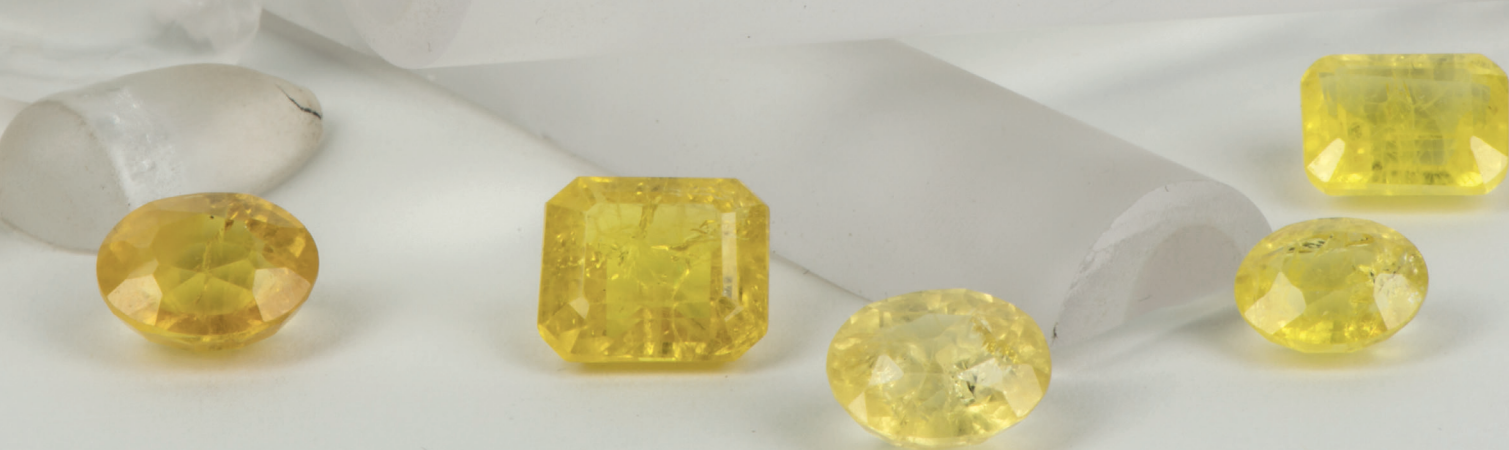




Gemmologie de laboratoire

SAPHIRS SYNTHÉTIQUES VERNEUIL - initialement quasi-incolores, fissurés par trempe, cicatrisés par traitement au béryllium

Franck Notari^{1,2}, Féodor Blumentritt¹, Yolchanok Srinaka², Natthawut Saenkuntha², Patthamaporn Sukkasem²

n° DOI en cours d'acquisition

Abstract

FLAME FUSION SYNTHETIC SAPPHIRES, initially near-colorless, quench-crackled, healed by heat treatment and beryllium diffused "QCBD" sapphires. - Synthetic corundum obtained by melt technique (Verneuil), quench-crackled and then healed by heat treatment are now well described. But Thai burners are very creative and regularly innovate. We now have on the market synthetic flame fusion sapphires, initially colorless or very pale yellow, which are crackled by quenching and healed, but also diffused with beryllium at the same time to create/enhance the yellow hue.

Résumé

Les corindons synthétiques obtenus par fusion (Verneuil), fissurés par trempe puis cicatrisés par traitement thermique sont aujourd'hui bien décrits. Mais les "burners" thaïlandais (spécialistes du traitement thermique des gemmes) sont très créatifs et innovent régulièrement. Nous avons maintenant sur le marché des saphirs synthétiques Verneuil, initialement incolores ou jaunes très pâles, qui sont fissurés par trempe puis cicatrisés, et dans le même temps, diffusés au béryllium pour créer/accréter la teinte jaune.

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

² AIGS Gemmological Laboratory, 919/539 Silom Rd., Jewelry Trade Center, 10500 Bangkok, Thaïlande.

Image d'illustration de l'article : Saphirs jaunes synthétiques QCBD acquis sur le marché de Bangkok en avril 2023.

Header image: QCBD synthetic yellow sapphires acquired on the Bangkok market in April 2023.



Figure 1 : Saphirs jaunes synthétiques QCBD acquis sur le marché de Bangkok en avril 2023. La masse de l'échantillon rectangle à pans coupés au centre du premier plan est de 8,69 ct. Modification après capture : luminosité, ajustement teinte.

Figure 1: QCBD synthetic yellow sapphires acquired on the Bangkok market in April 2023. The mass of the modified rectangular sample at the center of the foreground is 8.69 ct. Post-capture modification: brightness, hue adjustment.

INTRODUCTION

Depuis quelque temps, plusieurs lots de saphirs synthétiques fracturés par trempe, cicatrisés par traitement thermique et dans le même temps colorés par diffusion de béryllium sont apparus sur le marché de Bangkok (Figure 1). Ces saphirs jaunes facettés, en anglais "*quench-crackled beryllium diffused flame-fusion synthetic sapphires*" (QCBD en acronyme), sont disponibles à l'achat, ayant une masse moyenne allant d'environ 2 à 10 carats.

Ces saphirs synthétiques QCBD ont une teinte plausible de saphir jaune métamorphique (typiquement du Sri Lanka, du Myanmar, etc...), allant d'un jaune peu à moyennement lumineux, légèrement brunâtre à un jaune un peu moins saturé et plus lumineux.

Lorsque ces saphirs jaunes QCBD sont présentés comme des pierres synthétiques traitées, ils sont proposés à la vente à un prix allant de 80 à 100 THB (baths thaïlandais) par carat, soit d'environ 2 à 3 dollars US par carat (en novembre 2024). Cela donne une idée à la fois du faible coût de production et de traitement par diffusion de béryllium. Cependant, ils sont quelquefois mélangés à des lots de pierres naturelles, à des prix bien plus élevés (soit 80-200 USD/ct). Ces mélanges adviennent parfois chez des négociants qui, ignorant leur nature, pensent qu'il s'agit de saphirs jaunes naturels qui ont été simplement chauffés.

Les auteurs ont pu se procurer une dizaine d'échantillons (achetés comme QCBD) pour décrire et caractériser plus en détail cette production quelque peu "exotique" de saphirs jaunes synthétiques.

MATÉRIAUX ET MÉTHODES

Pour cette étude, 12 saphirs jaunes QCBD de la collection de la SGDF (Swiss Gemmological Data Foundation) ont été étudiés de manière approfondie (Tableau 1). Pour comparer certaines données, notamment chimiques et de spectrométrie UV-Vis-NIR, deux autres échantillons de saphir synthétique (incolore et jaune) ont été intégrés dans cette étude. Un dernier échantillon de saphir jaune naturel, métamorphique, diffusé au béryllium, sert de référence pour apprécier les teneurs en béryllium mesurées par LIBS.

Les analyses chimiques par fluorescence de rayons X à dispersion d'énergie (EDXRF en anglais) ont été réalisées sur un système ThermoFisher Scientific ARL Quant'X, équipé d'un tube à rayons X avec anticathode de rhodium pour l'excitation et un détecteur à dérive en silicium de 1000 µm d'épaisseur et refroidi par effet Peltier (Δ de ≈ 120 °C). Les spectres ont été acquis en rotation sous vide partiel pendant 600 secondes avec une tension de 35 keV.

La détection formelle du béryllium par spectrométrie d'émission atomique de plasma induit par laser (LIBS en anglais) a été effectuée

IDENTIFICATION	FORMES / TAILLES	RÉFÉRENCES	MASSSES (CT)	DIMENSIONS (MM)
Saphir jaune QCBD	Ovale facetté	SGDF-16222a	3,55	9,83 x 7,88 x 5,20
		SGDF-16222b	3,81	9,85 x 8,10 x 5,95
		SGDF-16222c	4,64	11,08 x 8,97 x 5,47
		SGDF-17257b	6,34	11,38 x 9,44 x 6,45
		SGDF-17257c	5,95	11,22 x 9,60 x 6,24
		SGDF-18686	4,96	11,65 x 9,19 x 5,12
		SGDF-18687	5,48	11,47 x 9,11 x 5,94
		SGDF-18688	4,96	11,88 x 9,04 x 5,27
	Facetté rectangle à pans coupés	SGDF-18689	6,72	11,65 x 8,36 x 6,37
		SGDF-18690	5,96	10,96 x 8,69 x 5,52
		SGDF-17257a	8,69	11,73 x 10,21 x 6,49
Saphir jaune synthétique (Verneuil)	Demi-bouteille taillée en lame à faces parallèles, polie	SGDF-11786	13,96	27,73 x 15,56 x 5,75
	Facetté rectangle	SGDF-4221	2,99	9,15 x 7,17 x 4,45
Saphir jaune naturel diffusé au béryllium	Ovale, facetté	GF23091190	6,02	10,80 x 9,46 x 6,60

Tableau 1 : Liste des échantillons analysés lors cette étude.
Table 1: List of samples analyzed for this study.

avec un système Applied Photonics, modèle LIBSCAN-225-10 équipé d'un laser Litron Nano LG 225-10 configuré à 266 nm de puissance 20 mJ à environ 10 Hz. Les spectres sont acquis sous atmosphère d'argon par un tir laser d'une énergie de 10 mJ à une fréquence de 5 Hz. Le signal du béryllium apparaît comme un pic unique, mais il s'agit en fait d'un doublet (313,04 & 313,1 nm). La résolution du doublet dépend non seulement du spectromètre, mais aussi de l'intensité du pic, donc de la teneur en béryllium pour une matrice donnée.

Les spectres d'absorption ultraviolet-visible-proche infrarouge (UV-Vis-NIR en anglais) ont été collectés avec un spectromètre à quatre canaux asservis, modèle UVN-XeH-4CCh conçu par GGTL Laboratories. Les détecteurs sont des barrettes CCD linéaires de 2048 pixels, maintenues à 5 °C par effet Peltier. Le système permet d'analyser des pierres d'un diamètre allant de $\approx 1,1$ à 60 mm, à une résolution moyenne de $\approx 0,35$ nm dans une plage spectrale de 234 à 1055 nm. Pour les mesures, les échantillons sont placés dans une sphère intégratrice et exposés simultanément à des sources xénon et halogène (UV à PIR) avec ici des temps d'intégration moyens de 300 à 1000 ms. Les spectres non polarisés sont enregistrés avec une accumulation de 500 scans.

Afin de tenter une description plus précise des spectres d'absorption, ces derniers ont été décomposés par la méthode des moindres carrés. Les spectres sont d'abord transposés sur une échelle linéaire en énergie (eV) avant d'ajouter un nombre minimal de contributions gaussiennes permettant de simuler le spectre. La solution retenue est celle applicable sur l'ensemble des spectres avec uniquement modification de l'intensité des contributions. Leurs largeurs à mi-hauteur et leurs positions respectives sont fixes. Les spectres décomposés sont ensuite transposés sur une échelle en nm pour faciliter la comparaison avec les autres figures.

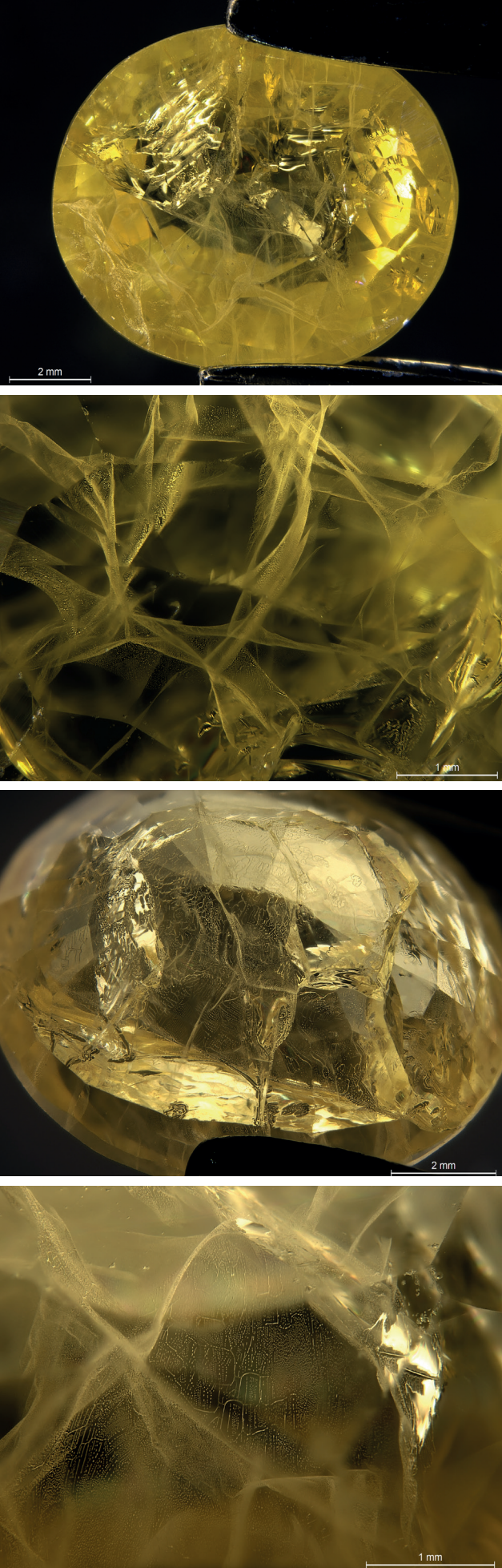
Les analyses en spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier ont été effectuées avec un spectromètre Thermo Fisher Scientific, modèle iS50, équipé d'une source tungstène-halogène, d'un détecteur La-DTGS-XT-KBr ($12500\text{-}350\text{ cm}^{-1}$), d'une séparatrice XT-KBr. La résolution est fixée à 4 cm^{-1} et chaque spectre est une accumulation de 200 scans de 1s. L'accessoire employé est un Spectratech Collector II destiné à la réflectance diffuse, modifié pour la transmittance.

Les analyses en luminescence UV (spectres et imagerie) de ces échantillons ont été réalisées avec un système D-tect V1.9 de GGTL Laboratories équipé d'une source UV LED focalisée de 3W ($0,8\text{ W/mm}^2$ au point focal) d'une longueur d'onde nominale de 365 nm (FWHM $< 10\text{ nm}$), d'un spectromètre modèle GEM10 monocanal, d'une résolution de $\approx 1,3\text{ nm}$ dans une plage spectrale 310-1100 nm, dont le détecteur est une barrette CCD linéaire de 2048 pixels, maintenue à 5 °C par effet Peltier.

Les photos ont été retravaillées pour être les plus fidèles possible en rendu de couleur. Ceci inclut des ajustements de luminosité et des corrections de teintes.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

L'observation microscopique de ces saphirs jaunes (Figure 2) à faible et moyen grossissement, montre des fractures flexueuses pas, partiellement ou complètement cicatrisées avec présence de matières vitrifiées. Les auteurs ne fournissent pas de preuve de présence de cette matière, qui est peut être cristallisée avec une apparence vitrifiée. Combiné à l'absence d'inclusions minérales ou fluides, ces saphirs jaunes possèdent les caractéristiques typiques des corindons synthétiques fissurés par trempe et cicatrisés (*Quench-crackled* ; Koivula, 1983).



La couleur jaune des corindons peut avoir diverses causes incluant des éléments chromogènes comme le fer (voir par ex. Lehmann & Harder, 1970 ; Nikolskaya *et al.*, 1978), des centres colorés naturels ou induits artificiellement par des rayonnements ionisants (Schmetzer *et al.*, 1983 ; Nassau & Valente, 1987) ou des centres colorés induits par la diffusion d'éléments légers comme le béryllium (Emmett *et al.*, 2003, ; Dubinsky *et al.*, 2020). Cependant, la grande majorité des saphirs jaunes synthétiques Verneuil sont colorés par un dopage au nickel (Ni^{3+}) et plus rarement au fer (Fe^{3+} , Emmett *et al.*, 2023).

Les analyses chimiques effectuées sur les saphirs jaunes QCBD et sur les deux saphirs synthétiques Verneuil (jaune et incolore) montrent des teneurs relativement faibles en éléments extrinsèques comparativement à des saphirs jaunes naturels. Ces faibles teneurs sont difficilement quantifiables par EDXRF, c'est pourquoi la discussion se basera sur une analyse essentiellement qualitative. Les spectres de fluorescence X des quatre saphirs synthétiques présentés en Figure 3 sont normalisés par rapport au pic de l'aluminium (Al , $\text{K}\alpha$ à 1,48 keV).

On note la présence dans tous les échantillons d'un faible signal de calcium (Ca , $\text{K}\alpha$ à 3,69 keV), possiblement due à une pollution lors du processus d'analyse. Les quatre saphirs synthétiques montrent les pics de fluorescence du nickel (Ni , $\text{K}\alpha$ à 7,47 keV) et dans une moindre mesure du fer (Fe , $\text{K}\alpha$ à 6,40 keV). Le fer est connu pour participer à la coloration jaune des corindons naturels.

Figure 2 : Micrographies des échantillons de la série SGDF-16222, montrant les fractures cicatrisées de morphologie typique des corindons synthétiques "quench-crackled". On notera que certaines fractures importantes ne sont pas (ou partiellement) cicatrisées. Micrographies a), b) et d), SGDF-16222a et c) SGDF-16222b.

Figure 2 : Micrographs of two samples from the SGDF-16222 series, showing healed fractures with a morphology typical of quench-crackled synthetic corundum. Note that some large cracks are not (or partially) healed. Micrographs a), b) et d), SGDF-16222a et c) SGDF-16222b.

Le nickel peut également être présent dans des saphirs jaunes naturels (dans des concentrations comprises entre 1 et 15 ppma, Emmett *et al.*, 2023) mais ne participe visiblement pas à la coloration.

Un seul échantillon de saphir jaune synthétique QCBD présente les pics du gallium (Ga, K α à 9,25 keV). La présence de cet élément, détecté en principe uniquement dans les saphirs naturels, est probablement inhérente à l'utilisation de poudre d'alumine contaminée lors de la fabrication des boules Verneuil. L'hypothèse d'une pollution du fondant utilisé pour la diffusion du béryllium est également possible.

Une hypothèse similaire a été émise pour des saphirs synthétiques diffusés au titane et dans lesquels des teneurs relativement importantes de gallium ont été mesurées en surface (Pisutha-Arnond *et al.*, 2019).

L'analyse semi-quantitative de l'échantillon de saphir synthétique jaune évalue la teneur en nickel à environ 4 ppm ($\pm 0,2$). La limite de détection (LOD) de cet élément étant de 2 ppm dans une matrice d'oxyde, la concentration mesurée de 4 ppm ne dépasse pas la limite de quantification (LOQ) à 6 ppm (LOQ = 3 x LOD). Il faut donc considérer cette valeur de 4 ppm avec précaution.

Cependant, en tenant compte de l'intensité relative du pic du nickel des différents échantillons (Figure 4), on peut raisonnablement estimer que les concentrations en nickel sont inférieures ou égales à 4 ppm dans les trois autres échantillons, l'échantillon dans lequel le nickel apparaît le moins concentré étant le saphir synthétique incolore. Des concentrations de nickel dans des saphirs synthétiques Verneuil et Czochralski ont déjà été mesurées avec des concentrations relativement

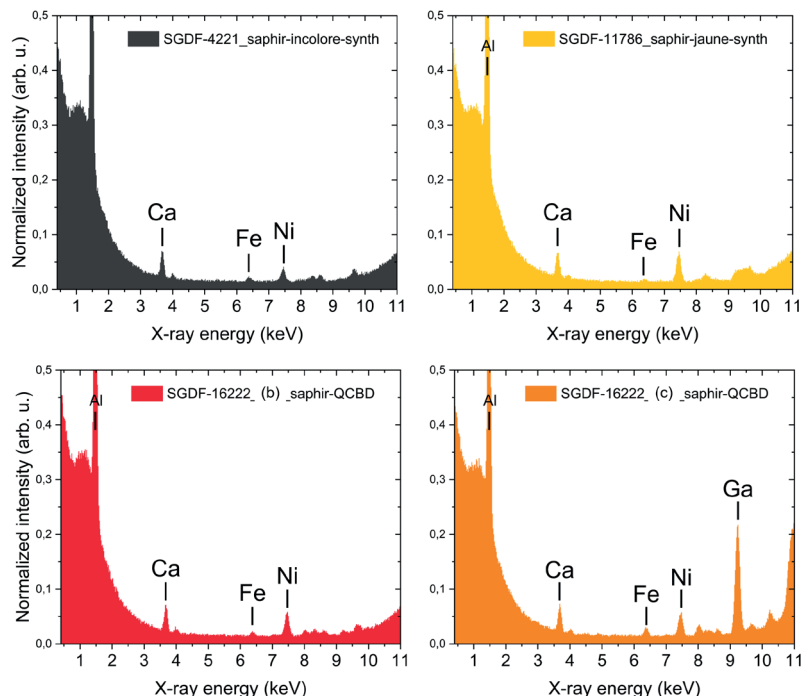


Figure 3 : Spectres EDXRF normalisés par rapport au pic de l'aluminium des échantillons de saphir synthétique Verneuil incolore (SGDF-4221, en noir), de saphir synthétique Verneuil jaune (SGDF-11786, en jaune), de saphirs synthétiques jaunes QCBD (SGDF-16222 b et c, en rouge et orange respectivement). Les spectres ont été acquis pendant 600 secondes avec une tension de 35 keV.

Figure 3: EDXRF spectra normalized to the aluminum signal of samples of colorless flame fusion synthetic sapphire (SGDF-4221, in black), yellow flame fusion synthetic sapphire (SGDF-11786, in yellow) and yellow QCBD synthetic sapphires (SGDF-16222b and c, in red and orange respectively). Spectra were acquired for 600 seconds at a voltage of 35 keV.

similaires (entre 1,6 et 8,0 ppma ; Emmett *et al.*, 2023).

La concentration en fer est sous la limite de quantification de 2 ppm dans une matrice d'oxyde. Ceci pourrait peut-être ne pas exclure une faible influence du fer sur la teinte. Il est donc possible que le matériau de départ soit déjà coloré par le fer et le nickel avant la diffusion au béryllium. Cependant, il faut garder à l'esprit que la couleur du nickel

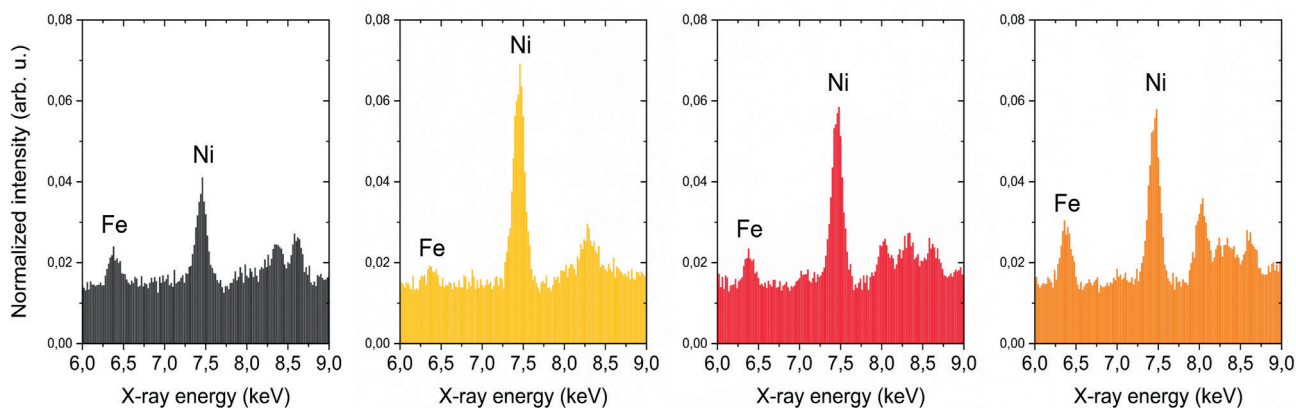


Figure 4 : Détail des spectres EDXRF normalisés et à échelle commune des échantillons de saphir synthétique Verneuil incolore (SGDF-4221, en noir), de saphir synthétique Verneuil jaune (SGDF-11786, en jaune), de saphirs synthétiques jaunes QCBD (SGDF-16222b et c, en rouge et orange respectivement). Les spectres ont été acquis pendant 600 secondes avec une tension de 35 keV.

Figure 4: Detail of normalized EDXRF spectra of samples of colorless flame fusion synthetic sapphire (SGDF-4221, in black), yellow flame fusion synthetic sapphire (SGDF-11786, in yellow) and yellow QCBD synthetic sapphires (SGDF-16222b and c, in red and orange respectively). Spectra were acquired for 600 seconds at a voltage of 35 keV.

n'est due qu'à la présence de Ni^{3+} puisque les ions Ni^+ et Ni^{2+} n'induirait pas de coloration jaune dans le corindon (voir discussion sur les spectres d'absorption ci-dessus).

Pour compléter ces analyses chimiques et mettre en évidence la présence éventuelle de béryllium, des spectres LIBS ont été réalisés sur ces saphirs jaunes QCBD. Un spectre LIBS (Figure 5), sur un échantillon de la série SGDF-16222, montre la bande d'émission du béryllium à 313,01 nm. Cette bande d'émission du béryllium est plus intense que celle observée habituellement dans les corindons naturels diffusés au béryllium.

Des corindons naturels diffusés au béryllium et ayant une teinte et une saturation équivalente présentent typiquement un pic trois à quatre fois moins intense (même instrument et mêmes conditions d'acquisition). Cette bande est très rarement présente dans les spectres LIBS de saphirs jaunes non diffusés au béryllium.

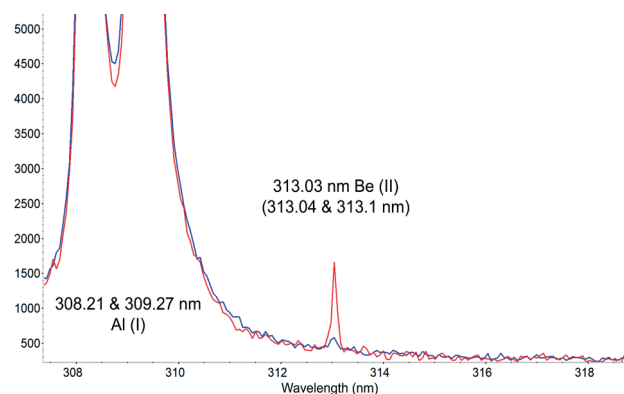


Figure 5 : Spectres LIBS, à échelle commune, FWHM $\approx 0,06$ nm dans la zone. À 313,03 nm : spectre rouge, pic du béryllium de l'échantillon SGDF-16222a (saphir synthétique Verneuil, fissuré par trempe et diffusé au Be) ; spectre bleu, pic du béryllium dans un saphir métamorphique naturel, jaune foncé, diffusé au Be.

Figure 5: LIBS spectra, common scale, FWHM ≈ 0.06 nm in the area. At 313.03 nm: red spectrum, peak of beryllium in sample SGDF-16222a (flame fusion synthetic sapphire, quench-crackled and Be-diffused); blue spectrum, beryllium peak in a natural metamorphic sapphire, deep yellow, Be-diffused.

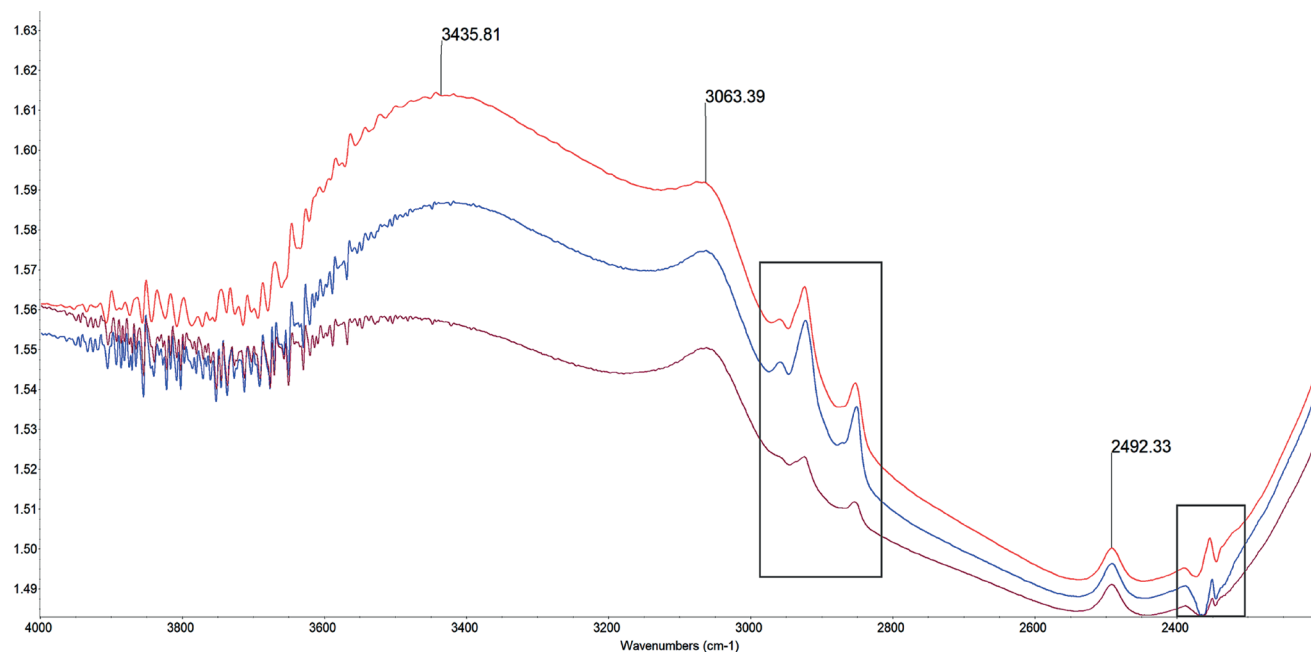


Figure 6 : Spectres infrarouge non polarisés de trois échantillons de la série SGDF-16222, montrant deux (1^{er} et 2^{ème} ordres) des cinq absorptions typiques du centre attribué empiriquement à la présence de béryllium (Be^{2+}) à 3063 et 2492 cm^{-1} . En encadrés, à droite : artefacts du CO_2 atmosphérique ; à gauche : trois absorptions de liaisons C-H des corps gras.

Figure 6: Unpolarized infrared spectra of three samples from the SGDF-16222 series, showing two (1st and 2nd orders) of the five typical absorptions of the center empirically attributed to the presence of beryllium (Be^{2+}) at 3063 and 2492 cm^{-1} . Insets, right: artefacts of atmospheric CO_2 ; left: three absorptions of C-H bonds in fatty substances.

Les spectres infrarouge (Figure 6) corroborent les analyses LIBS avec la présence de deux bandes d'absorption dont une principale large, ici à $\approx 3063 \text{ cm}^{-1}$, associées empiriquement à des liaisons induites par la diffusion au béryllium. Leur attribution formelle est encore discutable. Il a été proposé qu'elles soient associées à un centre à trou du Be^{2+} en substitution dans des sites de l' Al^{3+} , et probablement lié à un dipôle O-H en compensation de charge (Volynets *et al.*, 1972 ; Balmer & Krzemnicki, 2015 ; Jollands & Balan, 2022). La seconde absorption, ici à 2492 cm^{-1} , est également bien développée. Il a été suggéré dans la littérature que le centre à trou attribué au Be^{2+} comporte au moins cinq bandes. Ces bandes ont été extrapolées à partir de la décomposition de spectres polarisés et par ordre de nombres d'onde décroissants à environ 3140, 3082, 3058, 2523 et 2491 cm^{-1} (Jollands & Balan, 2022, Jollands *et*

al., 2023). À noter qu'en spectrométrie infrarouge la présence d'une ou plusieurs de ces bandes d'absorption indique que le corindon est diffusé au béryllium, mais l'absence de cette/ces bandes n'indique pas qu'il n'est pas diffusé.

Nous observons également la présence d'une bande large dans la région des O-H, dont le maximum apparent semble varier entre 3434 et 3440 cm^{-1} (FWHM $\approx 360 \text{ cm}^{-1}$), déjà observée mais, à notre connaissance, non documentée. Cette bande large est souvent rencontrée dans des corindons naturels de contexte magmatique chauffés et non chauffés (résultats non publiés du GGTL Laboratories Switzerland).

Les spectres UV-Vis-NIR d'absorption normalisés (Figure 7) sont intéressants à mettre en regard des analyses chimiques. D'abord pour le saphir

¹ Une corrélation systématique entre la détection du traitement au béryllium par LIBS et la présence de ces bandes en FTIR a été remarquée sur des centaines de pierres de centre à l'AIGS, Bangkok.

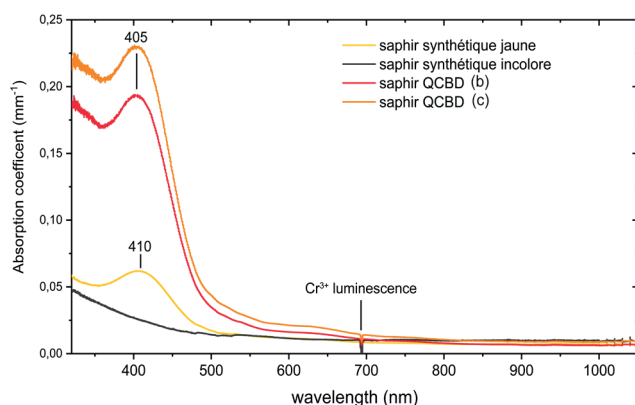


Figure 7 : Spectres d'absorption de quatre saphirs synthétiques dont un incolore (spectre gris, SGDF-4221), un jaune (spectre jaune, SGDF-11786) et deux jaunes QCBD (spectres orange et rouge, SGDF-16222b et c). Il y a absorption totale en dessous de 320 nm.

Figure 7: Absorption spectra of four synthetic sapphires: one colorless (grey trace, SGDF-4221), one yellow (yellow trace, SGDF-11786) and two yellow QCBDs (orange and red traces, SGDF-16222b and c). There is total absorption below 320 nm.

synthétique Verneuil incolore (courbe noire), la faible quantité de Ni détectée n'a visiblement aucune influence sur le spectre d'absorption qui n'est constitué que d'un continuum d'absorption peu intense vers l'UV. L'apparente contradiction entre la présence de nickel et l'absence de couleur peut être expliquée par la présence de Ni^+ ou de Ni^{2+} (et non de Ni^{3+}) dans la structure corindon (Thomas *et al.*, 1997 ; Emmett *et al.*, 2023), deux degrés d'oxydation qui ne donneraient pas lieu à une absorption induisant une teinte jaune. Ces deux degrés d'oxydation Ni^+ et Ni^{2+} nécessiteraient cependant une compensation de charge par d'autres ions (non identifiés).

Dans le saphir synthétique Verneuil jaune (courbe jaune), la présence de nickel (Ni^{3+} , environ 4 ppm) engendre une bande d'absorption avec un maximum apparent à environ 410 nm, en cohérence avec la littérature (McClure, 1962). On note aussi une légère augmentation du continuum d'absorption dans l'UV par rapport au saphir Verneuil incolore. Les deux saphirs synthétiques jaunes QCDB

(courbes orange et rouge) présentent, autour de 400 nm, une absorption 3 à 4 fois plus grande que dans le saphir synthétique Verneuil jaune. Tenant compte des spectres EDXRF, cette absorption ne peut être expliquée uniquement par la quantité de nickel, quasi-identique à celle du saphir jaune Verneuil. Les spectres de ces deux saphirs jaunes QCBD sont dominés par une bande d'absorption ayant un maximum apparent à environ 405 nm. En comparaison avec le maximum apparent à environ 410 nm du saphir jaune Verneuil, cette position à environ 405 nm suggère la présence de deux centres colorés différents ou au moins deux contributions sous cette bande large. Le changement de maximum apparent de cette bande d'absorption s'accompagne également d'une augmentation importante du continuum d'absorption.

Enfin, on observe dans ces quatre échantillons (Figure 7) deux bandes de luminescence à 691,91 (R2) et 693,32 (R1) nm attribuables à des impuretés de chrome trivalent en coordination octaédrique (Kushida, 1972; Lapraz, 1991). Cet élément n'a pas été détecté par EDXRF, l'analyse en luminescence ayant généralement un seuil de détection dans une matrice d'oxydes inférieur à 5 ppm pour notre appareil. Pour tenter de mieux comprendre l'origine de la coloration jaune de ces saphirs QCBD, une décomposition des spectres d'absorption du saphir Verneuil jaune et d'un saphir jaune QCBD est proposée en Figure 8. Cette décomposition spectrale résulte de l'ajout progressif d'un nombre minimum de contributions gaussiennes permettant d'expliquer les deux spectres uniquement par modification des intensités respectives de ces contributions.

Une solution permettant d'expliquer les deux spectres de manière cohérente inclut un continuum d'absorption vers l'UV et 3 contributions avec des maxima à respectivement 352, 390 et 425 nm. Sans prétendre pouvoir attribuer ces contributions de façon certaine, leur nombre peut être relié aux origines possibles de la couleur dans ces échantillons : Ni^{3+} , Fe^{3+} , $\text{h}^+\text{-Fe}^{3+}$ et le centre induit par le Be^{2+} (Dubinsky *et al.*, 2020 ; Limsuwan, 2008).

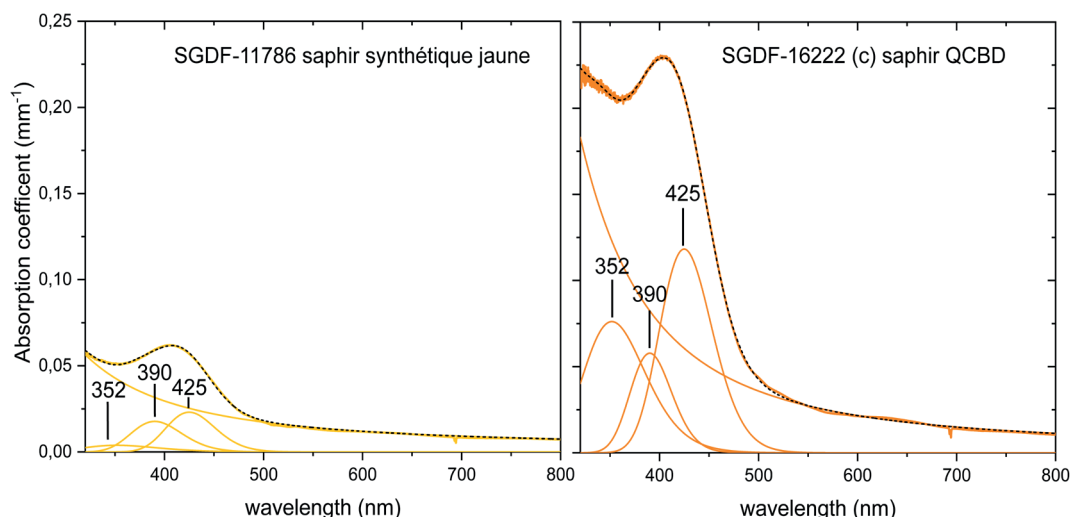


Figure 8 : Décomposition en bandes (gaussiennes) des spectres d'absorption du saphir synthétique jaune coloré par du nickel (à gauche, SGDF-11786) et d'un saphir synthétique jaune QCBD (à droite, SGDF-16222c), présentée ici en nm, mais effectuée en énergie (eV). Ces décompositions sont calculées avec un nombre minimum de contributions gaussiennes jusqu'à convergence des décompositions d'un spectre à l'autre. Seules les intensités des 4 contributions gaussiennes sont ici modifiées (58 nm [21,38 eV], 352 nm [3,52 eV], 390 nm [3,18 eV] et 425 nm [2,91 eV]).

Figure 8: Decomposed (with gaussian contributions) of absorption spectra of yellow synthetic sapphire colored by nickel (left, SGDF-11786) and a yellow QCBD synthetic sapphire (right, SGDF-16222c), presented here in nm, but processed in energy (eV). These decompositions are calculated with a minimum number of Gaussian contributions until the decompositions converge from one spectrum to the next. Only the intensities of the 4 Gaussian contributions are modified here (58 nm [21.38 eV], 352 nm [3.52 eV], 390 nm [3.18 eV] et 425 nm [2.91 eV]).

Partant de ce constat, la différence d'absorption et l'augmentation d'intensité des trois contributions pourraient s'expliquer par (1) l'ajout de centres colorés liés au béryllium et (2) par les conditions appliquées lors de la diffusion. Ce traitement est réalisé dans les conditions oxydantes (Emmett *et al.*, 2003) ayant pour effet d'oxyder le fer et le nickel vers leur état d'oxydation le plus haut dans le corindon (Fe^{3+} et Ni^{3+}), augmentant ainsi leurs absorptions respectives (Emmett *et al.*, 2023). Ces spéculations nécessitent cependant une plus vaste étude pour aboutir à une attribution justifiée des bandes d'absorption. Notons néanmoins qu'un transfert de charge entre les électrons de valence de la structure corindon et Ni^{3+} a été déterminé à 3,16 eV soit 392 nm (Tippins, 1970) donc possiblement corrélé à la contribution extrapolée à 390 nm.

Pour aller plus loin, des mesures de luminescence ont été menées sur les échantillons QCBD. Sous excitation aux UV longs (365 nm) d'une lampe à main, une luminescence relativement intense

jaune-verdâtre est observée pour l'ensemble des saphirs jaunes QCBD. La teinte de luminescence est présentée en Figure 9 pour un échantillon représentatif.

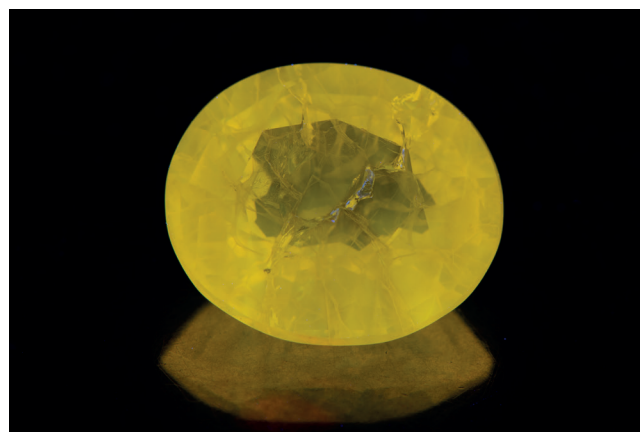


Figure 9 : Luminescence de l'échantillon de saphir jaune QCBD (SGDF-16222c) perçue jaune-verdâtre sous excitation UV longs (365 nm).

Figure 9: Luminescence of the QCBD yellow synthetic sapphire (SGDF-16222c) showing a greenish-yellow tint under long-wave ultraviolet (365 nm).

Un spectre d'émission correspondant est présenté en Figure 10. Ce spectre montre la luminescence du Cr^{3+} partiellement superposée à une bande d'émission relativement large ayant un maximum apparent à 566 nm et deux épaulements à environ 530 et 600 nm. Cette bande large n'a, à notre connaissance, pas été décrite dans la littérature, y compris pour des échantillons de corindons diffusés au béryllium (Vigier *et al.*, 2021). Un spectre d'excitation n'a pas pu être mesuré pour mieux caractériser cette bande large formée par au moins trois contributions. Les deux autres échantillons de saphir synthétique jaune (SGDF-11786) et incolore (SGDF-4221) ne présentent quant à eux qu'une luminescence du Cr^{3+} sous la même excitatrice.

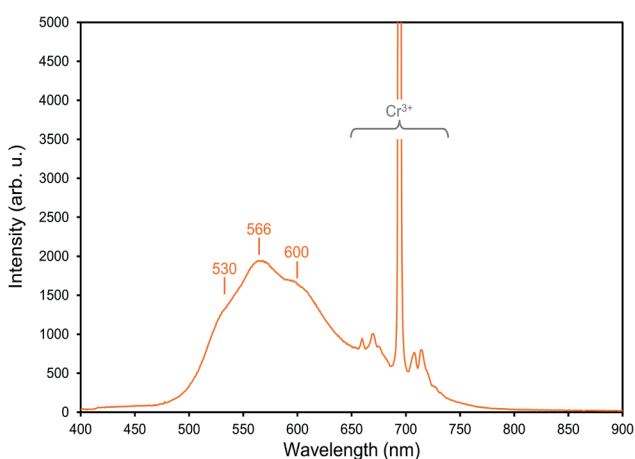


Figure 10 : Spectre d'émission d'un échantillon de saphir jaune QCBD (SGDF-16222c) sous excitation ULV (365 nm).

Figure 10: Emission spectrum of a yellow, synthetic, QCBD sapphire (SGDF-16222c) under 365 nm excitation.

Il eut été utile de pouvoir mesurer la luminescence de ces échantillons avant le traitement par diffusion au béryllium pour savoir si cette bande large en est une conséquence. La modification de la luminescence des corindons après diffusion au béryllium (Notari *et al.*, 2003) est une piste qui a déjà été brièvement explorée au travers d'une étude avant et après traitement au béryllium pour identifier ce traitement (Wanthanachaisaeng *et al.*, 2012, 2013). Les auteurs de cette étude font l'hypothèse que la diffusion

entraînerait potentiellement une modification localisée de la structure corindon par le béryllium. Cela engendrerait l'apparition de bandes de luminescence en surface où, par exemple, le chrome serait dans un environnement $\text{BeO-Al}_2\text{O}_3$ (par comparaison avec des spectres de luminescence de chrysobéryl).

Cependant, ces auteurs ne mentionnent pas de modification de luminescence entre 500 et 650 nm. Une étude plus poussée avec l'association de spectres d'excitation et des mesures de luminescence résolues en temps pourrait permettre de caractériser cette émission particulière observée dans nos échantillons. Néanmoins, cette luminescence dans le vert a été observée systématiquement (à l'AIGS, Bangkok) dans des saphirs jaunes diffusés au béryllium. Pour faire la distinction avec d'autres luminescences qui donnent un aspect visuel proche de celui observé en Figure 9, un filtre de coupure des rouges peut être utilisé. Avec ce filtre, il est possible de s'affranchir de la luminescence du chrome et de mieux apprécier à l'œil la teinte verte induite par ces bandes avec ces maxima apparents à 530, 566 et 600 nm. Dans la majorité des autres saphirs jaunes (simplement traités thermiquement), la luminescence observée avec le filtre donne une teinte jaune orangée (résultat non publié du GGTL Laboratories). L'observation de la teinte verte avec coupure des rouges est présentée en Figure 11.

En plus de la teinte verte après coupure des rouges, la luminescence observée avec une focalisation de l'excitatrice est visuellement plus intense en surface comme montré en Figures 11c et d dans le cercle blanc. Cette luminescence de surface semble être une caractéristique supplémentaire du traitement au béryllium des saphirs jaunes.

Si cette luminescence verte des saphirs jaunes est associée au traitement au béryllium, à l'instar de la bande à 3065 cm^{-1} observée en spectroscopie infrarouge, l'absence de cette teinte de luminescence verte ne signifie pas que la pierre n'a pas été diffusée au béryllium. Un faible pourcentage d'individus diffusés ne montre pas cette teinte de luminescence. Un article plus détaillé et étendu sur le sujet est en préparation.

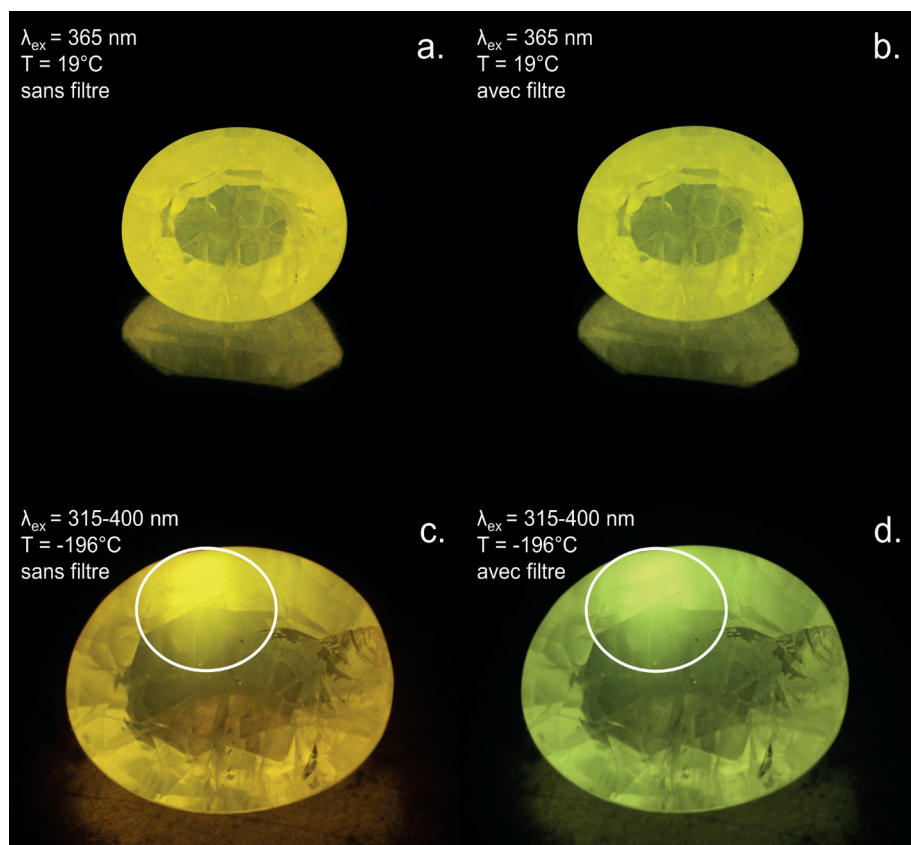


Figure 11 : a. et b. Luminescence de l'échantillon SGDF-18688 observée sous excitation UVL (365 nm) à température ambiante et respectivement sans et avec filtre de coupure des rouges pour s'affranchir de la luminescence du chrome. **c. d.** Luminescence du même échantillon (SGDF-18688) à basse température, sous excitation d'une bande large 315-400 nm focalisée sur une zone de l'échantillon cerclée en blanc et respectivement sans et avec filtre de coupure des rouges.

Figure 11: a. and b. luminescence of sample SGDF-18688 observed under UVL excitation (365 nm) at room temperature and respectively without and with a red cut filter to eliminate chromium luminescence. **c. d.** Luminescence of the same sample (SGDF-18688) at low temperature, under excitation of a 315-400 nm broadband focused on an area of the sample circled in white and respectively without and with a red cut filter.

CONCLUSION

Il est remarquable de voir les efforts déployés par les "burners" pour produire des saphirs synthétiques de plus en plus ressemblants aux saphirs jaunes naturels. Cependant, en l'état, ces saphirs synthétiques jaunes QCBD restent relativement faciles à identifier. Mis à part leur aspect général et leur teinte, les inclusions et les autres caractéristiques physico-chimiques sont assez distinctives pour ne pas les confondre avec des saphirs jaunes de contexte métamorphique d'aspect similaire. Un échantillon dans cette étude laisse cependant penser que, de même que pour la diffusion au fer-titane (Pisutha-Arnond *et al.*, 2019), la diffusion au béryllium pourrait éventuellement engendrer la diffusion concomitante de gallium, un élément plus volontiers associé aux corindons naturels. Cette hypothèse devra être vérifiée.

La production de ces saphirs synthétiques jaunes QCBD résulte manifestement de l'utilisation de saphir synthétique Verneuil incolore ou jaune très pâle, fracturé par trempe puis chauffé en

environnement oxydant avec un fondant, en présence de béryllium. Le fondant permet une cicatrisation partielle ou entière des fractures. La température du traitement et la diffusion du béryllium viennent quant à eux modifier ou créer la teinte. Cette teinte induite pourrait être causée par la faible quantité de nickel (Ni^{3+}), de fer (Fe^{3+} et Fe^{3+} associé à un centre à trou) mais surtout par les centres induits par la diffusion du béryllium (dont probablement un centre Be^{2+} associé à un centre à trou).

Au-delà de la simple anecdote, il est intéressant de voir que ces corindons synthétiques subissent de plus en plus d'étapes de traitement pour obtenir des "imitations" les plus ressemblantes possible (à l'œil nu) à des gemmes pas nécessairement très onéreuses.

La version anglaise de cet article est disponible à cette adresse: <https://ggtl-lab.org/en/discover-our-latest-news>. The English version of this article is available at the following address: <https://ggtl-lab.org/en/discover-our-latest-news>

Les données analytiques de cet article sont disponibles

(GGTL Laboratories Switzerland) ainsi que les échantillons (Swiss Gemmological Data Foundation). *Analytical data and studied samples are available (through GGTL Laboratories Switzerland and Swiss Gemmological Data Foundation, respectively).*

Les auteurs déclarent qu'il n'y a pas de conflits d'intérêts associés à cette publication qui leur soient connus. *The authors are not aware of any conflicts of interest associated with this publication of which they are aware.*

BIBLIOGRAPHIE

- Balmer W. A., & Krzemnicki M. S. (2015) Be-detection by FTIR on corundum: A preliminary report. In 34th IGC Conference, cnp. 69-71.
- Dubinsky E.V., Stone-Sundberg J., Emmett J.L. (2020) A quantitative description of the causes of color in corundum. *Gems & Gemology*, 56(1) 1–27, [doi:10.5741/GEMS.56.1.2](https://doi.org/10.5741/GEMS.56.1.2).
- Emmett J.L., Scarratt K., McClure S.F., Moses T., Douthit T.R., Hughes R., Novak S., Shighley J., Wang W., Bordelon O., Kane R.E. (2003) Beryllium diffusion of ruby and sapphire. *Gems & Gemology*, 39(2) 84–135, [doi:10.5741/GEMS.39.2.84](https://doi.org/10.5741/GEMS.39.2.84).
- Emmett J.L., Atikarnsakul U., Stone-Sundberg J., Sangsawong S. (2023) Yellow sapphire: natural, heat-treated, beryllium-diffused, and synthetic. *Gems & Gemology*, 59(3) 268–297, [doi:10.5741/gems.59.3.268](https://doi.org/10.5741/gems.59.3.268).
- Jollands M.C., Jin S., Curti M., Guillaumet M., Béneut K., Giura P., Balan E. (2023) Vibrational properties of OH groups associated with divalent cations in corundum (α -Al₂O₃). *European Journal of Mineralogy*, 35(5) 873–890, [doi:10.5194/ejm-35-873-2023](https://doi.org/10.5194/ejm-35-873-2023).
- Jollands M.C., Balan E. (2022) Beryllium incorporation in corundum. *Mineralogical Magazine*, 86(5) 758–766, [doi:10.1180/mgm.2022.63](https://doi.org/10.1180/mgm.2022.63).
- Koivula J.I. (1983) Induced fingerprints. *Gems & Gemology*, 19(4) 220–227, [doi:10.5741/GEMS.19.4.220](https://doi.org/10.5741/GEMS.19.4.220).
- Kushida T., Tanaka Y. (1972) Direct optical excitation into excited states of Cr³⁺ pairs in ruby. *Solid State Communications*, 11(10) 1341–1344, [doi:10.1016/0038-1098\(72\)90539-X](https://doi.org/10.1016/0038-1098(72)90539-X).
- Lapraz D., Iaconi P., Daviller D., Guilhot B. (1991) Thermally stimulated luminescence and fluorescence of α -Al₂O₃:Cr³⁺ samples (Ruby). Influence of the Cr³⁺ concentration. *Physica Status Solidi (a)*, 126(2) 521–531, [doi:10.1002/pssa.2211260224](https://doi.org/10.1002/pssa.2211260224).
- Lehmann G., Harder H. (1970) Optical spectra of di- and trivalent iron in corundum. *American Mineralogist*, 55(1-2) 98–105.
- Limswan P., Meejoo S., Somdee A., Thamaphat K., Kittiauchawal T., Siripinyanond A., Krzystek J. (2008) Revelation of causes of colour change in beryllium-treated sapphires. *Chinese Physics Letters*, 25(6) 1976–1979, [doi:10.1088/0256-307X/25/6/015](https://doi.org/10.1088/0256-307X/25/6/015).
- McClure D. S. (1962) Optical spectra of transition-metal ions

in corundum. *The Journal of Chemical Physics*, 36(10), 2757–2779, [doi:10.1063/1.1732364](https://doi.org/10.1063/1.1732364).

McClure S.F., Smith C.P. (2000) Gemstone enhancement and detection in the 1990s. *Gems & Gemology*, 36(4) 336–359, [doi:10.5741/GEMS.36.4.336](https://doi.org/10.5741/GEMS.36.4.336).

Nassau K., Valente G.K. (1987) The seven types of yellow sapphire and their stability to light. *Gems & Gemology*, 23(4) 222–231, [doi:10.5741/GEMS.23.4.222](https://doi.org/10.5741/GEMS.23.4.222).

Nikolaskaya L.V., Terekhova V.M., Samoilovich M.I. (1978) On the origin of natural sapphire color. *Physics & Chemistry of Minerals*, 3(3) 213–224, [doi:10.1007/bf00633571](https://doi.org/10.1007/bf00633571).

Notari F., Fritsch E., Grobon C. (2003) La fluorescence - Une aide précieuse pour l'identification des corindons jaunes à oranges, traités par diffusion de béryllium, *Revue de L'Association Française de Gemmologie*, 148, 40 – 43.

Pisutha-Arnond V., Promwongnan S., Narudeesombat N., Ounorn P., Leelawatanasuk T., Sripoonjan T., Nilhud N., Atichat W. (2019) Blue diffusion-treated natural & synthetic sapphires recently available in the market. *The Journal of the Gemmological Association of Hong Kong*, XL, 87–95.

Schmetzer K., Bosshart G., Hänni H.A. (1983) Naturally-coloured and treated yellow and orange-brown sapphires. *The Journal of Gemmology*, 18(7) 607–622, [doi:10.15506/JOG.1983.18.7.607](https://doi.org/10.15506/JOG.1983.18.7.607).

Schmetzer K., Schupp F.J. (1994) Flux-induced fingerprint patterns in synthetic ruby: An update. *Gems & Gemology*, 30(1) 33–38, [doi:10.5741/GEMS.30.1.33](https://doi.org/10.5741/GEMS.30.1.33).

Stephan M. (2021) Flux-induced fingerprints in flame-fusion synthetic sapphire. *Gems & Gemology*, 57(4) 379–380.

Thomas V.G., Mashkovtsev R.I., Smirnov S.Z., Maltsev V.S. (1997) Taurus hydrothermal synthetic sapphires doped with nickel and chromium. *Gems & Gemology*, 33(3) 188–202, [doi:10.5741/GEMS.33.3.188](https://doi.org/10.5741/GEMS.33.3.188).

Tippins H.H. (1970) Charge-transfer spectra of transition-metal ions in corundum. *Physical Review B*, 1, 126–135, [doi:10.1103/PhysRevB.1.126](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.1.126).

Vigier M., Fritsch E., Segura O. (2021) Orange luminescence of corundum an atypical origin for gemmologists (part one), *Revue de L'Association Française de Gemmologie*, 211, 12–19.

Volynets E.K., Sidorova E.A., Stsepuro N.A. (1974) OH groups in corundum crystals which were grown with the Verneuil technique. *Journal of Applied Spectroscopy*, 17(6) 1626–1628.

Wanthanachaisaeng B., Bunnag N., Sutthirat C., Atichat W., Ounorn P., Sripoonjan T. (2012) Luminescence of beryllium heat treated corundum. Burapha University International Conference, Thailand (9th-11th July), 358–362.

Wanthanachaisaeng B., Bunnag N., Sutthirat C., Atichat W., Ounorn P., Sripoonjan T., Lenz C., Nasdala L. (2013) Investigation of Be-treated sapphire by luminescence spectroscopy. Conference on Raman and Luminescence Spectroscopy in the Earth Sciences (CORALS 2013), Universität Wien, Austria (3rd-6th July). 109–110.