

Inclusions triphasées de CO₂, soufre (S) et orpiment (As₂S₃) dans un saphir

Féodor BLUMENTRITT¹, Candice CAPLAN¹ & Franck NOTARI¹

Résumé

Dans cet article, des inclusions d'orpiment (un sulfure d'arsenic de formule As₂S₃) dans un saphir bleu non traité sont décrites pour la première fois. Ce saphir est serti (avec d'autres) dans un pendentif en or et quartz des années 1920, attribué au fabricant Koch. Les inclusions d'arsenic (identifiées par micro-Raman) sont localisées dans des cristaux négatifs contenant du CO₂ liquide et gazeux, ainsi que du soufre natif. Dans ce saphir, les cristaux négatifs sont accompagnés de cristaux d'apatite corrodés sur lesquels sont fixés du quartz et du rutile, ce dernier sous forme de taches noires. La densité de CO₂ liquide de $\approx 0,53 \text{ g.cm}^{-3}$ est calculée à partir du Δ des bandes de Fermi supérieure et inférieure (104 cm^{-1}) observables en micro-Raman.

Abstract

In this paper, orpiment (an arsenic sulphide of formula As₂S₃) inclusions in an untreated blue sapphire are described for the first time. This sapphire is set (with others) in a gold and quartz pendant from the 1920s, attributed to the manufacturer Koch. The arsenic inclusions (identified by micro-Raman) are located in negative crystals containing liquid and gaseous CO₂, along with native sulphur. In this sapphire, the negative crystals are accompanied by corroded apatite crystals to which quartz and rutile are affixed, the latter in the form of black patches. The liquid CO₂ density of $\approx 0,53 \text{ g.cm}^{-3}$ is calculated based on the Δ of the upper and lower Fermi bands (104 cm^{-1}) observable in micro-Raman.

Récemment, un pendentif en or, saphir et quartz, attribué au fabricant Koch, nous a été confié pour analyse. Ce collier est un cadeau de la reine Sophie de Grèce à la baronne Ilse Von Claparède-Crola pour son aide active dans les hôpitaux de la Croix-Rouge pendant la première guerre mondiale (selon la lettre du Dr. Mélanie Von Claparède-Crola, *lettre privée non diffusable, nda*). La date de fabrication de ce bijou est estimée autour de 1920.

Outre la remarquable facture de ce collier, les inclusions de l'un des saphirs (indiqué par la flèche sur la Fig.1a) ont attiré notre attention. Des analyses par spectroscopie Raman² nous ont permis de mettre en évidence que les grandes inclusions solides, corrodées (Fig.1c), sont majoritairement constituées d'apatite mais également de cristaux plus petits de quartz et de rutile, accolés aux apatites (Fig.1b). De façon plus surprenante, les cristaux négatifs contenant du CO₂ liquide et gazeux (en chapelets sur la micrographie ; Fig.2)



Figure 1a - La photo du pendentif en or, quartz et serti d'un cabochon, de 4 billes et de 3 pendeloques en saphir.

Figure 1a - Photograph of the gold pendant set with 1 cabochon, 4 beads and 3 sapphire pendeloques.

contiennent également du soufre natif. Le soufre est documenté par exemple dans des rubis du Vietnam (Giuliani *et al.*, 2003). Cependant, associé au soufre, nous avons également observé de l'orpiment, un sulfure d'arsenic de formule As₂S₃ (Fig.3).

Les cristaux négatifs contenant du CO₂ liquide sont de bons indicateurs d'un éventuel traitement thermique du corindon. En effet, au-dessus d'une certaine taille d'inclusion fluide (typiquement $>50 \mu\text{m}$), la dilatation du CO₂ lors du chauffage entraîne quasi-systématiquement la fracturation de l'inclusion (Koivula, 1986). Ici, la dimension des inclusions fluides (environ $80-150 \mu\text{m}$ par $5-600 \mu\text{m}$) est suffisante pour que le CO₂ ait fracturé la matrice corindon s'il avait été traité. C'est donc parce qu'elles sont de dimension importante et d'aspect intact que ces inclusions fluides contenant du CO₂ liquide démontrent que ce saphir n'a pas été traité thermiquement. Les apatites, pouvant supporter un traitement thermique à température modérée sans paraître altérées, sont moins déterminantes pour la détection de traitement thermique (Notari *et al.*, 2019). En plus d'apporter des indications sur les traitements thermiques, les inclusions contenant du CO₂ donnent une information supplémentaire relative à leur genèse.

¹ GGTL Laboratories Switzerland, 4bis route des Jeunes, 1227 Geneva, Switzerland.

² DRX 3 Raman Microscope (Thermo) équipé d'une diode laser excitant à 532 nm avec une puissance nominale de 10 mW. Un objectif x20 a été utilisé et chaque acquisition est, au minimum, une moyenne de 500 scans de 1 seconde. La résolution spectrale est de 2 cm^{-1} .



Figure 1b - Une micrographie du cabochon en saphir indiqué par la flèche sur le bijou. On y observe des inclusions corrodées d'apatite avec des cristaux de quartz et de rutile accolés (taches plus sombres) ainsi que le chapelet de cristaux négatifs.

Figure 1b- Microphotograph of the sapphire cabochon indicated by the arrow on the jewel in 1a. Corroded inclusions of apatite with quartz and rutile crystals (darker spots) are visible, as well as the alignment of negative crystals.

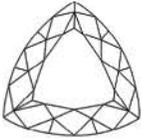


Figure 1c - Le détail d'une inclusion corrodée d'apatite.

Figure 1c - Detail of a corroded apatite inclusion.

Le signal Raman du CO₂ liquide est composé de deux bandes principales dites bandes de Fermi, une inférieure à 1281,7 cm⁻¹ et une supérieure à 1385,6 cm⁻¹ respectivement notées « bande inf. » et « bande sup. » sur la Figure 4. À chacune de ces bandes de Fermi est associée une autre bande relative à l'agitation thermique des molécules de CO₂ (notées « thermiques »). Enfin, une cinquième bande à 1369,0 cm⁻¹ est associée à la présence naturelle de l'isotope ¹³CO₂ (Frezzotti *et al.*, 2012). Il existe une relation polynomiale entre le Δ (l'écart entre les deux bandes de Fermi),

et la densité du CO₂ liquide dans l'inclusion (Wang *et al.*, 2011 ; DeVitre *et al.*, 2021). On mesure ici un Δ ≈ 104 cm⁻¹ avec lequel il est possible de calculer une densité de ≈ 0.53 g.cm⁻³. Cette densité est une donnée intéressante à mettre en lien avec les conditions géologiques de formation des saphirs. En effet, la densité de CO₂ dans les inclusions fluides permet d'estimer la pression à laquelle le corindon s'est formé et donc la profondeur à laquelle la cristallisation a eu lieu (Wang *et al.*, 2011). Néanmoins, cette relation entre origine géologique et densité de CO₂ dans les inclusions



MAISON SIRAKIAN
Diamantaires depuis 1913

NEGOCE et TAILLE de DIAMANTS

Diamants ronds et fantaisies
Diamants de couleurs
Diamants certifiés

Choix sur pièces
Calibrage et ajustage sur œuvre
Appairages et lignes
Retaille de pierres anciennes

MS - 75009 PARIS - contact@maisonsirakian.com +33 (0)1 40 16 50 34

ANALYSE GEMMOLOGIQUE

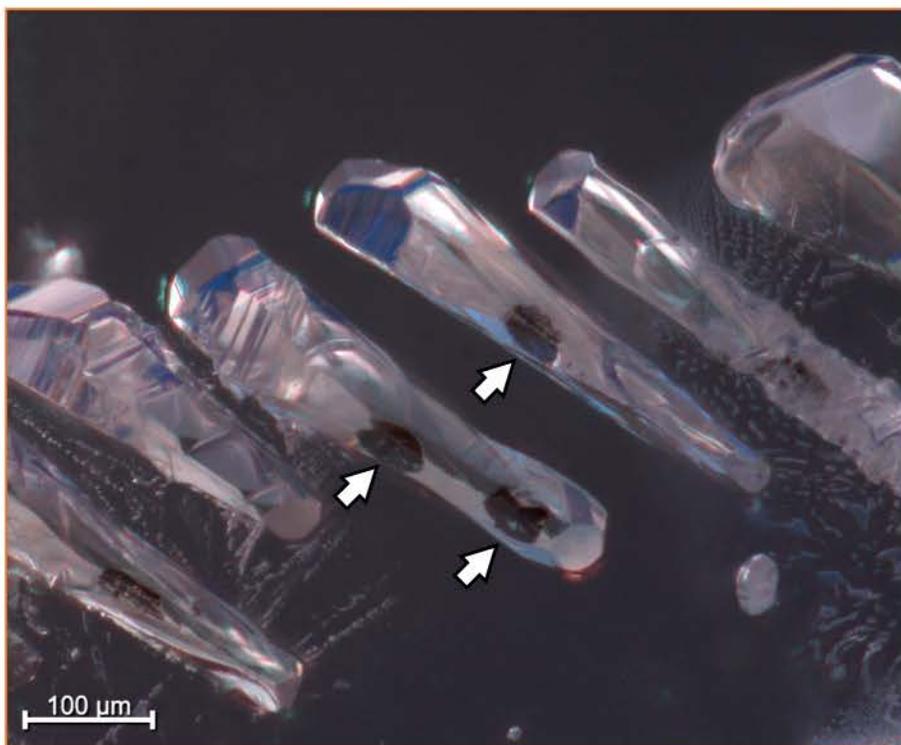


Figure 2 - Micrographie des cristaux négatifs contenant du CO₂ liquide et gazeux (les bulles sont visibles), du soufre natif et de l'orpiment (indiqués par les flèches).

Figure 2 - Microphotograph of the negative crystals containing liquid and gaseous CO₂ (bubbles are visible), native sulphur and orpiment (indicated by arrows).

fluides nécessiterait une étude d'ampleur sur de nombreuses inclusions dans un vaste lot de saphirs provenant d'une localité vérifiée.

Enfin, l'analyse des autres saphirs du bijou a permis d'identifier quelques inclusions typiques du saphir, comme du rutile et de la phlogopite (Fig. 5).

Pour conclure, l'observation et les analyses de ce collier historique (spectres d'absorption UV-Vis-NIR, non présentés ici) ont montré qu'il présente des saphirs d'origines diverses. Le saphir faisant l'objet de cet article provient très probablement du Sri-Lanka.

L'analyse plus poussée de ce saphir nous a permis de mettre en évidence, en plus des inclusions habituellement rencontrées dans les saphirs du Sri Lanka, des inclusions d'orpiment As₂S₃. La présence d'orpiment dans des inclusions fluides de saphirs n'a, à notre connaissance, pas encore été décrite dans la littérature. Ces inclusions ont pu être identifiées car elles ont été préservées des dégradations que l'on observe habituellement pour l'orpiment, notamment dans

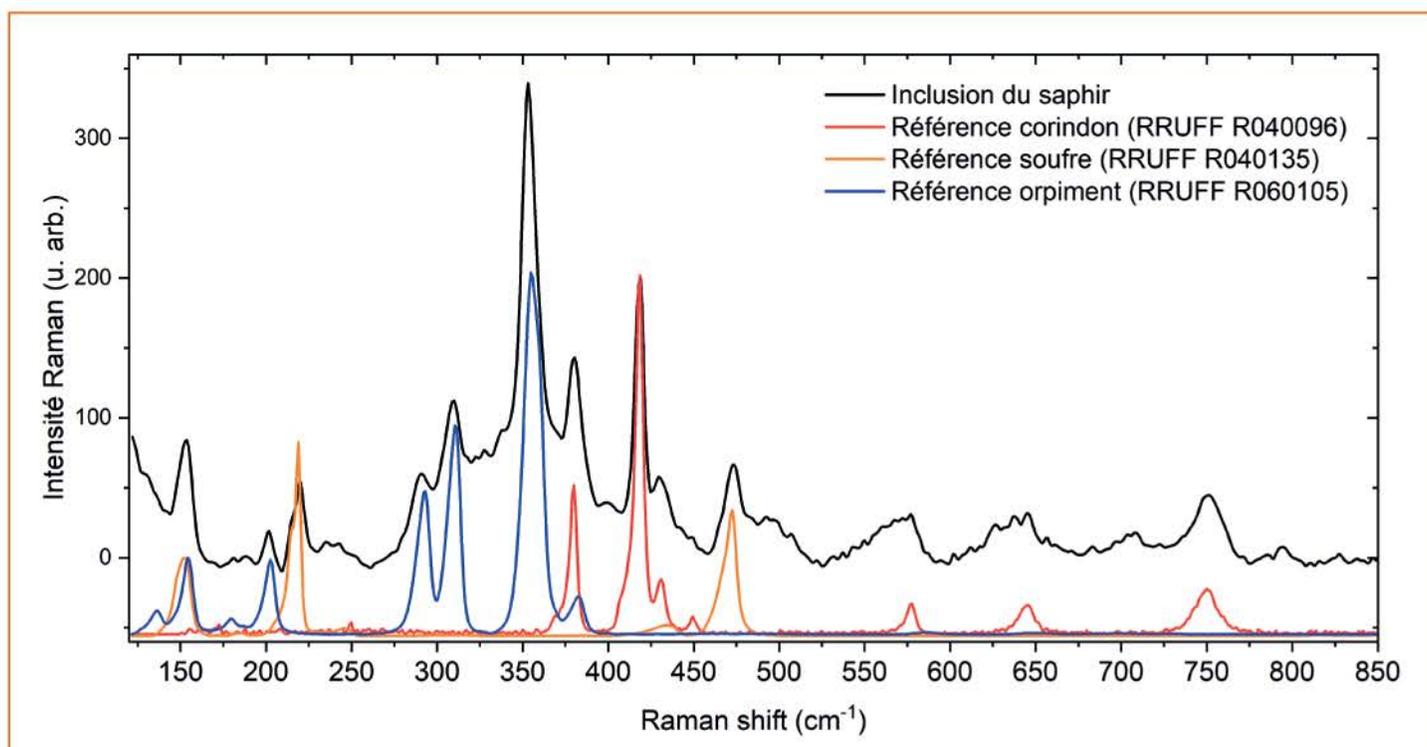


Figure 3 - Détail du spectre Raman acquis sur une tache sombre dans une inclusion contenant du CO₂. Ce spectre est la superposition des spectres Raman de la matrice corindon, de soufre natif et d'orpiment. On y observe néanmoins certains décalages de pics (notamment entre le spectre expérimental et le spectre référence de l'orpiment). N'ayant pas observé de modification de position ou d'intensité relative des pics durant l'acquisition (≥ 500 s), ces décalages par rapport aux spectres références sont possiblement dus aux contraintes de pression rémanentes dans l'inclusion.

Figure 3 - Detail of the Raman spectrum acquired on a dark spot in an inclusion containing CO₂. This spectrum is the superposition of the Raman spectra of the corundum matrix, native sulphur and orpiment. Nevertheless, some peak shifts are observed (especially between the experimental spectrum and the reference spectrum of the orpiment). Not observing any change in position or relative intensity of peaks during acquisition (≥ 500 s), these shifts with respect to the reference spectra are possibly due to remaining strain in the inclusion.

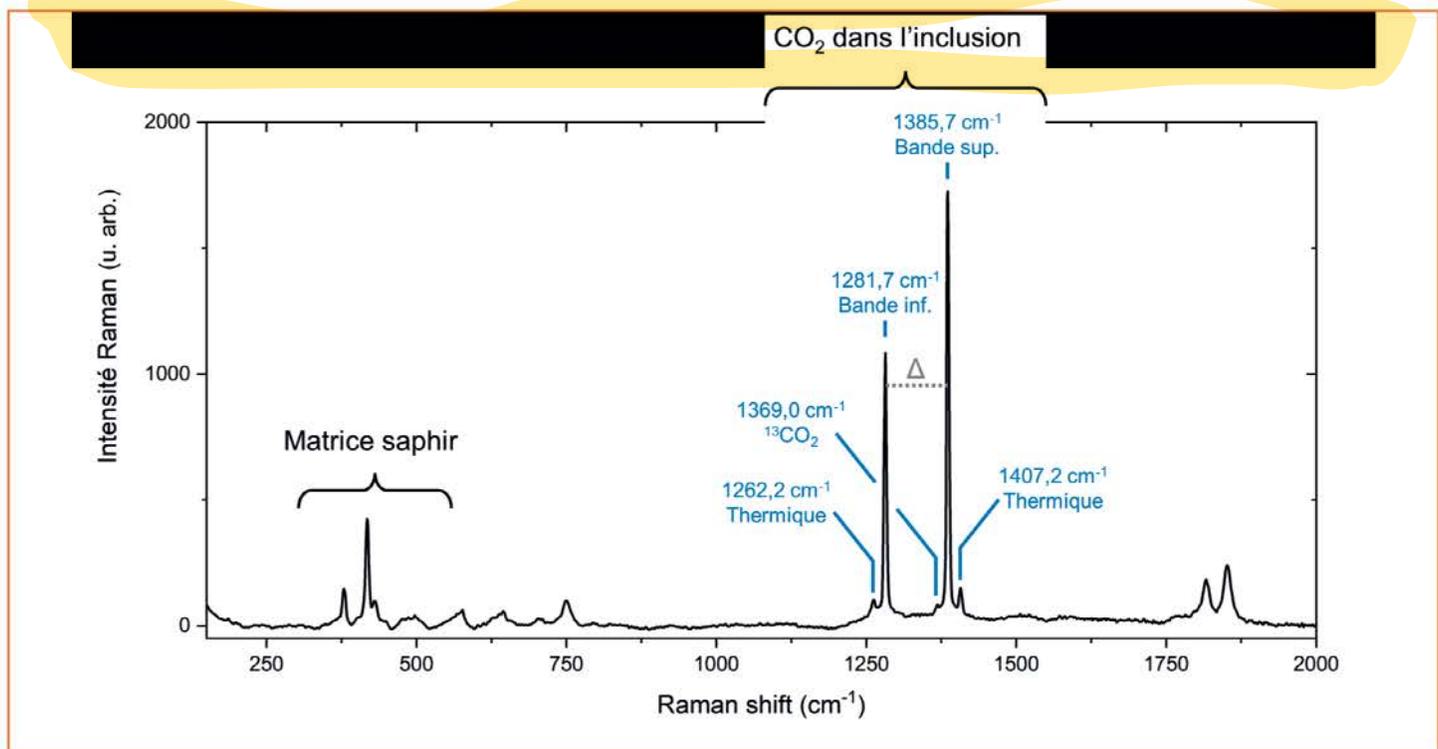


Figure 4 - Spectre Raman d'une inclusion biphasée montrant les modes vibrationnels du CO₂ liquide dans la matrice corindon.
Figure 4 - Raman spectrum of a two-phase inclusion showing the vibrational modes of liquid CO₂ in the corundum matrix.



Figure 5a et 5b - Micrographies d'inclusions de rutile (5a, à gauche) et de phlogopite (5b, à droite) respectivement dans la pierre taillée en balle située en haut à droite sur la croix et la pendeloque centrale en saphir.
Figure 5a & 5b - Micrographs of rutile (left) and phlogopite (right) inclusions in the upper right bead on the cross and the central sapphire pendant respectively.

son utilisation en tant que pigment (Gliozzo & Burgio, 2022). L'orpiment réagit avec le dioxygène de l'air (O₂) par simple exposition à la lumière visible (Keune *et al.*, 2016). Dans notre cas, l'environnement clos de l'inclusion et sa saturation en CO₂ liquide ont visiblement empêché la dégradation de l'orpiment, y compris lors de son exposition au faisceau laser pendant l'analyse Raman.

Bibliographie

- DeVitre C.L., Allison C.M. & Gazel E. (2021) A high-precision CO₂ densimeter for Raman spectroscopy using a Fluid Density Calibration Apparatus. *Chemical Geology*, Vol. 584, 120522.
- Frezzotti M.L., Tecce F. & Casagli A. (2012) Raman spectroscopy for fluid inclusion analysis. *Journal of Geochemical Exploration*, Vol. 112, pp. 1-12.
- Giozzo E., Burgio L. (2022) Pigments – Arsenic-based yellows and reds. *Archaeological and Anthropological Sciences*, Vol. 14, n° 4, pp. 1-14.
- Giuliani G., Dubessy J., Banks D., Hoàng Quang V., Lhomme T., Pironon J., Garnier V., Phan Trong T., Pham Van L., Ohnenstetter D. & Schwarz D. (2003) CO₂-H₂S-COS-S₈-AlO(OH)-bearing fluid inclusions in ruby from marble-hosted deposits in Luc Yen area, North Vietnam. *Chemical Geology*, Vol. 194, n° 1-3, pp. 167-185.
- Keune K., Mass J., Mehta A., Church J., Meier F. (2016) Analytical imaging studies of the migration of degraded orpiment, realgar, and emerald green pigments in historic paintings and related conservation issues. *Heritage Science*, Vol. 4, n° 10, pp. 1-37.
- Koivula I.J. (1986) Carbon dioxide fluid inclusions as proof of natural-colored corundum. *Gems & Gemology*, Vol. 22, n° 3, pp. 152-155.
- Notari F., Hainschwang T., Caplan C. & Ho K. (2019) The heat treatment of corundum at moderate temperature. *InColor*, Vol. 42, n° 1, 14-23.
- Wang X., Chou I.-M., Hu W., Burruss R.C., Sun Q., & Song Y. (2011) Raman spectroscopic measurements of CO₂ density: Experimental calibration with high-pressure optical cell (HPOC) and fused silica capillary capsule (FSCC) with application to fluid inclusion observations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 75, n° 14, pp. 4080-4093.