

1999

DIPLOME D'UNIVERSITE DE GEMMOLOGIE

**Présenté
Devant l'Université de Nantes
U.F.R. des Sciences et des Techniques**

**Par
M. Philippe CHAUVIN**

**L'origine de la couleur dans
L'OXYDE DE ZIRCONIUM
cubique synthétique**

**Soutenu publiquement le 26 novembre 1999
Au département de Géologie
Devant la commission d'examen composée de :**

**M.B. LASNIER
M.E. FRITSCH
M.S. LEFRANT
M.J. GIRARDEAU
M.J.P. GAUTHIER
M.M. SPIESSER
M.Ph MAITRALLET**

**Professeur
Professeur
Professeur
Professeur
Professeur
Maître de conférences
Directeur du laboratoire
Français de gemmologie
De la CCI de Paris**

**Président
Vice-président
Examineur
Examineur
Examineur
Examineur
Examineur**

M.Y. ANDRES

**Maître Assistant à l'Ecole
des Mines de Nantes**

Invité

Origine de la couleur

dans

**l'oxyde de zirconium
cubique synthétique**



TABLE DES MATIERES

Tables des matières	- 1
Avant propos	- 3
Introduction	- 4
CHAPITRE I	- 5
- historique	- 6
- présentation graphique de la fabrication	- 10
- l'économie et la zircon cubique	- 12
CHAPITRE II	-13
Matériaux utilisés	- 14
Djévahirdjian	- 15
Ceres	- 16
Russes	- 17
Bourses aux minéraux	- 18
Stéphane Cante	- 19
Swarovski	- 20
Méthodes utilisées	- 21
Résultats escomptés	- 22
Remarques	- 24
<u>Gemmologie classique</u>	
Tableau	- 25
Conclusion de la gemmologie classique	- 27

Gemmologie:méthode de laboratoire

Résultats par couleur - 28

Incolore - 28

Rouge - 31

Noir - 34

Orange - 36

Jaune - 43

vert - 50

Variante de vert - 53

Bleu - 58

Violet - 61

Rose - 68

Champagne - 71

Vert à orange - 74

Tableau global des analyses - 77

Conclusion sur l'origine de la couleur - 79

Fiche d'identification - 80

Bibliographie - 81

AVANT PROPOS

Cette étude proposée par le professeur Emmanuel Fritsch n'aurait pu se faire sans l'aide qu'il met à la disposition des étudiants pour mener un travail à son terme.

Avec le professeur Bernard Lasnier, ils offrent une chance unique d'utiliser des appareils inaccessibles au gemmologue traditionnel, ce qui permet une meilleure connaissance de la gemmologie.

Je remercie particulièrement le professeur Emmanuel Fritsch qui a dirigé cette étude. Son pragmatisme, sa sympathie sont très appréciables.

J'exprime ma gratitude à tous ceux qui ont contribué à cette recherche et particulièrement à :

- M. Hervé Gallais, joaillier à Nantes, sans qui cette formation à l'université de Nantes n'aurait pu se faire, grâce au temps accordé et à la base informatique mise à ma disposition.
- M. Jacques Dreher, lapidaire à Clermont Ferrant qui a lamellé avec soin une bonne partie de brut.
- M. Rolland Derval, Mr Eric Boeuf, litholamelleur à l'université de Nantes qui ont lamellé avec soin les bruts restants.
- M. Cossard, photographe du laboratoire de planétologie et géodynamique de l'université de Nantes pour ses excellents clichés.
- M. Yves Andres, de l'école des Mines de Nantes, pour sa disponibilité et l'usage de la fluorescence X à dispersion d'énergie.
- Mme LeCoz, ingénieur d'études CNRS de l'institut de Géologie de Rennes pour les analyses effectuées sur l'oxyde de zirconium violet.
- M. Paul Corvez, pour les traductions d'anglais.

Je remercie les sociétés qui m'ont envoyé sans frais des échantillons indispensables :

- Ceres Corporation, Etats Unis.
- une société russe implantée à Tucson, Etats Unis.
- Mr Stéphane Cante, bijoutier joaillier, Thouars (79)
- Djévahirdjian, société suisse qui m'a vendu 500 carats de brut.

INTRODUCTION

Trois matériaux se distinguent et sont appliqués pour déterminer une gemme, ce qui est naturel, synthétique et d'imitation.

Parmi les naturelles il y a ce qui est strictement naturel, sans retouche, brut, taillé. Ensuite il y a les traitées, huilées, irradiées... La main de l'homme applique des traitements sur des gemmes naturelles qui devraient le rester. Il dénature la nature. L'homme s'applique depuis presque 150 ans à imiter intrinsequement la nature et il y arrive plutôt bien. Aussi ce savoir faire et l'accumulation de ses connaissances devraient placer les pierres de synthèse à une meilleure place sur un marché économique et publicitaire.

Ne vaut-il pas mieux une pierre synthétique entièrement fabriquée par l'homme, qu'une pierre naturelle de plus en plus "bricolée", traitée?

Le but de ce mémoire est de mieux faire connaître l'oxyde de zirconium et de mettre en évidence ce qui colore ce matériau.

Dans la bijouterie joaillerie, les synthèses et traitements sont largement d'actualité et l'oxyde de zirconium est la pierre de synthèse que l'on rencontre le plus comme imitation du diamant. De plus en plus, on voit apparaître des oxydes de zirconium de couleur sur le marché. En conséquence, on s'intéresse à l'origine de la couleur dans les pierres colorées. Il existe peu de documents sur les oxydes incolores et encore moins sur l'oxyde de couleur.

Le nom même d'oxyde de zirconium a des variantes (dans un but commercial) telles que djevalite, phianite, diemlite; en anglais CZ, C.OX, ou véritable oxyde de zirconium synthétique. Il y a aussi CZ, Cerene, Cubic Z, Cubic Zirconia, Cubic Zirconia II, Cubic Zirconium, Cubic Zirconium Dioxide or Oxide, Diamon-Z, Diamond-QU, Diamonair II, Diamonesque, Diconia, Diamonique II, Diamonite or Diamonite, Shelby, Singh Kohinoor, Zirconium Yttrium Oxide.

Dès lors les noms de couleurs allant des plus simples aux plus fantaisistes ont vu leur apparition sur le marché, par exemple: lavande améthyste, lavande moyenne lavande légère, lilas, olive verte, pêche, perle rose, champagne...

Nous nous simplifierons la tâche à les appeler par les noms de couleurs vues à l'oeil sous la lumière du jour. Lors de cette étude, pour une meilleure compréhension les couleurs ont été classées dans l'ordre de la dispersion de la lumière blanche à travers un prisme, à savoir: rouge, orange, jaune, vert, bleu, violet et à part les couleurs non spectrales: incolore, noir et la pierre à changement de couleur vert-orange.

Etant donné le grand nombre d'échantillons accumulés, nous n'avons pu mener dans un temps raisonnable une étude très détaillée. Ce mémoire présente donc une étude préliminaire de l'origine de la couleur dans les oxydes de zirconium.

Il est présenté 39 échantillons, dans une palette de couleurs complète. Une difficulté de ce mémoire fut de classer, comparer et analyser l'ensemble de cette collection.

HISTORIQUE

CHAPITRE I

La zircon cubique fut découverte en 1937 par le minéralogiste suédois en 1937. Mais deux minéralogistes allemands, Vah Stackelberg et L. Thomsen, examinaient un zircon lorsqu'ils remarquèrent que leur échantillon, comme B.W. Anderson,

Le zircon contenait quelques petits cristaux qu'ils identifiaient par diffraction aux rayons X comme la forme cubique de la zirconite (ou zircon), un composé connu comme tétrahydrate sous la forme monoclinique. Il en résulte que ce nouveau minéral est connu sous son nom scientifique, la zirconite cubique et le prefixe synthétique, lorsque approprié, est mis à disposition pour l'usage.

Historique - 6

Ce minéral fut découvert par les minéralogistes de la zirconite en 1937. En 1937, le zircon (ZrSiO₄) fut découvert à la place des substances connues, acides phosphoriques, à partir de 1937.

Présentation graphique de la fabrication - 10

Les zirconites cubiques sont des minéraux naturels qui sont trouvés dans les roches ignées et métamorphiques. Ils sont trouvés dans les roches ignées et métamorphiques.

L'économie et la zirconite cubique - 12

On a observé la croissance en flux (Nelson, 1977, 1980) entre cette production de la zirconite cubique et la zirconite cubique de l'économie.

À la fin de la guerre, la zirconite cubique est trouvée en zirconite cubique et zirconite cubique et de la zirconite cubique et de la zirconite cubique. Malheureusement ces développements se sont vu ralentir et le zirconite cubique est devenu un matériau synthétique.

Les chercheurs français (Koulin, Voudret, Desportes) ont finalement apporté une méthode pour faire des cristaux de zirconite cubique de taille utilisable en 1969. Ils ont utilisé une technique difficile de fondre le matériau sans croquer pour obtenir des cristaux de plus de 15mm de long de composition 87,5% ZrO₂ et 12,5% Y₂O₃. Une forme quelque peu modifiée de cette plus grande de cet appareil a été utilisée par Alexandrov, Oukin, Prkashov et Tatarovov à l'Institut Léninev de l'Académie des sciences de l'ex URSS à Moscou en 1973. Le procédé de fabrication de la zirconite cubique prend ainsi essor.

Le présent chapitre présente l'histoire et l'économie de la zirconite cubique. Celle-ci présente son usage commercial des 1970, depuis l'invention commerciale la plus remarquable de l'économie. Des détails y furent intégrés, ce qui a pour résultat une récente étude de l'économie de la zirconite cubique.

HISTORIQUE

La zircone cubique fut découverte en tant que minéral naturel en 1937 alors que deux minéralogistes allemands, Von Stackelberg et Chuboda examinaient un zircon hautement métacmictique que leur avait confié B.W Anderson.

Le zircon contenait quelques petits cristaux qu'ils identifièrent par diffraction aux rayons X comme la forme cubique de l'oxyde de zirconium (ou zircone), un composé connu comme baddeleyite sous la forme monoclinique. Il en résulte que ce nouveau matériau reste connu sous son nom scientifique, la zircone cubique, et le préfixe synthétique, quoique adéquat, n'est pas habituellement utilisé.

Ce matériau était pourtant utilisé par les industriels de la céramique. Il a un point de fusion très élevé: 2540°C (4604°F) et résiste à la plupart des substances chimiques, acides notamment. (Nassau, 1980)

Les scientifiques désireux d'étendre les recherches sur des cristaux plus gros firent plusieurs essais infructueux . Ils furent confrontés au point de fusion exceptionnellement haut de 2750°C pour le zircone pur , mais à des températures moins élevées quand on y ajoute des stabilisateurs.

On a essayé la croissance en flux (Nassau, 1977, 1980) mais cela produisait de la baddeleyite monoclinique ou une forme quadratique de l'oxyde.

A la chauffe, la baddeleyite monoclinique se transforme en zircone quadratique à 1100°C environ et de quadratique au cubique à 2000°C. Malheureusement ces changements se défont au refroidissement et le matériau reprend sa structure initiale monoclinique.

Les chercheurs français Roulin , Vitteret , Desportes sont finalement rapporté une méthode pour faire des cristaux de zircone cubique de taille utilisable en 1969. Ils ont utilisé une façon difficile de fondre le matériau sans creuset pour obtenir des cristaux de plus de 15mm de long, de composition 87,5% ZrO₂ et 12,5% YO₂. Une forme quelque peu modifiée et bien plus grande de cet appareil a été utilisée par Alexandrov , Osiko , Prokhorov et Tatarintsev à l'Institut Lebedev de l'académie des sciences de l'ex URSS à Moscou en 1973. Le procédé d'autocreuset de la zircone cubique prend son essor.

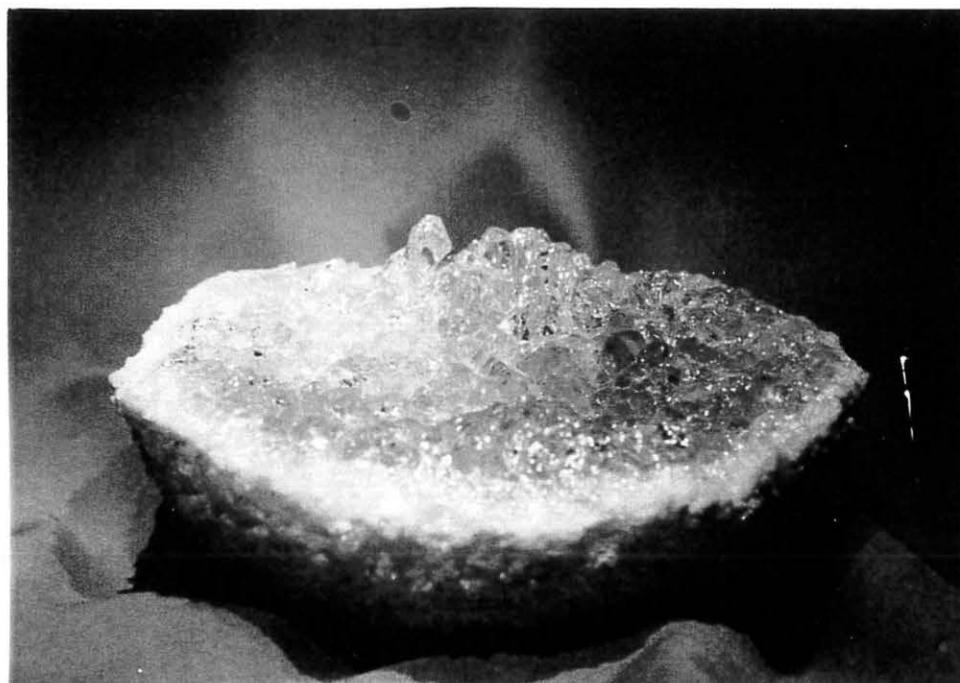
Le présent chapitre présente l'histoire récente de l'oxyde de zirconium. Celle-ci prenant son essor commercial dès 1976, devint l'imitation dominante la plus convaincante du diamant. Des dopants y furent intégrés, ce qui a pour résultat cette récente mode de l'oxyde de zirconium coloré.

Principe de l'autocreuset

Généralités:

Quand un matériau tel que l'oxyde de zirconium a un point de fusion aussi élevé, aucun matériau de creuset n'existe qui puisse résister à de telles températures, aussi on doit utiliser un autocreuset.

Le creuset autoporteur est alors de l'oxyde de zirconium qui deviendra une sorte de géode.



Oxyde de zirconium brut dans leur gangue. (photo: Djevarhirdjian)

De la poudre de zirconium est parcourue par un champ électrique qui induit une forte température, le tour étant continuellement refroidi. Progressivement, le métal fondu chauffé, chauffe la zircone environnante à la température de fusion. La fusion de la zircone se propage du centre vers l'extérieur. La cristallisation a lieu après avoir coupé le champ électrique, donc la chauffe.

Il est stabilisé par de l'yttrium ou du calcium pour éviter une variation de structure ainsi que des craquelures au cours du refroidissement à l'air libre.

Cette technique fait l'objet d'un brevet déposé par Joseph F. Wenckus de Ceres Corporation.

Descriptif

Il existe un petit espace entre les doigts du serpentin refroidi à l'eau. Celui ci entoure ce dispositif, activé par un générateur de fréquence de 4 MHz , à des niveaux de puissance de l'ordre de 100 kw.

L'espace entre les doigts de métal permet à l'énergie de haute fréquence d'atteindre le conteneur que l'on a au préalable rempli de zircone avec le stabilisateur requis. La poudre est un isolant électrique à température ambiante; elle ne commence à chauffer qu'après adjonction de quelques morceaux de zirconium métallique qui sont rapidement chauffés par induction.

Quand la zircone adjacente au zirconium métallique chauffe, elle commence également à conduire l'électricité et entre en fusion en quelques minutes. Le zirconium métallique entre en réaction avec l'oxygène de l'air pour produire davantage de zircone.

Toute la zircone est alors en fusion, sauf une coquille sous une forme de fritté relativement mince qui reste à l'état solide parce qu'il est au contact avec les doigts refroidis par l'eau circulant dans le conteneur. De cette façon, la zircone en fusion est enfermée dans une enveloppe de sa propre poudre consolidée, ce qui évite également toute contamination avec le métal. On ajoute encore de la zircone contenant toujours le stabilisateur requis à la fonte pour remplir l'autocreuset au niveau désiré car lors du processus de fabrication, il y a perte de volume.

On utilise alors un dopant, une "impureté pure", ajouté à dessein pour produire de la zircone cubique colorée.

Une croûte poreuse se forme au dessus de la fonte, comme le montrent les figures P5, P6, qui aide à réduire la perte de chaleur. On garde le contenu en fusion pendant plusieurs heures pour assurer l'uniformité, ainsi que pour permettre à quelques impuretés (bulles , dépôt de l'autocreuset) de se vaporiser.

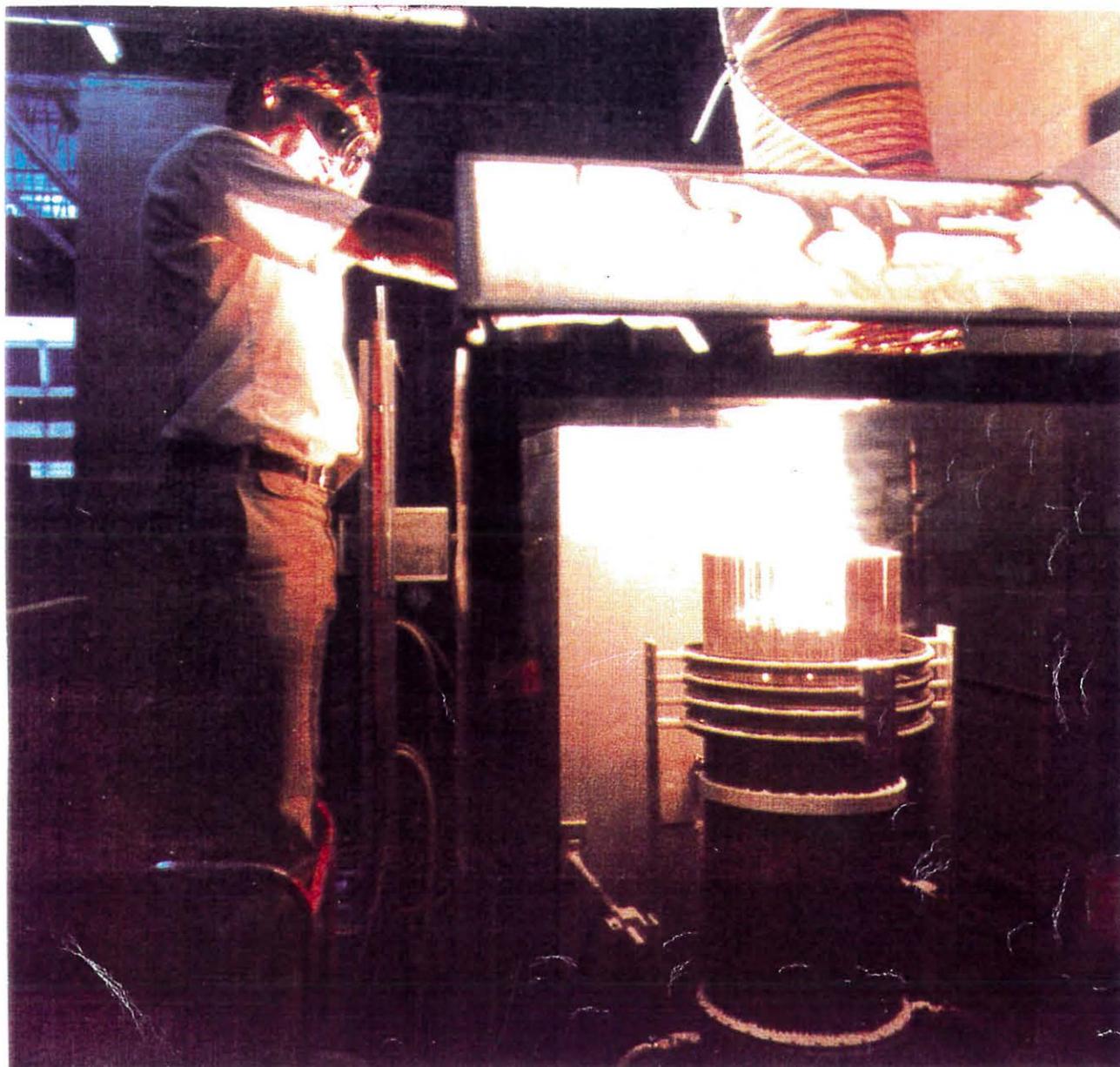
On fait descendre très lentement le creuset pour l'éloigner de l'élément chauffant généralement sur une période de douze heures. La cristallisation utilisable commence à se former dans la partie inférieure du creuset. Comme on peut le voir sur les figures P6-P7, les cristaux nucléent et forment des cristaux

d'orientation

quelconque près du fond. Ils croissent verticalement. Ils continuent à croître jusqu'à ce que tout le matériau en fusion soit solidifié (figure P7). Ce n'est qu'alors que l'on coupe le courant.

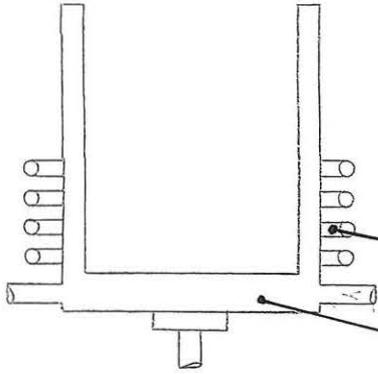
Un léger tapotement sépare les colonnes du cristal. On peut parfois utiliser un recuit, généralement à 1400°C, à l'air libre. Afin de supprimer des tensions résiduelles, toute décoloration due à une légère perte d'oxygène peut être corrigée. On peut également ajuster les états de valence des dopants.

Au début des expériences, on considérait un creuset de 7,5 cm comme étant le maximum. Actuellement certains creusets portent une tonne de matière.



Présentation graphique de la fabrication

P1

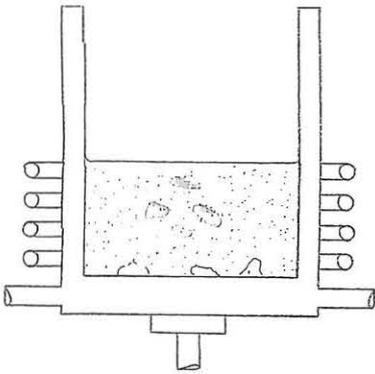


Position à vide du conteneur.

A remarquer la possibilité de séparer en deux le conteneur, les serpentins d'induction eux étant fixes.

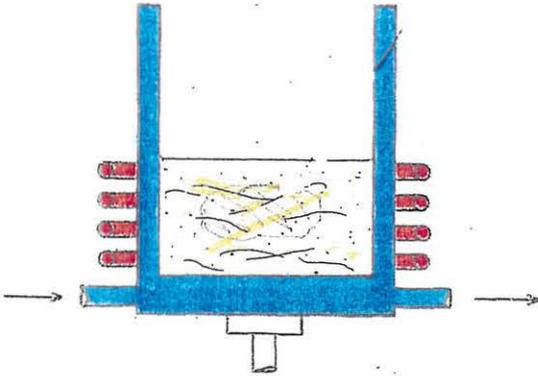
Résistance à haute fréquence électrique
Conteneur, colonne de refroidissement par l'eau

P2



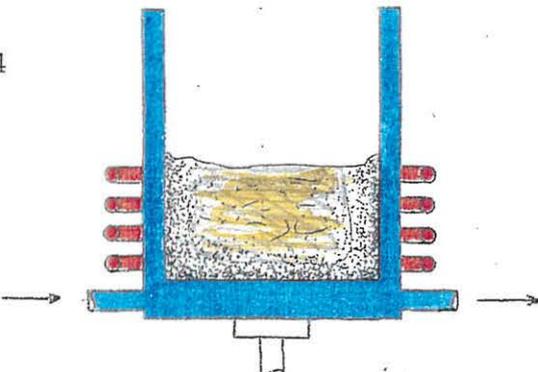
La poudre de zircone est placée dans le conteneur avec le stabilisant requis et quelques morceaux de zirconium métallique.

P3



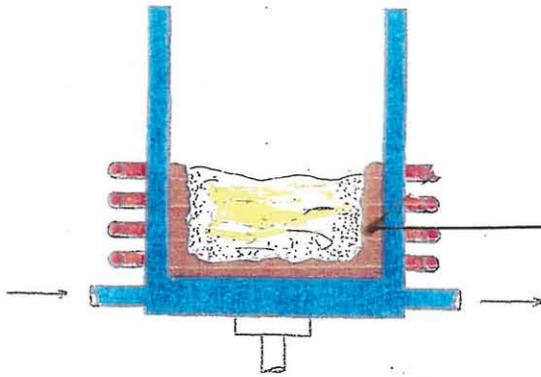
Le processus de chauffe est mis en route, les morceaux de zirconium métallique entrent en fusion, ce qui permet une réaction avec l'O₂, et la chauffe de la zircone environnante qui fond à son tour.

P4



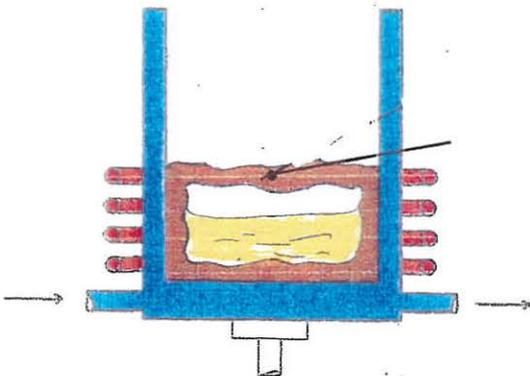
L'ensemble de la zircone est en fusion sauf une fine coquille; ce qui l'isole de toute contamination de métal. On peut alors ajouter de la zircone pour compenser la perte de volume à la fusion, ainsi que le stabilisateur et un dopant.

P5 a



Autocreuset

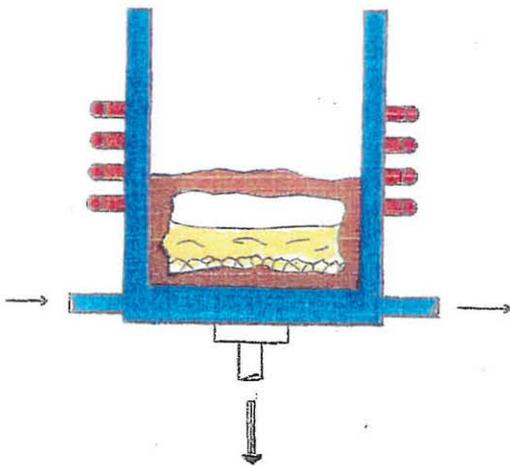
P5 b



croûte poreuse

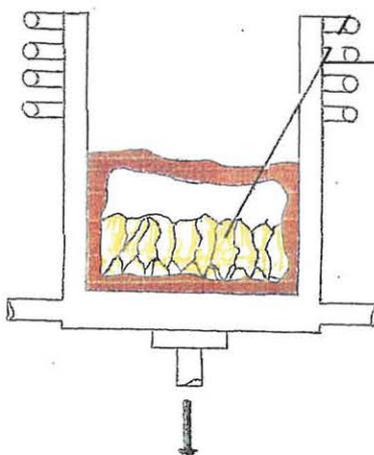
Une croûte se forme, ce qui rend isotherme l'ensemble plusieurs heures.

P6



La descente du conteneur s'effectue lentement (environ 12 heures). On remarque le début de la cristallisation.

P7



oxyde de zirconium cristallisé

Coupure du champ électrique. Refroidissement qui permet une cristallisation totale.

L'ECONOMIE ET LA ZIRCONE CUBIQUE

La production de l'oxyde de zirconium à grande échelle n'est pas négligeable, malgré le coût très élevé de la matière première d'une grande pureté. Dans la période de 1976 (début de la production) à l'année 1980, la production annuelle est de 3 tonnes de matériaux (Nassau, 1980) taillés, soit 15 millions de carats. Lors de cette période, le prix a chuté de 40 dollars à 4 dollars. Cette chute est due à l'arrivée sur le marché des Etats Unis qui avec leur énorme production a cassé le cours de ce marché.

Principaux fabricants

La production des USA est la plus importante grâce à Ceres Corporation qui dépasse actuellement le milliard de carats à l'année. La zircone cubique est produite également en CEI, à Taïwan, en Suisse, à Monthey par la société Djévahirdjian. Celle ci a cessé de produire de l'oxyde de zirconium à partir de 1992. (M.Mudry, commentaire personnel, 1997)

Golay Buchel fabrique de l'oxyde de zirconium aux Philippines.

Martin Lanuza en fabrique en Espagne.

Silla International LTD en fabrique à Hong Kong. Silla taille ses oxydes de zirconium à la main en Corée. Il en ressort des pierres de belle qualité aux tailles originales telle que l'étoile.

D.Swarovski & Co fabrique de l'oxyde de zirconium en Autriche, plutôt de petites tailles (2 à 3 dixièmes de diamètre), de couleur violet, jaune, rose et champagne (Tay thye sun, 1995).



CHAPITRE II

Matériaux utilisés	- 14
- Djévahirdjian	- 15
- Ceres	- 16
- Russes	- 17
- Bourse aux minéraux	- 18
- Stéphane Cante	- 19
- Swarovski	- 20
Méthodes utilisées	- 21
Résultats escomptés	- 22
Remarques	- 24
<u>Gemmologie classique</u>	- 25
- tableau	- 25
- conclusion de la gemmologie classique	- 27
<u>Gemmologie: méthodes de laboratoire</u>	
Résultat par couleur	- 28
- incolore	- 29
- rouge	- 31
- noir (rouge très foncé)	- 34
- orange	- 36
- jaune	- 43
- vert	- 50
- variante de vert	- 53
- bleu	- 59
- violet	- 61
- rose	- 68
- champagne	- 71
- vert à orange (changement de couleur)	- 74
- tableau global des analyses	- 77
- conclusion sur l'origine de la couleur	- 79
- fiche d'identification	- 80

MATERIAUX UTILISES

Djevarhidjian	- 15
Ceres	- 16
Russes	- 17
Bourse au minéraux	- 18
Stéphane Cante	- 19
Swarovski	- 20

Il est à noter que les des zircons cubique ne sont pas toujours rendues très fidèlement à la photographie, pour des raisons qui nous échappent. Par conséquent, il est possible que certaines descriptions de couleurs ne correspondent pas à la couleur observée sur les photos. La description est utilisé comme référence, et non la photo.

DJEVAHIRDJIAN

L'oxyde de zirconium provient de la société (Suisse) Djévahirdjan (abrégé Djeva par commodité) installée à Monthey. Celle ci m'a vendu deux milles cinq cents carats d'oxyde de zirconium. la nomination ds couleurs leur est propre. La société Djeva est la seule à utiliser du calcium comme stabilisant. Ainsi neuf couleurs ont pu être analysées.

Réf	Couleurs	Poids	Lame mince
Ft 90	- incolore	brut de 160 ct	2x15x18
Ft 91	- améthyste claire	brut de 87 ct	1,5x10x13
Ft 92	- lilas	brut de 87 ct	2x10x13
Ft 93	- jaune clair	brut de 94 ct	2x13x7
Ft 94	- brun vert	brut de 77 ct	2x7x10
Ft 95	- jaune orangé	brut de 54 ct	2x17x15
Ft 96	- "alexandrite"	brut de 57 ct	2x10x13
Ft 97	- "vert olivine"	brut de 103 ct	2x16x10
Ft 98	- "jaune or"	brut de 115 ct	2x15x13



Photo: Cossard.

LEGENDE: photo:gauche à droite et du haut vers le bas.
incolore; alexandrite; brun vert; lilas; améthyste claire
jaune orangé; jaune clair; jaune or; vert olivine.

CERES CORPORATION

L'oxyde de zirconium CERES CORPORATION nous a été donné,
avec une simple fiche de renseignements, afin que sept échantillons soient étudiés.

Réf	Couleurs	Poids	Lame mince
Ft 146	- jaune	brut de 30,5 ct	2x15x10
Ft 150	- rose	brut de 96 ct	2x22x15
Ft 149	- violet	brut de 37,5 ct	4x20x10
Ft 145	- jaune	brut de 48,5 ct	2x20x15
Ft 151	- violet	brut de 91 ct	2x20x15
Ft 147	- rouge	brut de 73 ct	2x20x20
Ft 142	- jaune vert	brut de 102,5 ct	3x25x15

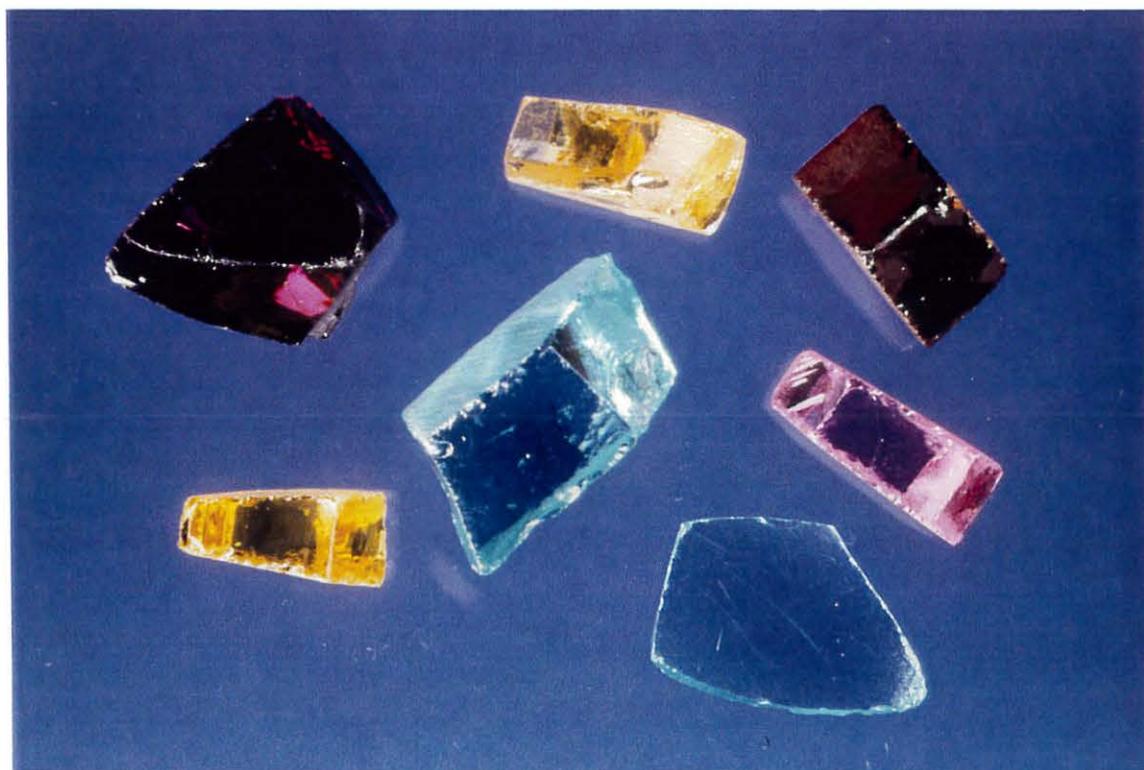


Photo: Cossard.

LEGENDE: photo:gauche à droite et de haut en bas
violet; jaune; rouge; jaune; rose*, violet, rose.

* la couleur de la CZ rose apparaît bleue à la lumière des flashes.

RUSSE

L'oxyde de zirconium produit par une société russe implantée aux Etats Unis, nous fournit de nombreux échantillons taillés et bruts. Ainsi neuf échantillons ont pu être analysés.

Réf	Couleurs	Taille	Poids
Ft 138	- bleu pâle	rectangle 8x6	2,50 ct
Ft 139	- bleu clair	ovale 8x6	2,50 ct
Ft 137	- bleu foncé	rectangle 8x6	2,52 ct
Ft 143	- noir	brut	64 ct
Ft 148	- orange	brut	40,5 ct
Ft 141	- bleu foncé	brut	90,5 ct
Ft 140	- vert sous lumière naturelle et orange sous lumière artificielle	brut	127 ct
Ft 144	- jaune vert	brut	152 ct

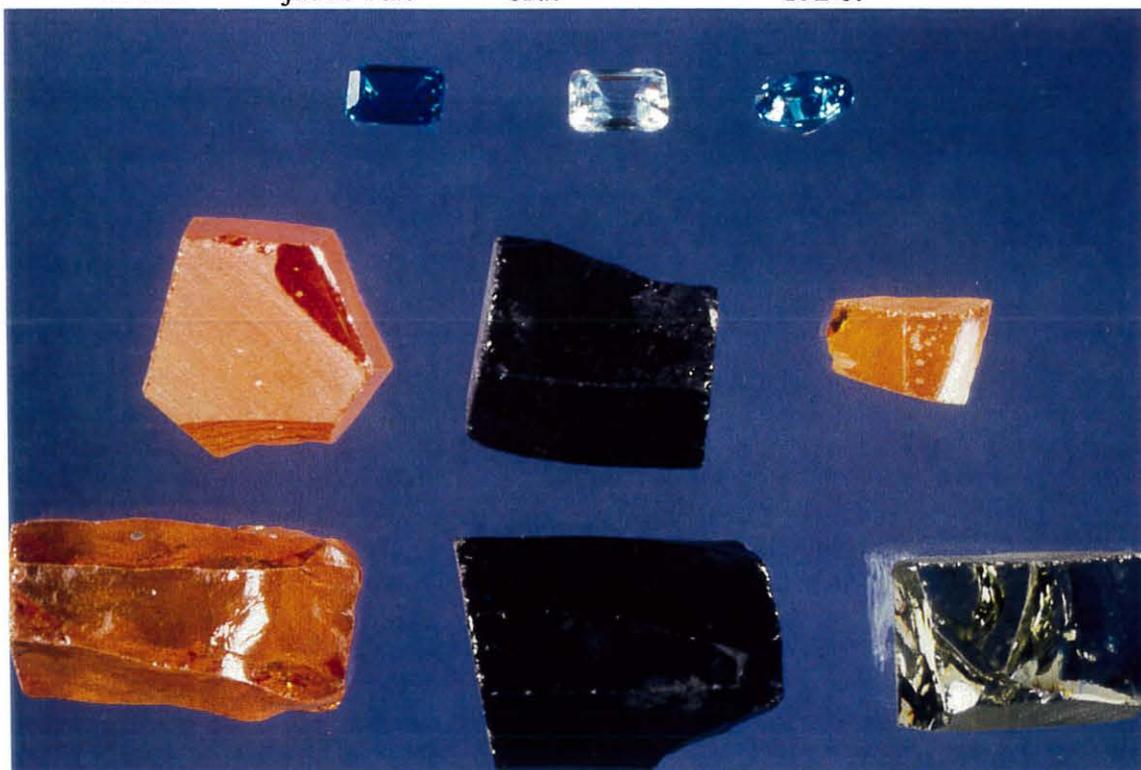


Photo: Cossard.

LEGENDE: photo: gauche à droite et du haut vers le bas
bleu foncé; bleu pâle; bleu; orange; bleu foncé brut
orange; vert orange; vert péridot; jaune vert.

BOURSES AUX MINERAUX

Divers échantillons ont pu être achetés sur des bourses aux minéraux de la région, dix échantillons ont été ainsi analysés.

Réf	Couleurs	Taille	Poids
Ft 49	- orange	coeur 5x5	0,90 ct
Ft 50	- jaune	coeur 5x5	0,90 ct
Ft 45	- vert	rectangle 7x5	1,80 ct
Ft 54	- rouge	brut	3,50 ct
Ft 55	- bleu	brut	4,50 ct
Ft 48	- rouge	rectangle 8x4	1,75 ct
Ft 47	- violet	rectangle 6x4	1,35 ct
Ft 46	- vert	rectangle 6x4	1,30 ct

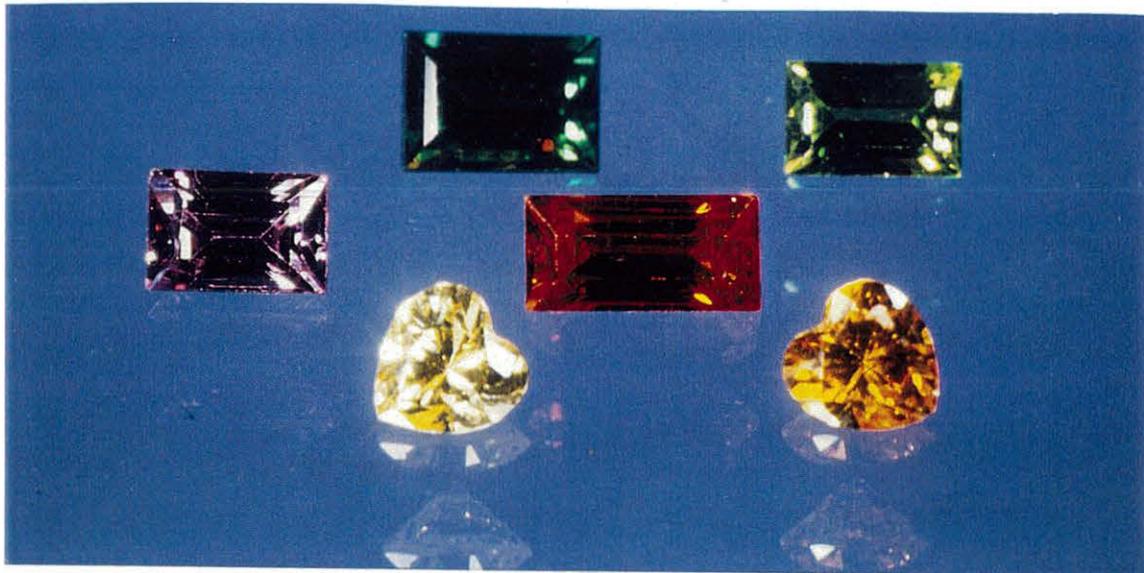


Photo: Cossard.

LEGENDE: photo:gauche à droite et de haut en bas
vert; vert; violet; rouge; jaune; orangé.

STEPHANE CANTE

Cinq échantillons m'ont été prêtés par un collègue joaillier, résidant près de Thouars (79), Stéphane Cante. Ayant acheté ce petit lot, il a chauffé l'oxyde de zirconium incolore qui a gardé une teinte jaune.

Réf	Couleurs	Taille	Poids
Ft 87	- jaune	coussin 10x10	7 ct
Ft 88	- violet	coussin 10x10	7,25 ct
Ft 86	- rouge	coussin 10x10	6,10 ct
Ft 85	- rose	coussin 10x10	5,30 ct
Ft 89	- jaune pâle	coussin 10x10	5,62 ct



Photo: Cossard.

LEGENDE: photo: de gauche à droite et de haut en bas
rose*, rouge; jaune pâle; jaune; violet.

* CZ rose devenu bleu sous le flash.

SWAROVSKI

Deux échantillons ont été achetés à cette société Autrichienne. La aussi la nomination de leurs oxydes de zirconium leur est propre.

Réf	Couleurs	Taille	Poids
Ft 152	- champagne	brut	108,5 ct
Ft 152	- champagne	rond O 6	1,50 ct

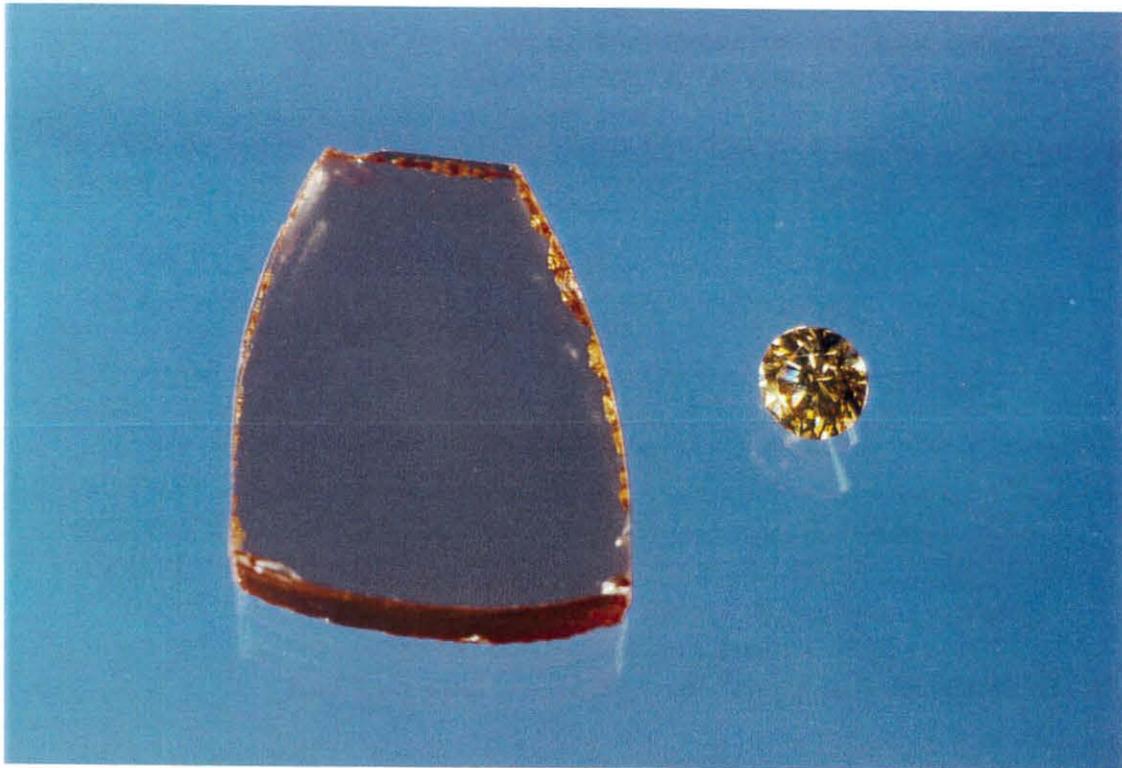


Photo: Cossard.

LEGENDE: de gauche à droite.
brut, taille ronde

METHODES UTILISEES

Types d'appareils. Conditions d'expérimentation.

LOUPE	: triplex grossissement 10 X.
BINOCULAIRE	: type Olympus, grossissement maximum 70 X
REFRACTOMETRE	: mesures effectuées avec un Jemeter digital 90, Sarasota instrument.
DENSITE	: mesures effectuées par voie hydrostatique ou mesures effectuées avec l'accupyc (réf: DUG Prieur)
RAYONNEMENT ULTRA VIOLET	: type Villebert Lourmat: ampoules 2x15 W UVL : 365 nm UVL : 254 nm
POLARISCOPE	: filtres croisés en option avec la binoculaire.
UV VISIBLE	: type: UV.VB.PIR Cany 5-1 mm Unicam UV 4.100.1 mm I.M.N .
FLUORESCENCE X A DISPERSION D'ENERGIE	: Ecole des Mines de Nantes type ED 2000 Oxford conditions fixées: général (vaccum) medium element (VAC) temps variable selon les échantillons
SPECTROSCOPE	: spectroscopie à réseau et éclairage lumière froide, fibre optique.
FLUORESCENCE X PAR SPECTROMETRIE	: spectromètre PW1480 Philips. tube anticathode de rodhium 3 kw.

RESULTATS ESCOMPTES

Dans la présentation générale, pour plus de compréhension, les couleurs sont placées dans l'ordre des couleurs du spectre, sauf cas particulier.

Tous les échantillons sont passés à tous les appareils souhaités. Ces analyses effectuées m'ont permis de sélectionner parmi les trente neuf échantillons un certain nombre qui me paraissaient caractéristiques de chaque couleur ainsi que de l'origine de chacune. Par exemple: les quatre oxydes de zirconium bleus ont les spectres d'absorption identiques, aussi je ne présente qu'un seul spectre. Je n'ai pas étudié les autres en détail.

Appareil d'identification

Résultats

LOUPE

L'observation à la loupe ne présente aucun intérêt. Absence d'inclusion, de zones courbes caractéristiques, de doublage des arêtes. L'oxyde de zirconium s'use rapidement et facilement, malgré une dureté de 8,5.

BINOCULAIRE

Pas plus d'intérêt qu'à la loupe. L'absence d'eau et la très haute température de fusion ne laissent place à aucun autre élément.

REFRACTOMETRE

Mesures effectuées sur un réfractomètre préalablement calibré avec un diamant haut et un quartz bas. Le résultat est très variable.

DENSITE

Les mesures sont très variables, ce qui est probablement dû aux éléments dopants. C'est une caractéristique importante de l'oxyde de zirconium. Il est "lourd".

Appareils d'identification

Résultats

RAYONNEMENTS
ULTRA VIOLET

Mesures qui auraient pu être caractéristiques et intéressantes comme d'autres synthèses. L'oxyde de zirconium ne réagit pas systématiquement même si les couleurs sont identiques. Aux UV courts le jaune apparaît jaune crayeux.

POLARISCOPE

Quelquefois inerte, il présente des anomalies, mais il ne rétablit pas la lumière.

SPECTROSCOPE

Les raies sont dans tous les cas très nettes. Elles ne sont pas visibles sur chaque échantillon. C'est un exemple, un cas d'école pour le cas de l'oxyde de zirconium.

UV VISIBLE

Cet appareil fut le plus déterminant pour sélectionner et mettre en évidence la présence d'éléments traces.

FLUORESCENCE X

Parfois claire et rapide pour la lecture des éléments. Il a été souvent en limite de détection par la trop petite quantité d'éléments traces.

FLUORESCENCE X PAR
SPECTROMETRIE

Utilisé simplement pour les violets.

Les oxydes de zirconium sont tous passés par différents tests, notamment celui de la flamme d'un chalumeau oxyhydrique. (ce type d'analyse n'est pas significatif pour déterminer la couleur, c'est une observation à titre indicatif).

Les échantillons furent chauffés au rouge durant quinze secondes. La couleur reste stable revenue à froid; sauf pour l'oxyde de zirconium incolore qui lui peut devenir opaque, terne, légèrement jaune ou se fragmenter facilement, curieusement bien que réfractaire.

L'oxyde de zirconium n'est pas une matière qui supporte la flamme d'un chalumeau.

REMARQUES

La description exacte des couleurs est parfois délicate. Celles ci sont différentes dans leur conception puisque l'on utilise différents stabilisateurs (calcium-Ca- et yttrium-Y-) et différents dopants.

Ce qui est plus net, c'est la palette des couleurs différentes entre les pierres stabilisées à l'yttrium et au calcium. Les couleurs les plus belles et les plus franches sont dans les pierres obtenues avec l'yttrium.

L'analyse de l'origine de la couleur se fait grâce aux analyses chimiques et à la spectrométrie d'absorption ultra violet-visible proche infra rouge.

Pour chaque couleur fondamentale, un élément colorant caractéristique a été trouvé. Cependant de nombreuses nuances de couleurs peuvent résulter de la variation de concentration du chromophore, du stabilisateur ou de la présence de plusieurs éléments colorants.

Il est certain que les dopants sont utilisés en infime quantité, ce qui rend leur recherche délicate. Avec la fluorescence X, nous travaillons presque en limite de détection pour certains éléments (Co par ex). De surcroît, les couleurs ne sont pas toujours homogènes, ce qui rend une analyse semi quantitative plus aléatoire.

La fluorescence X à dispersion d'énergie est un appareil déterminant pour identifier les éléments chimiques présents, alors que l'ultra violet visible proche infrarouge permet une autre lecture, celle des ions de ces éléments grâce au spectre d'absorption caractéristique qui peut faire faire une liaison avec la couleur. Nous n'avons pas eu le temps d'interpréter plus en détail.

Une erreur d'interprétation peut aussi rentrer en ligne de compte. La lecture des spectres n'est pas toujours nette ou facile à cause de:

- la présence d'artéfacts
- la présence du signal de l'argent due à l'anticathode de l'appareil
- les pics observés sans qu'un nom d'élément puisse être attribué (diffraction, pic somme, pic d'échappée)
- les éléments dissimulés par les pics d'autres éléments

Les autres appareils, polariscopes, réfractomètre, densité, spectroscopie à réseau, luminescence ultra violet, ne sont pas déterminants pour la recherche de la coloration de l'oxyde de zirconium. Ils ont été utilisés pour une analyse plus complète des échantillons et la création d'une banque de données sur ce matériau gemme pour lequel il existe peu d'informations publiées.

GEMMOLOGIE CLASSIQUE

Tableau global des analyses

Tous les échantillons présentés, ont comme base d'éléments indissociables, du zircon Zr, et de l'hafnium Hf. Une colonne sur Zr Hf n'est pas nécessaire dans cette vue globale du tableau.

	Rèf	sources	réfractomètre	densité	polar	U.V longs	U.V court
	90	Djéva	2,26		A	orange F	jaune F
	147	Ceres	2,07		A	/	/
	54	inconnue	2,1	5,14	A	/	/
	48	inconnue	2,13		A	/	/
	86	inconnue	2,04	5,89	A	rouge F	/
	49	inconnue	2,03		A	jaune TF	/
	148	Russe	2,27	5,7	A	orange I	orange F
	95	Djéva	2,3	5,42	A	rouge F	jaune F
	98	Djéva	2,38	5,47	A	rouge F	jaune M
	96	Djéva	2,35	5,42	A	rouge F	jaune F
	50	inconnue	2,09	5,84	A	orange I	orange F
	89	inconnue	2,05	5,45	A	orange M	orange F
	87	inconnue	2,04		A	rouge M	rouge F
	146	Ceres	2,24	5,57	I	orange I	orange M
	145	Ceres	2,26	5,57	A	orange TI	orange M
	93	Djéva	2,38	5,57	A	jaune vert I	jaune M
	45	inconnue	2,02		I	vert M	/
	46	inconnue	2,1		I	jaune M	/
	142	Ceres	2,3	5,74	A	jaune M	/
	97	Djéva	2,46	5,71	A	/	jaune F
	144	Russe	2,08	5,63	A	/	/
	94	Djéva	2,14	5,41	A	/	jaune F
	55	inconnue		5,78	A	jaune F	jaune TF
	137	Russe	2,02	5,7	I	jaune F	/
	138	Russe	1,97		A	jaune I	jaune F
	139	Russe	2,02		A	jaune I	jaune F
	141	Russe	2,19		A	jaune TF	/
	47	inconnue	2,1		A	jaune F	jaune F
	88	inconnue	2,09		I	/	/
	151	Ceres	1,95	5,79	A	/	/
	149	Ceres	2,15	5,82	A	jaune F	/
	91	Djéva	2,44	5,45	A	/	/
	92	Djéva	2,13	5,5	A	/	jaune M
	85	inconnue	2,05	5,93	A	jaune F	jaune F
	150	Ceres	2,25	6,02	A	/	jaune M
	152	Cswaro	2,1		A	orange M	orange TF
	140	Russe	2,12	5,59	I	orange I	orange F
	143	Russe	/	/	A	vert opaque	/

TABLEAU GLOBAL DES ANALYSES

Légende

Réfractomètre:

Certaines mesures du réfractomètre sont impossibles car les échantillons sont ou trop petits ou sans faces parallèles ou trop opaques.

Luminescence aux ultra violets:

- / : Aucune réaction
- TI : Très Intense
- I : Intense
- M : Moyen
- F : Faible
- TF: Très Faible

Polariscope:

- A : Anomalie
- I : Inerte

CONCLUSION

gemmologie classique

L'indice de réfraction n est plus élevé pour les oxydes de zirconium stabilisés aux calcium.

Densité très variable. Pour autant il n'y a pas de différence à priori entre ceux stabilisés au calcium et ceux stabilisés à l'yttrium. Y'a t'il toujours autant de calcium et d'yttrium dans les oxydes de zirconium ?

La luminescence semble dépendre peu de la couleur. Le jaune-orange avec parfois un peu de rouge ou un peu de vert sont les couleur dominante à la fluorescence.

Certain ne réagissent qu'aux ultra-violet courts.

L'oxyde de zirconium ne rétablit pas la lumière à cause des contraintes internes importantes, un peu comme le spinelle synthétique ou certains verres.

RESULTATS PAR COULEUR

INCOLORE

Un seul échantillon est étudié. Celui-ci provient de la société Djévahirdjian, il est stabilisé au calcium.

Réf	Taille
Ft 90 :	brut.

Chimie:

La fluorescence X fait apparaître nettement la présence d'hafnium. un pic de cadmium en faible quantité se dessine, mais en faible quantité.

Optique:

L'absorption dans l'ultra-violet visible et le proche infra rouge fait apparaître dans un cas général une absorption à partir de 350nm.

INCOLORE Ft 90

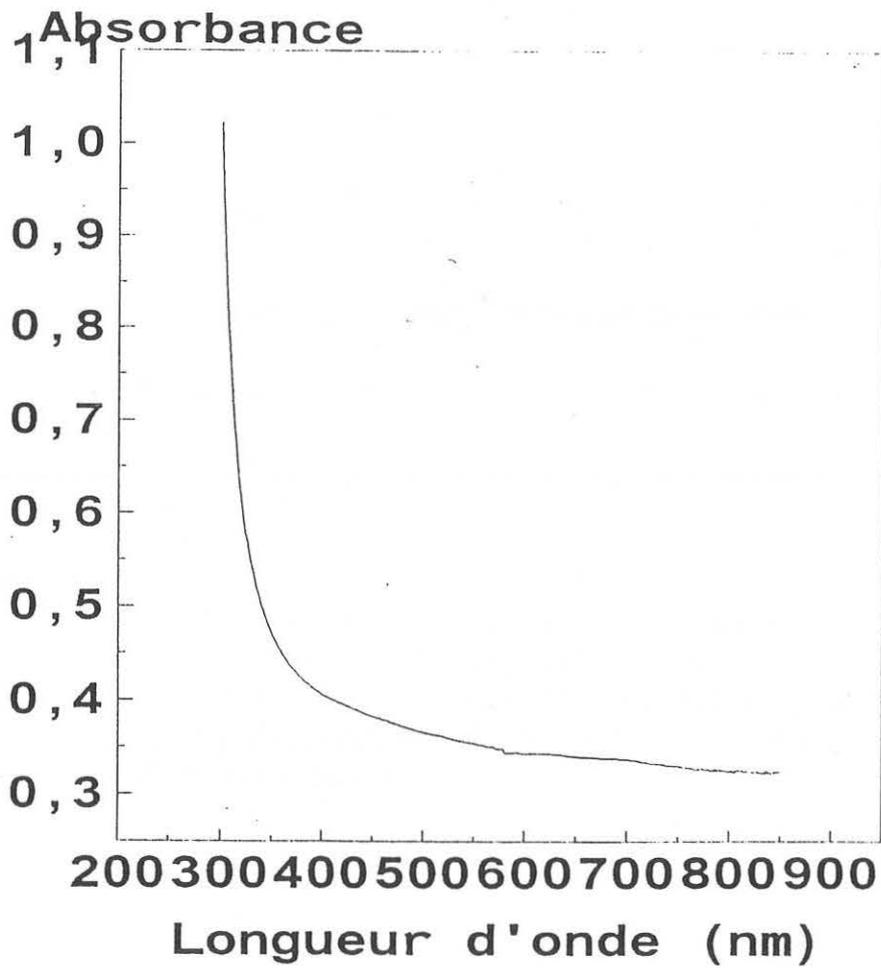
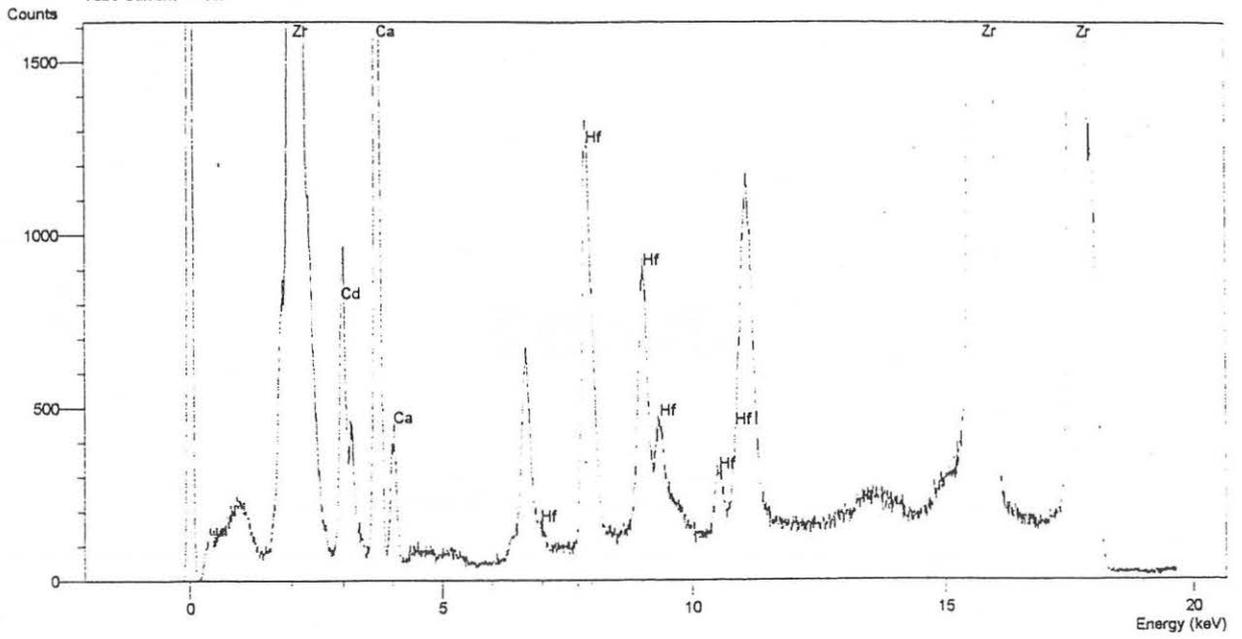


Photo : Cossard

ORIGINE		: Djévahirdjian
COMPOSITION CHIMIQUE		: Zr,Ca,Hf,(Cd)
INDICE DE REFRACTION		: 2,32
DENSITE		:
ULTRAVIOLET	365 nm	: Orange faible
	254 nm	: Jaune faible

SPECTRE

CZ1 incolore (Wednesday 10 July 1998 10:10)
Fixed Conditions : General (vacuum)
Acquisition livetime = 120,0 s, realtime = 216,7 s
Tube Current = 45uA



ROUGE

Trois échantillons sont étudiés:

Réf	Taille
Ft 54	: un brut d'origine inconnue
Ft 48	: une pierre taillée d'origine inconnue
Ft 147	: un brut provenant de Ceres Corporation

On peut y ajouter l'échantillon noir car en lame mince, à l'oeil, sa couleur est similaire au rouge. Il n'est pas noir mais plutôt rouge très foncé.

Ft 143 : un brut provenant de Russie

Tous ces échantillons sont stabilisés à l'yttrium. En illustration photo l'oxyde de zirconium rouge, Réf 54.

Chimie:

La fluorescence X à dispersion d'énergie effectuée sur les échantillons Réf 48 et 54 fait apparaître des pics de cérium (Ce) très faibles et masque peut-être un autre élément tel que le néodyme (Nd) qui, lui, apparaît sur l'échantillon Réf 147, visible en fluorescence X et en absorption ultra violet.

Optique:

L'absorption ultra violet visible et proche infrarouge fait apparaître dans un cas général une augmentation nette à partir de 600 nm vers l'ultra violet.

L'échantillon "noir" en lame mince fait apparaître une bande d'absorption à 480 nm, ce qui laisse à penser à du cérium (Koivula 91).

ROUGE Ft 54

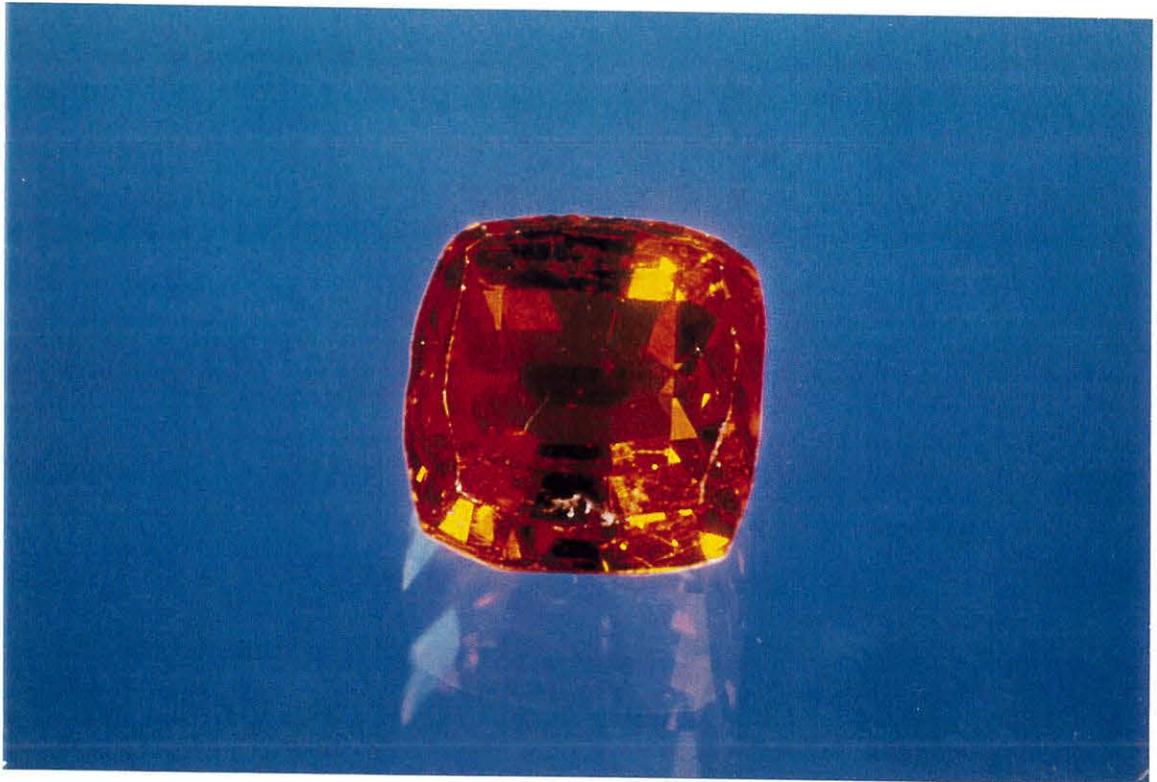


Photo : Cossard

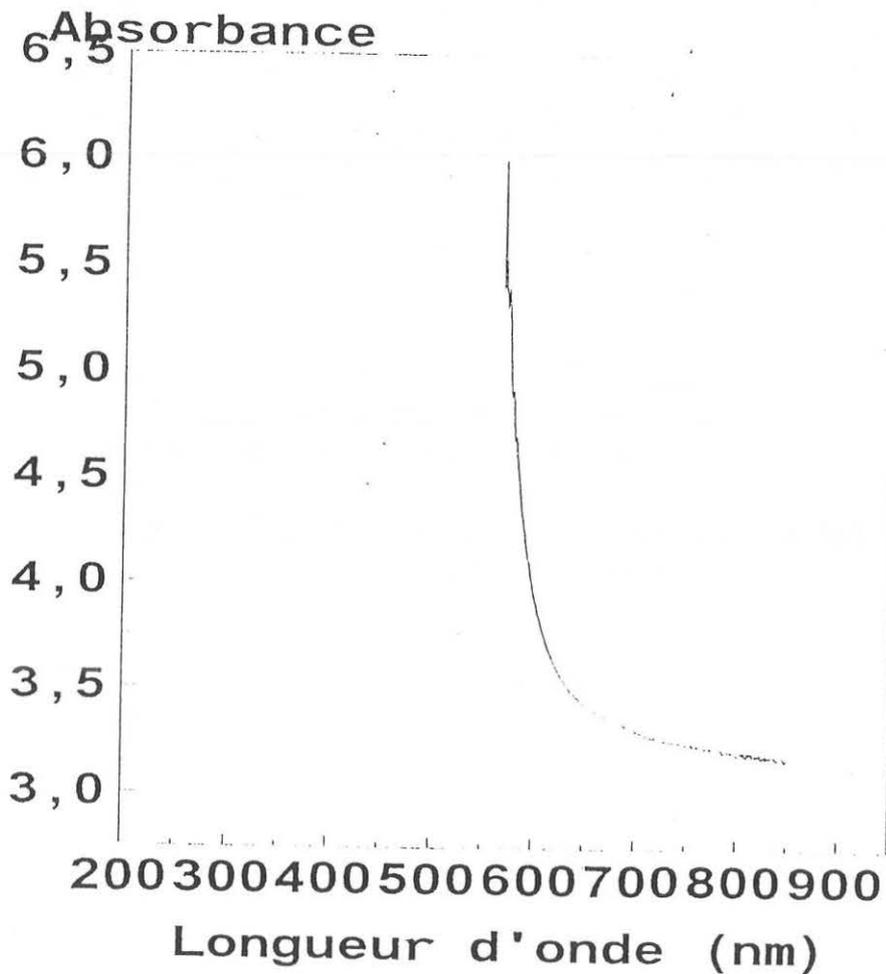
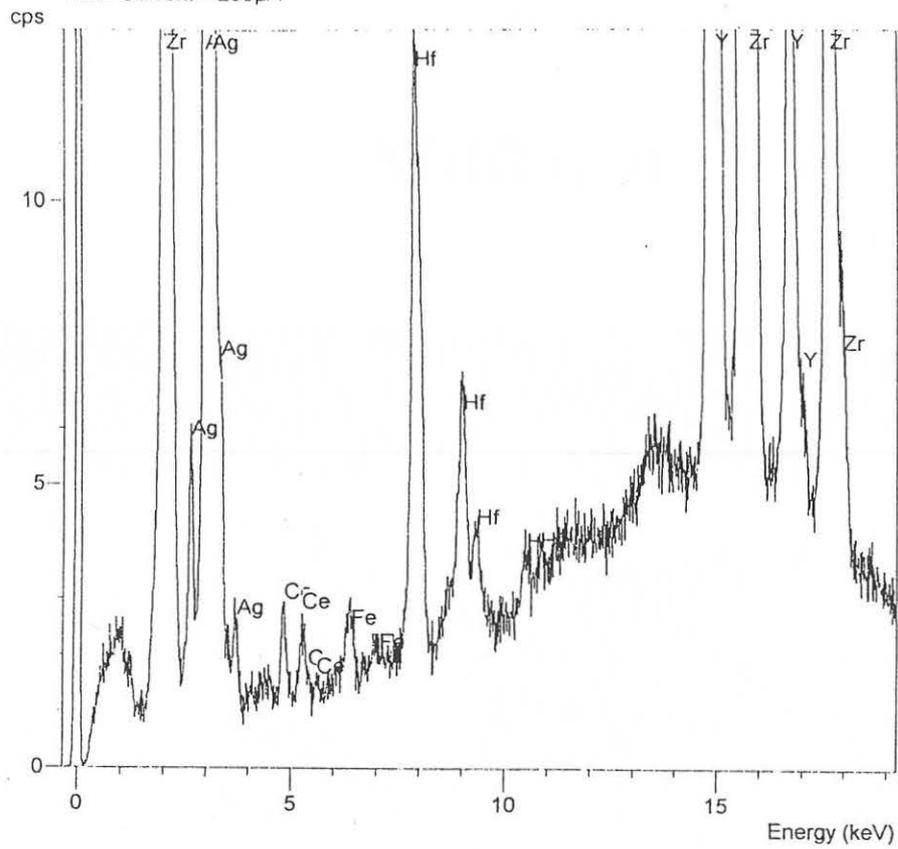
Il apparaît plus orange sur la photo du fait de la sensibilité de la pellicule et de l'éclairage.

ORIGINE		: Inconnue
COMPOSITION CHIMIQUE		: Zr, Y, Hf(Ce)
INDICE DE REFRACTION		: 2,13
DENSITE		:
ULTRAVIOLET	365 nm	: inerte
	254 nm	: inerte

SPECTRE



zircono cub. brut rouge FT0054 (Tuesday 22 October 1996 15:11)
Fixed Conditions : General (vacuum)
Acquisition livetime = 60,0 s, realtime = 109,6 s
Tube Current = 296µA



NOIR Ft 143

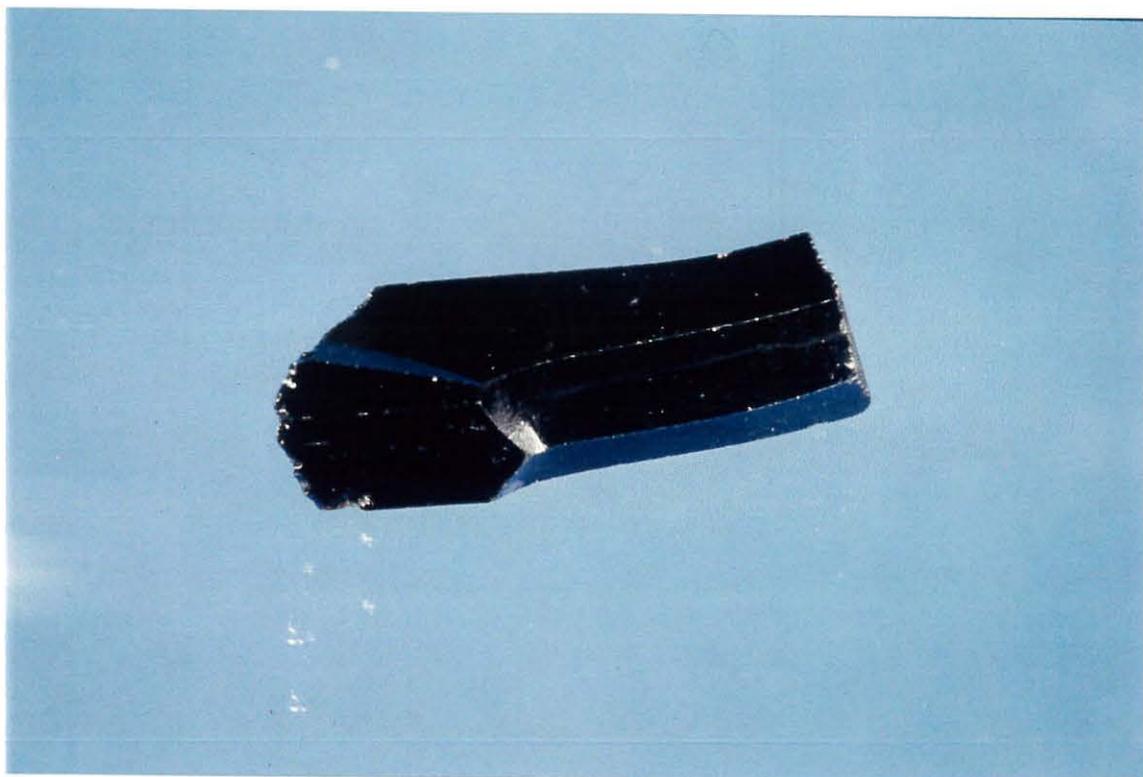
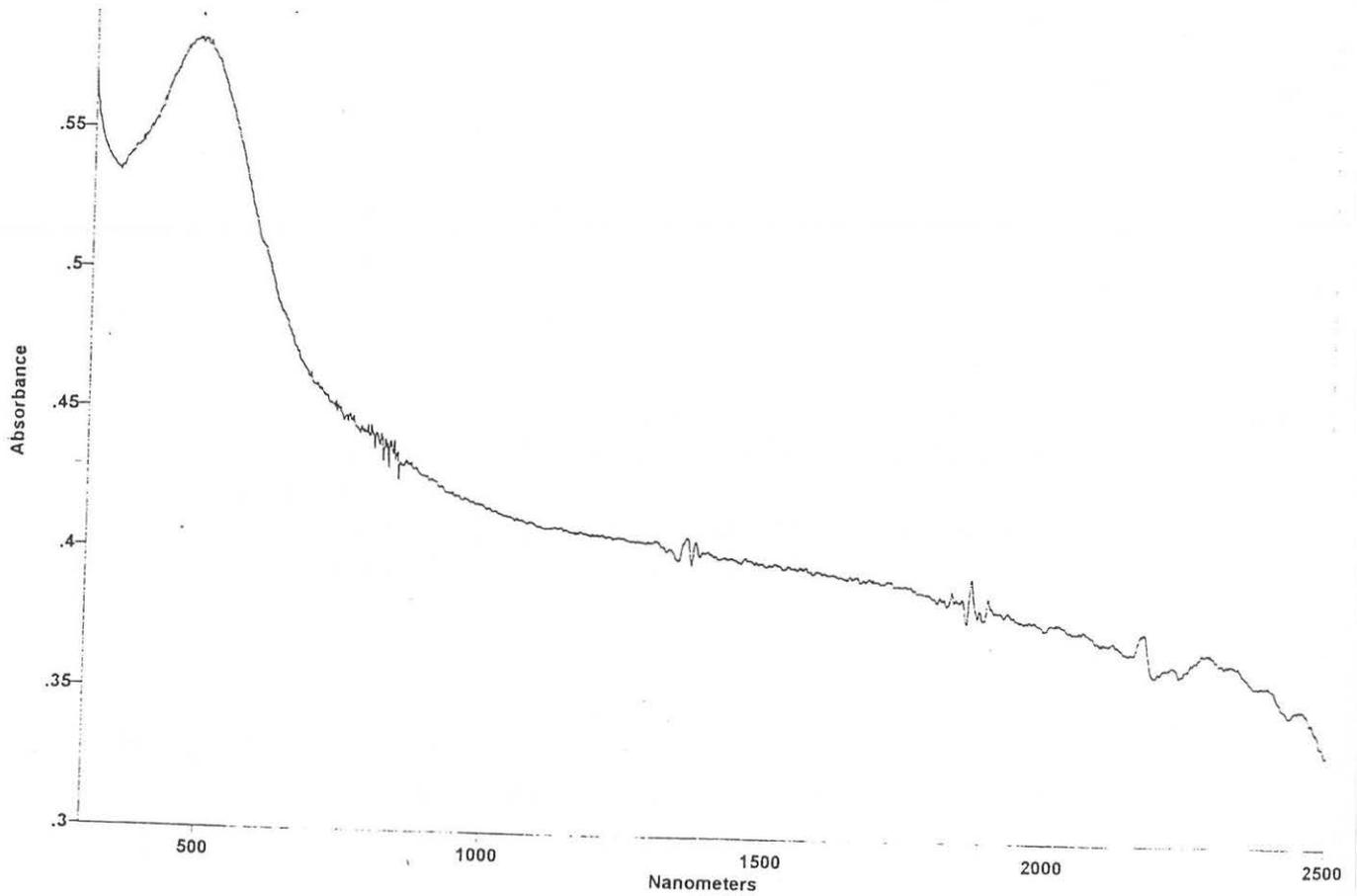
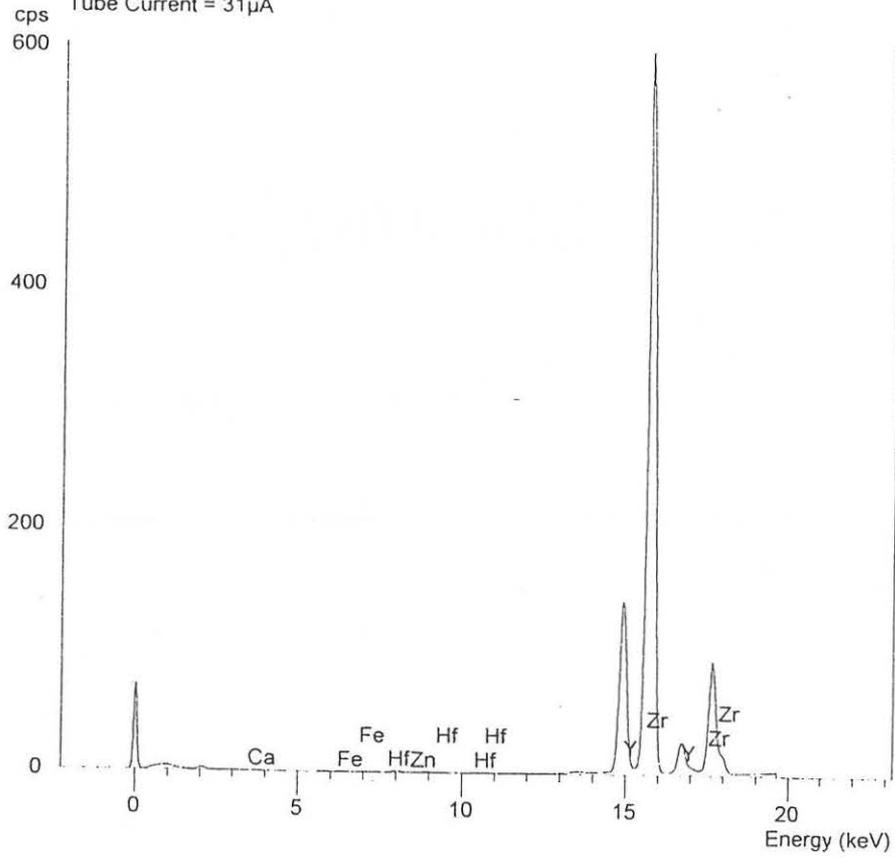


Photo : Cossard

ORIGINE		: Tucson
COMPOSITION CHIMIQUE		: Zr, Y, Hf (Ca)
INDICE DE REFRACTION		:
DENSITE		:
ULTRAVIOLET	365 nm	: Vert opaque (pétrole)
	254 nm	: inerte

SPECTRE

zirconc noir FT143 (Wednesday 14 January 1998 10:39)
Fixed Conditions : None
Acquisition livetime = 152,8 s, realltime = 282,8 s
Tube Current = 31µA



ORANGE

Six échantillons sont étudiés:

Réf	Taille
Ft 95	: un brut et lame mince
Ft 98	: un brut et lame mince
Ft 96	: un brut et lame mince (orange brun à l'oeil)

Ces trois échantillons sont stabilisés au calcium.

Ft 86	: taille coussin 10x10
Ft 148	: brut et lame mince
Ft 49	: brut et lame mince

Ces trois échantillons sont stabilisés à l'yttrium
En illustration les échantillons 95,98,49.

Chimie:

La fluorescence X à dispersion d'énergie effectuée sur les échantillons Réf 95,98,49 fait apparaître très clairement la présence de cérium.

On note une présence de néodym dans l'échantillon Réf 148.
Manque de lisibilité dans les échantillons Réf 96,86.

Optique:

L'absorption ultra violet visible et proche infrarouge fait apparaître dans un cas général une augmentation nette à partir de 550 nm. L'échantillon Réf 98 a un pic d'absorption à 429 nm.

ORANGE Ft 95

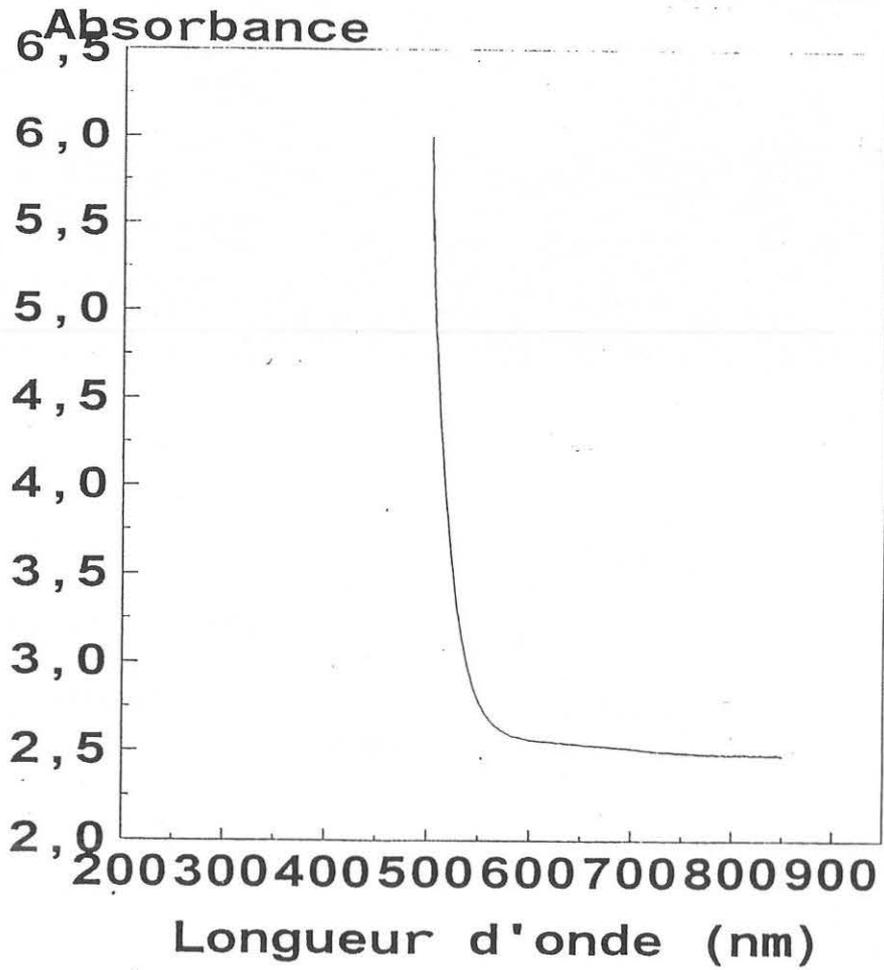
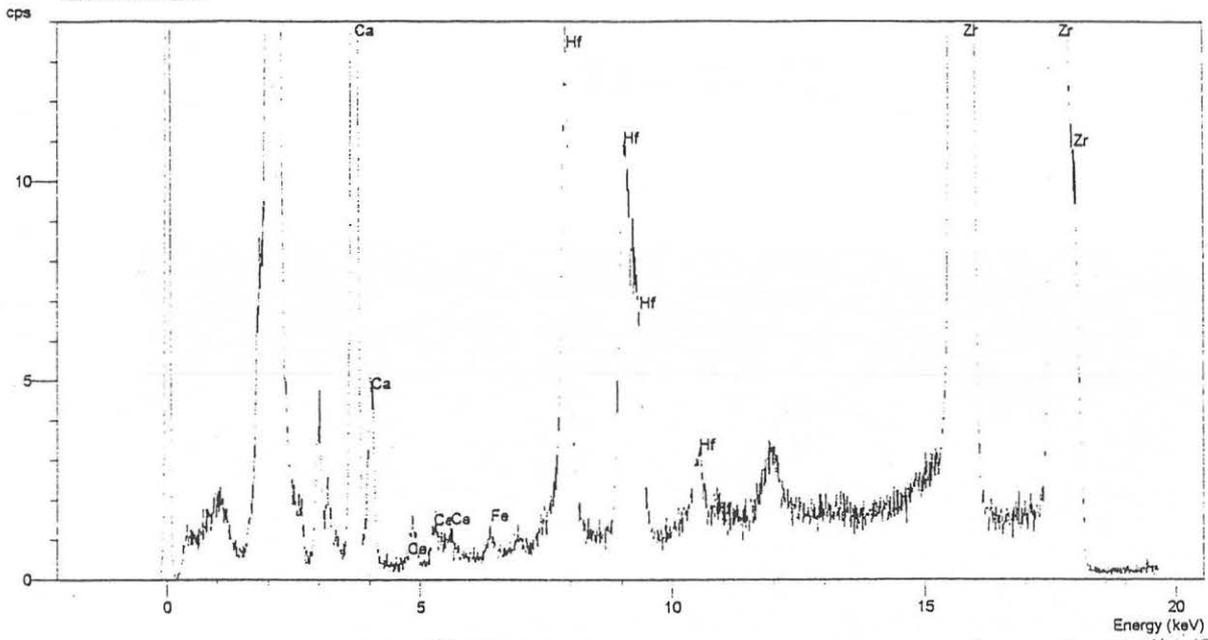


Photo : Cossard

ORIGINE		: Djévahidjian
COMPOSITION CHIMIQUE		: Zr,Ca,Hf,(Ce)
INDICE DE REFRACTION		: 2,30
DENSITE		: 5,42
ULTRAVIOLET	365 nm	: Rouge faible
	254 nm	: Jaune faible

SPECTRE

CZ8 jaune orangé gros morceau (Tuesday 23 July 1998 17:37)
Fixed Conditions : General (vacuum)
Acquisition livetime = 40,0 s, realtime = 73,2 s
Tube Current = 27uA



ORANGE Ft 98

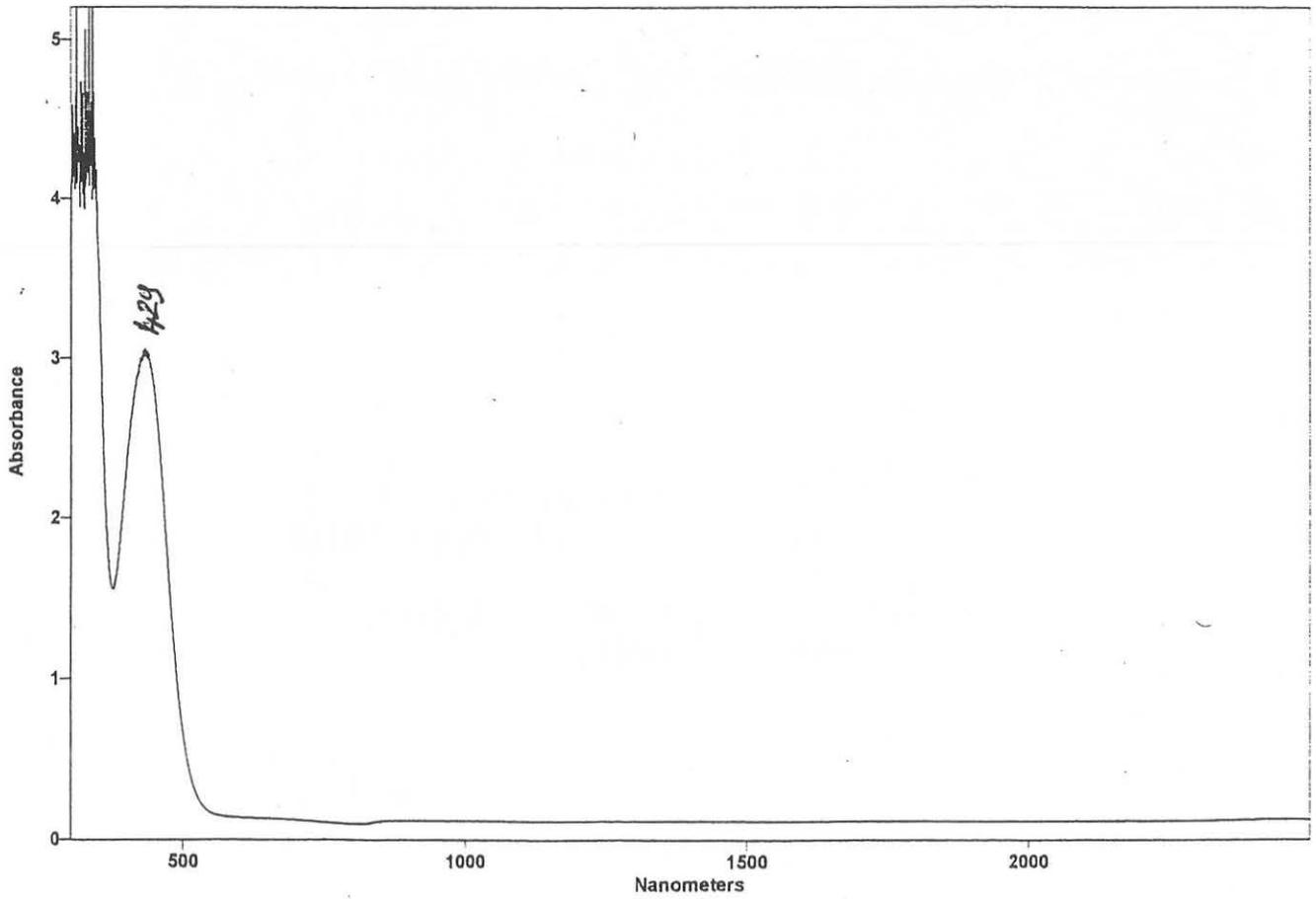
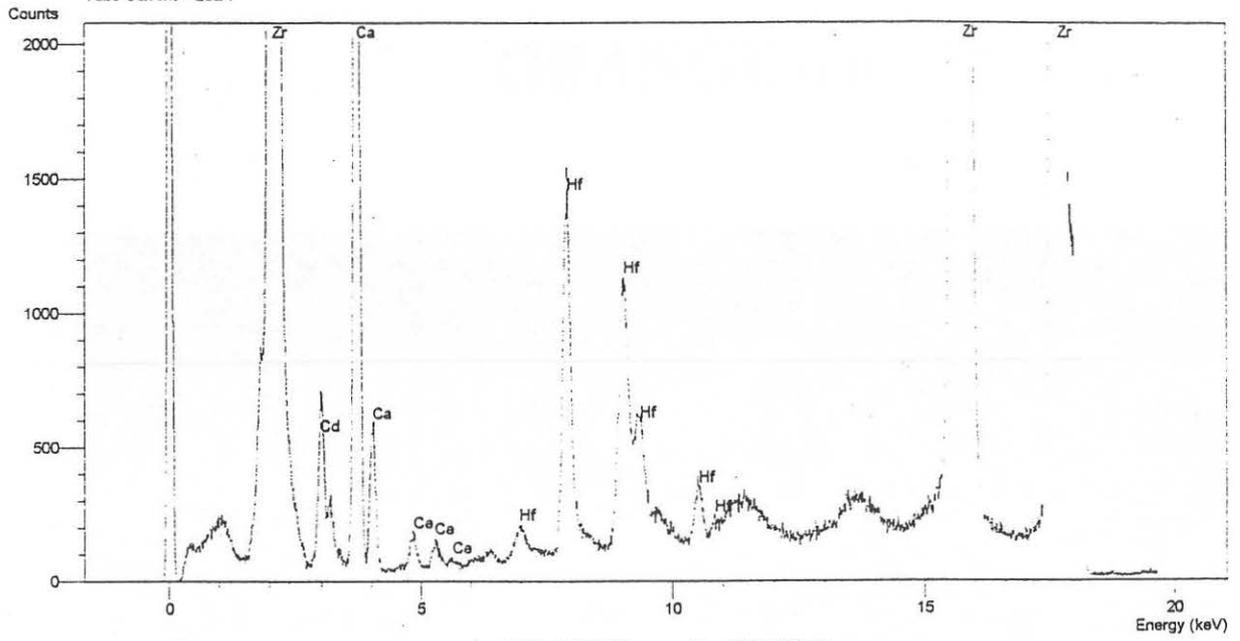


Photo : Cossard

ORIGINE		: Djévahirdjian
COMPOSITION CHIMIQUE		: Zr,Ca,Hf,(Ce)
INDICE DE REFRACTION		: 2,50
DENSITE		:5,47
ULTRAVIOLET	365 nm	: Rouge faible
	254 nm	: Jaune moyen

SPECTRE

CZ9 jaune or (Wednesday 10 July 1998 11:00)
Fixed Conditions : General (vacuum)
Acquisition livetime = 120,0 s, realtime = 220,3 s
Tube Current = 28uA



ORANGE Ft 49

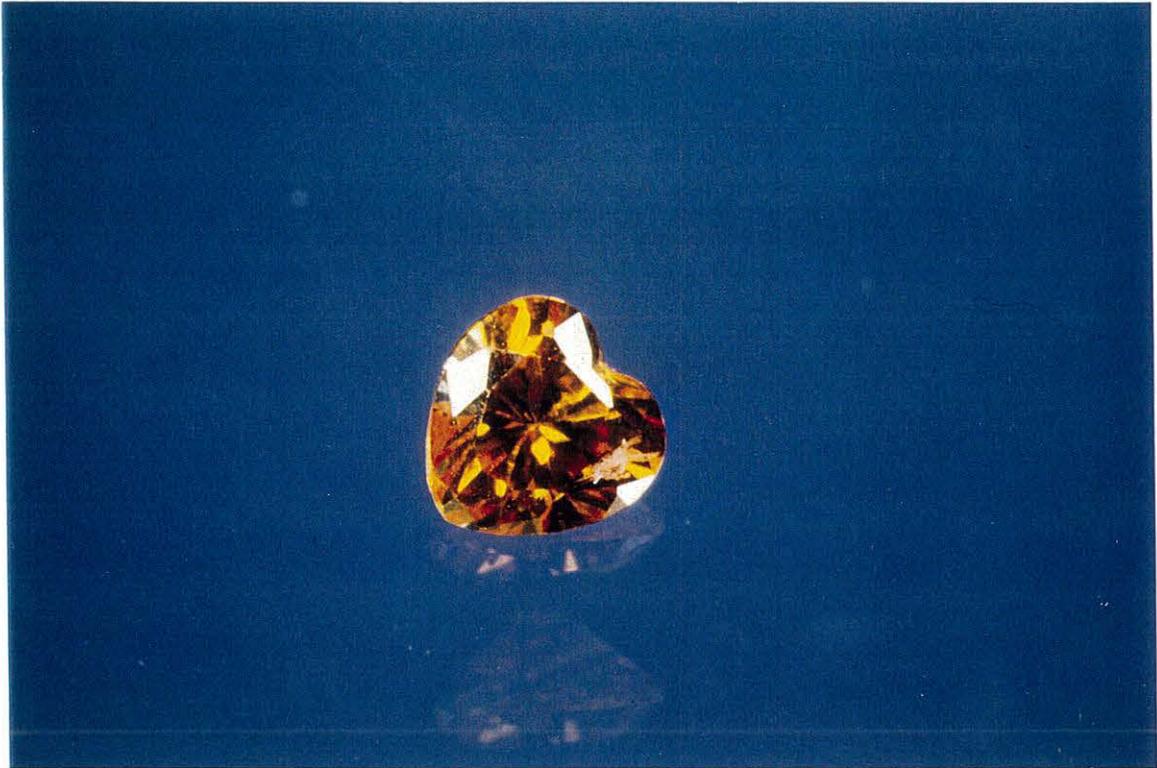
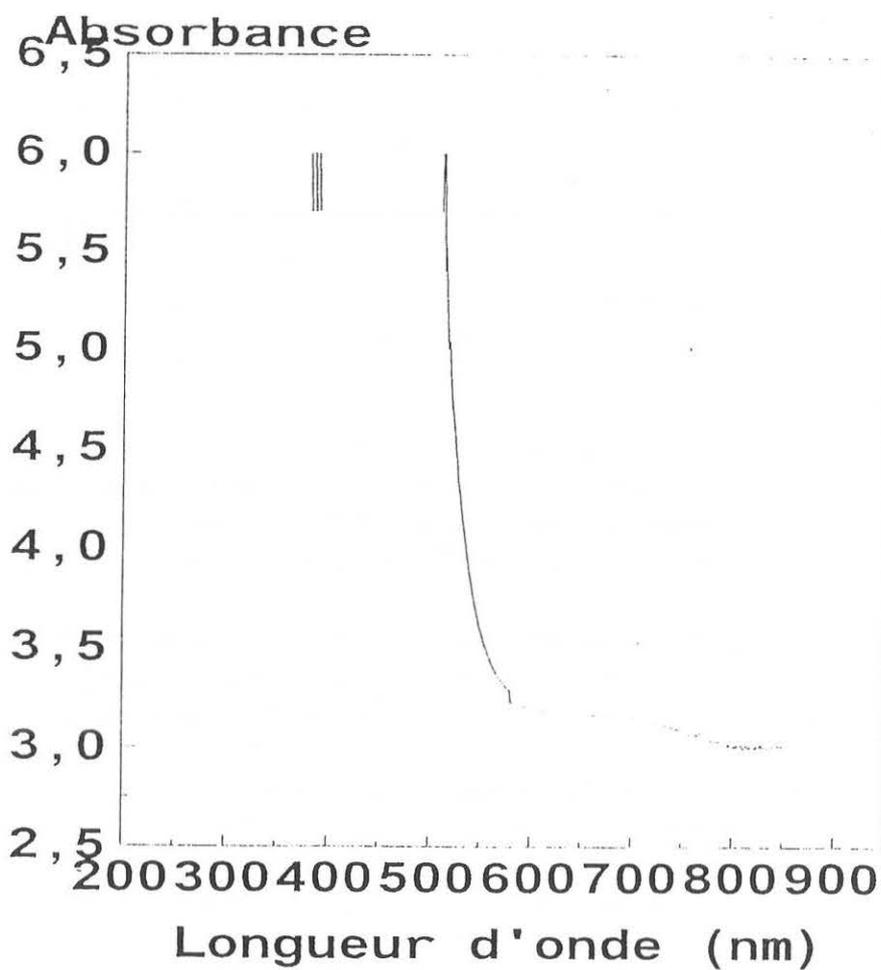
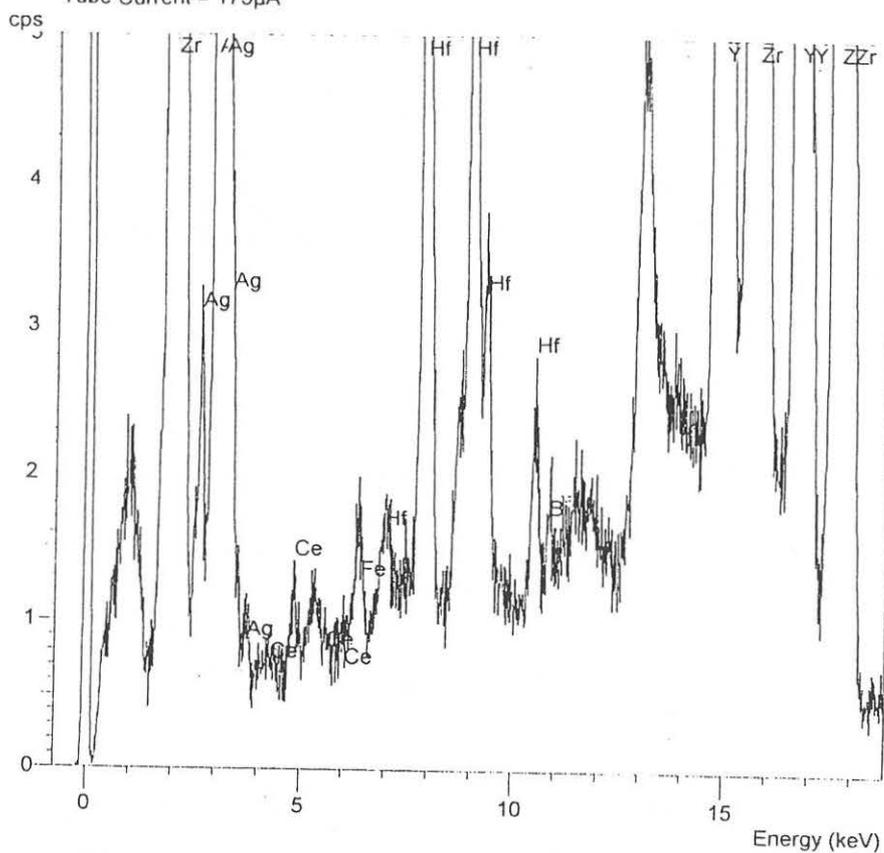


Photo : Cossard

ORIGINE		: Inconnue
COMPOSITION CHIMIQUE		: Zr, Y, Hf, (Ce)
INDICE DE REFRACTION		: 2,13
DENSITE		: 5,47
ULTRAVIOLET	365 nm	: Jaune très faible
	254 nm	: Inerte

SPECTRE

zircon orange coeur FT0049 (Tuesday 22 October 1996 16.44)
 Fixed Conditions : General (vacuum)
 Acquisition livetime = 60,0 s, realtime = 109,3 s
 Tube Current = 173µA



JAUNE

Six échantillons sont étudiés:

Réf	Taille
Ft 93	: un brut stabilisé au calcium
Ft 89	: pierre taille coussin 10x10
Ft 87	: pierre taille coussin 10x10
Ft 50	: pierre taille coeur
Ft 145	: brut de Ceres
Ft 146	: brut de Ceres

Tous les échantillons sont stabilisés à l'yttrium, sauf la Réf 93, en illustration les échantillons 50, 87, 93.

Chimie:

La fluorescence X à dispersion d'énergie effectuée sur les échantillons Réf 50, 87, 146 fait apparaître très clairement la présence de praséodyme et en plus, le cérium sous-jacent mais non visible sur les spectres.

Dans le CZ réf 145, la fluorescence X fait apparaître du praséodyme en ultra-violet visible et non visible en fluorescence X. Dans ce cas le praséodyme est en dessous de la limite de détection.

Optique:

L'absorption ultra violet visible et proche infrarouge fait apparaître dans un cas général des pics aigus dus à l'apparition du praséodyme $3+$. Ceux-ci sont compris entre 449, 471, 486, 569, 586 et 612 nm. Il est important de remarquer l'absorption de cérium sous-jacent en très faible quantité et non détecté en fluorescence X.

Cet appareil s'est avéré déterminant pour cette couleur car là où le praséodyme n'était pas visible en fluorescence X, le spectre d'absorption du praséodyme Pr^{3+} apparaît nettement en U.V visible.

A noter que l'oxyde de zirconium Réf 93, stabilisé au calcium, fait apparaître en fluorescence X de l'holmium. Il est confirmé en U.V visible avec des pics très aigus, ceux-ci compris entre 325, 359, 419, 448, 456, 464, 485, 539, 578, 680, 698, 742, 765 nm. Ils sont différents de ceux du praséodyme. La coupure UV peut être due à du Ce^{4+} en quantité trop faible pour être détecté.

JAUNE Ft 50

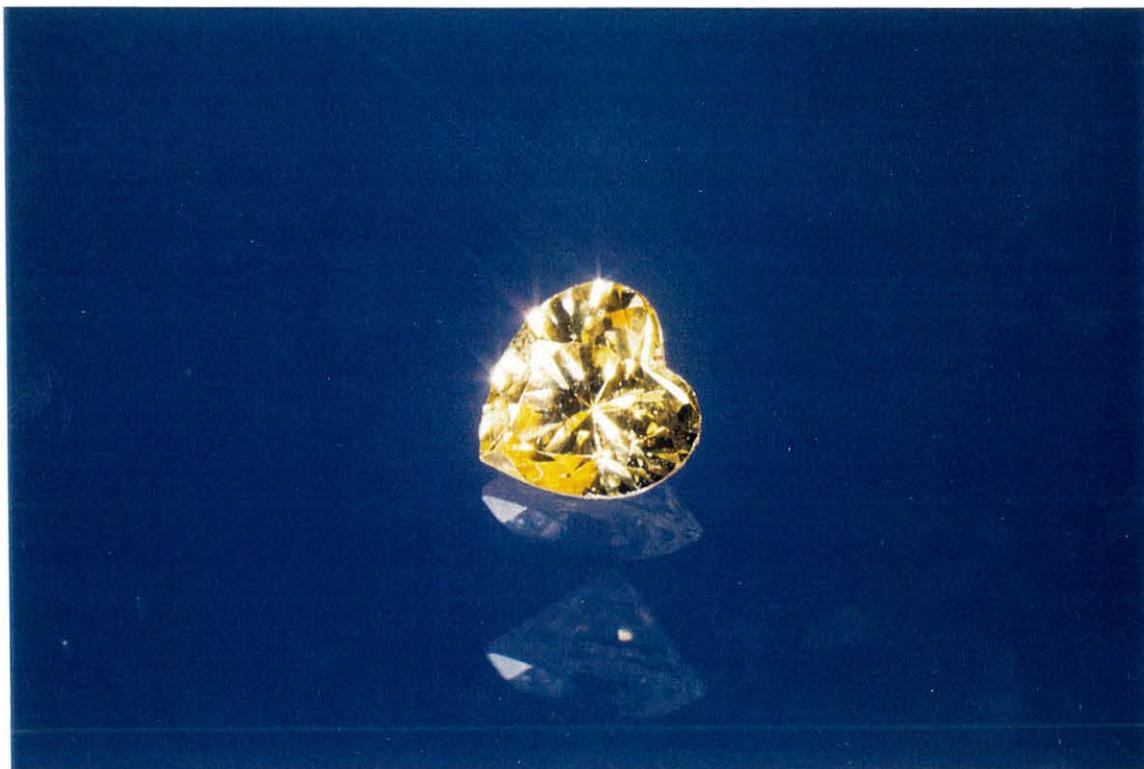


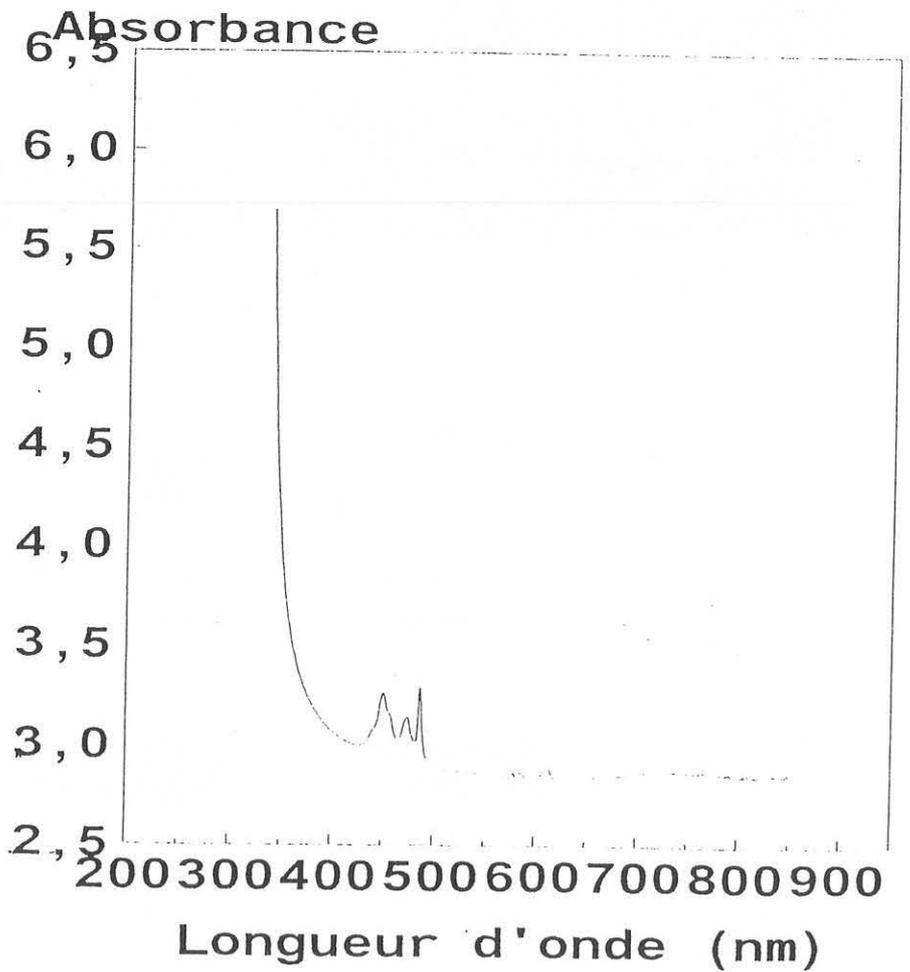
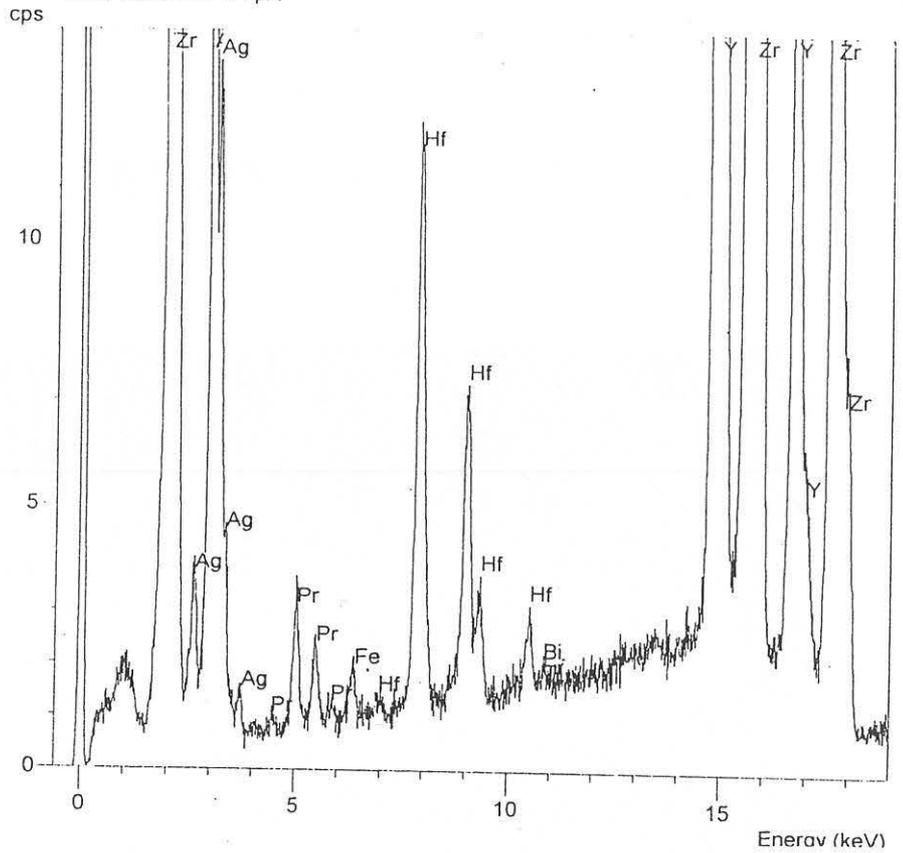
Photo : Cossard

ORIGINE		: Inconnue
COMPOSITION CHIMIQUE		: Zr, Y, Hf, (Pr)
INDICE DE REFRACTION		: 2,09
DENSITE		: 5,84
ULTRAVIOLET	365 nm	: Orange intense
	254 nm	: Orange faible

SPECTRE



zircone jaune vert coeur FT0050 (Tuesday 22 October 1996 16.18)
 Fixed Conditions : General (vacuum)
 Acquisition livetime = 60,0 s, realtime = 110,1 s
 Tube Current = 179µA



JAUNE Ft 87



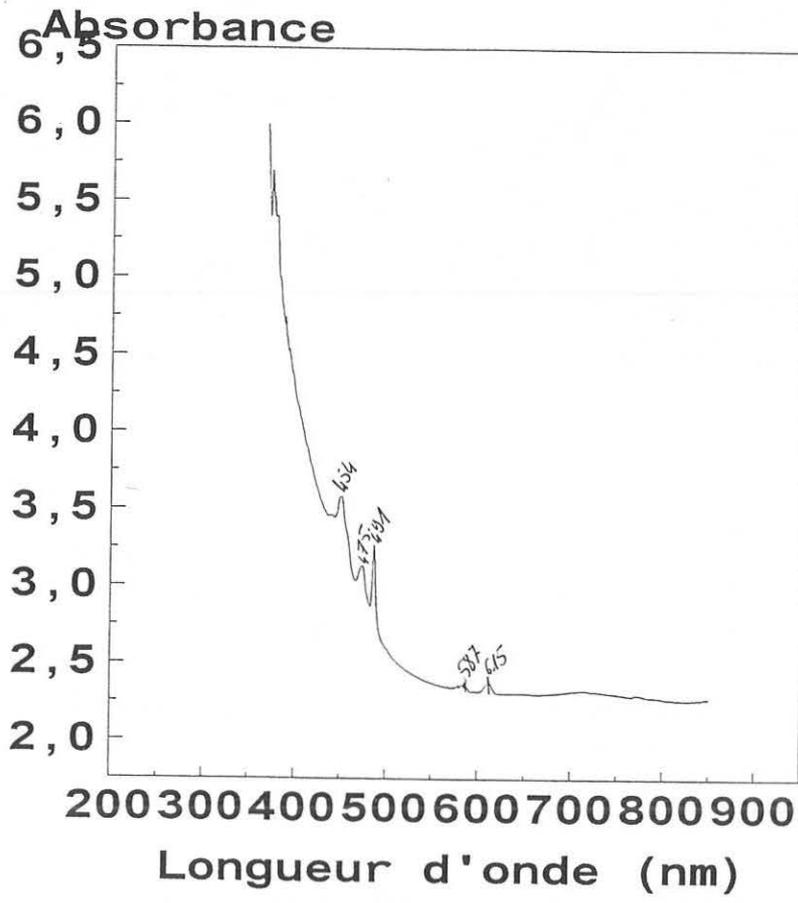
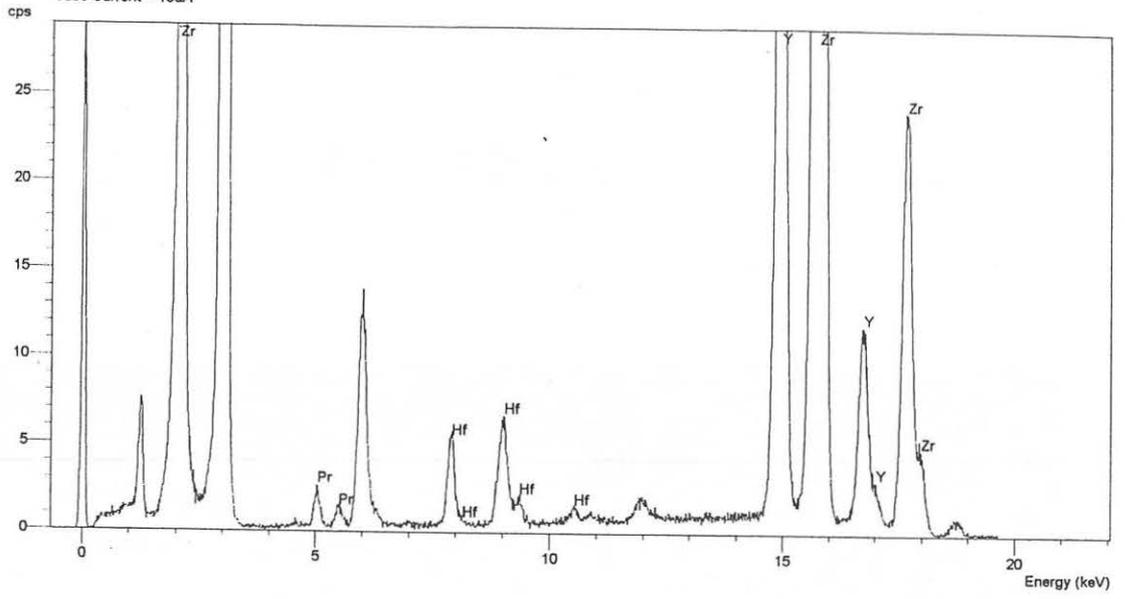
Photo : Cossard

ORIGINE		: Inconnue
COMPOSITION CHIMIQUE		: Zr, Y, Hf, (Pr)
INDICE DE REFRACTION		: 2,04
DENSITE		: 5,84
ULTRAVIOLET	365 nm	: Rouge moyen
	254 nm	: Rouge faible

SPECTRE



CZ jaune (Tuesday 23 July 1998 18:15)
Fixed Conditions : General (vacuum)
Acquisition livetime = 40,0 s, realtime = 72,7 s
Tube Current = 19uA



JAUNE Ft 93



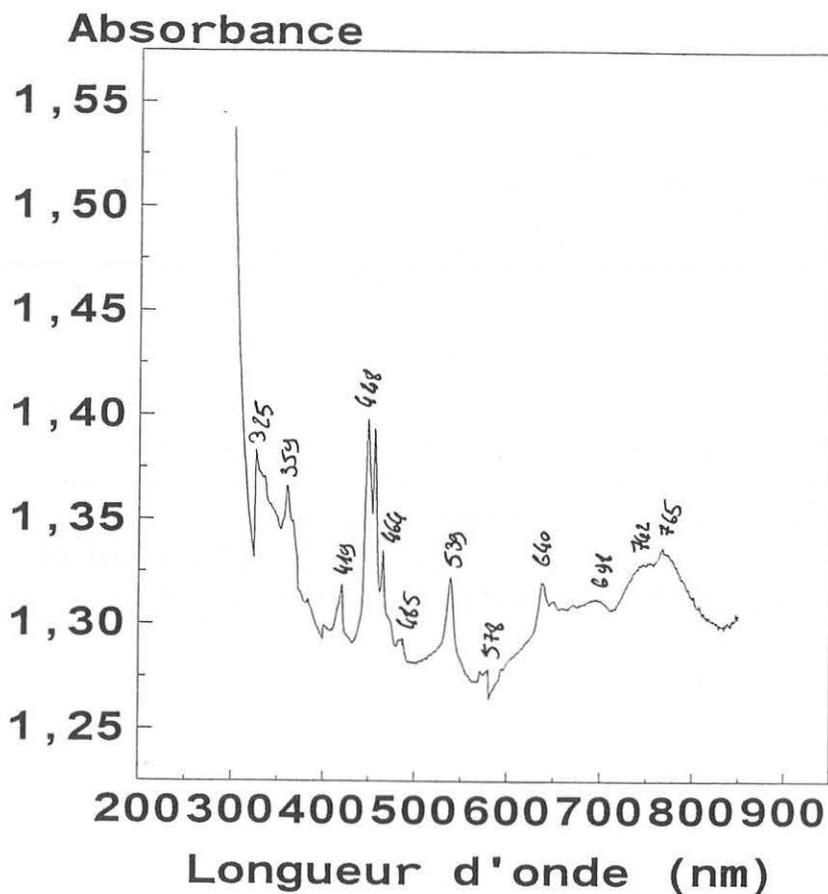
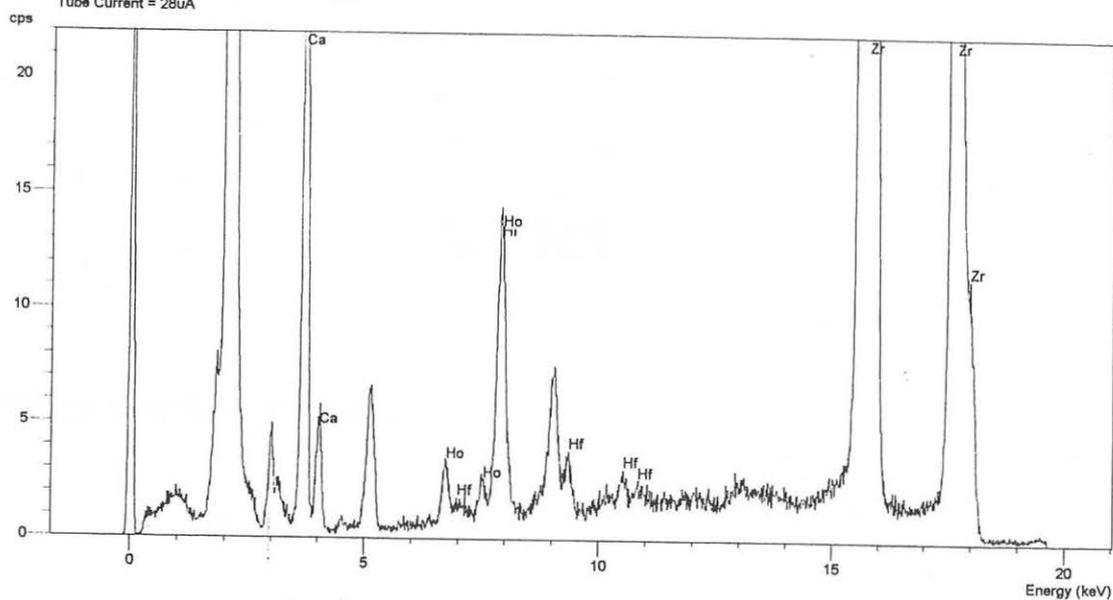
Photo : Cossard

ORIGINE		: Djévahirdjian
COMPOSITION CHIMIQUE		: Zr,Ca,Hf,(Hf.Ho)
INDICE DE REFRACTION		: 2,38
DENSITE		: 5,57
ULTRAVIOLET	365 nm	: Jaune vert intense
	254 nm	: Jaune moyen

SPECTRE



CZ4 "jaune clair" gros morceau (Tuesday 23 July 1998 17.08)
 Fixed Conditions : General (vacuum)
 Acquisition livetime = 40,0 s, realtime = 73,5 s
 Tube Current = 28uA



VERT

Deux échantillons sont étudiés:

Réf	Taille
Ft 45	: pierre taillée d'origine inconnue
Ft 46	: pierre taillée d'origine inconnue

Ces deux échantillons sont stabilisés à l'yttrium.
En illustration sont présentés les oxydes de zirconium Réf 45.

Chimie:

La fluorescence X à dispersion d'énergie effectuée sur les échantillons Réf 45 et 46 fait apparaître le Cr mais en faible quantité.

Optique:

L'absorption ultra violet visible et proche infrarouge fait apparaître dans un cas général un spectre attribué au Cr^{3+} avec des bandes étroites à 605,661, et environ 771 nm ainsi qu'une bande comprise vers 450 nm (faible quantité de Ce ou contribution sous jacente du Cr)

Nous ignorons pour l'instant l'origine de l'absorption observée.

VERT Ft 45

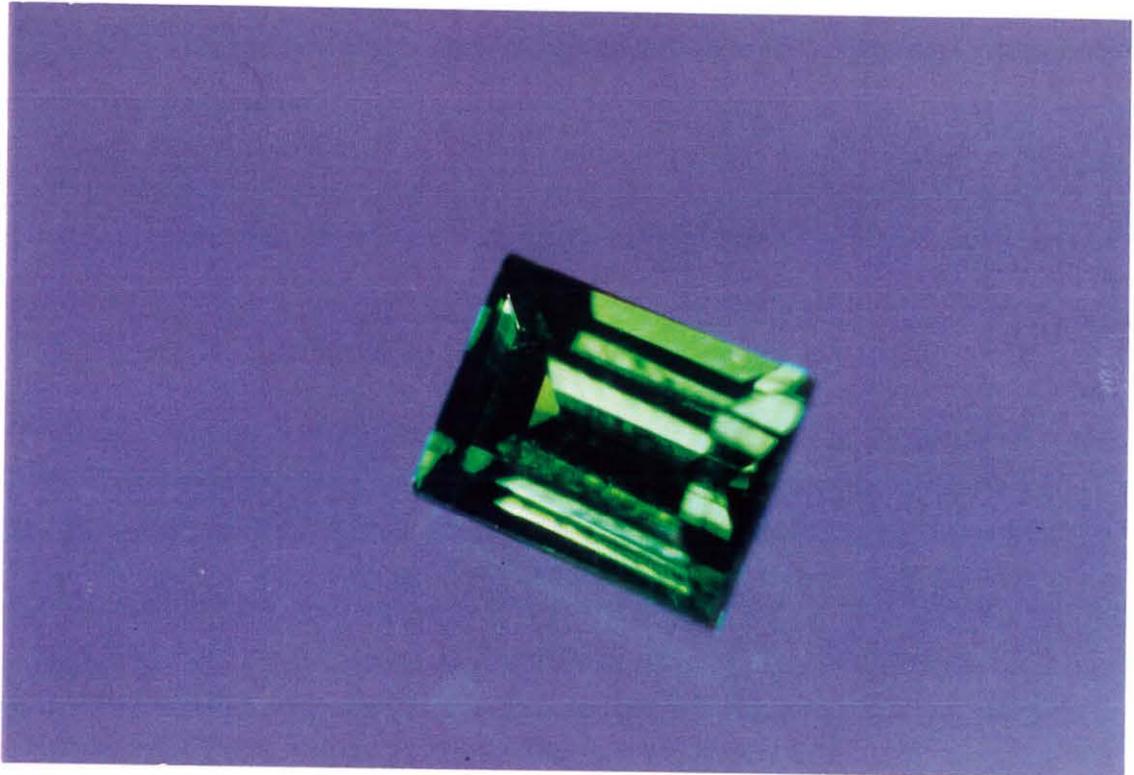
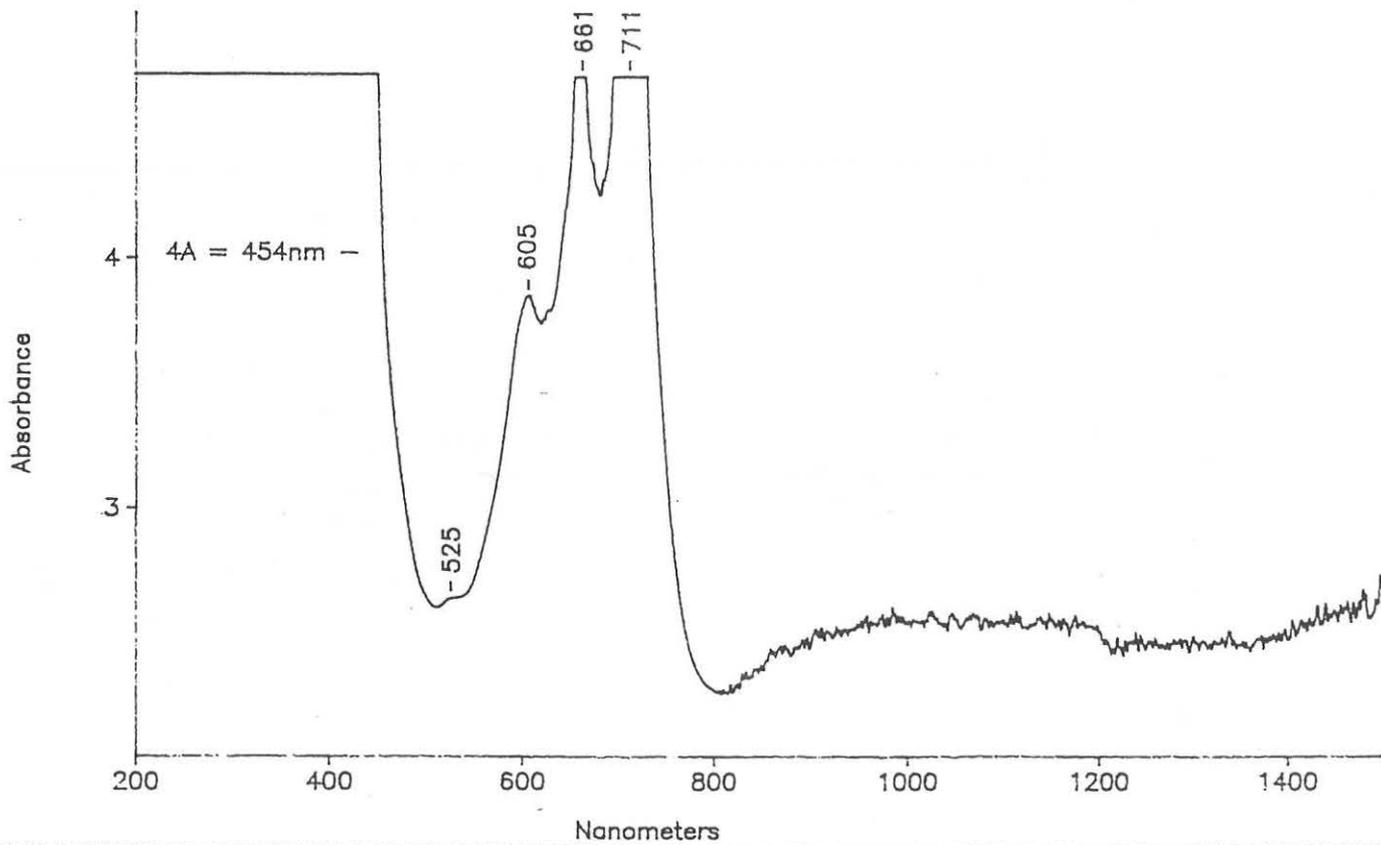
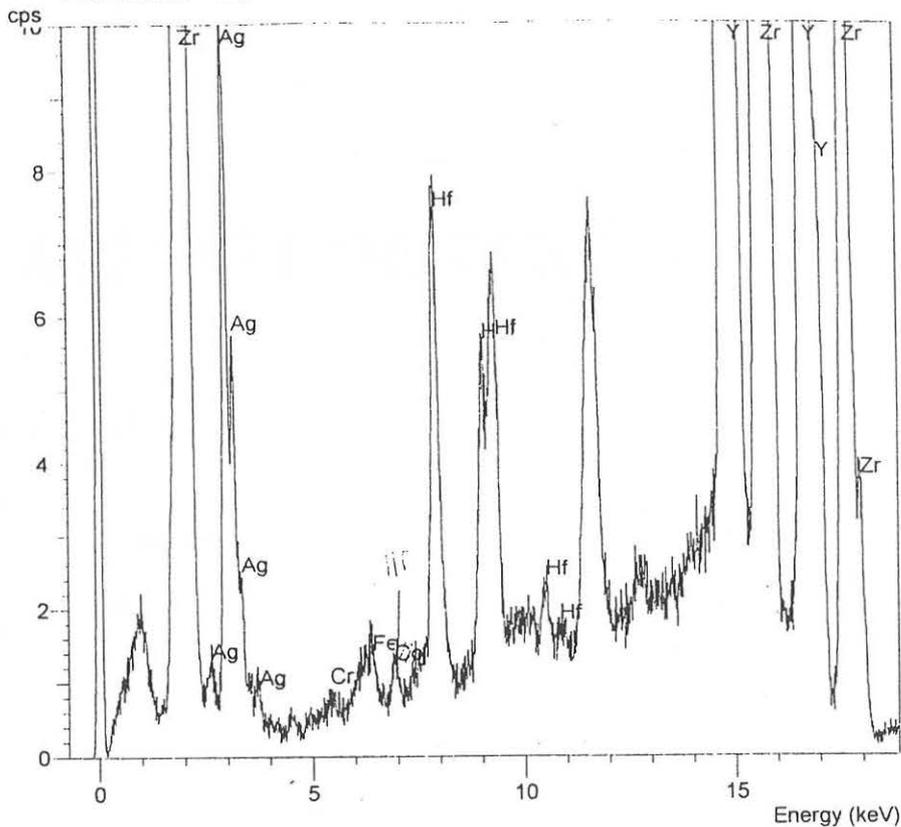


Photo : Cossard

ORIGINE		: inconnue
COMPOSITION CHIMIQUE		: Zr, Y, Hf, (Co)
INDICE DE REFRACTION		: 2,09
DENSITE		: 5,63
ULTRAVIOLET	365 nm	: vert moyen
	254 nm	: inerte

SPECTRE

zircon vert em. FT0045 (Tuesday 22 October 1996 15:03)
 Fixed Conditions : General (vacuum)
 Acquisition livetime = 60,0 s, realtime = 114,0 s
 Tube Current = 68μA



CZ17FT45

Zircon cubique vert rectangle

11/25/96

VARIANTE DE VERT

Quatre échantillons sont étudiés:

Réf	Taille
Ft 142	: un brut provenant de Ceres
Ft 144	: un brut provenant de C.E.I
Ces deux échantillons sont stabilisés à l'yttrium.	
Ft 97	: un brut provenant de Djéva
Ft 94	: un brut provenant de Djéva
Ces deux échantillons sont stabilisés au calcium.	

En illustration sont présentés les oxydes de zirconium Réf 97,144

Chimie:

La fluorescence X à dispersion d'énergie effectuée sur les échantillons Réf 97 et 144 fait apparaître le chrome Cr^{3+} nettement mais en faible quantité. Sur les réf 142 et 94 il n'est pas visible, sûrement en trop faible quantité et en limite de détection.

Optique:

L'absorption ultra violet visible et proche infrarouge fait apparaître dans un cas général le spectre typique du chrome Cr^{3+} avec les pics environ 453 nm et 453 nm et 640,700 nm.

VERT BRUN Ft 97

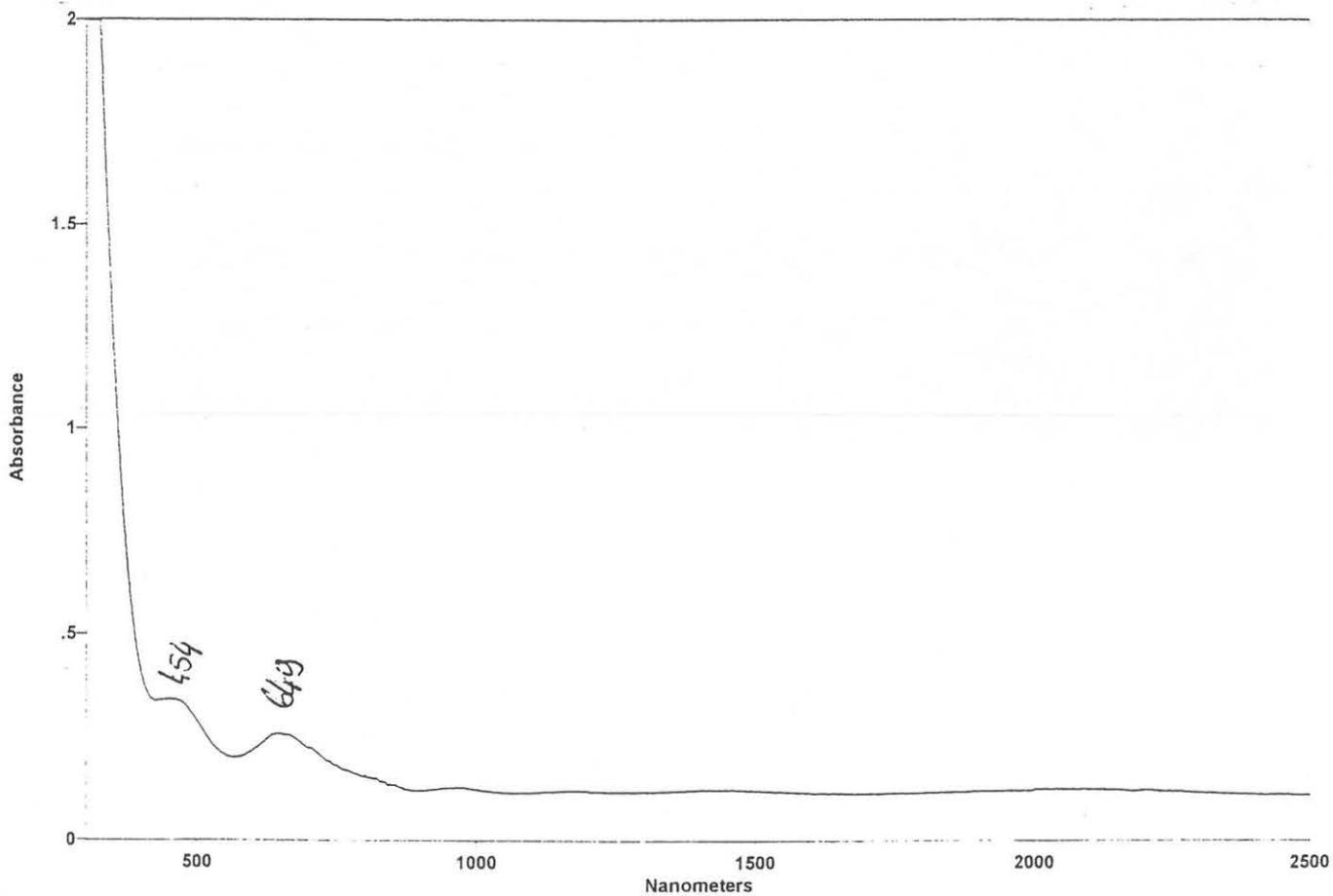
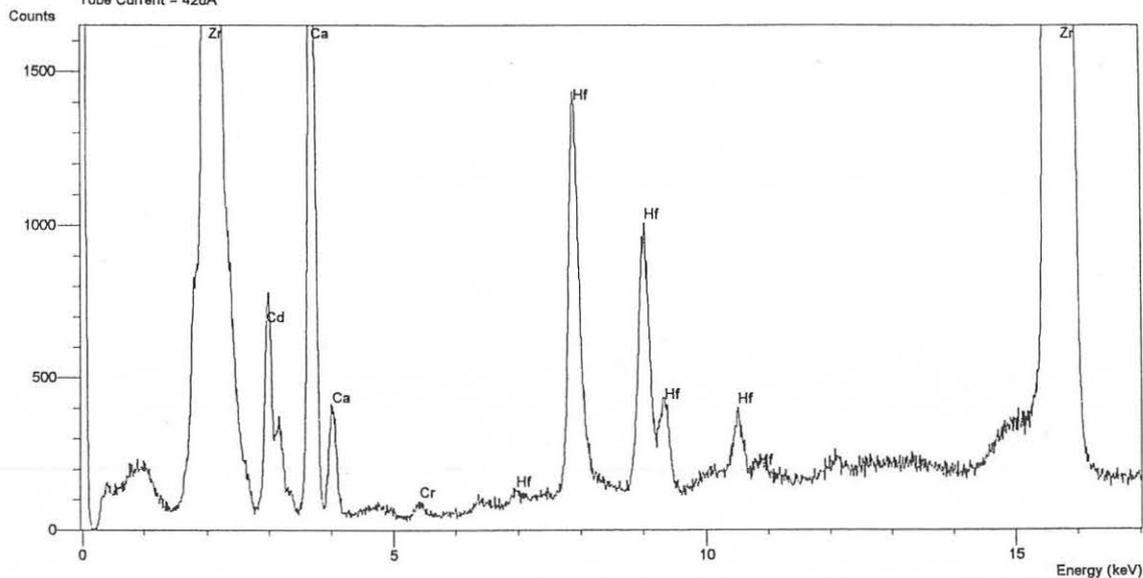


Photo : Cossard

ORIGINE		: Djévahirdjian
COMPOSITION CHIMIQUE		: Zr,Ca,Hf,(Cr)
INDICE DE REFRACTION		: 2,46
DENSITE		: 5,71
ULTRAVIOLET	365 nm	: inerte
	254 nm	: Jaune faible

SPECTRE

CZ8vrtoliva (Wednesday 10 July 1996 09:36)
Fixed Conditions : General (vacuum)
Acquisition livetime = 120,0 s, realtime = 217,1 s
Tube Current = 42uA



VERT JAUNE Ft 144

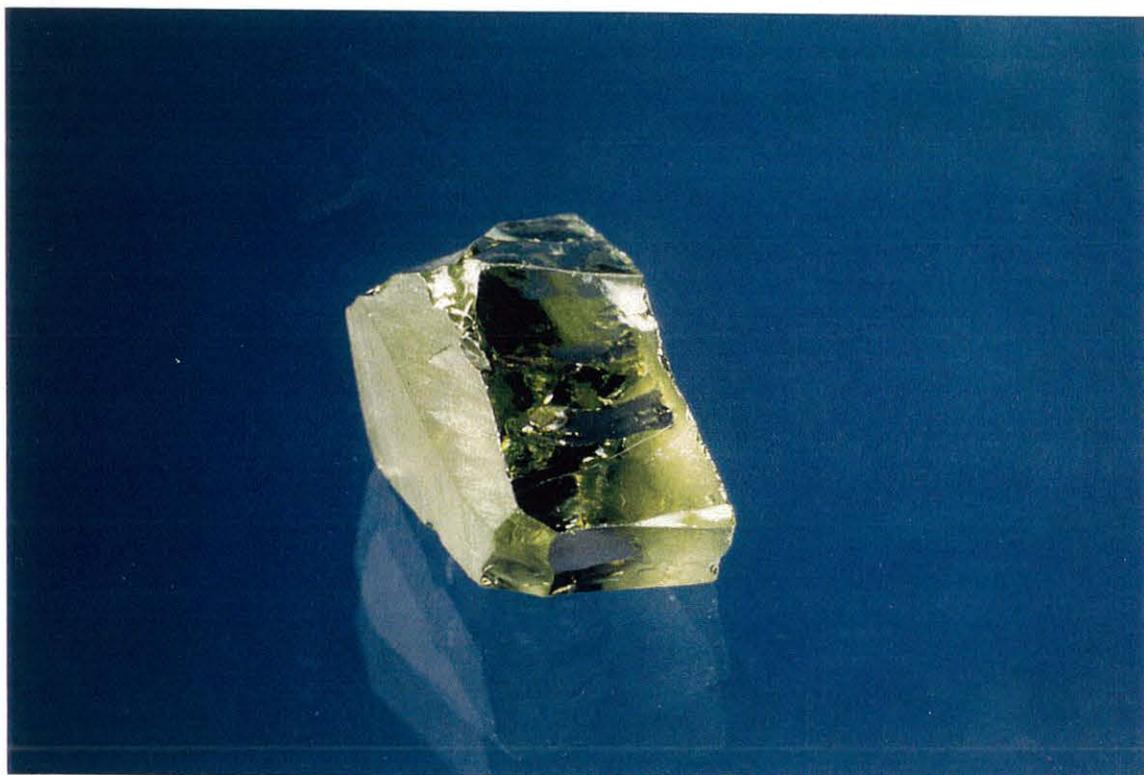


Photo : Cossard

ORIGINE		: Russe
COMPOSITION CHIMIQUE		: Zr,Y,Hf,(Cr)
INDICE DE REFRACTION		: 2,08
DENSITE		: 5,63
ULTRAVIOLET	365 nm	: inerte
	254 nm	: inerte

SPECTRE



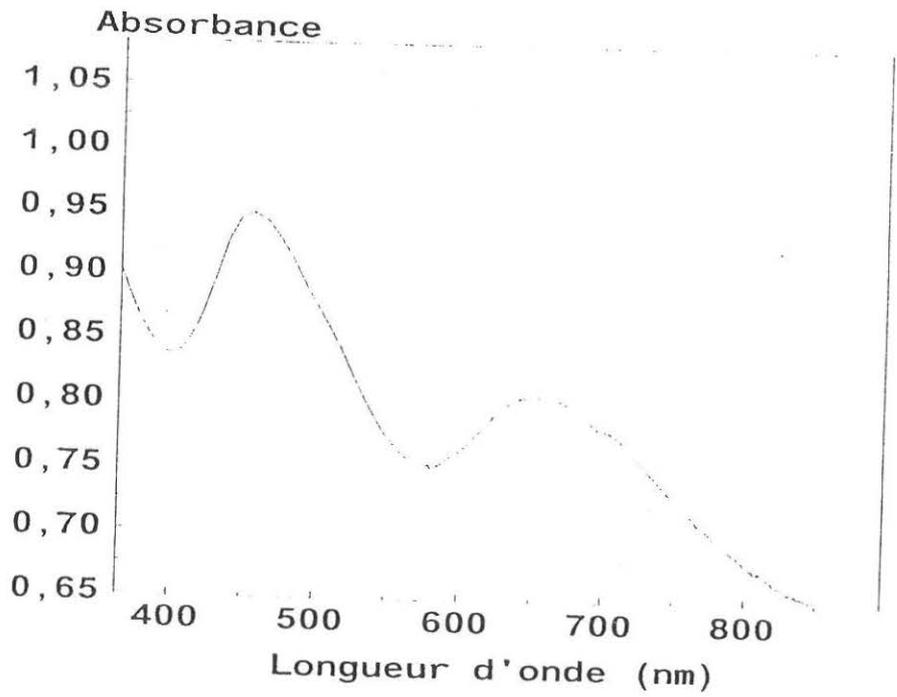
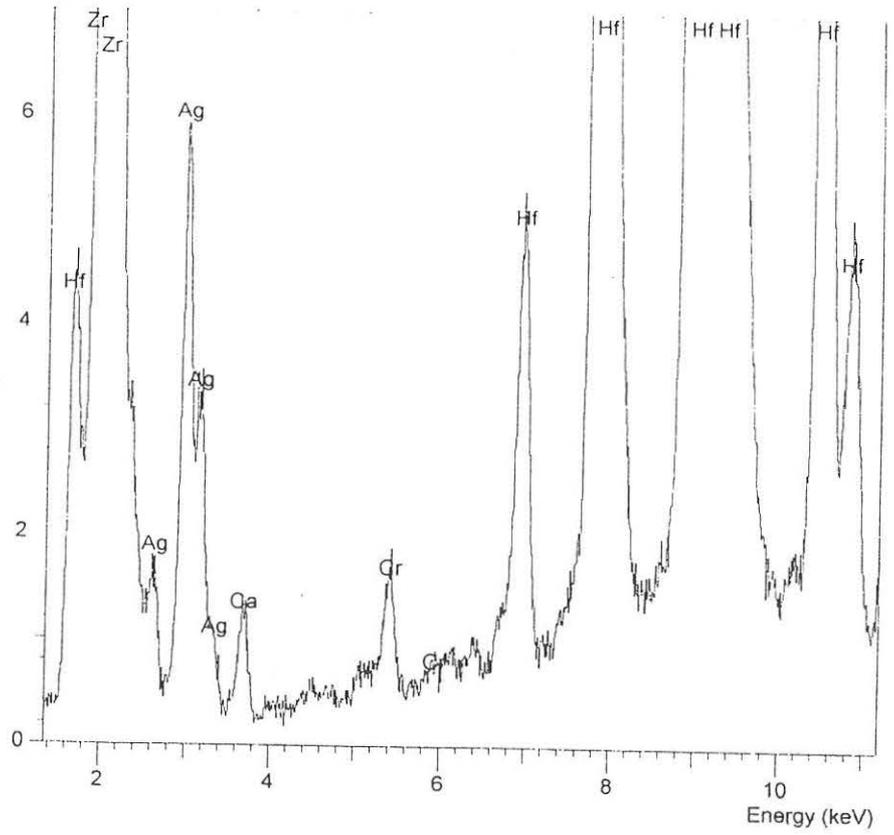
CZ 144 vert peridot (Tuesday 9 February 1999 10.49)

Fixed Conditions : General (vacuum)

Acquisition livetime = 120,0 s, realtime = 219,7 s

Tube Current = 31µA

cps



BLEU

Cinq échantillons sont étudiés:

Réf	Taille
Ft 55	: pierre d'origine inconnue
Ft 137	: taille émeraude d'origine Russe
Ft 138	: taille émeraude d'origine Russe
Ft 139	: taille ovale d'origine Russe
Ft 141	: brut d'origine Russe

Ces cinq échantillons sont stabilisés à l'yttrium.

En illustration sont présentés les oxydes de zirconium Réf 137,138,139 en commun sur la photo et en fiche la Réf 141.

Chimie:

La fluorescence X à dispersion d'énergie effectuée sur les échantillons Réf 141, fait apparaître nettement du Co sur le plus foncé.

La présence de Co dans les couleurs plus claires est indétectable en fluorescence X à cause de leur trop faible concentration, la variation des bleus dépend sans doute de la quantité de cobalt.

Optique:

L'absorption ultra violet visible et proche infrarouge fait apparaître dans un cas général le spectre du cobalt identique dans tous les échantillons.

Les pics sont situés à 450,521,600,659 et 712 nm. Il y a des bandes larges entre 1500 et 2500 nm. L'allure générale du spectre est plus proche de celle attendue pour l'ion Co^{3+} , isoélectronique du Fe^{2+} , en particulier à cause de l'absorption dans le proche infrarouge (Marfunin, 1979, p224)

BLEU Ft 141

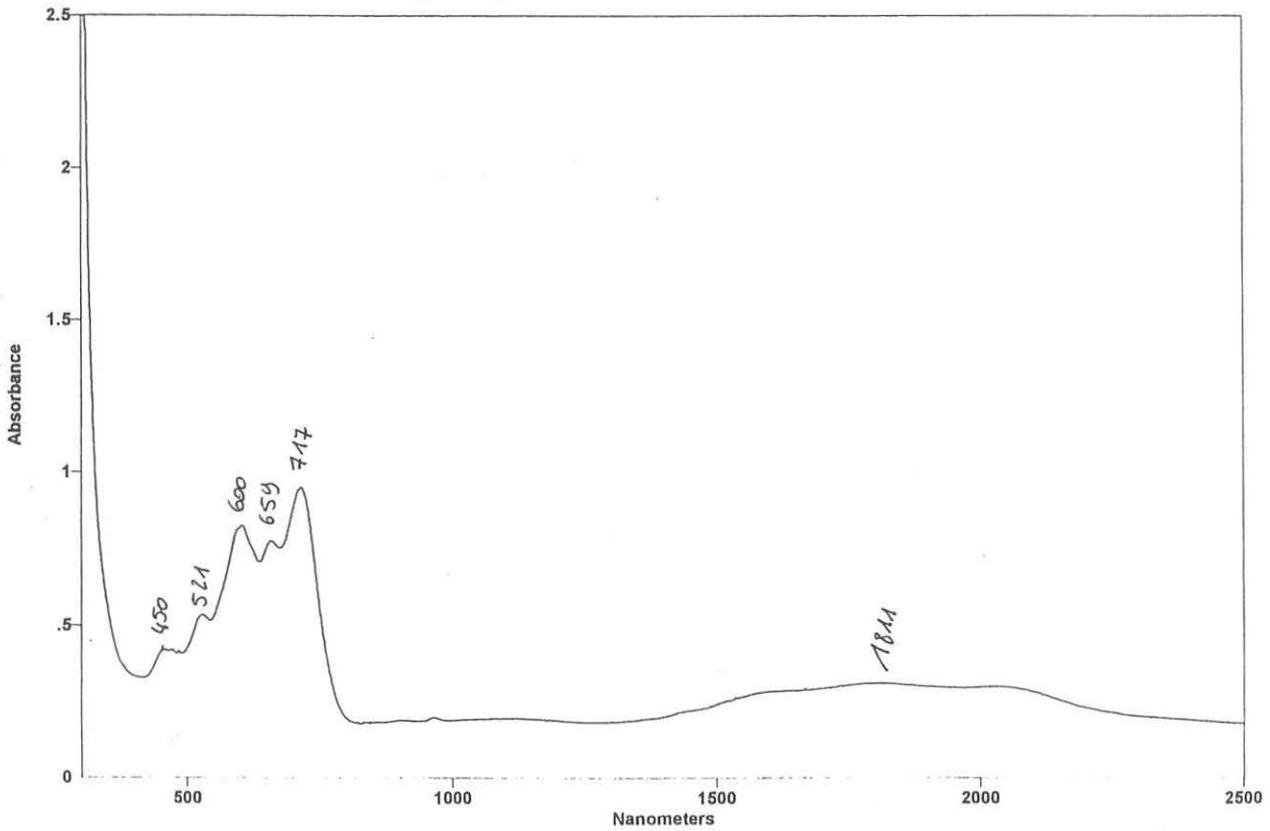
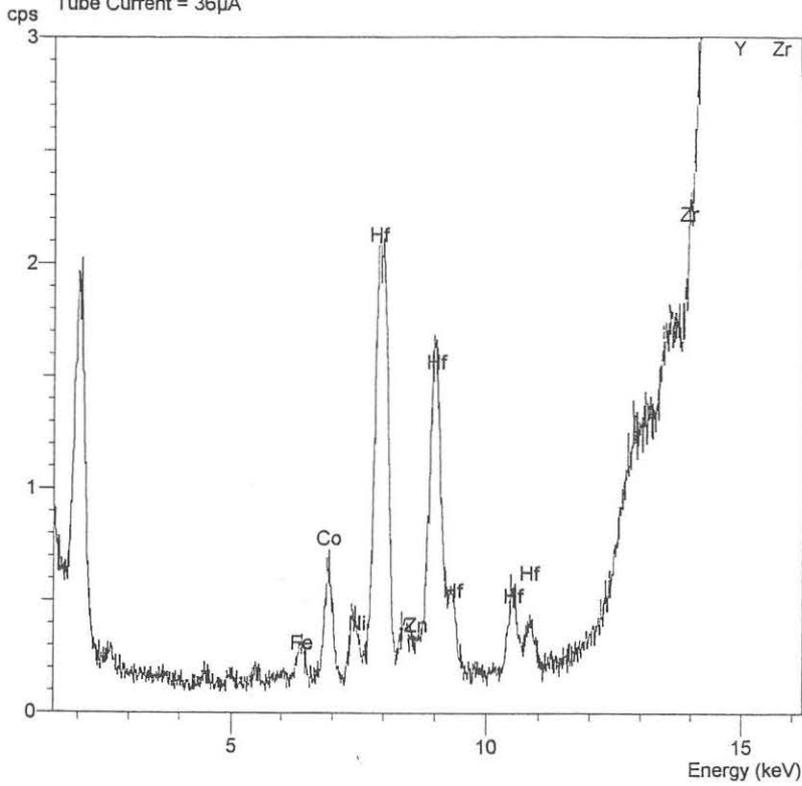


Photo : Cossard

ORIGINE		: Russe
COMPOSITION CHIMIQUE		: Zr, Y, Hf, (Co)
INDICE DE REFRACTION		: 2,19
DENSITE		: 5,63
ULTRAVIOLET	365 nm	: jaune très faible
	254 nm	: inerte

SPECTRE

zircone bleu foncé FT 141 (Wednesday 14 January 1998 11:40)
Fixed Conditions : Medium elements (vac)
Acquisition livetime = 300,0 s, realtime = 557,6 s
Tube Current = 36µA



VIOLET

Six échantillons sont étudiés:

Réf	Taille
Ft 47	: rectangle 6x4
Ft 88	: coussin 8x8
Ft 151	: brut de 90ct-lame mince.
Ft 149	: brut de 37,5ct-lame mince.
Ft 91	: brut de 87ct-lame mince.
Ft 92	: brut de 87ct - lame mince

Ces six échantillons sont stabilisés à l'yttrium , sauf les Réf 91,92, eux sont stabilisés au calcium.

En illustration sont présentés les oxydes de zirconium Réf 88,47.

Il est présenté aussi en illustration l'oxyde de zirconium réf 149, qui est un cas à part car il est coloré au néodyme et ne présente pas de trace de cobalt. Le néodyme apparaît en fluorescence X à dispersion d'énergie et est confirmé en fluorescence X par spectrométrie.

Chimie:

Pour un complément d'information l'oxyde de zirconium violet est passé par la spectrométrie de fluorescence X. La fluorescence X à dispersion d'énergie n'a pas mis en évidence la présence de cobalt, indiqué par Ceres. Par contre des expériences en dispersion de longueur d'onde ont montré sans ambiguïté du cobalt au moins dans les échantillons 47,151 et 92 qui sont les plus foncés par rapport à leur dimension.

Optique:

Les spectres d'absorption optique montrent tous le même massif d'absorption large avec un maximum apparent vers 560 nm avec des épaulements vers 470,500 et 610 nm. Ce spectre est dû à un ion du cobalt différent de celui rencontré dans les zircons bleues. Les spectres ressemblent par leur allure générale au Co^{2+} observé dans les spinelles. (Muhlmeister et al, 1993).

L'échantillon Ft 149 est coloré par du Nd^{3+} .

VIOLET Ft 88

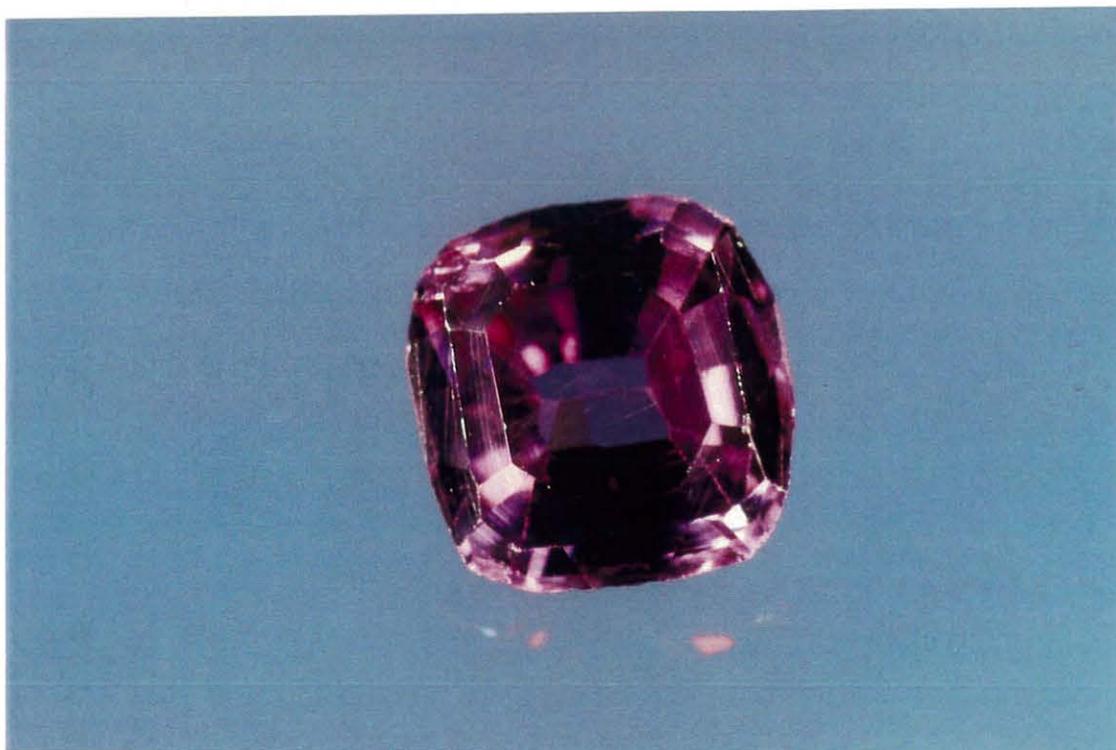
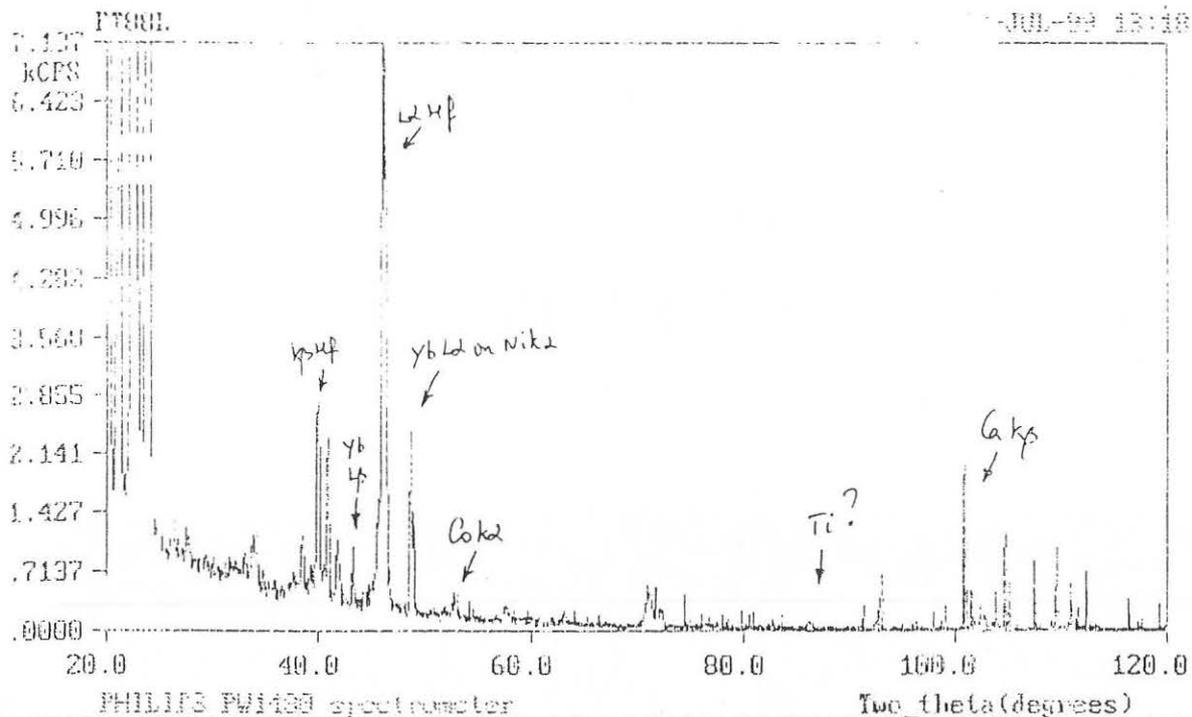


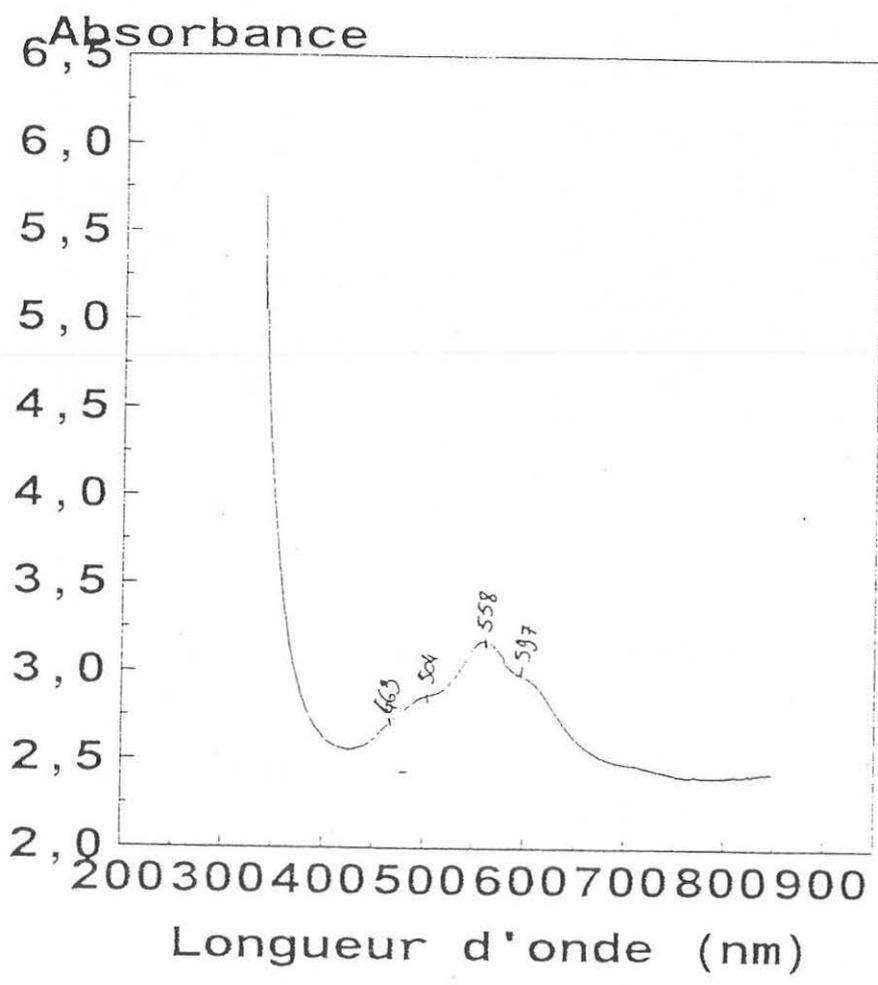
Photo : Cossard

ORIGINE		: Inconnue
COMPOSITION CHIMIQUE		: Zr, Y, Hf, (Co)
INDICE DE REFRACTION		: 2,09
DENSITE		:
ULTRAVIOLET	365 nm	: inerte
	254 nm	: inerte

SPECTRE



Select [Line_match, Element_match, Show_matches, Refresh, Previous, Next, Hardcopy, Zoom, Cursor_control, /] = Line_match := h



VIOLET Ft 147

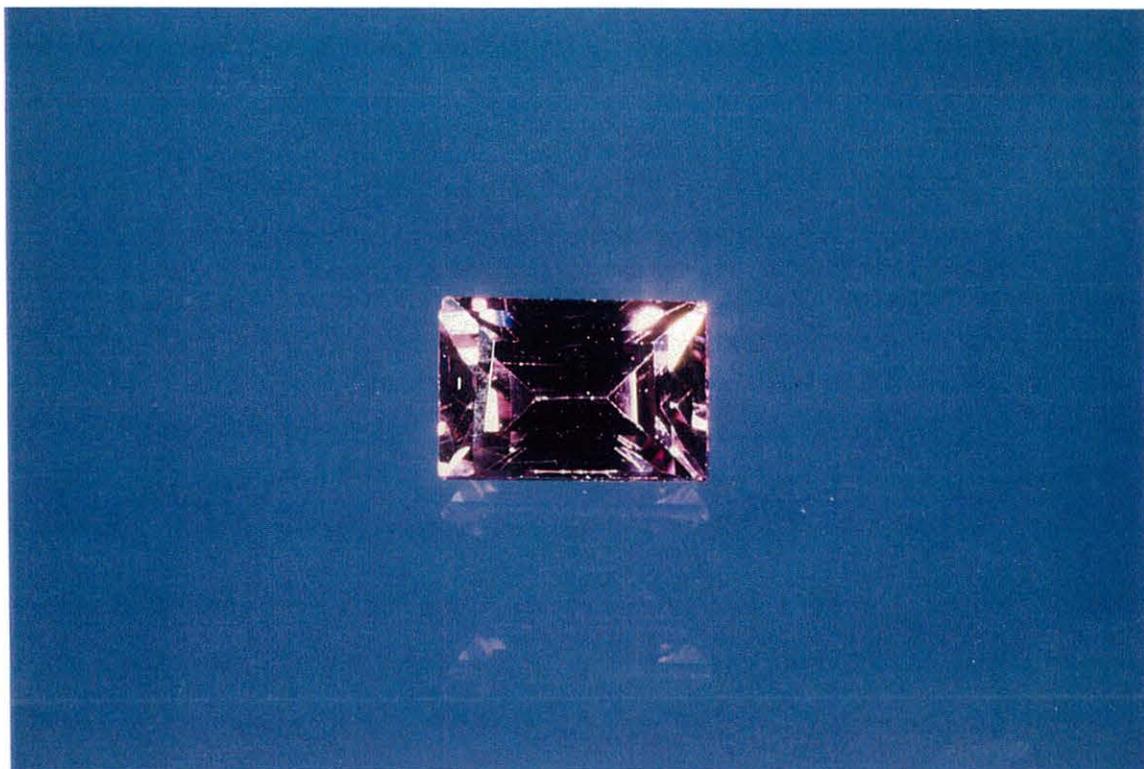
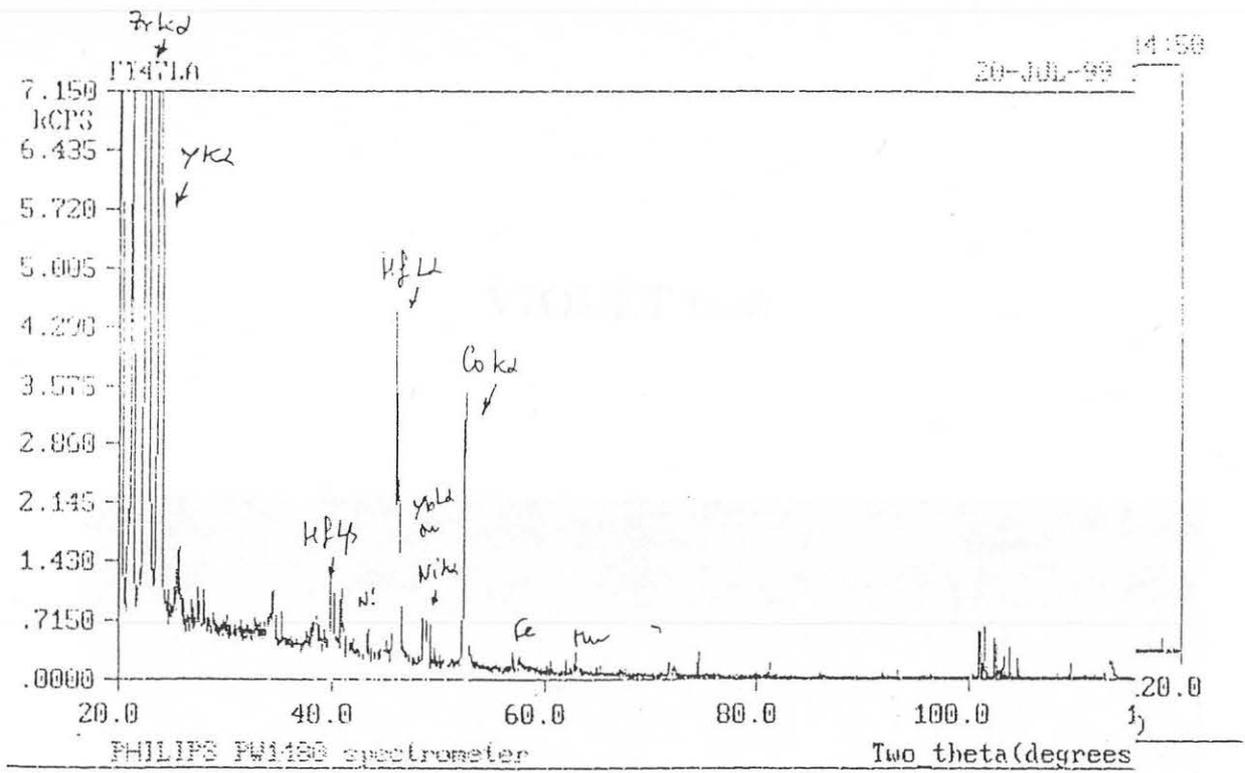


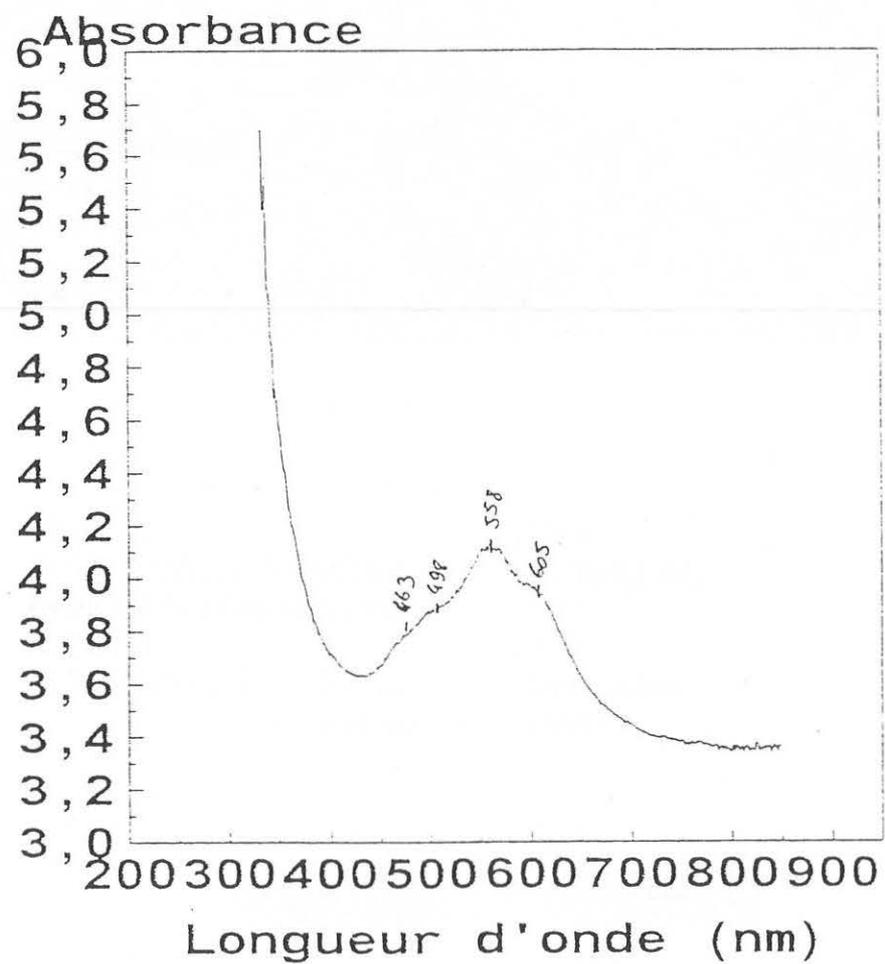
Photo : Cossard

ORIGINE		: Inconnue
COMPOSITION CHIMIQUE		: Zr, Y, Hf, (Co)
INDICE DE REFRACTION		: 2,10
DENSITE		:
ULTRAVIOLET	365 nm	: jaune faible
	254 nm	: jaune faible

SPECTRE



Select [Line_match, Element_match, Show_matches, Refresh, Previous, Next, Hardcopy, Zoom, Cursor_control, /] = Line_match := h



VIOLET Ft 149

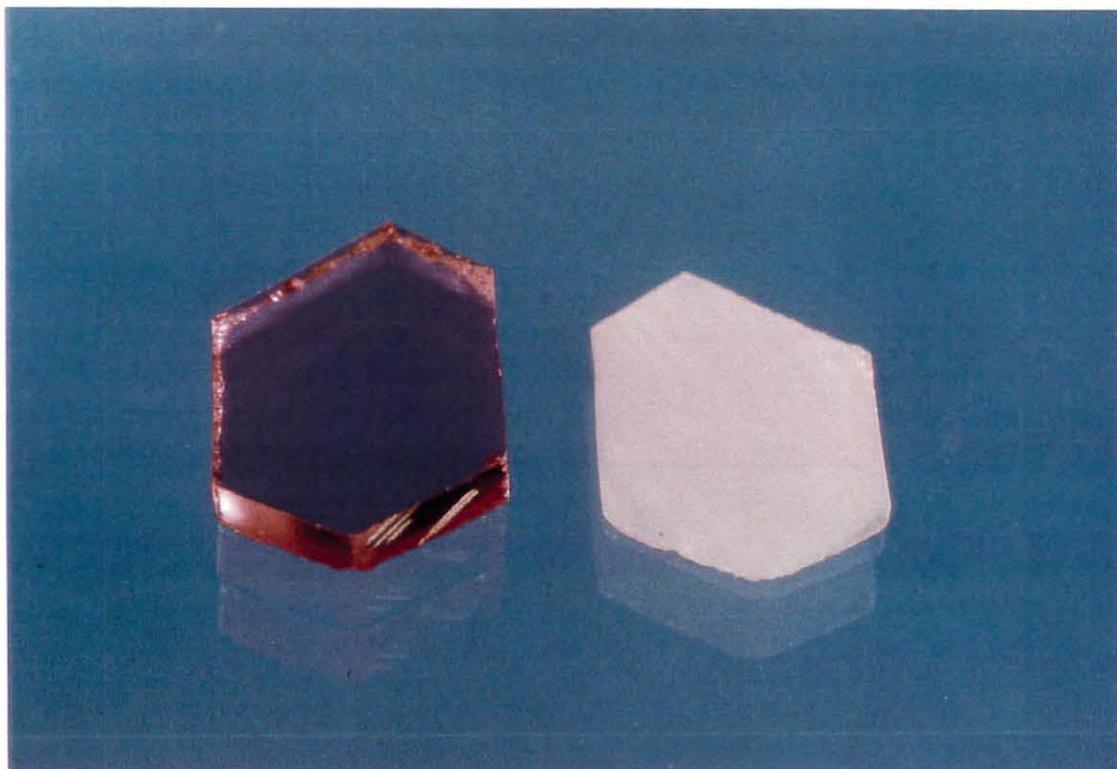


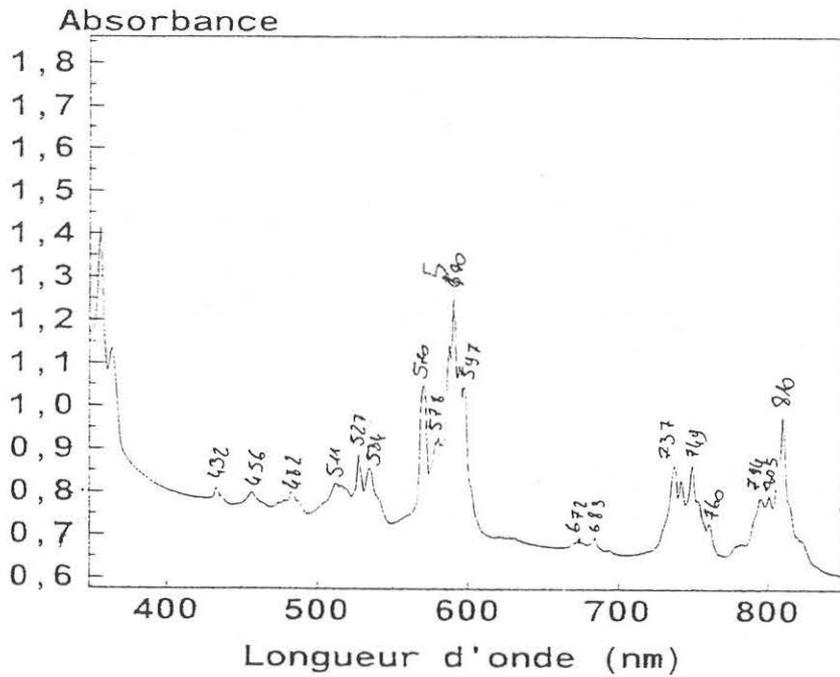
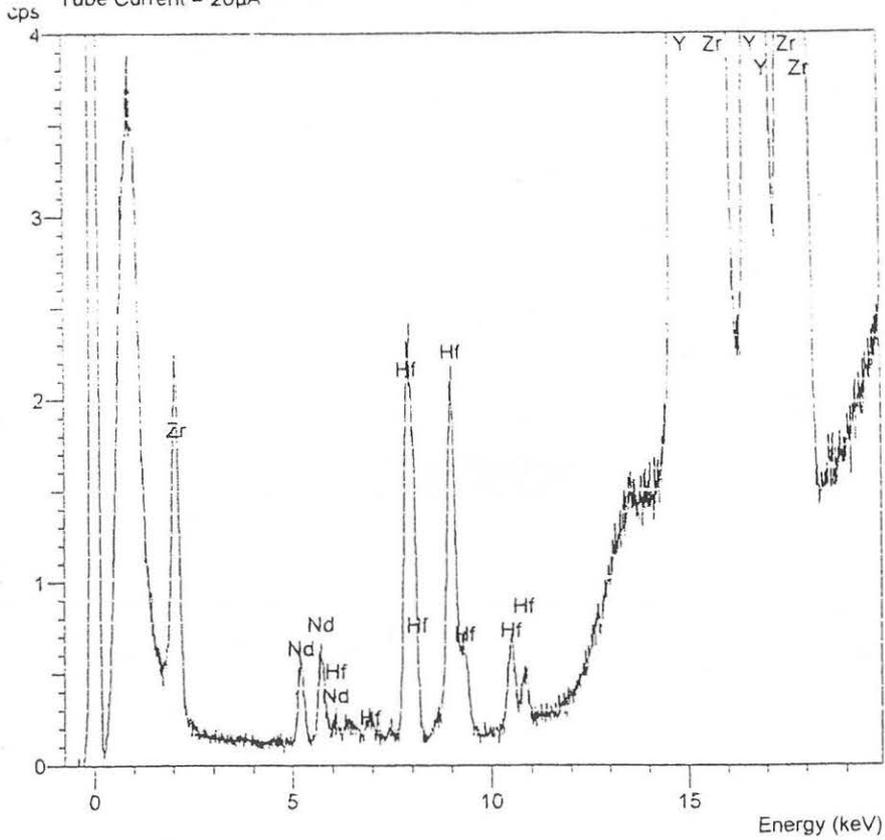
Photo : Cossard

ORIGINE		: Ceres
COMPOSITION CHIMIQUE		: Zr, Y, Hf, (Nd)
INDICE DE REFRACTION		: 2,15
DENSITE		: 5,82
ULTRA VIOLET	365 nm	: jaune faible
	254 nm	: inerte

SPECTRE



C2R149 violet Clair (Monday 10 June 1997 11:29)
 Fixed Conditions : Medium elements (vac)
 Acquisition livetime = 300,0 s, realtime = 555,6 s
 Tube Current = 26µA



ft149001.sre,ft149,Cycle01
 Description (Pas d'entrée)
 Date 09/06/97 Heure 10:34:42
 Opérateur ID de l'instrument#45010

Traitements
 Traitement 1 Convertir en absorbance
 Date 09/06/97 Heure 10:34:42

Acquisition -(Sans titre)
 Vitesse 120 nm/min Résolution 1.0 nm
 Lampe 325.0 nm Fente 1.0 nm

ROSE

Deux échantillons sont étudiés:

Réf	Taille
Ft 150	: brut en lame mince
Ft 85	: taille coussin

Ces deux échantillons sont stabilisés à l'yttrium.
En illustration est présenté l'oxyde de zirconium Réf 150.

L'oxyde de zirconium rose opaque a déjà été étudié.
(Kammerling & al , 1991) Il présente du point de vue de la couleur
les mêmes caractéristiques que l'oxyde de zirconium rose transparent.

Chimie:

La fluorescence X à dispersion d'énergie effectuées sur les
échantillons Réf 141 fait apparaître nettement des pics d'erbium.

Optique:

L'absorption ultra violet visible et proche infrarouge fait apparaître des
pics très aigus, qui proviennent de la présence d'erbium (Er^{3+}), avec une forte
absorption entre 375,404,446,479,513,535,636,780,955,1448,1519,1569 et 550 nm
(Kammerling & al, 1991) . Bande plus large à environ 780 et 1500 nm.

ROSE Ft 150

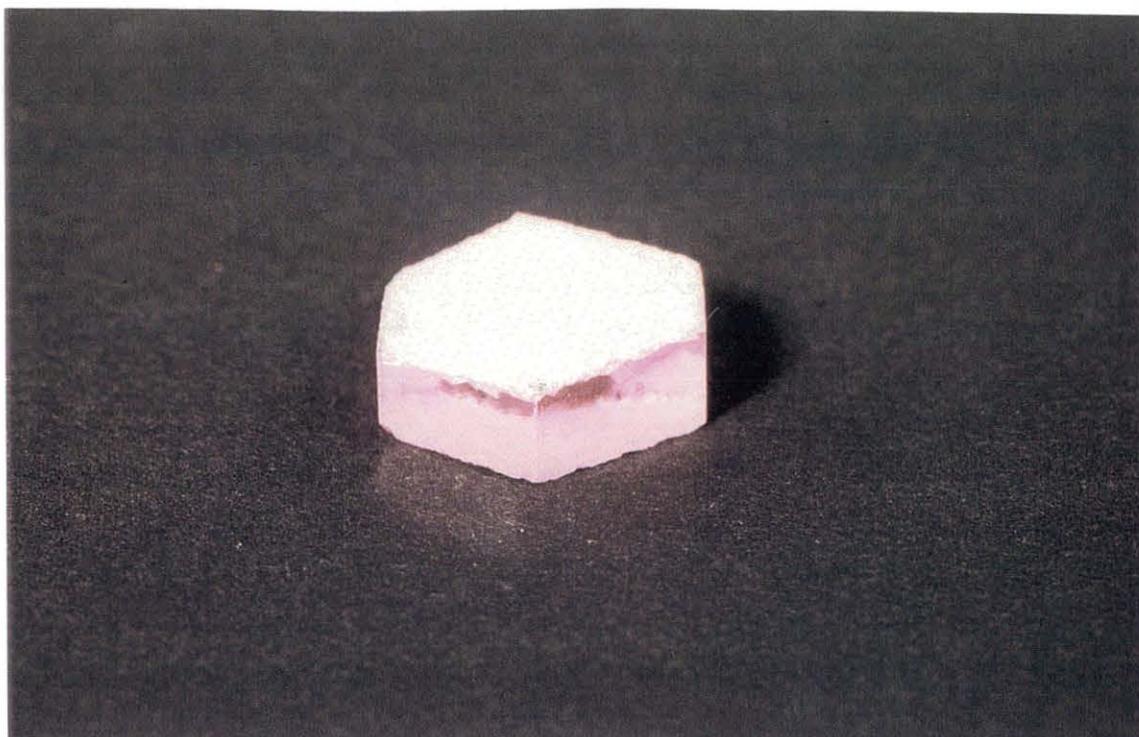


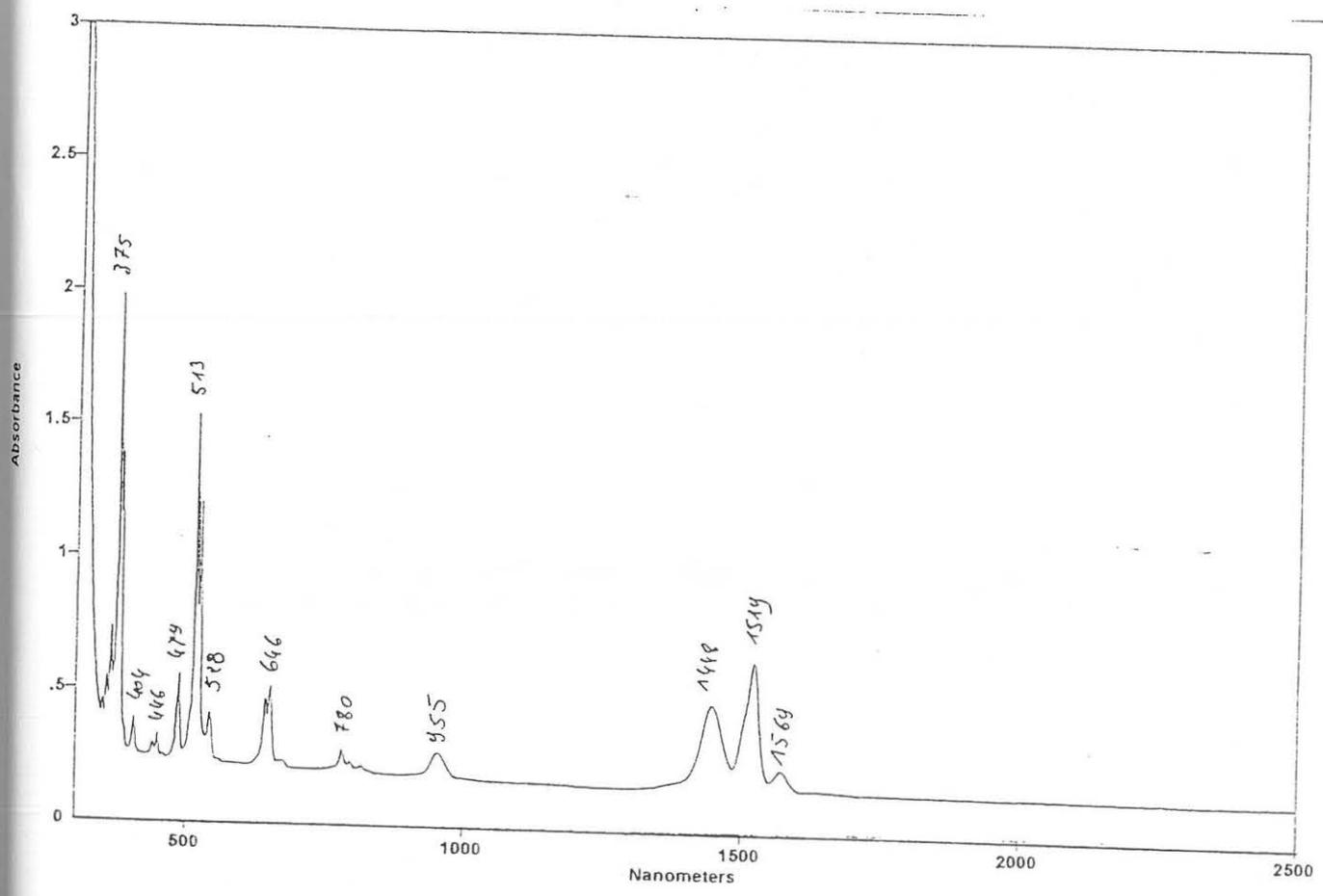
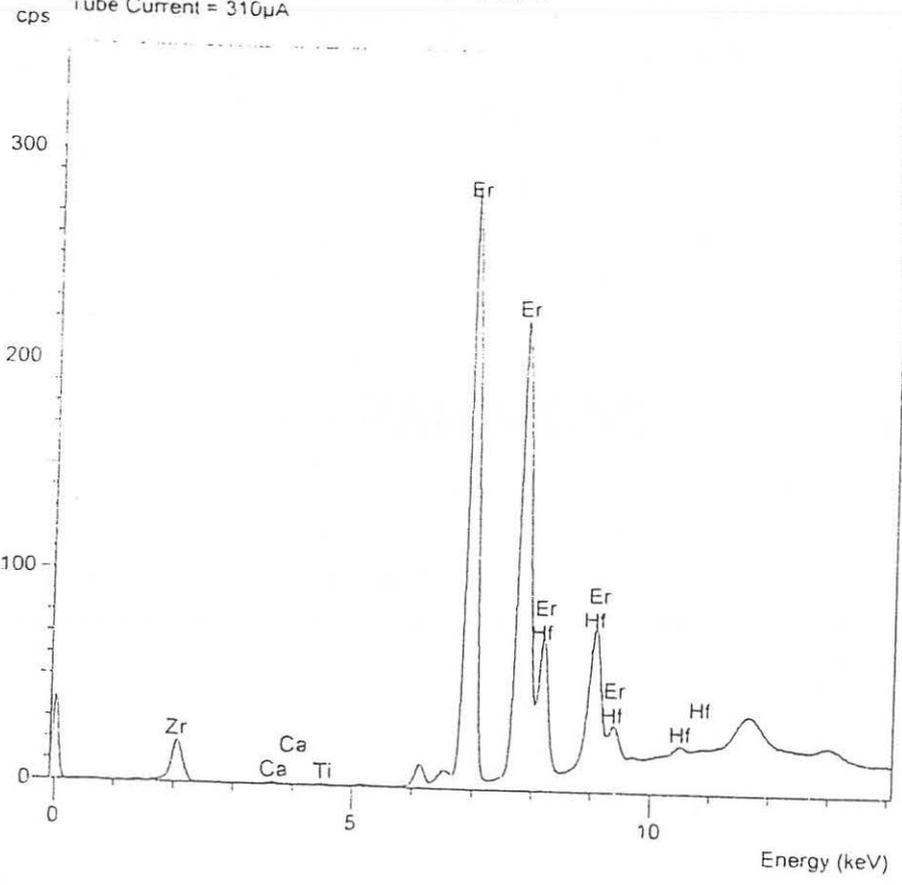
Photo : Cossard

ORIGINE		: Ceres
COMPOSITION CHIMIQUE		: Zr, Y, Hf, (Er)
INDICE DE REFRACTION		: 2,19
DENSITE		: 5,63
ULTRAVIOLET	365 nm	: inerte
	254 nm	: jaune moyen

SPECTRE



Acquisition livetime = 300.0 s, realtime = 540.7 s
Tube Current = 310µA



CHAMPAGNE

Un seul échantillon est étudié:

Réf	Taille
Ft 152	: brut en lame mince
Ft 152	: taille ronde

Cet échantillon acheté à la société Swarovski est stabilisé à l'yttrium. Il est présenté en illustration dans les formes brut et taillée.

Chimie:

La fluorescence X à dispersion d'énergie effectuée sur l'échantillon Réf 152 fait apparaître un pic d'yttrium. Sa présence est confirmée en fluorescence X par spectrométrie.

Optique:

L'absorption ultra violet visible et proche infrarouge fait apparaître des pics à 421,504,921,901 et 1585 nm .

CHAMPAGNE Ft 152

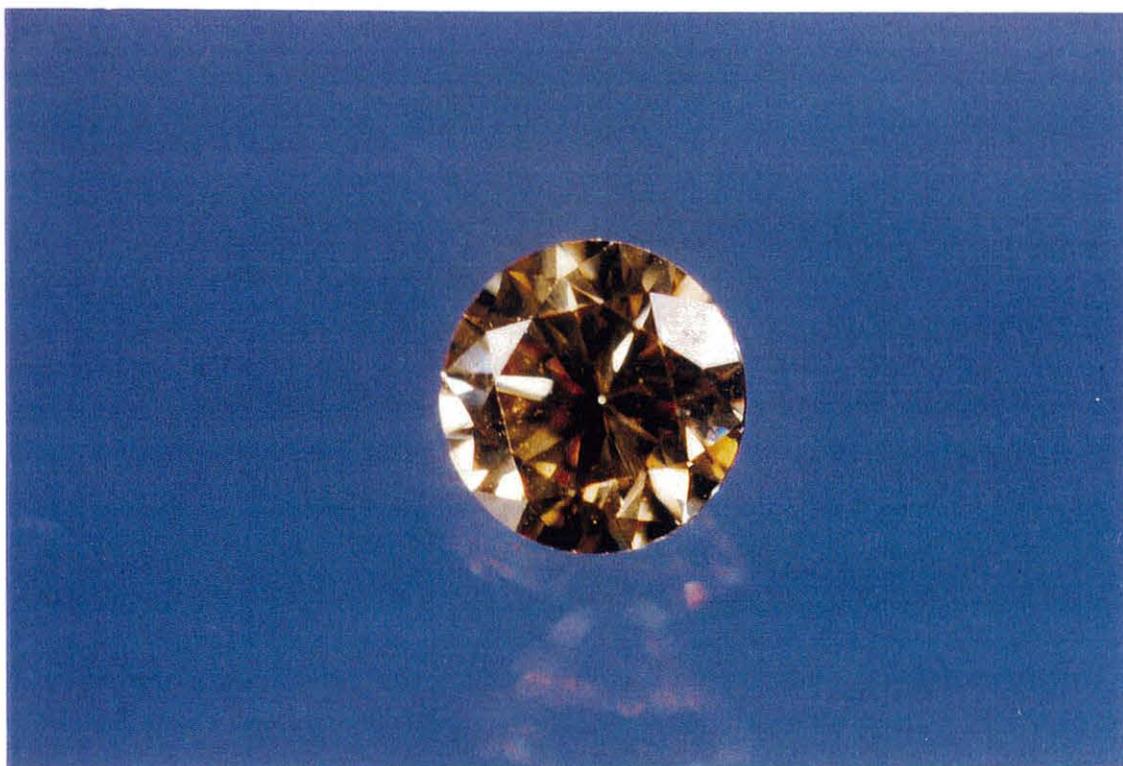
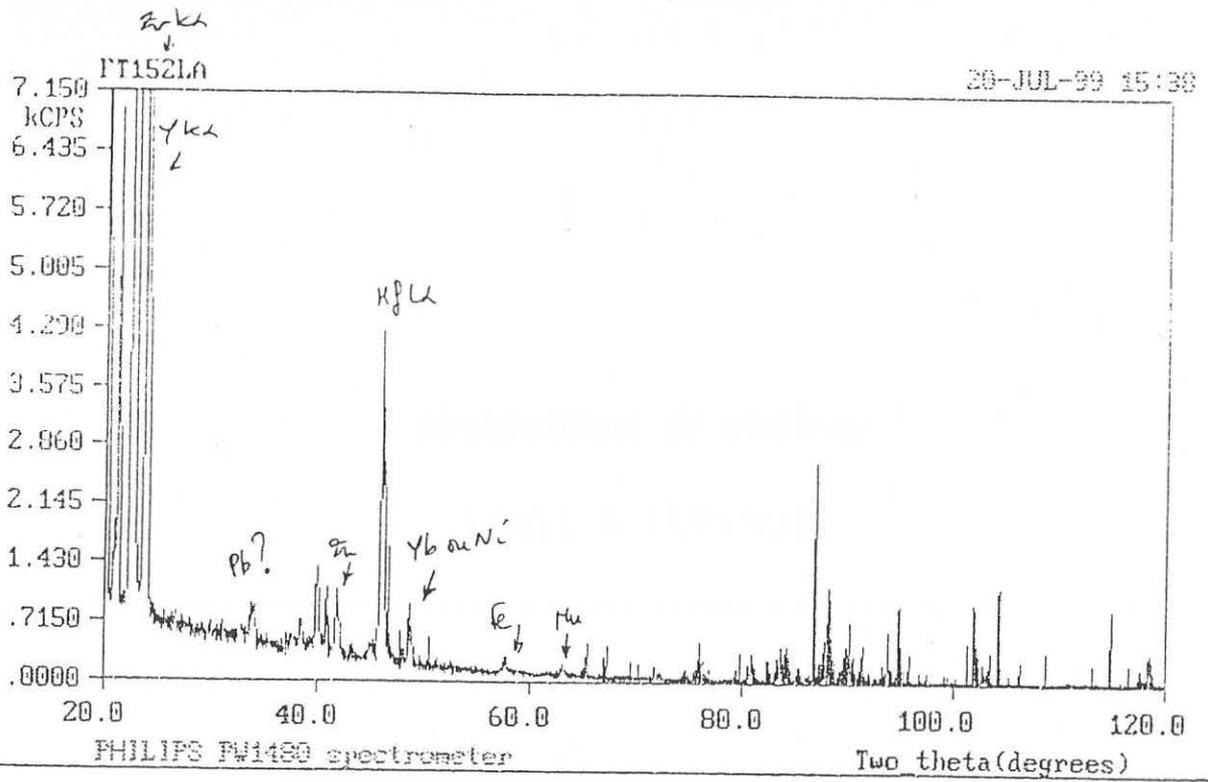


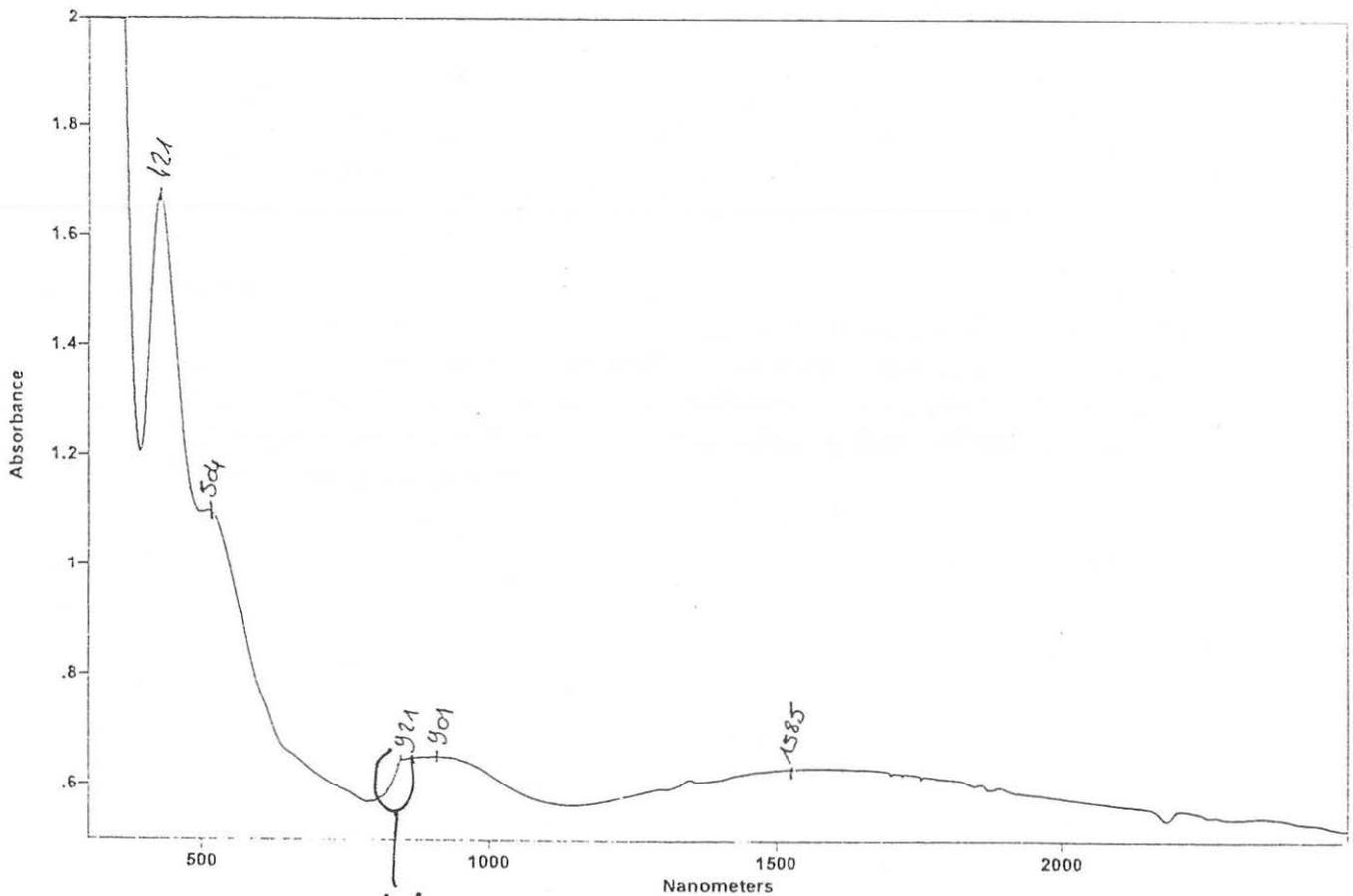
Photo : Cossard

ORIGINE		: Swarovski
COMPOSITION CHIMIQUE		: Zr, Y, Hf, (Yb)
INDICE DE REFRACTION		: 2,10
DENSITE		:
ULTRA VIOLET	365 nm	: orange moyen
	254 nm	: orange très faible

SPECTRE



Select [Line_match, Element_match, Show_matches, Refresh, Previous, Next, Hardcopy, Zoom, Cursor_control, /] = Line_match := h



artefact de
changement de détecteur.

changement de couleur

VERT à ORANGE

L'échantillon présenté est un brut de Tucson Réf 140 .
Il est stabilisé à l'yttrium.

Chimie:

La fluorescence X à dispersion d'énergie effectuée sur l'échantillon, fait apparaître de nombreux pics. Praséodyme et Néodyme sont dominants sur le Calcium et le Fer.

Optique:

L'absorption ultra violet visible et proche infrarouge fait apparaître des pics très aigus compris entre 436 et 805 nm. Réapparition de pics plus ronds entre 1369 et 1502 nm s'atténuant vers l'ultra violet avec un pic à 1778 nm. On retrouve les pics du Nd^{3+} , faible (voir violet, ft 149, p 67) et ceux du Pr^{3+} plus fort (voir jaune).

VERT à ORANGE Ft 140



Photo : Cossard

ORIGINE		: Tucson
COMPOSITION CHIMIQUE		: Zr, Y, Hf, (Pr, Nd, Ca)
INDICE DE REFRACTION		: 2,19
DENSITE		: 5,63
ULTRAVIOLET	365 nm	: orange intense
	254 nm	: orange faible

SPECTRE



Acquisition livetime = 300.0 s, realtime = 552.7 s
Tube Current = 10 μ A

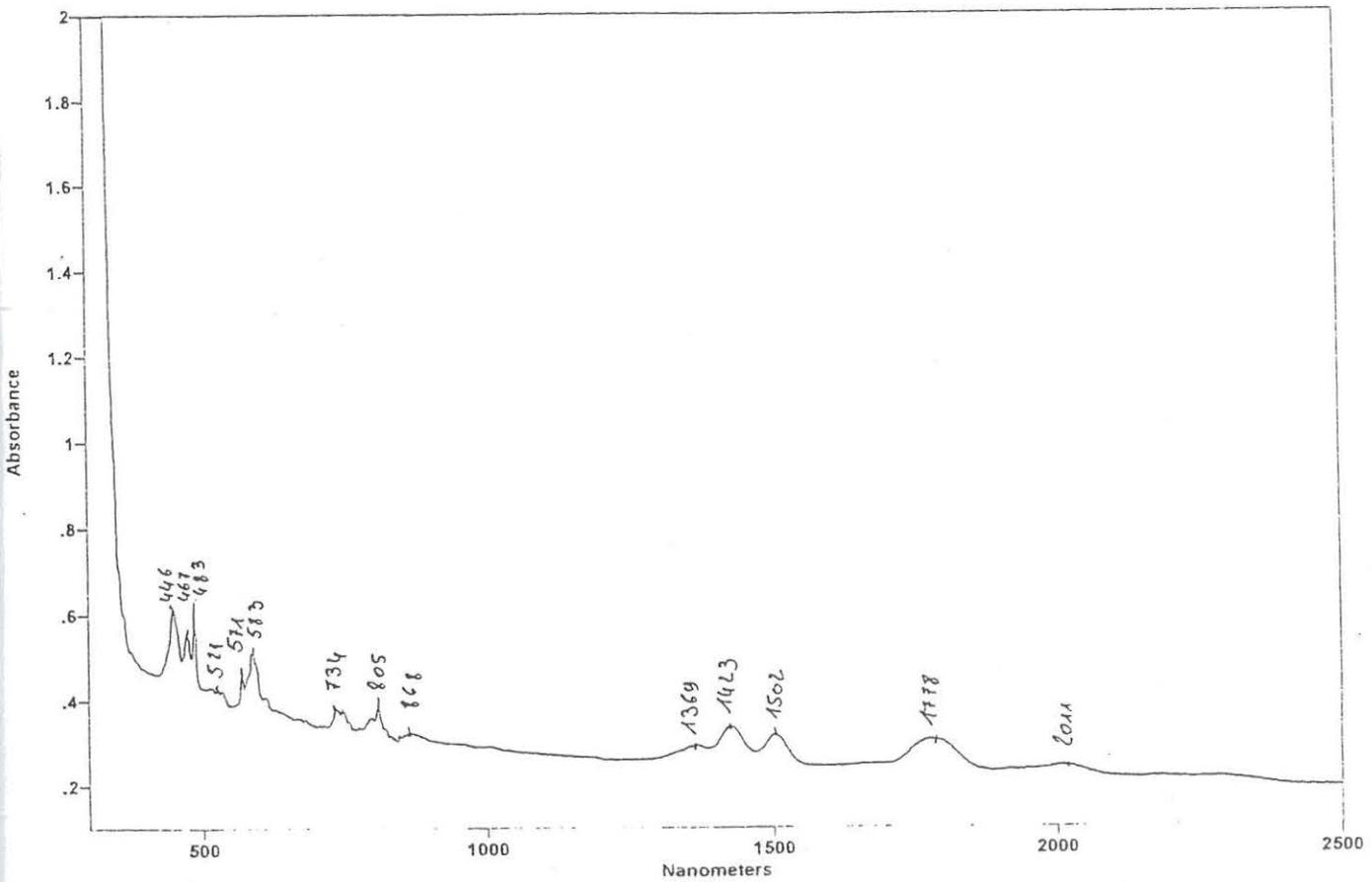
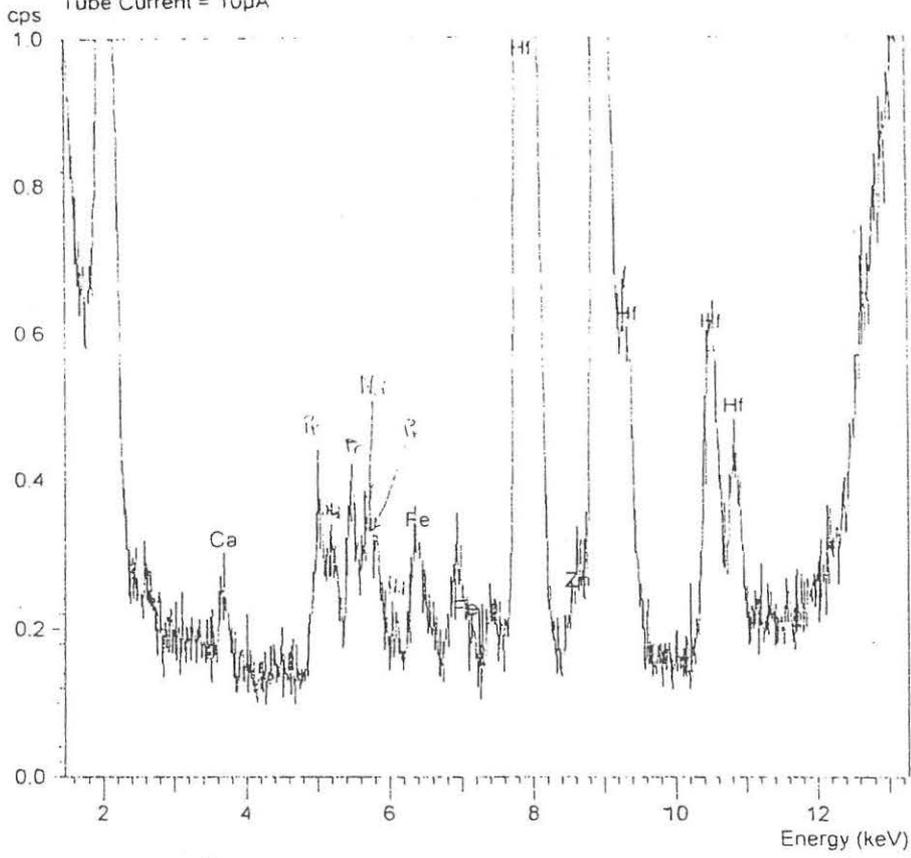


TABLEAU GLOBAL DES ANALYSES

Tous les échantillons présentés, ont comme base d'éléments indissociables, du zircon Zr, et de l'hafnium Hf. Une colonne sur Zr Hf n'est pas nécessaire dans cette vue globale du tableau.

Réf	sources	stab	élément	n	densité	polar	U.V longs	U.V court
90	Djéva	Ca	Cd	2,26		A	orange F	jaune F
147	Ceres	Y	Ca Nd	2,07		A	/	/
54	inconnue	Y	Ce		5,14	A	/	/
48	inconnue	Y	Ce	2,13		A	/	/
86	inconnue	Y	Ce	2,04	5,89	A	rouge F	/
49	inconnue	Y	Ce	2,03		A	jaune TF	/
148	Russe	Y	Ce Nd	2,27	5,7	A	orange I	orange F
95	Djéva	Ca	Ce	2,3	5,42	A	rouge F	jaune F
98	Djéva	Ca	Ce	2,38	5,47	A	rouge F	jaune M
96	Djéva	Ca	Ce	2,35	5,42	A	rouge F	jaune F
50	inconnue	Y	Pr	2,09	5,84	A	orange I	orange F
89	inconnue	Y	Pr	2,05	5,45	A	orange M	orange F
87	inconnue	Y	Pr	2,04		A	rouge M	rouge F
146	Ceres	Y	Pr	2,24	5,57	I	orange I	orange M
145	Ceres	Y	Pr	2,26	5,57	A	orange TI	orange M
93	Djéva	Ca	Ho	2,38	5,57	A	jaune vert I	jaune M
45	inconnue	Y	Cr	2,02		I	vert M	/
46	inconnue	Y	Cr	2,1		I	jaune M	/
142	Ceres	Y	Cr	2,3	5,74	A	jaune M	/
97	Djéva	Ca	Cr	2,46	5,71	A	/	jaune F
144	Russe	Y	Cr	2,08	5,63	A	/	/
94	Djéva	Ca	Fe	2,14	5,41	A	/	jaune F
55	inconnue	Y	Co		5,78	A	jaune F	jaune TF
137	Russe	Y	Co	2,02	5,7	I	jaune F	/
138	Russe	Y	Co	1,97		A	jaune I	jaune F
139	Russe	Y	Co	2,02		A	jaune I	jaune F
141	Russe	Y	Co	2,19		A	jaune TF	/
47	inconnue	Y	Co	2,1		A	jaune F	jaune F
88	inconnue	Y	Co	2,09		I	/	/
151	Ceres	Y	Co	1,95	5,79	A	/	/
149	Ceres	Y	Nd	2,15	5,82	A	jaune F	/
91	Djéva	Ca	Co	2,44	5,45	A	/	/
92	Djéva	Ca	Co	2,13	5,5	A	/	jaune M
85	inconnue	Y	Er	2,05	5,93	A	jaune F	jaune F
150	Ceres	Y	Er	2,25	6,02	A	/	jaune M
152	Cswaro	Y	Yb	2,1		A	orange M	orange TF
140	Russe	Y	Ca Fe Pr Nd	2,12	5,59	I	orange I	orange F
143	Russe	Y	Ce	/	/	A	vert opaque	/

TABLEAU GLOBAL DES ANALYSES

Légende

Réfractomètre:

Certaines mesures du réfractomètre sont impossibles car les échantillons sont ou trop petits ou sans faces parallèles ou trop opaques.

Luminescence aux ultra violets:

- / : Aucune réaction
- TI : Très Intense
- I : Intense
- M : Moyen
- F : Faible
- TF: Très Faible

Polariscope:

- A : Anomalie
- I : Inerte

CONCLUSION

gemmologie de laboratoire

origine de la couleur

Cette étude a permis de mettre en évidence certaines terres rares dopant de l'oxyde de zirconium.

Parmi les colorants, il y a des éléments de transition tels que le Fe (impureté commune), Cr, Co, Ni, Ti?

Parmi les terres rares sont relevés le Ce, Nd, Pr, Ho, Er.

Ce : jaune

Pr : vert (avec Co)

Cr : bleu , violet , pourpre

Co : violet

Co : bleus

Er : rose

Certains éléments apparaissent nettement aux analyses et d'autres sont plus délicats à déceler . Cela nous mène à un doute et à d'autres procédés plus importants pour les déterminer.

L'oxyde de zirconium reste encore une pierre qui n'a pas dévoilé tous ses secrets et peut donner suite à une autre recherche plus approfondie , surtout concernant l'oxyde de zirconium vert, violet.

Le but premier reste atteint sur la mise en mémoire de tout document historique, technique. Les premières recherches restent globalement simples dans le souhait d'être comprises du grand public et ainsi de mieux faire comprendre ce que sont les pierres de synthèse.

COULEUR

Noir	:Cerium
Rouge	:Cerium
Orange	:Cerium
Jaune	:praséodyme
Vert	:chrome et cobalt
Bleu	: cobalt
Violet	: cobalt
pourpre	: ytterbium
rose	: erbium
vert à orange	:praséodyme , neodyme , calcium.

Fiche d'identification de l'oxyde de zirconium

Origines	: de fabrication documentée; C.E.I ; U.S.A ; Hong Kong ; Autriche ; Espagne ; Philippines ; Taïwan ; Suisse.
Couleurs	: toutes les couleurs du spectre , incolore , noir.
Famille	: cristaux obtenus uniquement par synthèse.
Composition Chimique	: $Zr O_2 + CaO$ ou $Y_2 O_3$
Système Cristallin	: cubique

PROPRIETE OPTIQUE

Caractère optique	: isotrope
polariscope	: ne rétablit pas (anomalie)
Indice de Réfraction	: 1,95 à 2,46
Dispersion	: 0,065

OBSERVATION

Au thermoconductimètre c'est un mauvais conducteur de la chaleur. Il est différent du diamant.

CONFUSION POSSIBLE

Toutes les gemmes incolores : YAG , Zircon , Titanate de strontium , diamant , rutile synthétique , tourmaline , grenat .

BIBLIOGRAPHIE

REVUES

- Fryer C. (1983) Gem trade lab notes Diamond simulants Gems and Gemology Vol 18 pp.172.
- Fryer C. (1983) Gem trade lab notes "Clear" faceted trade stones for cubic zirconia Gems and Gemology Vol 20 pp.167.
- Fryer C. (1984) Gem trade lab notes Diamond simulant imitations in cubic zirconia Gems and Gemology Vol 20 pp.232,233.

BIBLIOGRAPHIE

- Fryer C. (1989) Gem trade lab notes Imitation cubic zirconia. Gems and Gemology Vol 26 pp.275.
- Fryer C. (1990) Gem trade lab notes Cubic zirconia Simulating a fancy yellow diamond. Gems and Gemology Vol 26 pp. 295.
- Fryer C. (1992) GIA Gem trade lab notes cubic zirconia curved as acetate or ancient Buddha. Gems and Gemology Vol 29 pp.278.
- Kammerling C, Kuvola J, Kane R.E, Johnson E, Muhlenstein S. (1991) An experimental study of transparent "CZ" Gem Russia. Gems and Gemology Vol 24 pp.240,246.
- Kerr C.W. (1982) Notes and new techniques Answer to the watermeter split Faceted diamond cuts Gems and Gemology Vol 18 pp.154,159.
- Kuvola J. (1987) Gems news Diamonds Cubic zirconia caused by synthetic diamonds? Gems and Gemology Vol 23 pp.52.
- Kuvola J, Kammerling R.C, Pritch R. (1992) Gems news Upgrade on non-transparent CZ. Gems and Gemology Vol 29 pp.178.
- Kuvola J. (1992) Gems news Diamonds. Gems and Gemology Vol pp.17.
- Nishida K. (1981) Cubic zirconia and its data. Gems and Gemology Vol 17 pp.19.
- Tay Jhye Sun. (1993) Notes from a Singapore laboratory. The Australian Gemologist Vol 19 n° 4 pp.161.

BIBLIOGRAPHIE

REVUES

- Fryer C.(1983) Gem trade lab notes.Diamo,dissimulant.Gems and Gemology Vol 19.pp.172.
- Fryer C.(1983) Gem trade lab notes."C;ox."Another trade name for cubic zirconia.Gems and Gemology Vol 20.pp.167.
- Fryer C.(1984) Gem trade lab notes.Diamond simulant inclusions in cubic zirconia.Gems and Gemology Vol 20.pp.232.233.
- Fryer C.(1988) Gems trade lab notes.Diamond imitation crystal.Gems and Gemology Vol 26.pp.241.242.
- Fryer C.(1989) Gem trade lab notes. Imitation cubic zirconia. Gems and Gemology Vol 26.pp.295.
- Fryer C.(1990) Gem trade lab notes.Cubic zirconia.Simulating a fancy yellow diamond.Gems and Gemology Vol 26.pp.295.
- Fryer C.(1993) GIA Gem trade lab notes cubic zirconia,carved to imitate an ancient Buddha.Gems and Gemology Vol 29.pp.278.
- Kammerling C.Koivula J.I,Kane R.E, Fritsch E, Muhlmeister S.(1991) an experimentation of transparent "CZ" from Russia. Gems and Gemology Vol 24.pp.240,246.
- Kerr C.W.(1982) Notes and new techniques.Areport on the watermeter split. Facet dimond cuts.Gems and Gemology Vol 18.pp.154.159.
- Koivula J.I(1987) Gems news.Diamonds.Cubic zirconia coated by synthetic diamonds?Gems and Gemology Vol 23.pp.52.
- Koivula J.I,Kammerling R.C,Fritsch E.(1992) Gems news.Uptade on non-transparent cz.Gems and Gemology Vol 29.pp.138.
- Koivula J.I(1994)Gem news.Diamonds.Gems and Gemology Vol.pp.47.
- Nassau K.(1981) Cubic zirconia:and up date.Gems and Gemology Vol 17 pp.19.
- Tay Thye Sun. (1995) Notes from a singaporan laboratory. The Australian Gemmologist Vol 19.n° 4.pp.181.

LIVRES

- K Nassau (1980) Gems made by man, Chilton Book Compagny, Pennsylvanie (U.S.A) pp.232,242.

- D Elwell (1979) Man makes gemstones, Ellis Horwood Limited publishers (Angleterre) pp.113,118.

- P Bariand, J.P Poirot, (1985) Larousse des pierres précieuses, librairie Larousse , Paris (France) pp.55.

- A.S.Marfunin (1979) Physics of Minerals & Inorganic Materials: an introduction-Springer Verlag, Berlin(Allemagne)pp.340.