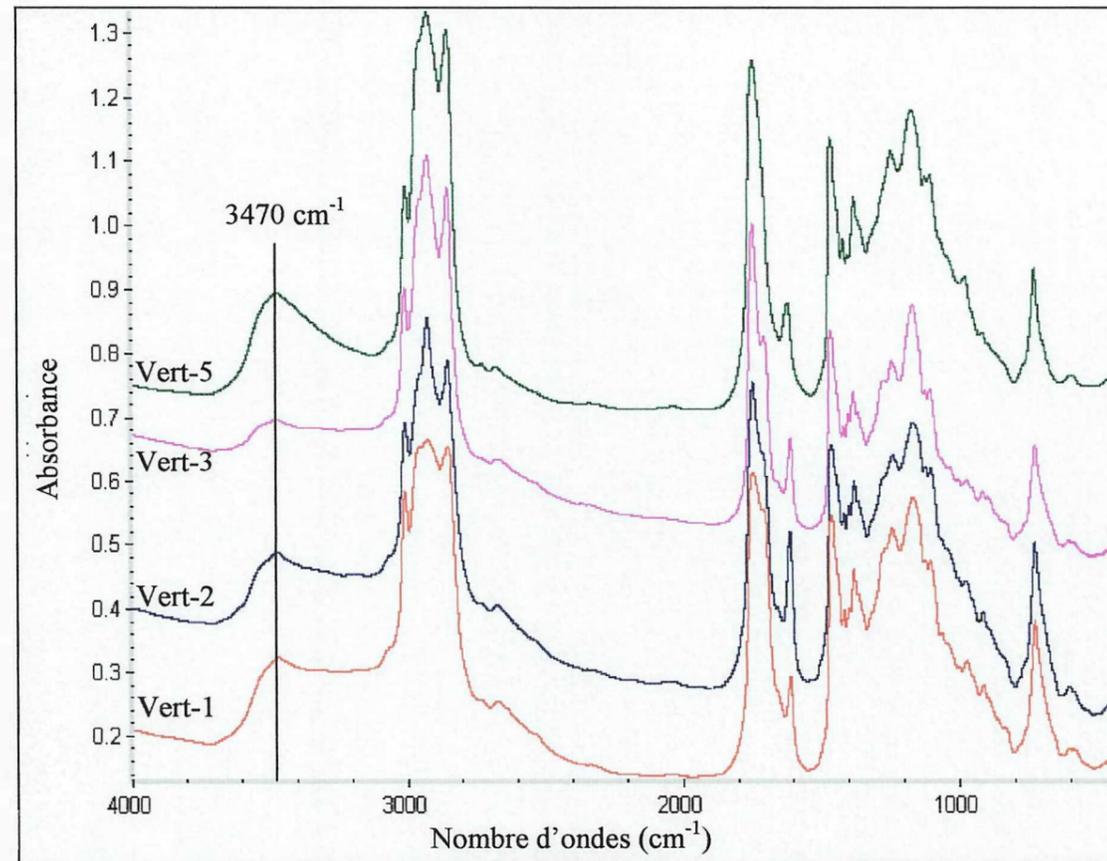


Figure 11 : Spectre infrarouge des échantillons Vert-1, -2, -3 et -5. Ces spectres sont fortement similaires mais montrent notamment une variation de l'intensité de la bande située vers 3470 cm^{-1} .

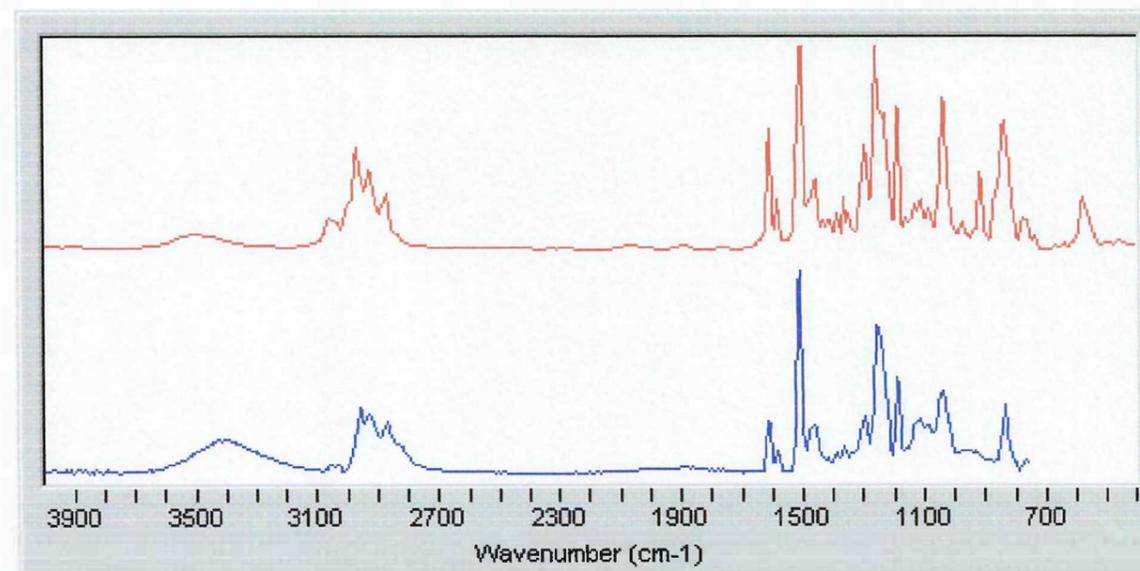
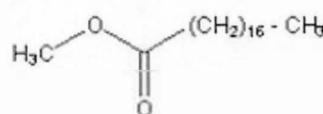


Figure 12 : Comparaison entre le spectre infrarouge de l'échantillon Vert-4 (rouge) et celui de la résine "Mounting epoxy" (bleu). Interprétation réalisée suite à l'utilisation d'une base de données (Thermo Electron Corporation, 2001).

Spectrométrie RAMAN

Un échantillon de chaque couleur a été examiné par spectroscopie Raman. Tout comme en spectroscopie infrarouge, les spectres obtenus semblent être principalement ceux du solvant et non ceux du colorant. En effet, les échantillons qui donnaient des spectres similaires en infrarouge donnent à nouveau des spectres semblables en spectroscopie Raman (Figure 13). Ces spectres sont proches du spectre du méthyle octadécanoate, $C_{19}H_{38}O_2$, et de l'acide pelargonique, $CH_3(CH_2)_7COOH$ ou $C_9H_{18}O_2$. Le premier est une poudre blanche soluble dans l'alcool et l'éther mais insoluble dans l'eau. Le second est une huile incolore à jaune, aussi appelée acide nonanoïque, dont le point d'ébullition est situé à 253 °C. Cette huile est stable aux conditions ordinaires, insoluble dans l'eau mais soluble dans l'éther, l'alcool et les solvants organiques. Elle est utilisée comme huile lubrifiante mais aussi dans les manufactures de laques, de plastiques, dans l'industrie pharmaceutique ou encore comme pesticide (chemicalland21.com; Orme & Kegley, 2004; U.S. Environmental Protection Agency, 2004). Il est probable que le spectre obtenu corresponde à l'acide pelargonique étant donné que seul celui-ci est liquide et, de plus, un composant d'huile.



méthyle octadécanoate



Acide pelargonique

En comparant les résultats obtenus à l'aide de la spectroscopie Raman avec ceux obtenus à l'aide de la spectroscopie infrarouge, l'interprétation pour le composé diffère suivant la méthode utilisée. En effet, l'infrarouge nous donnait l'huile de lin comme résultat et, le Raman, l'acide pelargonique. Or, cet acide peut être obtenu par oxydation de l'acide oléique couplé à l'hydrolyse d'un autre composé. Puisque l'acide pelargonique est lié à l'acide oléique, lui-même étant un composant majeur de l'huile de lin, il est normal de retrouver des analogies entre le spectre de l'huile de lin et le spectre de l'acide pelargonique. Lors de l'utilisation d'une base de données à des fins de détermination, il se peut que le spectre Raman de l'huile de lin ne soit pas repris comme spectre de référence. Dès lors, le spectre de référence de meilleure corrélation avec le spectre de l'huile de lin est celui d'un de ces composés majeurs ou de structure proche, à savoir l'acide pelargonique. Ceci expliquerait pourquoi l'huile de lin n'est pas apparue lors de l'interprétation de ces spectres.

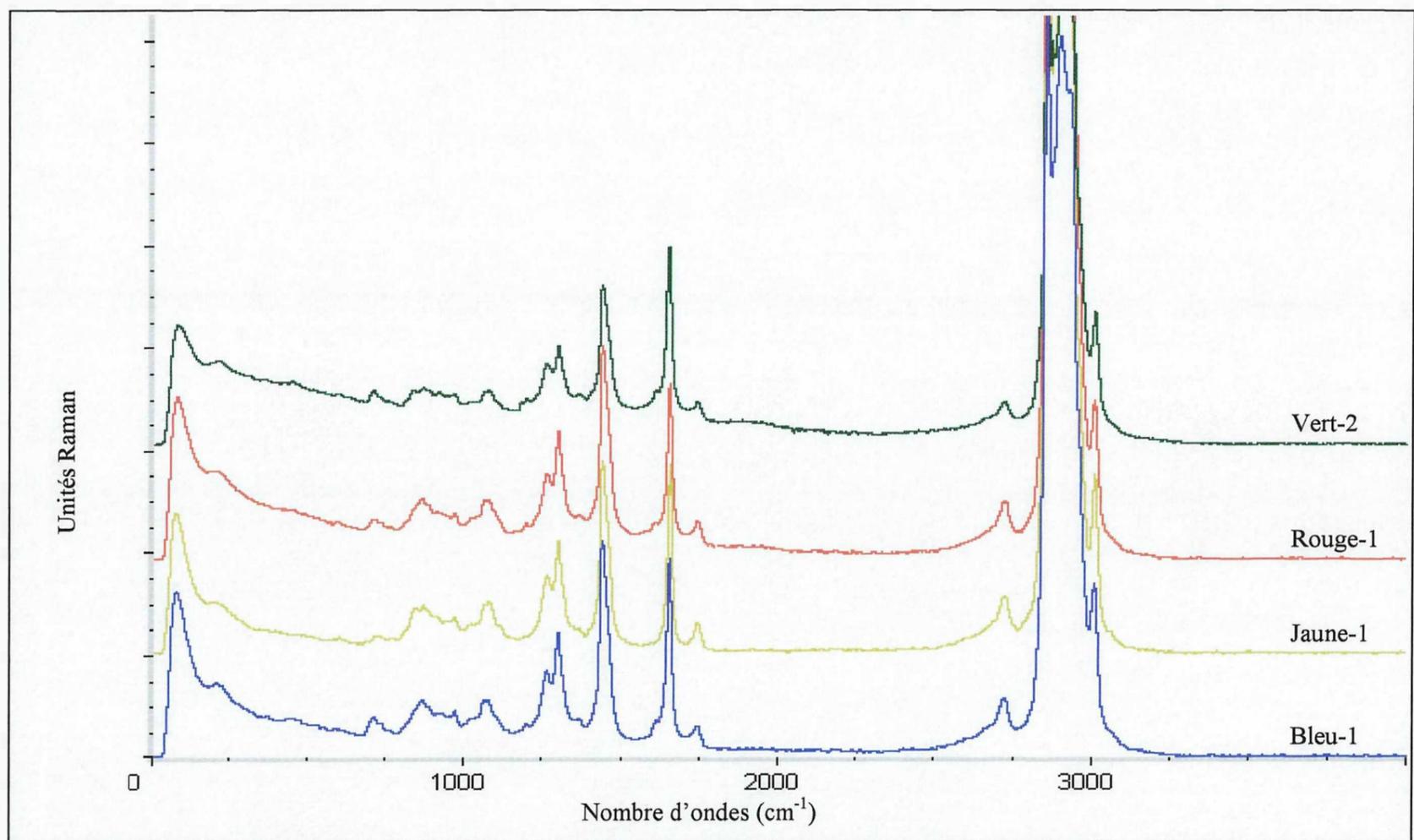
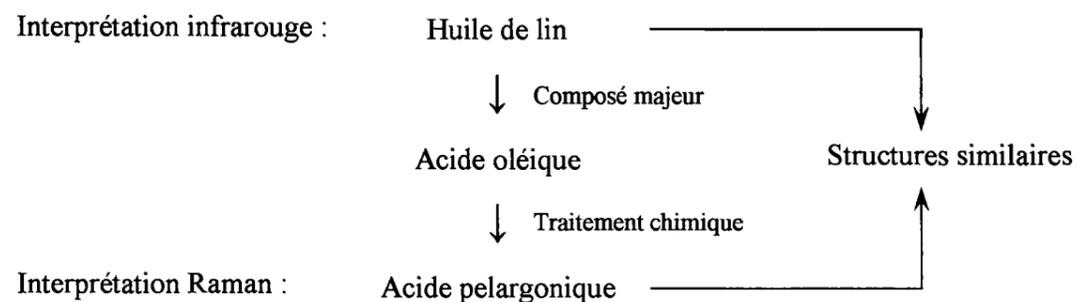


Figure 13 : Spectres RAMAN des échantillons de teinture indienne avec, de haut en bas : Vert-3, Rouge-2, Jaune-2 et Bleu-1. Tous ces spectres sont pratiquement identiques, à l'exception de petites variations d'intensités de certains pics.

En résumé :



Pour confirmer l'identification d'huile de lin, un spectre Raman de ce produit a été réalisé à titre de référence. L'ensemble des pics présents du spectre de l'huile de lin se retrouve dans les spectres des échantillons colorés (Figure 14). Comme dans le cas des spectres infrarouges, les variations d'intensité, observées pour certains pics, peuvent être dues à une différence de proportion entre les éléments constitutifs de l'huile utilisée comme référence et ceux de l'huile utilisée pour les teintures.

Entre les spectres Raman obtenus pour chaque échantillon de teinture et celui de l'huile de lin, il existe quelques faibles différences au niveau des intensités relatives des pics principaux. A l'inverse de l'infrarouge, les spectres ne présentent pas de pics autres que ceux attribués à l'huile de lin. Dès lors, ces différences seraient dues soit à une moins bonne interaction des matériaux en spectroscopie Raman qu'en infrarouge, soit à une variation des proportions des éléments constitutifs entre d'une part, les huiles de lin des teintures et, d'autre part, l'huile de lin de référence.

Le colorant Vert-4 visqueux donne un spectre fort différent (Figure 15). Dans la base de données utilisée pour identifier ce composé, aucun spectre ne correspond. Ceci met bien en évidence le besoin d'une base de données conséquente lorsque l'on travaille avec ce type de technique à des fins d'identification.

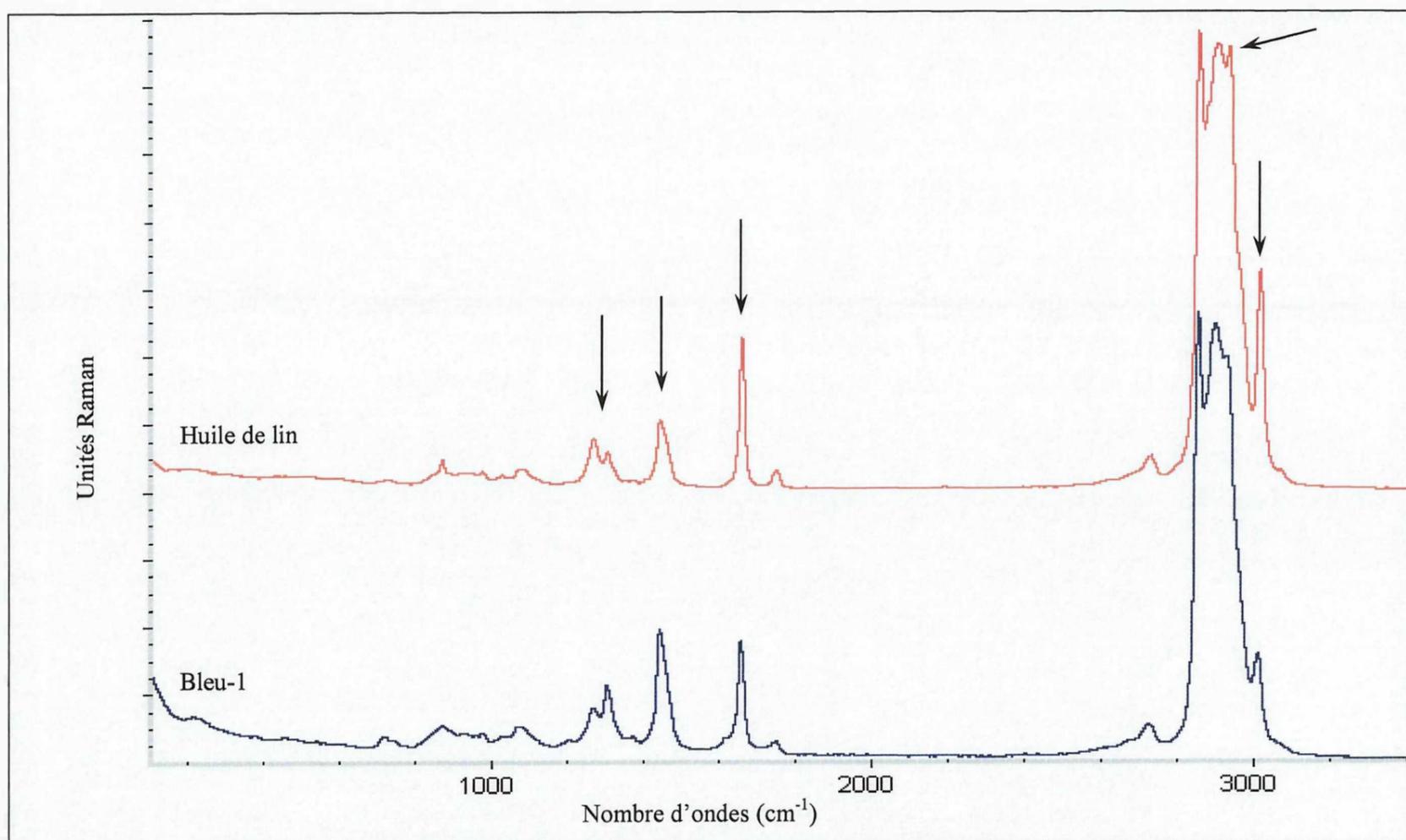


Figure 14 : Spectre RAMAN de l'huile de lin en comparaison avec celui de l'échantillon Bleu-1. Tous les pics de l'huile de lin se retrouvent dans le spectre de Bleu-1 mais avec certaines variations d'intensités (voir flèches).

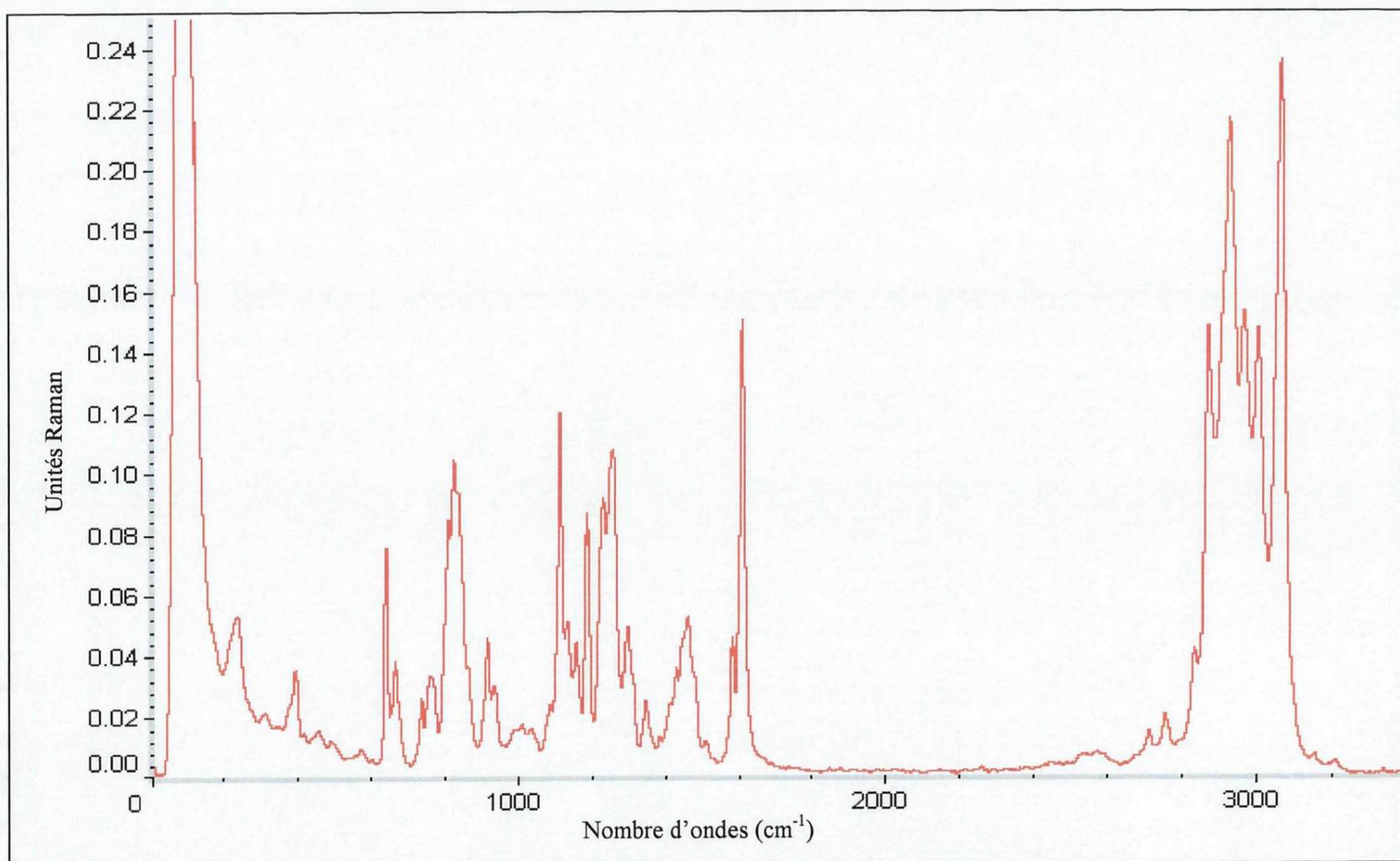


Figure 15 : Spectre RAMAN de l'échantillon Vert-4.

Spectroscopie UV-Vis-Proche infrarouge

Les teintures ont été examinées en spectroscopie UV-Visible-Proche infrarouge. Les teintes les plus claires, à savoir les échantillons Jaune-2, Rouge-2 et Vert-4, ont été exposées directement dans leur éprouvette et les teintes les plus foncées entre deux lames de verre, suivant le schéma de la figure 6.

Il ressort en première observation que tous les spectres sont différents, quelle que soit la teinte du colorant. Un tel résultat exclut définitivement l'éventualité d'une dilution des teintures claires par rapport aux foncées de même couleur.

Pour les teintures jaunes (Figure 16), l'absorption dans le proche infrarouge jusqu'à l'orange est identique. On observe notamment un pic d'absorption vers 924 nm accompagné d'un épaulement vers 890 nm, un pic vers 760 et un vers 640 nm (orange). La fenêtre de transmission de l'échantillon Jaune-2 diffère ensuite de celle de Jaune-1. Elle se termine vers 620 nm (transition entre le jaune et le vert) pour absorber totalement jusque dans l'ultraviolet. Une telle absorption explique la couleur "cognac" de l'échantillon car seule la partie du spectre visible allant du jaune au rouge inclus est transmise. Dès lors, une combinaison des couleurs jaune et rouge donne de l'orange brunâtre ou "cognac". Pour Jaune-1, la fenêtre de transmission ne s'arrête que vers 500-550 nm (transition bleu-vert) et ce, selon une absorption plus faible. Cette faible absorption dans le visible explique une teinte pâle pour ce dernier échantillon. En effet, si la totalité du spectre du visible n'était pas absorbée, nous aurions la "couleur" blanche. Or, dans l'échantillon Jaune-1, le bleu est absorbé en partie, induisant comme couleur : blanc - bleu = jaune. L'absorption du bleu étant faible, la teinte jaune est pâle.

Les teintures rouges (Figure 17) présentent également un début de spectre comparable avec un pic vers 924 nm. De plus, il y a une absorption stable à légèrement progressive à partir du pic vers 794 nm jusqu'à une augmentation significative de la pente de la courbe d'absorption vers 634 nm (jaune orangé) pour Rouge-2 et 607 nm (jaune) pour Rouge-1. Cette absorption permet la distinction entre les deux teintes avec une nuance plus foncée pour Rouge-1 due au fait que le jaune est absorbé, à l'inverse de l'orange. La teinture Rouge-2 est plus claire car la fenêtre de transmission couvre une bonne part de jaune. Par la suite, le spectre de Rouge-1 ne montre pas d'absorption totale du vert à l'ultraviolet. Cette différence peut provenir de l'échantillon lui-même. Elle pourrait aussi être due à un problème lié au montage réalisé pour passer l'échantillon dans le spectromètre. Vu le peu de matière restante après cette manipulation, aucun autre spectre n'a pu être repris pour cet échantillon.

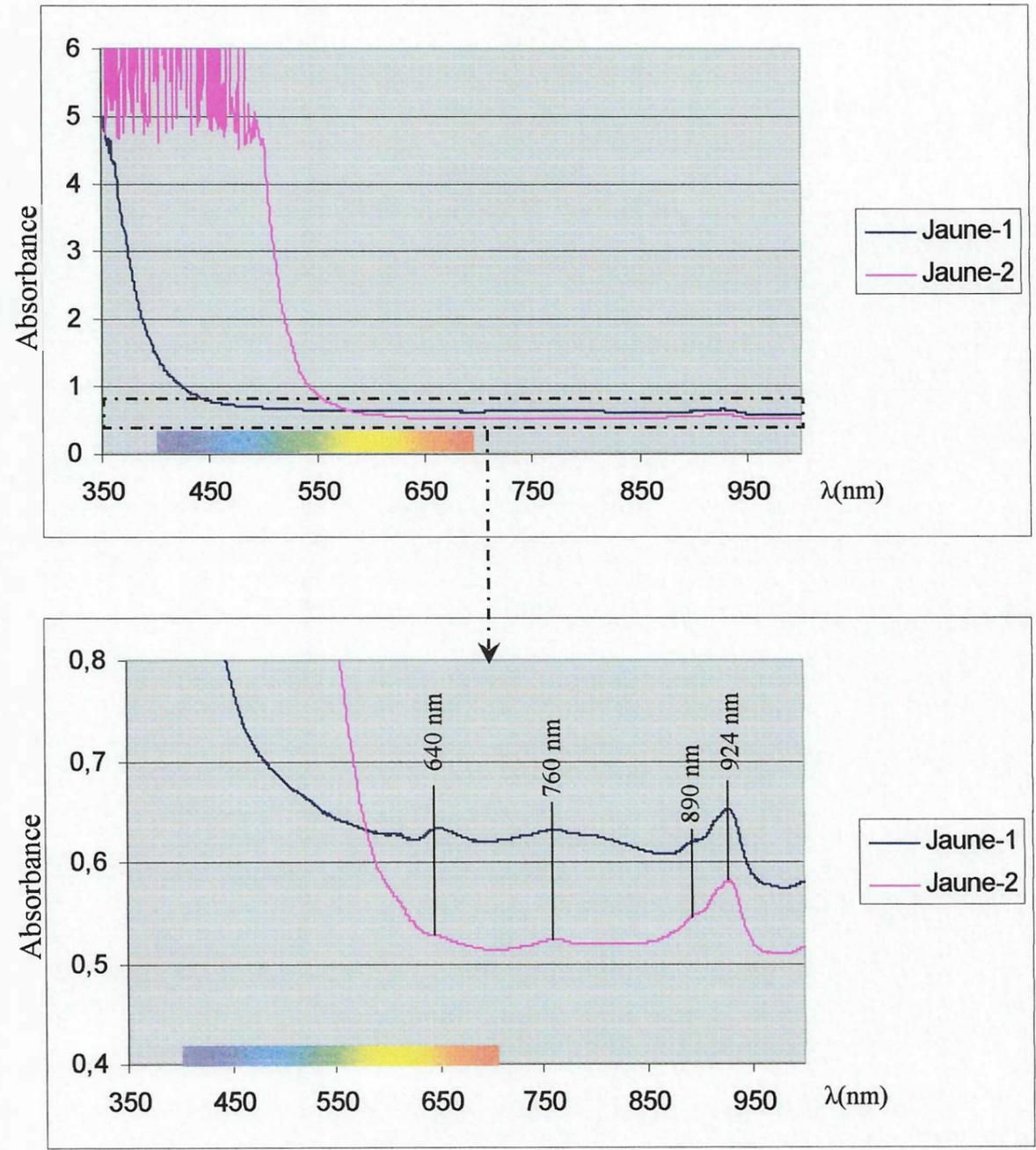


Figure 16 : Spectres d'absorption UV-Visible-Proche infrarouge des échantillons Jaune-1 et -2. Le spectre inférieur agrandit la zone encadrée du spectre supérieur afin de montrer les similitudes existantes entre les deux spectres.

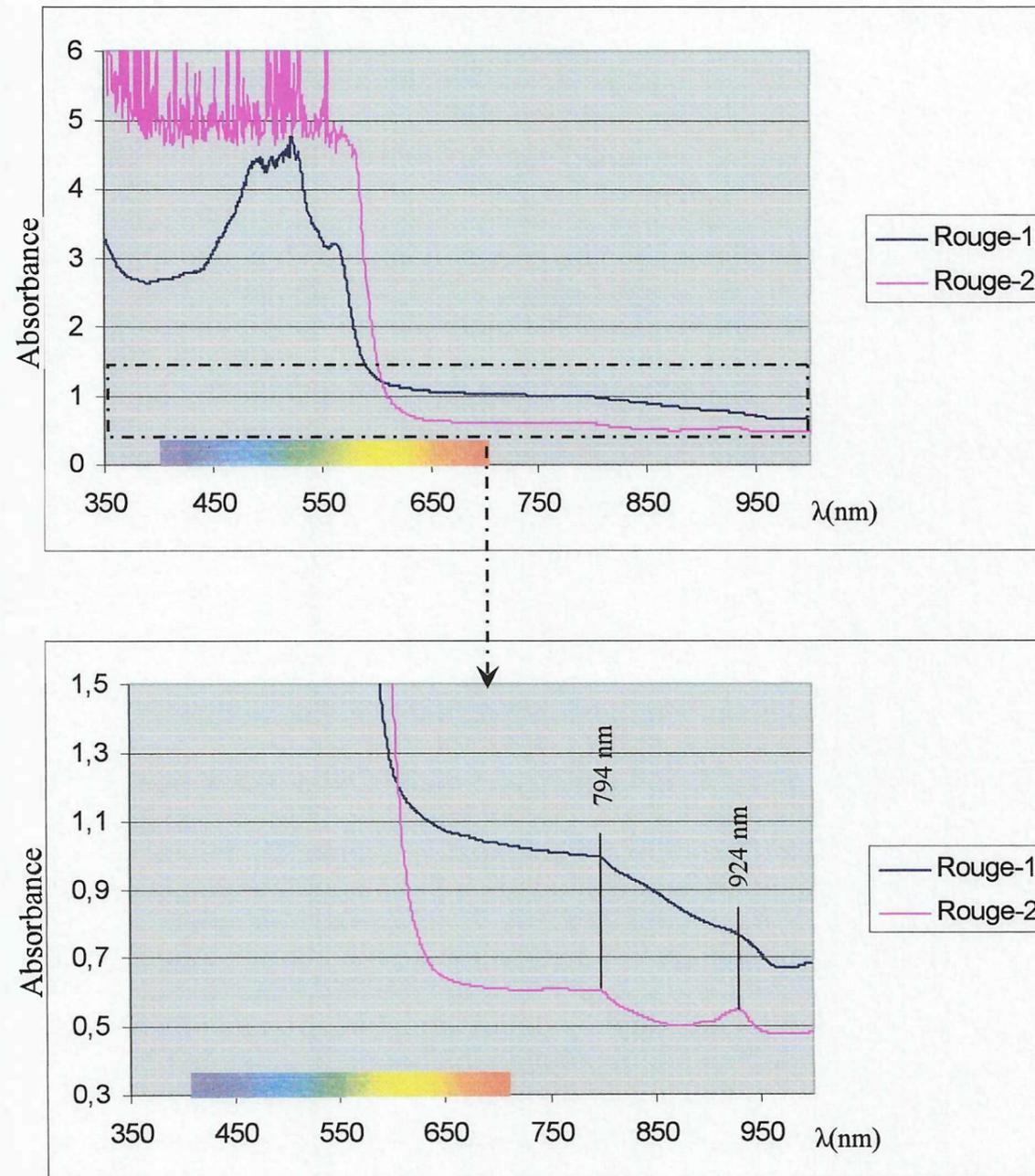


Figure 17 : Spectres d'absorption UV-Visible-Proche infrarouge des échantillons Rouge-1 et -2. Le spectre inférieur agrandit la zone encadrée du spectre supérieur afin de montrer les similitudes existantes entre les deux spectres.

La teinture bleue présente également un pic d'absorption à 794 nm, déjà observé dans les échantillons Rouge-1 et -2 (Figure 18). Elle montre par ailleurs un spectre d'absorption dans le visible caractérisé par trois bandes positionnées respectivement vers 642 nm (orange), 597 nm (jaune) et 545 nm (limite jaune-vert). Vient ensuite une fenêtre de transmission dans le bleu vers 450 nm, se poursuivant par une absorption s'accroissant rapidement vers l'ultraviolet. Cette fenêtre de transmission est responsable de la couleur de l'échantillon qui contient une part de magenta, étant donné que le rouge n'est pas totalement absorbé (magenta = bleu + rouge).

Les teintures vertes présentent des spectres assez différents (Figure 19), classés en trois catégories. Les cinq échantillons absorbent dans le rouge et ont leur fenêtre de transmission située dans le vert ou le bleu-vert. Les échantillons Vert-1 et -5 présentent leur minimum d'absorption vers 528 nm, alors que les échantillons Vert-2 et -3 le présentent vers 518 nm. Il est aussi possible d'envisager la même teinture pour Vert-1 et -5 d'une part, et Vert-2 et -3 d'autre part. Toutefois, il y a confirmation de la composante jaune dans les échantillons Vert-1 et -5 et de la composante bleue dans les échantillons Vert-2 et -3 de par la position du minimum d'absorption. Vert-4 est fort différent avec un minimum d'absorption dans le visible à 500 nm et un doublet d'absorption à 612 et 649 nm, alors qu'au moins deux des autres teintures ne présentent qu'une seule bande large (Figure 20). De plus, Vert-4 absorbe moins dans l'UV proche et montre le pic situé vers 794 nm décrit dans d'autres teintures. L'allure générale du spectre de Vert-4 est proche de celle du spectre de Bleu-1, mais naturellement avec un décalage.

Toutes ces teintures sont relativement transparentes dans le proche infrarouge et absorbent dans le proche ultraviolet, à l'exception de Vert-4. De plus, la fenêtre de transmission n'est pas étroite mais couvre généralement un large domaine spectral dans le visible.

Le fait de retrouver fréquemment le pic d'absorption situé vers 794 nm pourrait être dû à un artefact. Or, ce pic n'est pas présent dans tous les spectres, excluant cette hypothèse. Néanmoins, il ne peut être rattaché à l'huile de lin vu que l'échantillon Vert-4 le possède également. Il est bon de noter que ce pic n'est observable qu'après dilatation du spectre et donc de faible intensité.

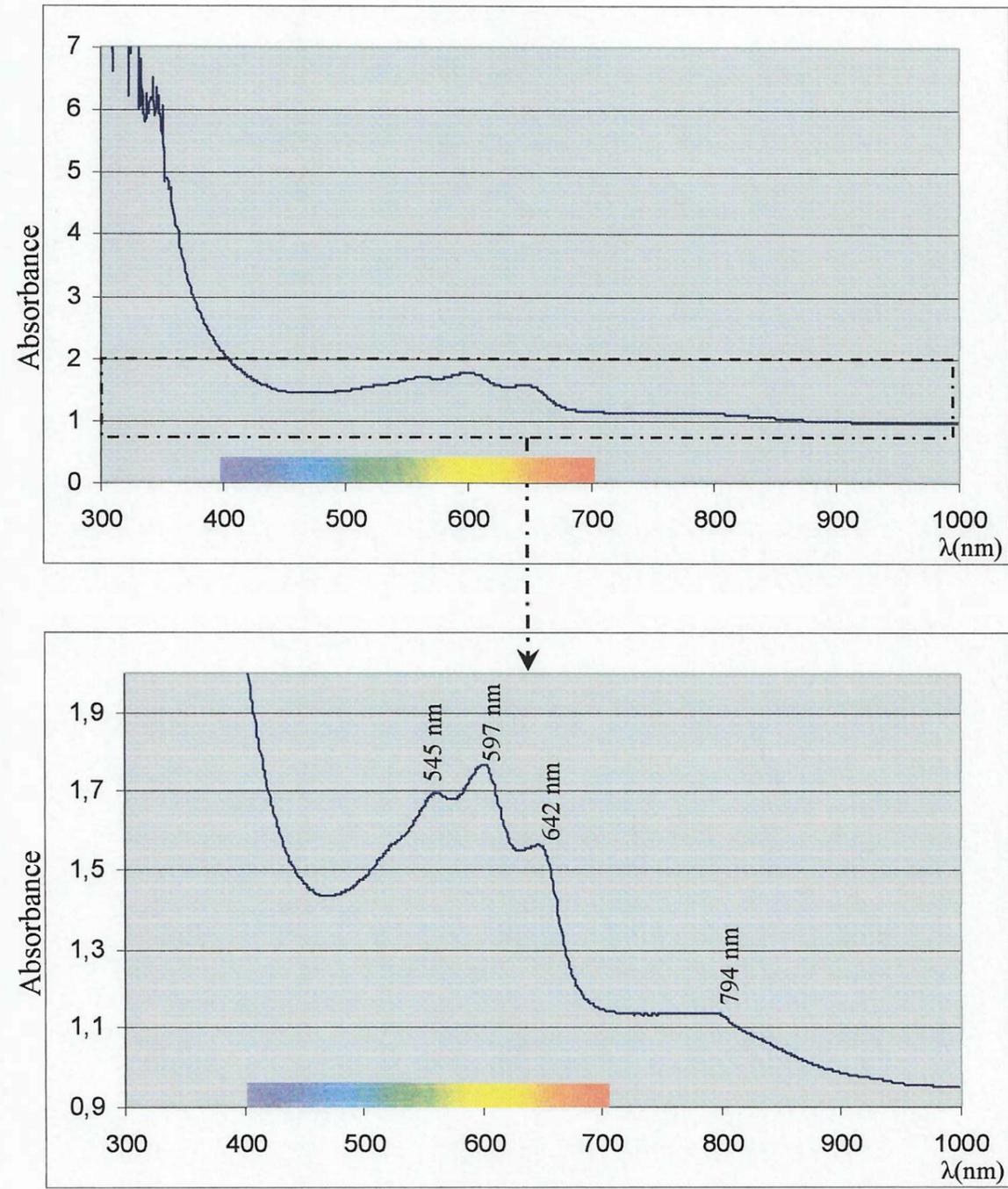


Figure 18 : Spectres d'absorption UV-Visible-Proche infrarouge de l'échantillon Bleu-1.
Le spectre inférieur agrandit la zone encadrée du spectre supérieur.

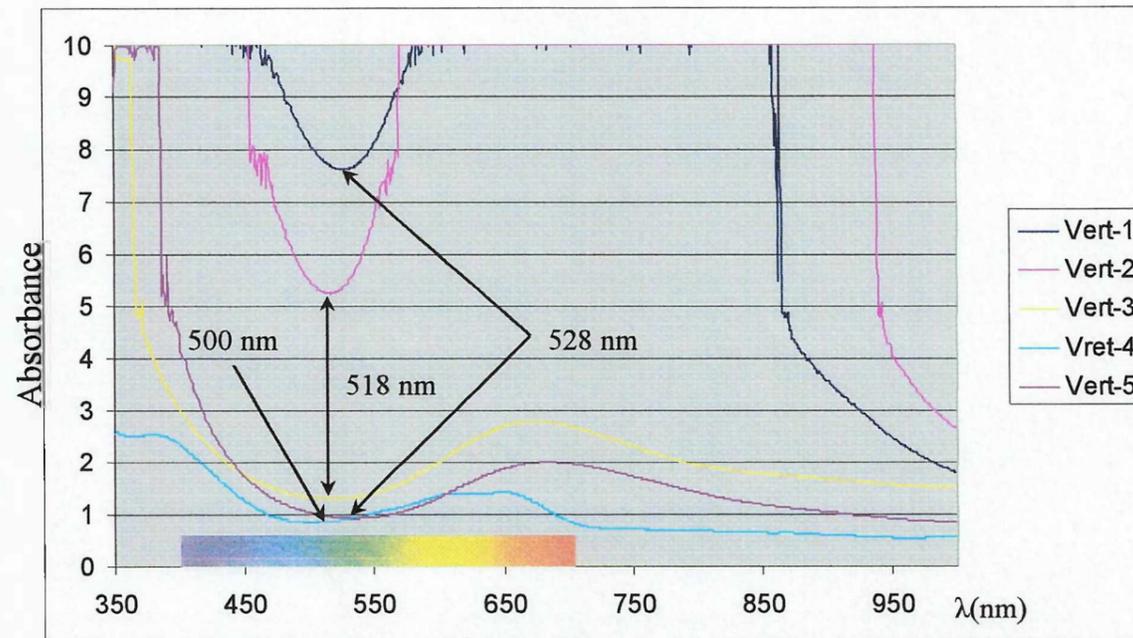


Figure 19 : Spectres d'absorption UV-Visible-Proche infrarouge montrant les minimums d'absorption des échantillons Vert-1 à Vert-5. On remarque que la fenêtre de transmission pour Vert-1 et Vert-2 sont respectivement similaires à celles des échantillons Vert-5 et Vert-3.

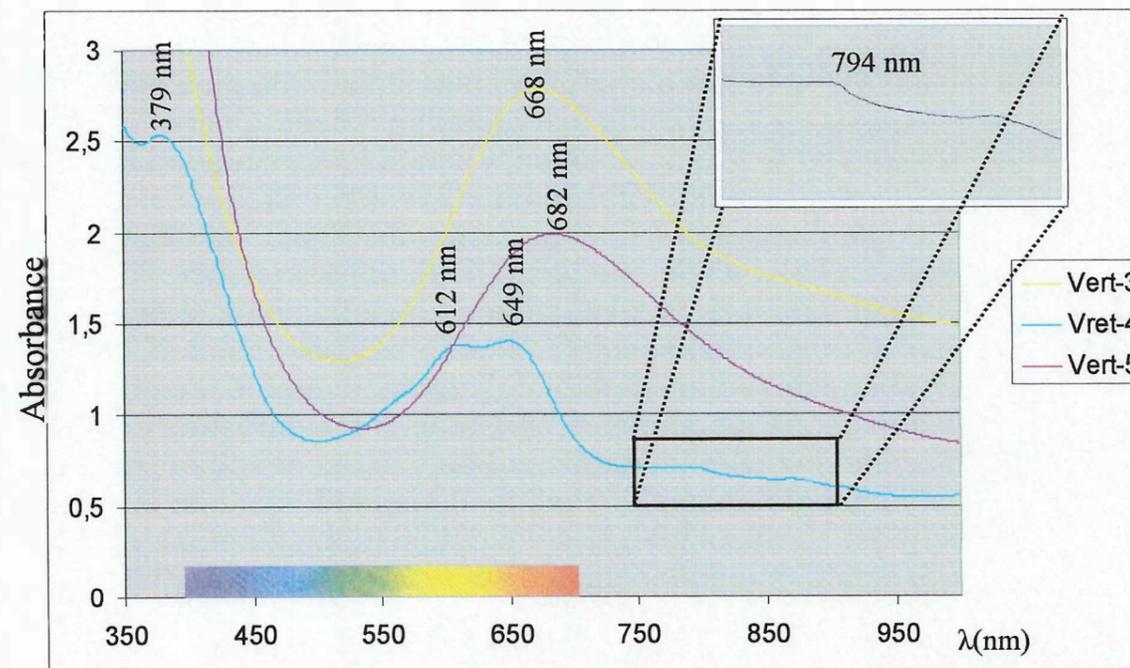


Figure 20 : Spectres d'absorption UV-Visible-Proche infrarouge montrant les maximums d'absorption des échantillons Vert-3, -4 et -5.

La molécule colorante

Nous possédons peu d'informations sur la molécule colorante proprement dite des différentes teintures. Des données ont été obtenues à l'aide de la spectroscopie UV-Visible-Proche infrarouge et par spectroscopie infrarouge. Pour l'infrarouge, la molécule induit deux pics, à savoir une bande large d'intensité variable vers 3470 cm^{-1} et d'un pic situé à 1704 cm^{-1} pour tous les échantillons, mais également un pic situé à 1609 cm^{-1} pour les teintures vertes uniquement. Malheureusement, l'interprétation de ces données fragmentaires est très difficile. On serait en présence de cétones contenant des composés carbonyles, c'est-à-dire que la molécule possède une double liaison C=O entourée par deux liaisons simples avec un atome de carbone. Concernant l'échantillon Vert-4, il est impossible d'émettre une hypothèse tant que le solvant n'aura pas été identifié avec exactitude.

4.2.2. Les échantillons de teintures thaïlandaises

Observations préliminaires

Les deux échantillons thaïlandais présentent des teintes plus vives que les échantillons indiens de même couleur (Photo 3, planche 1). La viscosité est très faible et semble être comparable à celle de l'eau. Elle est néanmoins inférieure à celles des échantillons indiens.

Le test de l'odorat donne également des résultats différents. En effet, les deux échantillons ont une odeur assimilable à celle du "savon de Marseille", complètement différente de l'odeur de l'huile de lin.

Réaction aux ultraviolets

Quelques gouttes d'échantillons ont été prélevées, comme précédemment, ce qui représente en moyenne 115 mg. Ces deux colorants se sont révélés inertes aux ultraviolets.

Détermination d'une éventuelle teneur en eau

Après une mise à l'étuve à 110 C° pendant 24 h, l'échantillon bleu est devenu pratiquement incolore, montrant encore une légère teinte rosée. La couleur de l'échantillon rouge paraissait inchangée. De plus, ces teintures sont nettement plus hydratées que les échantillons indiens. En effet, après 24 h à 110 C°, ils subissent une perte de 23,19 et 21,03 % en poids respectivement pour le bleu et le rouge, ce qui devrait correspondre à la teneur en H₂O. La pesée est très rapidement effectuée car le produit semblait reprendre directement l'humidité ambiante, accusant une augmentation continue de sa masse.

| Echantillon | Masse de l'échantillon (mg) avant passage à l'étuve (105 C°) | Masse de l'échantillon (mg) après passage à l'étuve (105 C°) | Perte (% en poids) de l'échantillon |
|-------------|--|--|-------------------------------------|
| Bleu-thaï | 112,2 | 86,2 | 23 |
| Rouge-thaï | 121,5 | 95,9 | 21 |

Tableau 6 : Variation de la masse des colorants thaïlandais après passage à l'étuve à 110 C° pendant une période de 24 heures.

Détermination du caractère organique des colorants

Après une heure à l'étuve à une température de 220 C°, les deux échantillons commençaient déjà à brunir, trahissant un caractère organique. De plus, il y avait dégagement de vapeur odorante nauséabonde peut-être toxique. Ils ont alors été immédiatement chauffés à la flamme et ce sont consumés entièrement. Ce comportement thermique implique une composition organique pour ces composés.

Spectroscopie infrarouge

Les spectres d'absorption infrarouge diffèrent des spectres des teintures indiennes à l'exception de la position de pics principaux pour lesquels seule l'intensité relative varie (Figure 21). Ceci signifie que les produits utilisés comme solvant sont proches d'un point de vue structural. En revanche, il n'y a pratiquement aucune différence entre les spectres de la teinture bleue et de la teinture rouge (Figure 22). Ce serait dû à la nature commune du solvant contenant les éléments colorants. Ce solvant serait en trop grande concentration pour laisser apparaître le spectre du colorant, trop dilué. Suite à l'utilisation d'une banque de données permettant la comparaison immédiate de spectres infrarouge avec les spectres enregistrés au laboratoire (Thermo Electron Corporation, 2001), il semblerait que ce solvant soit apparenté au nujol^{T.M.} (nom déposé pour les huiles minérales possédant une longue chaîne d'alcane) ou à l'alcool polyvinyle.

Le nujol^{T.M.}, incolore et inodore, a un point d'ébullition compris entre 179 et 210 C°. Il est stable et peut être légèrement toxique suite à une inhalation, ingestion ou à une absorption cutanée. Il peut se solidifier à température ambiante. Une autre appellation de ce produit est l'huile de paraffine, paraffine liquide ou encore huile minérale (Biggs, 2003). Cette huile est toxique lorsqu'on la chauffe.

L'alcool polyvinyle est une résine synthétique provenant de la polymérisation de l'acétate de vinyle suivie par l'hydrolyse de l'acétate de polyvinyle. Son point d'ébullition est compris entre 180 et 230 C°. Il est soluble dans l'eau mais est solide et donc ne convient pas ici. Dès lors, il semble que le solvant utilisé pour ces deux teintures soit le nujol^{T.M.} ou présente une structure apparentée. Un spectre de nujol^{T.M.} a été trouvé pour comparaison et est repris à la Figure 23, superposé au spectre de l'échantillon Bleu-thaï. Les deux spectres montrent une bonne corrélation. S'il s'agit bien d'huile de paraffine, l'odeur perçue pourrait alors être due au colorant.

Pour confirmer ces observations, quelques gouttes de nujol^{T.M.} ont été examinées par spectroscopie infrarouge. Une excellente corrélation est apparue entre les pics principaux du

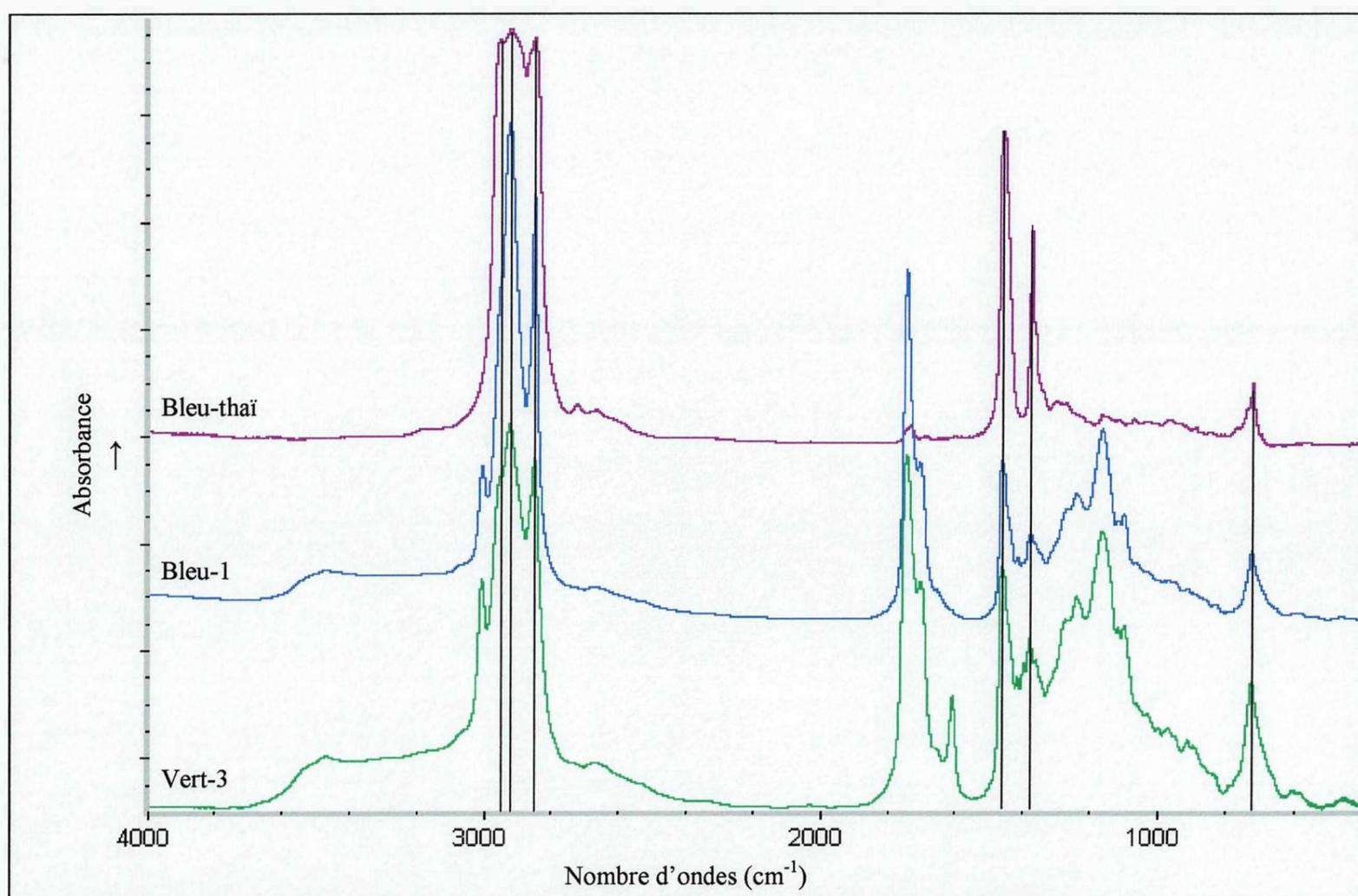


Figure 21 : Comparaison entre l'échantillon thaïlandais Bleu-thai et les échantillons indiens Bleu-1 et Vert-3. Certains pics principaux observables dans les échantillons indiens se retrouvent dans l'échantillon thaïlandais, l'intensité relative de ces pics pouvant varier.

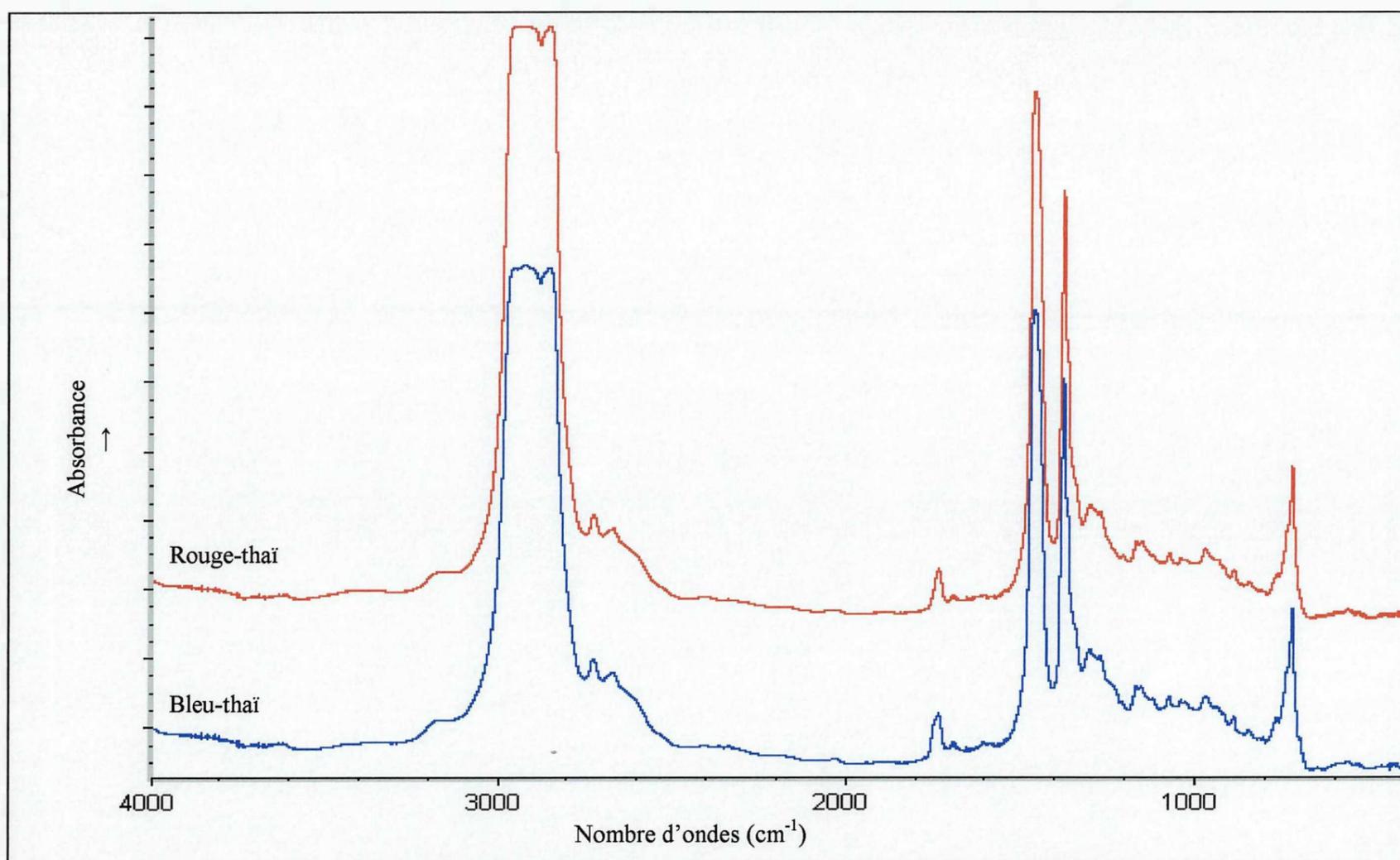


Figure 22 : Spectre infrarouge des échantillons Bleu-thai et Rouge-thai.

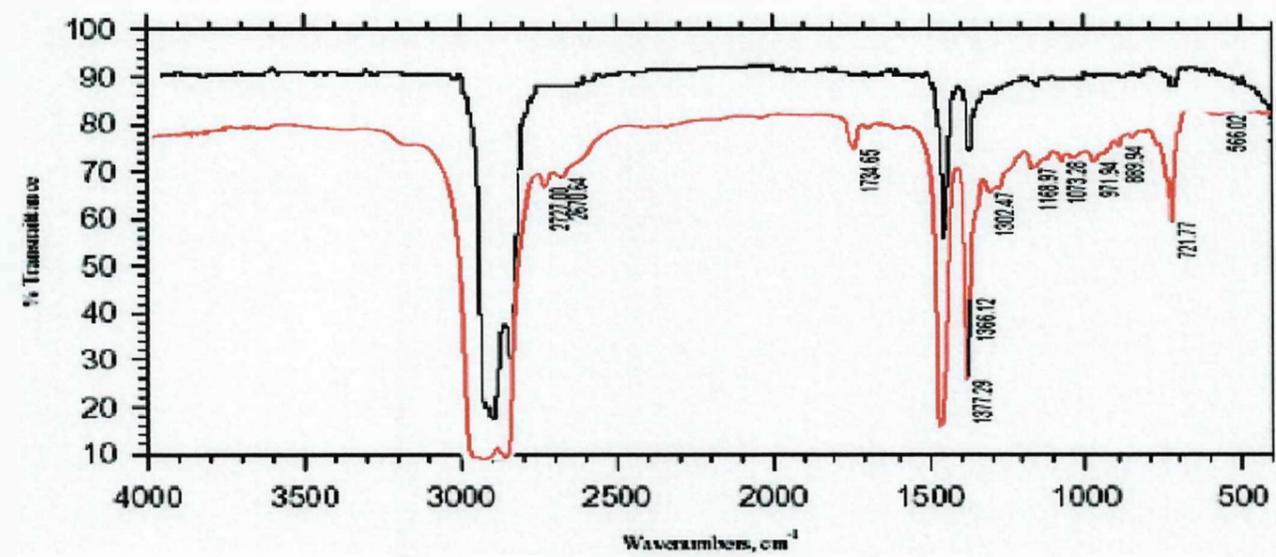


Figure 23 : Comparaison du spectre infrarouge de Bleu-thaï (en rouge) avec le spectre du nujolTM. (University of Missouri, St. Louis, USA, 1999). Les deux spectres sont en assez bonne corrélation.

spectre obtenu avec ceux des teintures (Figure 24). En effet, ces pics principaux, à savoir le triplet vers 2900 cm^{-1} , le doublet (triplet) vers 1400 cm^{-1} et le pic vers 720 cm^{-1} se retrouvent dans les trois spectres suivant un profil d'intensité identique. Ces pics correspondraient en fait aux chaînes simples d'un alcane, dont l'huile de paraffine, ou nujol^{T.M.}, fait partie.

Les spectres infrarouges ont alors été dépouillés plus en détail, ce qui a permis de mettre en évidence la présence des pics situés à 1735 , 1705 et 1274 cm^{-1} pour les échantillons de teinture. Pour le Bleu-thaï, un pic situé à 698 cm^{-1} est également présent. Ces pics, absents du spectre du nujol^{T.M.}, pourraient appartenir à la molécule colorante. Si l'on élargit le domaine spectral compris entre 600 et 1350 cm^{-1} , on peut noter la présence de pics supplémentaires faiblement intenses pour les teintures vers 1288 , 1210 , 1121 , 1097 , 1041 , 1027 , 846 et 805 cm^{-1} (Figure 25). Cependant, il est possible que ceux-ci soient masqués par le bruit de fond dans le spectre du nujol^{T.M.}. Dès lors, une appartenance à la teinture reste incertaine pour la majorité d'entre eux.

Spectrométrie RAMAN

Tout comme les spectres des échantillons indiens, les échantillons thaïlandais ont donné deux spectres pratiquement identiques. Quelques gouttes de nujol^{T.M.} ont alors été analysées par la spectroscopie Raman, afin de vérifier les résultats obtenus par infrarouge. Après comparaison entre les spectres obtenus, l'identification du nujol^{T.M.} ne peut être mise en doute car les spectres des échantillons de teinture et celui du nujol^{T.M.} se superposent parfaitement (Figure 26). Il existe cependant de très petites différences qui ne sont pas significatives par rapport au bruit de fond.

L'utilisation de la même base de données que celle utilisée pour les échantillons indiens, a donné les résultats suivants : le méthyl octadécanoate, $\text{C}_{19}\text{H}_{38}\text{O}_2$, et l'acide pelargonique, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$. Le nujol^{T.M.} n'est pas apparu comme solution éventuelle. De tels résultats impliquent que l'utilisation d'une base de données ne doit se faire qu'à titre indicatif. Ensuite, il est important de les confronter avec les résultats obtenus par des techniques complémentaires.

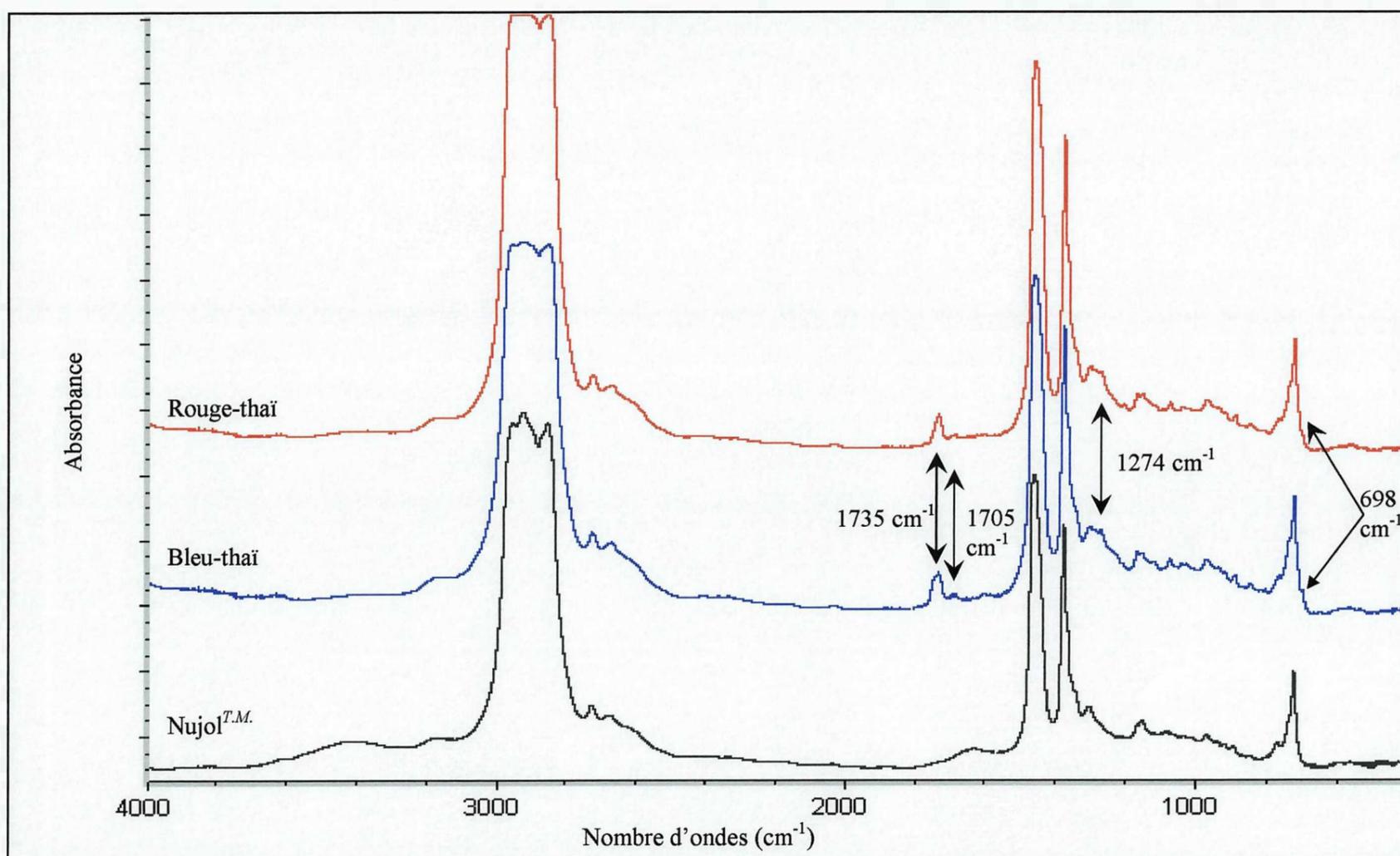


Figure 24 : Comparaison entre le spectre infrarouge du nujol^{T.M.} et ceux des échantillons Bleu-thai et Rouge-thai. Les seules différences sont les pics situés vers 1735, 1705, 1274 et 698 cm⁻¹, que l'on ne retrouve que dans les spectres des échantillons de teinture. Le pic à 698 cm⁻¹ n'est observable que sur les spectres en annexe car de faible intensité.

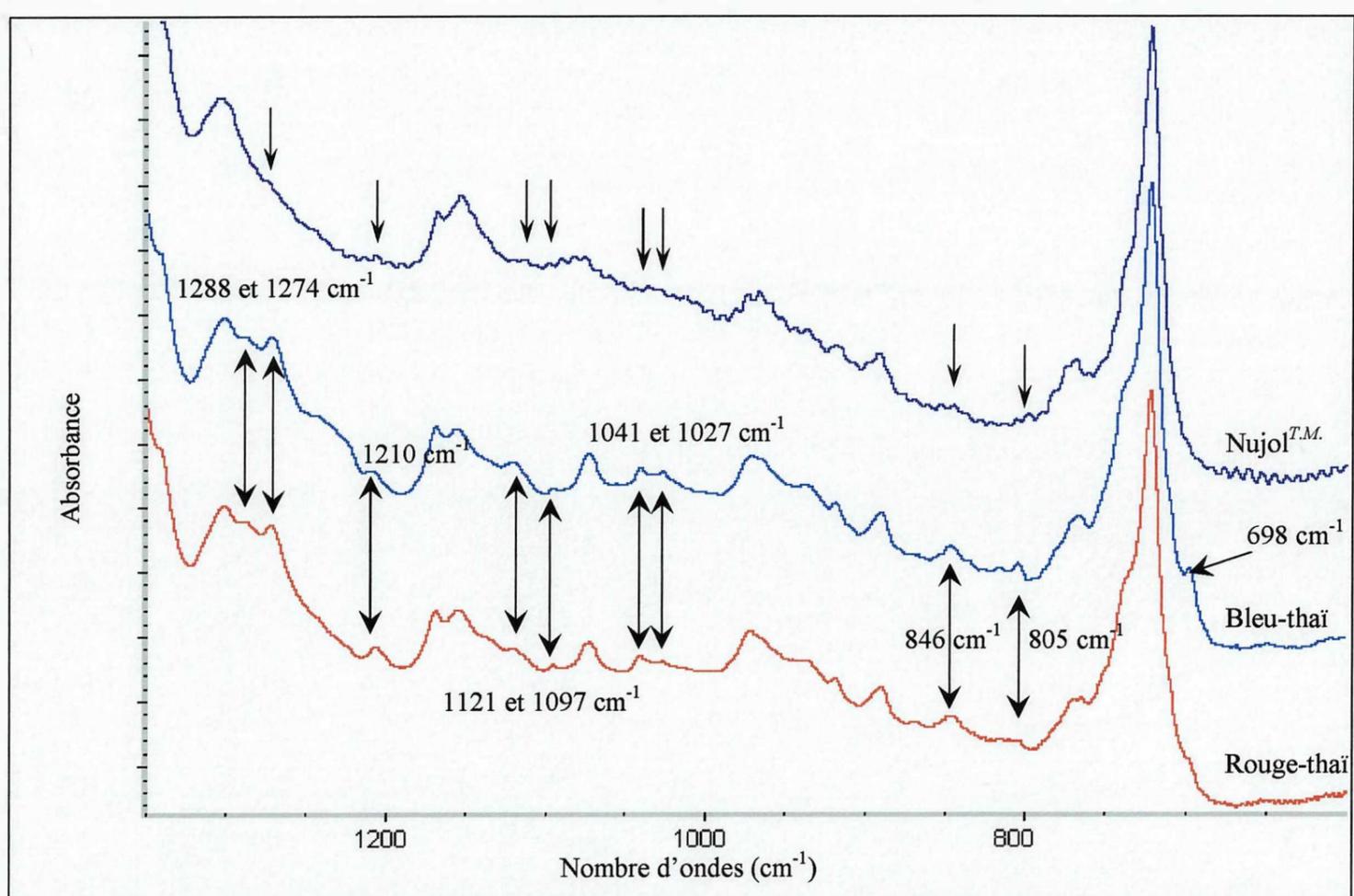


Figure 25 : Comparaison entre le spectre infrarouge du nujol^{T.M.} et ceux des échantillons Bleu-thai et Rouge-thai dans le domaine de longueurs d'onde compris entre 1350 et 600 cm^{-1} . On remarque la présence de nombreux pics supplémentaires dans les spectres des teintures. Cependant, la plupart de ces pics pourraient être masqués par le bruit de fond dans le spectre du nujol^{T.M.}

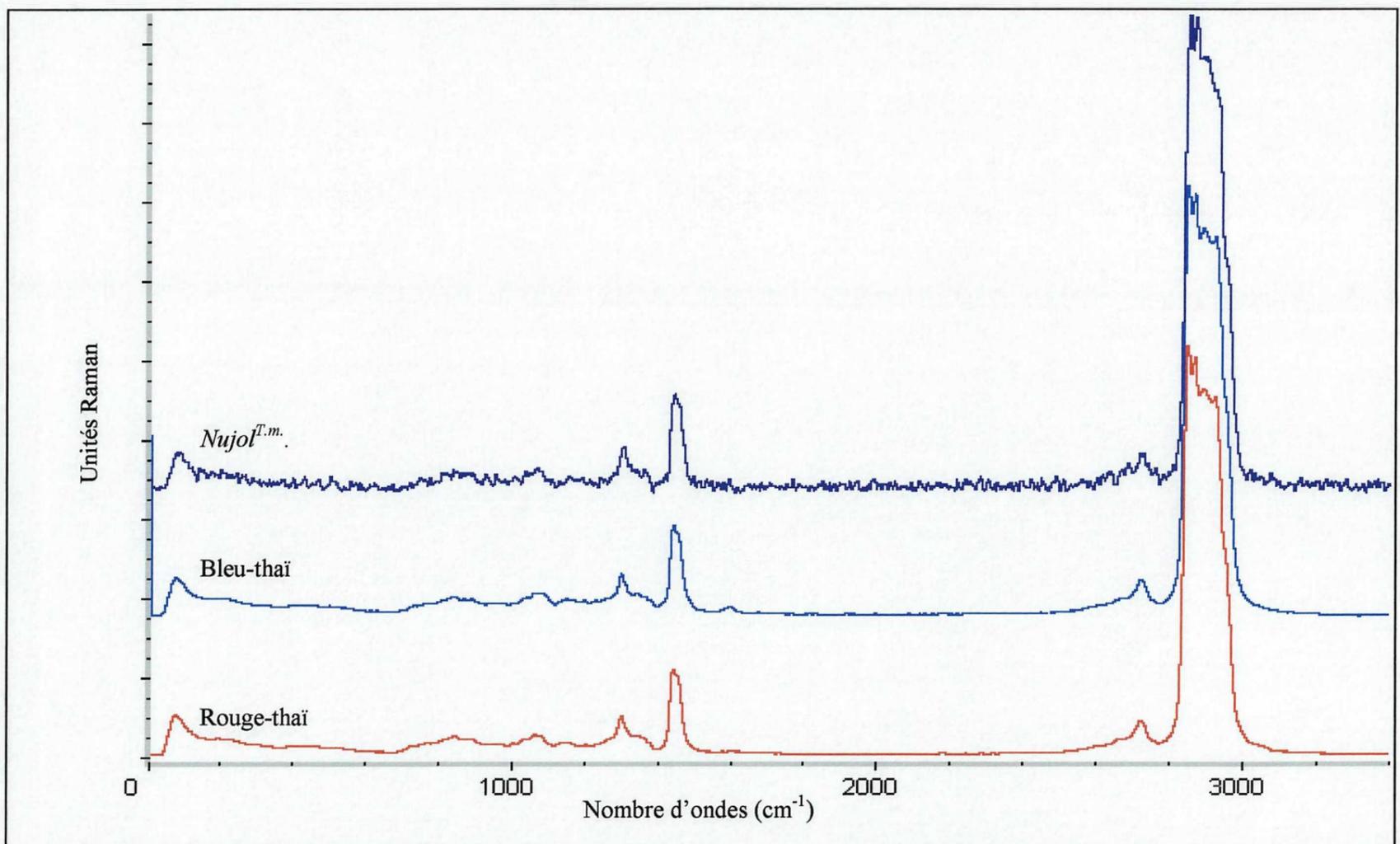


Figure 26 : Comparaison entre les spectres Raman des échantillons Rouge-thai et Bleu-thai avec celui du *nujol^{T.M.}*. Tous les pics des échantillons de teinture se retrouvent dans le spectre du *nujol^{T.M.}* et ce, suivant un profil d'intensité identique.

Spectroscopie UV-Visible-Proche infrarouge

Les échantillons de teintures thaïlandaises ont été analysés par spectroscopie UV-Visible-Proche infrarouge.

L'échantillon Bleu-thaï montre un spectre qui ne doit théoriquement pas donner la teinte bleue mais une teinte rouge (Figure 27). La raison est qu'il y a probablement eu perte de matière lors de la prise de mesure. En effet, l'échantillon est retenu par une matière plastique que dissout le nujol^{T.M.}. Dès lors, le spectre pris serait en partie celui de la lampe. L'échantillon Rouge-thaï, plus transparent, a pu être passé dans une éprouvette en verre, ce qui ne présente aucun problème. Le spectre obtenu confirme la couleur rouge avec une composante orange et jaune (Figure 28). Un tel spectre rappelle le spectre obtenu pour l'échantillon indien Rouge-2. En effet, superposés (Figure 29), ces spectres sont extrêmement proches. L'échantillon Rouge-thaï montre un pic d'absorption situé à 796 nm et un autre proche de 929 nm (924 nm), retrouvés dans le spectre de Rouge-2. Cependant, la fenêtre de transmission se termine de manière légèrement différente. De telles analogies amènent à penser que la molécule colorante utilisée pour ces deux échantillons est identique, la variation d'intensité entre les deux spectres étant due à un phénomène de dilution.

La molécule colorante

Comme pour les échantillons indiens, les seules données en notre possession ont été collectées par spectroscopie infrarouge, en plus des spectres UV-Visible-Proche infrarouge. Il s'agit de pics observables uniquement dans les échantillons de teinture et non dans le nujol^{T.M.}, à savoir essentiellement les pics situés à 1735 et 1274 cm^{-1} . Ces pics seraient caractéristiques d'esters conjugués, aromatiques ou d'acétates. Or, un pic supplémentaire entre 1150 et 1220 cm^{-1} devrait être observé pour un ester conjugué, et vers 1100 cm^{-1} pour un ester aromatique, d'intensité moyenne. Ces pics ont été détectés avec une faible intensité. S'ils sont présents dans le nujol^{T.M.}, ils sont masqués par le bruit de fond. Si on les considère absents du spectre du nujol^{T.M.}, ces pics seraient ceux d'un ester à la fois aromatique et conjugué, voire de type acétate, c'est-à-dire de type RCOOCH_3 . Une molécule aromatique expliquerait l'odeur des échantillons puisque le nujol^{T.M.} est inodore. Pour les autres pics de faible intensité, il est délicat d'émettre une hypothèse supplémentaire.

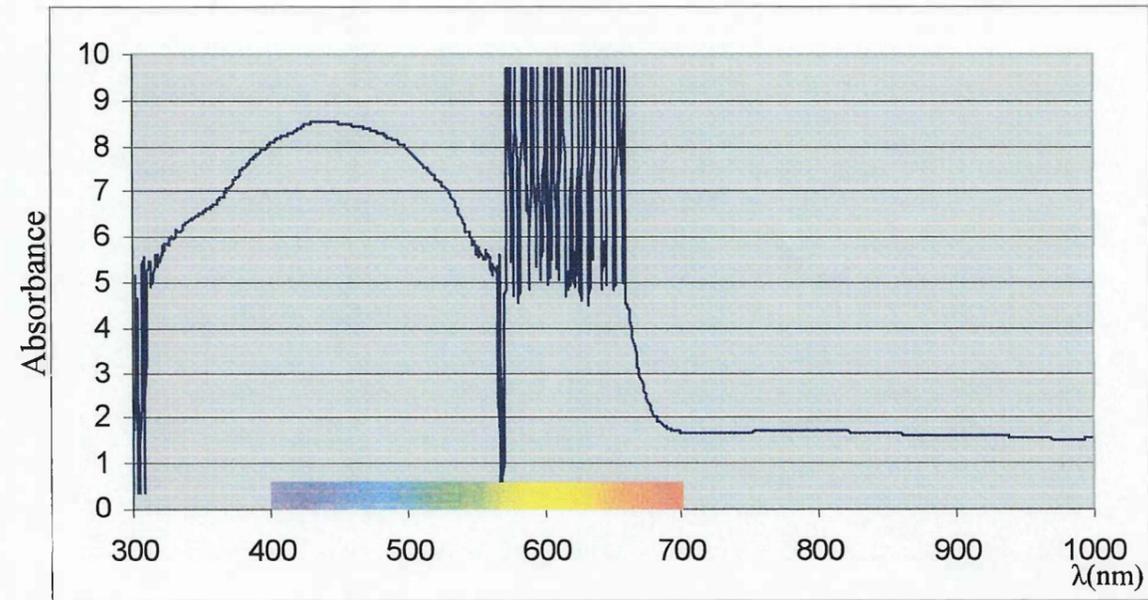


Figure 27 : Spectre UV-Visible-Proche infrarouge de l'échantillon Bleu-thaï réalisé sur un domaine de longueurs d'onde allant de 300 à 1000 nm.

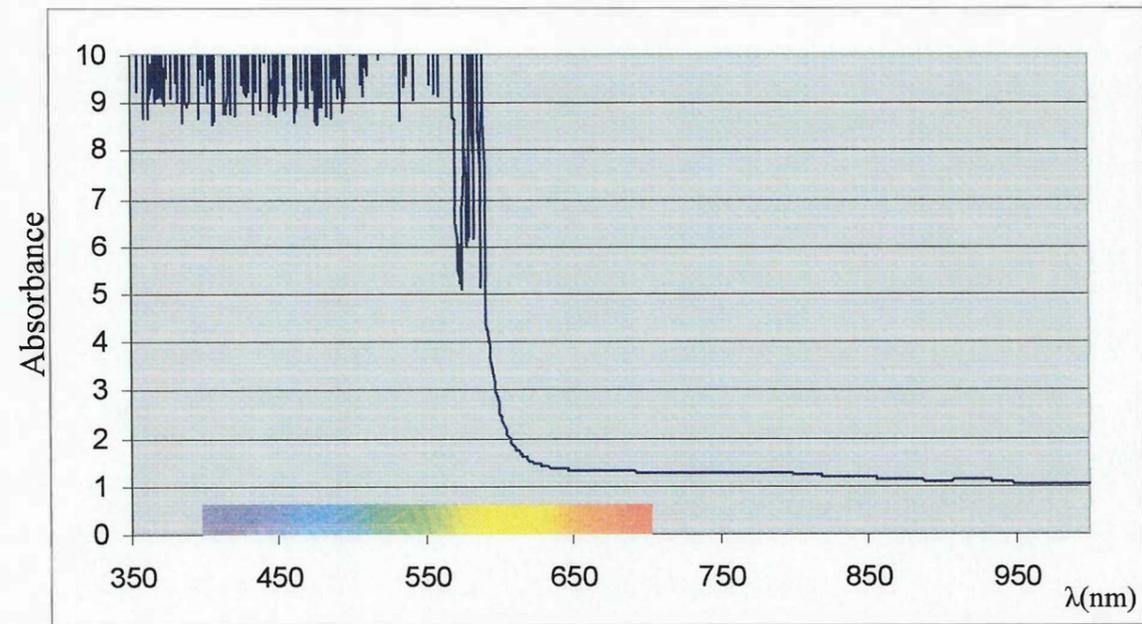


Figure 28 : Spectre UV-Visible-Proche infrarouge de l'échantillon Rouge-thaï réalisé sur un domaine de longueurs d'onde allant de 350 à 1000 nm.

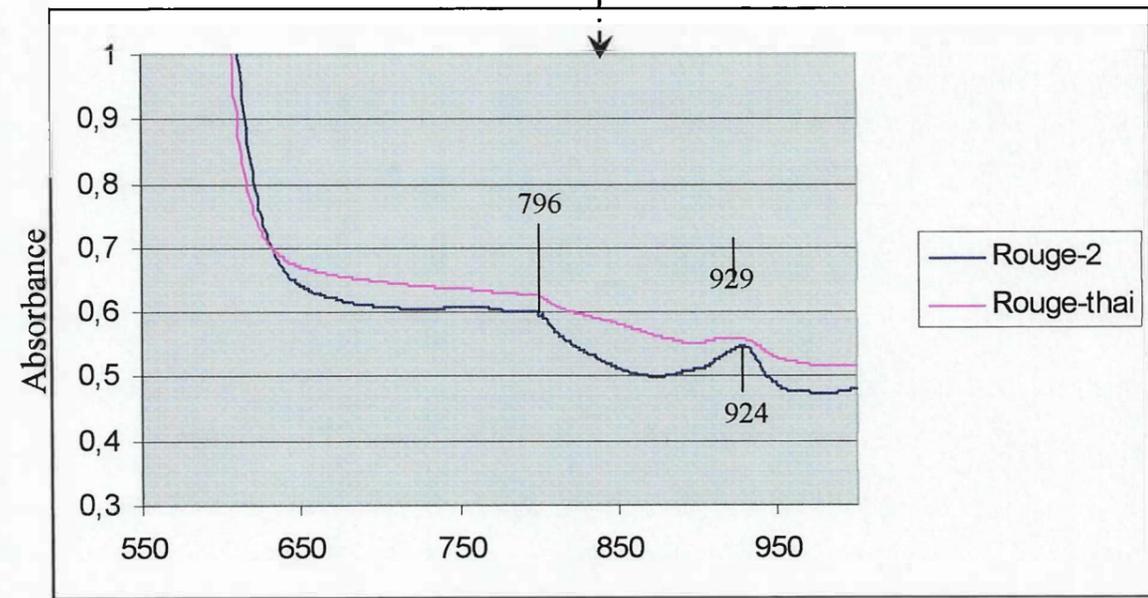
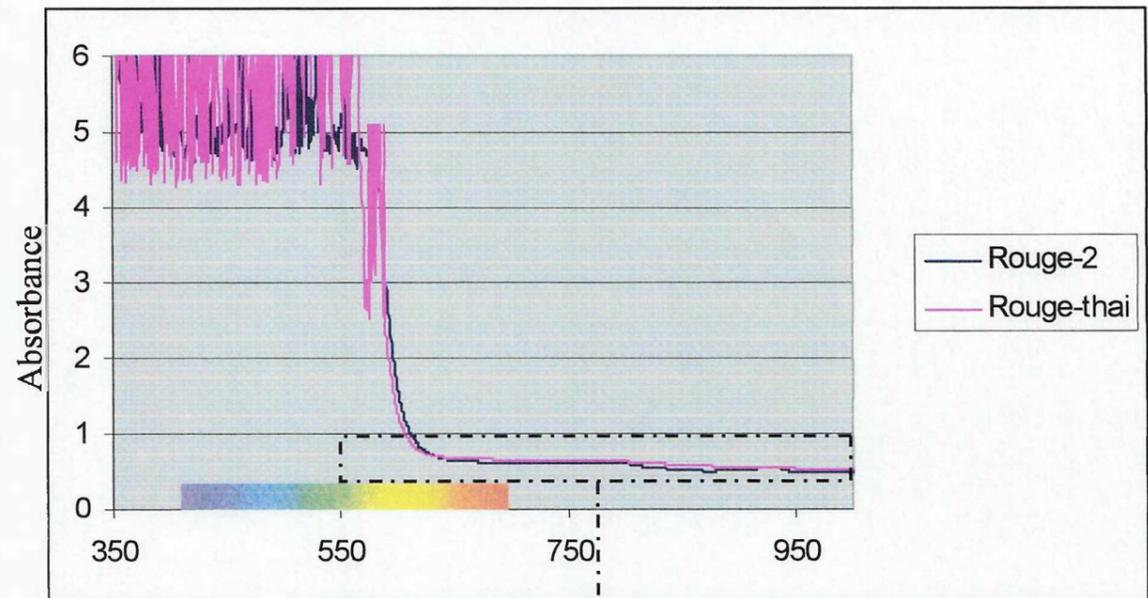


Figure 29 : Spectres d'absorption UV-Visible-Proche infrarouge de l'échantillon Rouge-2 et Rouge-thai ramenés à une échelle d'absorption similaire. Le spectre inférieur agrandit la zone encadrée du spectre supérieur et permet de montrer des similitudes entre ces deux spectres.

4.2.3. Regroupement des interprétations

A l'issue de ces mesures et de ces analyses spectroscopiques, nous pouvons essayer de reprendre l'ensemble des données sur les teintures mises à notre disposition. Les échantillons de teinture étudiés sont constitués de composés organiques, accompagnés d'une quantité d'eau pouvant dépasser les 20 % en poids pour les échantillons thaïlandais. Bien qu'il varie avec la localité, le solvant présente une structure moléculaire assez proche, à savoir une structure en longues chaînes carbonées. Ce solvant est soit de l'huile de lin, de l'huile de paraffine (ou *mujolTM*) ou d'une variété d'époxy. Pour caractériser la molécule colorante proprement dite, nous avons peu de données. Dans le cas des échantillons indiens, nous ne disposons que de deux ou trois bandes d'absorption infrarouges non interprétables. Il pourrait s'agir de cétones contenant des composés carbonyles. Pour les échantillons thaïlandais, plusieurs pics ont été observés mais leur appartenance à la molécule colorante n'est, pour la plupart, pas certifiée. Cependant, cette molécule devrait appartenir au groupe des esters, probablement aromatiques conjugués.

5. DETERMINATION DE LA PRESENCE DE TEINTURES DANS LES GEMMES

Quelques pierres naturelles, non traitées ou teintées, ont été analysées dans le but de donner un aperçu des limites de détection des teintures. Parmi les nombreux échantillons reçus pour être analysés, seuls les suivants ont été sélectionnés dans le cadre de ce travail. Cette sélection, reprise dans le Tableau 7, comprend des rubis bruts naturels non traités, des rubis bruts naturels teintés, de la jadéite naturelle non teintée et teintée, du corail teinté, un quartz teinté en bleu, une agate teintée en bleu, deux quartz chatoyants teintés et un quartz brut teinté en bleu (Planche photo 2).

5.1. La gemmologie classique

Ces échantillons sélectionnés ont d'abord été observés à l'aide du **dichroscope**. On constate d'emblée une diminution de l'intensité du pléochroïsme en passant d'un échantillon non teinté à un échantillon teinté, comme dans le cas des rubis. Si la pierre était incolore avant d'être teintée, le pléochroïsme est inexistant. En revanche, la détection d'un pléochroïsme pour un échantillon teinté implique une coloration naturelle avant traitement. Il est bon de rappeler que, si une pierre colorée ne présente pas de pléochroïsme, cela ne signifie pas qu'elle est obligatoirement teintée. En effet, il peut s'agir d'un minéral isotrope ou bien d'une couleur obtenue à l'aide d'un autre traitement (Ex : une citrine obtenue après chauffage d'un quartz améthyste). Les résultats de ce test seront utiles si la nature de la pierre est connue.

A la **loupe à main** ou **binoculaire**, il est parfois possible de détecter des concentrations de couleur dans des fractures, suivant des secteurs de croissance ou le long d'inclusions affleurant à la surface de l'échantillon. La teinture se concentre donc suivant les irrégularités de la pierre. De telles concentrations ont été observées dans les échantillons DUG-4, -7, -8 et -9 (Photos 1 à 4, planche 3). L'échantillon DUG-10 a montré des concentrations de teinture dans les fractures avec, en plus, un phénomène de rétraction de la teinture lors du séchage de la pierre (photo 5 planche 3). Une telle observation écarte tout doute sur la nature teintée du cristal.

Le **spectroscope à prismes** peut donner des indications supplémentaires. En observant les rubis par cette méthode, le spectre du chrome est bien visible pour les pierres non traitées mais est absent ou atténué pour les échantillons teintés. Dans le cas de la jadéite, les spectres d'absorption sont fort différents. Pour l'échantillon naturel de jadéite non traitée (DUG-3), la raie vers 440 nm est bien visible et accompagnée d'une absorption continue dans

| N° échantillon | Identification | Indices | Couleur/ Pléochroïsme | UVL | UVS | Chelsea | Spectroscopie à prismes | Divers |
|----------------|-----------------------------|-------------------|--------------------------|--|-----------------------------------|--|--|---|
| DUG-1 | Rubis naturels bruts | - | Moyen | Rouge vif | Rouge léger à inert pour certains | Rouge | Lignes de chrome, 2 à 3 lignes dans le bleu et atténuation du vert | - |
| DUG-2 | Corindons bruts teintés | - | Faible | Rouge vif | Rouge léger à inert pour certains | Rouge | Parfois absence des lignes de Cr, cut-off éventuellement plus intense | Zones plus foncées, presque noires → teinture ? |
| DUG-3 | Jadéite naturelle non polie | - | - | Inert | Inert | - | Fine raie d'absorption vers 450 nm | - |
| DUG-4 | Jadéite teintée | 1,66 | - | Inert | Inert | - | grosse bande d'absorption dans le rouge et cut-off dans le bleu | Concentration et migration de la teinture dans les espaces intercrystallins => aspect de filaments verts |
| DUG-5 | perle de corail teinté | 1,49 - 1,64 | - | Le blanc reste blanc à pêche léger, le rouge est inert à orange en bordure de la zone à couleur concentrée | | Restent rouge | seul le rouge est transmis | Concentration de teinture suivant les interstices des structures coralliaires. Ces concentrations semblent suivre les zones réagissant aux UV |
| DUG-6 | Quartz œil-de-chat verdâtre | 1,54 | - | Inert | Inert | Le vert devient rouge | Bande d'absorption floue dans le rouge et le bleu est totalement absorbé | - |
| DUG-7 | Agate teintée en bleu | 1,54 | - | Inert | Inert | Certaines veines deviennent rouges | Rien observé, même en réflexion | Concentrations de teinture entre les cristaux |
| DUG-8 | Quartz teinté en bleu | 1,54 | - | Inert | Inert | Inert | Une partie du rouge est absorbée | Concentration de teinture dans les fractures et les zones de croissance |
| DUG-9 | Quartz œil-de-chat rouge | 1,54 | - | Inert | Inert | Inert | Seuls le jaune et le rouge sont transmis | Concentrations de teinture entre les inclusions de rutile |
| DUG-10 | Quartz brut teinté en bleu | 1,54 | - | Inert | Inert | Les fractures teintées deviennent rouges | Rien de visible | Concentration de teinture dans les fractures et figures de retrait de cette teinture lors du séchage |

Tableau 7 : Caractéristiques gemmologiques mesurées pour les pierres étudiées.

le bleu, ainsi que d'une absorption dans le rouge due au chrome. Le spectre de la pierre teinte (DUG-4) donne une bande intense dans le rouge différente de celle de DUG-3, accompagnée d'une absorption continue assez marquée dans le bleu (Figure 30). Comme pour le dichroscope, il faut faire attention à ce que l'on observe et ne pas tirer de conclusions trop hâtives. Si l'échantillon était initialement coloré, il est possible d'avoir la superposition de deux spectres : celui causé par la teinture et celui dû à la couleur d'origine.



Figure 30 : Spectre d'absorption visible de la jadéite teinte DUG-4 et de la jadéite non teinte DUG-3.

Le test du **chiffon imbibé** d'alcool a confirmé la présence de teinture sur le quartz œil-de-chat vert (DUG-6) ainsi que sur l'agate bleue (DUG-7). En effet, après avoir frotté ces échantillons à l'aide de ce chiffon, une partie de la couleur est enlevée. Sur d'autres échantillons, ce phénomène ne s'est pas produit car il y a probablement eu application d'une couche de résine ou de cire protégeant ainsi la teinture. Il est également possible que l'alcool ne pénètre pas suffisamment profondément dans la pierre pour atteindre la teinture.

Les tests à l'aide de la lampe UV, du réfractomètre et du filtre Chelsea n'ont rien apporté lors de l'examen de ces échantillons.

5.2. La gemmologie de laboratoire

Le microscope électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage pourrait nous donner les mêmes informations que l'observation au microscope ou à la loupe binoculaire, à savoir l'observation des concentrations de teinture. Cependant, la couleur n'est pas visible par cette méthode, ce qui nécessite une plus grande expérience d'utilisation. Cet instrument devient intéressant lorsqu'il est couplé avec un système EDS (Energy-Dispersive Spectrometry) permettant une analyse chimique qualitative ou semi quantitative des éléments constitutifs de la plage analysée. En centrant le faisceau électronique sur une plage riche en teinture, les éléments composant le colorant devraient apparaître. Le pic du carbone pourra donc être observable s'il s'agit d'un matériau organique par exemple. Pour cela, il faut que la métallisation de l'échantillon ne soit pas au carbone et que l'épaisseur de teinture soit suffisante pour que ces éléments (détectables) puissent être observés.

Si l'élément colorant la pierre non traitée est en concentration supérieure à la limite de détection de la machine, celui-ci devrait apparaître. Par contre, une même pierre naturellement incolore teintée ne montrera pas cet élément. Des pierres colorées par des teneuses d'un élément colorant inférieures à la limite de détection du système EDS nécessitent l'utilisation de la microsonde électronique. Cette technique ne devrait être utilisée qu'en dernier recours tant la préparation de l'échantillon est lourde.

Le passage de quelques pierres teintées au microscope électronique à balayage a montré que cette technique n'était pas adéquate à la détection de teintures. En effet, aucune trace ou concentration de teinture n'ont pu être observées, même au niveau de fractures ou de structures particulières (concentration suivant les inclusions de rutile dans un quartz ou zones de croissance dans le corail). L'échantillon DUG-6 a cependant montré une porosité et une irrégularité de surface importante, idéale pour l'application de teintures (Planche photo 4). Ces irrégularités sont dues dans ce cas à des inclusions aciculaires affleurant à la surface de la pierre et lui donnant un effet de chatoyance.

Les analyses qualitatives ne sont pas toujours concluantes. Un échantillon de rubis brut teinté (DUG-2) a présenté les caractéristiques d'un rubis naturel car il a montré du chrome en faible teneur (Figure 31). En fait, ce rubis devait être initialement coloré par le chrome. Sans analyses supplémentaires, une coloration naturelle de la pierre serait l'interprétation logique, mais erronée, des résultats.

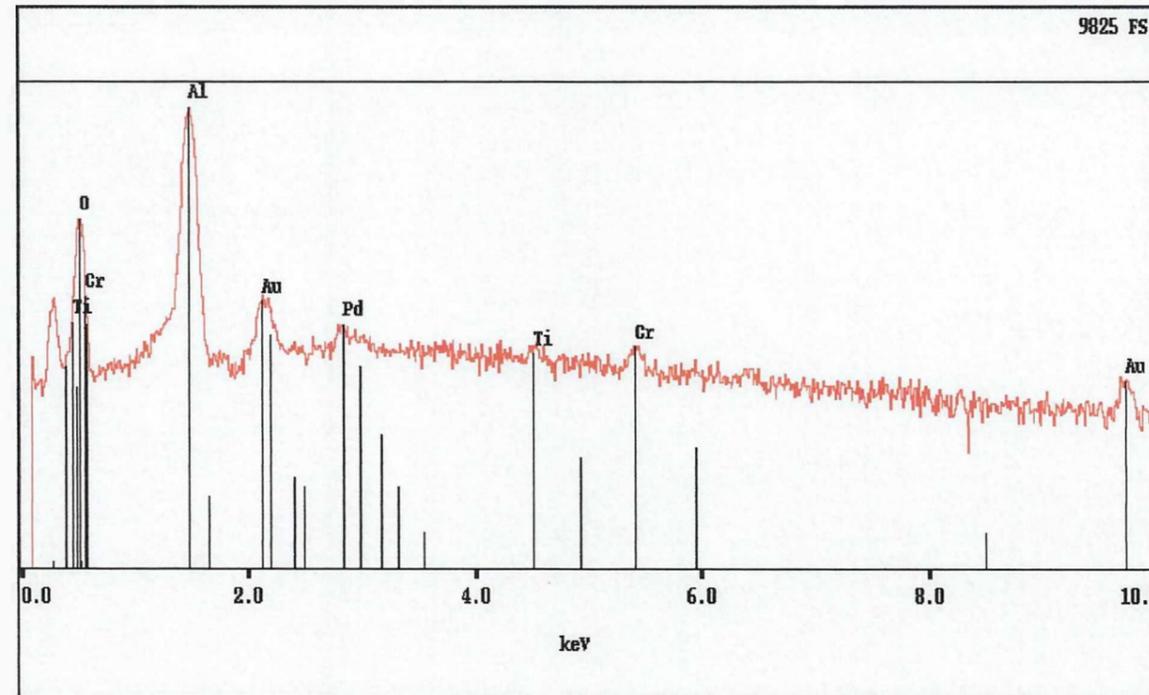


Figure 31 : Spectre EDS d'un rubis brut teinté (DUG-2). La présence de chrome implique que la pierre était initialement colorée.

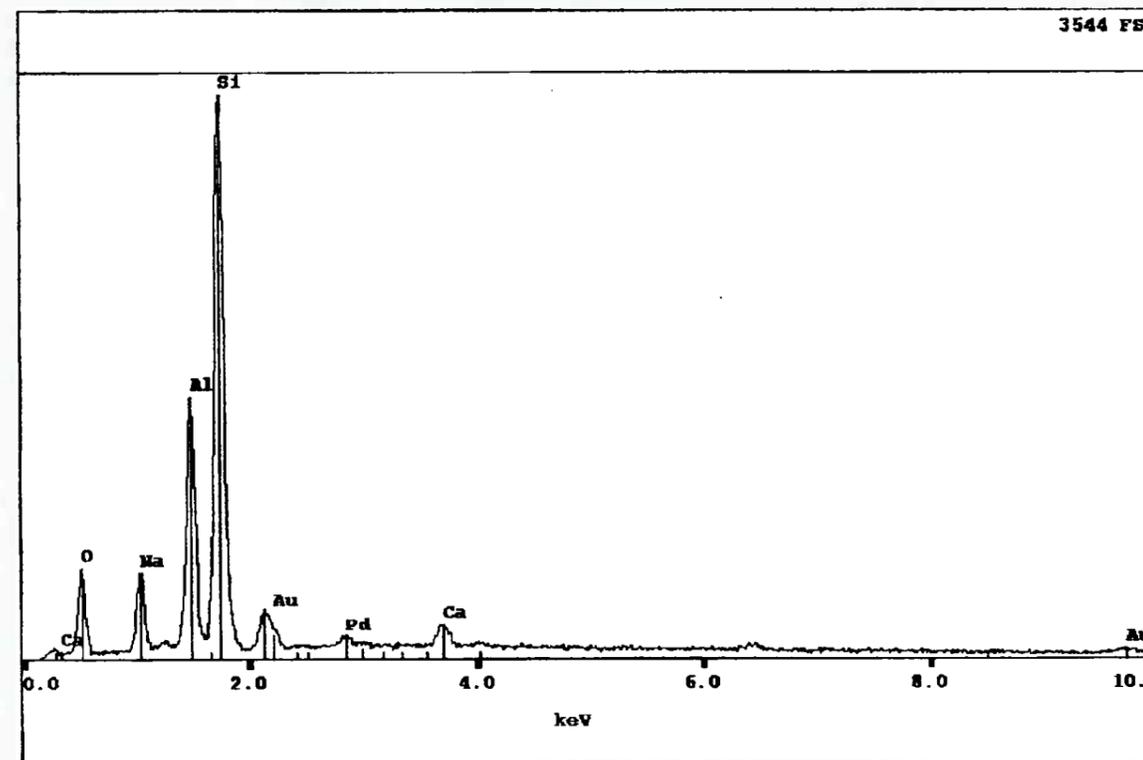


Figure 32 : Spectre EDS d'une jadéite teintée (DUG-X). L'absence de chrome implique une coloration artificielle.

Les analyses réalisées sur de la jadéite teinte (DUG-4) n'ont permis aucune détection de chrome (Figure 32). Or, la couleur verte de cet échantillon est fortement prononcée. L'absence de chrome dans cette pierre implique une coloration inhabituelle pour ce minéral. Vu qu'il s'agisse d'une analyse ponctuelle et que la jadéite présente des inhomogénéités de répartition de la couleur, la mesure pourrait avoir été effectuée dans une zone non ou peu colorée.

Parmi les éléments détectés dans l'échantillon DUG-8, un quartz teinté en bleu, Fe a été détecté (Figure 33). La teinte bleue naturelle du quartz est due à la dispersion de la lumière sur de petites inclusions d'ilménite submicroscopique (Zolensky *et al.*, 1988). De plus, le quartz ne pourrait contenir que jusqu'à 350 ppm de fer dans sa structure, dans le cas d'une améthyste (Deer *et al.*, 2004). Le fer serait alors difficilement détecté par la méthode utilisée ici. Une faible quantité de fer détecté pourrait appartenir au quartz mais la grande majorité serait propre à la teinture. En effet, le bleu peut être obtenu à l'aide de bleu de Prusse, ensuite rincé avec une solution saturée en sulfate de fer (Chapitre 2). Le cas de l'échantillon DUG-8 indique que la teinture peut être détectée grâce à sa propre composition chimique.

La spectroscopie Uv-Visible-Proche infrarouge

Le spectre Uv-Visible-Proche infrarouge d'un rubis brut teinté (DUG-2) montre le spectre d'un rubis non teinté avec les deux pics d'absorption dû au chrome (Figure 34). L'épaule au pic de chrome observé vers 445 nm pourrait être un pic d'absorption lié à la teinture, ou à Fe^{3+} si l'on se réfère à la figure 3. Cependant, le pic principal attribué à la teinture dans l'exemple de Schmetzer *et al.* (1992) vers 560 nm devrait être visible, ce qui n'est pas le cas ici à l'exception d'un léger épaulement. Cet épaulement vers 445 nm peut être attribué au fer ferrique, à une teinture différente de celle observée par Schmetzer *et al.* (1992), ou encore à la même teinture étudiée par ces auteurs si l'on considère l'épaulement vers 560 nm comme significatif. Par conséquent, plusieurs conclusions peuvent être déduites pour cet échantillon. Soit il n'est pas teinté, soit la partie sur laquelle le spectre a été réalisé est non teintée parmi l'ensemble du brut teinté, soit il est teinté mais la partie analysée ne contenait que peu de teinture. Cette teinture est différente ou non de celle observée par Schmetzer *et al.* (1992).

Un spectre de jadéite teinte (DUG-4) donne des résultats différents (Figure 35a). En effet, les pics observés peuvent être interprétés de deux manières: nous avons soit le spectre de la teinture, soit une addition du spectre de la teinture et de celui du chrome. Si l'on compare ce spectre avec ceux obtenus par Rossman (1981) pour une jadéite teinte (Figure

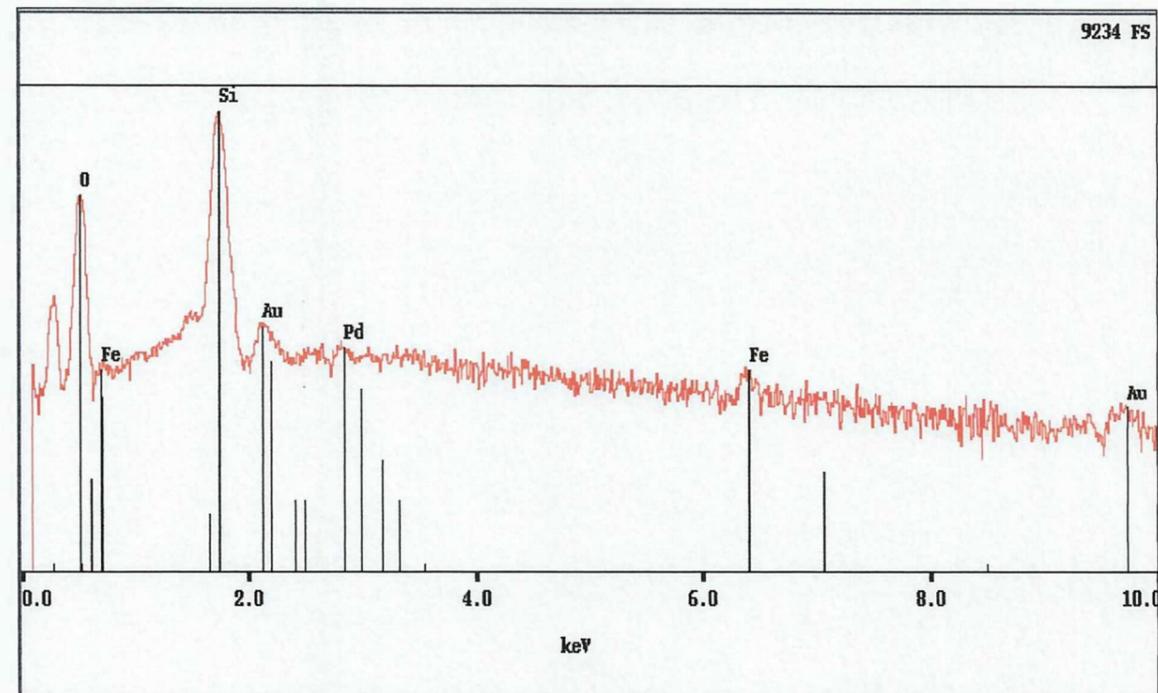


Figure 33 : Spectre EDS d'un quartz bleu teinté (DUG-8). La présence d'une telle quantité de fer implique un traitement de la pierre.

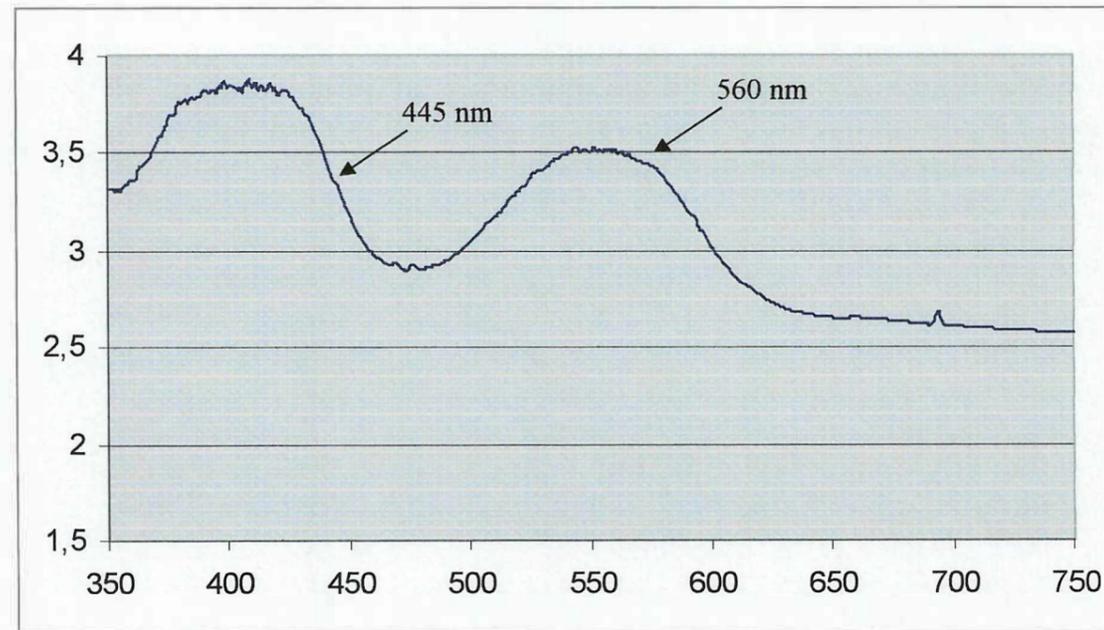


Figure 34 : Spectre UV-Visible-Proche infrarouge d'un rubis brut teinté (DUG-2).

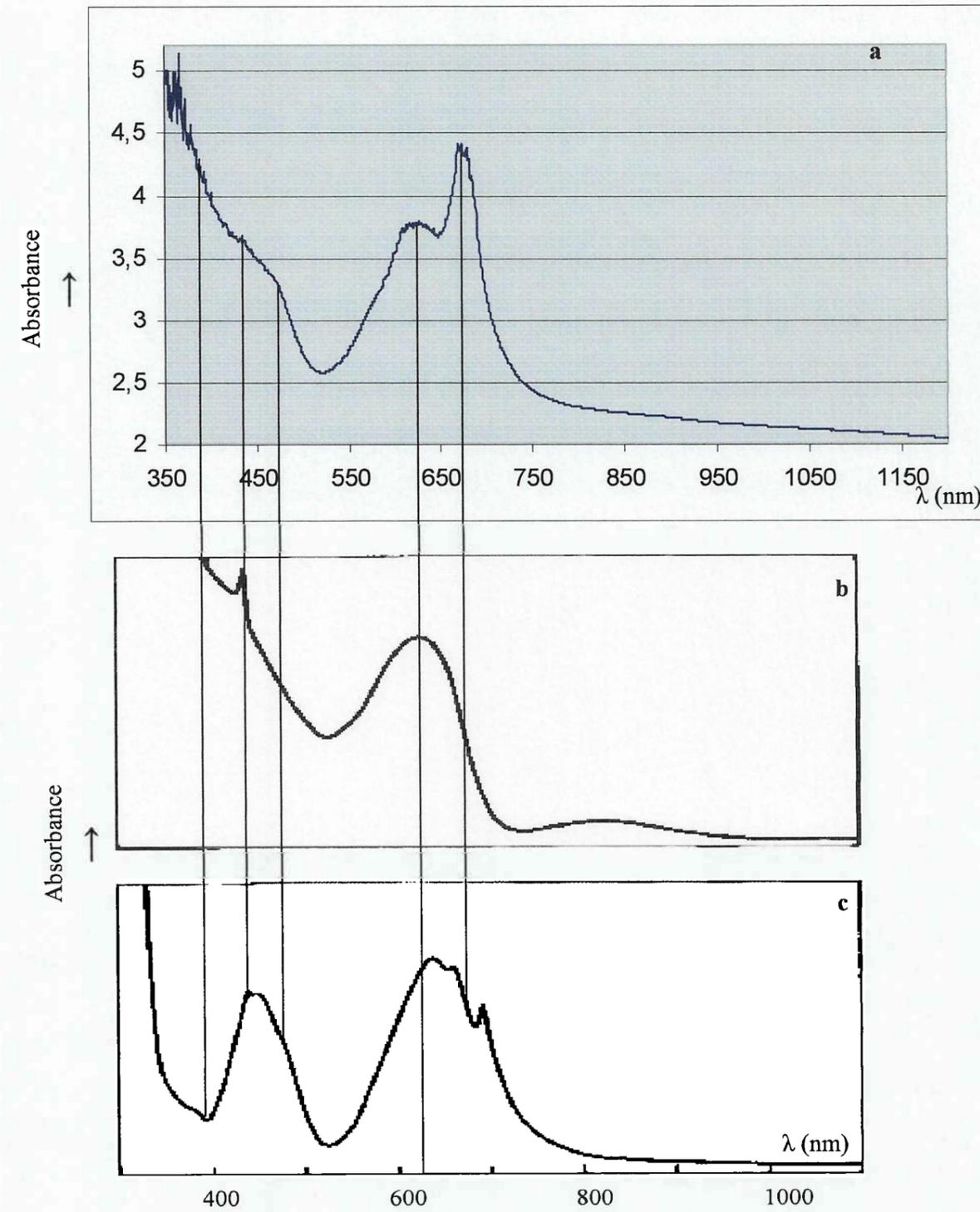


Figure 35 : Spectre UV-Visible-Proche infrarouge d'une jadéite teintée (DUG-4) (a). En dessous, spectres d'absorption d'une jadéite colorée par une teinture verte organique (b) et par le chrome (c) selon Rossman (1981). Le spectre de DUG-4 semble se composer d'un mélange des spectres inférieurs, à l'exception du pic situé vers 675 nm.

35b) et une jadéite chromifère (Figure 35c), on peut conclure, d'après le spectre, à un échantillon de jadéite teintée seule. Si l'échantillon DUG-4 contient du chrome, celui-ci est probablement masqué par le spectre d'absorption de la teinture.

Le pic à 675 nm de DUG-4 est absent des deux spectres de Rossman (1981). Ceci signifie que ce pic n'appartient pas au spectre du chrome et que notre jadéite teintée a été colorée par une teinture différente de la teinture organique de l'échantillon de Rossman (1981).

La spectroscopie infrarouge

Les deux échantillons de jadéite, DUG-3 et -4, ont été examinés par spectroscopie infrarouge. Les deux spectres obtenus sont différents (Figure 36) même si certains pics intenses semblent se retrouver dans les deux spectres. Ceci peut être notamment dû à une variation de l'orientation cristallographique moyenne des échantillons, qui sont polycristallins. On note la présence de pics supplémentaires pour la jadéite teintée vers 2154 cm^{-1} et dans la région comprise entre 2960 et 3300 cm^{-1} . Ces pics apparaissent dans le domaine d'une résine époxy, à savoir dans la zone des liaisons CH. Les pics d'absorption à 3057 et 3036 cm^{-1} , typique des cycles benzéniques monosubstitués, sont présents et confirment qu'il s'agisse bien d'une résine. Les trois pics situés à 2964 , 2929 et 2871 cm^{-1} sont caractéristiques des groupements alkyls CH_2 et CH_3 . Le pic situé vers 2154 cm^{-1} reste non attribué mais pourrait appartenir à des triples liaisons $\text{C}\equiv\text{C}$. L'échantillon DUG-4 serait en fait un jade C, à savoir un jade B teinté. La présence d'une telle résine expliquerait pourquoi le test du chiffon imbibé d'alcool n'a pas fonctionné sur cet échantillon. Cette substance de remplissage protégerait la teinture de l'alcool.

L'expérience a également été effectuée sur les rubis bruts DUG-1 et -2 (Figure 37). Seules quelques variations d'intensité des pics d'absorption ont été observées. L'allure générale des spectres est identique à l'exception d'un pic de faible intensité situé vers 2039 cm^{-1} pour le rubis brut teinté. De telles différences peuvent provenir d'un problème d'orientation des gemmes ou d'une différence d'épaisseur de l'échantillon. Tout comme en spectroscopie UV-Visible-Proche infrarouge, la présence de teinture n'a pas été détectée. Ce pourrait être dû au fait que l'analyse par ces méthodes est ponctuelle. Dans ce cas, il se peut que la zone analysée ne soit pas teintée, ou que la teinture ne soit en trop faible concentration que pour être détectée.

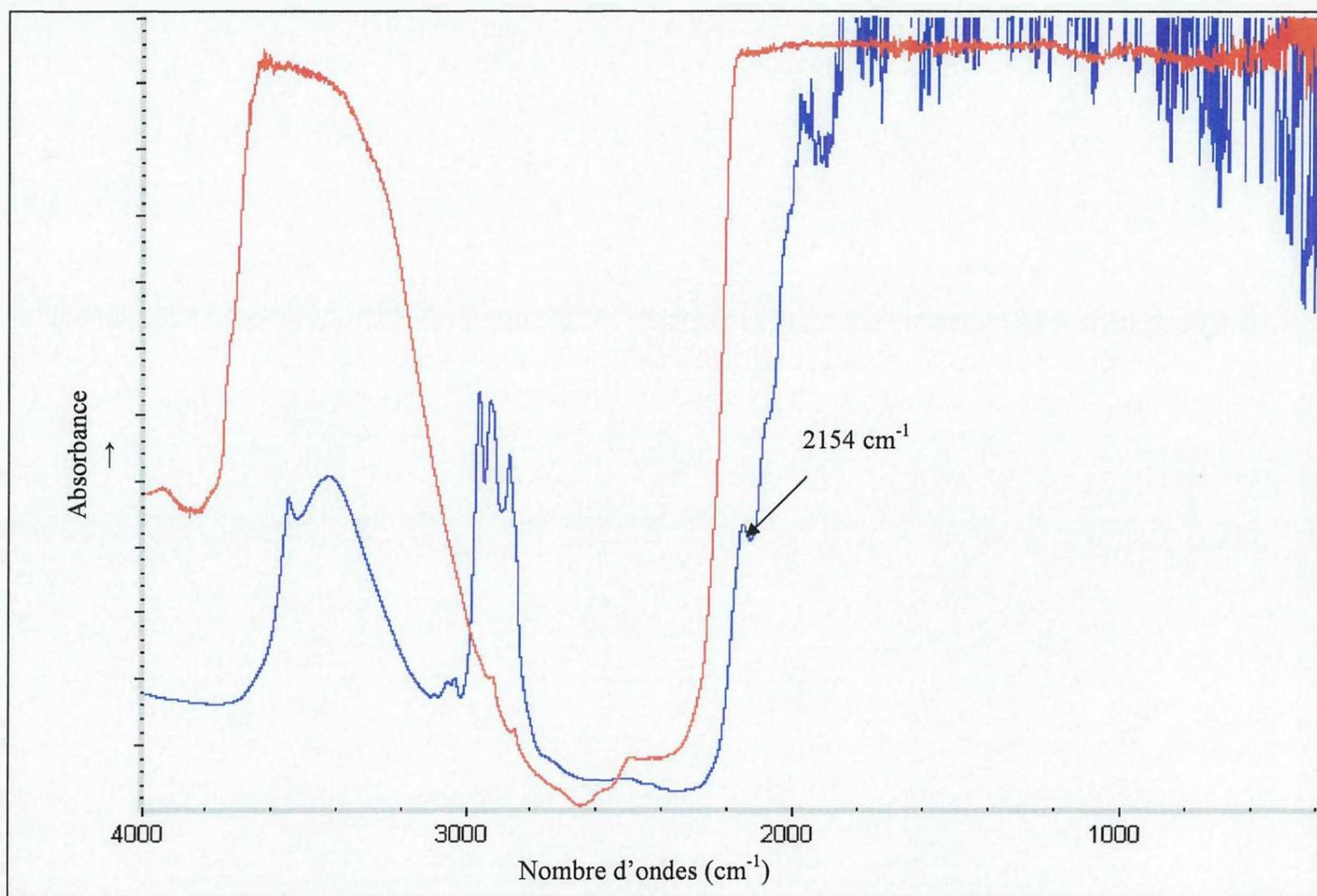


Figure 36 : Spectres infrarouge d'une jadéite naturelle (courbe rouge), DUG-3 , et d'une teintée (courbe bleue), DUG-4. Le triplet vers 2900 cm^{-1} pour DUG-4 est caractéristique des résines époxy.

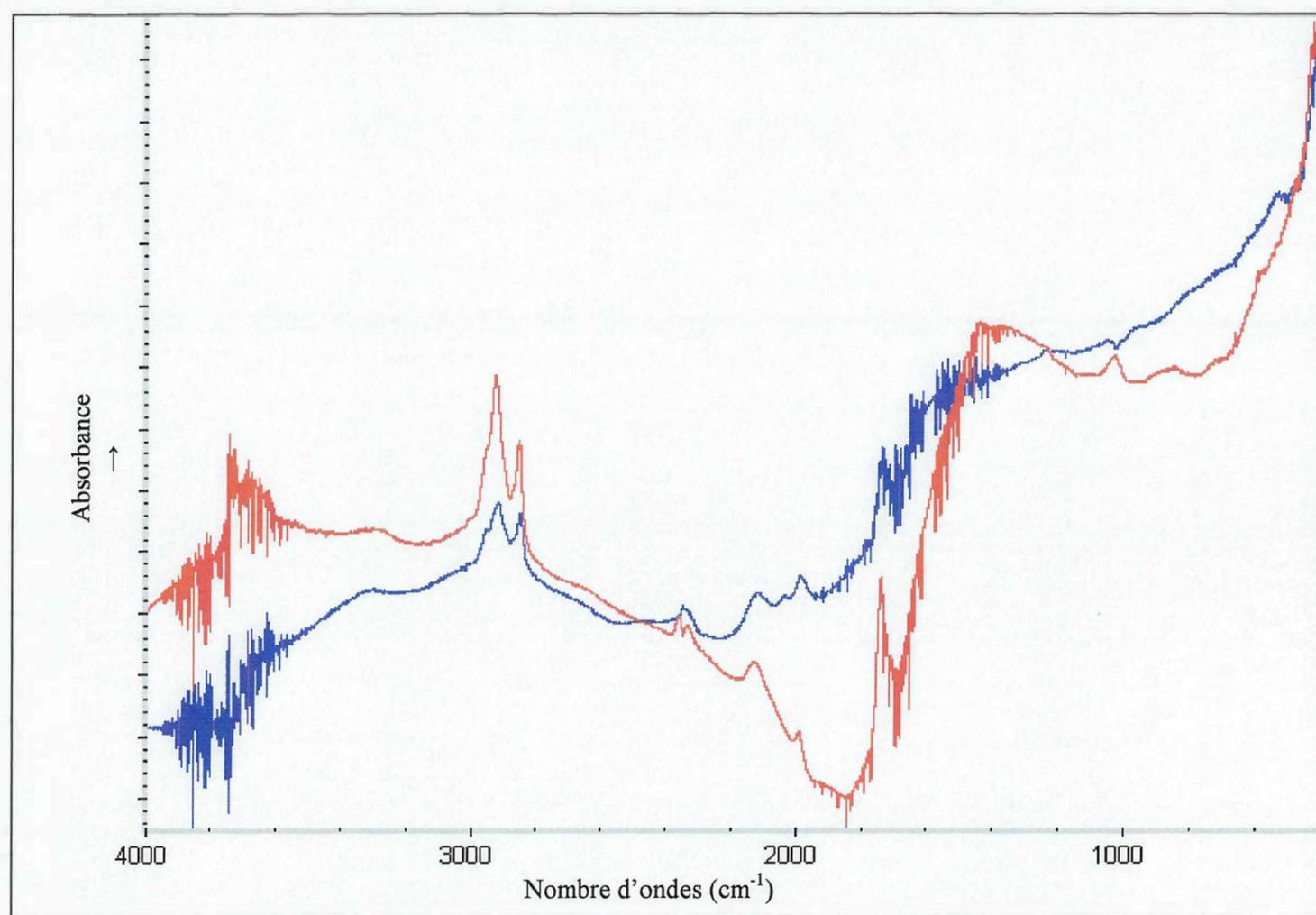


Figure 37 : Spectres infrarouge d'un rubis brut naturel (courbe rouge), DUG-1 , et d'un teinté (courbe bleue), DUG-2.
Le doublet vers 2900 cm⁻¹ correspond à un dépôt graisseux persistant après nettoyage des échantillons.

5.3. Comparaison des différentes méthodes

La détection de la présence de teintures est généralement réalisable à l'aide des seules méthodes de gemmologie classique. La gemmologie de laboratoire semble ne pas être adaptée pour ce problème à l'exception de la spectroscopie UV-Visible-Proche infrarouge. Cette technique apporte des informations complémentaires, voire supplémentaires, aux observations réalisées avec le spectroscope à prismes. Le microscope électronique à balayage ne semble intéressant que dans certains cas et lorsqu'il est couplé à un système de détection des éléments chimiques (EDS).

La spectroscopie infrarouge et Raman semblent inutiles pour la recherche de teintures sur les gemmes. Ce serait dû au fait que la quantité de teinture déposée sur une gemme est trop faible pour être détectée par ces techniques. Ces analyses étant ponctuelles, la chance pour que le faisceau rencontre un endroit où la teinture est fortement concentrée est faible.

Dès lors, la gemmologie classique serait suffisante pour détecter la présence de teintures, bien que l'utilisation de la spectroscopie UV-Visible-Proche infrarouge soit un excellent outil afin de connaître la cause de la coloration d'une gemme. En fait, seules les techniques basées sur l'observation de la couleur et des phénomènes qui en découlent sont utiles.

6. CONCLUSIONS

A cause de la faible quantité de pigments diluée dans le solvant, les teintures en gemmologie sont de composition méconnue et difficile à établir avec les méthodes spectroscopiques classiques. Seules des analyses impliquant des réactions chimiques, après séparation des différents composants (si c'est possible), pourraient permettre la caractérisation complète de ces produits.

Les teintures indiennes sont réalisées avec un solvant peu coûteux et produit localement. Il pourrait en être de même pour le colorant. Puisque l'huile de lin est une huile siccatrice, le film résistant qu'elle produit, lorsqu'elle est exposée à l'air, pourrait avoir un rôle protecteur de la teinture, expliquant son utilisation. Il peut en être de même pour la résine (échantillon Vert-4) puisque celle-ci se solidifie également. En revanche, nous disposons de peu d'informations sur la molécule colorante.

Les teintures thaïlandaises ont été préparées à l'aide d'un produit demandant un traitement préalable et donc probablement plus coûteux. La molécule colorante semble être composée d'un ester aromatique conjugué, en accord avec l'odeur de l'échantillon.

De plus amples informations pourraient être obtenues en utilisant la spectrométrie de masse mais un risque de contamination de l'instrument est à craindre à cause de l'agressivité de ces produits. Un travail de chimiste organicien plus avancé permettrait probablement l'identification de cette molécule colorante.

Pour le gemmologue, la reconnaissance des pierres teintées n'est pas toujours aisée. Cependant, il semblerait que l'utilisation

- d'un chiffon blanc imbibé d'alcool,
- d'un dichroscope,
- d'une bonne observation à la loupe binoculaire, voire au microscope,
- d'un spectroscope couvrant le domaine du visible

puisse être suffisant dans une grande majorité des cas. En fait, les techniques permettant d'observer la couleur, sa répartition, son comportement et son origine, sont adéquates dans ce type d'étude. L'analyse chimique peut également donner des informations. Il est toutefois préférable de ne pas utiliser des techniques d'analyses ponctuelles.

Ce travail a fourni de nombreux spectres, notamment dans le domaine UV-Visible-Proche infrarouge ; spectres qui peuvent servir de référence pour la détection de teintures dans les gemmes lors de travaux ultérieurs.

BIBLIOGRAPHIE

- Anon (Booth, M. L., translator from the French) (1856): Marble workers manual. Sheldon, Blakeman & Co., New-York, 256 p.
- Barot, N. R. & Harding, R. R. (1994): Pink corundum from Kitui, Kenya. *Journal of Gemmology*, **24(3)**, 165-172.
- Bauer, M. (1968): Precious stones, Vol. 2. Dover Publications, New York, 367 p.
- Biggs, P.: Safety (MSDS) data for nujol . <http://physchem.ox.ac.uk/MSDS/NU/nujol.html>.
Mise à jour du 5 septembre 2003.
- Borgardt, F. E. (1986): Editorial forum: Dyed lapis lazuli. *Gems & Gemology*, **22(3)**, 177.
- Brown, G. & Snow, J. (1985): Green dyed "cracked" beryl. *Australian Gemmologist*, **15(12)**, 454-455.
- Caley, E.R. (1927) The Stockholm Papyrus. *Journal of Chemical Education*, **4(8)**, 979-1002.
- Chemical land21.com, n-nonanoic acid. <http://www.chemicalland21.com/arokorhi/industrialchem/organic/n-NONANOIC%20ACID.htm>. Consulté le 27/10/2004.
- Crowningshield, R. (1967a): Dyed Lapis Lazuli. *Gems & Gemology*, **12**, 180.
- Crowningshield, R. (1967b): Dyed angel's-skin coral. *Gems & Gemology*, **12**, 209.
- Crowningshield, R. (1969): Dyed howlite. *Gems & Gemology*, **13**, 58.
- Crowningshield, R. (1976): Follow-up on a blue-grey diamond. *Gems & Gemology*, **15**, 183.
- Crowningshield, R. (1984): Gem Trade Lab Notes: Dyed nephrite. *Gems & Gemology*, **20(2)**, 108.
- Crowningshield, G. R. & Reinitz, I. (1992): Gem Trade Lab Notes: Dyed sapphire as a ruby imitation. *Gems & Gemology*, **28(3)**, 196-197.
- Deer, W. A., Howie, R. A., Wise, W. S. & Zussman, J. (2004): Rock-forming minerals, Volume 4B. Framework silicates: silica minerals, feldspathoids and the zeolites, Second edition. *The geological society of London*, 982 p.
- DelRe, N. (1991): Gem Trade Lab Notes: Natural- and treated-color black cultured pearls in the same necklace. *Gems & Gemology*, **27(3)**, 175-176.
- Dick, W. B. (1875): Dick's encyclopedia of practical receipts and processes. Edition non publiée, 607 p.
- Dreher, O. (1913): Das Färben des Achates. *Idar, Verlag E. Kesler*, 20 pp.
- Ehrmann, M. L. (1958): How to color jadeite. *Lapis Journal*, **12**, 646.
- Eichholz, D. E. (1971) : Pliny, natural history, Vol. 10, book 37. Harvard university.
- Fryer, C. F. (1981): Gem Trade Lab Notes: Emerald: emerald substitute, dyed beryl. *Gems & Gemology*, **17**, 227-228.
- Fryer, C. F. (1983): Gem Trade Lab Notes: Painted pink diamond: The big switch. *Gems & Gemology*, **19**, 112.
- Henn, U. (2004): Zur Unterscheidung naturfarbener und künstlich gefärbter Chalcedone/Achate. *Zeitschrift der Deutschen Gemmologischen Gesellschaft*, **53(1)**, 23-32.
- Hobbs, J. M. (1982): The jade enigma. *Gems & Gemology*, **18(1)**, 3-19.
- Hughues, R. W. (1997): Ruby and sapphire. RWH publishing, Boulder, Colorado, U.S.A., 511 p.
- Hurwit, K. N. (1984): Gem Trade Lab Notes: Dyed nephrite. *Gems & Gemology*, **20(1)**, 48.
- Jobbins, E. A. & Statham, P. M. (1975): Stained walrus ivory. *The Journal of Gemmology*, **14**, 288.
- Johnson, M. L. & Koivula, J. I. (1999): Gem News: "Blatant" dyed pearls. *Gems & Gemology*, **35(1)**, 55-56.
- Hurwit, K. (1992): Gem Trade Lab Notes: Treated black Mables. *Gems & Gemology*, **28(2)**, 126-127.

- Kammerling, R. C. (1995a): Gem Trade Lab Notes: Dyed green nephrite. *Gems & Gemology*, **31(1)**, 55.
- Kammerling, R. C. (1995b): Gem Trade Lab Notes: Dyed quartzite, imitating jade. *Gems & Gemology*, **31(2)**, 125-126.
- Kammerling, R. C., Koivula, J. I. & Kane, R. E. (1990): Gemstone enhancement and its detection in the 1980's. *Gems & Gemology*, **26(1)**, 32-49.
- Kane, R. E. (1986): Gem Trade Lab Notes: Gem Trade Lab Notes: Dyed lapis lazuli, difficult to detect. *Gems & Gemology*, **22(3)**, 172-173.
- Koivula, J. I. (1982): Gem Trade Lab Notes: Some observations on the treatment of lavender jadeite. *Gems & Gemology*, **18(1)**, 32-35.
- Koivula, J. I. & Kammerling, R. C. (1989): Gem News: Quench-crackled, dyed-green quartz. *Gems & Gemology*, **25(4)**, 247.
- Koivula, J. I. & Kammerling, R. C. (1991a): Colored opticon for emerald. *Gems & Gemology*, **27(1)**, 52-53.
- Koivula, J. I. & Kammerling, R. C. (1991b): Gem Trade Lab Notes: Dye quartzite imitation of dyed jadeite. *Gems & Gemology*, **27(2)**, 122-123.
- Koivula, J. I., Kammerling, R. C. & Fritsch, E. (1992a): Gem News: Blue enhanced opal. *Gems & Gemology*, **28(1)**, 63.
- Koivula, J. I., Kammerling, R. C. & Fritsch, E. (1992b): Gem News: Dyed massive beryl and quartz resembling ornamental gems. *Gems & Gemology*, **28(2)**, 135.
- Koivula, J. I., Kammerling, R. C. & Fritsch, E. (1992c): Gem News: Silver-nitrate-treated matrix opal. *Gems & Gemology*, **28(2)**, 136-137.
- Koivula, J. I., Kammerling, R. C. & Fritsch, E. (1992d): Gem Trade Lab Notes: Update on dyed green quartz. *Gems & Gemology*, **28(3)**, 205-206.
- Kunz, G. F. (1916): Ivory and the elephant. Doubleday, Page and Company, New York.
- Kuypers, E. (2005): Les traitements pierre par pierre. <http://www.gemmology.org/pierres-synthetiques/traitpierresfr.html>. Mise à jour du 12/04/2005.
- Lee, H. & Webster, R. (1954): Notes on discoloration of pearls. *Gems & Gemology*, **4**, 273.
- Liddicoat, R. T. Jr. (1965): Development and highlights at the Gem Trade Lab in Los Angeles, "Dyed nephrite jade". *Gems & Gemology*, **11**, 363-364.
- Luc, E. (2004): L'huile de lin. <http://www.dotapea.com/huiledelin.htm#caracteristiques>. Consulté le 27/10/2004.
- Maynard, N. (1958): New methods of coloring agates and cabochons. *Lapis Journal*, **12**, 640.
- McClure, S. F. & Smith, C. P. (2000): Gemstone enhancement and detection in the 1990's. *Gems & Gemology*, **36(4)**, 336-359.
- Moses, T. M. (1994): Gem Trade Lab Notes: Cultured pearl, treated color. *Gems & Gemology*, **30(3)**, 188.
- Nassau, K. (1983): The physics and chemistry of color (The fifteen causes of color). John Wiley & sons, Inc., 454 p.
- Nassau, K. (1984): Gemstone enhancements. Butler & Tanner Ltd., Frome and London, 221 p.
- O'Donoghue, M. (1987): Quartz. Butterworth & Co. (Publishers) Ltd, 110 p.
- Orme, S. & Kegley, S. (2004): PAN Pesticides Database - California Pesticide Use. http://www.pesticideinfo.org/Detail_ChemUse.jsp?Rec_Id=PC34749. Consulté le 28/10/2004.
- Pogue, J. E. (1915): The Turquoise. Memoirs of the National Academy of Sciences, Washington, DC, **12(2)**, 162 p.
- Przyziuda, H. (2000) : Composition des encres. <http://www.estampe.be/techniq/composition.html>. Dernière mise à jour le 26 février 2003.
- Reinitz, I. (1997): Gem Trade Lab Notes: Quartz-quench-crackled and dyed to imitate amethyst. *Gems & Gemology*, **33(3)**, 216-217.

- Reinitz, I. & Johnson, M. L. (1998): Gem Trade Lab Notes: Quartzite, dyed to imitate sugilite. *Gems & Gemology*, **34(2)**, 131-132.
- Ringsrud, R. (1983): The oil treatment of emeralds in Bogota, Colombia. *Gems & Gemology*, **19(3)**, 149-156.
- Rossmann, G. R. (1981): Color in gems: the new technologies. *Gems & Gemology*, **17(2)**, 60-71.
- Saller, X. (1958): Das färben von perlen. *Zeitschrift der Deutschen Gesellschaft für Edelsteinkunde*, **25**, 12.
- Schmetzer, K., Hanni, H. A., Jegge, E. P. & Schupp, F. -J. (1992): Dyed corundum as a ruby imitation. *Gems & Gemology*, **28(2)**, 112-115.
- Schmetzer, K. & Schupp, F. -J. (1994): Dyed natural star corundum as a ruby imitation. *Journal of Gemmology*, **24(4)**, 253-255.
- Siteweb.be (2003-2004): Les patines à l'ancienne. http://www.jebatis.com/courtois/dossier/les_patines.htm. Consulté le 27/10/2004.
- Sybol (2002): "Le fabricant de pigments pour l'industrie": matières premières. <http://www.francepigments.com/diary7.html>. Consulté le 27/10/2004.
- Thermo Electron Corporation (2001): Spectral data online, all the time... <https://ftirsearch.com/default3.htm>. Consulté le 27/10/2004.
- University of Missouri, St. Louis, USA (1999): Table of spectra. <http://www.umsl.edu/~orglab/documents/irspectra/IRSPEC2.html>. Consulté le 23/11/2004.
- U.S. Environmental Protection Agency: Pelargonic Acid (217500) Fact Sheet. http://www.epa.gov/pesticides/biopesticides/ingredients/factsheets/factsheet_217500.htm. Mise à jour du 27 octobre 2004.
- Wade, F. B. & Geisler, W.C. (1949): Staining Turquoise. *Gemmologist*, **18**, 187.
- Webster, R. (1983): *Gems: Their Source, Description and Identification*: 4th edition, revised by Anderson, Butterworths, London.
- Wentzell, C. (2000): Gem News: New hues of dyed freshwater cultured pearls. *Gems & Gemology*, **36(1)**, 75.
- Williamson, G. C. (1932): *The book of amber*. Ernest Benn, London, 233 p.
- Zolensky, M. E., Sylvester, P. J. & Paces, J. B. (1988): Origin and significance of blue coloration in quartz from Llano rhyolite (Llanite), north-central Llano County, Texas. *The American Mineralogist*, **73**, pp. 313-323.

Lexique

Aromatique (molécule ~) : Molécule plane, cyclique, espèce conjuguée possédant $4n+2$ électrons π . Ces molécules sont caractérisées par des systèmes d'électrons π conjugués de manière cyclique résultant de leurs structures électroniques, ce qui induit une stabilité inhabituelle.

Conjuguée (molécule ~) : Se dit d'une molécule organique présentant une alternance de doubles et de simples liaisons. Il se produit alors une interaction qui affecte profondément les propriétés physiques et chimiques de ces composés. Ex : donne la couleur jaune orangée des carotènes, produit se trouvant dans les plantes et animaux.

Ester : Composé contenant le groupe fonctionnel —COOR .

Hydrocarbure : Composé ne contenant que du carbone et de l'hydrogène.

Hydrolyse : Réaction chimique permettant de dissocier un composé à l'aide de l'eau, ou de dissocier l'eau.

Insaturé (acide gras ~) : Un acide gras insaturé est un acide gras qui comporte une ou plusieurs liaisons doubles carbone-carbone.

Isomère : Se dit de deux molécules de même formule chimique brute et de même masse moléculaire mais d'agencement atomique différent. Ceci implique souvent des propriétés chimiques différentes.

Un cas particulier est celui des énantiomères dans lesquelles les deux molécules se présentent comme le reflet l'une de l'autre dans un miroir.

Linoléique (acide ~) : Acide gras insaturé de formule $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_2(\text{CH}_2)_6\text{CO}_2\text{H}$.

Linoléique (acide ~) : Acide gras insaturé de formule $\text{CH}_3(\text{CH}_2)(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_3(\text{CH}_2)_6\text{CO}_2\text{H}$.

Oléique (acide ~) : Acide gras insaturé de formule $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$.

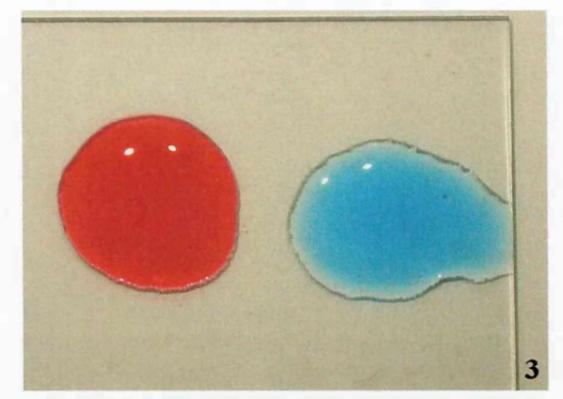
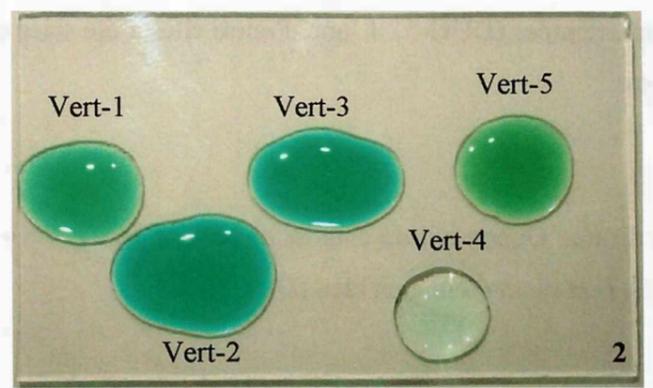
Paraffine : Terme tombé en désuétude désignant un hydrocarbure saturé, c'est-à-dire dont toutes les liaisons possibles ont déjà été engagées, de formule $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ obtenu par raffinage du pétrole. Elle est transparente et inodore. Il s'agit d'un nom commun pour les alcanes.

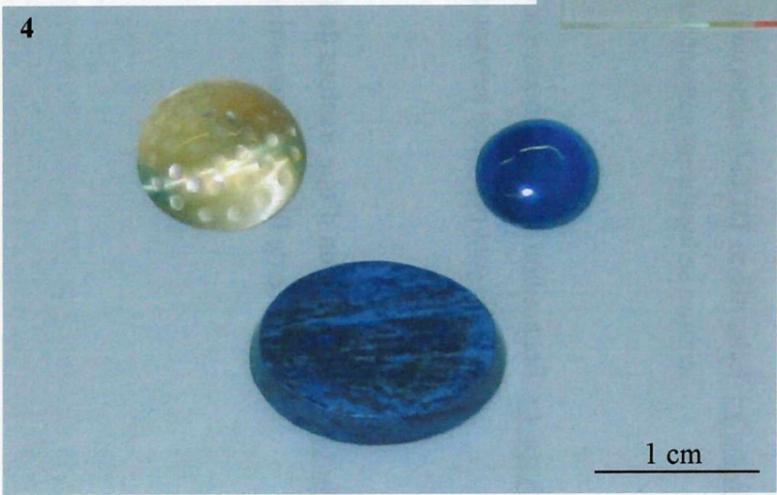
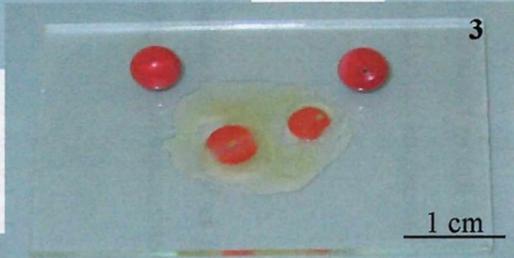
Polymère : Corps isomériques formés par la réunion de plusieurs molécules de faible masse (monomères) en une seule, de masse moléculaire élevée, multiple de celle du monomère. Les molécules formées sont longues. Elles sont caractéristiques, notamment, des liants et des colles.

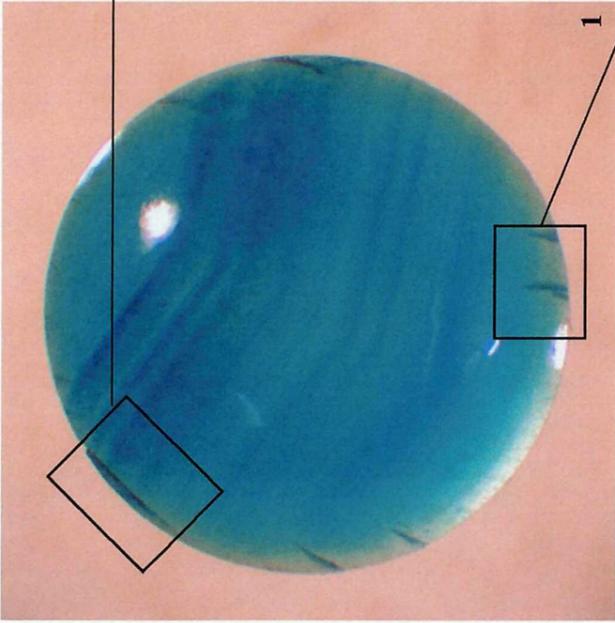
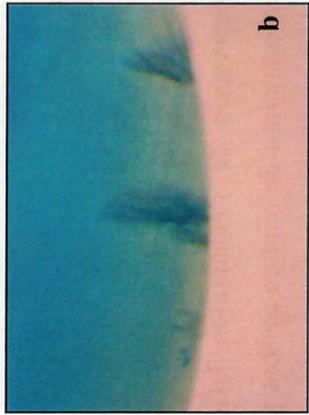
Polymérisation : Opération par laquelle les monomères s'assemblent. Elle peut être accéléré par un catalyseur polymérisant à l'aide d'un apport de certains éléments comme l'oxygène autorisant l'association des monomères, un réchauffement, etc.

Siccative (huile ~) : huile contenant un fort pourcentage d'acides gras insaturés. Elle possède la propriété de former un film dur et résistant lorsqu'elle est exposée à l'air en couches minces. Ce film résulte d'une série de réactions compliquées avec l'oxygène de l'air, où interviennent à la fois l'oxydation et la polymérisation.

-
-
-
-
-
-
-
-
-
-
PLANCHES PHOTOS
-
-
-
-
-
-
-
-
-
-
-







and (c) describe the structure of the specimen in the micrograph. (10)

