



Article www.geminterest.com :
Site Internet dédié à la gemmologie et à l'étude des pierres.

Les béryls synthétiques « Tairus » obtenus par dissolution hydrothermale.

J.-M. ARLABOSSE*

Les béryls obtenus en laboratoire par un processus de dissolution hydrothermale sont une réalité du monde des gemmes depuis les années 60, époque à laquelle le travail de Johann Lechleitner a permis la fabrication d'émeraudes (i.e. béryls chromifères) issue d'une cristallisation vers 400°C en autoclave sous pression dans une solution aqueuse.

Développement du cristal :

Le processus hydrothermal utilise, en plus de la solution nourricière à base d'eau et des nutriments nécessaires à la formation du cristal, un germe plat pour initier et supporter la formation du béryl synthétique.

Le germe plat, généralement rectangulaire, peut être confectionné dans du béryl synthétique ou naturel avec l'axe C souvent placé dans l'allongement de la plaque et probablement légèrement décalé (voir schéma 1).

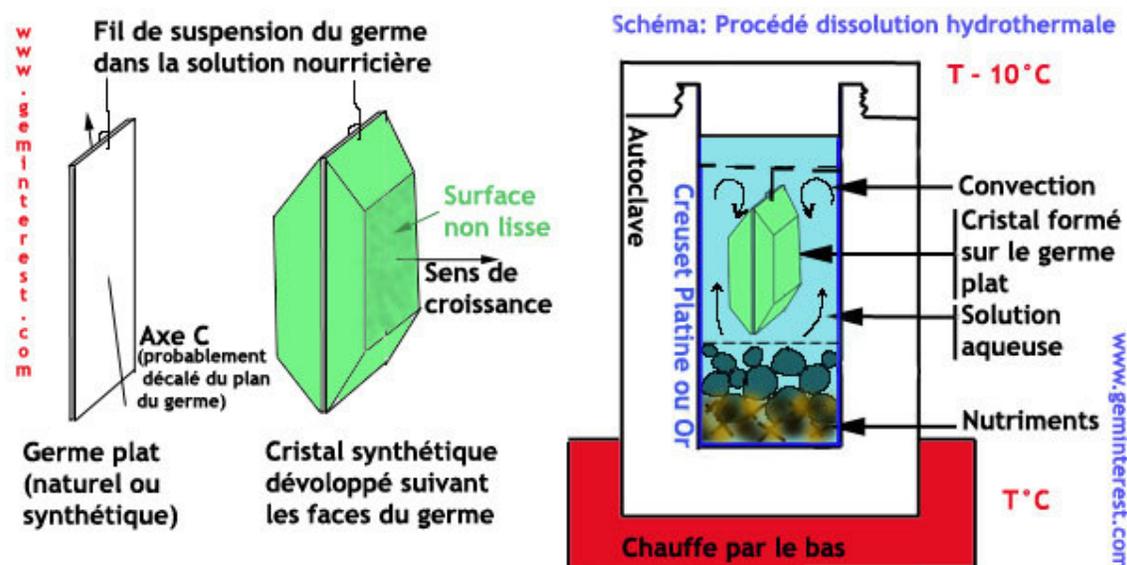


Schéma 1 : Germe plat en béryl synthétique ou naturel taillé avec l'axe C placé longitudinalement mais légèrement décalé (probablement). Sens de croissance du béryl. Schéma général du procédé de synthèse par dissolution hydrothermale.

Développement des couleurs :

Un cristal de béryl synthétisé pur est transparent. Afin d'obtenir des couleurs attractives sont ajoutées, dans les nutriments, des traces de métaux (i.e. oxydes métalliques) de transitions (p.e. Titane, Ti ; Vanadium, V ; Chrome, Cr ; Manganèse, Mn ; Fer, Fe ; Cobalt, Co ; Nickel, Ni ; Cuivre, Cu ; etc.)

Le plus connu de ces éléments de transitions est le chrome. Celui-ci, à l'état d'impureté dans un cristal de béryl, donne une coloration verte intense et fait naître la variété nommée émeraude.

Le chrome n'est, bien sûr, pas le seul métal de transition pouvant être utilisé pour doper un cristal de béryl synthétique et ainsi lui donner une coloration.

Le vanadium (i.e. cation V^{3+}), donne également, dans la structure du béryl, une coloration verte.

Le Manganèse, à l'état d'oxydation III (i.e. cation Mn^{3+}), donnera une coloration rose à rouge (<http://minerals.caltech.edu/> ; Fritsch et Rossman, 2001 ; Shigley et al., 2003).

Le fer II (i.e. cation Fe^{2+}) donnera des nuances bleues alors que le Fer III (i.e. cation Fe^{3+}) donnera une coloration jaune (Fritsch et Rossman, 2001).

Le cobalt pourra également être utilisé pour donner une coloration rouge (Shigley et al., 2001) à mauve, le cuivre pour fournir une coloration bleue (Burns, 1993), etc.

Echantillons.

Afin de faire connaître et de permettre l'étude de leur différents béryls synthétiques hydrothermaux, la Société Taurus propose des « Sets gemmologiques » représentatifs de leurs fabriques (année 2007).

Le jeu sélectionné ici de ces béryls synthétiques obtenus par la voie hydrothermale se compose, suivant les indications fournies (http://taurus.com/index_files/gem_sets.htm), de:

-E1 Émeraude obtenue par synthèse dans un autoclave en acier inoxydable (ang. stainless steel).

-E2 Émeraude obtenue dans un autoclave avec creuset en platine (ang. platinum).

-E3 Émeraude obtenue dans un autoclave avec creuset en or (ang. gold) et le protocole anciennement utilisé par la société Biron.

-E4 Émeraude vert clair obtenue sans chrome mais avec vanadium et cuivre (Schmetzer et al., 2006).

-E5 Béryl bicolore Rouge / Vert.

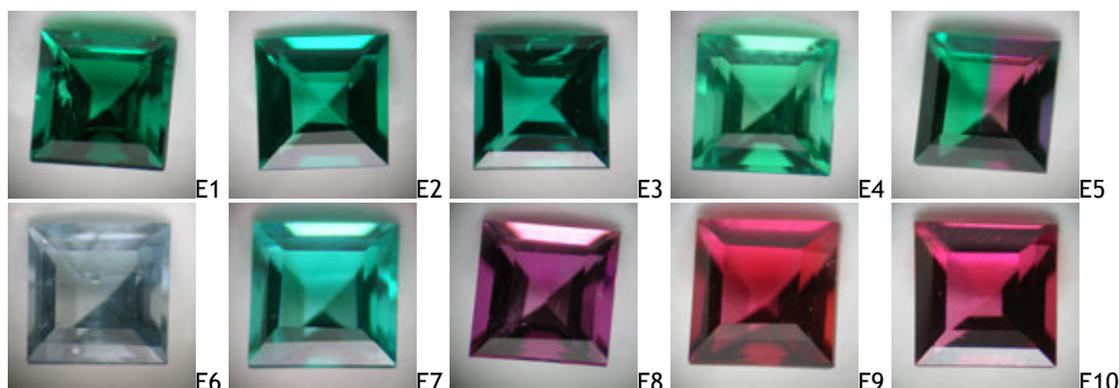
-E6 Aigue Marine.

-E7 Béryl « bleu néon » (proche du bleu des tourmalines elbaïtes cuprifères type « paraíba »).

-E8 Béryl mauve (proche du mauve de certaine pezzottaïtes).

-E9 Béryl rouge-brun*.

-E10 Béryl rouge*.



Note : Les émeraudes synthétiques (E1 à E4) et l'aigue marine synthétique (E6) sont en totale adéquation avec les couleurs de leur homologue naturels.

L'échantillon bicolore (E5) n'a aucun équivalent naturel et n'imité pas de gemme existante.

Les échantillons « bleu néon » (E7) et mauve (E8), n'ont pas d'équivalents dans l'espèce des béryls mais peuvent imiter respectivement les tourmalines cuprifères type « paraíba » et la pezzottaïte (quand celle-ci est taillée dans l'axe qui porte le mauve).

Les pierres rouges (E9 et 10) tendent à reproduire les plus beaux et rares béryls rouges.

* Il n'a pas été observé la différence annoncée de rouge-brun et rouge entre E9 et E10.

Caractéristiques gemmologiques.

Tableau I: Indices de réfractions, masses, densités mesurés et dichroïsmes perçus.

Echantillon	Refractomètre			Masse (Ct)	Densité	Dichroïsme
	Ne	No	Biréfringence			
E1 	1.573	1.578	0.005	0.34	2.83	Vert / Vert bleuté
E2 	1.570	1.575	0.005	0.27	3.00	Vert / Vert bleuté
E3 	1.568	1.573	0.005	0.27	2.70	Vert / Vert bleuté
E4 	1.568	1.574	0.006	0.28	2.80	Vert clair / Vert-jaune
E5 	1.574	1.582	0.008	0.25	2.78	Mélange
E6 	1.570	1.577	0.007	0.31	2.82	Bleu clair / Bleu pâle
E7 	1.584	1.588	0.004	0.32	2.90	Bleu-vert clair / Bleu pâle
E8 	1.572	1.579	0.007	0.27	2.70	Rose saumon / Mauve
E9 	1.573	1.579	0.006	0.33	2.75	Orangeâtre / Fuschia
E10 	1.574	1.579	0.005	0.30	2.73	Orangeâtre / Fuschia

° -Les indices de réfractions et les valeurs de biréfringences sont dans la gamme de ceux des béryls naturels sauf pour l'échantillon « bleu néon » (E7) qui montre des indices très élevés.

° -Les densités obtenues par pesées hydrostatiques, ne sont que peu représentatives en raison de la potentielle erreur de mesure engendrée par la faible masse des échantillons.

° -Les observations des dichroïsmes de E1 à E4 et E6 (les émeraudes et l'aigue marine synthétiques) sont les mêmes que celles qui peuvent être faites pour les émeraudes et les aigues marines naturelles.

-Le dichroïsme des échantillons E5 et un mélange des dichroïsmes de l'émeraude synthétique et du béryl rouge synthétique.

-Comme le montre la figure 1 ci-dessous, l'échantillon E7 présente un dichroïsme net alors que les tourmalines « bleu néon » type « paraïba » ne révèlent quasiment pas de dichroïsme.

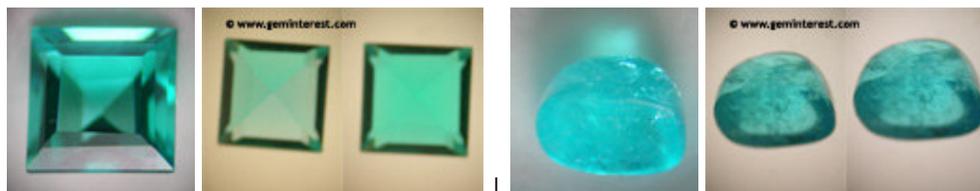


Figure 1 : Différence du dichroïsme entre un béryl synthétique hydrothermal Taurus « bleu néon » (gauche |) et une tourmaline cuprifère type « paraïba » (| droite).

-La figure 2 ci-après renseigne sur la différence de dichroïsme entre le béryl synthétique mauve E8 et une pezzottaïte dont la couleur mauve a été mise en valeur par la taille. Les deux pierres portent une composante mauve alors que la seconde composante est orange dans la pezzottaïte et « rose saumon » dans le béryl synthétique. Les nuances de dichroïsme sont toutefois trop semblables et trop sujettes à variations (notamment dans le cas de la pezzottaïte) pour être considérées comme des indices fiables.

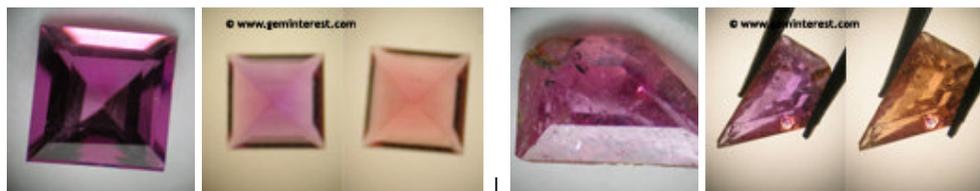


Figure 2 : Différence du dichroïsme entre un béryl synthétique hydrothermal Taurus Mauve (gauche |) et une pezzottaïte mauve (i.e. taillée pour mettre la couleur mauve en exergue).

-Les échantillons E9 et E10 (béryls synthétiques rouges) montrent le même dichroïsme à une variation de saturation près.

Les images ci-après (figure 3) indiquent que le dichroïsme de ces béryls synthétiques rouges est trop semblable à celui des béryls rouges naturels pour être utilisé comme critère de distinction.

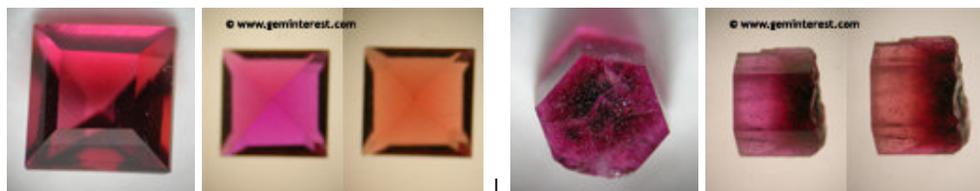


Figure 3 : Différence du dichroïsme entre un béryl synthétique hydrothermal Taurus Rouge (gauche |) et un béryl rouge naturel (| droite).

Tableau II : Comportements, sous radiations ultraviolettes ondes courtes ou longues, au polariscope et au filtre Chelsea.

Echantillon	UVC (254 nm)	UVL (366 nm)	Polariscope, Conoscope	Filtre Chelsea		
E1 	Inerte	Inerte	Axe C et figures d'interférences facilement repérables et orientés parallèlement à la table. Uniaxe négatif.	Sombre noir faiblement rougeâtre		
E2 				Rouge sombre		
E3 	Nette Fuschia	Intense Rouge		Rouge vif		
E4 	Inerte	Inerte		Axe C et figure d'interférence facilement repérables et orientés perpendiculairement à la table. Uniaxe négatif.	Inerte i.e. Vert-jaune clair	
E5 			Non représentatif car mélange			
E6 			Inerte	Inerte	Axe C et figures d'interférences facilement repérables et orientés parallèlement à la table. Uniaxe négatif.	Inerte i.e. Vert-jaune clair
E7 						Inerte i.e. Vert
E8 	Inerte i.e. Orangeâtre					
E9 	Inerte i.e. Rouge					
E10 	Inerte i.e. Rouge					

° -Les comportements aux rayonnements ultraviolets et au filtre Chelsea sont les mêmes que ceux que l'on peut rencontrer dans les pierres naturelles que ces synthèses reproduisent ou imitent. A noter la forte fluorescence de l'émeraude synthétique E3 qui correspond au procédé anciennement utilisé par la Société Biron.

Cette fluorescence est à l'origine du rouge vif observable au filtre Chelsea. Il peut être noté à ce stade que des émeraudes naturelles peuvent parfois montrer une telle fluorescence.

Note : A la section Spectroscopie de cet article, les spectres de photoluminescence des trois émeraudes E1 à E3 montrent nettement les différences d'intensités des fluorescences rouges des ces trois pierres.

° -Tous les échantillons sauf le bicolore (E5) montrent, au polariscope, l'axe d'isotropie C (et la figure d'interférence) aligné parallèlement à la table (ou proche de cet alignement). L'exploitation de la forme du cristal de synthèse lors de la taille est probablement à l'origine de cette particularité et rejoint ce qui se fait lors de la taille des béryls naturels. Bien souvent donc, pierre naturelles et les pierres synthétiques auront l'axe C proche d'une parallèle à la table.

-Dans tous les cas, au polariscope avec l'aide d'un conoscope, la figure d'interférence typique des matériaux uniaxes (figure 4) a pu être observée. L'usage d'un filtre retardant a également permis de confirmer que chaque échantillon était, comme attendu, uniaxe négatif.

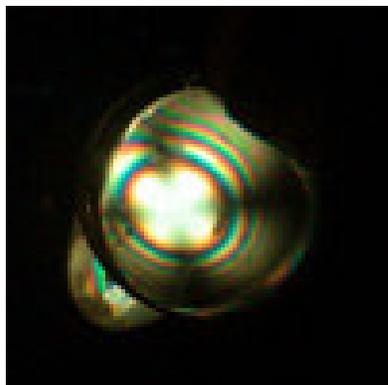


Figure 4 : Figure d'interférence uniaxe vue au polariscope au travers d'un conoscope. Figure en « viseur » formée de cercles colorés (isochromes) centrés sur la fine intersection d'une croix (mélatope) formée par des bras noirs (isogyres).

Inclusions :

L'observation à la binoculaire avec les éclairages spécifiques (p.e. incident avec ou sans ombrage, filtres polarisants croisés, fond noir, transmis, etc.), permet la visualisation de défauts de croissances dans les pierres qui, pour le reste, sont quasiment dénuées d'inclusions. Ces motifs de croissances peuvent parfois être caractéristiques et donc d'une grande aide à l'identification.

° -Ondulations dans la matière.

Les ondulations dans le corps de la gemme ont été observées dans les pierres foncées comme les émeraudes synthétiques E1, E2 et E3 ou les béryls synthétiques mauves à rouge E8 et E9, E10 mais aussi dans l'échantillon « bleu néon » E7. Ces ondulations ou cet aspect « sirop » n'a pas été vu dans l'émeraude vert clair E4 ni dans l'aigüe marine E6. En revanche, ces ondulations peuvent être perçues perpendiculairement ou presque parallèlement à l'axe C et représentent une caractéristique des croissances synthétiques hydrothermales.

Voir figures 5, 6, 7

° -Zone de croissance.

Ces zones de croissances vues entre filtres polarisant croisés et suivant l'axe C ont été observées dans toutes les pierres du jeu. Ces bandes se confondent avec les bandes de couleurs irisées de la figure d'interférence. Il est à noter que des zones de croissances rectilignes peuvent être observées dans les béryls rouges naturels (Gübelin et Koivula, 2005)

Toutefois, la trop grande probabilité de confusion de ces zones de croissances avec les figures d'interférences et/ou avec des zones de croissances naturelles font de cette observation un maigre indice.

Voir figures 8 et 9

° -Givre de guérison.

Seule l'aigüe marine synthétique E6, montre une inclusion en « empreinte digitale ».

Ce type d'inclusion peut être observé dans les béryls naturels (Gübelin et Koivula ; 1992)

Voir figure 10

° -Turbidités orientées.

Des voiles/nuages orientées en colonnes perpendiculaires à C n'ont été vues que dans l'aigue marine synthétique E6.

Voir figure 11

° -Décollement.

Un décollement (peut-être partiellement cicatrisé) a été observé dans l'émeraude synthétique vert clair dopée au vanadium et cuivre E4.

Voir figure 12



Figure 5 : E1 : Ondulations dans la masse perçues ici perpendiculairement à l'axe C. Ces ondulations sont parfois en forme de « dents de scie ».

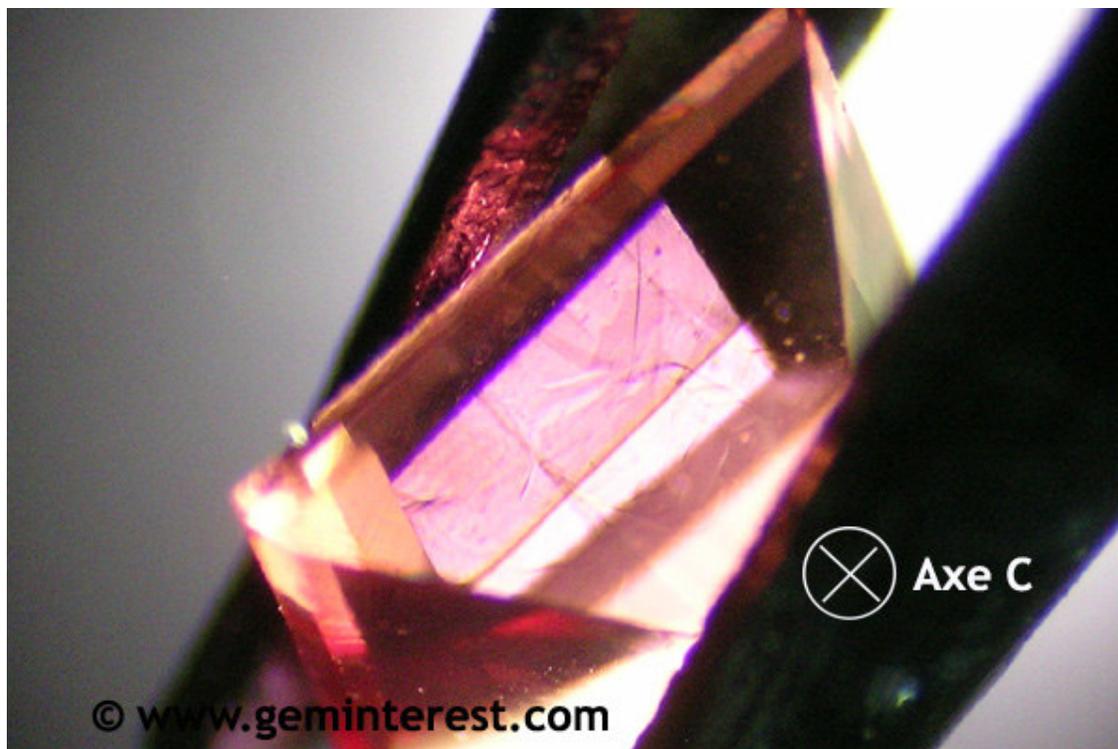


Figure 6 : E8 : Ondulation dans la masse proche de l'axe C.



Figure 7 : E9 : Ondulation dans la masse proche de l'axe C.

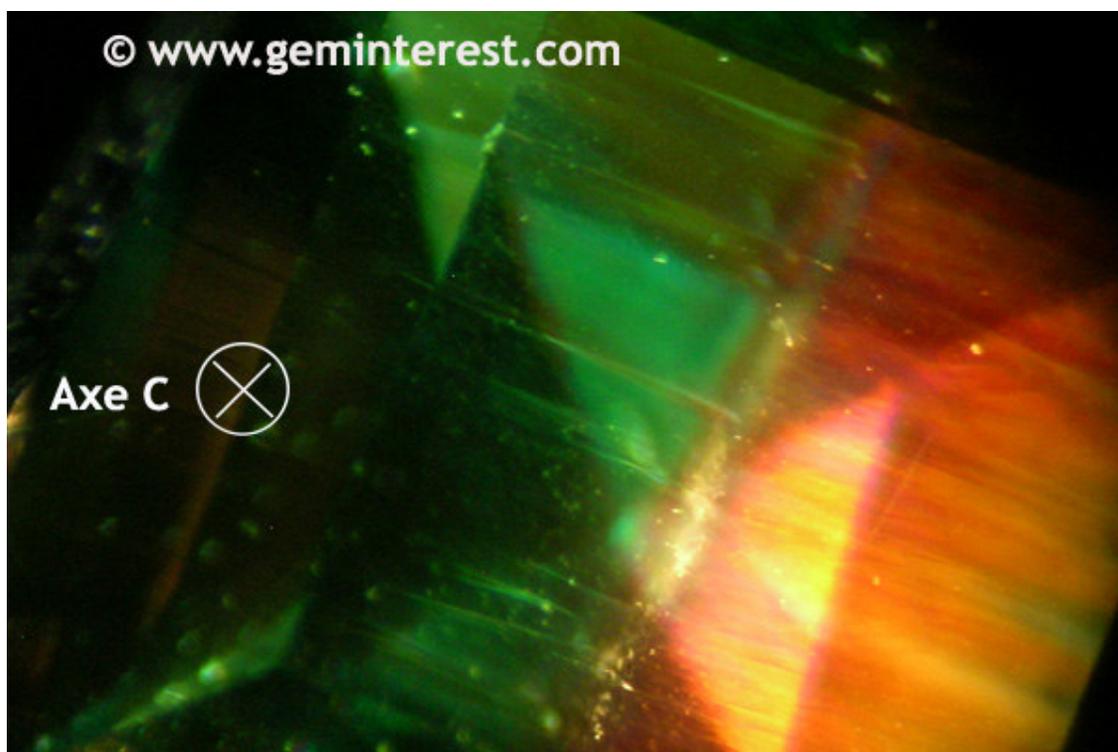


Figure 8 : E5 : Zone de croissance formée de bandes parallèles vues suivant l'axe C (quelque soit la zone de couleur). Noter également les inclusions à l'interface vert/rouge [i.e. interface entre le germe coloré (vert ou rouge) et le cristal formé (rouge ou vert)].



Figure 9 : E6 : Zone de croissance formée de fines bandes parallèles vues, entre filtres polarisants croisés, suivant l'axe C. Notez les franges d'interférences (vertes et rouges) en bas d'image.

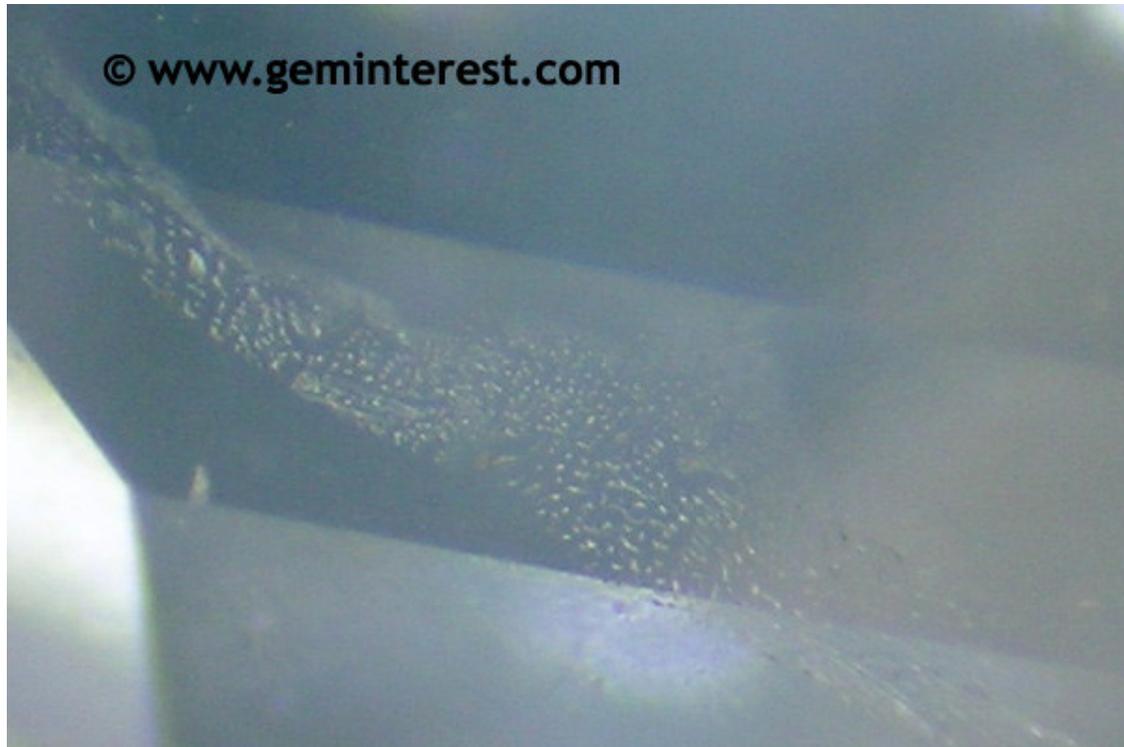


Figure 10 : E6 : Givre de guérison, également décrit comme fissure partiellement refermée/cicatrisée.

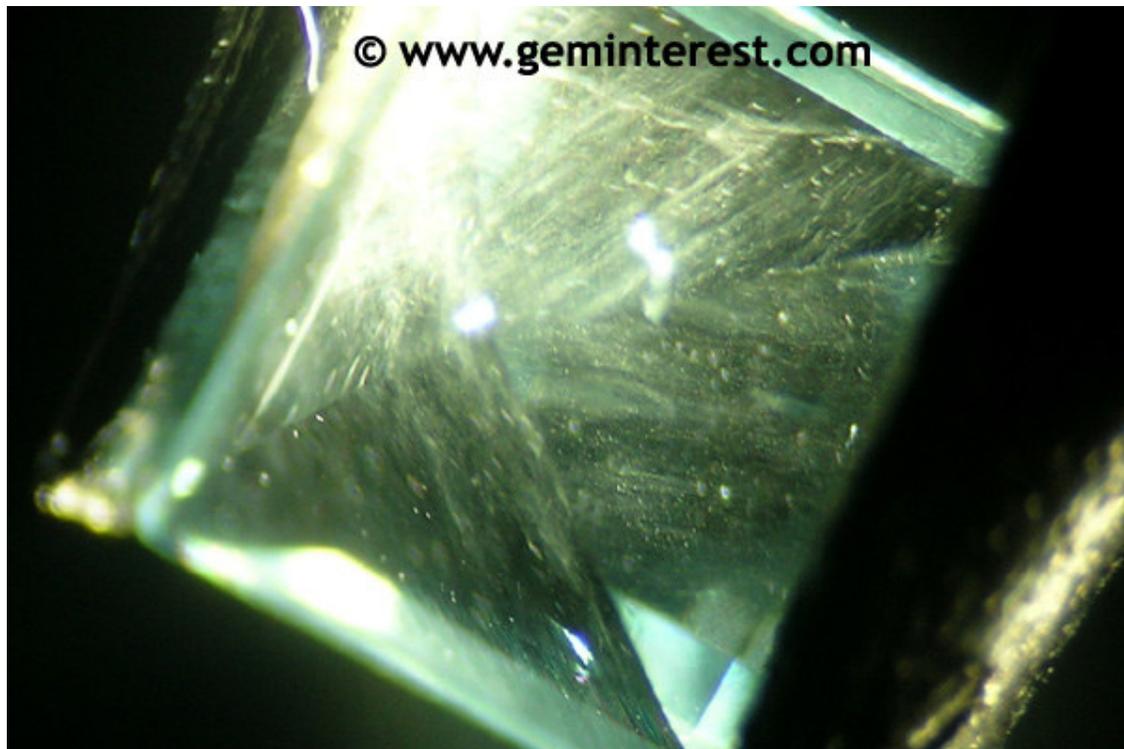


Figure 11 : E6 : Turbidités en colonnes de voiles/nuages blanchâtres orientés perpendiculairement à l'axe C.

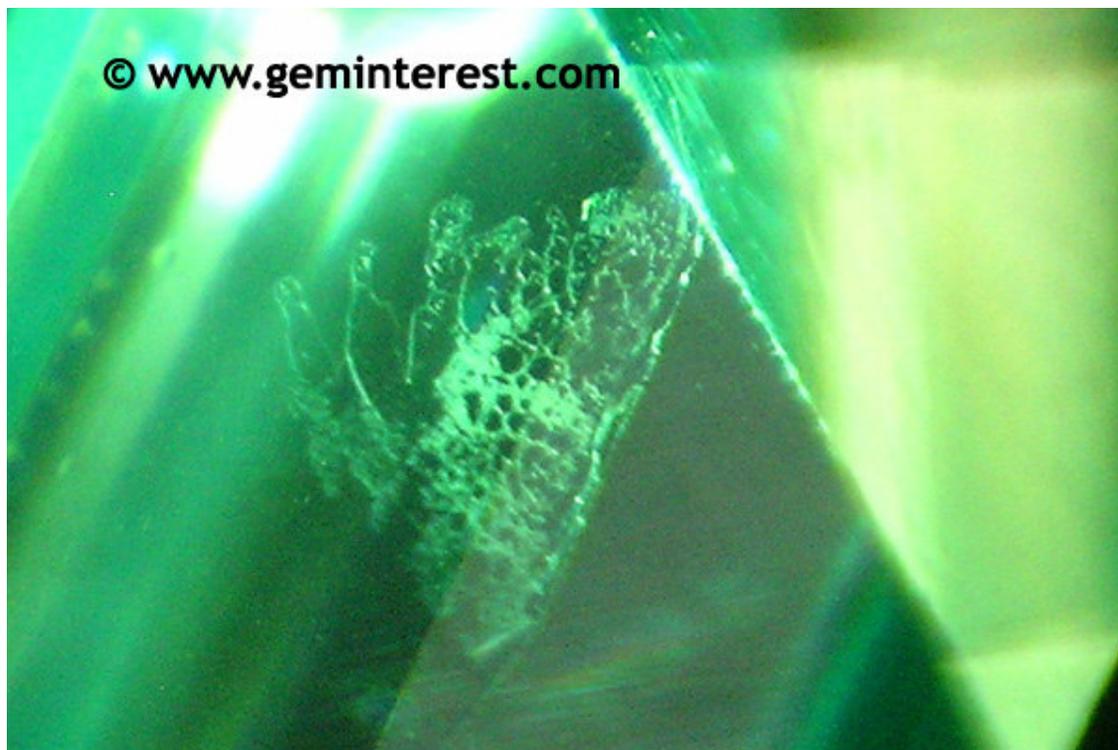


Figure 12 : E4 : Décollement et/ou givre de guérison vu dans l'émeraude synthétique vert clair dopée au vanadium et cuivre.

L'observation des ondulations et/ou de l'aspect sirupeux dans la masse de la pierre est une très forte indication de la nature synthétique (et hydrothermale). Toutefois cette observation, bien que récurrente n'est pas systématique (cas de E4 et E6).

Les colonnes troubles de voiles/nuages orientés perpendiculairement à C (cas de E6) représentent sans doute un indice supplémentaire de ce type de synthèses.

Les givres de guérisons, décollements et autres fractures ne sont pas à retenir comme critère de distinction car trop répandus dans les béryls naturels.

Les zones de croissances vues suivant l'axe C entre filtres polarisants croisés peuvent être indicatives mais non conclusives.

Spectroscopie :

Les spectres d'absorption dans le visible ont été observés avec deux spectroscopes à main différents (i.e. spectroscopie à prisme et spectroscopie à réseau diffractant) et dessinés.

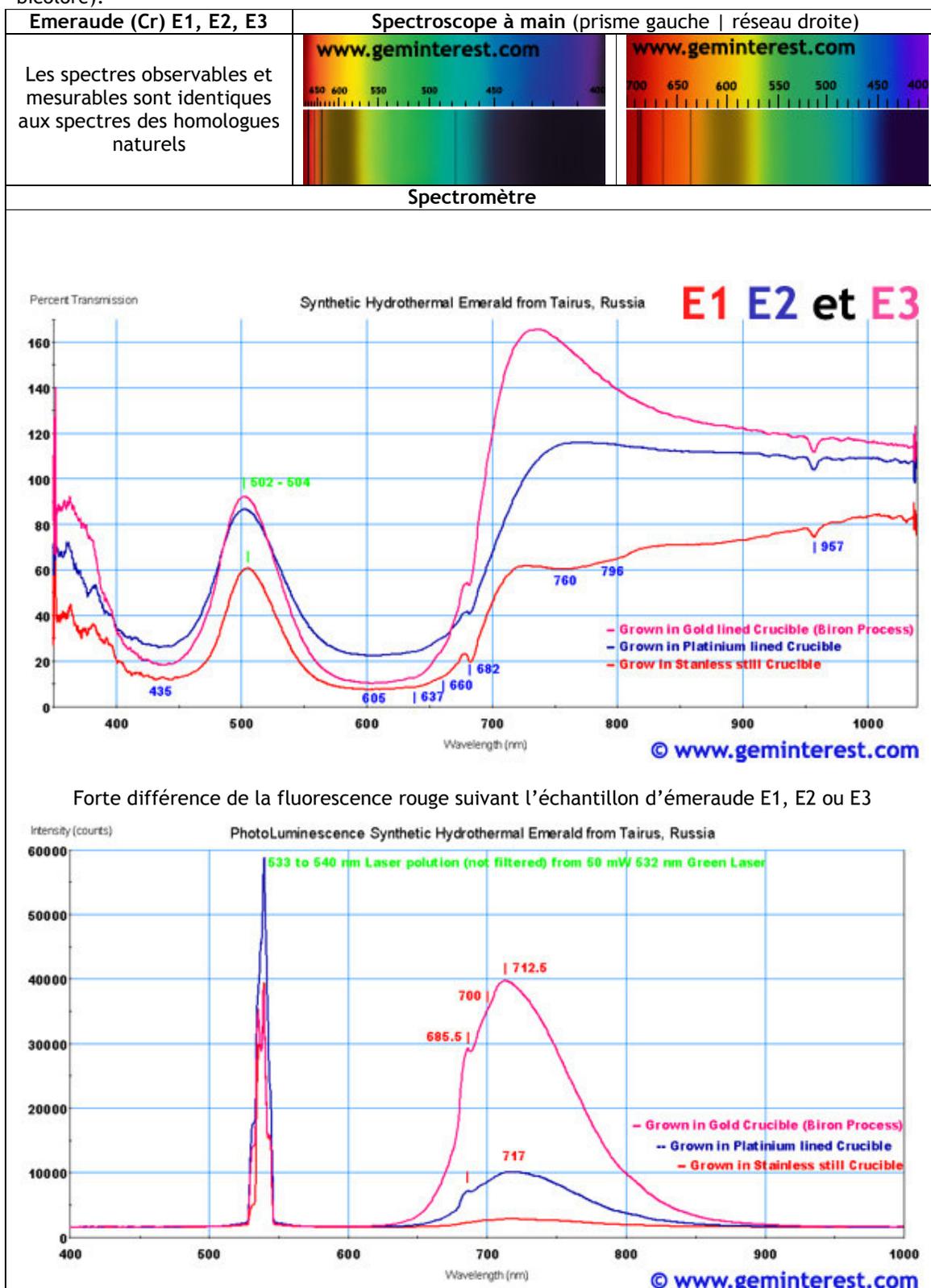
Les spectres mesurés dans le visible-proche infrarouge (Vis-PIR) l'on été avec un spectromètre digital. Les mesures ont été réalisées par réflexion via une sphère d'intégration sur les échantillons pseudos orientés perpendiculairement à C mais également par transmission d'une lumière polarisée pour fournir, par échantillon, un spectre d'absorption polarisé avec le vecteur du champ E parallèle à l'axe C (EIIIC) et un spectre d'absorption avec le vecteur du champ E perpendiculaire à C (ELC). Dans tous les cas l'intensité du signal est donnée par une grandeur relative (%Transmission) et non une grandeur absolue (i.e. Absorbance).

Des spectres digitaux de photoluminescence induite par un laser à 532 nm (vert) sont donnés pour les émeraude synthétiques chromifères E1 à E3.

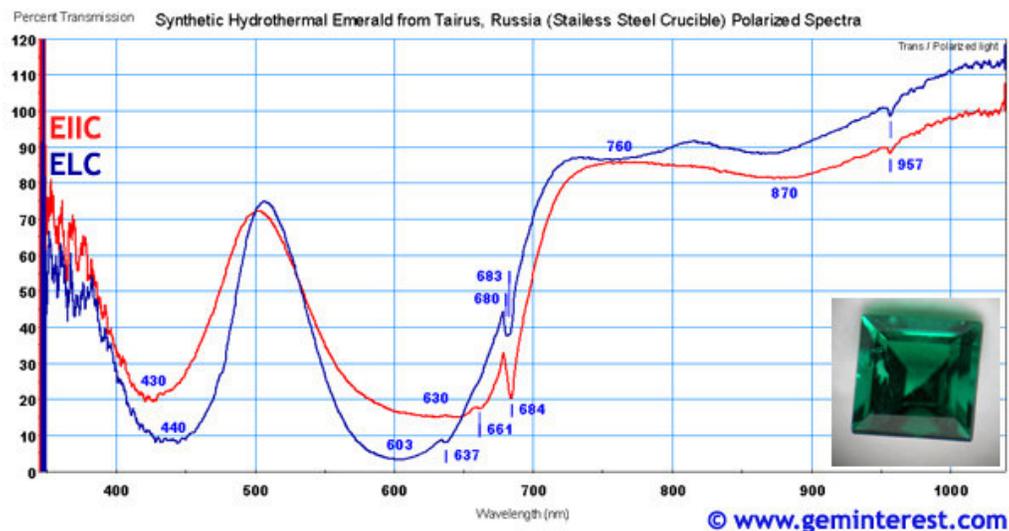
L'échantillon E5, parce que bicolore, n'a pas été inclus dans l'étude spectroscopique.

° -Le tableau III ci-après fournit les images des spectres observés (spectroscopes) et mesurés (spectromètre).

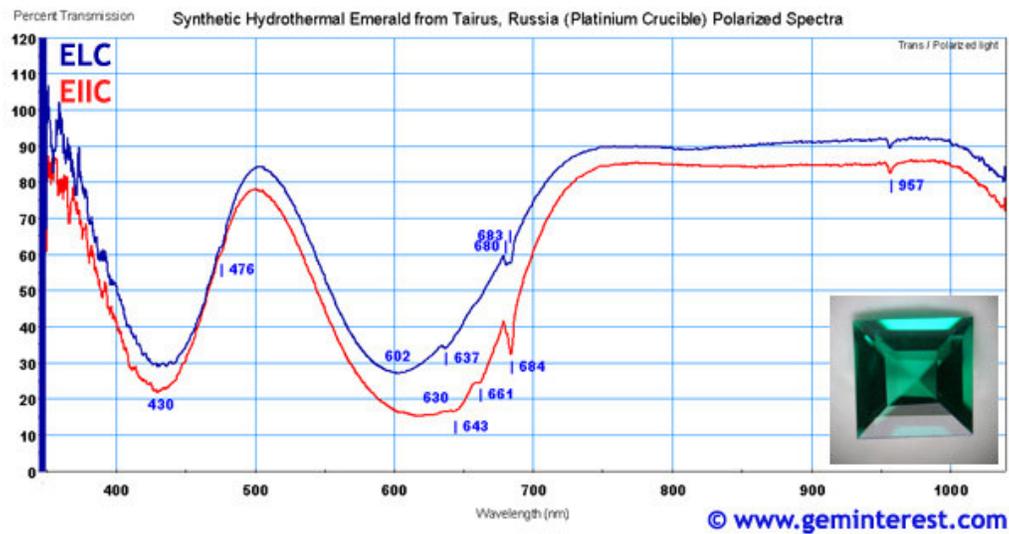
Tableau III : Spectroscopie sur les béryls synthétiques hydrothermaux produits par Tairus (sauf bicolore).



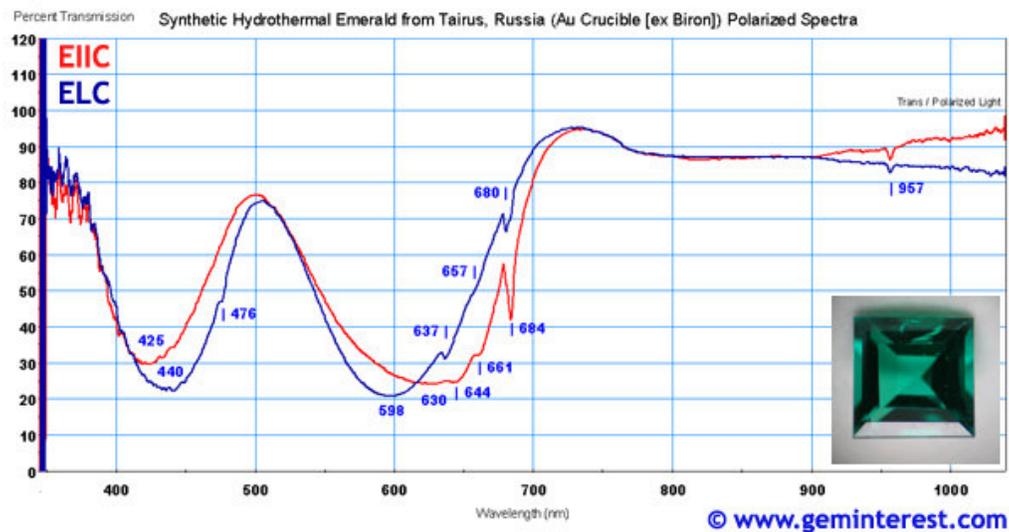
Spectres d'absorption polarisés E1

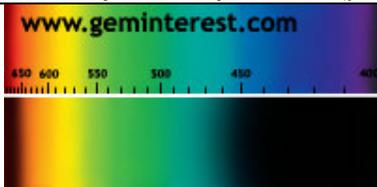
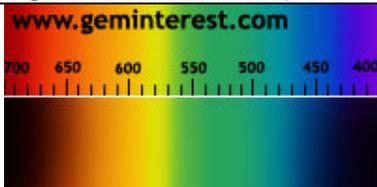


E2

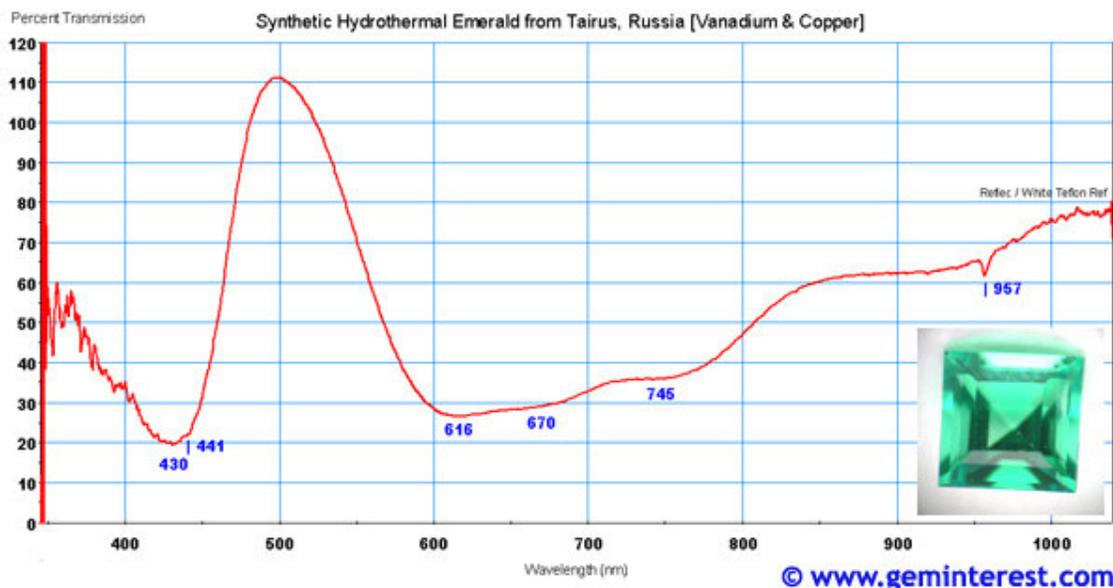


E3

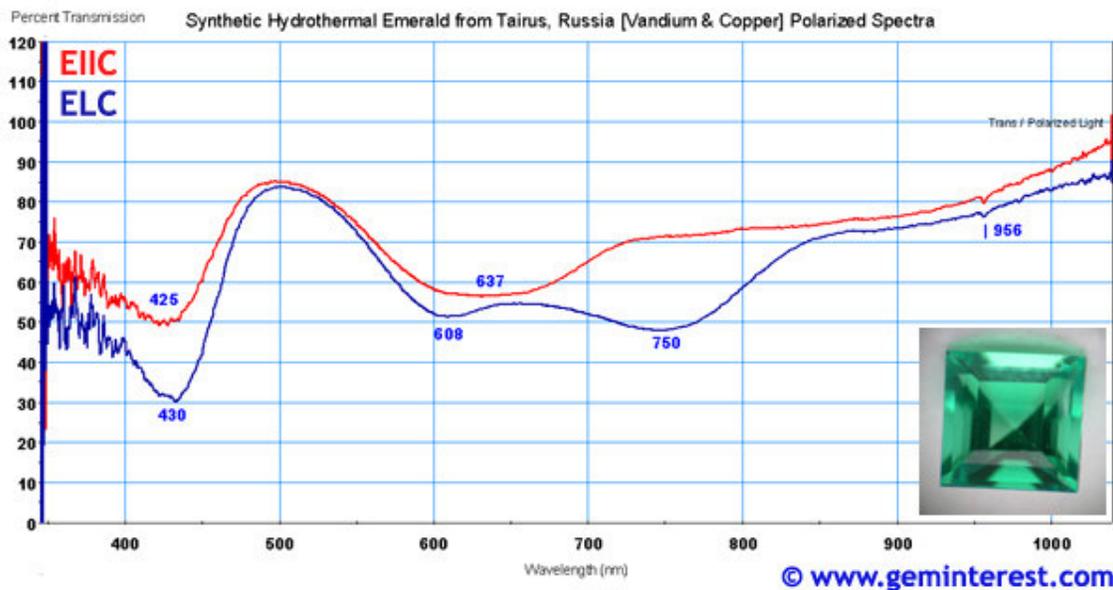


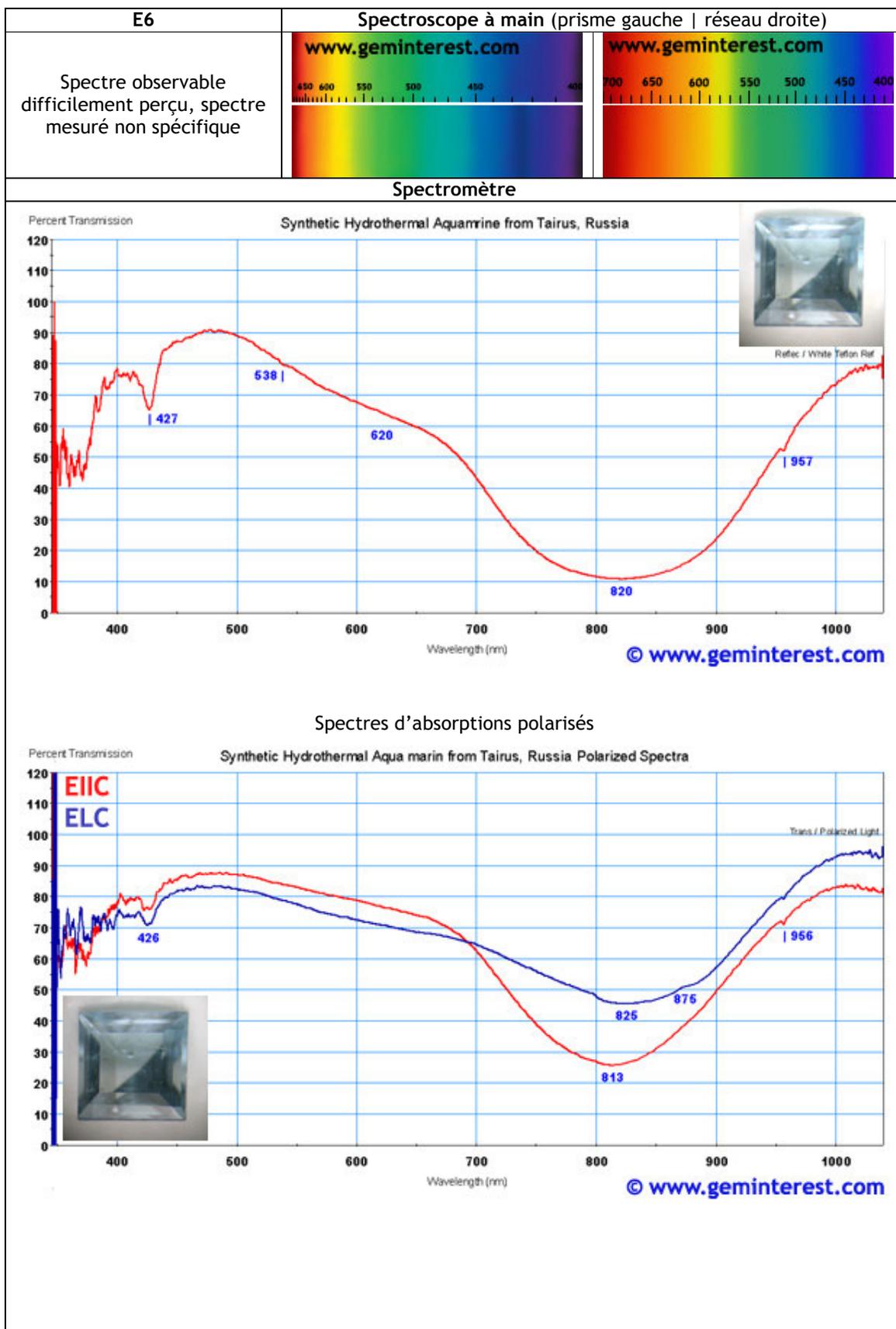
E4	Spectroscopie à main (prisme gauche réseau droite)	
Spectre observable indicatif, spectre mesuré probablement spécifique		

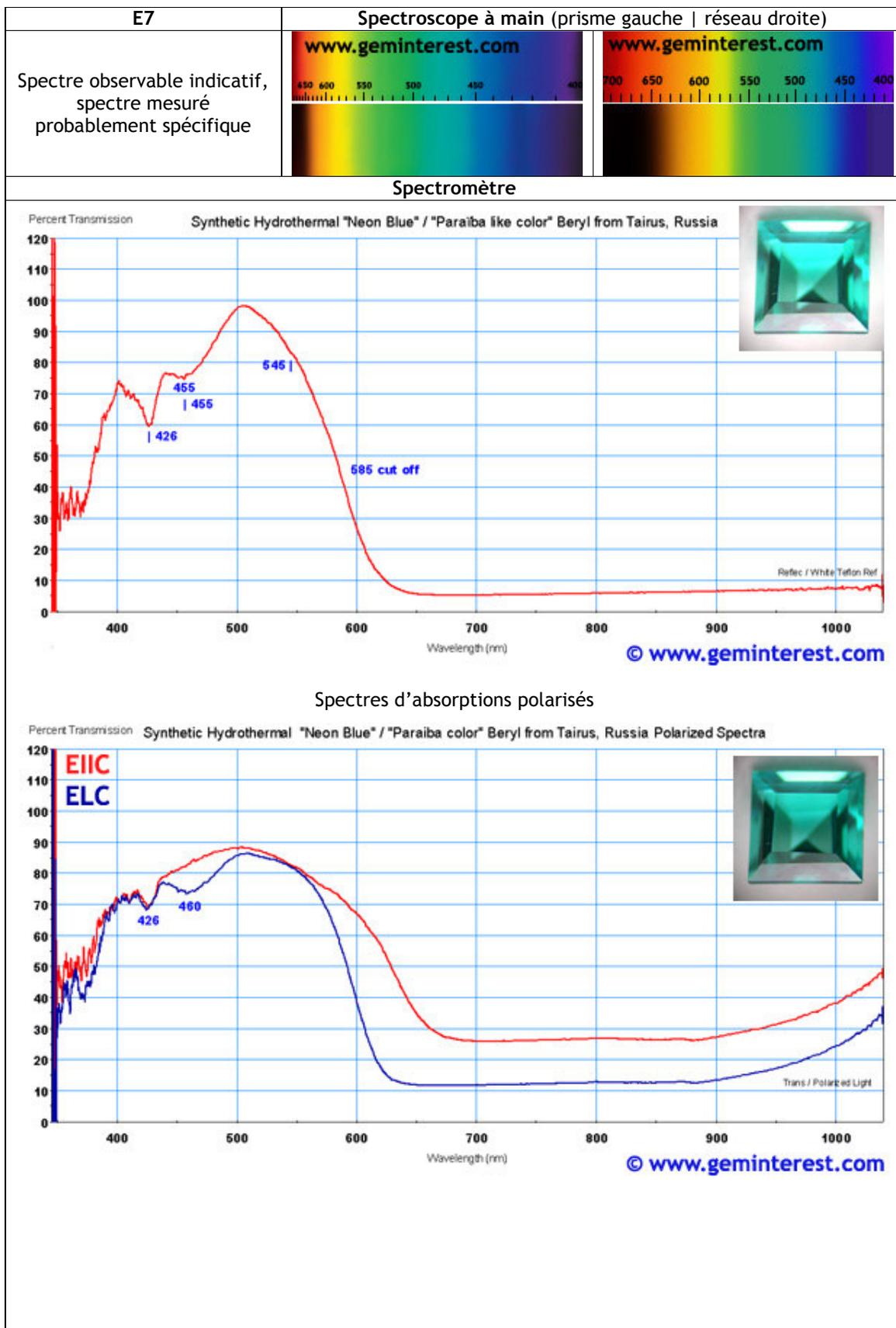
Spectromètre

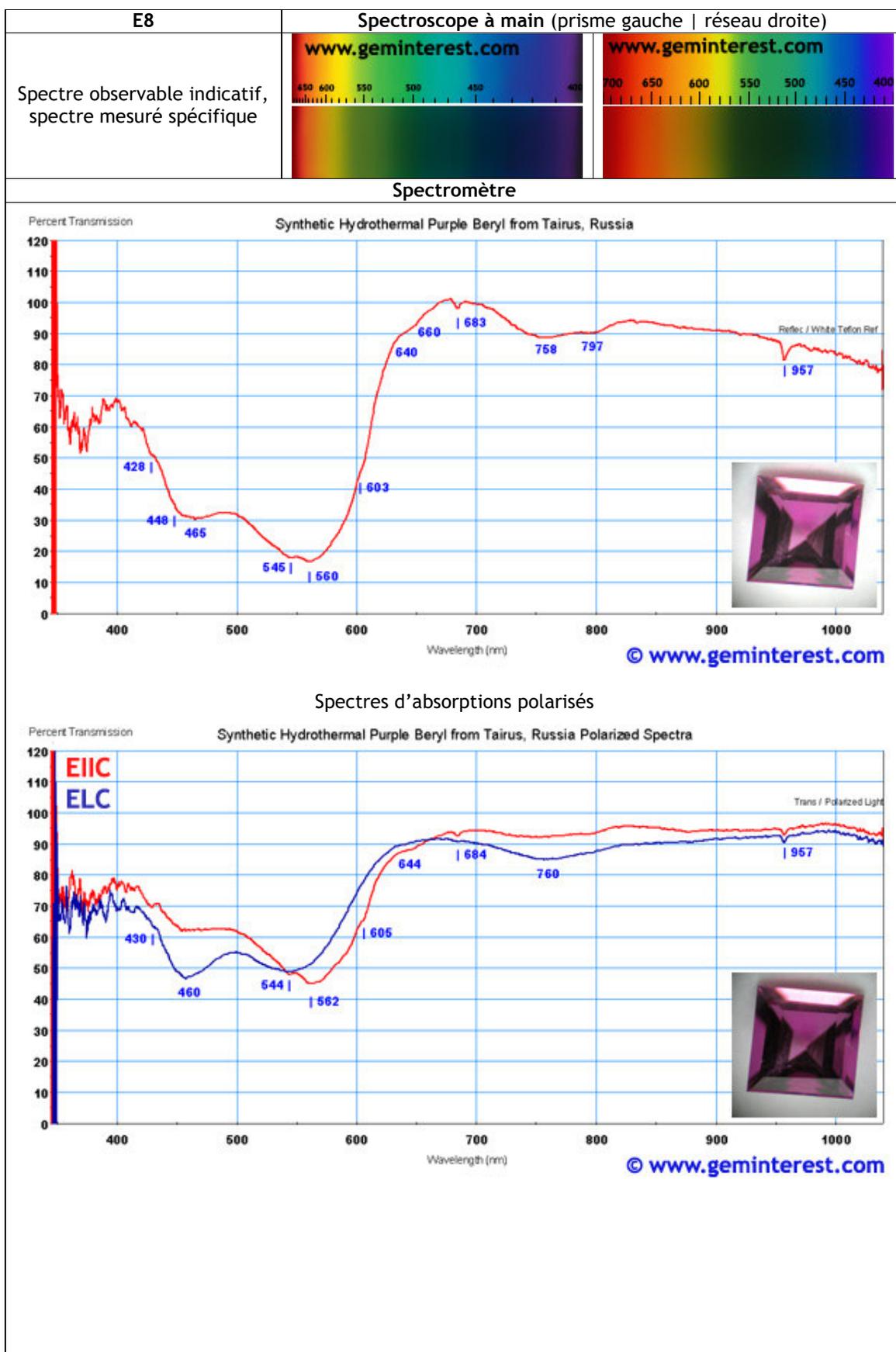


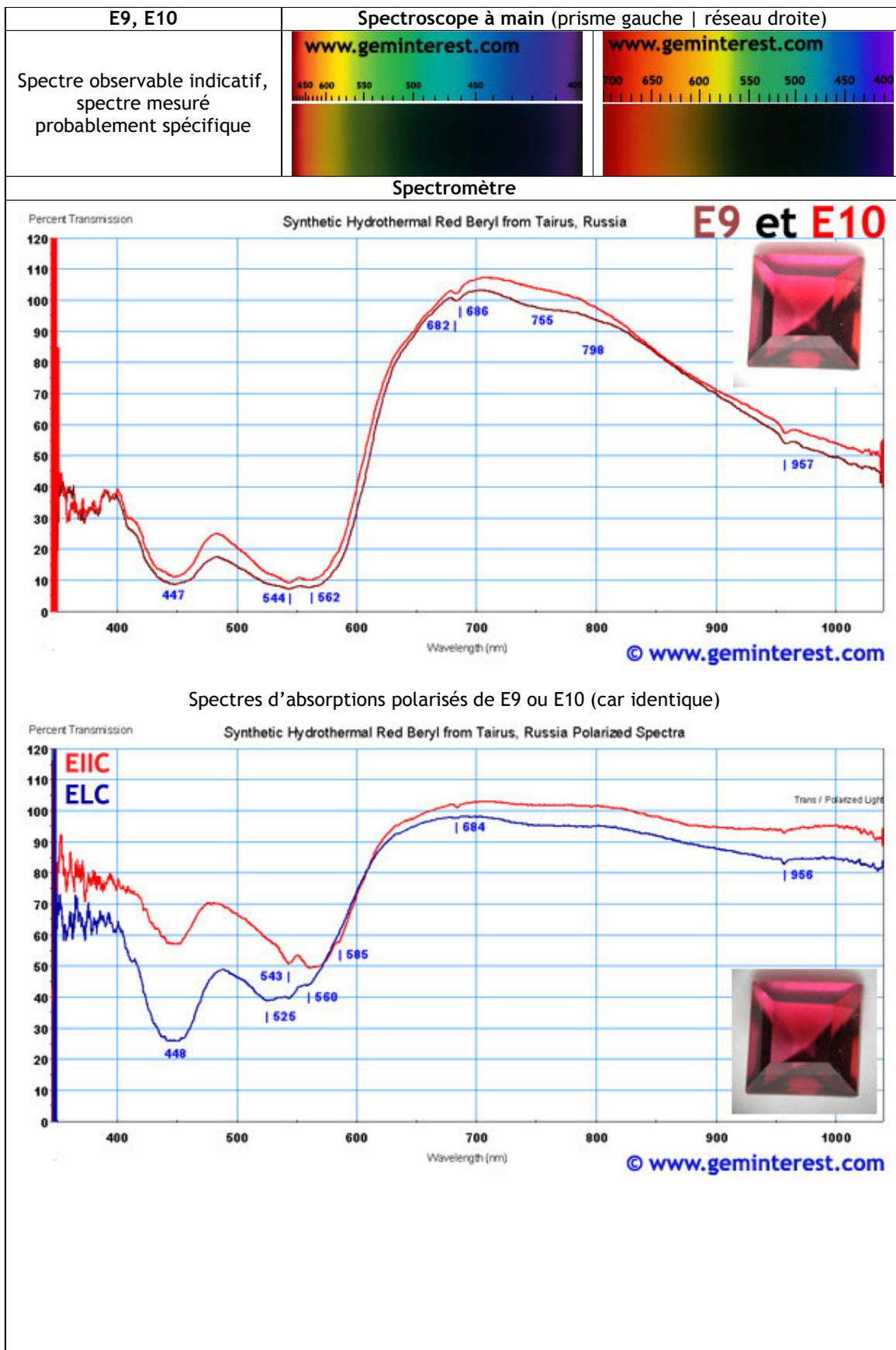
Spectres d'absorptions polarisés











° -Béryls synthétiques hydrothermaux vs gemmes naturelles reproduites ou imitées.

-Comme l'indique la figure 13 ci-après, les spectres des émeraudes synthétiques hydrothermales dopées au chrome sont globalement identiques à ceux des émeraudes (chromifères) naturelles et ne seront donc pas retenus pour une identification.

-L'émeraude synthétique vanadifère (vert clair E4) montre un spectre très différent de ses consoeurs chromifères et ne montre pas du tout les signaux dus au chrome.

Il existe également des différences notables entre le spectre de cette émeraude synthétique (E4) et celui d'une émeraude quasi exclusivement vanadifère naturelle (Norvège Minnesund, Byrud Gård).

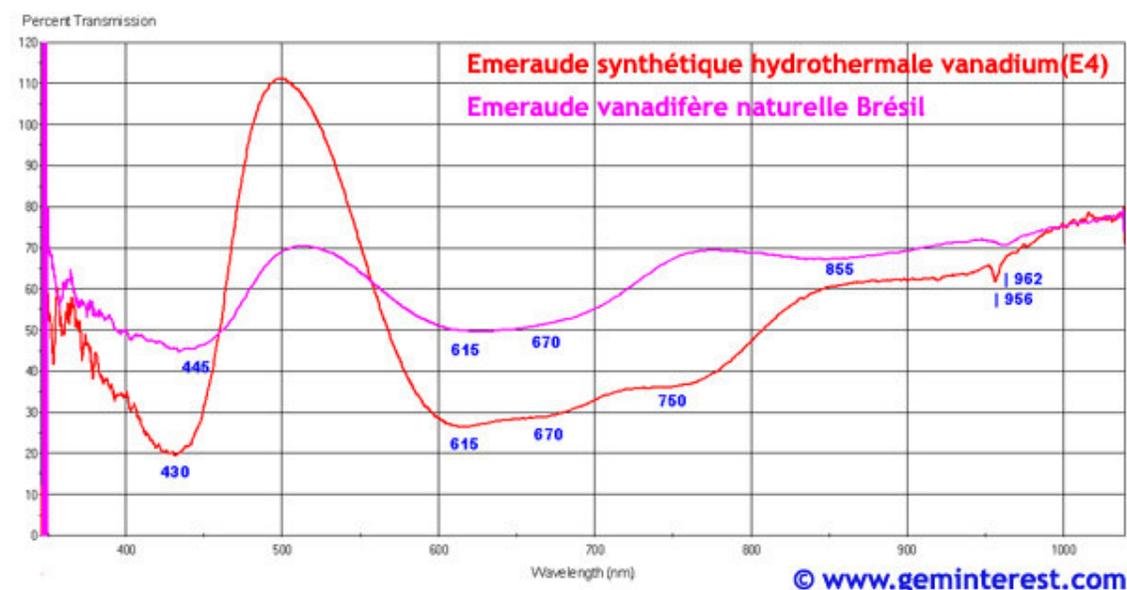
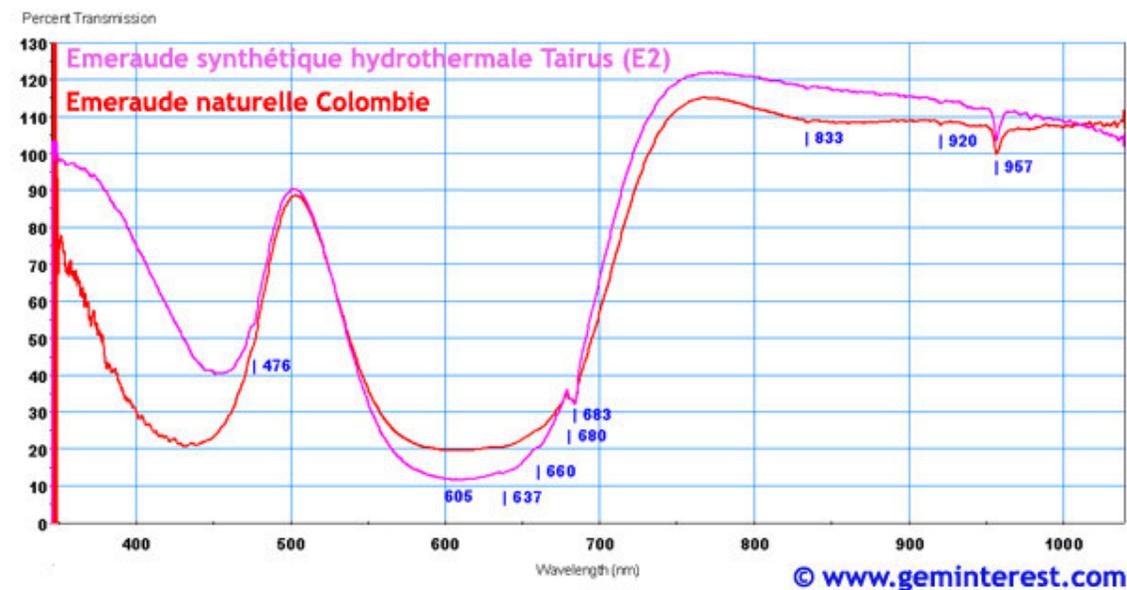


Figure 13 : Haut : Spectres Vis-PIR comparés d'une émeraude (chromifère) synthétique hydrothermale Tairus et d'une émeraude (chromifère) colombienne.
Bas : Spectre Vis-PIR comparés d'une émeraude synthétique hydrothermale Tairus dopée au vanadium et cuivre et d'une émeraude purement vanadifère naturelle (Brésil Salininhas)

-La figure 14 ci-dessous, montre la très forte similarité de spectre entre l'aigue marine synthétique et une aigue marine naturelle. La spectroscopie Vis-PIR ne sera d'aucun secours pour la distinction : naturelle vs synthétique hydrothermale

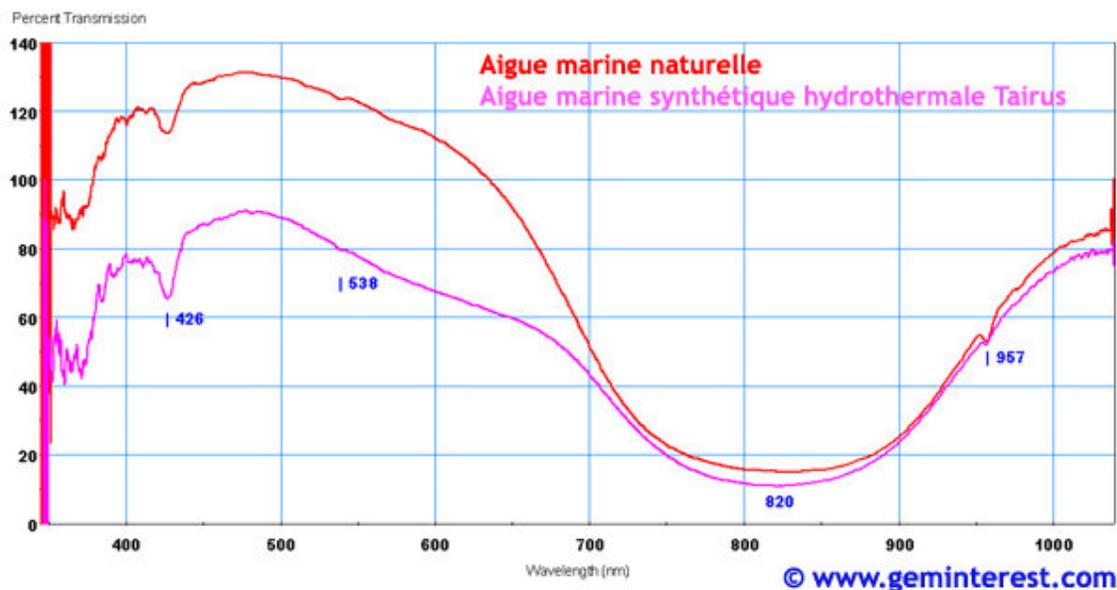


Figure 14 : Spectres Vis-PIR comparés d'une aigue marine synthétique hydrothermale Taurus et d'une aigue marine naturelle Brésilienne.

-Dans le cas des béryls synthétiques hydrothermaux imitant potentiellement une autre gemme (p.e. respectivement, E7 imitant l'elbaïte « bleu néon » type « paraíba » et E8 imitant la pezzottaïte mauve), les différences de spectres sont diagnostiques comme l'attestent les figures 15 et 16 ci-après.

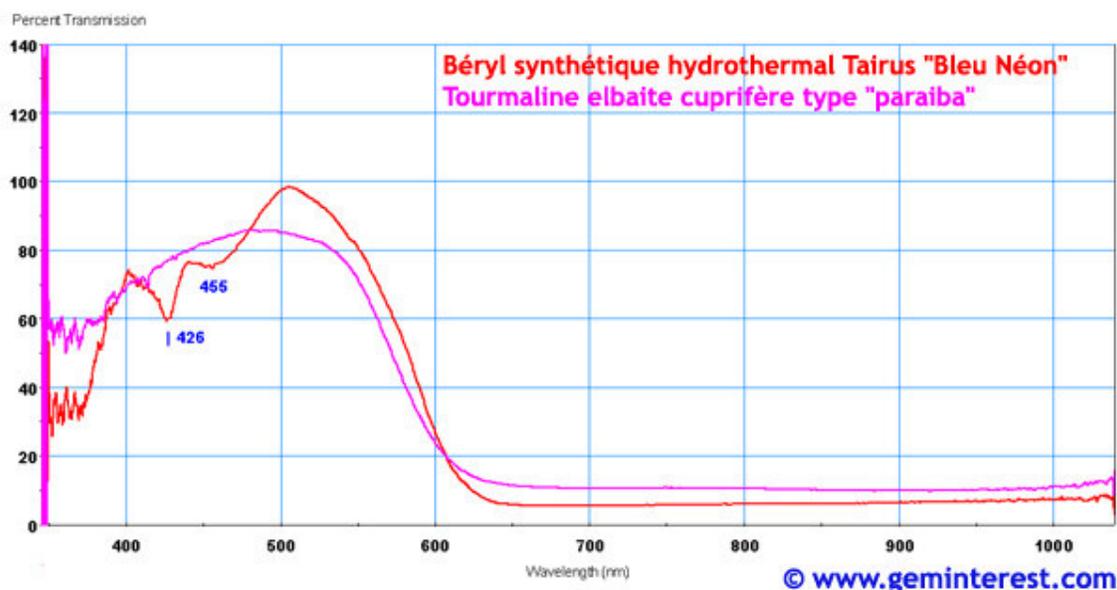


Figure 15 : Spectres Vis-PIR comparés d'un béryl synthétique hydrothermal Taurus «bleu néon» et d'une tourmaline elbaïte cuprifère « bleu néon » type paraíba.

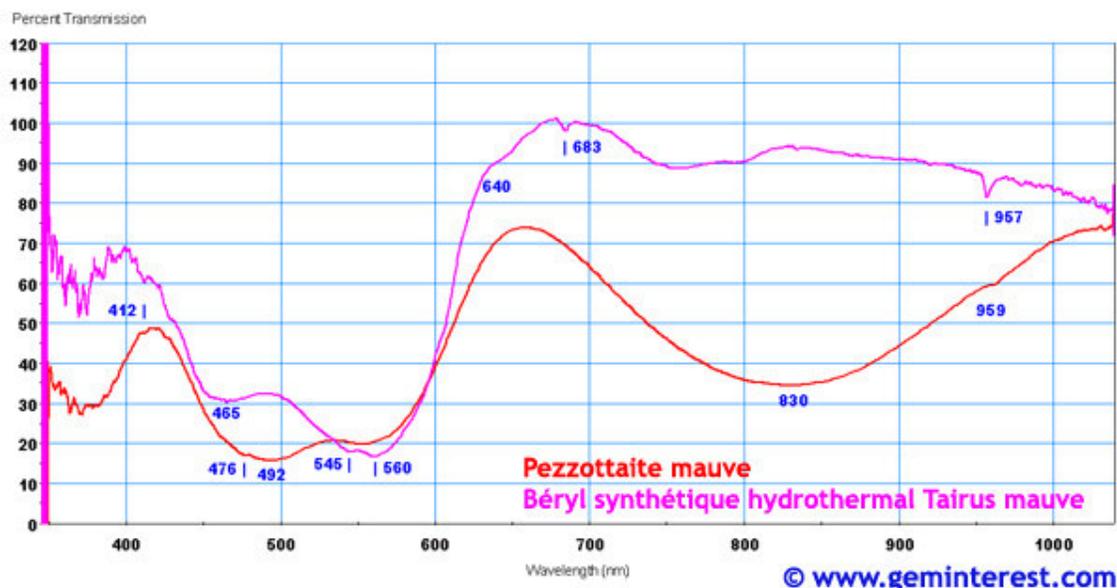


Figure 16 : Spectres Vis-PIR comparés d'un béryl synthétique hydrothermal Tairus mauve et d'une pezzottaïte mauve.

-Les béryls synthétiques hydrothermaux rouges ne pourront, spectroscopiquement parlant, être confondus avec le béryl rouge naturel tant les différences spectrales sont grandes. Voir figure 17 ci-dessous.

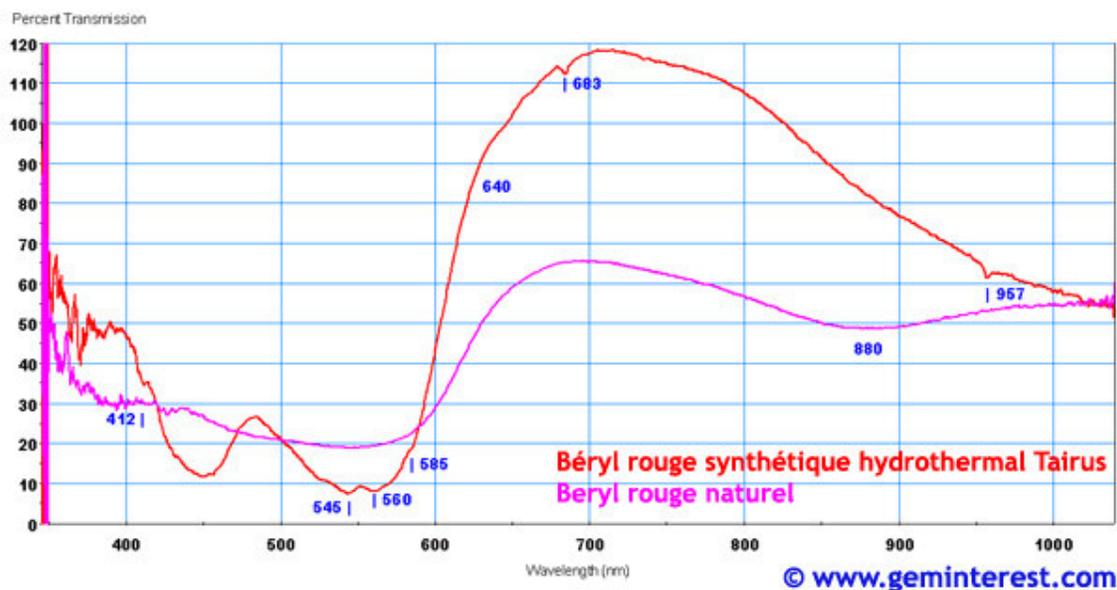


Figure 17 : Spectres Vis-PIR comparés d'un béryl synthétique hydrothermal Tairus rouge et d'un béryl rouge naturel.

° -Assignation des quelques signaux :

-Aigue marine synthétique ou naturelle:

Bande vers 426 nm liée à Fe^{3+} en substitution de Al^{3+} dans un site octaédrique (Burns, 1993).
Large épaulement vers 620 nm lié au transfert de charge $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ (Burns, 1993, p198)
Large absorption vers 820 nm liée au champ cristallin de Fe^{2+} remplaçant Al^{3+} dans un site octaédrique (Burns, 1993, p199) (balance ionique par un métal monovalent M^+ dans les canaux [Schmetzer et al., 2006])

-Béryl rouge naturel :

Large bande centrée sur 500 nm à 550 nm liée au manganèse Mn^{3+} (Burns, 1993 ; Fritsch E. et Rossman R., 2001)
Pas de pics liés à l'eau (Shigley et al., 2001) => absence du pic vers 957 nm

-Béryls synthétiques hydrothermaux et béryls naturels :

Pic vers 956-957 nm lié à l'eau (sauf béryl rouge naturel [Shigley et al., 2001])

- Béryl synthétique mauve à rouge :

Pic situé vers 412 nm lié au Nickel Ni^{3+} (Shigley et al., 2001).
Bande vers 450 nm, et large absorption (formées de plusieurs bandes i.e. 525, 545, 560, 570 et 585) centrées sur 550 nm liées au Cobalt Co^{2+} (Shigley et al., 2001)
Pic vers 683 nm lié au chrome Cr^{3+}

-Emeraude synthétique dopée au Vanadium et Cuivre :

Absorption vers 745-750 nm liée au Cuivre Cu^{2+} en remplacement de Be^{2+} dans un site tétraédrique (Schmetzer et al., 2006)
Bande vers 430 nm et bandes vers 605-616 nm et 670 nm liées au vanadium V^{3+} en remplacement d'un Al^{3+} dans un site octaédrique (Schmetzer et al., 2006)

-Emeraude synthétiques ou naturelles :

Bandes vers 425 à 450 nm, 620 nm, doublet vers 681 et 683 nm associées au chrome Cr^{3+} en remplacement de Al^{3+} dans un site octaédrique (Burns, 1993, p199)

Conclusion :

Les béryls synthétiques hydrothermaux fournis à ce jour par la Société Tairus ne représentent pas de difficultés d'identifications dans leurs couleurs « Bleu néon » (dite aussi « bleu paraïba ») et mauve.

Les béryls synthétiques rouges sont également facilement discernable des béryls rouges naturels car le dopant utilisé lors de la synthèse est le cobalt (Shigley et al., 2001) alors que c'est le manganèse qui colore les béryls rouges naturels (Burns, 1993 ; Fritsch et Rossman, 2001). Ceci conférant des spectres Vis-PIR radicalement différents.

Les émeraudes synthétiques (dopées au chrome) et l'aigue marine synthétique ne se distinguent que par une minutieuse observation des inclusions et des motifs de croissances sous grossissement et avec des éclairages spéciaux.

L'émeraude synthétique vanadifère vert clair est identifiable par un spectre Vis-PIR car la synthèse fait intervenir du cuivre (Schmetzer et al., 2006) donnant une absorption vers 745 nm que l'on ne retrouve pas dans les émeraudes vanadifères naturelles.

Toutes considération d'identification mise à part, les béryls synthétisés par Tairus sont une nouvelle preuve que la créativité et le savoir faire des hommes peut être au service du beau.

La mise à disposition de « sets gemmologiques » à permis cette étude. Que les acteurs de cette constructive initiative s'en voient ici remerciés.

Remerciements : R. Thomasset, G. Grange, L. Mottey, F. Coquillou, J. Orstadius, A. Löfberg, B. Sabot

Bibliographie :

- Burns R. G., Mineralogical Applications of Crystal Field Theory 2nd Edition, 1993.
- Fritsch E. et Rossman R., L'origine de la couleur dans les gemmes - 4eme partie, Revue de gemmologie A.F.G., n° 143, Aout 2001, pp27-37
- Gübelin E.J. et Koivula J.I., Photoatlas of Inclusions in Gemstones, Vol. 2, 2005, p337
- Gübelin E.J. et Koivula J.I., Photoatlas of Inclusions in Gemstones, Vol. 1, 1992, p238
- <http://minerals.caltech.edu/>
- http://taurus.com/index_files/gem_sets.htm
- Schmetzer K. et al., A new type of Taurus hydrothermally-grown synthetic emerald, coloured by vanadium and copper, The Journal of Gemmology, Vol. 30 No.1/2, January/April 2006, pp59-74
- Shigley J.E. et al., Red Beryl from Utah : A review and Update, Gems and Gemology, Vol. 39, Winter 2003, pp302-313
- Shigley J.E. et al., Hydrothermal synthetic red beryl from the institute of crystallography, Moscow, Gems and Gemology, Vol. 37, Spring 2001, pp42-55

1: www.geminterest.com, geminterest@hotmail.com ; * Contact relatif à cet article.