

# Comment l'observation de la luminescence (fluorescence) peut aider à l'identification des corindons jaunes, rose orangé et orange, traités par diffusion de béryllium.

F. Notari<sup>1</sup>, E. Fritsch<sup>2</sup>, C. Grobon<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire Gemtechlab, 2, rue de Chantepoulet, CH - 1201 GENEVE - gemtechlab@bluewin.ch

<sup>2</sup> Institut des Matériaux Jean Rouxel (I.M.N.), 2, rue de la Houssinière, B.P. 32229, F - 44322 Nantes Cedex 3 - fritsch@cnsr-imn.fr

## Résumé / Abstract

L'observation méticuleuse de la luminescence UV et visible (425 nm) (fluorescence) des corindons jaunes, rose orangé et orange permet dans beaucoup de cas de détecter le traitement par diffusion de béryllium.

*The detailed observation of the UV and visible (425 nm) luminescence (fluorescence) of the yellow, pinkish orange and orange corundums allows in many cases the detection of beryllium diffusion treatment.*

Le traitement des corindons par diffusion de béryllium (Be) est maintenant décrit en détail dans la littérature gemmologique (McClure *et al.*, 2002 - Hänni & Pettke, 2002 - Moses *et al.* - 2002, Fritsch *et al.* - 2003, Emmett J. L., 2003, entre autres). Cependant, il reste toujours à développer des méthodes d'identification adéquates et accessibles afin que la profession puisse se protéger efficacement.

Jusqu'à présent, aucune technique ne s'est avérée absolument efficace, hormis la spectrométrie de masse (SIMS ou ICPMS). Cette voie d'analyse est très performante dans ce cas, car elle permet de détecter les très faibles quantités de béryllium introduites dans les corindons: typiquement entre  $\pm 3$  et  $\pm 5$  ppm (parties par million). En revanche son coût prohibitif reste un handicap qui interdit son utilisation pour la très grande majorité des pierres où le traitement est suspecté. A ce jour, aucun laboratoire de gemmologie n'est équipé de ce type d'instrument. L'identification de ce traitement s'oriente donc vers des diagnostics reposant sur un ensemble d'analyses.

Au cours de l'étude publiée dans le dernier numéro de la "Revue de gemmologie AFG" ("*Le nouveau traitement produisant des couleurs orange à jaune dans les saphirs*", Fritsch E. *et al.* 2003), il a été démontré que la luminescence sous excitation visible (violet; 425 nm) ou UVL (Ultraviolets "longs"; 365 nm) pouvait être un moyen simple et efficace pour identifier une substantielle partie des saphirs ainsi traités. Cela dit, la méthode que nous présentons ici nécessite une bonne compréhension de la nature des saphirs ainsi étudiés en termes d'origine géographique et de composition chimique, de même qu'une bonne capacité à détecter les indices du seul traitement thermique. Nous allons expliquer cette approche.

## Principe:

Les corindons traités à cœur par diffusion de béryllium montrent souvent une luminescence (fluorescence) orange qui peut être assez forte: Elle est **homogène**, répartie uniformément dans toute la pierre, même en immersion. Cette luminescence est provoquée par le traitement. La démonstration de ceci est fournie par des lames de saphirs

traités dans lesquels la diffusion n'atteint pas le cœur de la pierre. Lorsqu'on illumine ces lames avec des UVL, la luminescence orange est strictement cantonnée dans la zone qui a été diffusée au Be, et qui a changé de couleur en conséquence.

Nous reproduisons ici une illustration (Fig. 1 **a**, **b**) de l'article cité plus haut (Fritsch *et al.*, 2003).

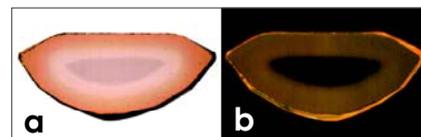


Fig. 1 - Tranche de saphir traité par diffusion de béryllium. **a**: diascopie, **b**: luminescence. Seule la zone modifiée par le béryllium luminesce.

*Beryllium diffusion treated sapphire slice. **a**: diascopy, **b**: luminescence. Only the area where Be is present is luminescent.*

## Réserve:

Lorsque cette luminescence n'est pas clairement visible, c'est principalement pour deux raisons:

1. Parce que le corindon est assez chromifère pour que la luminescence rouge et intense du chrome masque celle (orange) provoquée par le béryllium (voir plus bas "*La luminescence du chrome*").
2. Parce que le traitement a agi modérément sur l'échantillon ou que la pierre a été taillée

après le traitement, présentant des couches sous la surface relativement pauvres en béryllium. Dans ce cas, la luminescence est en fait peu visible à l'œil nu, ceci peut être compensé par une technique d'observation appropriée.

### Saphirs naturels:

Est-ce que les saphirs naturels ou simplement chauffés, luminescent également en orange? Oui, parfois, ainsi que certains saphirs synthétiques, mais d'une manière différente. La luminescence orange de ces deux types de saphirs n'est pas fréquemment rencontrée et concerne principalement des pierres incolores ou pâles. Il s'agit le plus souvent d'un orange faible à moyen souvent appelé "abricot", et non de l'orange jaune moyen à fort que nous avons observé dans la plupart des pierres traitées étudiées. De plus, remarque importante, dans les saphirs naturels, elle n'est **pas homogène** (Fig. 2).

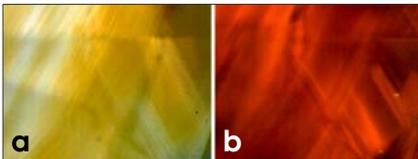


Fig. 2 - Saphir jaune simplement chauffé. **a:** lumière blanche, **b:** luminescence. La luminescence correspond aux zones les moins riches en fer. 50x  
Simply heated yellow sapphire. **a:** white light, **b:** luminescence. The luminescence corresponds to the iron non-rich areas. 50x

La plupart des saphirs jaunes à orange trouvés actuellement sur le marché sont le résultat de simples traitements thermiques. Ils sont souvent très fortement zonés, avec des zones jaunes ou orange, et des zones incolores. Dans de telles pierres, la luminescence jaune à orange peut apparaître, mais seulement dans les parties incolores (pauvres en fer), car les zones colorées sont riches en fer qui est un "poison" de

luminescence. Ces régions luminescentes liées à des zones incolores peuvent s'intercaler avec des zones chromifères luminescant en rouge (Fig. 3).



Fig. 3 - Zonations luminescentes dans un saphir du Cachemire. La zonation rouge en bas est chromifère. 100x  
Luminescent zonings in a Kashmir sapphire. The red zone, at the bottom, contains chromium. 100x

Ceci est différent des corindons diffusés au Be, dans lesquels il n'y a en général pas de zones incolores, et dans lesquels la luminescence orange coïncide avec les zones jaunes traitées qui sont réparties de manière régulière autour de la pierre, présentant ainsi une luminescence **homogène**.

Un cas particulier intéressant est celui de certains saphirs jaunes naturels du Sri Lanka non chauffés: ils présentent des zonations perpendiculaires à l'axe "c", avec des bandes incolores et jaunes. Dans ce cas, les bandes jaunes sont celles qui luminescent orange. Mais cette zonation est différente des distributions concentriques ou sectorielles observées dans les saphirs jaunes diffusés au béryllium (Fig. 4).



Fig. 4 - Saphir jaune naturel du Sri Lanka. Les zonations luminescentes sont perpendiculaires à l'axe "c". ± 1:2.  
Natural yellow sapphire from Sri Lanka. The luminescent zones are perpendicular to the "c" axis. ± 1:2.

### Luminescence orange: naturel ou traité?

Puisque la luminescence orange **inhomogène** des saphirs incolores et jaunes à orangés non traités disparaît généralement avec le traitement à haute température, un saphir montrant une même luminescence mais homogène et accompagnée d'indices de traitement thermique aura une forte probabilité d'être traité au béryllium (Fig. 5).

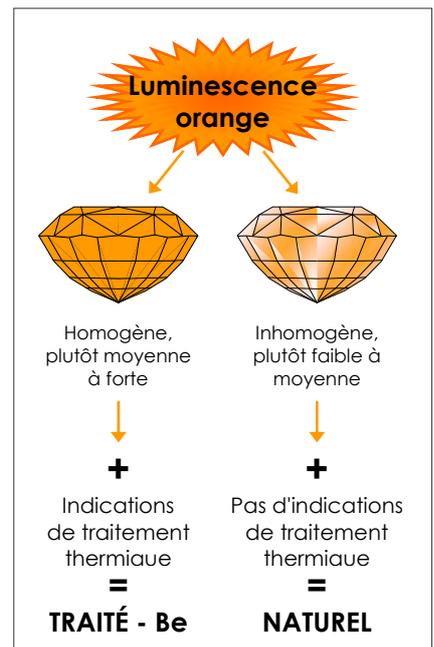


Fig. 5 - Schéma de l'interprétation des aspects de la luminescence orange des saphirs, comme critère de discrimination entre les saphirs naturels et ceux traités par diffusion de béryllium.

Diagram of the interpretation of the sapphires orange luminescence to separate natural from Be-diffused sapphires.

Les saphirs diffusés au Be provenant de la vallée d'Umba en Tanzanie fournissent un exemple très pédagogique. Il est bien connu que ces gemmes sont extrêmement riches en fer (présent en tant que Fe<sup>3+</sup>), un fort "poison" de luminescence. Ainsi ces gemmes naturelles et non traitées ne luminescent jamais sauf en rouge lorsqu'elles sont fortement chromifères (Cr<sup>3+</sup>). Cependant, quand ces saphirs de la vallée d'Umba

avec indications de traitement à haute température montrent une forte luminescence orange homogène sous excitation UVL, c'est une preuve définitive du traitement par diffusion au Be (Fig. 6).

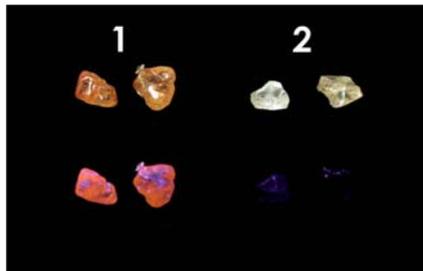


Fig. 6 - Saphirs de la vallée de l'Umba. 1: diffusés au béryllium, 2: naturels. Haut lumière blanche, bas UVL. Seuls les saphirs diffusés luminescent.  
Sapphires from Umba valley. 1: Be-diffused, 2: naturals. Top white light, bottom LWUV. Only the Be-diffused sapphires are luminescent.

Si un saphir jaune à orange ne luminesce apparemment pas, on ne peut conclure avec certitude. Il faut recourir à des méthodes plus techniques pour détecter une éventuelle luminescence faible.

Si on observe une luminescence orange, un examen plus poussé de la distribution de cette luminescence et des caractéristiques internes apportera les éléments qui permettront de savoir si le saphir a été diffusé au béryllium.

### La luminescence du chrome

Nous avons vu que les corindons chromifères traités par diffusion de béryllium ne montraient pas de luminescence orange, comme on pourrait s'y attendre, mais apparaissent rouges sous l'excitation UVL.

C'est l'intensité de cette luminescence rouge, due au chrome, qui masque la luminescence orange, présente malgré tout. Pour résoudre ce problème, le laboratoire Gemtechlab utilise le système d'imagerie de luminescence "U-

Visio" de la manière suivante. L'échantillon est fortement excité, soit avec des UVL, soit avec de la lumière violette à 425 nm. L'observation s'effectue en utilisant un filtre qui coupe le rouge (dès 630 nm). De la sorte, la luminescence du chrome est masquée et la luminescence orange provoquée par le béryllium devient observable (Fig. 7).

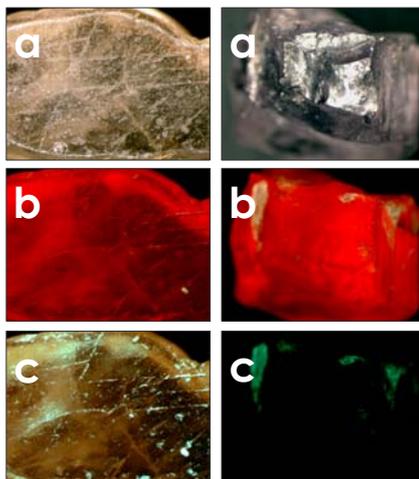


Fig. 7 - Saphirs chromifères de Tanzanie - à gauche: diffusé au béryllium, à droite: naturel.

a: lumière blanche; b: sous excitatrice à 425nm, seule la luminescence rouge du chrome est visible; c: idem avec filtre de coupure des rouges: seul le saphir diffusé au béryllium montre une luminescence.

Tanzanian chromian sapphires - at left: Be-diffused, at right: natural.

a: white light; b: under 425nm excitation, only the red chromium luminescence is visible; c: idem with a red cut filter: only Be-diffused sapphire shows a luminescence.

### Grandes pierres > 5 ct

Les grandes pierres qui ne montrent pas d'indication de traitement thermique et possèdent une luminescence orange peuvent présenter des difficultés. Ce cas de figure reste exceptionnel, mais on peut admettre que de très rares corindons naturels puissent présenter une luminescence presque homogène. L'observation de l'effet "liseré" de la pierre permet de résoudre le problème. La méthode consiste à observer l'échantillon en immersion (dans un liquide d'indice élevé) sous excitation UVL ou 425 nm. Dans ces

conditions, et à intensité de luminescence égale, le corindon diffusé apparaîtra uniformément luminescent, et **son pourtour sera très net**. Les corindons naturels ne seront pas aussi uniformément luminescents, et montreront **un liseré sombre près du rondiste** (Fig. 8).

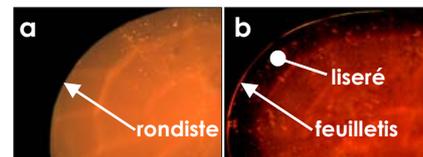
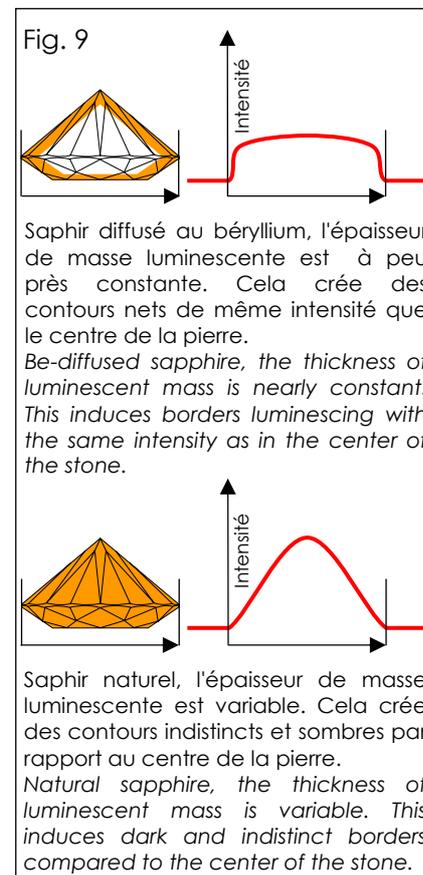


Fig. 8 - a: Saphir diffusé au Be, la luminescence est régulière jusqu'au bord. b: saphir naturel, la luminescence s'atténue vers le bord, formant un liseré sombre.

a: Be-diffused sapphire, the luminescence is uniform all the way to the girdle. b: natural sapphire, the luminescence decreases near the girdle, forming a dark border.

Cette différence peut s'expliquer ainsi: Dans les grandes pierres traitées, la couche contenant du béryllium a une épaisseur relativement régulière. Donc, lorsqu'on observe, c'est à peu près la même épaisseur de matière qui



luminesce, du centre de la pierre au rondiste (Fig. 9). Dans les corindons naturels, l'épaisseur de matière qui luminesce décroît du centre de la pierre vers le rondiste. De fait, le bord de la pierre présente un liseré sombre avant le rondiste que l'on ne distingue que par les réflexions (Fig. 8). L'observateur peu expérimenté peut s'aider très efficacement en plaçant dans la cellule un corindon naturel en référence. Dans ces conditions, il est très facile d'observer cet effet.

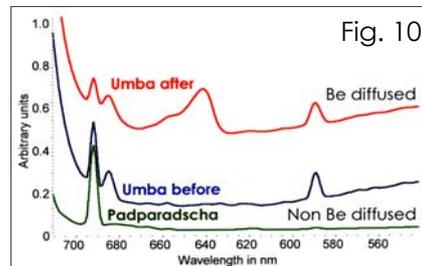
### La luminescence du saphir bleu

La luminescence des saphirs aux UVC seulement est un indice très sérieux de traitement thermique. Elle est due à la formation de groupements titanates (un ion de titane,  $Ti^{4+}$ , entouré de 6 atomes d'oxygène =  $TiO_6$ .) Lors du traitement par diffusion de béryllium, le Be diffuse à l'état  $Be^{2+}$  qui est la valence sous laquelle on le rencontre généralement. S'il y a peu de  $Be^{2+}$  par rapport au  $Ti^{4+}$ , le  $Ti^{4+}$  domine et l'on a une forte luminescence bleue crayeuse aux UVC seulement. Mais si le  $Be^{2+}$  est plus concentré que le  $Ti^{4+}$ , le  $Be^{2+}$  compense complètement le  $Ti^{4+}$  ( $Be^{2+} + Ti^{4+} = 2$  ions<sup>3+</sup> comme l' $Al^{3+}$ ) et l'excédent de  $Be^{2+}$  donnera alors naissance à une luminescence orange qui sera elle visible aux UVL.

### Un début d'approche spectroscopique

Une rapide exploration des différentes émissions orange des corindons avec un spectromètre de luminescence Fluoromax de Horiba - Jobin Yvon permet de confirmer les observations ci-dessus (Fig. 10). Ils démontrent qu'au moins une émission supplémentaire importante est induite par la diffusion de béryllium. C'est une méthode qu'il va falloir explorer

car si ce résultat est systématique, alors c'est un moyen analytique plus simple que la spectrométrie de masse pour identifier ce traitement.



### Conclusion

L'observation fine de la luminescence des saphirs jaunes, rose orangé et orange permet dans beaucoup de cas de reconnaître les pierres qui ont été traitées par diffusion de béryllium. Cette méthode simple nous montre que l'identification des nouveaux traitements "à problèmes" n'a pas toujours besoin de reposer sur des méthodes analytiques de haute technologie.

La gemmologie classique reste une démarche pertinente.

On peut donc dire en règle générale que: quand des saphirs jaunes à orange, traités à haute température ( $T > \pm 1800^{\circ}C$ ) (de n'importe quelle origine géographique) présentent une luminescence homogène orange sous UVL, un traitement par diffusion au Be doit être très fortement suspecté.

Cet article a été publié dans la Revue de Gemmologie A.F.G. N° 148, pp. 40-43 en septembre 2003.

### Remerciements

M. J.-C. Michelou, M. Roland Naffule, M. Henry Ho et le "Orange sapphire club".

### Bibliographie

- Emmett J. L., Scarratt K., McClure S.F., Moses T., Douthit T. R., Hughes R., Novak S., Shigley J. E., Wang W., Bordelon O., Kane R. E., 2003, *Beryllium Diffusion of Ruby and Sapphire*, *Gems & Gemology*, Vol. 39, N° 2, pp. 84-135.
- Fritsch E., J.-P. Chalain, H. Hänni, B. Devouard, G. Chazot, G. Giuliani, D. Schwarz, C. Rollion-Bard, V. Garnier, S. Barda, D. Ohnensteffer, F. Notari, P. Maitrallet (2003), *Le nouveau traitement produisant des couleurs orange à jaune dans les saphirs*. *Revue de Gemmologie* afg, N° 147, pp. 11-23.
- Hänni H.A. & Pettke T. (2002), *Ein neue Diffusionsbehandlung liefert orange-farbene und gelbe Saphire*. *Zeitschrift der Deutschen Gemmologischen Gesellschaft*, Vol. 51, N° 4, pp. 137-151.
- McClure S.F.M., Moses T., Wang W., Hall M., Koivula J.I. (2002) *Gem News International Special Report: A new corundum treatment from Thailand*. *Gems & Gemology*, Vol. 38, N° 1, pp. 86-90.
- Moses T.M., Hall M., Wang W. (2002), *Corundum, More bulk diffusion – Rubies and Orange Sapphire*, *Gem Trade Lab Notes*, *Gems & Gemology*, Vol. 38, N° 4, pp. 342-344.
- Themelis T. (2000), *Beryllium-Treated Rubies & Sapphires*, Ed. T. Themelis, Bangkok, Thailand, 48p.