

Caractéristiques des corindons chauffés et traités par diffusion

par le D^r Henry A. Hänni, FGA, Fondation Suisse pour l'Etude des Pierres Précieuses, Zurich

Depuis deux ans environ, on remarque sur le marché des pierres une offre accrue de saphirs bleus, de belle couleur et surtout d'un poids assez élevé. Assez curieusement, ces gemmes de grande valeur sont souvent offertes par lots de couleur égale. Dès leur apparition sur le marché, ces saphirs ont été examinés avec prudence, car ils éveillaient certains soupçons. Dans le courant de la période d'examens entrepris par notre institut (Bosshart, 1981), les corindons chauffés ont été étudiés lors de différentes assemblées gemmologiques internationales. Nassau, Crowningshield et Liddicoat ont publié des observations assez complètes, mais non exhaustives. Ce rapport représente un complément à un article écrit dernièrement par l'auteur (Hänni, 1982).

Le traitement thermique des corindons est pratiqué depuis fort longtemps, d'une part dans leur pays d'origine, par des méthodes artisanales (par exemple au Sri Lanka), et d'autre part depuis 1973 par des méthodes industrielles. Les méthodes artisanales ne permettent pas un contrôle précis de la température et de l'atmosphère, et par conséquent les résultats sont incertains. La méthode industrielle par contre, telle qu'elle est pratiquée aux Etats-Unis et en Thaïlande – basée sur des conditions contrôlées – garantit le résultat recherché. On peut considérer le brevet de l'Union Carbide de 1973 comme point de départ de cette méthode. Ce brevet décrit des procédés pour atteindre une couleur homogène, pour modifier la couleur d'un corindon et pour produire l'astérisme. Au début, ces techniques ont toujours été appliquées sur du matériel synthétique. Plus tard, le procédé a été testé avec des pierres naturelles et perfectionné par la suite. Les maîtres de cet art sont actuellement les Thaïlandais. Leur dernière création, surprenante, est le saphir de couleur jaune à orange, produit par l'échauffement de matériel de base non défini.

Le but d'un traitement par échauffement est d'intensifier ou d'éclaircir ou de distribuer uniformément la couleur de la pierre. Il peut aussi en améliorer la pureté par la dissolution de certaines inclusions.

L'important est de savoir si des matières étrangères ont été ajoutées pour ce traitement ou si la couleur peut être obtenue sur la base des propres éléments du corindon lors d'un échauffement simple.

K. Nassau a récemment décrit ces différents procédés (tableau 1, Nassau, 1981). Ils peuvent être divisés en deux groupes. Les cas N^{os} 1–6 concernent des pierres ayant uniquement subi un traitement thermique. Dans les cas N^{os} 7–9, des matières capables de produire une couleur ont été introduites pendant l'échauffement. Le cas N^o 6 présente une particularité. Il s'agit de produire, dans des pierres synthétiques, des fissures ayant un aspect naturel.

Traitement thermique

Il s'agit d'un traitement thermique simple (même si la température est très élevée), similaire à celui utilisé pour les zircons, quartz, topazes, tourmalines, zoïsites, etc. La couleur obtenue est considérée comme stable. Selon les règles de la CIBJO, les pierres ayant été traitées selon les procédés 1–5 (tableau 1) peuvent être vendues sans la mention «traité».

Pour mieux comprendre le mécanisme de ces procédés, prenons comme exemple un saphir bleu traité selon le procédé N^o 3 du tableau 1. Le fer et le titane produisent la couleur bleue du saphir (Schmetzer + Bank, 1981). Ils doivent se trouver en paires Fe/Ti dans le réseau cristallin pour produire cette teinte. Lorsque l'un de ces deux éléments est moins représenté, un supplément de l'autre n'arrivera pas à compenser ce défaut. A haute température, la solubilité de Fe et de Ti dans le corindon est plus élevée qu'à basse température. Si l'on refroidit **lentement** un corindon chargé de Fe et de Ti, le titane peut être éliminé du réseau cristallin du corindon sous forme de rutile (soie), TiO₂. Ainsi le titane est écarté comme agent colorant et le fer reste seul.

Tableau 1

Procédés de traitement thermique et par diffusion des saphirs et rubis

d'après K. Nassau (1981)

Traitement	Indication des conditions	Résultats
1. Echauffement seulement	Température moyenne (1300 °C)	Développement d'une étoile (astérisme)
2. Idem	Haute température (1600 °C), refroidissement rapide	Élimination de soies et d'astérisme
3. Idem	Echauffement dans atmosphère de réduction (1600 °C)	Développement possible de couleur (bleu)
4. Idem	Echauffement dans atmosphère d'oxydation (1600 °C)	Affaiblit le bleu
5. Idem	Echauffement de longue durée (1800 °C)	Affaiblit les striations de couleur (Verneuil)
6. * Echauffement sous conditions inconnues		Produit des fissures (empreintes digitales)
7. Diffusion d'impuretés dans la matière première, échauffement de longue durée (1800 °C)	Addition de TiO ₂	Apparition d'une étoile (astérisme)
8. Idem	Addition de TiO ₂ ou/et Fe ₂ O ₃	Produit une couleur bleue
9. Idem	Addition de Cr ₂ O ₃ , NiO, etc.	Produit une autre couleur (par exemple orange)

* Ce procédé est utilisé sur les corindons synthétiques pour développer des inclusions d'apparence naturelle.

Un échauffement à 1600 °C et un refroidissement **rapide** peuvent transformer par contre un corindon bleu clair comportant des soies de rutile en corindon bleu foncé et pur. Le rutile TiO₂ s'est dissous et va rejoindre le fer éventuellement présent pour former des paires Fe/Ti (Fe²⁺/Ti⁴⁺, «charge transfer»).

Traitement par diffusion

Pour les traitements 7–9, tableau 1, les circonstances sont différentes. Ici, des quantités minimes d'éléments de trace sont ajoutées pendant l'échauffement. La mise en évidence d'un tel traitement ne nous intéresse pas seulement pour des raisons commerciales. Selon les règles de la CIBJO, ces produits doivent être vendus comme étant «modifiés artificiellement par diffusion». L'addition de la couleur à la pierre se fait par diffusion. A une température de 1700 °C, le réseau cristallin du corindon est moins serré, les atomes peuvent être déplacés facilement et ils sont plus écartés l'un de l'autre qu'à basse température. Sous ces conditions, proche du point de fusion, le

cristal est prêt à absorber en surface des quantités minimes de fer et de titane. La profondeur de cette pénétration dépend de la température et de la durée du traitement. Une température très élevée provoque souvent une fusion partielle de la surface, car la présence d'éléments de trace rabaisse un peu le point de fusion. Les faces polies seront alors parsemées de petits cratères et de gouttelettes. Par conséquent, il faudra les repolir. Ce traitement touche uniquement la surface de la pierre, c'est-à-dire qu'un saphir traité de cette manière, après avoir été fortement repoli, sera éventuellement à nouveau un corindon incolore. L'appellation incorrecte de «coated sapphire» (saphir enduit) est occasionnellement utilisée. Contrairement au cas du béryl recouvert d'émeraude synthétique (selon Lechleitner), le corindon traité par diffusion ne présente pas de «couche de culture». Ici une quantité minime de couleur a pénétré par la surface.

La méthode de diffusion n'est pas exclusivement utilisée pour les saphirs bleus, mais peut produire une couleur rouge ou padparadja si l'on introduit dans la pierre les éléments correspondant à ces couleurs.

Caractéristiques des saphirs chauffés

Pour les expériences décrites ci-dessous, le saphir de Ceylan a été utilisé comme matériel de base. Ces saphirs représentent la majeure partie des pierres pouvant être traitées, et qui donnent d'excellents résultats. Avant le traitement, les pierres sont claires, partiellement traversées par des soies, avec d'étroites zones colorées ou avec une turbidité laiteuse. Les pierres peuvent être brutes ou taillées. Lors d'un échauffement rapide et à température élevée, qui dure normalement 1 à 2 jours, des tensions se produisent qui peuvent engendrer des fissures. Les endroits les plus exposés sont ceux où l'homogénéité de la pierre est interrompue. Des fissures vont donc souvent se produire autour des inclusions et à la surface de la pierre. En fonction de la nature des inclusions (gaz, liquide ou minéral), la dilatation est différente et provoque des risques accrus de formation de fissures. Ce phénomène se produit aussi dans la nature lors de la métamorphose d'une roche. Cependant, le processus artificiel, probablement de par son déroulement rapide, provoque des inclusions d'aspects différents. Ceci devient évident si l'on compare des photos d'inclusions de pierres non traitées (Gübelin, 1973) avec celles qui figurent dans cet article.

A part la modification des inclusions présentes avant le traitement, de nouvelles formes d'inclusions peuvent apparaître. La figure 1 montre la transformation des zones de croissance (auparavant du rutile?). Sur la figure 2, on aperçoit des agrégats blancs en forme de boules, ayant une surface couverte d'aiguilles. Ces «balles de ping-pong» sont souvent entourées de fissures de tension en forme de disques. Les fissures ressemblent beaucoup aux fissures naturelles et structurées des saphirs de Ceylan non traités. En général, les fentes cicatrisées des pierres naturelles ont des formes subtiles comme des ailes d'insectes, tandis que dans les pierres chauffées, elles, sont plutôt lourdes, en forme de tuyaux et de gouttes en rangs.

La figure 3 montre un type de fissure de tension qui n'existe pas dans le corindon non traité et qui ressemble à celle trouvée dans le péridot. Cette fissure prend également la forme d'un disque, elle est iridescente et rappelle un atoll. Au centre, on observe souvent la présence d'un grain minuscule. Ces petites fissures ont une apparence lisse et seule leur périphérie est structurée.

Une surface d'apparence brûlée ou grêlée constitue une autre caractéristique du corindon traité thermiquement. C'est normalement pour cette raison que la pierre sera repolie, mais on oublie souvent de petites facettes ou des régions de la rondiste.

Les inclusions des figures 1–4 peuvent être observées aussi bien dans les saphirs chauffés que dans les corindons traités par diffusion, puisqu'elles sont le résultat d'un échauffement à haute température.

Caractéristiques des saphirs traités par diffusion

La première indication caractéristique des saphirs traités par diffusion est une zone foncée autour de la rondiste, visible à l'œil nu (fig. 1 + 5). Dans cette zone, la pierre est mince, de sorte que c'est ici que l'effet de diffusion est le plus évident. Au centre de la pierre, une «fenêtre» est souvent visible. La couleur paraît plus claire car, à cet endroit, l'effet de la couche de diffusion est plus faible.

La rondiste peut paraître incolore lorsque la couche de diffusion a été entièrement supprimée lors d'un repolissage. Elle est en général biseautée, composée de petites marches.

Les rainures et les fossettes à la surface d'une pierre prête à subir le traitement permettent une absorption de la couleur plus favorable (fig. 6). Une fissure ouverte possède deux faces, la couleur peut donc pénétrer entre les deux faces et produit deux couches traitées (fig. 7 + 8). Le résultat en est un bleu plus prononcé. La fossette de la figure 9 montre la disparition latérale rapide de la couleur.

Si un corindon traité par diffusion est observé en immersion dans un liquide à haut indice de réfraction, les arêtes qui sont colorées plus fortement que les facettes sont facilement visibles. Les différences de saturation de couleur dans les facettes sont, par suite d'un repolissage exécuté de manière irrégulière, bien visibles dans l'immersion (fig. 10).

References

- Bosshart, G. (1981): Was sind "coated sapphires"? Schweizerische Uhrmacher- und Goldschmiedezitung.
- CIBJO (1981): Les décisions de la CIBJO. Confédération internationale de la bijouterie, joaillerie, orfèvrerie, des diamants et pierres (Paris). France horlogère, juin, 1981.
- Dern, H. (1973): Die nachträgliche Korrektur von Farbfehlern an natürlichen und synthetischen Korunden. Z. Dt. Gemmol. Ges. 22, 4, 179–182.
- Gübelin, E. (1973): Innenwelt der Edelsteine. ABC-Verlag, Zürich.
- Gunaratne, H. (1981): "Geuda sapphires" – their colouring elements and their reaction on heat. J. Gemmol. XVII, 192–200.
- Hänni, H.A. (1982): Zur Erkennung diffusionsbehandelter Korunde. Z. Dt. Gemmol. Ges. 31, 1/2, 49–57.
- Nassau, K. (1981): Heat treating ruby and sapphire: Technical aspects. Gems + Gemology, 121–131.
- Sasaki, I. (1981): Treatment of sapphires. Z. Dt. Gemmol. Ges. 29, 66.
- Schmetzer, K., Bank, H. (1980): Explanations of the absorption spectra of natural and synthetic Fe- and Ti-containing corundums. N. Jb. Mineral. Abh. 139, 216–225.
-

Spannungsrisse und dunkler Ring an der Rundiste eines Diffusions-Saphirs. Die faserartigen Einschlüsse folgen ungefähr den Wachstumszonen.

Fissures de tension et bague foncée autour de la rondiste d'un saphir traité par diffusion. Les inclusions fibreuses suivent à peu près les zones de croissance.

Weisse kugelige Aggregate mit radialstrahligem Aufbau, umgeben von z.T. ausgeheilten Spannungsrisse, in einem erhitzten Saphir.

Un agrégat en forme de boule avec une structure radiale entouré d'une fissure de tension, dans un saphir traité par échauffement.



1



2

Scheibchenförmige Spannungsrisse mit Interferenzfarben, an Atolle oder Seelilienblätter erinnernd, in einem erhitzten Saphir.

Fissures de tension en forme de disque avec couleurs d'interférence qui rappellent un atoll ou un nénuphar, dans un saphir traité par échauffement.



3

4



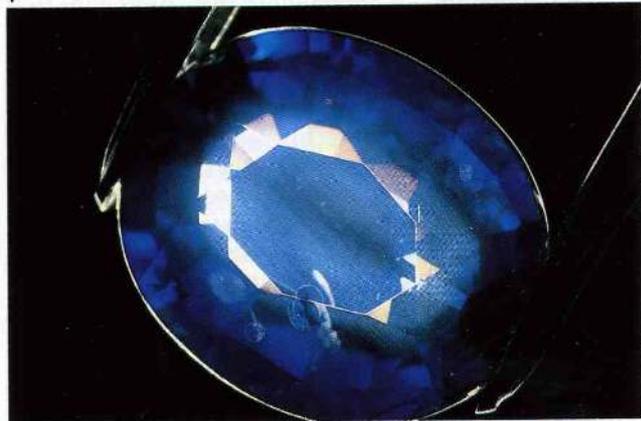
Scheibchenförmige Spannungsrisse, staub- und faserartige Einschlüsse in einem erhitzten gelben Korund.

Fissures de tension en forme de disque, inclusions en forme de fibres et de poussière dans un corindon jaune, traité par échauffement.

Diffusionskorund, saphirblau, mit dunklem Ring an der Rundiste und «Farbloch» im Zentrum.

Corindon bleu traité par diffusion avec une zone foncée autour de la rondiste et une «fenêtre» au centre.

5



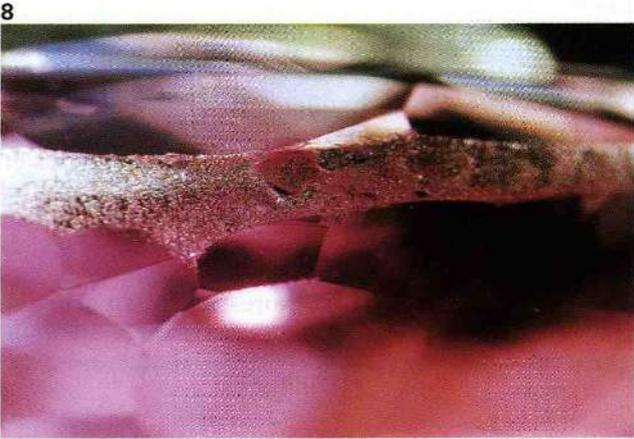


◀ *Verstärkt gefärbte Verletzung (vergrößerte Oberfläche) im Unterteil eines blauen Diffusionskorundes. Diese Farbkonzentration läuft seitlich rasch aus.*
La saturation prononcée d'une percussion (surface agrandie) dans le pavillon d'un corindon bleu traité par diffusion. La concentration de couleur s'allégit rapidement.

6

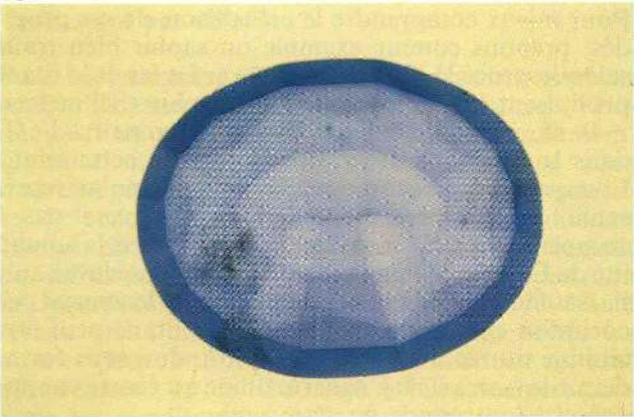


▲ *Diffusionsbehandelter Korund mit zwei Risschen an der Rundiste, die verstärkt gefärbt sind.*
Corindon traité par diffusion avec deux fissures de couleur plus prononcée sur la rondiste.



▲ *Angeschmorte Oberfläche an der Rundiste eines roten, diffusionsgefärbten Korundes. Das Risschen im Zentrum des Bildes hat verstärkt Farbe aufgenommen.*
Apparence brûlée de la surface de la rondiste d'un corindon rouge traité par diffusion. La petite fissure au centre de la photo a absorbé davantage de couleur.

10



▲ *Farbkonzentrationen in einer Vertiefung eines diffusionsbehandelten blauen Korundes.*
Des concentrations de couleur dans une fossette d'un corindon bleu traité par diffusion.

◀ *Diffusions-Saphir in Benzoesäure-Enzylester als Immersionsflüssigkeit. Die unterschiedlich stark gefärbten Facetten und die verstärkt gefärbten Kanten treten deutlich hervor.*
Un saphir traité par diffusion observé en immersion dans un liquide à haut indice de réfraction (benzoëate). Les arêtes des facettes, plus colorées, sont très facilement visibles.