

RAMAURA – UNE NOUVELLE SYNTHÈSE DE RUBIS

G. Bosshart, Fondation suisse pour l'étude des pierres précieuses, Zurich

Résumé

Nous avons testé sept rubis de la nouvelle synthèse, qui se divisent en rouge foncé, riche en chrome, et en rouge violacé pâle, pauvre en chrome. Le premier type de synthèse contient des drapeaux de résidus de fondants et réagit aux ondes UV comme les rubis synthétiques. Le second est pratiquement dépourvu d'inclusions, il ne contient pas de plaquettes de cristal de platine et réagit aux UV comme les rubis naturels. Pour l'instant, seul un nouveau genre de caractéristiques de croissance, composées de zones colorées aiguës, cunéiformes et d'inhomogénéités de croissance fuselées, nous permet d'identifier cette dernière version. Ni les données optiques ni les déterminations qualitatives d'éléments de trace ne nous donnent un diagnostic certain en ce qui concerne les deux sortes de synthèses de Ramaura.

Une autre série de 16 synthèses, non sélectionnées du point de vue chimique, ni optique, confirme les résultats des recherches effectuées sur les sept premiers échantillons et montre tous les stades entre les deux types de synthèses en ce qui concerne leur comportement sous les UV et la chimie des traces. Nous avons rencontré dans la deuxième série de pierres, à plusieurs reprises, une nouvelle inclusion en forme de fines bandes qui ressemble à de la poussière et à des queues de comètes.

Il ne se passe pas une année sans qu'apparaisse une nouveauté dans le domaine des imitations des pierres précieuses. Au vu des difficultés actuelles du marché de la bijouterie et des pierres précieuses, la stimulation commerciale à produire une luxueuse synthèse de rubis ne peut être la même que celle par exemple de la fabrication d'une excellente imitation d'opale en plastique bon marché ou d'une imitation du lapis-lazuli à base de verre de cobalt trempé. Pourtant, le rubis reste de loin la pierre précieuse la plus imitée. A l'inhabituelle synthèse de Knischka (le plus souvent composée d'un noyau de rubis enrobé synthétiquement) succède maintenant une synthèse de Ramaura, tout aussi raffinée. Elle est distribuée depuis février 1983 par Overland Gems, Ramaura Division, Los Angeles/USA.

Résultats des examens gemmologiques

Nous avons examiné sept échantillons facettés, transparents, de colorations rouges bien différentes. Optiquement, les pierres rouge foncé se sont comportées nettement différemment des exemplaires plus pâles, rouge légèrement violacé, ce qui nous indique en premier lieu que la teneur en éléments de traces et les propriétés d'absorption sont variables. De plus, les deux versions de la nouvelle synthèse se distinguent par des inclusions de type différent.

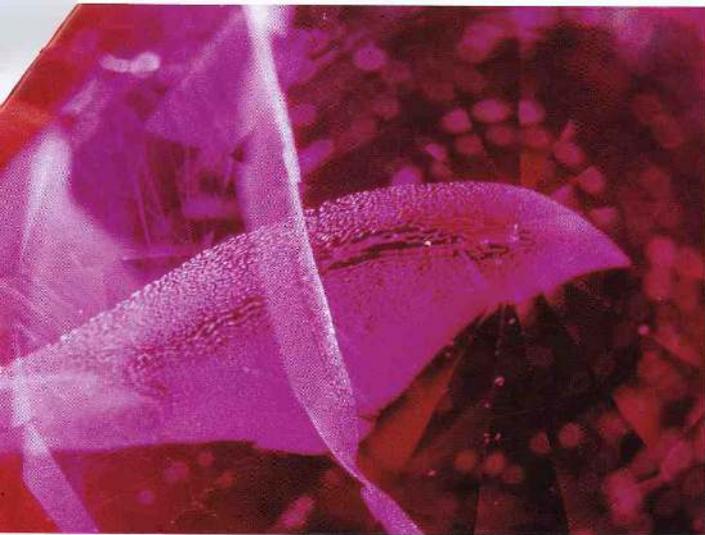
Comme pour toutes les autres synthèses de rubis, l'examen de l'indice de réfraction de la lumière, de la biréfringence, du dichroïsme et de la densité ne permet pas de différencier les pierres examinées des rubis naturels. L'image de l'axe optique est invariablement uniaxiale, à l'encontre de nombreux vrais rubis de Thaïlande, d'Afrique de l'Est, etc. Une deuxième série fut composée de seize synthèses de tonalité et de saturation de couleur comparables, dont le poids se situait entre 0,51 et 5,98 ct (neuf pierres taillées de formes différentes et sept cristaux bruts).

a) Microscopie

Au microscope, on reconnaît un bon nombre de caractéristiques, qui ne se rencontrent pas dans chaque rubis synthétique de Ramaura, mais qui sont typiquement formées et en partie déterminantes.

Les inclusions des échantillons rouge foncé contiennent des drapeaux légèrement arqués, se croisant (fig. 1), composés de bâtonnets relativement fins et de gouttelettes de restes de flux (sels fondants) blancs. La fig. 2 montre un drapeau de filets fins dans un état avancé de dissolution. Le dessin cellulaire, alvéolé (et non pas le matériau croûteux qui est blanc à la lumière réfléchie) de ces drapeaux de flux nous rappelle fortement les apparitions des fissures de guérison dans des rubis naturels. Une zonation de croissance basale en forme d'étroites lamelles contrastées a également été constatée (fig. 3), accompagnée d'aucune autre inclusion à part de fentes.

L'image des inclusions des synthèses de rubis rouge pâle ne présente pas de drapeaux de restes de fondants, mais révèle par contre des inhomogénéités de croissance riches en contrastes, parallèles, fuselées, d'un relief faible à fort, qui ressemblent aux traînées étirées dans le verre (fig. 4). De plus, on a pu observer des zones cunéiformes d'un rouge foncé prononcé (fig. 5). L'angle aigu de ces zones bien définies (env. 30°) est inconnu sous cette forme dans les rubis naturels et peut être considéré comme un élément d'identification des synthèses de Ramaura, comme les fuseaux de la fig. 4. Il n'est pas encore possible de dire si les rangées et groupes de minuscules particules non identifiées avec précision, rencontrées dans un seul des rubis synthétiques (fig. 6), peuvent avoir une valeur diagnostique. Il faudra attendre l'examen d'un grand nombre d'échantillons afin d'établir une statistique. Il en va de même pour une inclusion cristalline blanchâtre, isotrope, unique, dont la nature reste à déterminer (cristal positif ou négatif?).



2

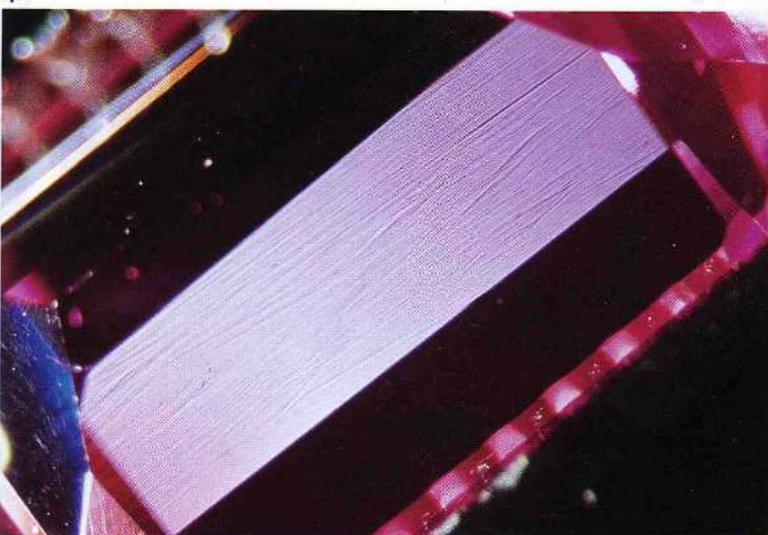


- 1) Deux drapeaux de restes de fondants blancs se croisant dans un rubis synthétique de Ramaura rouge foncé. Champ noir 25 × linéaire.
- 2) Filets fins de restes de fluides dans une synthèse de Ramaura ressemblant à des motifs de rayons et d'alvéoles dans les fentes des rubis naturels. Champ noir 40 × linéaire.
- 3) Lamelles basales étroites, de largeurs différentes, et fentes dans un rubis synthétique de Ramaura. Champ noir 12 × linéaire.
- 4) Inhomogénéités de croissance subparallèles, en forme de fuseau, dans une synthèse de Ramaura légèrement rouge violacée. Champ noir 18 × linéaire.

Les seize synthèses de rubis de la deuxième série ont en général montré les mêmes inclusions que les sept pierres déjà décrites. Nous y avons constaté trois nouveautés fondamentales. Les drapeaux de fondants n'étaient pas blancs mais teintés d'orange. Ils étaient également visibles dans les synthèses plus claires, par endroits grossiers et en

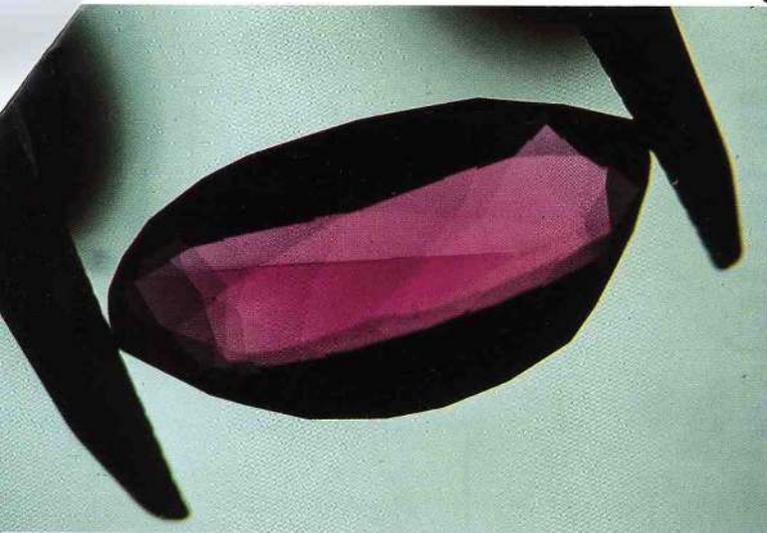


3

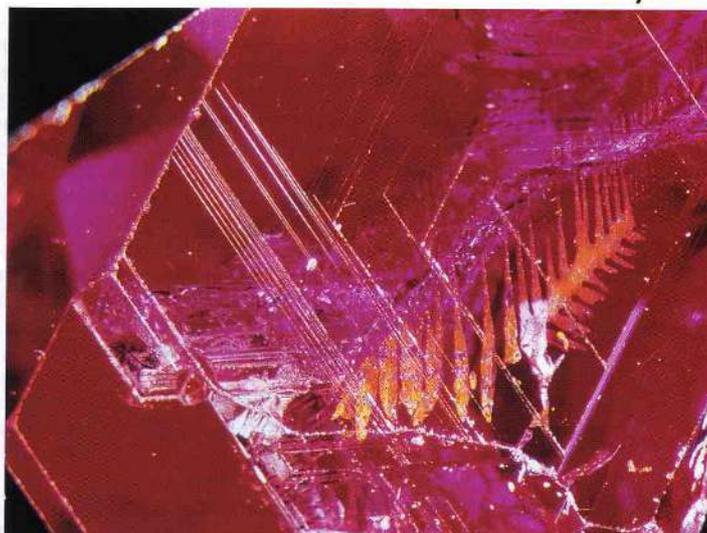


- 5) Zone cunéiforme inhabituelle rouge foncée. Champ clair à immersion 13 × linéaire.
- 6) Rangées et groupes de minuscules inclusions non identifiables dans un rubis de Ramaura. Champ noir 29 × linéaire.
- 7) Restes de fondants granulés de couleur orange, disposés en arêtes de poisson, sous la surface étagée d'un cristal rhomboédrique de Ramaura. Champ noir 15 × linéaire.
- 8) Deux traînées de fines inclusions, ressemblant à des queues de comètes, à proximité d'un voile blanc légèrement arqué, dans un rubis synthétique de Ramaura. Champ noir 33 × linéaire.

masse compacte et, dans un exemplaire, ramifiés comme des arêtes de poisson (fig. 7). Un plus grand nombre d'échantillons contenait de petits voiles blancs, arqués, groupés, avec des motifs ressemblant à des fissures de guérison. Nous avons également découvert de fines bandes blanchâtres d'inclusions, semblables à de la poussière,



5



7



6



8

bandes parallèles ou en forme de queue de comète, et qui sont comparables à celles apparues dans les rubis synthétiques de Kashan (fig. 8).

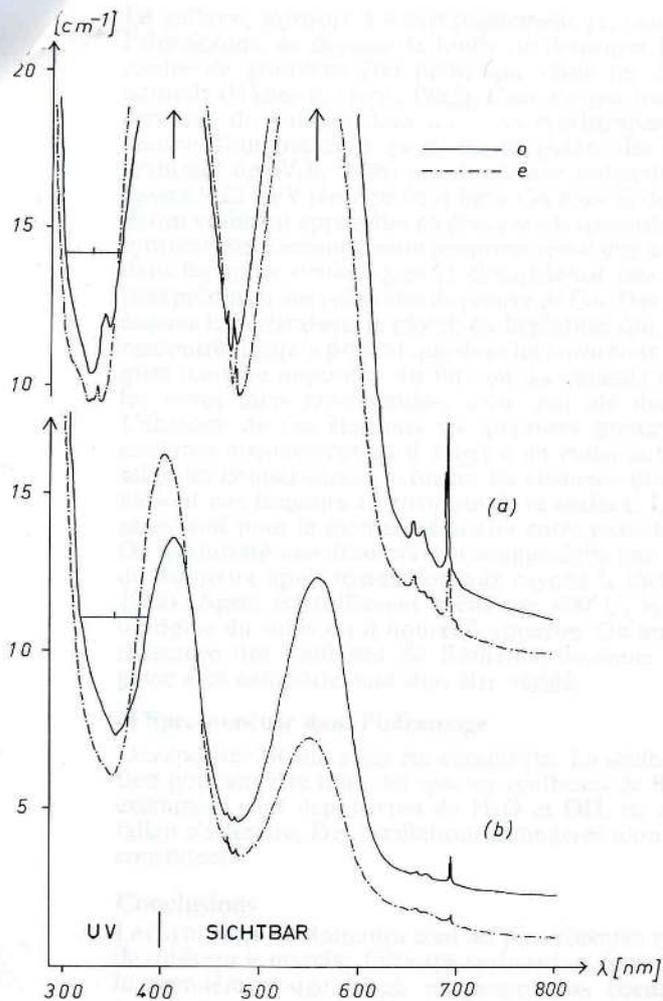
Après avoir examiné les vingt-trois synthèses de Ramaura, nous constatons qu'aucune d'entre elles ne contenait l'ensemble des différentes sortes d'inclusions décrites et que l'on n'y a jamais rencontré des plaquettes de métal noble. Par contre, on y a fréquemment trouvé de grands cristaux négatifs, des drapeaux de fondants grossiers et également des zones de couleurs pointues, ainsi que des fuseaux de croissance inconnus dans des rubis synthétiques. Ces fuseaux de croissance peuvent être utilisés pour le moment comme critère d'identification.

On peut ajouter que ces zones de coloration, suivant la direction dans laquelle elles sont observées, peuvent donner une impression de couleur brun-rouge, ce qui représente un effet optique dû à une légère perte de lumière sur le plan de ces zones. L'expression «traînée» conviendrait mieux pour la description d'inclusions dans le verre, bien que ces inhomogénéités y apparaissent non seulement courbées ou entrelacées de manière complexe, mais également plus ou

moins étirées en ligne droite et peuvent ainsi ressembler aux «fuseaux» de la synthèse de Ramaura.

b) Spectrométrie d'absorption UV/VIS

L'inhabituelle pauvreté en inclusions d'une partie des synthèses de Ramaura exige une confirmation de l'identification au microscope, à l'aide de méthodes indépendantes comme la spectrométrie d'absorption (Bosshart, 1981), l'analyse des éléments de trace (Hänni & Stern, 1982; Hänni, 1984), etc. Le procédé spectrométrique exploite les différences d'absorption, qui dépendent de la teneur en éléments colorants et des valences des différents ions. La méthode a pu être confirmée depuis la publication par des spectres de nouveaux rubis. D'après les dernières recherches, il s'avère qu'il faut étendre les champs de populations publiés des rubis synthétiques de Kashan et de Knischka (Bosshart, 1981, fig. 3 et 4). Jusqu'à présent, peu de synthèses de Knischka et de Chatham se recourent avec des champs de populations de vrais rubis. C'est le cas seulement lorsque l'on est en présence de noyaux de vrais rubis qui ont été recouverts de rubis synthétique par cristallisation.



9) Spectres d'absorption polarisés de deux rubis synthétiques de Ramaura taillés, enregistrés à température ambiante: a) 0,839 ct, rouge foncé, b) 0,937 ct, légèrement violacé. Oscillation o perpendiculaire et oscillation e parallèle à l'axe principal c. α = coefficient d'absorption (valeurs approximatives). Les courbes de b sont influencées par une légère teneur en fer en dessous de 410 nm. Fort dichroïsme.

A notre grande surprise, le résultat de l'absorption aux UV des quatre exemplaires rouges les plus pâles parmi les sept observés se situe dans le champ des «naturels». Les trois synthèses rouge foncé se trouvent par contre en dehors. On n'a pas mesuré d'autres critères d'absorption permettant de différencier les synthèses de Ramaura des vrais rubis. En particulier, il n'y a pas de lignes ou de bandes qui nous indiqueraient une présence de terres rares (Kane, 1983 a, b). Les lignes d'absorption à 343 nm (vibration de lumière ordinaire o) et 334 nm (e) du rubis synthétique de 0,839 ct (fig. 9a) ressortent davantage que dans les rubis véritables et synthétiques observés jusqu'à présent. Elles n'ont pas de rapport avec la faible teneur en fer. La présence de chrome dans cette pierre rouge foncé est particulièrement élevée, ainsi les maxima des bandes de Cr à environ 405 et 550 nm n'ont pu être dessinés.

L'absorption du deuxième rubis synthétique (0,937 ct) représentée à la fig. 9b montre une teneur en chrome bien inférieure et une teneur en fer semblable, ce qui confère à cet exemplaire une couleur rouge violacée relativement pâle. Ses minima d'absorption absolus et les centres de profil en UV se situent à des longueurs d'onde plus élevées que dans les courbes d'absorption des synthèses rouge foncé. Les profils (dans les fig. 9a et 9b dessinés seulement pour l'oscillation o) sont également plus larges. Les données, pour o par exemple 349/69 nm, ont pour conséquence que la synthèse de Ramaura la plus pâle tombe dans le domaine publié des champs de populations des «naturels», alors que les valeurs des mesures de l'échantillon rouge foncé (environ 330/56 nm) nous conduisent à la limite supérieure du champ de Knischka.

La deuxième série d'échantillons confirma la supposition que seule une partie des synthèses de Ramaura se trouve en dehors des champs de populations des véritables rubis.

Résultats des recherches effectuées à l'aide de méthodes d'analyses modernes

a) Fluorimétrie

La présence prétendue de terres rares dans les synthèses de Ramaura ne se manifeste pas en une différence visible quant à la fluorescence aux UV aussi bien en onde courte que longue. C'est pour cela que les spectres d'excitation et d'émission des sept échantillons ont été enregistrés. Des spectres caractéristiques en rapport avec la teneur en terres rares n'ont pas été observés avec les instruments, même si leur présence en quantité infime (ppm) devrait nous donner des émissions.

Les spectres non polarisés, enregistrés à une température ambiante, ont fait apparaître une variabilité quantitative considérable dans l'intensité des bandes d'excitation, une particularité qui a déjà été constatée dans les synthèses de Knischka (Bosshart, 1981, fig. 5). Qualitativement, ils se sont comportés comme tous les diagrammes de rubis (même quantité de sommets à des longueurs d'ondes identiques). Pour compliquer les choses, il manque même dans les spectres des Ramaura dont il est question la bande d'excitation à 268 nm, pourtant typique pour les rubis synthétiques.

Quelques synthèses de Ramaura de la deuxième série manifestèrent comme caractéristique essentielle une fluorescence aux rayons UV à onde longue, qui fut distinctement jaune pour les cristaux bruts et rouge avec un soupçon de jaune pour les pierres taillées. Cela représente un nouveau diagnostic positif qui distingue les rubis synthétiques des naturels.

b) Analyse de la fluorescence aux rayons X

Les résultats qualitatifs obtenus par l'analyse de la fluorescence aux rayons X à dispersion d'énergie, pour les synthèses de Ramaura (FRX-DE) mesurés par W.B. Stern et B. Suhner, coïncident, au rapport de quantité des éléments chromophores chrome et fer présents. Comme déjà constaté par la spectrométrie, la teneur en Cr est élevée et la teneur en Fe faible dans les synthèses rouge foncé, alors que dans les synthèses rouge pâle les deux éléments figurent en petite, même infime quantité (dans un échantillon, on n'a pas trouvé de Fe). Des traces de vanadium n'ont pas été découvertes, celles de manganèse seulement dans un échantillon et celles de titane et de calcium dans plusieurs exemplaires.

Le gallium, élément d'accompagnement géochimique de l'aluminium, ne dépasse la limite de détection FRX-DE (ordre de grandeur 200 ppm) que dans les corindons naturels (Hänni & Stern, 1982). L'on n'a pas trouvé avec certitude du gallium dans les rubis synthétiques de Ramaura. Toujours est-il qu'au moins quatre des sept diagrammes de W.B. Stern montrent une indication d'une ligne à 9,25 KeV (énergie de la ligne Ga K α). Si du gallium devait vraiment apparaître en plus grande quantité dans les synthèses de Ramaura, cette propriété serait une nouveauté dans les rubis synthétiques et demanderait une nouvelle interprétation des méthodes de preuve de Ga. Des éléments comme le molybdène, le plomb ou le platine, qui n'ont été rencontrés jusqu'à présent que dans les corindons synthétiques (comme impuretés du flux ou du creuset) ainsi que les terres rares mystérieuses, n'ont pas été découverts. L'absence de ces éléments en quantités mesurables ne confirme aucunement qu'il s'agit d'un rubis naturel, car selon les connaissances actuelles les éléments mentionnés ne sont pas toujours à proximité de la surface. Les terres rares sont pour le moment à mettre entre parenthèses.

On a constaté une décoloration orange dans une synthèse de Ramaura après irradiation aux rayons X (Schmetzer, 1983). Après échauffement à environ 400°C, la couleur d'origine du rubis est à nouveau apparue. Qu'une reconnaissance des synthèses de Ramaura devienne possible grâce à ce comportement doit être vérifié.

c) Spectrométrie dans l'infrarouge

Des spectres IR ont aussi été enregistrés. La seule affirmation pouvant être faite, est que les synthèses de Ramaura examinées sont dépourvues de H₂O et OH, ce à quoi il fallait s'attendre. Des oscillations étrangères n'ont pas été constatées.

Conclusions

Les synthèses de Ramaura sont les plus récentes synthèses de rubis sur le marché. Elles apparaissent en deux versions; la première, rouge foncé, ne posant pas beaucoup de problèmes, reconnaissable à des drapeaux de fondants diagnostiques ainsi qu'à un comportement caractéristique aux UV, la deuxième, rouge pâle, pauvre en chrome. Ce deuxième type de synthèse de Ramaura se distingue par des propriétés inhabituelles, énumérées ci-dessous, dont l'identification peut poser des problèmes à l'avenir, tant le produit est raffiné:

- a) pauvreté générale en inclusions, abstraction faite des caractéristiques de croissance internes (zonations de couleurs pointues et inhomogénéités de croissance fusées),
- b) absence de plaquettes de platine (souvent présentes en grandes quantités dans d'autres synthèses élaborées à l'aide de fondants),
- c) absence de turbidités (présentes dans les premières synthèses de Knischka),
- d) absence de tons de couleur et de dichroïsmes inhabituels (présents dans certaines synthèses de Kashan),
- e) teneurs en partie semblables en éléments colorants et, lié à celles-ci, un comportement de fluorescence et d'absorption d'UV identique à certains rubis véritables,
- f) teneur en traces de gallium apparemment plus élevée que dans les autres synthèses de rubis,
- g) absence de concentrations de métaux étrangers, vérifiables à l'aide de FRX-DE.

Ces constatations provisoires (excepté a et e) sont égale-

ment valables pour les synthèses rouge foncé, riches en chrome. Ni cette synthèse ni l'autre, rouge pâle, plus problématique, ne semblent être des produits issus de méthodes de synthèses antérieures, mais plutôt des développements avancés. La propriété d'absorption UV anormale et la teneur en Ga confirment que les synthèses de Ramaura rouges violacées pourraient être issues d'une recristallisation de corindons naturels, comparable à la fabrication de rubis synthétiques à partir de matériau des Indes, déjà réalisée (Knischka, 1981).

L'identification de rubis à l'aide de la spectrométrie d'absorption UV doit être revue. Dans ce but, d'autres synthèses de Ramaura et de Knischka seront mesurées prochainement. Nous nous attendons à ce que le recoupe-ment des champs de population des rubis naturels et synthétiques soit limité et que les rubis de Thaïlande ne soient pas tangents. Cela ne serait pas sans signification, car les inclusions de ces derniers, suite au traitement de chaleur qu'ils subissent aujourd'hui, prennent souvent une apparence proche des synthétiques.

Nous avons attiré l'attention plusieurs fois sur la possibilité d'une différenciation certaine entre les rubis synthétiques et naturels à l'aide des rapports des éléments de trace. L'examen en Ga avec FRX-DE en est un premier essai, qui devrait être quantifié. Pour l'élaboration de telles méthodes, il est nécessaire d'effectuer de nombreuses mesures sur des échantillons de rubis de provenance sûre, à l'aide de microsondes et d'autres procédés d'analyses sensibles (absorption d'atomes, activation de neutrons, luminescences, cf. Hänni, 1984). La topographie à rayons X ou la résonance de spin électronique pourraient nous livrer d'autres méthodes de définition. Malheureusement, les laboratoires universitaires bien équipés, qui ont les moyens techniques et financiers pour de telles installations, sont rares.

Remerciements

Un merci tout particulier à R.E. Kane, GIA Los Angeles, pour l'instigation à la recherche et la mise à disposition d'échantillons; au Dr B. Suhner, Herisau, pour les enregistrements Em/Ex et les spectres IR ainsi que les mesures des données FRX-DE; au professeur W.B. Stern de l'Université de Bâle pour les diagrammes FRX-DE indépendants, et spécialement au Dr H. A. Hänni, de l'Université de Bâle et de la Fondation suisse pour l'étude des pierres précieuses de Zurich, pour la mise à disposition des diagrammes FRX-DE, pour les microphotos et des entretiens d'une grande valeur.

Références

- BOSSHART, G. (1981): Die Unterscheidung von echten und synthetischen Rubinen mit UV-Spektralphotometrie. *Z. Dt. Gemmol. Ges.* 30, 157-169. Dito (1982): Distinction of Natural and Synthetic Rubies by Ultraviolet Spectrophotometry. *J. Gemm.* 18, 145-160.
- HÄNNI, H.A. (1984): L'expertise d'authenticité de corindons, les méthodes et leurs limites. *Journal suisse d'horlogerie et de bijouterie*, 3, 7 pages.
- HÄNNI, H.A. & STERN, W.B. (1982): Über die Bedeutung des Gallium-Nachweises in Korunden. *Z. Dt. Gemmol. Ges.* 31, 255-260.
- KANE, R.E. (1983 a): Communication personnelle.
- KANE, R.E. (1983 b): The Ramaura - Synthetic Ruby. *Gems & Gemology*, 19, 130-148.
- KNISCHKA, P.O. (1981): Communication personnelle.
- SCHMETZER, K. (1981): Communication personnelle.