

Le nouveau traitement produisant des couleurs orange à jaune dans les saphirs

E. Fritsch ^a, J.-P. Chalain ^b, H. Hänni ^b, B. Devouard ^c, G. Chazot ^c, G. Giuliani ^d, D. Schwarz ^e, C. Rollion-Bard ^f, V. Garnier ^g, S. Barda ^g, D. Ohnenstetter ^h, F. Notari ^h, P. Maitrallet ⁱ

Abstract:

The input in 2001 on the gem market of a new kind of heat-treated orange sapphire has caused much controversy. This new material results from heat treatment in the presence of beryllium (Be) of natural green, reddish, or pink sapphires from Songea (Tanzania), Ilakaka (Madagascar) and even Burma and Thailand. The treatment proceeds at very high temperatures (1800°C) in an oxidizing atmosphere, and Be diffuses from the outside of the stones inward, adding a yellow or orange component to the color on the way.

The resulting stones have a somewhat distinctive orange, more brilliant than classically heat-treated orange sapphires (fig. 1 and 4). Untreated orange sapphires are almost a rarity. The new stones may or may not show a distinctive color zoning in immersion, with an orange rim and a pink core (fig. 2, 3, 6, 13). This may result in a color mimicking that of "padparadscha" sapphire. In longwave ultraviolet radiation, most show an intense orange-yellow luminescence, far stronger than the classical orange luminescence of some corundum (fig. 8 & 8bis). This emission follows the penetration of Be (fig. 8). Certain stones show abnormally strong Fe-related absorptions in the hand-held spectroscope when compared to classical orange sapphires. Finally, they show inclusions induced by high-temperature heat treatment: atoll-like discoidal fractures (fig. 9), melted inclusions (fig. 10), interrupted silk, "minivolcanoes" (fig. 3),

and thick rutile needles surrounded by a blue diffusion halo (for some of the Songea stones, fig. 11). Small stones may still show a severely altered surface (fig. 11bis)

SIMS and ICPMS-LA are two very sensitive chemical analysis techniques adequate to measure low concentration of light elements in corundum. They are expensive, of limited availability, difficult to calibrate and leave very small craters at the place of analysis (fig. 5 & 13). Nevertheless, they confirm again that the orange-pink color zonation is correlated to beryllium concentration (fig. 14, 15, 16, 17). The highest Be concentration we measured is very small though, less than 10 ppm by SIMS. No other element seems to be directly correlated to the orange color. The optical absorption induced is a broad band (almost 100 nm wide) centered at about 480 nm (fig. 12). The exact nature of the Be hole center is still unknown. Some atypical treatment behaviors also remain to explain satisfactorily.

Perhaps the most bitter controversy about this new material is how to name it. Thai treaters insist nothing is added, hence refuse any name referring to diffusion. Nevertheless scientific evidence points clearly to the input of external Be inside the stone by the new process. Unfortunately, and for the first time in the history of modern gemology, this debate has been punctuated by threats to western gemmologists involved.

This is clearly a story in progress, as much remains to be discovered and agreed upon.

Depuis presque deux ans, un nouveau traitement permet d'obtenir ou d'ajouter une couleur jaune à orange dans des saphirs autrement difficilement commercialisables ou à moindre valeur ajoutée. La couleur obtenue, après traitement, va du jaune à l'orange et même jusqu'au rose orange (incluant la fameuse couleur "padparadscha") à rouge légèrement orangé (fig 1) si

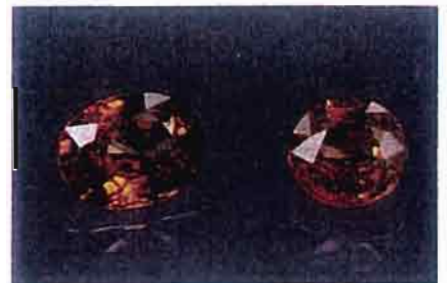


Figure 1: Deux saphirs diffusés au béryllium (1,01 et 1,34 ct) montrant la couleur orange vive brillante et légèrement rosée caractéristique de certains de ces matériaux. Pierres M. Boudard. Photo Alain Cossard.

ces saphirs contiennent du chrome. La matière première traitée était originellement des saphirs verts et rouges violacés de la région de Songea en Tanzanie, puis des saphirs originellement roses de la région d'Ilakaka à Madagascar pour produire la couleur "padparadscha" (Notari, 1996), puis même des pierres birmanes et des rubis thaïlandais. Au début ce procédé fut, de ce fait, appelé "traitement Songea".

Des travaux indépendants entrepris en France et présentés dans cet article confirment que la couleur est liée à la présence de

a - Institut des Matériaux Jean Rouxel (I.M.N.), 2, rue de la Houssinière - BP 32229
44322 NANTES Cedex 3 . fritsch@cnrs-imn.fr

b - SSEF Falknerstrasse 9 CH-4001 Bâle Suisse. gemlab@ssef.ch

c - Laboratoire Magmas et Volcans, UMR 6524 Université Blaise Pascal-CNRS-OPGC, 5 rue Kessler, F-63038 Clermont-Ferrand cedex.
devouard@opgc.univ-bpclermont.fr

d - IRD et CRPG/CNRS, UPR 2300, BP 20, 54501 Vandœuvre, France giuliani@crpg.cnrs-nancy.fr

e - Gübelin Gemmological Laboratory, 102 Maihofstrasse, CH-6000 Luzern 9, Suisse gubelinlab@compuserve.com

f - CRPG/CNRS, UPR 2300, BP 20, 54501 Vandœuvre, France vgarnier@crpg.cnrs-nancy.fr; dohnen@crpg.cnrs-nancy.fr;
rollion@crpg.cnrs-nancy.fr

g - Laboratoire de chimie minérale, Services communs d'analyse, Université Henri-Poincaré, BP 239, 54506 Vandœuvre cedex, France

h - GemTechLab 2, rue Chantepoulet CH-1201 Genève Suisse. gemtechlab@bluewin.ch

i - Laboratoire Français de Gemmologie, 2, Place de la Bourse, 75002 Paris pmaitrallet@ccip.fr

béryllium (Be). Nous démontrons que les teneurs, mesurées avec grand soin par des méthodes d'analyse chimique particulièrement sensibles mais onéreuses, sont beaucoup plus faibles que celles annoncées par d'autres organismes.

Nous présentons ici en français l'histoire de ce traitement, les propriétés caractéristiques de ces saphirs, les problèmes d'éthique, d'identification et de nomenclature qui y sont associés. En effet, il y a peu d'informations en français (Un nouveau traitement du saphir, 2002), et certaines de ces informations sont erronées.

Historique et problèmes posés par ce nouveau traitement

Une chronologie des événements liés à ce traitement est proposée par Ted Themelis sur son site internet (Themelis, 2002)

Pendant l'année 2001, des saphirs orangés et rose orangé d'une couleur particulièrement attrayante sont apparus sur le marché asiatique et ont été commercialisés en grande quantité au Japon. **Plusieurs milliers de certificats émis** par des laboratoires locaux ont été délivrés. Le terme padparadscha, très apprécié au pays du soleil levant, a été mentionné sur certains certificats pour accompagner cette commercialisation.

En décembre 2001, le laboratoire new-yorkais *AGTA Gem Trade Laboratory* a envoyé par Internet des photos de saphirs orangés à rose orangé mettant en évidence **une concentration de couleur orange qui suit le pourtour des pierres facettées**, caractéristique déjà connue dans le traitement des saphirs traités par diffusion (et de certains diamants irradiés en laboratoire). Dès lors, l'ensemble de la communauté gemmologique avisée ne peut plus ignorer l'arrivée d'un nouveau traitement sur le marché. Une des difficultés immédiates, qui perdure aujourd'hui est **comment nommer ce nouveau produit** sur les rapports de laboratoire.

En février 2002, les quatre laboratoires suivants: *GIA (Gemological Institute of*

America), AGTA Gem Trade Laboratory, Gübelin Gemological Laboratory et SSEF Swiss Gemmological Institute se réunissent à Tucson et décident que jusqu'à plus amples informations, les certificats qu'ils émettront pour de tels saphirs mentionneront: **SAPHIR TRAITÉ (Treated sapphire ; Gemological Institute of America, 2002).**

Dans la même semaine, les toutes premières analyses SIMS effectuées pour le compte du GIA montrent que ces saphirs contiennent du béryllium (Be : quelques centaines de ppm - parties par million) dont la concentration est plus forte dans la zone orangée que dans le reste de la pierre. Toutefois, les résultats sont annoncés avec une réserve doublement justifiée. L'échantillonnage est très faible et le béryllium est un élément en trace très peu étudié pour le corindon.

Au même moment, lors de la réunion GILC (Gemstone Industry Laboratory Conference), un représentant des marchands thaïlandais de Chantaburi impliqués dans ce traitement annonce que les pierres traitées sont des corindons en provenance de Madagascar et de Tanzanie. De surcroît, il affirme qu'en aucune manière, ils n'ajoutent de béryllium pendant le chauffage. L'ensemble de la communauté gemmologique n'ignore pas que les fours utilisés peuvent atteindre des températures autour de 2000° C en atmosphère contrôlée.

Des études effectuées par divers laboratoires montrent que le traitement s'étend à des saphirs où la diffusion apparente du Be n'est pas limitée à la subsurface de la pierre mais se poursuit jusqu'à cœur, ne laissant ainsi aucun zonage de couleur repérable. Dans ce cas, **la distribution de couleur n'est plus une caractéristique gemmologique saillante** permettant l'identification. Ceci a entraîné une certaine confusion dans la profession, notamment aux USA (voir par ex. Weldon, 2002)

Quelques mois plus tard, une équipe de Swarovski montre qu'en chauffant ensemble à haute température (HT) des chrysobéryls (minéral contenant du béryllium) et des saphirs gris, violacés à verdâtres, les corindons prennent la couleur orangée à rose orangé en tout point semblable à celle des pierres traitées en Thaïlande. Dans la même période, des analyses chimiques montrent que les creusets fabriqués pour le chauffage de ces pierres ne contiennent pas de béryllium. L'hypothèse selon laquelle le béryllium pourrait provenir des creusets, émise au tout début de la controverse, s'effondre.

En mai 2002, une réunion de laboratoires est organisée en Californie. Le Dr. John Emmett, chimiste américain spécialisé dans le chauffage des corindons et le professeur George Rossman du California Institute of Technology (Caltech) sont invités. Ce dernier exprime clairement que l'emploi du terme corindon naturel pour des saphirs ou rubis ayant supporté des températures autour de 1800°C est contradictoire avec ce que l'on connaît de la genèse naturelle des corindons. En effet, aucun corindon ne se forme dans la nature à des températures supérieures à 1200°C. Par conséquent, selon lui, des corindons traités à de telles températures devraient être nommés corindons synthétiques.

En octobre 2002, les Thaïlandais annoncent qu'ils utilisent une nomenclature qui ne fait pas référence à la notion de diffusion, choquant à nouveau la communauté internationale (Thailand announces its new disclosure rules on sapphire treatments, 2002).

En septembre 2002, la commission LMHC (Laboratory Manual Harmonisation Commission) constituée de GIA et AGTA pour les USA, Gübelin GTL et SSEF pour la Suisse, CISGEM pour l'Italie, GIT pour la Thaïlande et GAJ pour le Japon s'était réunie à Milan. Alors qu'elle débat de l'impact de l'arrivée de ce nouveau traitement sur les rubis, des **menaces** sont proférées depuis la Thaïlande à l'encontre de certains membres du groupe. Les intéressés appren-

ment au groupe que ces menaces existent depuis plus de six mois. Le groupe LMHC ne présentera pas les résultats de ses travaux à GILC dont la réunion est prévue quelques jours plus tard précisément à Bangkok. Depuis, d'autres gemmologues ont été menacés. **c'est peut être la première fois dans l'histoire de la gemmologie, au moins depuis la Seconde Guerre Mondiale, que certains utilisent la menace pour influencer les décisions de la communauté gemmologique.**

Autre conséquence de ces menaces, après sa réunion d'octobre, la commission des laboratoires CIBJO avertit le Président de la CIBJO que les débats relatifs à ce nouveau traitement prévus pour le congrès de Thaïlande en mars 2003 ne pourront avoir lieu dans la sérénité souhaitable.

La mise sur le marché d'un nouveau traitement se produit rarement sans épisodes douloureux (voir les exemples des diamants Pegasus, saphirs traités par diffusion, topazes bleues irradiées, etc.). Ici encore, le mutisme total des "traiteurs" vis à vis des pays consommateurs a donné l'impression qu'ils étaient coupables de tricherie. A l'ère de l'Internet, un tel défaut de communication ne peut engendrer que la suspicion. Le paroxysme de l'inconcevable est atteint lorsque les menaces thaïlandaises arrivent par Internet.

En novembre 2002, Edward Boehm, gemmologue connu aux USA (et petit fils du Dr. E. Gübelin), a contribué à un article paru dans Jewellery News Asia (Call for Thailand..., 2002). Cette publication stigmatise les conséquences actuelles et futures de l'arrivée de ce nouveau traitement sur le marché des saphirs et du rubis. Quelques jours après la parution de l'article l'auteur a été violemment agressé sur le trottoir d'une ville californienne. Si aucune menace n'avait jamais été proférée à l'encontre des gemmologues impliqués dans la polémique autour de ce nouveau traitement, nous pourrions tous nous rassurer à bon compte en qualifiant cette agression caractérisée d'une banale attaque urbaine.

La situation s'est donc durcie. Les professionnels thaïlandais spécialistes de ce nouveau type de saphir, et notamment ceux de la Thai Gem & Jewelry Traders Association, se sont regroupés dans le "Orange Sapphire Club". On voit apparaître des publicités pleine page faisant la promotion du saphir orange. Une grande partie des professionnels européens et américains continue à rejeter le produit. Nous ne sommes donc pas au bout de cette controverse.

De nombreuses contributions ont déjà été publiées sur le sujet. Entre autres citons : Scarratt (2001), Hughes (2002), Emmett (2002), Hänni (2002), McClure et ses collègues (2002), Peretti & Günther (2002), Hänni & Pettke (2002).

Echantillons et méthodes

Un grand nombre d'échantillons ont été examinés dans différents laboratoires. Ceux qui ont fait l'objet d'une attention particulière sont détaillés ici.

Deux saphirs orange traités "Songea", un ovale de 1,34 ct et un rond de 1,01 ct, ont fait l'objet d'études gemmologiques détaillées (fig. 1 et 2)



Figure 2 : Les saphirs de la fig 1 vus en immersion dans le diiodométhane, montrent une zonation, de couleur orange vers l'extérieur et rose au cœur, assez régulière. Grossissement 3x. Micrographie E. Fritsch.

Une tranche de 1 mm d'épaisseur dans un saphir orange à cœur rose, taille brillant, mesurant approximativement 2,3 mm de diamètre par 1,6 mm de profondeur (fig. 3), a fait l'objet d'études poussées en gemmo-



Figure 3: Tranche montrant un cœur rose et une périphérie orange, étudiée par absorption UV-Visible et analyse ICPMS-LA. On distingue des soies en pointillé et un "minivolcan" soulevant une écaille sur la face du pavillon à droite. Grossissement 14x. Micrographie E. Fritsch.

logie classique et à l'ICPMS-LA de l'université de Clermont-Ferrand.

L'étude à la sonde ionique du CRPG de Nancy a été réalisée sur deux types d'échantillons :

- des saphirs naturels bruts qui proviennent des gisements de Songea (Tanzanie) et de Madagascar. Chaque cristal a été scié et une des deux parties a subi le nouveau traitement thermique. Les échantillons Song4A et Mad1A correspondent aux échantillons avant le traitement; les échantillons Song4B et Mad1B correspondent aux cristaux après le traitement thermique (Fig. 4);

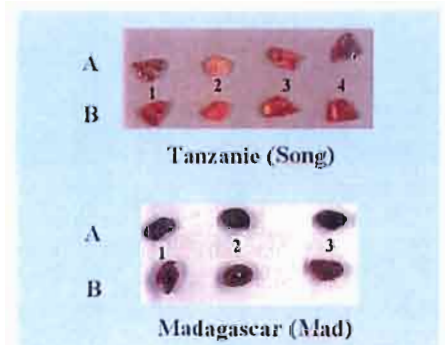


Figure 4: Cristaux de saphirs avant (A) et après (B) le traitement thermique. Song = Songea (Tanzanie), Mad = Madagascar. Les cristaux étudiés sont respectivement Mad1A - Mad1B et Song4A - Song4B. Photo D. Schwarz.

- un saphir traité de 0,54 carat, de couleur orangé-vif, a été analysé suivant des profils réalisés respectivement le long de la table et suivant une coupe perpendiculaire à la table et passant par l'axe de la culasse.

L'absorption dans le domaine UV-Visible-Proche infrarouge a été mesurée avec un spectrophotomètre Unicam UV 4 à l'IMN, avec une bande passante de 0,5 nm, un échantillonnage tous les 0,5 nm, à une vitesse de 30 nm/mn.

L'analyse chimique des éléments majeurs et traces de quelques échantillons a été réalisée par spectrométrie à dispersion de longueur d'onde (Wavelength Dispersive Spectrometry, WDS) avec la microsonde électronique Camebax SX50 du Service commun de microanalyse de l'Université Henri Poincaré de Nancy. Les conditions d'analyse étaient les suivantes : pour l'Al 15 kV, 10nA, temps de comptage 10 s, pour les autres éléments 25 kV, 150 nA avec un temps de comptage de 120 s pour le Cr, 90 s pour le Ga, 40 s pour le Fe, 60 s pour le V et 120 s pour le Ti. Les limites de détection pour les éléments en trace sont les suivantes : Ti (10 ppm), V (60 ppm), Cr (25 ppm), Fe (65 ppm) et Ga (80 ppm).

L'ICP-MS à ablation laser (ou LA-ICP-MS, pour laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry) et la sonde ionique (ou SIMS, pour secondary ion mass spectrometry), sont deux techniques voisines : dans les deux cas, une fraction infime de l'échantillon est vaporisée, et les éléments constitutifs sont analysés par un spectromètre de masse qui détermine la nature et l'abondance relative des atomes de l'échantillon.

Dans le cas du LA-ICP-MS, on utilise un faisceau laser pour échantillonner la pierre, ce qui ne nécessite aucune préparation particulière. Les atomes vaporisés sont alors entraînés par un flux d'argon afin d'être injectés dans la torche plasma qui brûle à environ 7000 K, achevant ainsi l'ionisation des éléments avant leur introduction dans le spectromètre de masse. La sonde ionique utilise quant à elle un faisceau d'ions de haute énergie, ce qui nécessite que l'échantillon soit placé sous vide et que l'échantillon soit métallisé pour rendre sa surface conductrice. Sur la plupart des machines actuelles (et en particulier sur celles utili-

sées pour cette étude), les spectromètres de masse à secteur magnétique des sondes ioniques sont beaucoup plus sensibles et plus précis que les spectromètres à quadrupôle qui équipent les ICP-MS. Par contre, le spectromètre à quadrupôle permet l'analyse simultanée d'un grand nombre d'éléments en un temps très court.

Dans les deux cas, la technique doit être considérée comme "micro-destructive", puisque quelques dizaines à plusieurs centaines de microns cubes sont vaporisés, mais dans le pire des cas le "trou" représente moins d'un millionième de carat (Fig 5), et

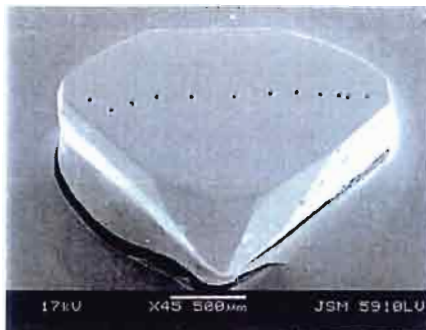


Figure 5: Image obtenue au microscope électronique à balayage de l'échantillon étudié par ICPMS-LA après que le deuxième profil ait été mesuré. On voit les trous creusés par le laser. L'échelle est indiquée (500 µm = 0,5 mm). Micrographie B. Devouard.

est à peine visible à l'œil nu une fois la pierre nettoyée pour les extractions au LA-ICP-MS. A la sonde ionique, les molécules arrachées à l'échantillon représentent seulement $2 \cdot 10^{-11}$ g (1 millionième de millionième de carat) de matière sur un cratère de quelques microns de diamètre et quelques dixièmes de microns de profondeur.

Les analyses LA-ICP-MS ont été réalisées à Clermont-Ferrand sur un instrument VG PQII+ équipé d'un laser pulsé Nd-YAG, quadruplé en fréquence, qui délivre un faisceau dans l'ultra-violet à la longueur d'onde de 266 nm. Le faisceau laser est focalisé à la surface de l'échantillon par un microscope optique équipé d'un objectif de fort grandissement. Les pulses laser sont envoyés à une fréquence de 6 Hz pendant 130 secondes. La calibration est effectuée

par comparaison à des standards internationaux (NIST #912 et BCR) avant et après le passage des échantillons.

La sonde ionique Caméca IMS 3f a été utilisée par le CRPG/CNRS de Vandœuvre-lès-Nancy. Des microanalyses des concentrations de lithium (Li), béryllium (Be), bore (B) et magnésium (Mg) des saphirs ont été réalisées par microsonde ionique Caméca IMS 3f. Les mesures ont été faites sur des sections polies métallisées à l'or en utilisant un faisceau focalisé d'ions primaires O^+ (énergie d'impact 10 keV) d'environ 2 nA, produisant des cratères d'ablation elliptiques d'environ 40 µm.

Pour obtenir les concentrations de Li, Be et B, les rapports ${}^7Li/{}^{27}Al$, ${}^9Be/{}^{27}Al$ et ${}^{11}B/{}^{27}Al$ ont été mesurés. Les analyses de ces rapports ont été effectuées à une résolution de masse (rapport $M/\Delta M$) d'environ 1500 avec un décalage en tension de -60 eV. Dans ces conditions, toutes les interférences sont séparées des masses analysées. 7Li , 9Be , ${}^{11}B$ et ${}^{27}Al$ ont été mesurés sur un photomultiplicateur d'électrons. Le temps d'acquisition typique était 3 s pour les masses 6,5 (bruit de fond), 7 et 27, et 6 s pour les masses 9 et 11, durant 40 cycles avec un pré-bombardement de 5 minutes. La précision interne c'est-à-dire celle obtenue pour un même point est en moyenne de 0,20 % pour ${}^7Li/{}^{27}Al$, 0,61 % pour ${}^9Be/{}^{27}Al$ et 0,12 % pour ${}^{11}B/{}^{27}Al$ pour un temps total d'analyse de 22 minutes. La reproductibilité externe, estimée par la reproductibilité entre différentes analyses effectuées sur une référence interne (ou standard) au cours d'une seule séance d'analyse (avec les mêmes conditions d'analyse), varie entre 0,79 % et 4,05 % pour ${}^7Li/{}^{27}Al$, 2,57 % et 5,48 % pour ${}^9Be/{}^{27}Al$ et entre 1,45 % et 5,71 % pour ${}^{11}B/{}^{27}Al$, selon la séance d'analyse.

Le rendement ionique de chaque élément qui permet de chiffrer l'efficacité d'ionisation et d'émission d'un élément donné par rapport à un élément de référence, dans le cas présent l'aluminium, a été corrigé par des analyses répétées du standard (verre GB4 contenant 367 ppm de lithium, 11,3

ppm de béryllium, 890 ppm de bore et 15,57 % d'alumine). Les concentrations en aluminium des saphirs ont été déterminées par la composition moyenne obtenue par sonde électronique. 7 analyses du standard effectuées lors de 2 séances d'analyses montrent des rendements ioniques en moyenne de 0,69 (de 0,65 à 0,75) pour Li/Al, 0,61 (de 0,58 à 0,67) pour Be/Al et 0,25 (de 0,24 à 0,27) for B/Al.

Description et propriétés gemmologiques

Couleur : Les pierres, qui peuvent être très petites mais sont typiquement de l'ordre de 1 à 2 ct, ont une couleur quelque peu distincte (fig. 1) de la couleur des saphirs orange vus jusqu'ici sur le marché. Précisons que ces saphirs orange, que nous appellerons "classiques" dans le reste du texte, sont pour la plupart obtenus par traitement thermique et que les saphirs orange non traités sont presque une rareté. La nuance de l'orange est différente, plus jaune et plus vive, moins brune en moyenne que précédemment. Un certain nombre de spécialistes qui ont vu des lots importants reconnaissent assez facilement à leur couleur des pierres potentiellement traitées par ce nouveau procédé.

Le traitement de pierres rouge-violacé produit des pierres d'un rouge plus ou moins orangé, pratiquement inconnues auparavant. La brillance des pierres traitées par ce nouveau procédé est inhabituellement marquée.

Distribution de couleur : Lorsque certaines de ces pierres, notamment de nuance rose-orange, sont observées en immersion dans l'iodure de méthylène (di-iodométhane) sur un fond blanc, on voit facilement que la couleur orange suit la forme extérieure de la pierre (fig. 2). L'épaisseur de la zone orangée peut être très variable. Cette zone est parfois dédoublée (fig. 6). Des expériences ont prouvé qu'elle dépend du temps de traitement (Emmett et Douthit, 2002). Ceci fait donc penser aux saphirs diffusés classiques, d'où l'association du terme "diffusé" avec ce traitement.

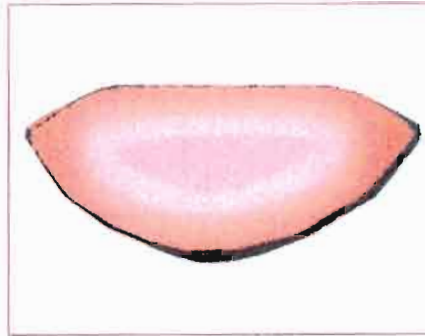


Figure 6: Zonage concentrique de couleur dans un saphir traité par la nouvelle technique montrant trois zones : une zone orange externe, une zone intermédiaire, et une zone rose interne non altérée. Photo F. Notari.

Dans certaines pierres, souvent petites, la couleur parvient à cœur (fig. 7). Cependant, elle n'est pas forcément homogène, ce qui doit induire la suspicion (voir aussi McClure et al., 2002).

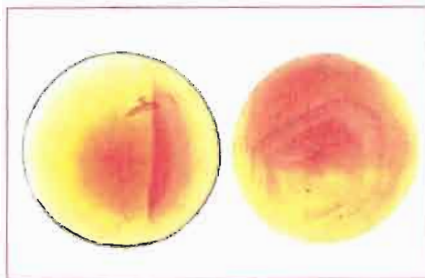


Figure 7: Distribution de la couleur dans deux petits saphirs traités au béryllium. Pour cette taille, la pénétration du traitement va à cœur. Immersion dans du di-iodométhane. 16x. Micrographie F. Notari.

Dans les saphirs jaunes à orange chauffés classiques, la répartition de la couleur jaune est souvent irrégulière, parfois en plans perpendiculaires à c. Elle est donc différente de celle observée dans cette nouvelle production.

Le **pléochroïsme** est assez proche de celui des pierres jaunes à orange habituelles, pour lequel il est d'un jaune clair à un jaune orangé moyen, souvent très marqué. On constate une grande variété dans l'intensité du pléochroïsme des pierres traitées.

La plupart des pierres traitées examinées ont une **forte luminescence jaune-orange**, alors que la luminescence est typiquement

un orange ou "abricot" faible pour les saphirs jaunes à orange classiques. De plus, ces derniers ne luminescent que dans les zones incolores, et donc la luminescence n'est pas associée à la composante orange de la couleur. La forte luminescence est clairement liée au nouveau traitement : lorsque les saphirs présentent une zone orange "diffusée", c'est seulement dans cette zone que l'on observe cette forte luminescence (fig 8; comparer à la figure 6).

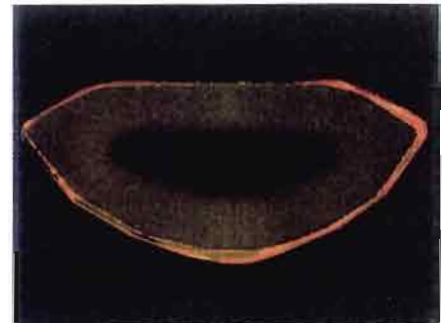


Figure 8: Zonage concentrique de luminescence UVisio dans la pierre de la figure 6, montrant que seules les zones où le Be est présent luminescent orange à jaune. Micrographie F. Notari.



Figure 8 bis; Examen sous rayonnement ultraviolet ondes longues: Au centre: Trois saphirs traités au béryllium, montrant une luminescence intense orange jaune. En haut à gauche: saphir padparadscha naturel. En bas à gauche et en haut à droite: saphir jaunes chauffés "classiques". En bas à droite: saphir jaune naturel. On voit que les autres saphirs de même couleur ont souvent une luminescence orange à rouge bien moins intense que celle des nouvelles pierres traitées. Photo F. Notari

Quelques pierres montrent une luminescence qui décroît avec le temps, en environ 30 s pour les plus rapides. Parfois, seule la couleur vire en devenant moins jaune, en environ 1 mn, l'émission restant intense. La luminescence UVisio (excitée par un rayonnement visible de longueur d'onde courte) est, elle, stable dans le temps.

Indices de réfraction, biréfringence et densité (masse spécifique) sont semblables à ceux observés pour les saphirs jaune-orange classiques.

Utilisant le spectroscope à main, on voit souvent dans ces saphirs orange **les lignes classiques du fer** dans le bleu. Elles sont plus marquées, plus intenses que dans un saphir orange classique de même couleur. Il a donc été dit qu'elles étaient **"anormales"**

Le grossissement à la loupe ou au microscope binoculaire révèle bon nombre d'inclusions typiques d'un traitement à très haute température (plus de 1500°C, probablement vers 1800°C) :

- Les **inclusions en atoll** (fig. 9) ici très marquées avec des canaux circulaires concentriques remplis de matériel fondu et/ou une zone autour du centre recristallisée, ayant un aspect en hachures dû aux dendrites.



Figure 9 : Inclusions en atoll dans un saphir orange rosé traité, témoin des hautes températures atteintes durant ce procédé. On note une zone de recristallisation marquée par des "hachures". Grossissement 12x. Micrographie E. Fritsch.

- Des **inclusions blanches floconneuses** (ou en "mie de pain") représentant des cristaux complètement fondus. Elles sont parfois nombreuses (fig. 10)



Figure 10 : Inclusions en "mie de pain" correspondant à des petits cristaux totalement fondus par les très hautes températures utilisées. Grossissement 8x. Micrographie E. Fritsch.

- Plus spécifiques aux pierres de Songea, des inclusions de **rutile brun trapu entourées** d'une auréole bleue de diffusion (fig. 11)

- Souvent pour des petites pierres, qui n'ont pas été repolies, **la surface a un aspect rugueux** dû à de nombreuses gouttes de résidus de chauffage (fig. 11 bis).

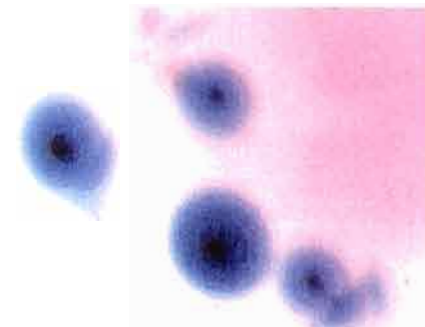


Figure 11 : Halos de diffusion bleus autour de gros rutiles prismatiques assez typiques de Songea, Tanzanie, après traitement par le nouveau procédé. 100 x. Micrographie F. Notari



Figure 11 bis : Sévère altération de la surface d'un saphir non repoli après le traitement au béryllium. 50x. Micrographie F. Notari.

- Des **"minivolcans"**, pour reprendre le terme de John Koivula, représentant une inclusion de la subsurface qui a fondu. L'augmentation de volume résultant de la fusion a fracturé la mince couche de corindon qui la recouvrait, donnant lieu à une écaille soulevée par une "coulée" (fig. 3)

- Bien entendu, on retrouve les fameuses **soies en pointillé** (fig. 3)

Spectroscopie UV-Visible

Sur la tranche décrite plus haut, nous avons obtenu le spectre de la partie orange et celui de la partie rose, en utilisant un cache avec un trou de 0,5 mm de diamètre (fig. 12). Les deux spectres ont de nombreuses absorptions en commun :

- Un épaulement vers 325 nm, bien connu dans les saphirs, à relier au Fe^{3+} (Ferguson & Fielding, 1971)
- Deux bandes larges, l'une centrée vers 400 nm, l'autre vers 560 nm, dues au Cr^{3+} , donnant la couleur rose sous-jacente.
- Une bande étroite vers 693 nm, due également au chrome
- Trois bandes relativement étroites bien connues, à approximativement 378, 388 et 450 nm, dues au Fe^{3+} (Ferguson & Fielding, 1971).

Un spectre en lumière polarisée d'une pierre rose traitée est montré en figure 12 bis. Dans certaines pierres, ces absorp-

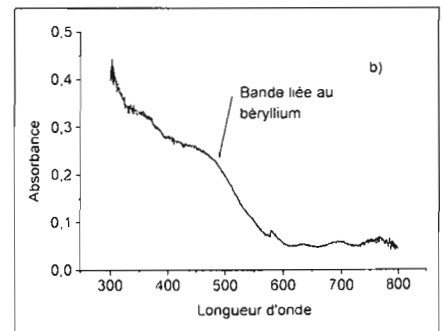
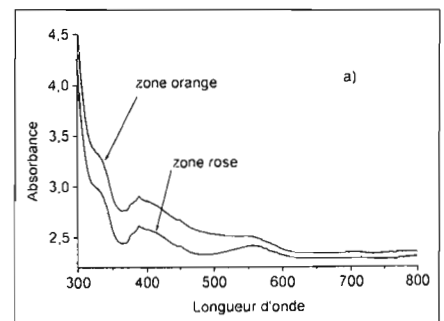


Figure 12 : a) Spectres d'absorption UV-Visible des parties orange et rose d'un saphir zoné. La soustraction du spectre "rose" au spectre "orange" (b) montre que la différence majeure réside en une bande très large (environ 100 nm de large) centrée vers 480 nm, responsable de la couleur orange. Spectres E. Fritsch

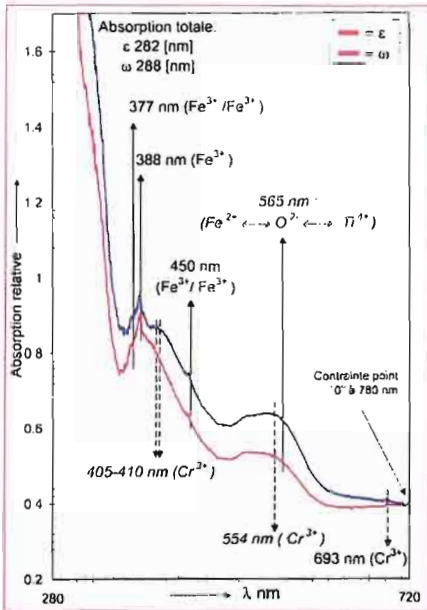


Figure 12bis: Spectres d'absorption en lumière polarisée d'une tranche de 0,34 mm d'épaisseur de saphir rose devenu "padparadscha" par le nouveau procédé de traitement. Spectres F. Notari.

tions peuvent être intenses par rapport aux autres figures spectrales, et considérées comme anormalement élevées pour la couleur, comme nous l'avons déjà noté pour le spectroscope à main.

La soustraction du spectre de la zone rose de celui de la zone orange révèle une bande très large (presque 100 nm de large) centrée vers 480 nm (fig. 12b). Elle absorbe essentiellement le bleu, et est donc responsable de la couleur orange. Notre spectre différentiel est cohérent avec celui présenté par Hänni et Pettke (2002).

Analyses chimiques

L'aspect qui a retenu de loin le plus d'attention a été l'identification de l'élément colorant par des méthodes d'analyse sophistiquées, chères et jusqu'à présent

peu usitées en gemmologie (pour l'ICPMS-LA et microsonde ionique). Les premières analyses publiées furent celles du GIA utilisant le SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry; voir McClure et al. 2002). Les seules différences tranchées entre zones orange et roses sur une même pierre sont associées au béryllium; les teneurs mesurées dans la périphérie orange atteignent 200 à 500 ppm (1 ppm = une partie par million = 0,0001%), pour seulement 20 à 40 ppm au centre rose.

Ceci a lancé la controverse sur l'ajout ou la diffusion de béryllium et a suscité de nombreuses analyses de cet élément léger jamais dosé auparavant dans le corindon. Les difficultés techniques (en matière de calibration notamment) sont très significatives et nous avons donc utilisé des procédures particulièrement prudentes.

Oxydes	Madagascar		Tanzanie	
	Mad1A	Mad1B	Song4A	Song4B
(% poids)	(n= 19)	(n= 20)	(n= 19)	n= 22)
Al ₂ O ₃	99,36 ± 0,23	99,38 ± 0,34	98,87 ± 0,37	98,93 ± 0,31
TiO ₂	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00
V ₂ O ₅	0,00	0,00	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00
Cr ₂ O ₃	0,06 ± 0,00	0,06 ± 0,00	0,19 ± 0,00	0,18 ± 0,00
FeO	0,56 ± 0,01	0,56 ± 0,00	0,95 ± 0,00	0,95 ± 0,00
Ga ₂ O ₃	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00
Total	100,04 ± 0,22	100,05 ± 0,33	100,05 ± 0,37	100,11 ± 0,32
Formule structurale				
Ti ⁴⁺	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
Al ³⁺	1,9912	1,9912	1,9838	1,9840
Cr ³⁺	0,0008	0,0008	0,0026	0,0024
Fe ³⁺	0,0078	0,0078	0,0133	0,0133
V ³⁺	0,0000	0,0000	0,0001	0,0001
Ga ³⁺	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
Total	2,0000	2,0000	2,0000	2,0000

Tableau 1 : Analyses à la microsonde électronique de la composition chimique des saphirs de Madagascar et de Tanzanie avant (A) et après (B) le traitement thermique.

Microsonde électronique à Nancy

Les analyses des quatre échantillons de saphirs bruts traités sont reportées dans le tableau I. Dans le saphir de Madagascar, les teneurs en vanadium sont inférieures à la limite de détection de la sonde électronique. Les teneurs en chrome et fer du saphir de Madagascar sont inférieures à celles mesurées pour le saphir de Tanzanie. Dans les deux saphirs, on notera que le fer est l'élément dominant avec respectivement 9500 ppm pour le saphir de Songea et 5600 pour celui de Madagascar. La gamme des teneurs en chrome, vanadium, titane et gallium est identique et à peu près homogène pour chaque échantillon.

A ce stade d'étude, les éléments traces ne permettent pas de discriminer les saphirs orangés traités des saphirs non traités.

ICPMS-LA à Clermont-Ferrand

L'échantillon de saphir orange traité par diffusion que nous avons étudié par LA-ICP-MS consiste en une lamelle à faces parallèles pour laquelle le zonage de couleur est nettement visible. Les principaux éléments en trace détectés par LA-ICP-MS dans l'échantillon sont le fer (Fe), le magnésium (Mg), le titane (Ti), le vanadium (V), le chrome (Cr) et le gallium (Ga). Le béryl-



Figure 13 : Détail du premier profil ICPMS-LA allant de la cutase orange au cœur rose du saphir. On note la taille des trous creusés par le laser. Micrographie B. Devouard.

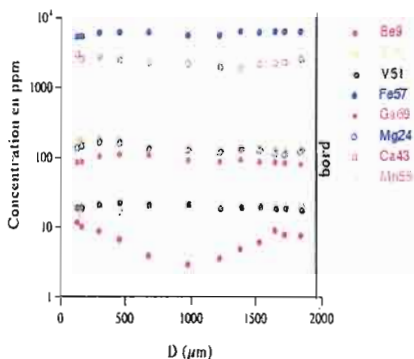


Figure 14 : Le deuxième profil ICPMS-LA montre que le seul élément en trace dont la teneur n'est pas constante lorsque l'on traverse un saphir zoné est le béryllium. Il a des teneurs nettement plus élevées sur les bords.

lium est présent à des concentrations plus faibles, et enfin le manganèse (Mn), le cuivre (Cu) et le zinc (Zn) sont présents à des valeurs proches de leurs limites de détection sur cet instrument.

Afin d'étudier la répartition du Be dans l'échantillon, nous avons réalisé deux séries de profils traversant le zonage de couleur. Le premier profil de 5 points a été réalisé de la pointe de la culasse au cœur (fig. 13). Le second profil, réalisé après repolissage de la surface de l'échantillon, est une traversée de 12 points d'un bord de feuilletis à l'autre, passant par le cœur faiblement coloré (fig. 5). Les concentrations en Fe, Mg, Ti, V, Cr et Ga semblent parfaitement constantes dans l'échantillon, aux erreurs analytiques près (fig. 14). Par

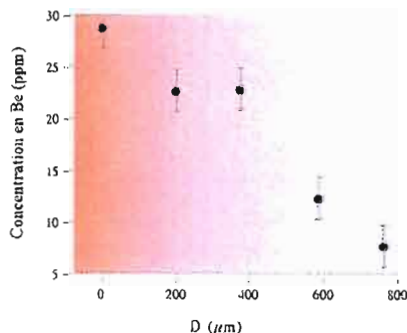


Figure 15 : Dans ce profil ICPMS-LA d'une pierre traitée zonée, la corrélation entre la teneur en Be obtenue par ICPMS-LA et la couleur orange est claire.

contre, dans les deux cas, la variation de la teneur en Be du bord au cœur de l'échantillon est très nette et corrélée à la variation de couleur (fig. 15).

La détermination des valeurs absolues des concentrations d'éléments en trace par LA-ICP-MS n'est pas toujours facile dans le cas des corindons. Pour cette étude, nous avons utilisé comme référence interne la concentration en chrome, mesurée indépendamment sur le même échantillon par microsonde électronique. Les erreurs absolues sur ces valeurs peuvent être importantes, dues aux faibles concentrations dans l'échantillon et à la difficulté d'utiliser le chrome comme calibrant interne. Ainsi, les teneurs maximales en Be (aux bords de l'échantillon) par cette méthode sont estimées entre 10 et 30 ppm. Par contre, les erreurs relatives sur les concentrations en Be d'un point d'analyse à l'autre sont beaucoup plus faibles, et permettent de mettre en évidence le zonage en Be de façon très nette, comme le montre les barres d'erreur ne prenant en compte que l'erreur statistique de comptage sur la figure 14. Cette variation apparaît encore plus nettement sur le premier profil si l'on représente directement la variation du rapport brut Be/Cr (fig. 16), en supposant que la concentration en chrome est homogène dans l'échantillon (ce qui semble justifié par la constance des analyses LA-ICP-MS et microsonde à la fois).

Des mesures ICPMS-LA effectuées par la SSEF (Hänni et Pettke, 2002) et par l'université de Nantes montrent que les saphirs

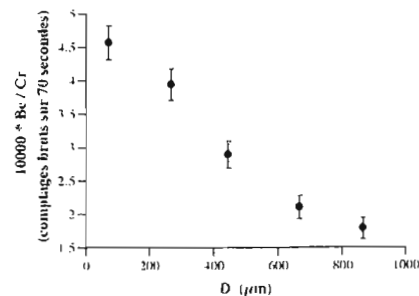


Figure 16 : Le profil de distribution des teneurs en béryllium est rendu plus régulier encore si l'on normalise les teneurs en Be à celles du Cr, supposées constantes sur tout le profil.

Point	Madagascar				Tanzanie								
	Mad1A		Mad1B		Song4A			Song4B					
	Be	B	Mg	Li	Be	B	Li	Be	B	Li	Be	B	Li
1	0,0	1,0		0,0	4,8	1,2	0,0	0,0	2,2	0,0	4,8	4,9	0,0
2	0,0	0,8		0,0	3,8	2,1	0,0	0,0	1,9	0,0	1,7	4,3	0,0
3	0,0	0,7		0,0	3,7	4,6	0,0	0,0	2,0	0,0	0,6	4,2	0,0
4	0,0	1,2		0,0	3,9	3,9	0,0	0,0	2,6	0,0	0,3	4,2	0,0
5	0,0	1,2		0,0	4,1	5,8	0,0	0,0	2,6	0,0	0,2	3,9	0,0
6	0,0	0,9		0,0	3,8	3,9	0,0				0,2	3,5	0,0
7	0,0	0,9	49,9	0,0	2,7	1,1	0,0				0,1	3,7	0,0
8	0,0	0,7	47,8	0,0							0,1	3,7	0,0
9											0,2	3,4	0,0
10											0,3	5,7	0,0
11											0,4	3,3	0,0
12											0,4	4,5	0,0
13											0,7	7,8	0,0
14											1,3	5,1	0,0
15											2,7	4,5	0,0
moyenne (ppm)	0,0	0,9	48,9	0,0	3,8	3,3	0,0	0,0	2,25	0,0	0,9	4,45	0,0

Tableau 2: Analyses à la sonde ionique des teneurs en parties par million (ppm) du béryllium (Be), bore (B), lithium (Li) et magnésium (Mg) des saphirs de Madagascar et de Tanzanie avant (A) et après (B) le traitement thermique. Teneurs en parties par million (ppm).

orange à jaunes classiques, et aussi les saphirs bleus, ne contiennent pas ou très peu de Be (1 ppm au plus)

Sonde ionique de Nancy

Les saphirs bruts ont été dans un premier temps analysés à la microsonde électronique afin de comparer leur concentration en éléments majeurs et traces. Dans un deuxième temps, ils ont été analysés ainsi que la pierre taillée à la sonde ionique pour doser les teneurs en béryllium (Be), bore (B), lithium (Li) et magnésium (Mg).

Les teneurs en béryllium, bore et lithium de ces saphirs sont reportées dans le tableau 2. Pour chaque échantillon, une série de profils a été réalisée en recoupant des zones de couleur d'intensité différente, notamment pour les saphirs orangés.

Dans les quatre échantillons traités et non traités, le lithium n'a pas été détecté. Pour les échantillons non traités, les teneurs en béryllium sont nulles et les teneurs en bore sont comprises entre 0,7 et 1,2 ppm et 1,9 et 2,6 ppm respectivement pour ceux de Madagascar et de Tanzanie.

Par contre, dans les échantillons traités, le béryllium a pu être systématiquement dosé. **Les concentrations en béryllium sont comprises entre 2,7 et 4,8 ppm** (moyenne= 3,8; n= 7) pour le cristal de Madagascar et **0,1 et 4,8 ppm** (moyenne= 0,9 ppm; n = 15) pour celui de Tanzanie. Pour ce dernier cristal, la teneur en béryllium est très variable. Les teneurs en bore sont plus élevées pour les deux échantillons traités avec un intervalle de valeur compris entre 1,2 et 5,8 ppm pour le

cristal de Madagascar et 3,3 et 7,8 ppm pour celui de Tanzanie.

Pour le saphir orangé vif taillé, de couleur homogène, un profil de composition chimique le long de la table et un profil perpendiculaire à la table et passant par l'axe de la culasse ont été réalisés à la sonde ionique. Les résultats sont présentés dans le tableau 3

Ils confirment les analyses réalisées sur les saphirs bruts: (i) l'absence de lithium mais la présence de béryllium et bore, (ii) la faible teneur en béryllium (< 6 ppm). Les teneurs en béryllium sont comprises entre 1,8 et 5,8 ppm (moyenne= 3,6 ppm) dans la surface de la table et entre 2,5 et 3,6 ppm (moyenne= 2,9 ppm) suivant la coupe table-culasse.

Profil parallèle à la table					Profil perpendiculaire à la table				
Point	Be	Mg	B	Li	Point	Be	Mg	B	Li
1	5,3	73,5	1,2	0,0	1	3,5	73,5	0,9	0,0
2	5,8	44,6	7,8	0,0	2	3,5	68,2	0,9	0,0
3	3,8	52,5	3,1	0,0	3	3,4	68,2	0,9	0,0
4	3,8	63,0	2,3	0,0	4	3,2	68,2	1,0	0,0
5	4,1	73,5	3,6	0,0	5	2,9	89,2	0,6	0,0
6	3,8	51,4	2,1	0,0	6	3,0	78,7	2,1	0,0
7	1,9	57,7	2,3	0,0	7	2,7	84,0	1,4	0,0
8	2,1	52,5	4,3	0,0	8	2,6	94,5	5,7	0,0
9	3,8	89,2	6,3	0,0	9	2,7	52,5	1,5	0,0
10	2,0	44,1	2,1	0,0	10	2,6	57,7	1,7	0,0
11	1,8	57,7	2,0	0,0	11	2,5	68,2	7,3	0,0
12	5,0	28,3	5,8	0,0	12	2,7	63,0	1,5	0,0
13	3,7	105	7,8	0,0	13	2,6	157	13,1	0,0
14	4,0	78,7	3,0	0,0	14	2,7	89,2	11,0	0,0
15	2,0	63,0	1,9	0,0	15	2,6	57,7	1,9	0,0
16	3,8	89,2	4,0	0,0	16	2,7	57,7	1,8	0,0
17	3,6	73,5	3,6	0,0	17	2,8	68,2	1,4	0,0
18	3,9	78,7	5,2	0,0	18	2,8	73,5	1,3	0,0
19	3,8	78,8	8,4	0,0	19	3,0	52,5	0,3	0,0
20	3,6	94,0	14	0,0	20	2,7	49,9	0,8	0,0
					21	3,5	57,7	1,2	0,0
					22	3,1	57,7	1,2	0,0
					23	3,2	57,7	0,7	0,0
					24	3,6	110	1,1	0,0
					25	3,3	48,3	0,9	0,0
Moyenne (ppm)	3,6	67,4	4,5	0,0		2,9	72,1	2,5	0,0

Tableau 3. Analyses à la sonde ionique des teneurs en béryllium (Be), bore (B), lithium (Li) et magnésium (Mg) d'un saphir taillé et de couleur orangé. Profils réalisés dans la pierre taillée d'une part, le long de la table et d'autre part, suivant une coupe perpendiculaire à la table et passant par l'axe de la culasse. Teneurs en parties par million (ppm).

Cependant, les analyses démontrent l'extrême variabilité du bore dans les deux profils avec des concentrations qui peuvent atteindre 14 et 13,1 ppm respectivement dans la table ou dans le profil table-culasse.

Le profil table-culasse met en évidence une variation de la distribution du béryllium en fonction de la profondeur (fig. 17). Les teneurs les plus élevées se situent dans la partie supérieure du cristal, près de la table (Be compris entre 3,0 et 3,5 ppm) et dans la partie inférieure, près de la culasse (Be compris entre 3,0 et 3,6 ppm). Par ailleurs dans ce profil, les teneurs sont de l'ordre de 2,7 ppm. Mis à part quatre valeurs comprises entre 5,7 et 13,1 ppm, les teneurs en bore

sont constantes dans tout le profil (1 à 1,5 ppm) et ne montrent aucune corrélation avec le béryllium. Les teneurs en magnésium ne

fluctuent pas dans les deux profils de sonde. Cet élément ne montre aucune corrélation avec le bore et le béryllium.

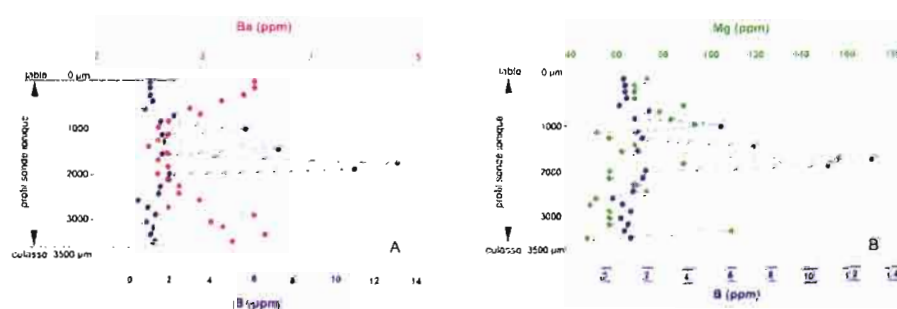


Figure 17 : Profil d'analyses réalisées à la sonde ionique dans la pierre taillée de 0,54 ct suivant une coupe perpendiculaire à la table et suivant l'axe de la culasse. A : profil bore - béryllium; B : profil bore - magnésium.

Discussion des analyses chimiques

Bien qu'entreprises sur des échantillons différents, avec des techniques différentes, les analyses sont cohérentes. Elles démontrent à nouveau que la distribution de couleur est corrélée à la variation de concentration en béryllium. Les valeurs des teneurs obtenues sont différentes, mais d'une part les valeurs absolues obtenues par ICPMS-LA n'ont valeur que d'ordre de grandeur, et les pierres mesurées ne sont pas les mêmes. Nos résultats corroborent ceux de Peretti & Günther (2002) et Hänni et Pettko (2002) qui ont mesuré en ICPMS-LA des teneurs inférieures à 10 ppm. On notera que ce sont les valeurs les plus faibles publiées, et notamment qu'elles s'éloignent considérablement de celles publiées par McClure et ses collègues (2002) suggérant que les teneurs en Be ont été originellement largement surestimées (voir la réévaluation du GIA dans Wang & Green, 2003). Il est clair que de très petites quantités de béryllium (quelques ppm) ont une grande influence sur la couleur.

Les analyses à la sonde ionique ont l'avantage de mettre en évidence l'absence de lithium et la présence de bore, qui n'avaient pas été mises en évidence jusqu'à présent. Le bore peut provenir d'un flux utilisé pendant le traitement, comme le borax, car les teneurs sont plus élevées après traitement. L'ICPMS-LA, bien que moins sensible, est aussi bien moins coûteux pour détecter le béryllium. Cependant l'instrument laisse des trous assez gros (de l'ordre de 0,1 mm) qui pourraient être un problème pour une analyse de routine (on peut les placer dans des endroits où ils ne perturbent pas l'esthétique, par exemple sur le feuilletis). A la sonde ionique les cratères réalisés dans les cristaux sont de l'ordre de 0,03 mm et par conséquent non visibles par l'œil.

Comment identifier les pierres traitées?

Il existe quelques arguments de gemmologie classique qui peuvent s'appliquer à un grand nombre des pierres traitées "Songea" et permettent d'identifier ce nouveau traitement

1) La nuance de couleur orange, ainsi que

la brillance des pierres issues de ce nouveau traitement, sont significativement différentes de celles vues sur le marché jusqu'à présent. Donc la couleur est une indication utile, plus facile à utiliser si l'on dispose de quelques pierres de référence pour comparaison.

2) En lumière diffusée et en immersion, des zonages de couleur caractéristiques suivant la forme du feuilletis sont parfois observés (voir figure 2). On peut aussi plus rarement observer des zonages plus complexes, mais qui ne sont jamais vus dans les saphirs orange classiques.

3) La luminescence aux ultraviolets longs est généralement forte, de couleur jaune-orange, contrairement aux pierres classiques de même couleur. Donc une forte luminescence fait songer à un "traitement Songea".

4) Au spectroscope à main, certaines de ces pierres présentent des absorptions du fer dans le bleu anormalement fortes pour l'intensité de la couleur.

5) En utilisant le grossissement, on discerne bien souvent des inclusions typiques d'un chauffage à très haute température.

Pris indépendamment, ces arguments de gemmologie classique ne peuvent peut-être pas être considérés comme une preuve de traitement. Cependant, leur coexistence dans une même pierre constitue au moins une très forte indication, sinon la preuve, de l'usage du nouveau traitement. Malheureusement, tous ces arguments ne s'appliquent pas à toutes les pierres étudiées.

La preuve "absolue" est la détection de la présence de Be, mais aucun laboratoire de gemmologie n'offre ce service en routine. Certains laboratoires de recherche possèdent néanmoins les instruments et compétences nécessaires.

Comment appeler les pierres traitées ?

Quelle appellation le marché doit-il réserver à de telles pierres ? On l'a vu, l'identification de ce traitement pose encore problème, alors comment mettre un nom sur un traitement qu'on ne parvient pas à identifier à coup sûr ?

Il est possible de recenser les différentes appellations proposées à ce jour. Et pour commencer, citons Ted Themelis qui a déposé un copyright sur l'appellation "catalyseur", l'idée sous-jacente étant que le béryllium catalyserait la réaction chimique impliquée dans ce traitement. Plus proche des laboratoires de gemmologie, la liste suivante dresse un état des lieux non exhaustif des appellations actuelles. A elle seule, cette liste illustre le trouble provoqué par ce nouveau traitement :

- Treated sapphire
- Heated Padparadscha (Padparadscha chauffé)
- Bulk diffusion (diffusion dans la masse)
- Lattice diffusion (diffusion à l'intérieur du réseau)
- Heated sapphire (saphir chauffé)
- Colour modified by diffusion (couleur modifiée par diffusion)
- E I M (Enhance Internal Migration) (Peretti & al., 2002)
- AHT (Advanced Heat Treatment)

Le terme de "diffusion", refusé par les thaïlandais, a donné lieu à une controverse où la définition scientifique du terme diffusion (voir par ex. Kizil Yalli et al., 1999) a été opposée à l'usage du terme en gemmologie.

Le procédé de traitement

La couleur est clairement liée à la présence du béryllium à l'intérieur de la pierre. Le Be est présent à très faible concentration (de l'ordre de 10 ppm ou moins).

Il a été introduit à partir d'une source qui était probablement au départ du chrysobéryl, mélangé par erreur aux saphirs à chauffer (le chrysobéryl et le saphir coexistent dans le gravier gemmifère d'Ilakaka). Cette introduction maintenant soupçonnée volontaire se fait durant un traitement à très haute température (probablement 1800°C, qui est la température utilisée par John Emmett pour dupliquer le procédé). Ce traitement se fait en atmosphère oxydante, ce qui explique les absorptions très fortes liées au Fe³⁺, état oxydé du fer dans le saphir. Puisque ce traitement est somme toute assez

simple, il a pu exister depuis déjà quelque temps avant d'être détecté. La date de première mise en œuvre de ce traitement est pour l'instant inconnue. L'on pourrait aussi imaginer de traiter commercialement des pierres synthétiques par cette technique, comme l'a fait John Emmett, mais dans un but de recherche.

Le problème scientifique

On peut se demander si la même origine de couleur liée au Be peut se rencontrer dans les saphirs naturels. Les recherches de plusieurs groupes, y compris les nôtres, semblent prouver que ce n'est pas le cas. Les teneurs en béryllium des saphirs naturels sont toujours faibles, de l'ordre de 1 ppm ou moins (cette étude et Peretti & Gunther, 2002; Hänni et Pettke, 2002; Wang & Green, 2003).

Le béryllium par lui-même n'est pas un chromophore. C'est le défaut qu'il induit en se substituant à l'aluminium qui semble absorber. En effet, la valence des deux ions est différente (Al^{3+} contre Be^{2+}) laissant un déficit de +1 (l'inverse d'un électron), ce que l'on appelle un trou. C'est donc un centre à trou (hole center en anglais). C'est le même genre de défaut qui est créé par le magnésium (Mg^{2+}) qui donne la couleur jaune à certains saphirs jaunes chauffés (Emmett & Douthit, 1993; Häger, 2001). Un excellent texte synthétisant ce que l'on connaît et ce que l'on peut en déduire raisonna-

blement est proposé par John Emmett (2002).

Ce type de centre semble extrêmement absorbant, vu la profondeur de la couleur pour des teneurs extrêmement faibles. L'on ne dispose malheureusement d'aucune théorie qui permette de prévoir l'absorption de tels défauts, et un gros travail de recherche fondamentale reste à faire à ce sujet.

Si l'on admet que la couleur jaune à orange est due à la présence du béryllium, qui diffuse dans la pierre et joue un rôle identique au titane dans le traitement par diffusion classique des saphirs, le traitement n'est donc pas un simple chauffage, il est assimilable au traitement par diffusion.

Comment alors expliquer que certains corindons traités dans les mêmes conditions et qui montrent eux aussi des concentrations de béryllium, ne changent pas de couleur (Wang & Green, 2003)? Ne doit-on pas envisager que le béryllium soit un élément nécessaire mais peut-être pas suffisant au changement de couleur. Il n'y a donc pas un parallèle exact avec le traitement par diffusion classique. La nouvelle procédure serait une sorte de "révélateur" d'un défaut pour l'instant non identifié (une idée proposée par Tobias Häger). Comment expliquer (étude du GIT non publiée, Pomsawat Wathanakul, pers. comm., 2002) que certains corindons traités montrent des zones de couleurs identiques alors que le béryllium est absent? Pourquoi certaines pierres, pas particulièrement rares (Yianni Melas, pers. comm. 2002) ne "traitent-elles pas?"

Il existe peu d'informations publiées sur ce problème, mais un début de réponse est apporté par John Emmett, qui fait avec le béryllium, le parallèle d'un modèle proposé par Tobias Häger pour le magnésium. Les deux éléments ont une valence de 2+ (Be^{2+} et Mg^{2+}) et forment donc un centre à trou par rapport à l' Al^{3+} du corindon sans impureté. Si le titane (Ti^{4+}) est présent, il peut compenser un défaut 2+. Donc si le titane piège un ion magnésium (Mg^{2+}) ou un ion béryllium (Be^{2+}), il n'y a pas formation d'un centre à trou. Donc les corindons contenant beaucoup de titane non combiné seront moins favorables au nouveau traitement. Pour les plus riches en titane, le traitement restera sans effet.

L'on voit ici que la nature exacte à l'échelle atomique du centre absorbeur, quel qu'il soit, reste mal connue, et que dans ces conditions, il est très difficile de donner un nom au traitement. Le travail à entreprendre pour obtenir une compréhension détaillée des effets du nouveau procédé est au moins de l'ordre de grandeur d'une thèse, et a donc un coût non négligeable.

Conclusion

L'on voit qu'il reste encore beaucoup d'inconnues dans la compréhension du nouveau traitement. Ce n'est pas un équivalent exact du traitement par diffusion classique des saphirs. Il y a quelque chose de plus.

XAVIER FARAH

74, RUE LA FAYETTE, 75009 PARIS

TÉL. : 01 42 46 20 13

ÉMERAUDES
RUBIS
SAPHIRS
DIAMANTS



La preuve absolue du traitement - la détection du béryllium - nécessite le recours à une analyse dont le coût est généralement très largement supérieur à la valeur de la pierre,

ce qui freine les achats et fragilise le marché. Une situation similaire a déjà été déplorée lors de la mise sur le marché des améthystes synthétiques et des topazes bleues irradiées.

Ces deux marchés ont considérablement décliné suite à ces crises. C'est donc le marché de certaines couleurs de saphirs et, pour une moindre part, de rubis, qui est mis en cause.

Références

Call for Thailand to set up governing body to monitor treatments, disclosure issues. *Jewellery News Asia*, No. 219, pp. 68 & 70.

Emmett J.L. et Douthitt T.R. (2002) Beryllium diffusion coloration of sapphire: a summary of ongoing experiments. <http://www.agta.org/consumer/gtclab/treatedsapps04.htm>. Posted 04/09/02

Emmett J.L. et Douthitt T.R. (1993) Heat treating the sapphires of Rock Creek, Montana. *Gems & Gemology*, Vol. 29, No. 4, pp. 250-272.

Emmett J. L. (2002) The effect of Beryllium on the colors of sapphire (unpublished)

Ferguson J., Fielding P.E. (1971) The origins of the yellow, green and blue sapphires. *Chemical Physics Letters*, Vol. 10, No. 3, pp. 262-265

Geological Institute of America (2002) February 25. Press release: Unified AGTA/GIA/Gübelin/SSEF disclosure policy for the corundum treatment coming out of Thailand

Häger T. (2001) High Temperature Treatment of Natural Corundum. *Proceedings of the International*

Workshop on Material Characterization by Solid State Spectroscopy: The Minerals of Vietnam; Hanoi. April 4-10, pp. 24-37

Häimi, H.A. (2002) Ein Besuch bei den Saphirkochern von Chantaburi - gold'or, 4, pp. 110-111.

Häimi, H.A. & Penke, T. (2002): Eine neue Diffusionsbehandlung liefert orangefarbene und gelbe Saphire. - *Zeitschrift der Deutschen Gemmologischen Gesellschaft*, Vol. 51, No. 4, pp. 137-151.

Hughes, R.W. (2002) The skin game. http://www.palagems.com/treated_orange_sapphire.htm

Kizil Yalli M., Corish J. et Metselaar R. (1999) Definitions of the terms for diffusion in the solid state. *International Union of Pure and Applied Chemistry Inorganic Chemistry Division (IUPAC), Commission of High Temperature Materials and Solid State Chemistry, Pure Appl. Chem.*, Vol. 71, No. 7, pp. 1307-1325.

McChow S.E.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, No. 1, pp. 86-90.

Peretti A., Günther D. (2002) : The color enhancement (E) of fancy sapphires with a new heat-treatment technique (Part A) : inducing color zoning by internal (I) migration (M) and formation of color centers. *GRS Swisslab*, 48 p.

Scarratt, K. (2001) Further characterization of sapphires recently treated in Bangkok. AGTA e-mail message and pictures to Laboratory Harmonisation Committee members.

Thailand announces its new disclosure rules on sapphire treatments (2002) *Jewellery News Asia*, No. 218, pp. 19.

Themelis T. (2002) Recap and Update on Mad-Pad-Diffusion-Confusion issue. <http://www.themelis.com/News.htm>. Consulté le 11 avril 2002.

Un nouveau traitement du saphir (2002) *La France Horlogère*, No. 636, pp. 86

Wang W. & Green B. (2003) An update on treated natural corundum, *GIA Insider*, reçu 8 janvier 2003, pp. 2-3.

Weldon R. (2002) Corundum comondrum. *Professional Jeweler*, March 2002, pp. 36-37.

B.A. ASSCHER s.a.

Pierres Précieuses de Couleur depuis 1860

Jean-Edouard

Désportes

Michel Bruley

62 rue La Fayette, 75009 Paris, FRANCE
Tél. 33 (0)1 47 70 78 29 • Fax. 33 (0)1 47 70 95 26
asscherprecious@laposte.net



Fritsch Emmanuel, Chalain J.P., Hänni H., Devouard B., Chazot G., Giuliani Gaston, Schwartz D., Rollion-Bard C., Garnier V., Barda S., Ohnenstetter D., Notari F., Maitrallet P. (2003)

Le nouveau traitement produisant des couleurs orange à jaune dans les saphirs

Revue de Gemmologie, (147), 11-23

ISSN 0398-9011