

La tanzanite (β zoïsite): Détection du traitement thermique.

Franck NOTARI D.U.G., N.J.A., Pierre-Yves BOILLAT Ing. Dipl. Phys. E.P.F.L., Candice GROBON
Laboratoire GEMTECHLAB, Genève

Résumé

Il existe des tanzanites bleues non chauffées. Le problème de leur reconnaissance concerne les collectionneurs, le secteur de la bijouterie les considérant comme des gemmes toujours chauffées. C'est le cas de la très grande majorité des échantillons. Jusqu'à ce jour, les méthodes permettant de reconnaître les individus non chauffés n'étaient ni fiables, ni répétables. Certains ouvrages de gemmologie indiquent que cette discrimination est impossible. Cet article présente une méthode basée sur l'étude du spectre dans le proche UV. Il apparaît que dans cette région spectrale, les modifications induites par le chauffage sont importantes, et peuvent être considérées comme un critère de différenciation valable. La fiabilité de cette technique a été de 100% au cours de cette étude.

Abstract

Unheated blue tanzanites do exist. The question of their recognition is of interest mainly to collectors, because the jewellery sector always refers to them as heated gems, which is the case in the vast majority of samples. To this day the methods used to recognize unheated samples are neither totally reliable nor can they be repeated. Thus, some gemmology manuals consider it impossible to distinguish between heated and unheated tanzanites. The article describes a method based on the study of the spectrum of tanzanites in the near UV. It appears that the modifications induced by heating which are visible in this part of the spectrum are considerable, and can be considered as a valid criterion for distinguishing between heated and unheated tanzanites. The reliability of this technique was 100% when the study was carried out.

Introduction

La tanzanite (zoïsite) est un sorosilicate (silicate dont les tétraèdres $[\text{SiO}_4]^{4-}$ sont unis deux par deux, avec un atome d'oxygène commun), de formule structurale: $\text{Ca}_2\text{Al}_3(\text{SiO}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{O}(\text{OH})$, appartenant au groupe de l'épidote. Le nom de l'espèce (zoïsite) a été donné par Abraham Gottlob Werner en 1805, en l'honneur du Baron von Zoï, minéralogiste autrichien, qui lui avait fourni le premier spécimen. Des cristaux de qualité gemme furent trouvés dès 1967 dans le district de Merelani Hills, Tanzanie.

La couleur

La tanzanite est connue comme étant une variété de zoïsite de couleur bleue à bleu-violet, toujours chauffée. Cependant, il existe des tanzanites naturellement bleues (Fig. 1). Par ailleurs, certaines tanzanites chauffées ne changent pas ou peu de couleur lors du traitement, et restent brun-vert bleuâtre, ou de couleurs affines (Fig. 2). La couleur apparente des tanzanites est la somme des couleurs des trois rayons: α (violet), β (bleu) et γ (jaune). Chacun des trois axes comporte deux rayons (Fig. 3).

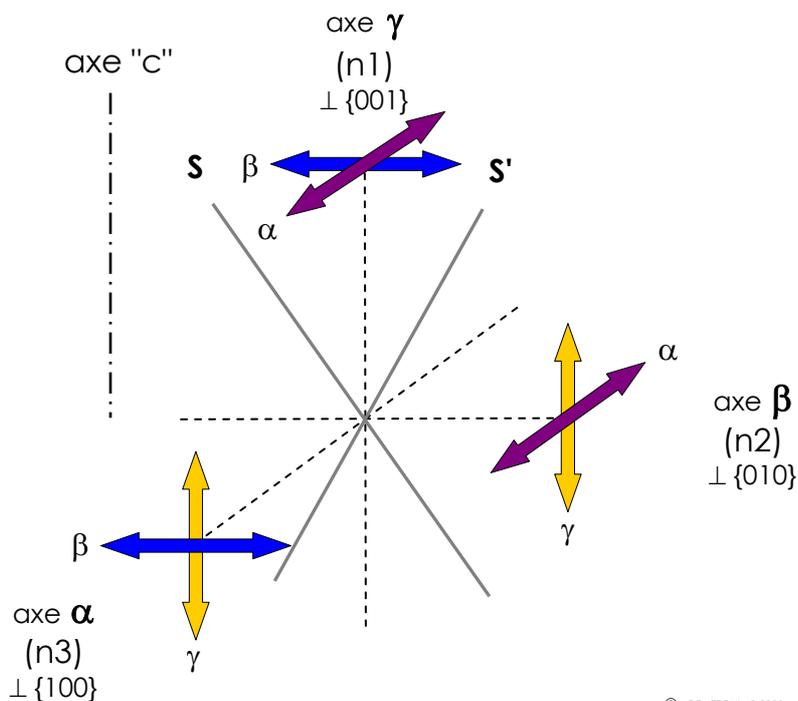


Fig. 3: Schéma de corrélation: axes optiques S, S', axes α , β , γ , et rayons α , β , γ .
Correlation diagram : S, S' optical axis, α , β , γ axis and α , β , γ rays.

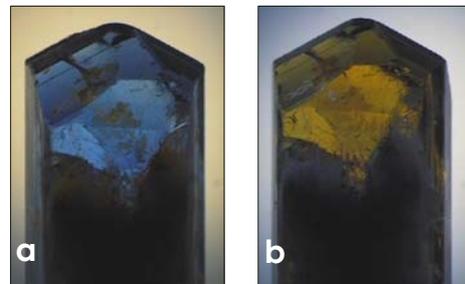


Fig. 4: Cristal de tanzanite non chauffé. Merelani, Tanzanie

a: axe α , rayon β
b: axe α , rayon γ
c: axe β , rayon α
Unheated tanzanite crystal. Merelani, Tanzania



L'observation en lumière polarisée permet de séparer ces rayons et d'en voir les couleurs propres (Fig. 4). Le rayon alpha montre souvent une mosaïque comportant des zones qui présentent la couleur du rayon gamma (Fig. 4 - c).



Fig. 1: Cristal de tanzanite non chauffé. (2 cm) - Unheated tanzanite crystal. (2 cm)



Fig. 2: Tanzanite chauffée vert-brunâtre, 1.59ct, Merelani, Tanzanie - Heated brownish green tanzanite, 1.59ct, Merelani, Tanzania

Le rayon gamma

Le rayon gamma possède une couleur jaune-brun à jaune-vert qui donne aux tanzanites une teinte indésirable. Cette couleur s'élimine par traitement thermique. Après le traitement, le rayon gamma est bleu à bleu-vert, comme on peut le voir à la figure 5.



Fig. 5: Parallélépipède de tanzanite observé dans l'axe γ , La polarisation montre le rayon gamma. Avant le traitement (gauche), et après (droite) - (4.6 / 3 mm). – Tanzanite parallelepiped observed in γ axis, the polarisation show the gamma ray. Before treatment (left), after (right) - (4.6 / 3 mm).

Détection du traitement

Jusqu'à présent, les tentatives de détection du traitement thermique s'effectuaient par les méthodes suivantes:

- Examen des inclusions:

Très peu de tanzanites incluses sont chauffées (- de 1 %), car les inclusions peuvent provoquer d'importants dégâts lors du chauffage.

- Dichroscope:

Méthode peu fiable car elle est inféodée à la subjectivité de l'observateur. De plus, les couleurs observées sont souvent proches. Précisons que, si chez certaines tanzanites non chauffées le rayon gamma peut paraître franchement jaune-brun à jaune-vert, d'autres présentent un rayon gamma vert à bleu, les rendant indifférenciables des tanzanites chauffées. Pour finir, les résultats obtenus ne sont pas quantifiables.

- Spectrométrie visible:

Cette technique prend en compte des

variations d'intensité d'absorption qui s'inscrivent dans la fourchette normale de variabilité des tanzanites chauffées ou non. De plus les réflexions générées par le facettage des pierres posent d'évidents problèmes d'orientation, rendant impossible la normalisation des spectres ainsi que la répétabilité de l'analyse.

Nouvelle méthode:

La spectrométrie de l'UV proche

Dans cette région du spectre, on constate que le chauffage induit des modifications importantes (Fig. 6):

- Augmentation de la transparence dans l'UV se manifestant par un recul du départ de l'absorption totale de ± 400 [nm] (chez les tanzanites non chauffées) à ± 310 [nm] (chez les tanzanites chauffées).

- Apparition d'un pic d'absorption vers 370 – 380 [nm]. Ce pic est important dans les rayons gamma et bêta, mais faible dans le rayon alpha.

La figure 6 présente des spectres orientés et normalisés. Toutefois, dans la pratique, il n'est pas nécessaire de suivre un protocole

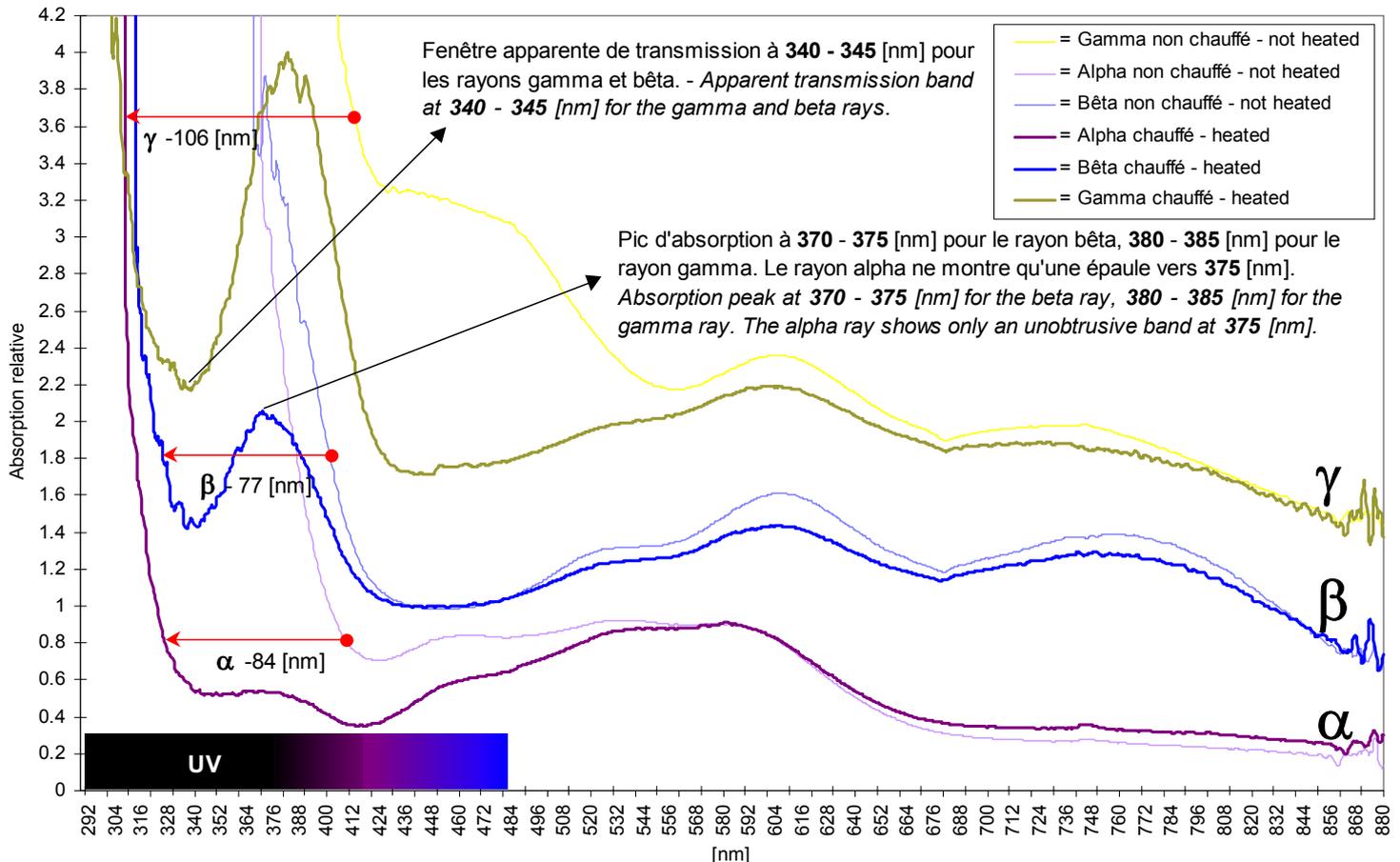


Fig. 6: Spectres normalisés représentatifs des rayons α , β et γ avant (courbe fine) et après traitement thermique (courbe épaisse). A valeur moyenne des intensités d'absorptions, la transparence provoquée dans l'ultra violet par le chauffage s'étend jusqu'à ± 310 [nm] (flèches rouges). Normalised representative spectrums of the α , β and γ rays before (thin line) and after thermal treatment (thick line). On the average value of absorption intensity, the induced transparency in ultraviolet by heating, go to ± 310 [nm] (red arrows).

aussi rigoureux. Quelle que soit l'orientation de la gemme, le spectre obtenu permet de statuer sur la nature de l'échantillon. En effet, le recul de l'absorption totale qui est le critère de discrimination se manifeste dans tous les rayons. Ceci est démontré à la figure 7 qui présente avant et après chauffage un spectre effectué sur

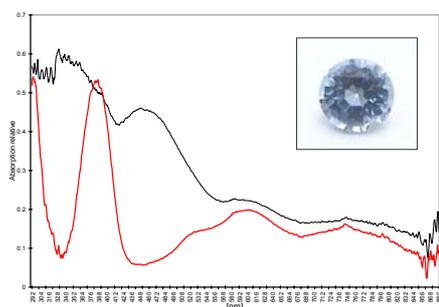


Fig. 7 Spectre non orienté d'une tanzanite de 0.74 ct, avant (noir) et après (rouge) chauffage. Trajet du faisceau: table → culasse. 0.74 ct tanzanite non oriented spectrum, before (black) and after (red) heating. Beam trajectory: table → culet.

une pierre de petite dimension, sans orientation (mélange des rayons bêta et gamma). A noter que les spectres de mauvaise qualité sont aussi interprétables, ainsi qu'on peut le voir à la figure 8 qui montre, avant et

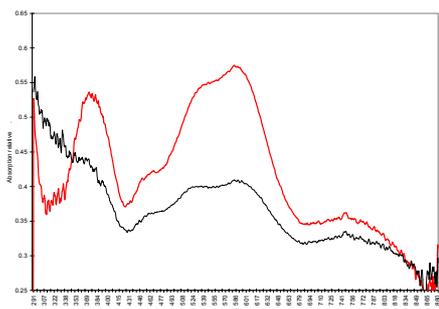


Fig. 8: Spectre non orienté d'une tanzanite naturellement bleue, brute, avant (noir) et après (rouge) chauffage. – Non oriented rough, naturally blue tanzanite spectrum, before (black) and after (red) heating.

après chauffage, le spectre (ici un mélange des rayons bêta et alpha) obtenu sur un brut de 1.29ct, non orienté.

Echantillonnage de l'étude

56 échantillons non chauffés, de sources sûres, dont 14 ont été taillés en parallélépipèdes orientés selon les trois axes γ (n_1), β (n_2), α (n_3), afin de pouvoir

effectuer la discrimination des six rayons γ relatifs (2×3).

154 spectres de tanzanites facettées (au 15 décembre 2000), obligeamment prêtées par des professionnels.

25 des échantillons de sources sûres ont été traités sous protocole, permettant la comparaison des spectres avant - après chauffage. Quatre de ces échantillons étaient bleus avant chauffage, ils ont montré les mêmes modifications spectrales après le traitement.

Protocole de traitement

Les échantillons ont été chauffés sur de courtes périodes, en condition atmosphérique (milieu oxydant, $\pm 20\% O_2$). Un thermocouple a été placé dans quelques individus pour connaître les températures auxquelles les changements de couleur s'opéraient (Fig.6).

Evolution de la couleur	Temps	Température
Bleu, jaune, vert	0"	ambiante
Paraît vert	52"	± 580 °C
Paraît bleu	85"	± 670 °C
Paraît lilas*	110"	± 730 °C

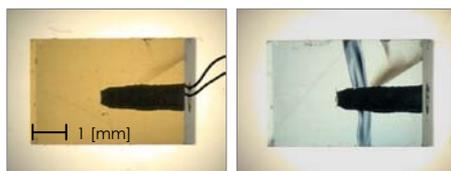


Fig. 6: Sonde de thermocouple dans un échantillon, lors du traitement thermique. – Thermocouple probe on sample, during heat treatment.

* La couleur lilas résulte de l'addition de la couleur bleue de masse et de la couleur rouge due à l'incandescence. Celle-ci apparaît plus tôt (± 590 °C), mais alors elle n'est pas perceptible.

Conclusion

La détection du traitement thermique de la tanzanite est possible dans un cadre d'analyse de routine de laboratoire.

Elle repose sur l'observation du recul de l'absorption totale dans l'UV, de ± 400 [nm] à ± 310 [nm], suite au traitement thermique. Cette modification du spectre a été constatée dans tous les échantillons, quelle que soit leur couleur initiale.

L'obtention des spectres ne requiert pas de protocole particulier.

Les résultats sont répétables, quelle que soit l'orientation de la gemme par rapport au faisceau.

Au cours de cette étude, la fiabilité de la technique s'est avérée de 100%.

Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier vivement pour leur aide attentive:

Monsieur Emmanuel **Fritsch**,
Professeur à l'Université de Nantes,
Monsieur Bernard **Losnier**,
Professeur à l'Université de Nantes,
Monsieur Bernard **Clavel**, géologue,
Université Claude Bernard, Lyon,

ainsi que

Monsieur Raymond **NAFTULE**, négociant à Genève, pour la fourniture gracieuse d'échantillons.
Le Musée de la Pierre Précieuse d'Anvers, pour la communication d'échantillons.
Monsieur Bertrand **DOERR**, négociant à Brugg, Suisse, pour la fourniture d'échantillons.
Madame **TANDIA**, à Genève, pour la fourniture d'échantillons.

Madame Sandrine **LAVORE PAPA**, lapidaire à Genève, pour la préparation des échantillons.

Laboratoire **GEMTECHLAB**
2, rue de Chantepoulet
CH – 1201 GENEVE, SUISSE
Tél.: +4122 731 58 80
Fax: +4122 732 56 61
e-mail: gemtechlab@bluewin.ch

Crédit photographique: **GEMTECHLAB**, 1998-2000
19 janvier 2001

Cette étude a été présentée en conférences:
A la réunion gemmologique de Poil, France, le 18 juillet 1998.

Aux III^{èmes} Rendez-vous gemmologiques de Paris, France, le 18 septembre 2000.

Bibliographie consultée

- **Burns** R. G. (1993), *Mineralogical applications of crystal field theory*, Second Edition, Cambridge Topics in Mineral Physics and Chemistry, Cambridge University Press, USA.
- **Deer** W.A., **Howie** R.A., **Zussman** J., (1993 reprint), *An introduction to the Rock Forming Minerals*, 2nd edition, Longman Sci.&Tech., Essex, England
- **Dollase** W.A. (1968), *Refinement and comparison of the structures of zoisite and clinozoisite*, American Mineralogist, Vol. 53, pp.1882-1898
- **Fritsch** E., **Rossmann** G.R. (1987-1988), *An update on color in gems, Part 1: Introduction and colors caused by dispersed metal ions*, G.&G., Vol.23, N°3, pp. 126-139
- **Hurlbut** C.S.Jr. (1969), *Gem zoisite from Tanzania*, American Mineralogist, Vol. 54, pp. 702-709
- **Liu** Y., **Shigley** J., **Fritsch** E., **Hemphill** S. (1995), *Abnormal hue-angle change of the gemstone tanzanite between CIE illuminants D65 and A in CIELAB color space*, Research and Application, Vol. 20, N°4, pp. 245-250
- **Traber** D. (1995), *Eine mineralchemische und spektroskopische Studie an Zoisiten aus Merelani, Tanzania*, Diplomarbeit, Mineralogisch – Petrographisches Institut, Fakultät der Universität Basel, Suisse.
- **Schmetzer** K. (1978), *Inaugural Dissertation zur erlangung der doktorwürde naturwissenschaftlichen gesamtfakultät, Ruprecht Karl Universität, Heidelberg, Allemagne.*