

Les pierres précieuses... une nouvelle science ?

Jean-Claude Boulliard

Résumé Avec le développement des synthèses et des traitements, l'étude des pierres gemmes, la gemmologie, a recours aux techniques modernes de laboratoire. Des scientifiques, minéralogistes, géologues ou physiciens, se sont investis dans cette discipline qui est devenue une discipline scientifique à part entière.

Mots-clés Pierres précieuses, gemmes, gemmologie, cristallographie.

Abstract Gemology... a new science?

With the increase of synthetic and treated stones, the study of gems, the gemology, more and more requires complex scientific methods. A significant number of scientists, mineralogists, geologists or physicists, focus their studies on gems and related topics. Gemology may be consider now as a truly branch of science.

Keywords Gemology, gems, crystallography.

Certains minéraux, extraits du sous-sol, et certaines matières biologiques se singularisent par des qualités qui les rendent attrayants. Ce sont pour l'essentiel leur brillance (leur éclat pour utiliser un terme plus juste), leur transparence et/ou leur couleur. Si de plus ils sont rares et suffisamment tenaces pour être insérés dans un bijou ou un joyau et durs pour garder leurs qualités, on les qualifie communément de *précieuses*. C'est un terme qu'il faut maintenant manier avec prudence car le décret n° 2002-65 du 14 janvier 2002 préconise l'utilisation du terme de *Pierre Gemme*, peu connu du grand public et qui prête parfois à confusion car la gemme désigne aussi la résine de pin ! Ceci étant, les professionnels et amateurs utilisent de plus en plus les termes de pierres gemmes ou gemmes et de gemmologie. Ils se mettent en conformité avec les pays anglo-saxons où l'on parle depuis longtemps de « gems », « gemology » (E.-U.) et « gemmology » (R.-U.).

Revenons au décret. On remarque qu'il introduit aussi des mots comme *traité*, *reconstitué*, *composite*, *synthétique*, *artificiel* ou *imitation*. Que viennent-ils faire ici ?

Les gemmes et la chimie : une histoire (presque) ancienne

Dans son acceptation première, historique, une gemme est un matériau naturel qui n'a subi que des actions de mise en forme comme le sciage et le polissage.

À la fin du Moyen Âge et durant plusieurs siècles, le nombre de gemmes était restreint. Outre le diamant, rubis, saphir et émeraude, on peut ajouter : les agates (et autres variétés de calcédoine), l'ambre, le béryl (aigue-marine et autres variétés), les grenats (pyrope et almandin), l'ivoire, le jade, le lapis-lazuli, l'opale, le péridot, les perles, les pierres de Lune (des feldspaths), le spinelle, la topaze, la turquoise, les variétés de quartz (cristal de roche et améthyste) et le zircon.

Pour être exact, cette liste doit être complétée avec des matériaux qui ne sont plus « naturels », partiellement ou en totalité. La rareté et le prix élevé des gemmes naturelles

incitent à leur substituer des matériaux fabriqués par l'homme, ce que l'on appelle des imitations – les premières, connues dès l'Antiquité, étant des verres teintés. Le développement de l'industrie du verre à Murano, au XV^e siècle, a apporté son lot d'imitations avec le cristal (une imitation du cristal de roche) tout d'abord, l'aventurine, la calcédoine, l'agate et d'autres ensuite.

Une démarche différente de l'imitation est d'améliorer des pierres qui n'ont pas les qualités suffisantes requises. Ces améliorations portent le nom de traitements. Les plus anciens sont le chauffage de certaines calcédoines pour obtenir la cornaline (connu dans l'Égypte pharaonique), l'huilage de l'émeraude destiné à masquer les fractures internes (cité dans des textes du Moyen Âge) et le chauffage de certains saphirs blancs de Ceylan (Sri Lanka) qui génère la couleur bleue (attesté depuis près de huit siècles selon certaines sources).

Un important changement apparaît à la fin du XIX^e siècle, qui trouve son origine dans la naissance de la cristallographie. En effet, les découvertes des savants français Jean-Baptiste Romé de L'Isle (1736-1790) et René-Just Haüy (1743-1822) ont eu pour conséquence un engouement inattendu pour la synthèse de cristaux. Il est attesté dès 1802 par l'ouvrage de Nicolas Leblanc (1742-1806), *De la cristallotechnie ou essai*



Figure 1 - Première émeraude synthétisée par Hautefeuille et Perrey (circa 1893) par dissolution anhydre.



Figure 2 - De gauche à droite : rubis et saphir de synthèse Verneuil (début du XX^e siècle) produits par Djevahirdjian (France) ; spinelle Verneuil bleu cobalt (États-Unis).

problème est que l'obtention de beaux cristaux demande un substrat en diamant de bonne qualité orienté à environ 4° d'une face (100).

En parallèle, les imitations du diamant ont connu un fort développement. La plus remarquable est la zircone cubique, en fait un oxyde de zirconium auquel on ajoute du calcium ou de l'yttrium pour avoir une symétrie cubique à la température ambiante. Haute-

ment réfractaire, ce produit conduit Robert Collongues à mettre au point le procédé de fusion en autocreuset ou creuset froid. Une galette de poudre de zircone est refroidie dans sa partie extérieure et chauffée par micro-ondes, de telle sorte que seule une portion centrale entre en fusion, toute contamination par le creuset étant ainsi évitée.

Leblanc est connu pour son célèbre procédé de production de la soude (carbonate de sodium). À la production de cristaux dans un cadre purement scientifique vont rapidement se greffer des tentatives de production de cristaux de valeur. Cet engouement a pris tant d'ampleur que Kurt Nassau (1980) a pu écrire : « *Il semble que presque tous les chimistes français se soient peu ou prou intéressés aux synthèses du rubis et du saphir.* » Le premier à s'y être attelé est Marc Gaudin (1804-1880), connu aujourd'hui comme l'un des pères des théories atomiques et moléculaires, qui commence sa quête du rubis synthétique en 1837 et y renonce 33 ans après. L'industrie des pierres de synthèse ne débute qu'avec la synthèse par fusion de flamme, divulguée en 1904 par Auguste Verneuil (1856-1913).

Première des pierres gemmes, le diamant allait résister durant tout le XIX^e siècle et une bonne partie du XX^e, à tel point que Henry Le Chatelier (1850-1936) écrit en 1908 : « *La production du diamant est un problème pour le chimiste moderne, le pendant de la pierre philosophe pour les alchimistes.* » Henri Moissan (1852-1907), premier prix Nobel de chimie en 1906, s'y était attelé dès 1872, développant pour se faire son célèbre four à arc qui atteignait des températures, inouïes pour l'époque, dépassant les 3 000 °C. Les diamants de synthèse n'apparaissent qu'entre 1953 (ASEA, Allmassa Svenska Elektriska Aktiebolaget) et 1954 (GE, General Electric). Leur production est surtout destinée à l'industrie des abrasifs. Le vrai départ des diamants de synthèse de joaillerie commence au milieu des années 1990. Les techniques sous presse HP-HT (haute pression-haute température) sont tout d'abord utilisées. Les pressions sont de l'ordre de 100 kbar pour des températures autour de 1 500 °C. Les « grands » cristaux (à partir de 0,1 g, soit 0,5 carat) sont obtenus grâce à l'utilisation d'un germe dans la cellule de croissance.

Plus tard, en 2004, la société Apollo Diamond annonce la fabrication de diamant par CVD (« chemical vapor deposition »). Il s'agit d'une méthode où l'on utilise un mélange gazeux, 80 % d'hydrogène et 20 % de méthane typiquement, sous une pression faible (de l'ordre de 0,1 bar). L'excitation de ce gaz par micro-ondes, avec un filament chaud ou un laser, permet de créer des précurseurs de carbone hybridé sp³ qui se déposent sous forme de diamant sur un substrat. Le

À la fin du XX^e siècle, une nouvelle imitation de diamant apparaît : le carbure de silicium, appelé moissanite en l'honneur d'Henri Moissan. De grands cristaux centimétriques sont obtenus par transport en phase vapeur (figure 7) ; en effet, le carbure de silicium se sublime lorsqu'on le chauffe et peut cristalliser sur un substrat froid (pour ce faire, il faut être dans une chambre à vide). La synthèse par CVD est aussi utilisée. Il faut préciser ici que la production de moissanite a été motivée parce qu'elle est un matériau d'avenir en microélectronique. Ce n'est pas le premier cas où une pierre est détournée de sa première destination par les négociants de gemmes. L'un des exemples les plus remarquables est donné par les rubis pour les lasers : les rebuts et chutes de coupe ont été utilisés en joaillerie.

Les deux dernières décennies ont donc été émaillées de nouvelles synthèses remarquables. Cependant, les bouleversements de cette période ne se situent pas là.

Les (mauvais) traitements de la gemmologie

La décennie 1990 a connu un développement sans précédent des méthodes de traitement. Bien artisanales au début, elles deviennent vite de plus en plus élaborées. La gemmologie est entrée dans l'ère des traitements, comme on en juge avec les exemples ci-après :

- *L'emplissage de résine* : les premières divulgations de traitements modernes apparaissent vers 1996-1997, peu après l'apparition en abondance d'émeraudes (traitées) de Colombie avec très peu de fissures apparentes. Le traitement, mis au point au Brésil dans les années 1980 sans être divulgué, consiste en l'injection d'une résine époxy sous pression.
- *L'emplissage de verre* : le rubis a donné lieu aux techniques d'emplissage des fissures par du verre. Dans les faits, on badigeonne la pierre avec un fondant comme l'oxyde de bore. En

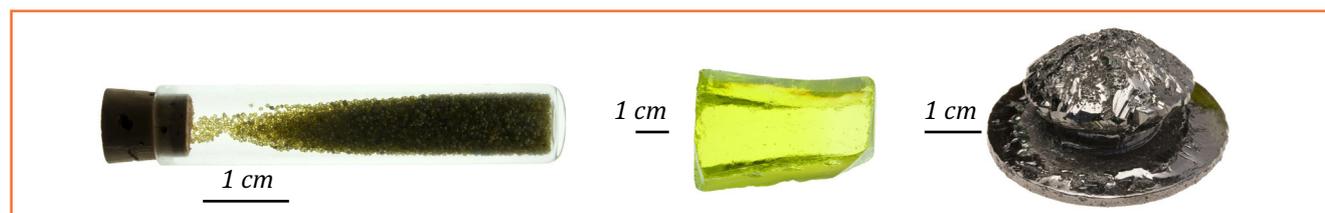


Figure 3 - De gauche à droite : diamants de synthèse HP-HT (États-Unis) ; zircone obtenue par la méthode de l'autocreuset (origine russe) ; moissanite obtenue par transport en phase vapeur (fabrication russe).



Figure 4 - Rubis traité par remplissage des fissures par du verre au plomb (rubis de Madagascar traité à Bangkok).

chauffant, le fondant fond et forme un verre avec le rubis, verre qui s'immisce dans les fissures de la pierre. Plus récemment, est apparu le traitement au plomb, où les rubis de mauvaise qualité deviennent gemmes par immersion dans du verre au plomb. L'immersion conduit à une vitrification parfois poussée de la pierre, à tel point que l'on a parfois un mélange où il y a autant de verre que de rubis.

- La *teinture* : plusieurs pierres poreuses comme les calcédoines, opales et lapis-lazuli sont susceptibles d'être teintées avec des colorants ou bien des pigments.
- La *diffusion* : la diffusion d'éléments chromophores (comme le cobalt) est utilisée pour bleuir les saphirs clairs. Plus récemment, la diffusion du béryllium, qui est particulièrement facile vu le petit rayon ionique de cet élément, est très utilisée dans la genèse de couleurs rares de saphir comme l'orangé.
- La *reprise de croissance* en synthèse hydrothermale est avérée pour l'émeraude. Un béryl ou une émeraude taillée sert alors de germe.

- Le *recuit* : le recuit est utilisé pour décolorer un type de diamant de mauvaise teinte. Pour éviter qu'il ne se transforme en graphite, on place les cristaux dans des presses à diamants ; les conditions de recuits sont proches de celles de croissance. Les corindons chauffés à haute température (1 800 à 1 900 °C), au-delà de la température de transition plastique (vers 1 600 °C), ont leur transparence améliorée.

- Le *chauffage* : les techniques de chauffage des corindons destinées à améliorer la couleur ont beaucoup évolué. En jouant sur la température et sur l'atmosphère oxydante (creuset ouvert) ou réductrice (creuset fermé contenant du carbone), il est possible d'obtenir toute une palette de nuances de bleu. Le chauffage plus faible, autour de 1 000°C, permet d'éliminer *in fine* des rubis : c'est le cas des rubis de Mong Shu (Myanmar).

- Les *irradiations et bombardements* : la connaissance des causes des couleurs a permis d'affiner les techniques de création de centres colorés par irradiation aux rayons gamma ou bombardement de neutrons, voire d'électrons. Elles ont été appliquées à plusieurs pierres comme la topaze ou les tourmalines. Elles ont pris une importance considérable avec la vogue récente des diamants de couleur. Irradiation ou bombardement seul ou bien suivi d'un chauffage permettent d'atteindre toute une gamme de couleurs.



Figure 5 - Émeraude et saphir de synthèse hydrothermale (fabrication russe, Novossibirsk).

L'évolution de la gemmologie

Jusque dans les années 1980, la gemmologie était une discipline qui alliait quelques connaissances scientifiques sommaires d'une part, et tout

un ensemble de savoirs allant de l'observation visuelle des gemmes à des connaissances historiques et littéraires d'autre part. On ne peut s'empêcher de citer, avec une certaine nostalgie, l'ouvrage de Tardy et Dina Level, dans lequel on trouve beaucoup de phrases charmantes et raffinées, comme cette description de la couleur des saphirs du Cachemire : « C'est une couleur bleuet-des-champs vive et merveilleusement veloutée, comme si dans ce ciel bleu-de-roi flottait une impalpable brume de beau temps. »

Le développement des synthèses et la multiplication des traitements de plus en plus complexes ont conduit à une multiplication des pierres et à une démarche plus scientifique. Au début des années 1980, un gemmologue devait connaître environ cinquante pierres gemmes (naturelles, imitées et traitées), en négligeant bien sûr les raretés convoitées par

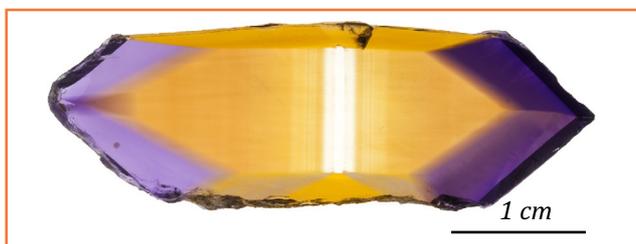


Figure 6 - Amétrine (quartz améthyste et citrine) de synthèse hydrothermale ; on remarque au centre le germe incolore (fabrication russe, Alexandrov).

- Le « *laserage* » : cette technique s'applique aux diamants contenant une inclusion disgracieuse. Le laser est utilisé pour ouvrir un canal jusqu'à l'inclusion qui est éliminée chimiquement. Le vide créé est partiellement masqué par un remplissage de verre dense.
- Le *dépôt* : le dépôt d'une matière minérale colorée sur les diamants s'est développé avec la vogue des diamants de couleur. On connaît aussi le cas de dépôt de couches interférentielles sur le quartz et les topazes incolores. Le résultat ne ressemble à aucune gemme naturelle, mais connaît un certain succès aux États-Unis. Plus curieux est le dépôt de diamant par CVD sur des imitations de diamant comme la zircon cubique ou d'autres pierres naturelles ou non pour renforcer leur éclat et leur dureté.
- Le *blanchissage* : on blanchit chimiquement des pierres teintées par des oxydes de fer disgracieux, ou bien des perles ou des coraux.

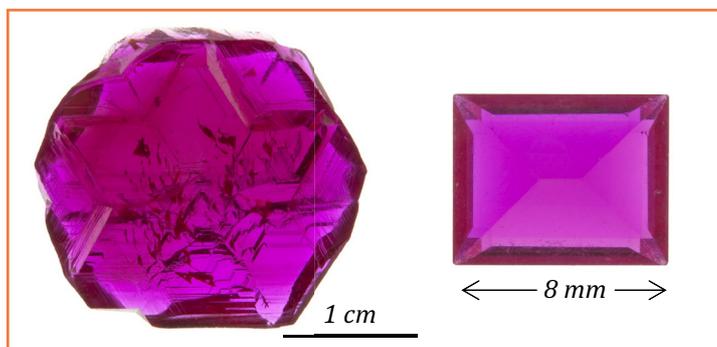


Figure 7 - Rubis obtenu par dissolution anhydre par Ramaura (États-Unis) (à gauche) et par le procédé de tirage ou Czochralski (États-Unis) (à droite).

quelques rares collectionneurs spécialisés. Les synthèses étaient peu nombreuses en variétés et relativement reconnaissables ; les traitements étaient traditionnels, bien acceptés par les professionnels et rarement divulgués au public.

En 2014, un gemmologue doit en connaître près du double. Savoir distinguer une pierre traitée et/ou une imitation d'une pierre naturelle est l'un des défis de la gemmologie moderne. À la question de la détection des traitements et des synthèses se sont surajoutées aussi plusieurs questions comme celles de l'origine des couleurs, de la formation des gemmes au sein de la Terre, et enfin de l'origine géographique des pierres. Cette dernière question, appelée traçabilité des gemmes, est importante depuis la révélation du financement de certains conflits avec des diamants que l'on a qualifiés de pierres de sang. Le gouvernement américain interdit ainsi de diffuser aux États-Unis les gemmes de certains pays comme le Myanmar (ex-Birmanie). Indépendamment des pierres de sang, certaines pierres, à qualités égales, ont des cotes différentes selon leur origine. Une émeraude de Colombie vaut deux fois plus cher qu'une émeraude d'Afghanistan par exemple.

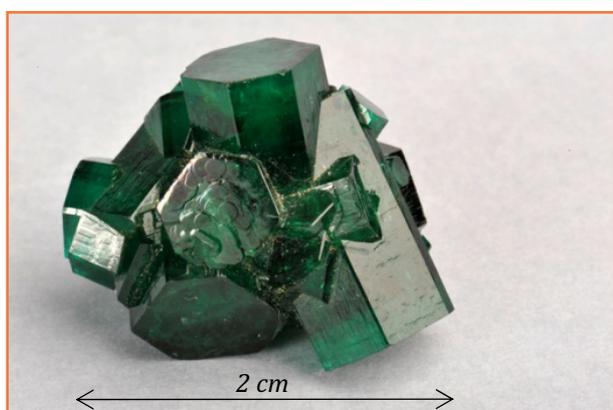


Figure 8 - Émeraude Gilson produite par dissolution anhydre (France).

La détection des traitements et synthèses, la détermination de l'origine géologique d'une gemme, celle de la cause des couleurs ont conduit les gemmologues vers des techniques de caractérisation et des savoirs que l'on rencontre dans les laboratoires de physique des matériaux, de chimie et de géologie. Réciproquement, elles ont conduit des chercheurs vers les gemmes.

Les spectrométries d'absorption UV-visible sont fondamentales dans l'analyse des causes des couleurs ; la spectrométrie infrarouge permet de détecter l'eau, le gaz carbonique ou les matériaux organiques utilisés pour les imprégnations. Les spectrométries de luminescence sont de plus en plus utilisées. La spectrométrie Raman permet la détermination des inclusions et la caractérisation rapide de pierres rares. Le recours aux techniques de microscopie électronique et de ED-XRF (« energy-dispersive X-ray spectroscopy »), complétées avec la microsonde de Castaing, permettent de révéler certaines caractéristiques structurales et d'analyser les éléments traces et leurs corrélations avec les gisements. L'analyse des éléments en trace permet aussi de distinguer une pierre naturelle d'une synthèse. Les travaux de Giuliani et coll., par exemple, ont établi la traçabilité des émeraudes par mesure du rapport en isotope O_{16}/O_{18} en utilisant l'analyse isotopique par spectrométrie de masse et sonde ionique. Récemment, la spectrométrie de masse couplée à l'ablation laser (LA-ICP-MS, « laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectroscopy ») s'est révélée être la principale technique d'analyse non destructive ou plutôt microdestructive.

La gemmologie, une jeune science

La gemmologie a évolué ces vingt dernières années. La détermination des nouvelles synthèses et des multiples traitements, ainsi que l'émergence de nouvelles questions comme celles portant sur leur formation géologique et leur traçabilité, ont conduit des chercheurs à s'investir dans des travaux de recherche universitaire de haut niveau. Ce qui n'a pas toujours été facile car le côté commercial des gemmes a longtemps fait croire que la gemmologie était entièrement tributaire du commerce et ne pouvait donc pas être une science. La qualité de nombreux travaux publiés durant cette période a conduit à nuancer cette appréciation.

La gemmologie est maintenant de plus en plus reconnue comme une discipline scientifique et plus précisément comme un chapitre de la minéralogie. Elle est présente dans les congrès de l'IMA (International Mineralogical Association) ; la revue *Elements* lui a consacré un numéro en 2009, de même que la revue *Géochronique* en 2013. Son enseignement, dans les établissements supérieurs reste cependant encore marginal (seul l'Institut National de Gemmologie délivre un titre certifié niveau III, Nantes et Lyon un diplôme d'université de gemmologie), mais les enjeux et questions qu'elle suscite, les débouchés qu'elle offre aux apprenants, permettent de lui présager un bel avenir.

Bibliographie

- Collongues R., Perez y Jorba M., Sur le chauffage et la fusion sans creuset par induction haute fréquence de la zirconie stabilisée, *C.R. Acad.*, **1963**, 257, p. 1091.
- Devouard B., Notari F., Gems. The identification of faceted gemstones: from the naked eye to laboratory techniques, *Elements*, **2009**, 5, p. 163.
- Gems, *Elements*, **2009**, 5(3), p. 147-180 (numéro spécial).
- Les Gemmes, *Géochronique*, **2013**, 128 (numéro spécial).
- Giuliani G., Chaussidon M., Schubnel H.-J., Piat D., Rollion-Bard C., France-Lanord C., Giard D., De Narvaez D., Rondeau B., Oxygen isotopes and emerald trade routes since Antiquity, *Science*, **2000**, 287, p. 631.
- Gramaccioli C., Application of mineralogical techniques to gemmology, *Eur. J. Mineralogy*, **1991**, 3, p. 703.
- Haüy R.-J., *Essai d'une théorie sur la structure des cristaux*, Gougué & Née, **1784**.
- Haüy R.-J., *Traité des caractères physiques des pierres précieuses pour servir à leur détermination lorsqu'elles ont été taillées*, Courcier, Paris, **1817**.
- Hurlbut C.S., Kammerling R.C., *Gemology*, 2nd ed., John Wiley & Sons, **1991**.
- Leblanc N., *De la cristallotechnie ou essai sur les phénomènes de la cristallisation*, **1802**.
- Liddicoat R.T., *Handbook of Gem Identification*, GIA, Santa Monica, CA, **1987**.
- Nassau K., *Gems Made by Man*, Chilton Book Company, Radnor, PA, **1980**.
- Nguyen Bui H.A., Fritsch E., Rondeau B., Geographical origin: branding or science?, *Color*, **2012**, 2, p. 30.
- O'Donoghue M., *Gems, Their Sources, Description and Identification*, Elsevier, **2006**.
- Romé de L'Isle, *Essai de cristallographie*, Imprimerie de Monsieur, 4 vol., **1783**.
- Rossman G.R., The geochemistry of gems and its relevance to gemology: different traces, different prices, *Elements*, **2009**, 5, p. 159.
- Level T. & D., *Les pierres précieuses*, Paris, **1980**.
- Webster R., Read P., *Gems: Their Sources, Description and Identification*, Butterworth & Co, 1994, 1997, 1998 et **2000**.



Jean-Claude Boulliard

est professeur à l'Institut National de Gemmologie et directeur de la collection des minéraux de l'UPMC – Sorbonne Universités*.

* Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie (IMPMC), UPMC, Case courrier 73, 4 place Jussieu, F-75252 Paris Cedex 05.
Courriel : jean-claude.boulliard@impmc.upmc.fr