ANNEE 2016-2017

DIPLÔME D'UNIVERSITE DE GEMMOLOGIE

Présenté

devant l'Université de Nantes

U.F.R. des Sciences et des Techniques

par

Mme Béatrice MUNSCH

SPINELLES NATURELS TRAITES THERMIQUEMENT

Intérêts

Conséquences

soutenu publiquement le 05/05/2017

au Département des Sciences de la Terre et de l'Univers

devant la commission d'examen composée de :

M. E. FRITSCH	Professeur	Président
M. B. RONDEAU	Maître de Conférences	Vice-Président
M. F. NOTARI	Directeur, GGTL Laboratories Switzerland	Examinateur
M. C. EWELS	Chargé de Recherches	Examinateur
Mme C. GUIVEL	Maître de Conférences	Examinatrice
M. S. KARAMPELAS	Laboratoire GRS, Lucerne	Examinateur
M. B. LASNIER	Professeur émérite	Invité

- I Introduction
- II Etat des connaissances
 - A Histoire
 - B Cristallochimie et cristallographie
 - C Propriétés gemmologiques
 - 1- Propriétés gemmologiques classiques des spinelles s.s.
 - 2- Caractéristiques spectrales des spinelles s.s.
 - 2.1- Spectroscopie UV/Visible/PIR
 - 2.2- Spectroscopie RAMAN
 - 2.3- Spectroscopie IR
 - 2.4- Spectrofluorimétrie
 - D-Synthèses et traitements
- III Matériaux et méthodes

A - Description des échantillons

- B Méthodes utilisées
 - 1 Gemmologie classique
 - 2 Techniques de laboratoire
 - 2.1- MEB
 - 2.2- Spectrométrie UV/Visible/PIR
 - 2.3- Spectrométrie FT-RAMAN
 - 2.4- Spectrométrie RAMAN dispersif
 - 2.5- Spectrométrie FT- IR
 - 2.6- Spectrofluorimétrie
 - 2.7- Four utilisé
- C Traitement thermique
- $IV R\acute{e}sultats$
 - A-Avant traitement
 - 1 Gemmologie classique
 - 2 MEB
 - B Après traitement
 - 1 Gemmologie classique
 - 2 Techniques de laboratoire
 - 2.1- Spectroscopie UV/Visible/PIR
 - 2.2- Spectroscopies FT-RAMAN et RAMAN dispersif
 - 2.3- Spectroscopie IR
 - 2.4- Spectrofluorimétrie

V-Discussion

VI-Conclusion

VII - Bibliographie

VIII-Annexes

- 1 Annexe 1 : Spectrographes UV/Visible/PIR
- 2 Annexe 2 : Spectrographes FT-Raman et Raman dispersif
- 3 Annexe 3 : Spectrographes IR
- 4 Annexe 4 : Spectrographes de fluorescence

Remerciements

Je tiens avant tout à remercier nos enseignants et tout particulièrement M. Emmanuel Fritsch et M. Benjamin Rondeau pour leur disponibilité et leur patience.

N'oublions pas les ingénieurs qui avec une grande gentillesse nous ont aidé à manipuler les différents appareils.

Un remerciement spécial également pour M. Thierry Pradat et M^{elle} Chloé Picard qui m'ont généreusement prêté quelques spécimens de spinelles pour confirmer mes résultats.

Résumé

Réputés pour être des gemmes peu traitées, les spinelles bénéficiaient d'un statut à part en joaillerie. Or, en 2005, sont apparues sur le marché des pierres roses et rouges provenant de Tanzanie traitées thermiquement. Des recherches ont conduit à étudier l'impact du chauffage sur la qualité des spinelles. Il semble que, seulement sur certaines gemmes, un chauffage entre 950°C et 1150°C améliorerait la clarté de la pierre mais pas sa couleur. Deux techniques majeures ont permis de détecter un tel traitement : la spectroscopie Raman et la photoluminescence.

Notre travail a permis d'une part, de retrouver les données de la littérature sur quelques pierres roses et rouges du Myanmar et bleues du Vietnam et d'autre part, d'observer de nouveaux critères d'identification du chauffage grâce aux quatre techniques spectrales utilisées. On en trouve non seulement en Raman dispersif et en spectrofluorimétrie mais aussi en UV/Visible/PIR et en IR.

En effet, en raison de la transformation de spinelles directs en spinelles inverses, tous les spectres présentent un élargissement quasi-général de leurs pics. En Raman, un nouveau pic à 710 cm⁻¹ apparaît dans les spinelles rouges traités thermiquement. En fluorescence, le décalage des pics vers les plus grandes longueurs d'onde est commun à toutes les pierres quelque soit leur teinte. De plus, il faut retenir qu'en UV/Visible /PIR, seuls les spécimens de couleur rouge décalent leur pic de 535 nm à 548 nm d'où une teinte plus pourpre. Enfin, en IR, technique encore jamais rapportée sur ce sujet, le pic commun à 1430 cm⁻¹ se décale lui-aussi vers les plus grandes longueurs d'onde. De plus, un deuxième pic spécifique des pierres bleues à 1660 cm⁻¹ disparaît après chauffage.

De plus amples recherches seront nécessaires pour confirmer nos conclusions faites sur un trop faible échantillonnage et pour permettre de préciser à la fois les conditions exactes de chauffage et les critères de choix des spinelles pouvant être « améliorés » par ce type de traitement.

Abstract

In 2005, there started to be talk in the industry that heating was being used to improve the quality of some spinels from Tanzania. Some research was conducted that demonstrated how indeed heating could be used to alter the quality of some spinels.

The researchers concluded that this treatment was not being performed to improve color but the transparency by heating at temperatures between approximately 950°C and 1150°C. It was shown that Raman and photoluminescence spectroscopies provided a very effective means of identifying this treatment. Furthermore the results with the spinels heated are consistent with the spectra of synthetic spinels. But, only some stones improve significantly. Others improved only slightly or not at all.

In this paper, we investigate only some spinels pink and red from Myanmar and blue from Vietnam. We show that UV/Vis/PIR, Raman, IR spectroscopies and photoluminescence could be used to detect the heating. We confirm the precedents results described in the literature and extend the original identification to new criteria of detection in these four technologies.

More researches would be necessary to confirm our results with more samples with and without inclusions to determine on one part the determinants criteria to choice stones who could become clearer and on the other hand the specific heating conditions of these treatments.

I. Introduction

Les spinelles restent des gemmes actuellement demandées. En effet, avec une large gamme de couleurs équivalente à celle des rubis et des saphirs, ils ont pu échapper aux nombreux traitements. Avec la prolifération des rubis et des saphirs traités (traitement thermique, *glass-filling* et diffusion au béryllium), les spinelles apportent donc une excellente alternative. De plus, de nouvelles sources ont été découvertes en Tanzanie et au Vietnam (Boehm, 2006) au cours de la dernière décennie. Néanmoins, les gemmes de qualité restent rares.

Depuis au moins trois ans, les prix des beaux spinelles augmentent au minimum de 10 % par mois (23^e voyage à Jaïpur, site <u>Gemfrance</u>, novembre 2013). Ces dernières années les hausses les plus significatives ont notamment concernées les spinelles rouges, roses et bleus (plus d'un carat par pièce) soit 200 à 400% en trois ans. Pour les spinelles de plus de quatre ou cinq carats, le problème n'est même plus le prix mais la rareté de ces pierres. Aujourd'hui le spinelle rouge est plus rare que le rubis mais reste encore moins coûteux (Boehm, 2006). Les causes de ces augmentations sont multiples, parmi lesquelles: la raréfaction du brut de qualité et de belle grosseur dans certaines régions, une forte demande mondiale, dont celle du marché intérieur des BRIC (Brésil, Russie, Inde et Chine) et des coûts d'exploitation et de transport plus élevés en raison de la hausse du prix des énergies et des matières premières. En ces temps de crise, l'achat des pierres fines constitue une valeur refuge intéressante.

Par le passé, le spinelle n'était souvent pas assez prisé pour donner lieu à des traitements destinés à l'améliorer ou pour rechercher d'éventuelles imitations. Cependant, des synthèses étaient régulièrement utilisées comme celle par fusion Verneuil ou celle par croissance en dissolution anhydre (Muhlmeister et al., 1993). Il existe également quelques rares exemples de remplissage de fractures par des matières vitreuses (Cesbron et al., 2002). Comme ces pierres ont gagné en importance au niveau commercial, il n'est donc pas surprenant que certains vendeurs se tournent vers le développement de synthèses voire de traitements des spinelles pour satisfaire la demande. Effectivement, depuis peu, des spécimens roses, rouges ou rouge-orangé traités thermiquement sont apparus sur le marché (Kondo et al, 2010). Nous ignorons la ou les raisons réelle(s) qui pousse(nt) les *burners* à s'intéresser au chauffage de ces pierres. Nous supposons qu'un tel traitement est effectué en vue d'optimiser la couleur et/ou d'atténuer voire de faire disparaître des inclusions de la pierre naturelle. En effet, il est étonnant de constater que le chauffage augmenterait la transparence sans modifier la couleur (Kondo et al., 2010). De toute manière, si le chauffage modifiait la couleur, il ne la créerait pas.

C'est pourquoi, nous étudions dans ce mémoire les modifications qu'apportent la température sur quelques spinelles naturels non seulement de couleurs roses et rouges proches de celles retrouvées chez les vendeurs mais aussi de couleur bleue qui serviront de modèles de comparaison.

II. Etat des connaissances

<u>A – Histoire</u>

Le nom spinelle est d'origine incertaine. Il pourrait venir des mots latins *spina* ou *spinella* qui signifient respectivement « épine » ou « petite épine », allusion aux cristaux à six pointes et aux arêtes très nettes, ou bien du mot grec *spita* signifiant « étincelle » en référence au feu, à la couleur rouge vif. Dans l'antiquité romaine, toutes les gemmes rouges étaient confondues sous le nom de *carbunculus*. C'est pourquoi, les vertus prêtées au spinelle rouge étaient celles accordées au rubis, symbole d'ardeur guerrière, talisman contre les blessures, médecine contre les hémorragies (Chassel, 2006).

A partir de l'époque médiévale, on les nommait « rubis balais ». Le terme « spinelle » n'est utilisé que tardivement, au XVII^e siècle, comme épithète de rubis. Cette gemme en tant que spinelle n'a été décrite pour la première fois qu'en 1546 par Georg Bauer, dit Georgius Agricola (1494-1555) (Bauer, 1546) et sa structure définie qu'à partir de 1915 (Bragg & Nishikawa, 1915).

Il provenait de la région du Badakhchan ou Badakshan, province du nord-est de l'Afghanistan près de la frontière avec le Tadjikistan, aux sources de l'Amou-Daria et de son affluent, le Shignan – ou encore le Balaghat (« au-delà du Ghats », chaîne de montagne du sud-est indien) – comme l'indiquait dès le X^e siècle les voyageurs arabes. Le terme même de « balais » provient d'un ancien mot signifiant Badakshan (*lal* en perse, *la* en chinois, *la'l* dans le monde arabe et *Lal Badakshan* dans les manuscrits russes). Les pierres rouges du Balaghat et du Badakhchan étaient nommées *balagius* puis *ballas* en langage germanique et « balais » en français d'où, là encore, opposition entre deux pierres rouges, l'oriental (corindon) et le balais (spinelle).

Le spinelle rouge a toujours suscité depuis des siècles la convoitise des grands de ce monde, c'était la pierre des couronnes. Dans l'antiquité indienne, qualifié de diamant rouge, il était attribué à la caste des guerriers.

Tamerlan, grand conquérant d'Asie centrale raffolait de ces pierres. Ce précurseur des grands Moghols envoya des armées pour protéger la mine de « Kuh I Lal » (« montagne des pierres précieuses ») aujourd'hui au Tadjikistan. Il en fit ramener des « rubis balais ». Durant toute la période Moghole et surtout aux XVI^e et XVII^e siècles, on retrouva des gemmes sur lesquelles figuraient des inscriptions portant le nom des empereurs. Marco Polo (1254-1324) parle d'une montagne particulière, le Syghinan (nom qui évoque l'actuelle Shignan), dans la région dénommée Balascia, comme source des rubis balais (Yule & Cordier, 1903). Etant identifiée uniquement par une tonalité moins forte que celle des rubis, on les considérait comme l'habitacle (le palais) dans lequel naissait l'escarboucle ou bien comme le genre femelle de celle-ci. Albert le Grand (1200-1280) parlait déjà du *balagius* comme pierre femelle de l'escarboucle ou grenat rouge.

Parmi les spinelles les plus célèbres, il existe encore aujourd'hui dans le trésor d'Angleterre un collier composé de spinelles avec des intailles, nommé « le collier de Timur ». Dans ce même trésor, sur la couronne impériale de la Reine d'Angleterre, on trouve « le rubis du Prince Noir » (*figure 1*). Cette gemme est un spinelle provenant de la mine de « Kuh I Lal ». Il fut remis en 1367 au Prince Noir en remerciement de ses loyaux services par le roi de Castille. Un demi-siècle plus tard il sauva la vie du roi Henri V à la bataille d'Azincourt. La pierre porte encore la marque de la hache qu'elle a déviée et qui aurait dû fendre le crâne du souverain. En France, le célèbre spinelle « Côte de Bretagne » taillé en forme de dragon orna la Toison d'or de Louis XV (*figure 2*). Les spinelles découverts au Tadjikistan vers 1990 sont peut-être ces fameux « rubis balais » des anciens enfin retrouvés.





Figure 1 : « Le "Rubis" du Prince noir » de la collection des bijoux de la couronne britannique (Yavorskyy & Hughes, 2010).

Figure 2 : « Le Côte de Bretagne » de la collection des bijoux de la couronne de France conservée au Louvre (Yavorskyy & Hughes, 2010).

B-Cristallochimie et Cristallographie

La classification des minéraux choisie est celle de Strunz, à l'exception des polymorphes de la silice qui sont classés parmi les silicates (Strunz, 1941; Knobloch, 2003).

Dans la classe des oxydes, on distingue selon leur structure les oxydes simples (un élément métallique bivalent R avec l'oxygène) et les oxydes doubles (deux ions métalliques électroniquement non équivalents avec l'oxygène: l'un bivalent R et l'autre trivalent M) (Cesbron et al., 2002). Ils répondent à la formule chimique RM_2O_4 ($R^{2+}M_2^{3+}O_4$) ou exceptionnellement R_2MO_4 ($R_2^{2+}M^{4+}O_4$). Des métaux quadrivalents peuvent aussi entrer dans la composition des spinelles naturels tels que le titane (Ti) et le germanium (Ge). Les oxydes sont classés sur la base du rapport (cation/oxygène) qui est égal à 3/4 pour les spinelles. On divise le groupe des spinelles naturels en trois séries isomorphes principales d'après la nature du cation trivalent M : spinelles alumineux (M = Al), spinelles ferrifères (M = Fe) et spinelles chromifères (M = Cr). Ainsi, la classification chimique des spinelles peut se présenter comme suit (Cesbron et al., 2002):

Sous-groupe du spinelle (alumineux) $R^{2+}Al_2^{3+}O_4$ Gahnite, ZnAl₂O₄ **Spinelle** *stricto sensu*, **MgAl₂O₄** Hercynite, Fe²⁺Al₂O₄ Galaxite, (Mn²⁺,Fe²⁺)Al₂O₄

Sous-groupe de la magnétite (ferriques) $R^{2+}Fe_2^{3+}O_4$ Cuprospinelle, $CuFe_2^{3+}O_4$ Magnésioferrite, $MgFe_2^{3+}O_4$ Magnétite, $Fe^{2+}Fe_2^{3+}O_4$ Brunogeiérite, $Ge^{2+}Fe_2^{3+}O_4$ Franklinite, $ZnFe_2^{3+}O_4$ Jacobsite, $(Mn^{2+},Fe^{2+})(Fe^{3+},Mn^{3+})_2O_4$ Trévorite, $NiFe_2^{3+}O_4$ <u>Sous-groupe de la chromite (chromifères)</u> $R^{2+}Cr_2^{3+}O_4$ Nichromite, (Ni,Co)(Cr^{3+},Fe^{3+})₂O₄ Cochromite, (Co,Ni)(Cr,Al)₂O₄ Zincochromite, Zn $Cr_2^{3+}O_4$ Magnésiochromite, Mg Cr_2O_4 Chromite, Fe²⁺Cr₂O₄ Manganochromite, (Mn²⁺, Fe²⁺)(Cr^{3+},V^{3+})₂O₄

<u>Sous-groupe de la coulsonite (vanadifères)</u> $R^{2+}V_2 {}^{3+}O_4$ Coulsonite, $Fe^{2+}V_2 {}^{3+}O_4$ Magnésiocoulsonite, MgV_2O_4 Vuorelainénite, $(Mn^{2+}, Fe^{2+})(V^{3+}, Cr^{3+})_2O_4$

<u>Sous-groupe de l'ulvöspinelle (titanifères)</u> $R_2^{2+}Ti^{4+}O_4$ Qandilite, Mg₂TiO₄ Ulvöspinelle, Fe₂²⁺TiO₄

Parmi les oxydes du groupe spinelle, seuls les spinelles *stricto sensu* (*s.s.*) et les gahnites (plus rares) sont utilisés en joaillerie car pouvant être de qualité gemme et taillés. Le terme « spinelle » en gemmologie fait référence au spinelle *s.s.* et seule cette entité sera traitée ici.

Le spinelle *s.s.* (où R = Mg et M = Al) fait partie des spinelles alumineux. Il est donc un aluminate de magnésium MgAl₂O₄. On remarque qu'il existe de nombreuses variétés intermédiaires entre les différentes séries comme le chromospinelle variété riche en chrome (Mg(Al,Cr³⁺)₂O₄), la corundolite variété artificielle riche en alumine (MgO.2Al₂O₃), le gahnospinelle variété riche en zinc ((Mg, Zn) Al₂O₄), etc (Cesbron et al., 2002). Dans le spinelle *s.s.* naturel, on retrouve plus de magnésium que d'aluminium. Pur, il est théoriquement incolore et composé d'environ 70 % (71,67 %) d'Al₂O₃ et d'environ 30 % (28,33 %) de MgO. Dans la nature, sa composition chimique est toutefois très variable (Cesbron et al., 2002). Les ions Mg²⁺ sont souvent substitués en petites quantités par des agents chromophores: surtout du Fe, du Ni ou du Zn, plus rarement du Mn, du Co, du Cr, du V et du Ti. L'Al³⁺ est plutôt remplacé par du Fe et du Cr.

L'analyse chimique des cristaux révèle certaines proportions en quantités d'atomes dans la formule chimique du cristal naturel qui permettent de les différencier notamment des synthèses Verneuil. En effet, quand on analyse ces gemmes en EDXRF (Energy Dispersive X-Ray Fluorescence), le rapport de la quantité d'aluminium par rapport à celle du magnésium (ratio Al₂O₃/MgO) est voisin de 1 dans les spinelles naturels (Al/Mg \approx 2 pour un spinelle naturel rose) contrairement aux synthèses Verneuil où il est plus élevé (Al/Mg \approx 7 pour un spinelle Verneuil bleu) (Notari & Grobon, 2003; Maini et al., 2006).

Sa structure a été décrite pour la première fois par W. H. Bragg et S. Nishikawa en 1915. Le groupe du spinelle comporte 22 espèces de minéraux dont seuls la magnétite et le spinelle *s.s.* sont très communs. Ils appartiennent tous au système cubique de groupe spatial Fd3m. Les paramètres de maille sont : $\alpha = 8,08$ Å, Z = 8 unités formulaires par maille conventionnelle, V = 527,51 Å. La maille cristalline contient 32 anions et 24 cations (Barth & Posnjak, 1932). La masse volumique calculée est de 3,58 g/cm³. Les structures sont très compactes d'où des densités relativement élevées même pour les spinelles *s.s.* qui ne contiennent que des ions légers (d = 3.55 pour MgAl₂O₄). Elles ne sont donc pas très faciles à représenter (Finger et al., 1986). Néanmoins, les cristaux ont surtout un faciès octaédrique. Du point de vue structural, les oxygènes forment une structure cubique compacte ménageant 8 sites tétraédriques et 16 sites octaédriques. Les ions oxygène forment donc très approximativement un assemblage du type cubique compact à faces centrées F (réseau de Bravais), les cations occupant les sites octaédriques et Mg²⁺

(*figure 3*). Cette particularité de la structure explique, entre autres, des propriétés telles que l'isotropie optique, l'absence de clivage, les propriétés magnétiques et électriques (Cesbron et al., 2002).



Figure 3 : Image de structure 3D du spinelle. Les sphères blanches représentent les ions oxygène O^{2^-} , les jaunes : les ions aluminium Al^{3^+} en site octaédrique et les bleues : les ions magnésium Mg^{2^+} en site tétraédrique. Dans une coordination « inverse », les sphères jaunes représenteront les ions Mg^{2^+} et les sphères bleues les ions Al^{3^+} .

Les spinelles présentent une caractéristique structurale importante qui permet de les diviser en deux types. Des études aux rayons X ont permis de distinguer des structures à coordination dite « normale » et d'autres à coordination dite « inverse » (Deer et al., 1962). Elles diffèrent dans la distribution des cations entre les sites octaédriques et tétraédriques:

-normal : $8R^{2+}$ en coordination 4 (site tétraédrique) et $16R^{3+}$ en coordination 6 (site octaédrique)

Les gahnite, hercynite et galaxite ont ainsi des structures normales.

-inverse: $8R^{3+}$ en coordination 4 et $8R^{2+}+8R^{3+}$ en coordination 6

Les magnésioferrite, ulvöspinel et magnétite présentent des structures inverses.

Dans la nature, on ne trouve que des spinelles *s.s.* directs de structure « normale ». Le passage de cet état en structure « inverse » signe un état de désordre. La stabilité ne pourra alors être atteinte qu'en retrouvant 100 % de coordination « normale » ou 100 % de coordination « inverse » dans le cristal.

On trouve les spinelles cristallisés typiquement en simple octaèdre voire plus rarement en cube ou en dodécaèdre. Le brut se présente comme le diamant sous la forme de doubles pyramides aux contours souvent très bien dessinés ou apparaît sous la forme de cristal « aplati ». Ces aspects limitent parfois les lapidaires qui taillent avec une culasse peu profonde pour perdre le moins de carats. Les spinelles de qualité sont généralement de petite taille, 3 ct ou moins. Les grandes pierres sont rares. Deux des plus grands spinelles qui font chacun 520 ct sont exposés au British Museum de Londres. Le « Diamond Fund » à Moscou possède un spinelle de 400 ct (Chassel, 2006). Le spécimen de la banque Markazi à Téhéran serait le plus grand.

<u>C – Propriétés gemmologiques</u>

1. Propriétés gemmologiques classiques des spinelles *stricto sensu* (spinelles s.s.) (Lulzac, 2009).

*Morphologie:

Le spinelle cristallise dans le système cubique. Les formes observées des cristaux sont relativement peu nombreuses. Principalement, on trouve: l'octaèdre, l'hexaèdre, le rhombododécaèdre, les tétragonotrioctaèdres et les trigonotrioctaèdres (*figure 4*). La macle dite « macle des spinelles » est fréquente. Il s'agit le plus souvent de macle de contact, c'est-à-dire que deux cristaux partagent une surface simple apparaissant ainsi comme des images en miroir.



Figure 4 : Cristaux de spinelle s.s. de formes communes : L'hexaèdre a {001}, le rhombododécaèdre d {110}, l'octaèdre o {111}, les tétragonotrioctaèdres m{113} et n{112} et les trigonotrioctaèdres q {133} et p {122} (dessins de J.-M. Le Cléac'h) ; (Cesbron et al., 2002).

*Caractéristiques optiques

Isotrope Polariscope : ne rétablit pas car isotrope. Réfringence : 1,712 – 1,760. Indice de réfraction des spinelles rouges: vers 1,720 voire plus. Biréfringence : pas de biréfringence car isotrope. Doublage : absent. Transparence : transparent à translucide, parfois opaque. Dispersion : moyenne à 0,020 (plutôt 0,011). Pouvoir réflecteur : environ 9 %.

Eclat : vitreux pour la cassure et vitreux à subadamantin pour les faces polies.

Pléochroïsme : pas de pléochroïsme car isotrope.

Effets optiques : des inclusions d'aiguilles de rutile peuvent générer un astérisme à quatre ou six branches suivant l'orientation de la pierre. Les spinelles « œil-de-chat » (où les inclusions sont orientées dans une seule direction) sont très rares (Lulzac, 2009).

*Caractéristiques physico-chimiques

Impuretés communes : Ti, Fe, Cr, Zn, Mn, Ca.

Densité : 3,6 (de 3,57 à 3,7 habituellement et parfois jusqu'à 4 pour les spinelles zincifères du Sri Lanka). Clivage : pas de véritable clivage.

Cassure : conchoïdale parfois inégale à écailleuse, irrégulière, accidentée à échardes.

Tenacité : fragile, cassant, friable.

Dureté : 7,5 à 8 sur l'échelle de Mohs.

Poli : bon.

Trace : strie blanche, grisâtre.

Résistance chimique : comme toutes les espèces du groupe spinelle, dans des conditions normales, le spinelle *s.s.* est un oxyde relativement résistant mécaniquement et chimiquement. Il est pratiquement insoluble dans les acides et vitrifiable dans les fondants (moins sensible que le corindon).

Comportement à la chaleur : les spinelles de qualité gemme contiennent peu d'inclusions ce qui diminue d'autant les risques de voir la pierre se fracturer au chauffage. Etant un composé ne fondant qu'au-dessus de 2130 °C (son point de fusion est proche de 2135 °C), il est donc recherché par l'industrie des réfractaires qui en est la principale consommatrice. Du fait de ses faibles pertes diélectriques, il peut être employé comme substrat polycristallin pour des circuits intégrés.

Magnétisme : les spécimens roses ou rouges sont peu magnétiques. Les bleus présentent parfois un léger magnétisme.

Radioactivité : absente.

*Couleurs :

Puisque le spinelle est une gemme isotrope, donc ne possédant qu'un seul indice de réfraction, il n'y a pas de dilution pléochroïque de sa couleur.

A l'état de pureté « absolue », le spinelle comme le corindon ne possède pas de couleur. Il reste, si sa composition respecte la formule $MgAl_2O_4$, totalement incolore. Cependant, aucun exemple n'a été jusqu'à présent trouvé dans la nature. Ceux qui sont considérés comme incolores ont en fait une très légère teinte rose ou mauve.

Le spinelle se décline sous presque toutes les couleurs possibles sauf le jaune et l'incolore (*figure 5*; Yavorskyy & Hughes, 2010). Le vert et le lavande font partie des couleurs les plus rares. Le plus connu reste le spinelle rouge vif (« rouge rubis ») mais la variété la plus prisée est sans nul doute d'un rouge rubis un peu plus orangé (*figure 6*). On apprécie également l'intensité et le pétillement d'un spinelle rouge-rosé. Les plus beaux spécimens sont en fait rosés ou rouge orangé et rouges purs peu saturés. On rencontre également des exemplaires rose vif, orange safran, pourpre plus ou moins prononcé, gris métallique (*figure 7*), pastels doux à néon intense mais aussi vert, noir, marron, bleu, bleu cobalt, indigo, violet, violet lavande.

Les plus chères sont les rouges et les bleu cobalt (figure 8) (Senoble, 2010).



Figure 5 : Différentes couleurs du spinelle (Yavorskyy & Hughes, 2010)



Figure 6 : Spinelle rouge vif



Figure 7 : Spinelle gris presque incolore.



Figure 8 : Spinelle bleu cobalt du Vietnam

Le spinelle peut parfois présenter des changements de couleur pourpre à bleu sur les pierres bleues (*figure* 8; Lulzac, 2009). Les spinelles à effet « *color change* » eux-aussi sont extrêmement rares mais le bleu à changement de couleur violette est plus fréquent (Chauviré et al., 2015).



Figure 9 : Spinelle à changement de couleur

Concernant l'origine de leurs couleurs, elle est essentiellement due à la présence d'ions chromogènes (Fritsch & Rossman, 2000 et 2001). La détection des ions chromogènes peut se faire en gemmologie courante par la luminescence aux UV longs, les spectroscopes à main (à prisme ou réseau diffractant, avec filtre bleu et avec ou sans filtre rouge) et le filtre Chelsea (Muhlmeister et al., 1993; www.geminterest.com, 2014; Payette, 1994). Selon leurs teintes, on peut diviser les spinelles en deux catégories principales.

Pour les tons chauds qui vont du rouge au rose (*figure 10*; Yavorskyy & Hughes, 2010) : rouge pourpre, rouge orangé ou rouge rosé intense, ils sont dus en grande partie à la présence de Cr^{3+} en coordination octaédrique à la place d'Al³⁺ d'où un spectre caractéristique du chrome. Plus cet élément est présent lors de la formation du spinelle, plus sa couleur sera d'un rouge étincelant (Notari & Grobon, 2003; Julg, 2013).

Les spinelles roses de Tanzanie contiennent à la fois du Cr^{3+} (à place d'Al³⁺) et du Fe²⁺ (à la place de Mg²⁺ dans les sites tétraédriques). La gemme présente ainsi des bandes d'absorption du Fe²⁺ (Krzemnicki & Lefèvre, 2007). La couleur orange est plutôt due au V³⁺ (*figure 11*; Malsy et al., 2012).



Figure 10 : Spinelle rose





Figure 11 : Spinelle pêche et spinelle orange (Yavorskyy & Hughes, 2010)

Pour les tons froids qui regroupent les teintes bleues dont le bleu foncé, le bleu cobalt voire le vert bleuté *(figure 12)*, c'est la combinaison du Fe^{2+} et du cobalt Co²⁺ connectés à l'oxygène dans les sites tétraédriques (visible à 460 nm) et non la présence seule du Fe^{2+} qui engendre ces couleurs (Shigley, 1984; Chauviré et al., 2015). Les différences de tons sont contrôlées principalement par le fer alors que la

saturation est liée essentiellement à la concentration en cobalt (D'Ippolito et al., 2015).

En fait, les spinelles bleus constituent une véritable série continue suivant leur concentration en fer et en cobalt (Schmetzer et al., 1989; Smith et al., 2008). Lorsque les absorptions dues au cobalt sont plus importantes que celles dues au fer, le spinelle peut avoir une dénomination de « spinelle cobaltifère » (Maddison, 1990). Il existe donc principalement deux types de spinelles bleus: le plus fréquent, coloré uniquement par le fer (comme le spinelle gris clair du Sri Lanka) et le deuxième type, plus rare, coloré par le fer et le cobalt (comme le spinelle bleu violet de Tanzanie ou le bleu du Vietnam) (Chauviré et al., 2015).

Le bleu coloré par du cobalt rougira au filtre Chelsea contrairement au bleu du pôle ferreux qui ne réagira pas. Quant aux fluorescences, elles passent du rouge pour le bleu pâle (Cr^{3+}) au vert pour le spinelle violet (Mn^{2+}) (Delaunay, 2008). L'origine d'autres nuances de bleu peut se résumer actuellement comme suit (Schmetzer et al., 1989):

- Mauve : Fe^{2+} et un peu de Cr^{3+} .

- Bleu vert à bleu-gris : Fe^{3+} et Fe^{2+} en coordination tétraédrique. Il existe aussi des exemples de spinelles où la couleur bleu vert est due au Ni²⁺ (Koivula et al., 1994).

- Bleu canard du Myanmar dû au Ni²⁺(Koivula et al., 1994).

- Vert : Fe²⁺ en coordination octaédrique (*figure 13*).







Figure 12 : Spinelles dans des tons froids de gauche à droite : bleu violet, « lavande » et violet mauve (Yavorskyy & Hughes, 2010)



Figure 13 : Spinelle vert (Yavorskyy & Hughes, 2010)

Pour les spinelles les plus foncés voire noirs (figure 14), c'est l'Al³⁺ qui domine avec le Mg²⁺ et le Fe²⁺

(spinelle noir du Mexique) (Lulzac, 2009). Les spinelles opaques sont surtout des spinelles noirs comportant un transfert de charge Fe^{2+} - Fe^{3+} dans la composante magnétite (exemple des gisements à Namban en Australie) (Yulg, 2013).



Figure 14 : Spinelle noir (Yavorskyy & Hughes, 2010)

Ces différentes compositions en ions chromogènes des spinelles expliquent la variation de certains paramètres mesurés en gemmologie, notamment la densité et l'indice de réfraction (n).

La densité du spinelle *s.s.* qui se situe entre 3,53 et 3,61 est la plus faible du groupe des spinelles. Sa moyenne calculée de 3,578 varie selon la couleur et donc selon la composition chimique. Elle se situe de 3,58 à 3,61 pour les roses et rouges et de 3,58 à 4,06 pour les autres couleurs (3,88 pour les pierres noires par exemple). Les densités les plus élevées correspondent aux spinelles riches en fer et en zinc comme ceux de Namban (Australie) (Yulg, 2013).

L'indice de réfraction (n) d'un cristal synthétique, pur et transparent, se situe à environ 1,719. Il varie généralement de 1,712 à 1,730 et jusqu'à 1,740 pour les rouges riches en chrome voire jusqu'à 1,805 pour ceux riches en fer ou en zinc (1,747 pour les zincifères du Sri-Lanka et 1,770 à 1,780 pour ceux ferreux de Peekskill, New York, USA) (Lulzac, 2009).

* Inclusions

La relative abondance de cette gemme impose une exigence de qualité pour les spinelles utilisés en gemmologie. Ils sont donc souvent pauvres en inclusions. On peut toutefois rencontrer dans certains spécimens:

- des givres liquides assez peu fréquents (libelles rares), de fines aiguilles orientées (rutile), des inclusions gaz-liquide (cristaux négatifs octaédriques) isolées ou assemblées assez fréquentes;

- des inclusions solides octaédriques isolés ou en « empreinte digitale » (cristaux alignés de dolomite et d'apatite, cristaux d'autres minéraux du groupe du spinelle, cristaux de pyrite, de calcite, de zircon avec halo). Elles sont parfois associées à des givres ainsi qu'à des cernes de tensions autour des cristaux (Cesbron et al., 2002).

Les spinelles étoilés sont très rares: astérisme à 4 ou 6 branches en fonction de leur orientation.

Les spinelles chauffés montrent parfois des halos voire des bulles autour d'inclusions plus fines, signe d'un traitement thermique (Kondo et al., 2010).

*Fluorescence aux UV

Cet oxyde est généralement non fluorescent à l'exception de certaines variétés colorées. Si elle existe, la fluorescence est plus forte aux UV longs qu'aux UV courts (faible à inerte).

Sous UV, les spinelles rouges ou roses intensifient fortement leur couleur rouge alors que les spinelles bleus s'affaiblissent et virent au vert-rougeâtre. Pour les bleus pâles, violets ou mauves, la fluorescence est rouge, verte ou orange. Pour les bleus foncés, elle est absente (Notari & Grobon, 2003; Payette, 1994).

*Spectre d'absorption

La couleur des spinelles dépend surtout de l'absorption.

Pour le spinelle rouge (spectre du chrome): on voit deux raies fines dans le rouge à 686 et 684 nm, parfois trois raies faibles dans la zone allant vers le rouge et cinq autres raies faibles dans la zone allant vers l'orange. Une large bande, centrée vers 540 nm, absorbe surtout le vert et le jaune entre 490 et 595 nm environ. Les raies se situent donc théoriquement à 455, 465, 490-595, 632, 642, 650, 656, 665, 675, 684 et 686 nm (Notari & Grobon, 2003).

-	450	600	550	500	450	-1013

Spectre réseau spinelle rouge

Les spinelles bleus, violacés et mauves (spectre du fer ferreux Fe²⁺) présentent une large bande vers 460 nm (bleu) et une autre moins intense vers 550-555 nm (vert/jaune-vert). On peut aussi voir des raies et des bandes vers 385, 420, 435 et 443 nm (violet), 480 nm (bleu), 508 nm (vert), 555 et 565 nm (vert-jaune/jaune), 585 et 590 nm (jaune) et 625 et 635 nm (orange rouge, dues au cobalt).

-	450	600	550	500	450 400

Spectre réseau spinelle violet

Les spinelles bleus colorés par le cobalt présentent trois bandes d'absorption dans vers 550 nm (vert), vers 580 nm (jaune) et vers 630 nm (orange rouge). La bande dans le vert est deux fois moins large que les deux autres. Les spinelles naturels colorés par le cobalt présentent en plus des raies et bandes du fer vers 560 nm (Lulzac, 2009; Chauviré et al., 2015).



Spectre réseau spinelle bleu

Au filtre Chelsea, seuls les spinelles rouges chromifères et les bleus cobaltifères deviennent rouges.

2. Caractéristiques spectrales des spinelles stricto sensu (spinelles s.s.)

La détection des ions chromogènes est surtout réalisée en laboratoire par différentes techniques (Fritsch & Rossman, 2000 et 2001; Nguyen Bui et al., 2013).

2.1- Spectroscopie UV-Visible-PIR

En spectroscopie d'absorption, les spectres varient selon le type d'éléments contenus et leurs concentrations respectives. Ainsi pour les spinelles roses à rouges colorés par du Cr^{3+} en substitution à l'Al³⁺, on voit un spectre caractéristique du chrome, c'est-à-dire deux lignes principales souvent accompagnées de lignes secondaires (jusqu'à 8). L'ensemble apparait en « tuyaux d'orgue » visibles dans le rouge (absorptions à 632, 642, 650, 656, 665, 675 et 685 nm) avec une absorption générale dans les zones verte et violette (Rossman, 2013). Pour les exemplaires bleus ou mauves où le Fe²⁺ remplace une partie du Mg²⁺ en site tétraédrique, on note des absorptions à 371, 386, 418, 455, 460, 480, 560 et 590 nm. Pour les bleus où le Co²⁺ s'ajoute au Fe²⁺ en site tétraédrique, on note des absorptions à 545, 550, 580 et 625 nm (Chauviré et al., 2015; D'Ippolito et al., 2015).

2.2- Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman permet de mettre en évidence les conséquences du désordre dans la structure cristallographique des spinelles ce qui permet notamment de différencier les pierres naturelles des pierres synthétiques Verneuil. D'après la littérature, en FT-Raman, nous nous attendons à voir des pics principaux vers 406, 664 et 762 cm⁻¹ et des pics plus secondaires à 227, 270, 356, 556, 624 et 714 cm⁻¹, le plus marqué étant celui à 406 cm⁻¹ (Schubnel, 1992; Chauviré et al., 2015). Les différences observées sur les spinelles chauffés seraient identiques à celles des spinelles synthétiques par rapport aux gemmes naturelles. On observerait notamment un élargissement du pic à 405 cm⁻¹. Cette technique est ainsi utilisée comme référence jusqu'à présent pour la détection d'un éventuel traitement thermique.

2.3- Spectroscopie Infra-Rouge

La FT-IR ou spectrométrie infra-rouge à transformée de Fourier identifie les éléments traces (site RRUFF consulté en 2014).

2.4- Spectrofluorimétrie

La « microscopie/spectrométrie » de luminescence ou photoluminescence est dédiée à la mesure précise des raies d'émission (fluorescence) données par les spinelles rouges qui renferment du Cr^{3+} (Notari & Grobon, 2003; Maini et al., 2006) ou par celles des spinelles bleus contenant du Co^{2+} (Muhlmeister et al., 1993).

En photoluminescence, les pics d'absorption du Cr^{3+} qui se substitue à l'Al³⁺ dans les sites octaédriques se situent entre 673 et 710 nm (à environ 673, 675, 685, 687, 689, 696, 697, 700, 704, 707 et 709 nm) (Maini et al., 2006) d'où l'aspect en « tuyaux d'orgue » typique des pierres naturelles. Une large bande centrée à 650 nm est attribuée au Co²⁺ dans les sites tétraédrique du spinelle. Le désordre engendré par le chauffage engendrerait un élargissement de tous ces pics dont celui à 685 nm (Kondo et al., 2010).

2.5- Autres techniques de laboratoire

Certains éléments colorants plus légers que les éléments de transition comme le calcium peuvent être

détectés par une analyse chimique de routine (EDXRF¹), s'ils sont présents à des concentrations suffisamment élevées. L'EDXRF permet une analyse chimique par fluorescence X à dispersion d'énergie ce qui donne à la fois la composition chimique (Mg, Al) mais aussi l'identité d'éléments traces (Fe, Ti, Mn, Zn, Ga) (Fritsch & Rossman, 1999).

La détection des éléments comme le chrome ou le titane peut se faire non seulement avec l'EDXRF mais aussi avec la MEB² ou encore la SEM-EDS³ si l'élément est en forte concentration. La technique SEM-EDS peut même étendre cette capacité d'analyse en-dessous du Bore (B).

Pour les éléments légers comme le béryllium (Be) ou le lithium (Li), ils ne peuvent être détectés qu'avec des appareils plus sensibles et beaucoup moins courants comme la « LA-ICP-MS⁴ » ou la « SIMS⁵ ».

<u>D – Synthèses et traitements</u>

Les synthèses

Dans les années 1920, des spinelles synthétiques sont apparus sur le marché des gemmes grâce au procédé de fusion (dit « procédé Verneuil ») mis au point dès 1891. Ces spinelles synthétiques, d'un bleu clair ont été produits en masse et introduits sur le marché afin d'imiter l'aigue-marine. Depuis les années 1990, de nombreux spinelles synthétiques d'une couleur approchant celles des spinelles bleu cobalt ont été créés par dissolution anhydre ou flux, notamment dans des usines en Russie (Muhlmeister et al., 1993). Il existe également des synthèses de monocristaux soit par la méthode de croissance par tirage de Czochralski en utilisant un creuset en iridium et une atmosphère d'argon, soit par fusion au four électrique à arc d'un mélange de poudres de magnésie et d'alumine.

Concernant la méthode Verneuil par fusion, elle reste encore la plus largement utilisée. Ces pierres synthétiques présentent une très faible cristallinité ce qui les assimilent plutôt à des verres. Le processus utilise un four à chalumeau oxhydrique. Il requiert une quantité d'alumine plus importante que dans la nature d'où un indice de réfraction élevé de l'ordre de 1,728. Des éléments dopants peuvent être ajoutés aux poudres des oxydes de départ puisque le spinelle pur est incolore. Par exemple, les spécimens bleus ne sont colorés qu'au cobalt (Delaunay, 2008).

La technique par dissolution anhydre est la plus aboutie tant sur le plan chimique que sur le plan cristallographique. En effet, les conditions de formation ne présentent pas les effets secondaires des très hautes températures utilisées pour la fabrication des spinelles synthétiques par fusion Verneuil. De plus, la dissolution anhydre permet de produire des pierres présentant un rapport Al/Mg équivalent à leurs homologues naturels. En effet, le ratio Al₂O₃/MgO des spinelles synthétiques Verneuil peut atteindre 3,5 voire 7 alors qu'il est voisin de 1 dans les spinelles *s.s.* naturels (Notari & Grobon, 2003; Maini et al., 2006).

Les traitements

Le spinelle n'était pas assez coté par le passé pour donner lieu à des traitements destinés à améliorer, entre autres, sa couleur. Néanmoins, depuis peu, des pierres chauffées sont apparues sur le marché. Nous n'avons pas de véritables références concernant le chauffage ou l'irradiation des spinelles. En effet, il existe très peu de littérature et quand elle existe, elle est bien souvent peu scientifique. C'est pourquoi, nous avons choisi d'étudier ce sujet dans ce mémoire. A priori, la photoluminescence, la spectroscopie

1 Energy Dispersive X-Rays Fluorescence.

^{2 .} Microscopie Electronique à Balayage.

^{3 .} Energy Dispersive Spectrometry.

^{4 .} Laser Ablation - Inductively Coupled Plasma - Mass Spectroscopy.

^{5 .} Secondary Ion Mass Spectroscopy.

Raman et la diffraction aux rayons X correspondent aux techniques les plus utiles pour montrer l'apparition de désordres dans la structure des spinelles après un chauffage supérieur à 750°C (Saeseaw et al., 2009).

Les traitements modifient les couleurs uniquement si elles sont dues à certaines causes liées à des processus d'absorption de lumière. Or, ces phénomènes sont dus, soit à la présence d'éléments chromogènes de transitions isolés et ionisés (variation de valence), soit à des phénomènes de transfert de charge, soit à des centres colorés. Le spinelle est donc concerné puisque ses couleurs proviennent du premier mécanisme (Fritsch & Rossman, 1999).

Des expériences sur le sujet ont été réalisées par le GIA en 2005 sur des spécimens rose-rouge riches en chrome de Tanzanie. Elles indiquent les principaux critères de distinction entre les pierres chauffées et celles non chauffées. L'article de Saeseaw en 2009 confirme et développe les critères définis en 2005 et applique ces derniers sur une plus large variété de spinelles de différentes origines.

Les spinelles seraient chauffés essentiellement pour améliorer leur apparence notamment pour les pierres contenant des inclusions d'aspect laiteux diffusant la lumière. Le traitement thermique n'améliorerait ni la couleur, ni la clarté mais plutôt la transparence en éliminant certaines inclusions des pierres. Seules quelques pierres peuvent être améliorées de manière significative à des températures entre 950°C et 1150° C pendant au moins 6 heures. Les autres ne sont que peu améliorées ou pas du tout.

Les spinelles naturels non chauffés seraient facilement différentiables des spinelles naturels chauffés ou synthétiques en examinant:

-1) l'élargissement de la bande à 405 cm⁻¹ du spectre Raman. Ce phénomène serait l'expression d'une tension locale interne déformant la structure cubique du cristal (Krzemnicki, 2008)

-2) la structure de la bande d'émission, c'est-à-dire l'élargissement du spectre de luminescence du Cr^{3+} dans les gemmes contenant suffisamment de cet élément, grâce à un laser vert (514 nm) (Notari & Grobon, 2003; Krzemnicki, 2008).

Pour distinguer les pierres naturelles chauffées des synthétiques, il faudrait, de surcroît, analyser chimiquement des éléments traces avec l'EDXRF et la LA-ICP-MS utilisées en routine dans les laboratoires du GIA depuis 2008. Les auteurs concluent que la recherche doit continuer et qu'il serait nécessaire de recueillir des données supplémentaires pour mieux comprendre les phénomènes liés au chauffage de ces gemmes (Smith, 2012).

III . Matériaux et Méthodes

A - Description des échantillons

Nous avons choisis des spinelles qui ne provenaient pas de Tanzanie car déjà étudiées dès 2005. De plus, les couleurs rouge et bleue représentant les deux principales teintes de ces gemmes, nous avons donc utilisés des pierres de ces coloris. Nos 25 échantillons sont des bruts à faces parallèles divisés en trois lots homogènes: le n°1 constitué de spinelles roses du Myanmar confiés par M. Benjamin Rondeau, le n°2 regroupant des spinelles bleus de Luc Yen apportés par M. Emmanuel Fritsch et le n°3 composé de spinelles rose-rouge du Myanmar envoyés par M. Thierry Pradat.

Les pierres testées ici présentent tous les caractères de gemmologie classique des spinelles. La première approche consiste à les observer, à noter leur couleur puis à les photographier aussi bien à l'œil nu qu'à la loupe binoculaire en lumière réfléchie et avec un fond (blanc ou noir). L'appareil utilisé est un simple Compact Canon IXUS 132 Black numérique.

Comme on peut le constater, ces pierres ne présentent quasiment aucune inclusion visible à l'œil nu ou à la loupe binoculaire. Les intensités de couleur indiquées avec un « / » concernent les pierres bicolores.

Numéro de la pierre	Photographie macroscopique	Photographie à la loupe binoculaire	Intensité de la couleur	Dimensions L x l x épaisseur (mm)	Masse dans l'air (carat)	Provenance géographique
BM- 001			Rose clair	4,20x3,40 x2,22	0,322	Mogok (Myanmar)
BM- 002			Rose foncé	2,94x2,60 x2,12	0,131	Mogok (Myanmar)
BM- 003			Rose clair	2,32x2,14 x1,61	0,108	Mogok (Myanmar)
BM- 004		<u>Sy</u>	Rose pâle	3,29x2,70 x2,28	0,253	Mogok (Myanmar)

Numéro de la pierre	Photographie macroscopique	Photographie à la loupe binoculaire	Intensité de la couleur	Dimensions L x l x épaisseur (mm)	Masse dans l'air (carat)	Provenance géographique
BM- 005			Rose moyen	3,45x3,04 x2,03	0,177	Mogok (Myanmar)
BM- 006			Rose moyen	2,30x2,12 x2,03	0,128	Mogok (Myanmar)
BM- 007			Rose clair	3,12x2,74 x1,98	0,189	Mogok (Myanmar)
BM- 008			Rose moyen	2,70x2,28 x1,48	0,116	Mogok (Myanmar)
BM- 009			Rose clair	3,06x2,64 x1,68	0,136	Mogok (Myanmar)

Numéro de la pierre	Photographie macroscopique	Photographie à la loupe binoculaire	Intensité de la couleur	Dimensions L x l x épaisseur (mm)	Masse dans l'air (carat)	Provenance géographique
BM- 010			Rose pâle	3,48x2,96 x2,60	0,229	Mogok (Myanmar)
BM- 011			Bleu profond	8,91x7,90 x2,52	2,011	Luc Yen (Vietnam)
BM- 012			Bleu moyen	4,02x3,12 x2,48	0,289	Luc Yen (Vietnam)
BM- 013			Bleu profond	5,20x3,32 x2,26	0,413	Luc Yen (Vietnam)
BM- 014			Bleu clair/ moyen	3,71x2,80 x0,70	0,079	Luc Yen (Vietnam)

Numéro de la pierre	Photographie macroscopique	Photographie à la loupe binoculaire	Intensité de la couleur	Dimensions L x l x épaisseur (mm)	Masse dans l'air (carat)	Provenance géographique
BM- 015			Bleu clair/ moyen	3,04x2,74 x0,92	0,066	Luc Yen (Vietnam)
BM- 016			Bleu moyen	3,51x2,34 x0,68	0,087	Luc Yen (Vietnam)
BM- 017			Bleu moyen	3,44x2,80 x1,60	0,166	Luc Yen (Vietnam)
BM- 018			Bleu profond	3,56x3,15 x1,49	0,223	Luc Yen (Vietnam)
BM- 019			Bleu moyen	3,58x2,53 x1,25	0,138	Luc Yen (Vietnam)

Numéro de la pierre	Photographie macroscopique	Photographie à la loupe binoculaire	Intensité de la couleur	Dimensions L x l x épaisseur (mm)	Masse dans l'air (carat)	Provenance géographique
BM- 020			Bleu moyen	3,48x2,72 x0,8	0,087	Luc Yen (Vietnam)
BM- 021			Bleu pâle	4,65x2,78 x1,02	0,193	Luc Yen (Vietnam)
BM- 022			Bleu clair/ moyen	3,76x3,04 x1,63	0,189	Luc Yen (Vietnam)
BM- 023			Rose – rouge moyen	6,38x3,32 x2,71	1,397	Myanmar
BM- 024			Rose- rouge foncé	4,87x3,25 x2,44	0,450	Myanmar

Numéro de la pierre	Photographie macroscopique	Photographie à la loupe binoculaire	Intensité de la couleur	Dimensions L x l x épaisseur (mm)	Masse dans l'air (carat)	Provenance géographique
BM- 025			Rose – rouge clair	4,16x2,80 x1,85	0,294	Myanmar

B - Méthodes utilisées

1- Gemmologie classique:

*Mesure des dimensions par Jauge Leveridge

*Réfractomètre

A. KRÜSS OPTRONIC modèle ER 604 Prisme de verre optique avec une résolution de 0,01. Domaine de mesure d'indices de réfraction de 1,33 à 1,79. Ce domaine est limité par le liquide utilisé, ici du diiodométhane saturé en soufre (*figure 15*). Lampe type architecte à incandescence.

*Loupe binoculaire G X 10 (10 X 2,5= 25 fois)

Stéréomicroscope OPTIKA modèle OPT-ST-402L Oculaires grand champ WF 10X/20 mm Objectifs fixes X2, X4. Lampe type architecte à incandescence.



Figure 15 : Vue du polariscope, du réfractomètre avec liquide pour faire le joint optique (diiodométhane saturé en soufre) et en-arrière plan la loupe binoculaire.

*Balance hydrostatique



Pour le calcul de la densité des différents échantillons, on a utilisé une balance hydrostatique. Cet outil repose sur le principe d'Archimède: le rapport de la masse d'un corps dans l'air à la masse de son volume dans l'eau. Ainsi, la gemme est tout d'abord pesée dans l'air puis pesée dans l'eau. La balance utilisée est une cb 203 de la maison Mettler Toledo d'une précision de 0.01 ct avec calcul automatique de la masse spécifique.

*<u>Lampe UV</u> à 365 et à 254 nm

modèle 254/365 2X6W UVGL-58, Fournisseur: Ultra-violet Product (95-0007-06) chez Fisher Scientific-Bioblock scientific.

*Spectroscope à main à réseau diffractant

OPL England.

2- Techniques de laboratoire:

Les techniques de laboratoire décrites ci-dessous ont été utilisées à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes (CNRS – IMN).

2.1- MEB (Microscopie Electronique à Balayage):

La préparation des échantillons est destinée à rendre la pierre à étudier conductrice d'électrons. C'est pourquoi, on la fixe sur des plots en laiton avec une colle conductrice à base d'argent puis on recouvre celle-ci d'une petite couche de carbone grâce à une métallisation dans une cloche sous vide (*figure 16*). La laque d'argent utilisée est soit du PELCO[®] Colloïdal Silver liquid Conductive Silver, soit de l'Agar Silver paint (Silver in Methyl Isobutyl Ketone). Pour la phase de métallisation des échantillons, on choisit du carbone car il absorbe peu les rayons X secondaires contrairement au platine par exemple.



Figure 16 : A gauche, cloche au Pt ou à l'Au (pour le diamant surtout). A droite, cloche de métallisation au carbone.

La composition chimique est analysée par spectrométrie sur un microscope électronique à balayage (MEB) de type JEOL-5800LV Scanning Microscope (*figures 17 et 18*) équipé d'un détecteur à dispersion d'énergie (EDS) de marque PGT (Princeton Gamma Tech) IMIX-PTS de 4096 canaux (*figure 19*). Ce dernier est un détecteur de rayons X secondaires qui utilise un cristal de Ge « haute résolution » (115 eV) et une fenêtre ultrafine en polymère. Il peut détecter idéalement jusqu'au bore si celui-ci est un composant majeur du matériau. Le MEB opère avec :

- un agrandissement d'au moins 2 000 fois,

- une distance de travail au-dessus de l'échantillon (WD) = 15 mm. La pièce polaire est située à 15 mm de la surface de l'échantillon analysé,

- un angle de vue du détecteur de 35° (modèle SAMx.SDD),

- une intensité du courant = 0,3 nA,

- une tension d'accélération = 15 kVolts (pour faire de la quantification),

- un temps d'acquisition = 30 secondes. On l'augmente parfois à 60 secondes pour augmenter le rapport signal / bruit de fond.

Les standards utilisés sont soit des éléments purs, soit des composés simples.

La précision de la mesure est de l'ordre de 1 à 2% selon les échantillons.

Il faut s'assurer que l'incertitude chi2 (= erreur / intensité) sera la plus faible possible.

On enlève les artéfacts du carbone de métallisation et celui des traces de doigts (S, Na, Cl, K).

Les données expérimentales ont été corrigées en utilisant un programme PGT contenant une correction du type phi-rho-z.

Le pourcentage relatif des éléments ne se voit pas au simple coup d'œil d'après la hauteur relative des pics sur le graphe. Il nécessite une véritable analyse quantitative corrigée.

Les analyses chimiques quantitatives ont donc été effectuées par stoechiométrie.

Puisque nous travaillons sur des oxydes, on charge tout d'abord le standard oxygène (logiciel AS Quanti) pour raisonner par rapport à lui. On lit ainsi les pourcentages atomiques (A%) de chaque élément.



Figure 18 : Couronne de porte-échantillons sous les pièces polaires du MEB.



Figure 19 : Détecteur à dispersion d'énergie (EDS)

2.2- Spectrométrie UV/Vis/PIR (Ultra-Violet/Visible/Proche Infra-Rouge)

L'étude de l'absorption des échantillons dans le domaine de l'ultra-violet, du visible et du proche infra-

rouge est réalisée grâce à un spectromètre dispersif de type Varian Cary 5G (figure 20).

Il couvre le domaine allant de 200 nm à 2500 ou 3000 nm, avec une bande passante spectrale (SBW) de 1 nm, un échantillonnage tous les 1 nm, un temps d'accumulation de 0,5 seconde par point, soit une vitesse de défilement de 120 nm/min. Le mode double faisceau (double beam mode) permet de comparer l'échantillon par rapport à une référence. La résolution (ici = 1 nm) est liée à la bande passante spectrale et au pas d'échantillonnage.

On corrige sur les graphes les artéfacts dus au changement de source lumineuse (lampeD2/Halogène) à 350 nm puis au changement de détecteur à 800 nm.

Sur les spectres, on sera essentiellement attentif à trois critères:

-la position des pics,

-leur intensité,

-leur largeur à mi-hauteur ou FWHM.

Nous souhaitons également observer le comportement de l'eau d'où l'enregistrement des spectres entre 2500 nm et 3000 nm. En effet, les groupements –OH correspondent à un pic à 2900 nm et le pic de l'eau se situe plutôt vers 3200-3500 nm.



Figure 20 : Cary 5G UV/Vis/NIR Spectrometer de la marque Varian.

2.3- Spectrométrie FT-RAMAN:

L'appareil utilisé est un spectromètre Raman à transformée de Fourier (FT) de type Bruker RFS 100 MultiRAM diffusion simple faisceau *(figure 21)*. La FT permet d'éliminer la fluorescence qui sature le détecteur.

Ce spectromètre est équipé d'un laser Nd: YAG à 1064 nm (proche IR) d'une puissance de 340 mW avec une accumulation de 1000 spectres et une résolution spectrale de 2 à 4 cm⁻¹.

La résolution ne doit pas être trop élevée pour éviter d'augmenter le bruit de fond. L'appareil effectue 100 scans puis 500 scans. Il couvre ici un spectre ciblé entre 100 et 1000 cm^{-1} .

On y ajoute le RamanScope. Il s'agit de coupler le FT-Raman à un microscope en lumière réfléchie (laser IR de 100 scans et de 700 mW). Ce microscope en lumière réfléchie sert à visualiser une zone plus adaptée à l'analyse.



Figure 21 : spectromètre FT-Raman

Devant la difficulté d'obtenir des spectres au FT-Raman même avec l'aide du RamanScope, nous choisissons finalement d'utiliser la photoluminescence qui constitue souvent la technique complémentaire pour des pierres qui ramanisent mal.

2.4- Spectrométrie RAMAN dispersif:

Le deuxième type d'analyse Raman a été réalisé sur un dispositif Raman LABRAM H.R. chez Jobin Yvon du LPGN-TRIAX 550 dans une configuration triple soustractive pour éliminer le pied de la raie d'excitation. Il comporte un réseau de 600 lignes par mm et sa résolution est d'environ 4 cm⁻¹ en mode confocal vrai avec une excitation par la raie à 514 nm d'un laser vert à argon ionisé. Nous nous plaçons toujours en lumière transmise.

La puissance est fixée à 200 mW.

Le temps d'intégration varie de 1 X 10 secondes à 5 X 30 secondes ou 5 X 60 secondes. Il ne doit pas être trop bas pour éviter un bruit trop important.

Le domaine spectral s'étend de 150 à 1250 cm⁻¹.

L'utilisation d'un autre objectif a apporté une distance de travail plus courte (focale d < 2cm). L'angle solide de collection de la lumière diffusée étant plus grand (focalisation plus proche de l'objectif), la luminosité est ainsi augmentée. On ne tient pas compte de l'importance de l'intensité des pics sauf s'il s'agit d'étudier les différentes inclusions dans une même gemme. On s'attache plutôt à retrouver ou pas des groupements -OH à 3652 cm⁻¹ et un changement de largeur à mi-hauteur des pics FWHM.

2.5- Spectrométrie FT-IR (Infra-Rouge à Transformée de Fourier):

L'appareil utilisé est un spectromètre infra-rouge à transformée de Fourier de type Bruker modèle Vertex 70, absorption simple faisceau.

Comme nous n'avons pas besoin d'identifier la nature minéralogique de nos échantillons, nous réalisons des expériences en transmission et non en réflectance.

Le domaine spectral est enregistré de 400 à 7000 cm⁻¹ mais l'intervalle intéressant est compris entre 900 et 4500 cm⁻¹ en cumulant 100 scans par spectre. La puissance de 400 mW est augmentée pour diminuer le rapport signal sur bruit. La résolution est fixée à 4 cm⁻¹.

On remesure la référence avec un faisceau vide I_0 en background à chaque changement de porte-échantillons.

2.6- Spectrofluorimétrie

On utilise cette technique en mode émission avec un détecteur CCD. On paramètre le spectroscope selon les critères suivants : -longueur d'onde d'excitation $\lambda = 365$ et 400 nm, -fente d'excitation (slit) = 1 à 2 nm = fente d'émission, -temps d'acquisition du détecteur = 10 ou 20 secondes. Si ce temps d'intégration augmente alors la fente d'excitation doit diminuer.

2.7- Four utilisé

Il s'agit d'un four électrique Carbolite type 3216 de modèle CWF 1300 (*figure 22*) pour un domaine de chauffage de 25 à 1200°C et de modèle RHF 1500 (*figure 23*) pour atteindre une température maximale de 1300°C. Nous utilisons les deux. Le creuset rempli de sable fin est en porcelaine.



Figure 22 : Four électrique Carbolite CWF 1300.

Figure 23 : Four électrique Carbolite RHF 1500. Le creuset rempli de sable apparaît devant la chambre de température du four.

<u>C – Traitement thermique</u>

La pierre est enfouie dans du sable fin contenu dans un creuset en porcelaine.

On fixe le point de départ à 25°C puis la température de la rampe de chauffage s'élève de 600°C par heure. Une fois la température voulue atteinte, 1000°C ou 1100°C, elle reste constante pendant 6 h. Le refroidissement s'effectue le plus vite possible de manière « naturelle » : ici seulement à environ 60°C par heure en moyenne dans ce type de four (*figure 24*).

Le protocole de traitement a été prédéfini d'après la littérature à une température supérieure à 900°C. Nous choisissons donc d'utiliser deux températures à savoir 1000°C et 1100 °C en milieu oxydant.



Figure 24 : Rampe de montée puis plateau (Dwelling) puis pente de redescente de la température.

On remarque qu'après un chauffage à 1000°C ou 1100°C, le sable a pris une couleur plus rouge et s'est compacté. Cette variation de couleur est sans doute la conséquence d'une transformation de cristaux de goethite en cristaux d'hématite.

IV. Résultats

Pour permettre une lecture des résultats plus claire, les données sont présentées par lot lorsque les pierres qui les composent donnent des résultats homogènes. Dans le cas contraire, les différents cas sont détaillés. Le reste des résultats est joint dans les annexes à la fin du mémoire.

Nous indiquons les techniques où les résultats ne varient pas, comme la gemmologie classique et le MEB, uniquement dans la rubrique A - Avant traitement. Pour les autres, comme l'observation des couleurs, la spectroscopie UV/visible/PIR, la spectroscopie FT-IR, le Raman dispersif et la spectrofluorimétrie, toutes les données obtenues sont indiquées dans le paragraphe B- Après traitement.

<u>A-Avant traitement</u>

Les résultats signalés ici correspondent aux critères qui n'évoluent pas après chauffage.

1- Gemmologie classique

Numéro de pierre	Densité	Indice de réfraction (n)	Au spectroscope à main	UV longs (365 nm)	UV courts (254 nm)	Intensité de la couleur
BM-001	3,75	1,714	Raies dans rouge	rouge lumineux	rouge clair	Rose clair
BM-002	3,69	1,719	Raies dans rouge	rouge profond	rouge sombre	Rose foncé
BM-003	3,00	1,700	Raies dans rouge	rouge lumineux	rouge clair	Rose clair
BM-004	3,67	1,714	Raies dans rouge	rouge clair	rouge pâle	Rose pâle
BM-005	3,43	1,710	Raies dans rouge	rouge vif	rouge moyen	Rose moyen
BM-006	3,47	1,712	Raies dans rouge	rouge vif	rouge moyen	Rose moyen
BM-007	3,63	1,712	Raies dans rouge	rouge lumineux	rouge clair	Rose clair
BM-008	3,58	1,715	Raies dans rouge	rouge vif	rouge moyen	Rose moyen
BM-009	3,59	1,716	Raies dans rouge nettes+++	rouge lumineux	rouge clair	Rose clair
BM-010	3,45	1,712	Raies dans rouge	rouge clair	rouge pâle	Rose pâle
BM-011	3,34	1,712	Raies dans bleu	rouge	inerte	Bleu profond
BM-012	3,73	1,714	Raies dans bleu	rose	inerte	Bleu moyen
BM-013	3,89	1,716	Raies dans bleu	rouge	inerte	Bleu profond

Numéro de pierre	Densité	Indice de réfraction (n)	Au spectroscope à main	UV longs (365 nm)	UV courts (254 nm)	Intensité de la couleur
BM-014	3,59	1,712	Raies dans bleu	inerte	inerte	Bleu clair/moyen
BM-015	3,09	1,716	Raies dans bleu très	rose	inerte	Bleu clair/moyen
BM-016	3,62	1,712	leger Raies dans bleu	rose	inerte	Bleu moyen
BM-017	4,05	1,712	Raies dans bleu	rose	inerte	Bleu moyen
BM-018	3,33	1,710	Raies dans bleu	rouge	inerte	Bleu profond
BM-019	3,45	1,712	Raies dans bleu	rose	inerte	Bleu moyen
BM-020	3,35	1,714	Raies dans bleu	rose	inerte	Bleu moyen
BM-021	4,07	1,720	Raies dans bleu	inerte	inerte	Bleu pâle
BM-022	3,93	1,71	Raies dans bleu	rose	inerte	Bleu clair/moyen
BM-023	3,65	1,715	Raies dans rouge	rouge vif	rouge	Rose-rouge
BM-024	3,46	1,720-1,722	Raies dans rouge	rouge profond	moyen rouge foncé	moyen Rose-rouge foncé
BM-025	3,63	1,718	Raies dans rouge	rouge lumineux	rouge clair	Rose-rouge clair

Figure 25 : Tableau récapitulatif des résultats de la gemmologie de base sur nos 25 échantillons

Aucun spinelle ne rétablit la lumière au **polariscope**.

Au **filtre chelsea**, les pierres roses et rose-rouge gardent leur couleur d'origine. Par contre, les spinelles bleus rosissent voire rougissent pour les bleu profond.

La sensibilité du spectroscope à main étant faible, nous ne distinguons que des raies dans le rouge pour les pierres roses ou rose-rouge et des raies dans le bleu pour les spinelles bleus.

Concernant la réaction aux UV, elle est toujours plus importante aux UV longs qu'aux UV courts. Les spinelles bleus ont tendance à voir leur couleur disparaître : ils deviennent rougeâtres, roses ou inertes. Pour les spinelles roses ou rose-rouge, les tons s'intensifient.
2-MEB

Résultats quantitatifs pour la formule théorique de Mg Al₂O₄

	0	Al	Mg	Cr	Fe	Zn	V	Na	CHI-2
Lot n°1 (roses)									
BM001	57,60	29,90	12,40	0,03	0,03	0,03			5,52
BM002	53,49	29,68	16,16	0,38	0,10	0,12	0,06		
BM005	57,10	28,33	14,49	0,08					
BM008	54,15	30,53	15,03	0,11	0,04	0,13			
BM009	52,11	32,11	15,43	0,17	0,07	0,08	0,01		1,56
BM010	52,98	31,38	15,57	0,06					
Lot n°2 (bleus)									
BM015	57,16	28,26	14,22		0,36				
Lot n°3 (rose- rouge)									
BM023	56,99	28,08	14,55	0,12	0,14	0,06	0,05		4,26
BM024	56,84	27,97	14,57					0,62	5,5
BM025	56,10	27,05	16,08	0,23	0,12	0,28	0,13		1,27

Figure 26 : Tableau récapitulatif des données du MEB en pourcentage atomique A%. Nous ne présentons dans ce tableau que les valeurs atomiques ramenées à 100.

	0	Al	Mg	Cr	Fe	Zn	V
lot n°1	54,57	30,32	14,85	0,13	0,06	0,09	0,03
lot n°2	57,16	28,26	14,22		0,36		
lot n°3	56,64	27,70	15,05	0,175	0,13	0,12	0,07

Figure 27 : Résumé des moyennes d'A% des 3 lots.

Les pierres de chaque lot présentent des profils homogènes dans leur composition chimique générale *(figures 26 et 27)* ce qui permet de ne pas forcément étudier la totalité des spinelles pour chaque technique.

On retrouve les valeurs connues de la composition chimique des spinelles à savoir: 70% d'Al₂O₃ (ici n°1= 69,99%, n°2= 71,2%, n°3= 69,40%) et 30% de MgO (ici n°1= 29,7%, n°2= 28,44%, n°3= 30,1%) avec un rapport Al/Mg proche de 2 (ici n°1= 2,04; n°2= 1,98; n°3= 2,06) nettement inférieur à celui des spinelles synthétiques Verneuil.

Pour nos pierres roses et rose-rouge, nous vérifions bien la présence de Cr. Par contre, si on note plus de Cr dans ces lots, le pourcentage d'Al n'y baisse pas nettement par rapport au lot des gemmes bleues. Pour ces couleurs, le remplacement du Fe et du Ti par le Mg est retrouvé par rapport aux spinelles bleus où cette substitution ne se produit pas. Un examen par EDS pourrait permettre d'affirmer qu'il s'agit de fer ferreux (D'Ippolito et al., 2015).

Détectant parfois un peu de Zn, nous constatons donc qu'il existe une très petite composante gahnite $(ZnAl_2O_4)$ dans ces spinelles roses et rose-rouge.

Pour le lot n°3 (rose-rouge), on note la présence d'un peu de Cr, V, Fe et Na. De plus, leur analyse quantitative nous offre un meilleur total avoisinant les 100% car les spécimens sont de plus grande taille.

Pour les pierres bleues du lot n°2 (dont la BM021), bien qu'au filtre Chelsea on soupçonnait la présence de cobalt en plus du fer ferreux (*figure 25*), cet élément n'a pas pu être nettement mis en évidence au MEB. Son taux dans nos spécimens doit se situer en dessous de la limite de détection. On trouve donc un peu plus de fer mais pas de traces nettes de cobalt. Cette conclusion correspond aux données de la littérature concernant les pierres provenant des gisements du Vietnam où la concentration en Co serait proche de 1100 ppma pour les couleurs les plus saturées (Chauviré et al., 2015).

<u>B – Après traitement</u>

Dans ce paragraphe, nous comparons d'emblée les résultats obtenus pour nos spinelles avant et après traitement afin de mesurer directement les changements intervenus sur les différents pics caractéristiques (leur largeur, leur position, leur apparition et/ou leur disparition, etc.)

Au cours de l'étude du spinelle rose-rouge BM-023, la pierre s'est cassée en deux. Le fragment principal a été soumis au chauffage à 1100°C tandis que le plus petit fragment n'a pas été chauffé. Cet accident nous permet donc de comparer simultanément pour une même pierre l'influence du traitement thermique.

1- Gemmologie classique

Nous rappelons ici que les quelques critères de gemmologie classique comme la spectroscopie avec un spectroscope à main, le filtre Chelsea et les réactions aux UV ne présentent aucune modification après chauffage.

Chaque pierre est photographiée en macroscopie et à la loupe binoculaire avant et après chauffage.

Numéro de pierre	Photo avant chauffage	Intensité de la couleur	Photo après 1000°C	Intensité de la couleur
Lot n°1 (BM- 005) photo en macroscopie		Rose moyen		Rose moyen/foncé
Lot n°1 (BM- 005) photo à la loupe binoculaire				

Numéro de pierre	Photo avant chauffage	Intensité de la couleur	Photo après 1000°C	Intensité de la couleur
Lot n°2 (BM- 015) photo en macroscopie		Bleu clair/moyen		Bleu moyen
Lot n°2 (BM- 015) photo à la loupe binoculaire				
Lot n°2 (BM- 022) photo en macroscopie		Bleu clair/moyen		Bleu moyen
Lot n°2 (BM- 022) photo à la loupe binoculaire				
Lot n°3(BM-024) photo en macroscopie		Rose-rouge foncé		Rose-rouge foncé

Numéro de pierre	Photo avant chauffage	Intensité de la couleur	Photo après 1000°C	Intensité de la couleur
Lot n°3 (BM- 024) photo à la loupe binoculaire	(in it)			

Numéro de pierre	Photo avant chauffage	Intensité de la couleur	Photo après 1100°C	Intensité de la couleur
Lot n°1 (BM-002) photo en macroscopie		Rose foncé		Rose foncé
Lot n°1 (BM-002) photo à la loupe binoculaire				
Lot n°1 (BM-006) photo en macroscopie		Rose moyen		Rose moyen

Numéro de pierre	Photo avant chauffage	Intensité de la couleur	Photo après 1100°C	Intensité de la couleur
Lot n°1 (BM-006) photo à la loupe binoculaire				
Lot n°2 (BM-019) photo en macroscopie		Bleu moyen		Bleu moyen/foncé
Lot n°2 (BM-019) photo à la loupe binoculaire				
Lot n°2 (BM-021) photo en macroscopie		Bleu pâle		Bleu moyen
Lot n°3 (BM-023) photo en macroscopie		Rose-rouge moyen		Rose-rouge foncé

Numéro de pierre	Photo avant chauffage	Intensité de la couleur	Photo après 1100°C	Intensité de la couleur
Lot n°3 (BM-023) photo à la loupe binoculaire	Contraction of the second seco			

Numéro de pierre	Photo sans chauffage pour le petit fragment et après chauffage pour le principal fragment
BM-023 photo en macroscopie	
BM-023 photo à la loupe binoculaire	

La couleur et la transparence de nos spinelles ne se trouvent pas nettement modifiées par le chauffage à 1000°C ou 1100°C. Par contre, il semblerait que sur certaines pierres ce traitement diminue la clarté du spinelle (BM-023) et homogénéise les pierres bicolores (BM-015 et BM-022).

2-Techniques de laboratoire

Le chauffage ne pouvant pas nettement modifier la composition chimique de nos spinelles, nous n'avons donc pas réutilisé le MEB sur les pierres chauffées.

Les indications écrites en rouge sur les graphes indiquent certaines modifications après chauffage.

2.1- Spectroscopie UV/Visible/PIR

Pour les couleurs de nos spinelles, l'absorption est totale en dessous de 300 nm. Nous balayons essentiellement la zone comprise entre 300 et 800 nm. Pour l'eau, on se situe entre 2500 à 3000 nm. On sera attentif essentiellement à trois critères sur nos spectres, à savoir:

- -la position des pics
- -leur intensité

-leur largeur à mi-hauteur ou FWHM (schéma n°1).



Schéma 1 : Exemple de mesure des largeurs des pics (FWHM). Sur ce graphe, à mi-distance du pic à 392 nm, on mesure sa largeur.



Figure 28: Spectres d'absorption UV/Visible des échantillons roses (lot n°1) avant chauffage.



Figure 29: Spectres d'absorption UV/ Visible des échantillons bleus (lot n°2) avant chauffage.



Figure 30: Spectres d'absorption UV/ Visible des échantillons rose-rouge (lot n°3) avant chauffage.

Les lots de pierres roses et rose-rouge sont homogènes sur l'aspect des spectres avec deux fenêtres d'absorption très étalées allant de 350 nm à 450 nm puis de 500 nm à 600 nm. Ces deux principales bandes larges sont centrées à 390 nm et à 535 nm. On note également un épaulement vers 415 nm (*figures 28 et 30*). La présence des deux bandes est conforme à ce que publie G.R. Rossman sur son site Mineral Spectroscopy, notamment pour des spécimens du Sri-Lanka. La bande centrée à 390 nm et le discret épaulement à 415 nm correspondent à la présence de Fe²⁺ tandis que la bande vers 535 nm est due à la présence de Cr³⁺ (Notari & Grobon, 2003).

Les spectres des spinelles bleus, homogènes eux-aussi, ne sont pas semblables à ceux des lots de spinelles roses ou rose-rouge. En effet, ils présentent une bande principale s'étalant de 500 à 650 nm, une large fenêtre de transmission dans la région allant du bleu au violet et une plus petite dans le rouge.

Les 3 pics du cobalt à 545, 580 et 620 nm connus dans la littérature (Delaunay, 2008 ; Chauviré et al., 2015) apparaissent dans nos spécimens (*figure 29*). Par contre, leur différentiation en triplets n'est pas visible. La présence de ce chromophore est en accord avec la réaction de ces spinelles au filtre Chelsea. Quant aux deux fenêtres d'absorption dans le bleu et le rouge, nous ne les détectons pas sur nos graphes. Au-delà de 650 nm, rien n'est vu. On note également un discret pic vers 390 nm probablement lié à la présence de fer.



Figure 31: Spectres d'absorption UV/Visible des échantillons roses (lot n°1) avant et après chauffage à 1000°C et 1100°C.



Figure 32: Spectres d'absorption UV/ Visible des échantillons bleus (lot n°2) avant et après chauffage à 1000°C et 1100°C. Les pics à 390 nm et à 580 nm semblent s'accentuer après chauffage.



Figure 33: Spectres d'absorption UV/ Visible des échantillons rose-rouge (lot n°3) avant et après chauffage à 1000°C et 1100°C.

Numéro de lot	FWHM avant	FWHM après	FWHM après
	chauffage	1000°C	1100°C
N°1 (rose)			
Bande centrée à	64	72	72
400 nm			
Bande centrée à	67.2	80	80
535 nm			
N°2 (bleu)			
Triplet	105	108	107
r ···			
Pic central vers	32	31	33
580 nm			
N°3 (rose-rouge)			
Bande centrée à	76	98	80
400 nm	10	20	00
Bande centrée à	80	102	94
535 nm			
Eau			
	25	24	26
Bande principale			
centrée sur le pic à			
2670 nm			

Figure 34 : tableau récapitulatif des largeurs des pics d'absorption UV/ Visible en nm avant et après chauffage.

Après chauffage (1000°C ou 1100°C), tous les spectres constituent un ensemble homogène.

Les positions des différents pics sont retrouvées vers 400 nm dans les spinelles roses ou rose-rouge (*figures 31 et 33*) et le triplet pour les pierres bleues reste situé à 545 nm, 580 nm et 620 nm avec un pic central à 580 nm (*figure 32*). Quant aux largeurs (FWHM) mesurées selon le schéma 1, elles tendent vers une augmentation dans les spinelles roses et rose-rouge (*figure 34*).

Néanmoins, il est intéressant de constater certaines différences après traitement thermique. En effet, pour les pierres roses ou rose-rouge seulement, le pic à 535 nm se décale vers une plus grande longueur d'onde entre 545 et 550 nm (*figures 31 et 33*). Les couleurs rouges se teinteraient de bleu.

Pour les gemmes bleues, le pic central du cobalt à 580 nm et celui du fer à 390 nm augmentent (*figure 32*).



Figure 35: Spectres d'absorption UV/Visible de l'eau dans les spinelles avant et après chauffage à 1000°C et 1100°C.

Nous avons voulu voir également le comportement de l'eau dans les pierres après un chauffage. En annexe, nous avons présentés les différents spectres de l'eau dans les différentes pierres de nos trois lots. Les données étaient toutes identiques quelque soit le lot. Après traitement, ni le nombre des pics, ni leur position, ni leur FWHM n'ont été nettement modifiés (*figure 35*). Néanmoins, on distingue quand même un faible décalage du pic principal à 2670 nm vers les plus grandes longueurs d'ondes avec un probable élargissement de celui-ci. Toutefois, ces tendances ne sont pas suffisamment nettes pour être correctement quantifiées.

2.2- Spectroscopies FT-RAMAN et RAMAN dispersif

Nous n'avons pu obtenir qu'un seul graphe exploitable au FT-Raman pour la pierre rose-rouge BM-023 *(figure 67 en annexe)*. On y retrouve les pics à 316, 408, 670 et 771 cm⁻¹ caractéristiques. De plus, le pic à 408 cm⁻¹ apparaît plus nettement que les autres. Mais seul ce résultat a été obtenu. L'utilisation du RamanScope n'a pas permis d'améliorer cette situation. Nous basculons donc sur le Raman dispersif.

Au Raman dispersif, nous ne changeons pas le plan focal pour pouvoir évaluer correctement la largeur FWHM des pics.



Figure 36: Spectre en Raman dispersif des échantillons roses et rose-rouge (lots n°1 et 3) avant chauffage. Détail de chaque pierre à voir en annexe.



Figure 37: Spectre en Raman dispersif des échantillons bleus (lot n°2) avant chauffage. Détail de chaque pierre à voir en annexe.

L'aspect des graphes des pierres quelque soit leur couleur est dans l'ensemble identique avec les positions des principaux pics respectées. Ces derniers se situent à 405, 663 et 763 cm⁻¹ plus un secondaire à 310 cm⁻¹ (*figures 36 et 37*).



Figure 38: Spectres en Raman dispersif de BM005 (lot n°1 rose) avant et après chauffage à 1000°C et 1100°C.



Figure 39: Spectres en Raman dispersif de BM015 (lot n°2 bleu) avant et après chauffage à 1000°C et 1100°C.



Figure 40: Spectres en Raman dispersif de BM024 (lot n°3 rose-rouge) avant et après chauffage à 1000°C et 1100°C.



Figure 41: Spectres d'absorption en Raman dispersif de la pierre rose-rouge clivée BM023 (lot n°3) avant chauffage (petit fragment) et après chauffage à 1100°C (grand fragment).

Numéro de lot	Avant chauffage	Après 1000°C	Après 1100°C
N°1 (rose)	310	315	310
	406	405	405
	660	663	663
		710	710
	762	765	765
N°2 (bleu)	316	313	308
	405	405	405
	663	655	664
	765	758	763
N°3 (rose-rouge)	310 (310)	305	307 (307)
	405 (404)	405	405 (405)
	663 (663)	667	664 (664)
		710	710 (710)
	765 (764)	763	765 (764)

Figure 42: Tableau récapitulatif des positions en cm⁻¹ des principaux pics en Raman dispersif avant et après chauffage.

Les résultats entre parenthèses correspondent à ceux de la pierre rose-rouge clivée BM023.

Globalement, la position des pics n'a pas significativement évoluée comme le montrent le tableau comparatif ci-dessus (*figure 42*) et les différents spectrographes (*figures 38, 39, 40 et 41*). Néanmoins, on note l'apparition d'un pic à 710 cm⁻¹ pour les pierres de couleur rose et rose-rouge (*figures 38, 40 et 41*).

	FWHM avant chauffage	FWHM après 1000°C	Coefficient multiplicateur pour passer des FWHM avant chauffage à après chauffage à 1000°C	FWHM après 1100°C	Coefficient multiplicateur pour passer des FWHM avant chauffage à après chauffage à 1100°C
Lot n°1 (rose) Pic à 310 cm ⁻¹ Pic à 405 cm ⁻¹ Pic à 663 cm ⁻¹	20,3 23,7 20,3	40,7 71,2 30,5	2 3 15	30,5 54,2 30,5	1,5 2,3 1,5
Pic à 763 cm^{-1}	13,7	13,6	1.7	13,6	1,7
Lot n°2 (bleu) Pic à 310 cm ⁻¹ Pic à 405 cm ⁻¹ Pic à 663 cm ⁻¹ Pic à 763 cm ⁻¹	n.d. 15,6 n.d. n.d.	n.d. 31 n.d. n.d.	2	n.d. 25 n.d. n.d.	1,6
Lot n°3 (rose- rouge)					
Pic à 310 cm^{-1} Pic à 405 cm^{-1} Pic à 663 cm^{-1} Pic à 763 cm^{-1}	13,3 30 33,3 33,3	66,6 73,3 66,6 46,6	5 2.9 2 1.4	60 86,6 60 73,3	4 2,5 1,6 2,4
Pierre rose- rouge clivée Pic à 310 cm^{-1} Pic à 405 cm^{-1}	8,7 27,5	n.d. n.d.		20,3 40,5	2,3 1,5
Pic a 663 cm^{-1} Pic à 763 cm ⁻¹	23,2 20,3	n.d. n.d.		26,1 20,3	1,12

Figure 43: Tableau des largeurs moyennes des pics (en cm⁻¹) en Raman dispersif avant et après chauffage ; Les coefficients multiplicateurs pour passer des FWHM avant chauffage à après chauffage à 1000°C et à 1100°C sont indiqués dans les colonnes de droites. n.d. : non déterminé. Quelque soit la couleur de la pierre et tous lots confondus, l'ensemble des pics apparaissent plus larges après chauffage. Cette observation est valable non seulement pour celui à 405 cm⁻¹ signalé dans la littérature mais aussi pour les autres pics (*figure 43*). La largeur du pic à 310 cm⁻¹ augmente également dans tous nos cas. Celui à 763 cm⁻¹ a une FWHM qui varie moins et non constamment. Par exemple, pour les spinelles rose-rouge: le pic à 405 cm⁻¹ s'élargit de 4 à 5 fois plus, le pic à 664 cm⁻¹ de 2.5 à 2.9 fois plus et celui à 765 cm⁻¹ seulement de 1.4 à 1.5 fois plus.

2.3- Spectroscopie FT-IR

Nous essayons de distinguer des pics, leur position et leur largeur à mi-hauteur FWHM. On connait surtout cette technique pour sa sensibilité à détecter les groupements –OH (vers 3600 cm⁻¹), la présence d'eau (vers 3500-4000 cm⁻¹) et celle de CO₂ (vers 2300-2400 cm⁻¹).



Figure 44: Spectres d'absorption IR des échantillons roses (lot n°1) avant chauffage.



Figure 45: Spectres d'absorption IR des échantillons bleus (lot n°2) avant chauffage.



Figure 46: Spectres d'absorption IR des échantillons rose-rouge (lot n°3) avant chauffage.

La plupart des spectres sont constitués de bandes larges, peut-être en relation avec des inclusions et/ou avec les 3 artéfacts typiques qui sont :

- le spectre de rotation de l'eau (ensemble de pics fins entre 3500 et 4000 cm⁻¹),

- les pics de traces de doigts vers 3000 cm⁻¹,

- les pics du CO_2 autour de 2300 et 2400 cm⁻¹.

Un seul pic principal commun à tous nos spinelles est observé vers 1430 cm^{-1} . Pour les pierres bleues, on remarque la présence d'un pic supplémentaire à 1660 cm^{-1} (figures 44, 45 et 46).



Figure 47: Spectres d'absorption IR des échantillons roses (lot n°1) avant et après chauffage.



Figure 48: Spectres d'absorption IR des échantillons bleus (lot n°2) avant et après chauffage.



Figure 49: Spectres d'absorption IR des échantillons rose-rouge (lot n°3) avant et après chauffage. Bruit de fond trop important pour les pierres chauffées à 1100°C.

Numéro de lot	FWHM avant chauffage	FWHM après 1000°C	Coefficient multiplicateur pour passer des FWHM avant chauffage à après chauffage à 1000°C	FWHM après 1100°C	Coefficient multiplicateur pour passer des FWHM avant chauffage à après chauffage à 1100°C
N°1 (rose)	75	91	1,2	120	1,6
N°2 (bleu)	66	94	1,4	100	1,5
N°3 (rose- rouge)	74	96	1,3	n.d.	

Figure 50 : Tableau récapitulatif des largeurs en cm⁻¹ de la bande centrée à 1430 cm⁻¹ obtenue en spectroscopie IR.

La position du pic principal commun à toutes nos pierres à 1430 cm⁻¹ se décale légèrement. De plus, il s'élargit de plus en plus avec l'élévation de la température: de 1,2 à 1,6 fois (*figures 47, 48, 49 et 50*). Le pic vers 1660 cm⁻¹ remarqué avant chauffage uniquement sur les gemmes bleues semble disparaître (*figure 48*).

2.4- Spectrofluorimétrie

Après avoir extrait des informations intéressantes de la spectroscopie Raman dispersif qui confirment la littérature, on tente d'obtenir d'autres renseignements par la fluoroluminescence. En effet, cette méthode permet d'observer en détail la fluorescence du chrome dans différents environnements cristallins. Pour les spinelles rouges ou roses, le spectre en « tuyaux d'orgue » est lié essentiellement à la luminescence du Cr^{3+} . On doit y voir un quintuplet de bandes entre 673 et 710 nm. Pour les pierres bleues, la fluorescence est émise par de très petites quantités de chrome. Malgré un rapport signal sur bruit très faible, les spectres restent caractéristiques (Notari & Grobon, 2003).

Nous indiquons ci-dessous les différentes conditions expérimentales que nous testons pour chaque pierre sachant que nous gardons naturellement les graphes les plus nets.

-longueur d'onde d'excitation $\lambda = 365$ et 400 nm,

-fente d'excitation = 1 à 2 nm = fente d'émission = SBW (bande passante), -temps d'acquisition du détecteur = 10 ou 20 secondes.



Figure 51: Spectres de fluorescence de l'ensemble des échantillons avant chauffage. Le lot n°1 comprend les pierres roses BM002, BM006, BM007 ; le lot n°2, les pierres bleues BM010, BM018 et BM022 et le lot n°3, les gemmes rose-rouge BM023 et BM025. Nous observons sur nos pierres roses et rose-rouge cinq pics principaux du Cr^{3+} à 675 nm, 686 nm, 696 nm, 708 nm et 718 nm *(figure 51)*. Par contre, la bande centrée à 650 nm due à la présence de cobalt n'apparaît pas dans les gemmes bleues. Pour ces derniers, malgré la présence associée de fer (poison de la luminescence) et de cobalt, on voit toujours l'aspect en « tuyaux d'orgue » du chrome.



Figure 52 : Spectres de fluorescence des échantillons roses (lot n°1 : BM005 chauffé à 1000°C et BM006 chauffé à 1100°C) avant et après chauffage.



Figure 53: Spectres de fluorescence des échantillons bleus (lot n°2 : BM015 et BM022 à 1000°C, BM019 et BM021 à 1100°C) avant et après chauffage.



Figure 54: Spectres de fluorescence des échantillons rose-rouge (lot n°3 : BM024 à 1000°C et BM023 à 1100°C) avant et après chauffage.

Numéro de lot	FWHM avant chauffage	FWHM après 1000°C	FWHM après 1100°C	Coefficient multiplicateur pour passer des FWHM avant chauffage à après chauffage.
N°1 (rose)	8,6	13,3	21,7	1,5-2,5
N°2 (bleu)	5,9	10,4	20	1,7-3,4
N°3 (rose-rouge)	5	12,5	15	2,5-3

Figure 55 : Tableau récapitulatif des largeurs de bande en nm du pic principal à 686 nm du quintuplet obtenu en spectrofluorescence.

n.d. : non déterminé

Après chauffage, on retrouve tous nos pics mais avec un léger décalage spectral des positions des bandes *(figures 52, 53 et 54)*. Il n'est ni linéaire, ni régulier mais il se manifeste dans la direction des longueurs d'ondes les plus longues.

De plus, la FWHM de tous les pics augmente de 1,5 à 3 (*figure 55*). Seul le principal pic à 686 nm a pu être correctement mesuré car son amplitude était suffisante dans toutes les pierres. Néanmoins on peut légitimement supposé qu'il en est de même pour les autres pics du quintuplet.

V. Discussion

*Sur les <u>photographies</u>, nous n'observons ni changements nets de couleurs, ni modifications de la transparence des pierres après chauffage. Par contre, certains spécimens semblent s'assombrir voire se teinter de pourpre. Bien sûr, ce jugement reste assez subjectif puisqu'il dépend notamment de la rémanence de la luminosité et de la variation individuelle de perception des couleurs (Duplessis, 1985). Il s'avère donc opportun de confirmer cette baisse de clarté par des recherches complémentaires à une plus grande échelle et surtout sur des spinelles de plus grande taille. De plus, l'étude de spinelles contenant des inclusions permettrait d'évaluer véritablement les conséquences sur la transparence des gemmes.

*L'utilisation du <u>MEB</u> a fourni une analyse très ponctuelle des éléments chimiques constituant les pierres étudiées. Nous retrouvons sur ces spinelles qu'ils soient roses, bleus ou rose-rouge la même composition générale (70% d'Al₂O₃ et 30% de MgO). Cette technique nous apporte des renseignements pour caractériser les spinelles mais pas pour mettre en évidence un chauffage éventuel.

La couleur rose due au Cr^{3+} est vérifiée. En effet, en comparaison avec les spinelles bleus, les specimens roses ou rose-rouge contiennent plus de Cr^{3+} et plus de Mg^{2+} qui remplace le Fe⁺² et le Ti⁺². Le chrome est donc bien le principal chromophore des spinelles roses et rouges. Muhlmeister et son équipe ont même fixé en 1993 la concentration nécessaire à la coloration qui serait d'environ 1000 ppma. Un peu de Zn et de V ont également été détectés dans les spinelles roses et rouge.

Il est notable de confirmer également que les gemmes bleus, par contre, possèdent plus de fer (Fe^{+2}) . Cet élément se substitue au Mg^{2+} sur des sites identiques. En effet, nous voyons leurs taux varier en sens inverse. La présence d'un rosissement au <u>filtre Chelsea</u> nous fait soupçonner la présence de cobalt et non uniquement de fer ferreux mais, malheureusement, cette observation n'a pas pu être confirmée par le MEB, sans doute à cause d'une trop faible concentration de ce chromophore. Le bleu est toutefois bien dû à une quantité accrue de fer associée à du cobalt.

*UV/Visible/PIR

La spectroscopie UV/Visible/PIR nous a permis de détecter certaines modifications des différents éléments chimiques de nos échantillons, causes principales des couleurs des spinelles.

Ayant obtenu des spectres homogènes pour nos différents lots, nous constatons, après chauffage, un changement de l'aspect des spectres. En effet, nous avons retrouvé un décalage du pic dû au chrome à 535 nm vers les plus grandes longueurs d'ondes (548 nm) donc uniquement pour nos spinelles roses et rose-rouge. Ce phénomène avait déjà été décrit sur des spinelles roses et rouges du Myanmar (Saeseaw et al., 2009). Néanmoins, il n'est jamais repris et utilisé comme important marqueur de chauffage pour ce type de pierres, sans doute parce qu'il ne caractérise que des gemmes de cette origine. Il pourrait expliquer l'impression de pourpre sur les pierres de ces teintes. Il aurait tendance à se retrouver dans une moindre mesure pour le pic principal de l'eau contenue dans nos échantillons vers 2670 nm. Ce liquide ne peut donc pas être seul mis en cause dans le phénomène. Visuellement, ce décalage ne se manifeste pas par un changement de couleur car nos échantillons sont trop petits et leur clarté diminue. Ce décalage de pics et/ou de bandes vers des longueurs d'ondes plus longues résulterait probablement de la nature plus faible du champ cristallin des pierres chauffées.

La couleur bleue des spinelles du Vietnam est due à la présence non seulement du Co²⁺ mais aussi du Fe²⁺

(Chauviré et al., 2015). Nous retrouvons ici aussi que le bleu de nos spinelles est bien dû à l'association de fer (faible pic à 390 nm) à du cobalt (triplet de pics à 545 nm, 580 nm et 620 nm). Après chauffage, les pics à 390 nm et 580 nm augmentent également mais ne se décalent pas.

Quant à la largeur des pics qui était déjà importante avant chauffage, son augmentation est négligeable pour les spécimens roses et rose-rouge et non visible pour les pierres bleues.

Les changements observés en spectroscopie UV/Visible/PIR ne devraient pas nous surprendre. En effet, bien que mise souvent à l'écart dans la plupart des études précédentes, elle se rapproche des techniques en photoluminescence dans son principe. Or, la photoluminescence apporte des résultats significatifs dans la détection du traitement thermique des gemmes.

* Raman dispersif/ FT-IR

Les spectroscopies Raman et infra-rouge ont été utilisées comme des techniques complémentaires car tous nos spinelles ne *ramanisaient* pas correctement. De plus, la spectroscopie IR est plutôt réservée à une analyse moyenne tandis que le Raman analyse plus ponctuellement la pierre. Enfin, n'ayant aucune donnée sur l'IR des spinelles dans la littérature, nous tentons de savoir si cette technique peut nous apporter quelques informations intéressantes.

Nous n'avons obtenu qu'un seul graphe au FT-Raman où on retrouve des pics à 316 cm⁻¹, 408 cm⁻¹, 670 cm⁻¹ et 771 cm⁻¹ caractéristiques avec le pic à 408 cm⁻¹ plus net que les autres.

Par contre, le <u>Raman dispersif</u> nous a fournit les résultats les plus informatifs en matière d'intensité mais surtout de position des pics et de leur largeur FWHM. Puisque l'élargissement des pics est apparu nettement dans le Raman dispersif, cette technique nous a servi de référence pour notre étude.

En effet, bien que la position des pics soit la même, la largeur des pics augmente nettement après chauffage. Cette donnée était connue pour le pic à 405 cm⁻¹ où une largeur de pic d'environ 10 cm⁻¹ est signe d'une absence de traitement thermique (Krzemnicki, 2008 ; Saeseaw et al., 2009).

Nous avons constaté qu'il concerne également les autres pics notamment celui à 310 cm⁻¹ voire celui à 665 cm⁻¹ et de temps en temps celui à 765 cm⁻¹. De plus, nous découvrons qu'un nouveau pic apparaît à 710 cm⁻¹ dans les spinelles roses et rose-rouge ce qui n'a jamais été décrit à notre connaissance.

La <u>spectroscopie infra-rouge</u> sur les spinelles n'ayant été que peu publiée, nous avons donc espérer obtenir quelques renseignements en complément des résultats du Raman.

En effet, les spinelles naturels traités thermiquement ont aussi un pic à 1430 cm⁻¹ qui tend à s'élargir avec l'augmentation de la température et qui se décale légèrement.

Dans notre étude, cette technique apporte même un autre renseignement qui pourrait s'avérer utile : la présence d'un 2^e pic à 1660 cm⁻¹ pour les pierres bleues qui disparaît après chauffage. Cette disparition serait-elle due à un phénomène lié au comportement de l'eau ?

*<u>Spectrofluorescence</u>

L'utilisation directe de la fluorescence de nos spinelles par la technique de spectrofluorescence est connue pour différencier un spinelle naturel d'un spinelle synthétique par l'augmentation de la raie à 675 nm (Notari & Grobon, 2003). En était-il de même entre le spinelle chauffé ou non? Effectivement, nous retrouvons aisément les spectres en « tuyaux d'orgue » décalés vers les plus grandes longueurs d'onde avec en plus un élargissement notable au moins du pic à 686 nm après chauffage.

Le léger décalage des bandes vers des longueurs d'onde plus longues est un phénomène déjà mentionné en UV-Visible.

Dans la littérature, le traitement thermique de spinelles de Tanzanie provoquerait l'élargissement de leur spectre Raman (Clanic 2006, Laurs 2008). Les auteurs expliquent que certains ions Mg^{2+} passent des sites tétraédriques vers les sites octaédriques et certains ions Al^{3+} font le chemin inverse. En effet, on mesure une « inversion » des spinelles directs. Ainsi, le désordre de cations engendré par le chauffage se visualise par l'élargissement de la figure spectrale. Ainsi, l'augmentation du désordre ne se fait pas par contrainte mais plutôt par inversion des spinelles. Cette explication serait à nouveau confirmer par notre étude et même généralisable aux élargissements retrouvés sur les pics des autres spectrographes quelque soit la technique spectrale utilisée. Pour autant, ce mécanisme explique-t-il aussi les autres phénomènes observés, notamment la présence d'un nouveau pic à 710 cm⁻¹ en Raman dispersif ?

De plus, l'élargissement des pics peut indiquer que le chauffage privilégie l'insertion du chrome dans une configuration précise, mais n'en interdit pas les autres. En effet, le spectre de fluorescence du chrome dans les spinelles naturels comprendrait un ensemble de bandes émises par trois configurations d'atomes (isolés, en paires et associés) alors que dans ceux chauffés, si toutes les configurations sont présentes, une est largement dominante et génère l'élargissement de la bande à 686 nm. D'autres explications devraient être recherchées sur ce phénomène mais aussi sur les autres résultats de notre mémoire.

Malgré nos résultats confirmant la littérature et nos éléments nouveaux, il demeure délicat avec notre faible échantillonnage de petites pierres et le seul chauffage vers 1000-1100°C pendant 6 heures d'avancer des conclusions certaines sur les critères de choix des pierres pouvant être « améliorées » par ce type de traitement et sur les conditions précises de chauffage. Néanmoins, de nouvelles questions apparaissent qui devraient alimenter de nouvelles recherches. En effet, faut-il chauffer plus fortement (1500°C) et/ou plus longtemps pour observer plus nettement certaines modifications? En effet, les *burners* de Mogok chaufferaient à environ 1250°C en milieu oxydant dans des creusets partiellement scellés et en ajoutant de l'eau. Quels sont les explications physico-chimiques précises de tels phénomènes ? Faut-il choisir des pierres d'une composition plus riche en chrome ou en fer ferreux ? Le traitement thermique est-il plus intéressant sur des pierres incluses et/ou de plus grandes tailles ?

VI. Conclusion

La pression pour une meilleure compréhension fondamentale de la cause de la couleur dans les gemmes se fait sentir chaque fois qu'un nouveau traitement modifiant la couleur apparaît sur le marché.

La prévalence du chauffage à l'heure actuelle reste inconnue pour les spinelles. En toute prudence, on peut supposer que la grande majorité des spinelles sur le marché reste non traitée. Toutefois, les tentatives pour améliorer leur qualité et par conséquent leur valeur semble être en augmentation (peut-être parce que mieux détectées?).

Bien que quelques pierres seulement puissent être améliorées par un chauffage, il n'en demeure pas moins regrettable que le spinelle jusqu'ici épargné par les soupçons de traitement doive être ajouté à la longue liste des pierres gemmes qui peuvent être traitées thermiquement. En outre, il s'agit de rappeler à tous les gemmologues que l'on ne peut plus considérer comme acquis qu'un spinelle soit "non traité".

Notre étude avait essentiellement pour objectif de vérifier si les informations déjà communiquées dans certaines publications étaient vérifiables même sur un très petit lot de spinelles qui ne provenaient pas de Tanzanie. Nous avons constaté, en effet, que nos quelques pierres du Myanmar et du Vietnam, elles aussi, sont modifiées par le chauffage à 1000°C voire à 1100°C pendant 6 heures. Elles constituaient même des lots suffisamment homogènes pour permettre une étude relativement fiable. Ainsi, non seulement nous retrouvons les données déjà publiées mais aussi, nous apportons de nouveaux critères de détection du chauffage des spinelles naturels.

Quelques conclusions principales dont certaines jamais signalées sont ressorties de notre travail :

-Premièrement, après un chauffage à 1000°C voire à 1100°C pendant 6 heures, nous avons constaté une diminution de la clarté des pierres. Il semblerait même que la couleur rouge se teinte de bleu (nuance pourpre).

-Deuxièmement, on retrouve un élargissement quasi-général des pics et/ou bandes observés pour l'ensemble des techniques spectrales utilisées et pas uniquement pour le seul pic à 405 cm⁻¹ du spectre Raman.

-Troisièmement, grâce à la fluorescence du chrome que les spinelles contiennent, la spectrofluorimétrie permet non seulement de retrouver un élargissement du pic principal à 686 nm mais aussi de voir un décalage de l'ensemble de ces pics vers les plus grandes longueurs d'onde. La méthode est rapide, simple et utilisable même pour des pierres de petite taille.

De même, en spectroscopie UV/Visible/PIR, technique destinée essentiellement à l'évaluation des couleurs, un décalage du pic du chrome à 535 nm vers les plus grandes longueurs d'ondes (545-550 nm) est détecté pour nos spinelles roses et rose-rouge. Pour les pierres bleues, les pics du fer (390 nm) et du cobalt (580 nm) augmentent mais ne bougent pas.

Dans une moindre mesure, l'IR indique également un décalage du pic à 1430 cm⁻¹.

-Quatrièmement, l'IR montre surtout qu'un pic à 1660 cm⁻¹, spécifique des gemmes bleues et présent avant chauffage, disparaît après traitement thermique.

-Cinquièmement, en Raman dispersif, le pic à 405 cm⁻¹ s'élargit tout comme les pics à 310 cm⁻¹, 665 cm⁻¹ et 765 cm⁻¹. De plus, nous signalons la présence jamais décrite jusqu'à présent d'un second pic à 710 cm⁻¹ qui apparaît dans les pierres roses et rose-rouge chauffées.

L'étude d'un faible échantillon de petites pierres ne permet pas de généraliser certaines observations. Cependant, nous sommes amenés à penser que le résultat d'un chauffage sur un spinelle reste bien aléatoire. A défaut d'études plus nombreuses et plus approfondies, notamment sur les critères de choix des spinelles à traiter et sur les conditions précises de chauffage, nous espérons néanmoins que notre travail a pu permettre de confirmer certaines données lues dans la littérature voire d'offrir de nouvelles pistes à de futures recherches.

VII. Bibliographie

-Anthony J.W., Bideaux R.A., Bladh K.W., Nichols M.C. (Eds 2001-2005) Handbook of Mineralogy. Mineral Society of America, Chantilly V.A.

-Association Française de Gemmologie (1992) Gemmes. Editions A.F.G., 220 pages.

-Barth T.F.W., Posnjak E. (1932) Spinel structures: With and without variate atom equipoints. Zeits. Kristallogr., Vol. 82, p 325.

-Bauer G. dit Georgius Agricola (1546) De veteribus et novis metallis.

-Beesley C.R., Darenius E.Q., Mayerson W.M. (2008) A closer look at Vietnamese spinel. InColor, Spring, pp 11-13.

- Boehm E. (2006) Untreated and Underappreciated Gems. Gems & Gemology, Vol.42, n°3, p 28.

-Bragg W. H. (1915) The Structure of Magnetite and the Spinels. Nature, Vol 95, n°2386, p 561.

-Chassel J.-L. (2006) Rubis, prince des gemmes, gemme des princes. Rouge [exposition, Paris, Bibliothèque nationale de France novembre 2005-janvier 2006], article en ligne sur le site de la BnF site http://expositions,bnf,fr/rouge/index,htm (consulté en décembre 2013)

-Chauviré B., Rondeau B., Fritsch E., Ressigeac P., Devidal J.-L. (2015) Blue spinel from the Luc Yen district Gems & Gemology, Vol.51, n°1, pp 2-17.

-Cesbron F., Lebrun P., Le Cléac'h J-M., Notari F., Grobon C., Deville J. (2002) Corindon et spinelles. Minéraux & Fossiles (Hors-série n°15), pp 1-104.

-Clanin J. (2006) Geology and mining of Southern Tanzanian alluvial gem deposits. Gems & Gemology, Vol.42, n°3, p 107.

-Deer W.A., Howie R.A., Zussman J. (1962) Rock Forming Minerals. Non-Silicates, Longmans, Londres, Vol. 5, p 57.

-Delaunay A. (2008) Les spinelles bleus. http://www.geminterest.com/ (consulté en 2014).

-D'Ippolito V., Andreozzi G.B., Hålenius U., Skogby H., Hametner K., Günther D. (2015) Color mechanisms in spinels : cobalt and iron interplay for the blue color. Physics and Chemistry of Materials, http://dx.doi.org/10.1007/s00269-015-0734-0.

-Duplessis Y. Ed. (1985) Les couleurs visibles et non visibles. Editions du Rocher, Paris.

-Finger L.W., Hazen R.M. , Hofmeister A.M. (1986) High-pressure crystal chemistry of spinel $(MgAl_2O_4)$ and magnetite (Fe_3O_4) : comparisons with silicate spinels. Physics and Chemistry of Minerals, Vol.13, pp 215-220.
-Foucault A., Raoult J.- F. (1992) Dictionnaire de géologie. Masson, 350 pages.

-Fritsch E., Rossman G. R. (1999) L'origine de la couleur dans les gemmes 1ère partie. Revue de Gemmologie, n°137, pp 17-23.

-Fritsch E., Rossman G. R. (2000) L'origine de la couleur dans les gemmes 2e partie. Revue de Gemmologie, n°140, pp 36-43.

-Fritsch E., Rossman G. R. (2001) L'origine de la couleur dans les gemmes 3e partie Revue de Gemmologie, n° 141/142, pp 65-74.

-Fritsch E., Rossman G. R. (2001) L'origine de la couleur dans les gemmes 4e partie. Revue de Gemmologie, n°143, pp 26-37.

-Gemfrance Server. <u>http://www.gemfrance.com</u> (consulté en novembre 2013).

-GIA Server. http://www.gia.edu/research-resources/news-from-research (consulté en novembre 2013).

- Giuliani G., Ohnenstetter D., Fallick A.E., Groat L.A. (2013) Géologie des gisements de gemmes colorées à forte valeur économique. Géochronique, n°128, pp 16-25.

-Gunawardenen M., Rupashinge M.S. (1986) The Elahera Gem Field in Central Sri Lanka. Gems & Gemology, Vol.22, n°2, pp 80-95.

-Hsi-Tien Shen A., Breeding C. M., DeGhionno D. (2004) Lab Notes Spinel: Natural, Identified with Photoluminescence. Gems & Gemology, Vol.40, n°2, pp 168-169.

-Koivula J.I., Kammerling R.C., Fritsch E. (1994) GemNews : « Teal » blue cobalt-colored spinel. Gems & Gemology, Vol.30, n°4, pp 276-277.

-Knobloch E. (2003) The shoulders on which we stand/Wegbereiter der Wissenschaft. ISBN 3540205578, pp 170-173.

-Kondo D., Befi R., Beaton D. (2010) Heat-Treated Spinel. Gems & Gemology, Vol.46, n°2, pp 145-146.

-Krzemnicki M.S., Lefèvre P. (2007) Pink synthetic spinel colored by iron. Gems & Gemology, Vol.43, $n^{\circ}2$, pp 178-179.

-Krzemnicki M.S. (2008) Trade Alert : Flux grown synthetic spinels again on the market. SSEF Newsletter, October.

-Laurs B.M. (2006) New spinel from Mahenge, Tanzania. Gem News International, Gems & Gemology, Vol.42, n°1, p 69.

-Laurs B.M. (Spring 2008) GemNews à Tucson: new mine in Tanzania. Gem News International. Gems & Gemology, Vol. 44, n°1, p74.

-Lulzac Y. (2009) Manuel de détermination des pierres taillées de joaillerie ou de collection, p 70.

-Maddison P. (1990) Cobalt colored color-change spinel. Gems & Gemology, Vol.26, n°3, Gem Trade Lab Notes, pp 226-227.

-Maini L., Ajo D., Ehrman S. (Fall 2006) The Identification of Gemstones by Photoluminescence: Synthetic and Natural Mg-Al Spinels. Gems & Gemology, Vol.42, n°3, p 125.

-Malsy A.-K. , Karampelas S., Schwarz D., Klemm L., Armbruster T., Tuan D.A. (2012) Orangey-red to orangey-pink gem spinels from a new deposit at Lang Chap (Tan Huong-Truc Lau), Vietnam. The Journal of Gemmology, Vol 33, $n^{\circ}1$ -4, pp 19-27.

-McClure S.F., Kane R.E., Sturman N. (2010) Gemstone enhancement and its detection in the 2000s - Spinel. Gems & Gemology, Vol. 46, n°3, pp 218-240.

-Muhlmeister S., Koivula J.I., Kammerling R.C., Smith C.P., Fritsch E., Shigley J.E. (1993) Flux-grown synthetic red and blue spinels from Russia. Gems & Gemology, Vol.29, n°2, pp 81-98.

-Nguyen Bui H.N., Fritsch E., Rondeau B. (2013) Les origines géologique et géographique des gemmes. Géochronique, n° 128, pp 37-43.

-Notari F., Grobon C. (2003) Spectrométrie de fluorescence du chrome (Cr^{3+}) dans les spinelles. Identification des spinelles synthétiques produits par dissolution anhydre et des autres matériaux dits "spinelles synthétiques". Revue de gemmologie A.F.G., n°147, pp 24-30.

-Payette F. (2009) La gemmologie: notions, principes, concepts. 4^e édition, Fischer Presses, librairie du Québec, 227 pages.

-Poirot J.-P., Schubnel H.-J.Gemmes. Encyclopedia Universalis. <u>http://www.universalis.fr/encyclopedie/</u> (Consulté en février 2014).

-Quinn E.P. (2004) Pink to pink-orange spinel from Tanzania. Gem News International, Gems & Gemology, Vol. 40, n°1, pp 71-72.

-Robertson S.M. (2012) The heat treatment of spinel. The Gem Guide, Vol.31, n°2, p 9.

- Rohtert W. (2002) Black spinel from Mexico. Gem News International, Gems & Gemology, Vol.38, n°1, pp 98-99.

-Rossman G.R. Mineral Spectroscopy Server. <u>http://www.minerals.gps.caltech.edu/</u> (mise à jour du 21 novembre 2013).

-RRUFF Raman Spectra database. <u>http://www.rruff.info/spinel/display=default/</u> (consulté en novembre 2013).

-Saeseaw S, Wang W., Scarratt K., Emmett J.L., Douthit TR. (2009) Distinguishing Heated Spinels from Unheated Natural Spinels and from Synthetic Spinels: A short review of on-going research. www.gia.edu/research-resources/news-from research/.

- Schubnel H.-J. (1992) La microsonde Raman en gemmologie. Revue de Gemmologie AFG, hors série, pp 5-10 et 23.

- Senoble J.B. (2010) Beauty and rarity – A quest for Vietnamese blue spinels. InColor, Summer, pp 2-7.

-Shigley J.E., Stockton C.M. (1984) Cobalt-blue gem spinels, Gems & Gemology, Vol.20, n°1, pp 34-41.

- Shigley J.E., Laurs B.M., Janse A.J.A. (Bram), Elen S., Dirlam D.M. (2010) Gems and Gemology Gem Localities of the 2000s. Gems & Gemology, Vol.46, n°3, pp 196-197 et 213.

-Sidki O. (2009) Le spinelle synthétique Verneuil en gemmologie. Mémoire de Diplôme d'Université de Gemmologie, Université de Nantes, France. 35 pages.

- Smith C. P., Beesley C.R."Cap", Darenius E.Q., Mayerson W.M. (2008) American Gemological Laboratories; InColor. Spring, pp 31-34

-Schmetzer K., Gübelin E. (1980) Alexandrite-like spinel from Sri Lanka, Neues Jahrbuch für Mineralogie. Abhandlungen, Vol. 9, p 428-432.

-Schmetzer K., Haxel C., Amthauer G. (1989) Colour of natural spinels, gahnospinels and gahnites. Neues Jahrbuch für Mineralogie, Abhandlungen, Vol. 160, n°2, pp 159-180.

-Smith C. P. (2012) Spinel and its treatments: a current status report. Gems & Gemology, Vol.48, n°1, pp 50-54.

-Strunz K.H. (1941) Mineralogische Tabellen.

-Yavorskyy V.Y., Hughes R.W. (2010) Terra Spinel, Terra Firma, 200 pages.

-Yule H., Cordier H. (1903) The Book of Ser Marco Polo. New York, Charles Scribner's Sons, 2 Vols, 3^e édition, pp 462-662.

-Yulg A. Les Spinelles. Encyclopedia Universalis. <u>http://www.universalis.fr/encyclopedie/spinelles/</u> (consulté en 2013).

VIII. Annexes





Figure 58: Spectres UV/ Visible de spinelles roses (lot n°1) après chauffage. Décalage du pic à 535 nm vers 548 nm.



Figure 59: Spectres UV/ Visible du spinelle rose BM006 (lot n°1) avant et après chauffage à 1100°C. Décalage du pic à 535 nm vers 548 nm.



Figure 60: Spectres UV/ Visible des spinelles bleus (lot $n^{\circ}2$) après chauffage.



Figure 61: Spectres UV/ Visible du spinelle bleu BM021 (lot $n^{\circ}2$) avant et après chauffage. Pour les gemmes bleues, le pic central du cobalt à 580 nm et celui du fer à 390 nm augmentent.



Figure 62: Spectres UV/ Visible du spinelle bleu BM022 (lot n°2) avant et après chauffage. Pour les gemmes bleues, le pic central du cobalt à 580 nm et celui du fer à 390 nm augmentent.



Figure 63: Spectres UV/ Visible de spinelles rose-rouge (lot n°3) après chauffage. Décalage du pic à 535 nm vers 548 nm.



Figure 64: Spectres UV/ Visible du spinelle rose-rouge BM024 (lot n°3) avant et après chauffage à 1000° C.

Décalage du pic à 535 nm vers 548 nm.



Figure 65: Spectres UV/ Visible de l'eau dans les spinelles avant chauffage.



Figure 66: Spectres UV/ Visible de l'eau dans les spinelles après 1000°C. Discret décalage du pic à 2670 nm vers 2675 nm.



Figure 67: Spectres UV/ Visible de l'eau dans les spinelles après 1100°C. Discret décalage du pic à 2670 nm vers 2675 nm.



Figure 67: Spectre d'absorption en FT-Raman du spinelle rose-rouge BM023 (lot n°3) avant chauffage.





Figure 70: Spectre en Raman dispersif du spinelle rose BM001 (lot n°1) avant chauffage.

Figure 71: Spectre en Raman dispersif du spinelle rose BM003 (lot n°1) avant chauffage.



Figure 72: Spectre en Raman dispersif du spinelle rose BM009 (lot n°1) avant chauffage.



Figure 73: Spectre en Raman dispersif du spinelle rose BM010 (lot n°1) avant chauffage.



Figure 74: Spectre en Raman dispersif du spinelle bleu BM011 (lot n°2) avant chauffage.



Figure 75: Spectre en Raman dispersif du spinelle bleu BM018 (lot n°2) avant chauffage.



Figure 76: Spectre en Raman dispersif du spinelle rose-rouge BM023 (lot n°3) avant chauffage.



Figure 77: Spectre en Raman dispersif du spinelle rose-rouge BM025 (lot n°3) avant chauffage.



Figure 78 : Spectre en Raman dispersif du spinelle rose BM002 (lot $n^{\circ}1$) après 1100°C. Apparition d'un nouveau pic à 710 cm⁻¹.



Figure 79: Spectre en Raman dispersif du spinelle rose BM005 (lot $n^{\circ}1$) après 1000°C. Apparition d'un nouveau pic à 710 cm⁻¹.



Figure 80: Spectre en Raman dispersif du spinelle bleu BM019 (lot n°2) après 1100°C.



Figure 81: Spectre en Raman dispersif du spinelle bleu BM021 (lot n°2) après 1100°C.



Figure 82: Spectre en Raman dispersif du spinelle bleu BM022 (lot n°2) après 1000°C.



Figure 83: Spectre IR du spinelle rose BM002 (lot $n^{\circ}1$) avant et après chauffage. Décalage et élargissement du pic principal à 1430 cm⁻¹.







Figure 85 : Spectre IR du spinelle bleu BM015 (lot $n^{\circ}2$) avant et après chauffage. Décalage et élargissement du pic principal à 1430 cm⁻¹. Disparition du pic à 1660 cm⁻¹.



Figure 86: Spectre IR du spinelle bleu BM019 (lot n°2) avant et après chauffage. Décalage et élargissement du pic principal à 1430 cm⁻¹. Disparition du pic à 1660 cm⁻¹.



Figure 87: Spectre IR du spinelle bleu BM021 (lot $n^{\circ}2$) avant et après chauffage. Décalage et élargissement du pic principal à 1430 cm⁻¹. Disparition du pic à 1660 cm⁻¹.



Figure 88: Spectre IR du spinelle bleu BM022 (lot n°2) avant et après chauffage. Décalage et élargissement du pic principal à 1430 cm⁻¹. Disparition du pic à 1660 cm⁻¹.



Figure 89: Spectre IR des spinelles quelque soit leur couleur après chauffage.

ANNEXE 4 :-Spectrographes de fluorescence



Figure 90: Spectres de fluorescence des spinelles quelque soit leur couleur après chauffage. On a chauffé à 1000°C les pierres suivantes : BM005 (lot n°1 rose), BM015 et 022 (lot n°2 bleu) et BM024 (lot n°3 rose-rouge). Pour le chauffage à 1100°C : BM006 (lot n°1 rose), BM019 et 021 (lot n°2 bleu) et BM023 (lot n°3 rose-rouge).



Figure 91: Spectre de fluorescence du spinelle bleu BM022 (lot n°2) avant et après chauffage à 1000°C. Elargissement de tous les pics et décalage vers les plus grandes longueurs d'ondes après traitement thermique.