

2007

DIPLÔME D'UNIVERSITÉ DE GEMMOLOGIE

Présenté

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

Par

Françoise DELAUTRE

TANZANITE et AUTRES ZOÏSITES de MERELANI

**soutenu publiquement le 30 novembre 2007
au Département des Sciences de la Vie et de la Terre
devant la commission d'examen composée de :**

M. E. FRITSCH	Professeur	Président
M. S. LEFRANT	Professeur	Vice-président
M. J. GIRARDEAU	Professeur	Examineur
M. B. RONDEAU	Maître de Conférence	"
M. H. GARCIA-GUILLERMINET	Directeur du Laboratoire Français de gemmaologie (LFG), Paris	"
M. F. NOTARI	Directeur, GemTechLab, Genève, Suisse	"
M. B. LASNIER	Professeur	Invité

à Titine et à Tom

à toute ma famille pour sa présence et sa patience

à Claire et à Yves pour leurs encouragements

à Alain Barreau pour sa gentillesse

INTRODUCTION.....	5
CHAPITRE 1 : ETAT des LIEUX.....	6
1.1 GENERALITES sur la TANZANITE et les AUTRES ZOÏSITES	6
a. la tanzanite.....	6
b. zoïsites gemmes transparentes d'autres couleurs	7
c. gemmes opaques.....	7
1.2 DECOUVERTE de la TANZANITE.....	8
1.3 ORIGINE GEOGRAPHIQUE.....	8
1.4. GENERALITES SUR LA TANZANIE	9
1.5 GEOLOGIE DE LA TANZANITE	10
1.6 MINES DE TANZANITE	14
1.7 EXPLOITATION.....	15
1.8 COMMERCE de la TANZANITE.....	17
CHAPITRE 2 : CARACTERISTIQUES GEMMOLOGIQUES MINERALOGIQUES	19
2.1 PROPRIETES PHYSIQUES	19
2.2 PROPRIETES OPTIQUES	19
2.3 CRISTALLOGRAPHIE.....	20
2.4 CHIMIE et COULEUR.....	24
2.5 TRAITEMENT	26
2.5.1 traitement thermique.....	26
2.5.2 remplissage des canaux	28
2.5.3 enrobage.....	28
2.6 PLEOCHROÏSME.....	29
2.7 INCLUSIONS.....	30
2.8 TANZANITE à CHANGEMENT de COULEUR.....	33
2.9 LUMINESCENCE	34
2.10 RAMAN	34
2.11 SPECTROMETRIE INFRAROUGES	35
2.12 SPECTROMETRIE UV-Visible.....	36
CHAPITRE 3 : FACETTAGE et TAILLE	38
CHAPITRE 4 : IMITATIONS DE LA TANZANITE.....	39
4.1 FORSTERITE SYNTHETIQUE	39
4.2 VERRE DOPE AU PLOMB	41
4.3 YAG (Yttrium Aluminium Garnet).....	42
4.4 CORINDON SYNTHETIQUE	43
4.5 VERRE Ca-Phosphate.....	43
4.6 PIERRES COMPOSITES	43
CHAPITRE 5 : DETECTION DU TRAITEMENT THERMIQUE.....	44
CHAPITRE 6 : ECHANTILLONS	46

CHAPITRE 7 : METHODES	49
7.1 DENSITE	49
7.2 INDICES de REFRACTION	49
7.3 CRISTALLOGRAPHIE.....	49
7.4 MICROSCOPIE OPTIQUE.....	49
7.5 MICROSCOPIE ELECTRONIQUE à BALAYAGE.....	49
7.6 TRAITEMENT THERMIQUE.....	50
7.7 COLORIMETRIE	50
7.8 LUMINESCENCE.....	50
7.9 SPECTROMETRIE RAMAN.....	50
7.10 SPECTROMETRIE d'ABSORPTION INFRAROUGE	51
7.11 SPECTROMETRIE d'ABSORPTION UV-VISIBLE.....	51
7.12 PHOTOGRAPHIES	51
CHAPITRE 8 : RESULTATS.....	52
8.1 DENSITE	52
8.2 INDICES de REFRACTION	52
8.3 CRISTALLOGRAPHIE.....	52
8.4 MICROSCOPIE OPTIQUE.....	53
8.4.1. Inclusions	53
8.4.2 Pléochroïsme	55
8.5 MICROSCOPIE ELECTRONIQUE à BALAYAGE (MEB)	57
8.5.1 Imagerie.....	57
8.5.2 Analyse chimique.....	58
8.6 TRAITEMENT THERMIQUE.....	62
8.7 COLORIMETRIE	64
8.8 LUMINESCENCE.....	68
8.9 SPECTROMETRIE RAMAN.....	69
8.10 SPECTROMETRIE d'ABSORPTION INFRAROUGE	70
8.11 SPECTROMETRIE d'ABSORPTION UV-VISIBLE.....	72
CONCLUSION.....	78
Série continue de l'épidote.....	80
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	81

INTRODUCTION

Pourquoi avoir choisi la tanzanite comme sujet ? Tout simplement parce que je trouve cette pierre belle avec sa gamme de bleu et que j'ai été impressionnée par son saisissant pléochroïsme. J'ai voulu mieux la connaître en rédigeant ce mémoire pour le diplôme d'université de gemmologie. Au cours de mes recherches, j'ai découvert les zoïsites gemmes de couleur autres que la tanzanite et je les ai intégrés à ce travail et à mes expériences de laboratoire.

Dans tout ce travail, la zoïsite de couleur désignera toutes les zoïsites gemmes transparentes colorées autres que la tanzanite.

CHAPITRE 1 : ÉTAT des LIEUX

1.1 GENERALITES sur la TANZANITE et les AUTRES ZOÏSITES

La famille des zoïsites comprend la tanzanite, les zoïsites de couleur et des gemmes ornementales.

La zoïsite doit son nom à Abraham Gottlob Werner en 1805 qui l'appelé ainsi en l'honneur du baron Sigmund Zoïs von Edelstein, minéralogiste autrichien (1747-1819).

a. la tanzanite

La tanzanite est le nom de la variété bleue de zoïsite gemme.

Le gisement le plus important est en Tanzanie, à Merelani (également appelé Mererani ou Mirarani, Crown 1999). Depuis peu, des tanzanites sont exploitées au Kenya, dans les mines de tsavorite. (Bridges 2007)

On trouve également sur le site de Merelani des zoïsites gemmes d'autres couleurs, désignées dans ce mémoire comme zoïsites de couleur.

Les couleurs de la tanzanite vont du bleu violet foncé au bleu violet très clair avec tous les intermédiaires, toujours avec une nuance de violet. (Fig. 1)

La couleur est variable en fonction de la direction d'observation de la pierre à cause de son pléochroïsme très important.



Figure 1: Différentes nuances de bleu violet d'un lot de tanzanites facettées (avec l'autorisation de J.P. Frediani)

b. Zoïsites gemmes transparentes d'autres couleurs (Fig. 2)

Ces zoïsites de couleur ont une gamme de couleur étendue.

- verte : vert pétrole foncé à vert jaune "olive" ou vert bleuâtre à bleu verdâtre.

Les premières zoïsites vertes ont été appelées "Combat" car la couleur ressemblait à la couleur de l'uniforme de l'armée iraquienne pendant la guerre du Golfe (1990).

- orange

- rose

- rouge foncé (violet pourpre)

- jaune

- polychrome : violet bleu et jaune, vert rose et jaune, vert et bleu ...



Figure 2 : zoïsites de couleur différente de la tanzanite (avec l'autorisation de Mark et Eric Saul « Swala Gem Traders »)

c. gemmes opaques

Les zoïsites présentent également plusieurs autres variétés de gemmes opaques. :

- thulite : pierre rose ornementale, transparente à opaque.

- anyolite : pierre verte ornementale, opaque associée à des amphiboles. L'anyolite venant de Longido, en Tanzanie, contient des rubis.

1.2 DÉCOUVERTE de la TANZANITE

Découverte en 1967, son identification a été faite conjointement par l'université d'Heidelberg et par le département de géologie du musée d'histoire naturelle de Londres.

Si la zoïsite est relativement commune, c'est la co-existence de conditions géologiques précises et la présence du vanadium qui permet la formation de la tanzanite, et en fait sa rareté.

Qui a découvert la tanzanite ? C'est le nom de Manuel D'Souza, tailleur à Arusha qui est cité dans tous les ouvrages et articles concernant la tanzanite. John Saul possède des documents écrits datant de 1967 où il est stipulé qu'il a acheté des lots de cordiérite à D'Souza. (Saul, 2007). En effet au tout début, la tanzanite a été confondue avec la cordiérite à cause de sa couleur ressemblante, son pléochroïsme fort et son faciès orthorhombique.

V. Zancanella (2005) cite dans son livre, Ndugu Jumanne Ngoma qui a reçu en 1984, du gouvernement tanzanien un "certificat" officiel lui attribuant cette découverte.

Quoi qu'il en soit, la maison Tiffany & Co. de New York se rend compte de l'énorme potentiel commercial de cette nouvelle gemme et en 1968, M. Platt, président de cette célèbre maison lui donne le nom de tanzanite en l'honneur du pays d'origine. Tiffany's lance sa campagne publicitaire avec ce slogan : « la tanzanite n'est trouvée que dans deux endroits dans le monde : la Tanzanie et Tiffany's ».

Le nom de zoïsite a été rejeté car sa prononciation en anglais est proche de "suicide". (Liddicoat et al., 1968)

1.3 ORIGINE GÉOGRAPHIQUE

Actuellement, le gisement connu de tanzanites commercialisées se trouve en Tanzanie à Merelani dans l'extrême Nord du pays. (Fig.3), dans la région d'Arusha, à la frontière du Kenya. Merelani est situé en plein territoire Masaï, au pied du mont Kilimandjaro et à proximité du cratère Ngorongoro.

Les mines de Merelani situées sur le flanc ouest des montagnes Lelatema sont à

50 km environ au sud-est de la ville d'Arusha, à 20 km au sud de l'aéroport international Kilimandjaro et à 45 km environ au sud-ouest de la ville de Moshi.

La ville de Merelani située à 7 km des mines compte une population de 27 000 habitants. La ville d'Arusha en compte elle 400 000 environ.

La végétation y est aride. La température moyenne est de 34°C. Les saisons des pluies vont de la mi-mars à début mai et de novembre à décembre pour la petite saison.

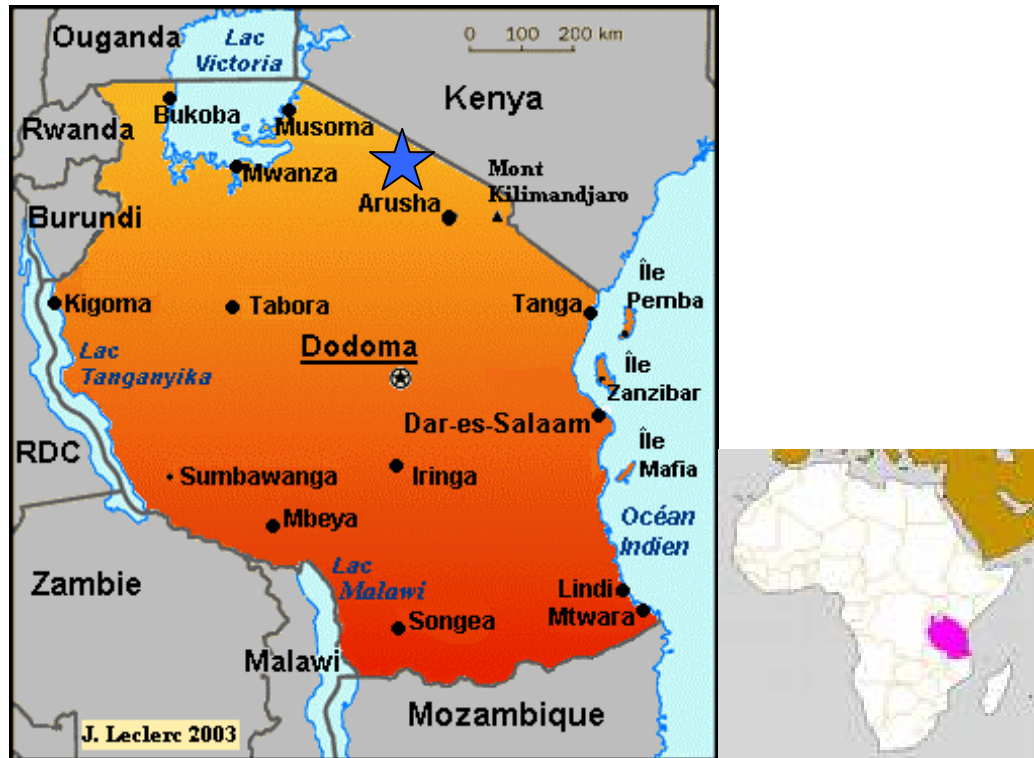


Figure 3 : Cartes de l'Afrique et de la Tanzanie. Le site des mines de tanzanite est indiqué par l'étoile bleue.

1.4. GENERALITES SUR LA TANZANIE

Les données suivantes proviennent du Guide du Routard "Kenya Tanzanie" (2007).

La Tanzanie appelée officiellement République Unie de Tanzanie, est le plus vaste pays de l'Afrique de l'Est. Baignée à l'Est par l'océan Indien, elle est entourée par 8 pays différents : le Kenya et l'Ouganda au nord, la République démocratique du Congo (ex-Zaïre), le Burundi et le Rwanda à l'ouest, la Zambie, le Malawi et le Mozambique au Sud. Elle comporte une partie insulaire sur l'océan indien : Zanzibar, Mafia et Pemba. Le point culminant de l'Afrique le Mont Kilimanjaro (5 895 m), ainsi que Mont Méru (4 566 m) situés au Nord, font frontière avec le Kenya. Sa superficie est de 945 100 km² (presque 2 fois la France). Sa population en 2003 était de 34,8 millions d'habitants (17, 5 millions en 1978). Les religions sont chrétienne (45%), musulmane (35%) et indigènes (20%). La langue officielle est le Swahili mais l'anglais est parlé ainsi que l'arabe notamment à Zanzibar.

La capitale est Dodoma, la capitale économique est Dar Es-Salaam (ancienne capitale jusqu'en 1990). La Tanzanie devient indépendante en 1961 après avoir été sous protectorat anglais depuis 1920. Le président de la République Unie de Tanzanie en 2006 est Benjamin William Mkapa qui succède à Julius Nyerere, président pendant 44 ans. Elle est considérée comme un pays sûr et stable.

Son économie est en pleine expansion. 14 % du PNB (Produit National Brut) provient des mines et industries (or, pierres de couleur et diamant, charbon, gaz, fer, plomb, étain, cuivre, argent, nickel, cobalt, phosphates), 50% de l'agriculture (clous de girofle, noix de cajou, de coco, coton, manioc, riz, maïs, bananes, millet, patates douces, légumes, coton, café, thé, tabac, cheptel bovin, caprin et ovin, pêche), ainsi que du tourisme.

1.5 GÉOLOGIE DE LA TANZANITE

Les données suivantes sont proviennent d'un rapport de la "Tanzanite One Limited" (2004) complétée par des informations de Cédric Simonet (comm. pers., 2006).

La Tanzanie est constituée essentiellement d'un grand craton archéen comportant des formations de plus de 2 milliards d'années, bordé par la ceinture du Mozambique "l'orogène est africain" (roches métamorphiques du Protérozoïque). (Fig. 4)

Cette ceinture est orientée du nord au sud, sur 7000 km de longueur, 1000 km de largeur et 30 km de profondeur.

Des sédiments plus jeunes et des formations volcano-clastiques récentes occupent le rift, les plaines côtières et les bassins intérieurs.

La zoïsite s'est formée dans les conditions de métamorphisme régional lors des mouvements tectoniques (Malisa, 1987), il y a 585 millions d'années environ, à une température inférieure à 500°C et une pression inférieure à 2 Kb.

Les gisements sont localisés dans le plan axial du grand pli de Lelatema. (Latitude 3°33' Sud et longitude 37°2' Est). Le Lelatema est un pli montagneux sur le bord du rift où l'on trouve des roches métamorphiques. C'est dans la courbure géologique la plus forte que l'on trouve de la tanzanite (Fig. 5). Ce plan est doublé d'une faille majeure dans laquelle ont circulé des fluides hydrothermaux, riches en vanadium.

La roche mère des tanzanites est composée de gneiss riches en graphite, kyanite-sillimanite-biotite, marbre et de veines de pegmatites. (Fig. 7)

La tanzanite se trouve dans des boudins ou « neck » entourés de gneiss et de quartz. Ces boudins sont des géodes où les cristaux de tanzanite se sont développés.

Les cristaux de paragénesé sont : kyanite, quartz, grenats, diopside, tourmalines vertes, jaunes...

Les facteurs géologiques conduisant à la formation de la tanzanite sont: (Simonet, 2005)

- Métamorphisme de faciès amphibolite à granulite
- Présence d'une faille majeure qui a recoupé toute une zone où alternent des gneiss à graphite et des marbres.
- Circulation de fluides hydrothermaux dans la faille majeure. Des solutions hydrothermales chaudes passant dans ces failles et fissures ont réagi avec l'encaissant, entraînant la cristallisation de la tanzanite
- Présence de graphite qui est la source de vanadium

La zoïsite verte se forme dans les mêmes conditions géologiques que la tanzanite dans des parties du gisement plus riches en chrome.

La tanzanite et la tsavorite sont toutes les deux des silicates d'aluminium et de calcium. La tanzanite, système cristallin orthorhombique, de formule $\text{Ca}_2 \text{Al}_3 \text{Si}_3 \text{O}_{12} \text{OH}$ est la forme hydratée de la tsavorite, système cristallin cubique, de formule $\text{Ca}_3 \text{Al}_2 \text{Si}_3 \text{O}_{12}$.

Les conditions de formation sont proches. La tsavorite se forme dans des conditions de plus haute température et de plus haute pression par rapport à la tanzanite (600°C et 7 Kb). (Bridges, 2007). Composition chimique et conditions de formation voisines font qu'il est logique de trouver de la tsavorite sur le site de Merelani, précisément au niveau du bloc B dans le puits Karo (Barot & al., 1992) et de la tanzanite dans les mines de tsavorite situées également sur le grand pli de Lelatema (Fig. 6). Les tanzanites du Kenya sont moins riches en chrome que celles de Tanzanie. (Walton, 2007) mais de couleur plus bleue car elles se sont formées à plus haute température (Bridges, 2007).

Les gemmes étant extraites de la roche dans laquelle elles se sont formées, il s'agit de gisements primaires.

Quelques gemmes ont été également retrouvées dans des zones plus basses et dans des anciens lits de torrents, mais cela est dû à l'érosion des gneiss graphitiques et des schistes.

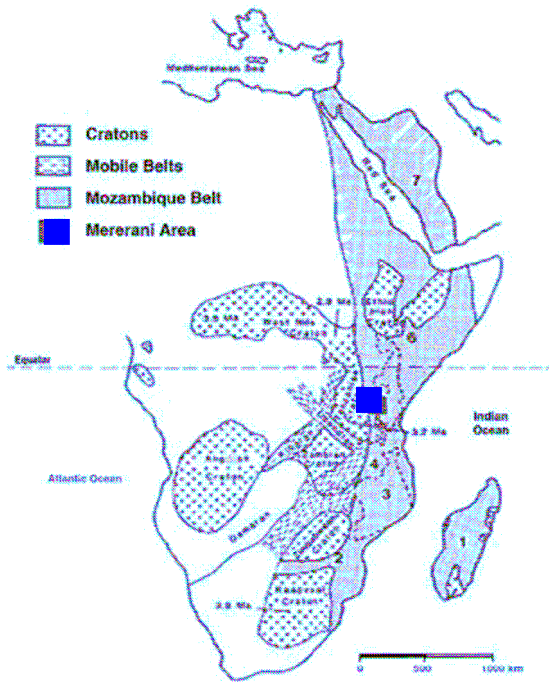


Figure 4 : carte géologique simplifiée du Sud et de l'est de l'Afrique montrant les roches de l'orogène est africain. La situation des mines de Merelani est représentée par un carré de couleur bleue. (Tanzanite One Limited Report, 2004)

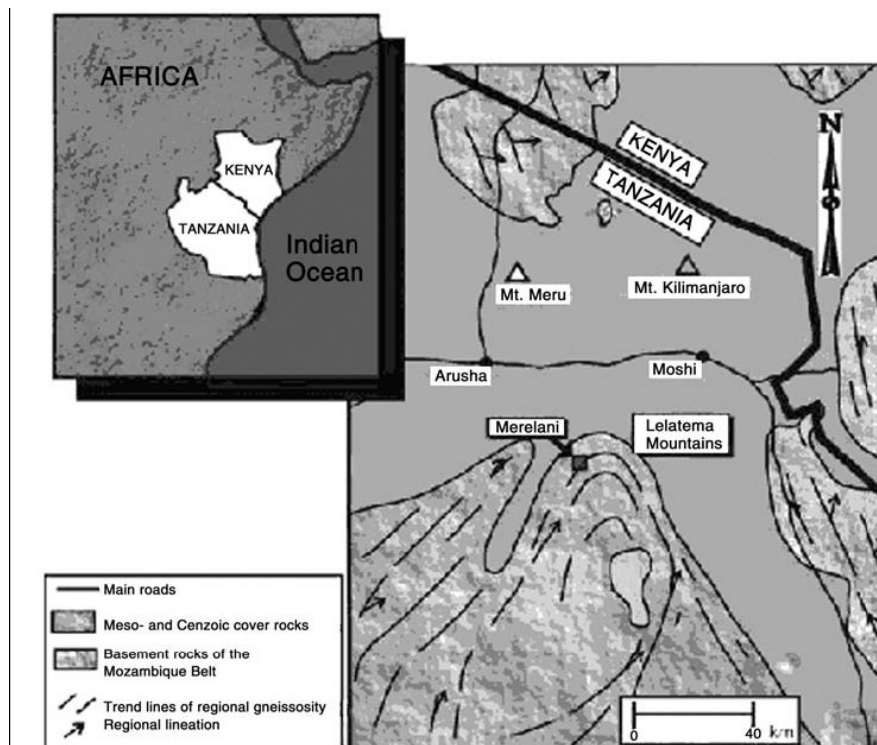


Figure 5 : Géologie régionale simplifiée montrant le grand pli Lelatema et la situation des gisements de tanzanite de Merelani. Les gisements de tsavorite se trouvent juste derrière la frontière du Kenya derrière le mont Kilimandjaro. (Tanzanite One Limited Report, 2004)

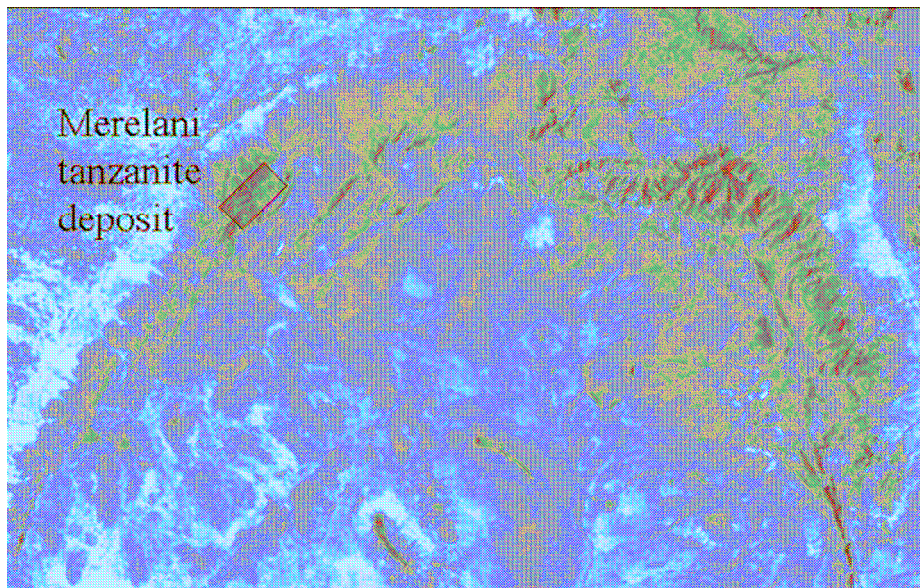


Figure 6 : Image satellite de Lelatema montrant une vue aérienne du pli de Lelatema et la situation des gisements de tanzanite. (Tanzanite One Limited Report, 2004)

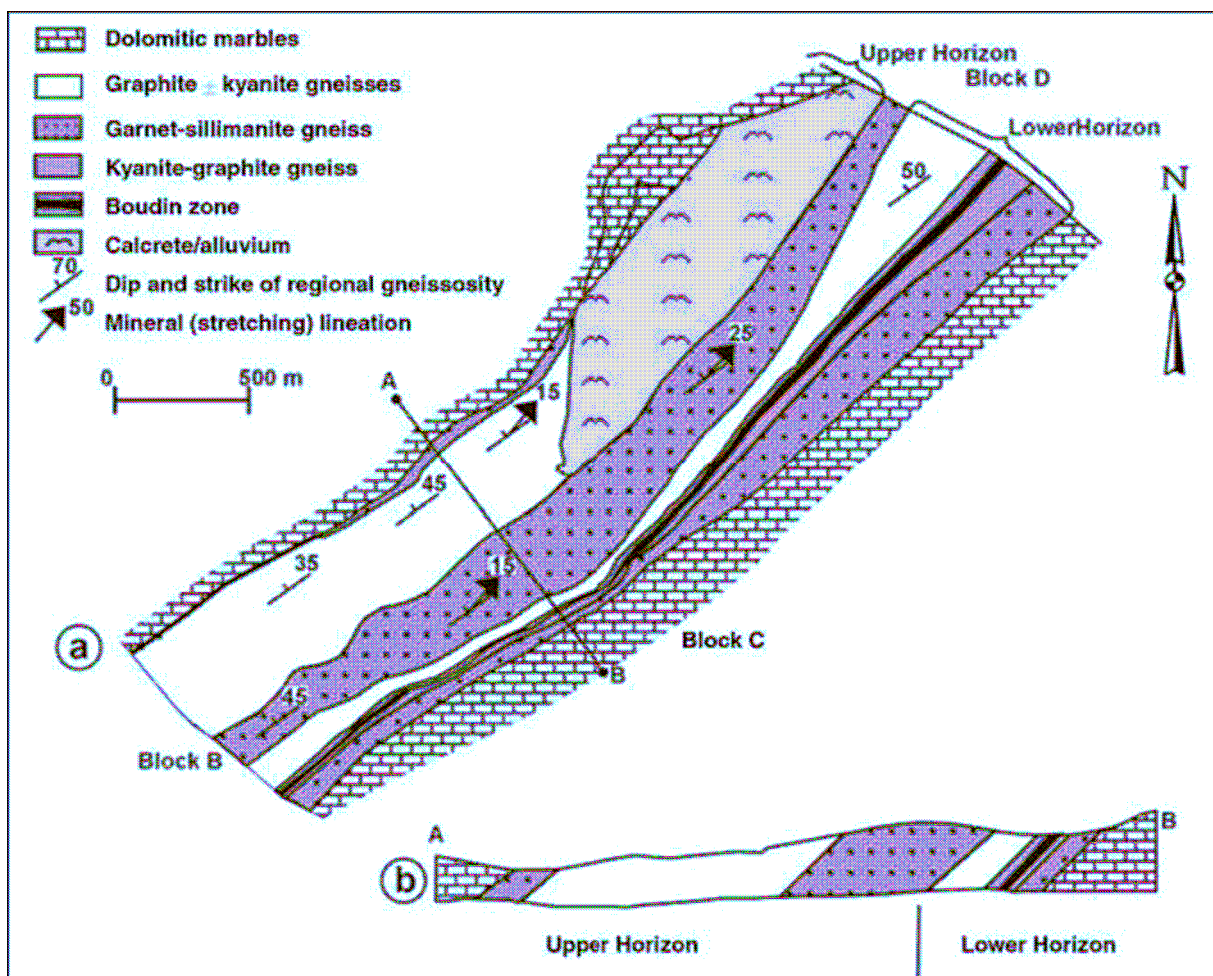


Figure 7 : la tanzanite se trouve dans des gneiss à minéralogie variée (gneiss à kyanite, sillimanite, grenat) pris en sandwich dans des marbres dolomitiques. (Tanzanite One Limited Report, 2004)

1.6 MINES DE TANZANITE

La zone minière, divisée en 5 sections : bloc A, B, C, D et D extension, s'étend sur 12 km² environ avec une orientation NE SO. (Fig. 8)

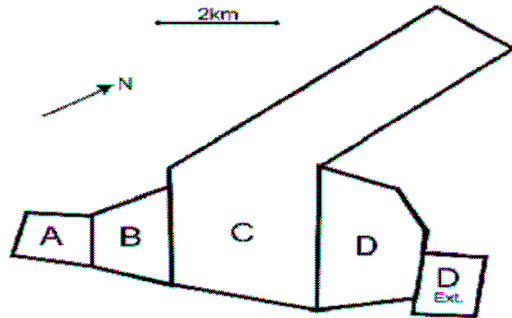


Figure 8 : Disposition des blocs. (Tanzanite One Limited Report, 2004)

Les données suivantes proviennent de Scheepers (2003) et Crown (1999).

Ces blocs sont exploités par des compagnies privées sous le contrôle gouvernemental.

En 1967, date de la découverte de la tanzanite, la prospection débute de façon anarchique sur une zone minière relativement petite (environ 5 sur 1 km) (Barot & al., 1992). Puis en 1971, toutes les mines de tanzanite sont nationalisées sous le nom de "Tanzanian Gemstone Industries" qui prend ensuite le nom de "STAMICO" (State Mining Corporation). La notoriété des gisements grandissants, l'afflux des travailleurs fait qu'en 1989, 30 000 mineurs illégaux travaillaient sur le site de Merelani (dont la moitié au niveau de l'actuel bloc C) dans des conditions de travail déplorables. Pour clarifier et assainir cette situation, le gouvernement divise en 1990 la zone des mines en 5 blocs : A, B, C, D et D-extension et confie leur exploitation à des compagnies privées sous contrôle gouvernemental.

Le bloc A est géré par la "Kilimandjaro Mines Limited". Sa surface est d'environ 540 m sur 850 m, il est situé au sud ouest du gisement.

Une Association de mineurs gère le **bloc B**. Sa surface est d'environ 845 m sur 1150 m et il comprend les célèbres puits Opec (anciennement puits de Souza) premières mines de tanzanite à Merelani. Il est divisé en plusieurs zones de 40 m sur 40 m. On y trouve des filons des zoïsites vertes (Puits Karo).

Le bloc C est le plus grand, il s'étend de 1 150 m sur 7 075 m. Au début il était géré par la "Graphtan Limited" (compagnie pour le graphite) qui dépendait de la "SAMAX".

En 1999, l'"AFGEM " de Johannesburg (African Gem Resources Ltd.) en prend le contrôle sous le nom de "Merelani Mining Limited". Et en mai 2004, l'AFGEM crée la "Tanzanite One Limited" qui devient la plus grande et la plus moderne des sociétés minières de tanzanite (galeries sécurisées, approvisionnement en eau, électricité, générateurs diesel, équipements modernes et en bon état ...)

Le bloc D est géré par une association de mineurs, " Arusha Region Miners' Association"

Il s'étend de 875 m sur 1 460 m et est divisé en petites zones réparties entre les membres de l'association.

Le bloc D-extension est exploité par des mineurs indépendants, sur des concessions de 40 m sur 40 m (comme les blocs B et D). Il y a environ 350 puits où travaillent à peu près 4 000 mineurs, une loi tacite non écrite mais respectée autorise l'exploitation d'un puits au premier qui y donne un coup de pioche.

1.7 EXPLOITATION

Il s'agit de gisements primaires.

Au début, la tanzanite était extraite à ciel ouvert mais actuellement les galeries, arrivent à plus de 200 m de profondeur. Elles sont accessibles par des puits quasi verticaux de 40 à 50 m. (Fig. 9)



Figure 9 : Puits vertical permettant l'accès à une galerie. On aperçoit en bas de l'échelle, le bonnet orange d'un mineur. (Avec l'autorisation de J.C. Frediani)

Les conditions de travail sont très pénibles, comparables à beaucoup de mines dans le monde.

Les cordes et les échelles sont rendues glissantes par le graphite, l'environnement est très poussiéreux, la chaleur est importante jusqu'à 50°C avec une ventilation insuffisante malgré des compresseurs qui polluent plus qu'ils ne ventilent. (Fig. 10)

A cela se rajoute un environnement bruyant (marteaux-piqueurs, burins, dynamite...) et dangereux (explosifs qui font s'effondrer les galeries), les protections quasi inexistantes.

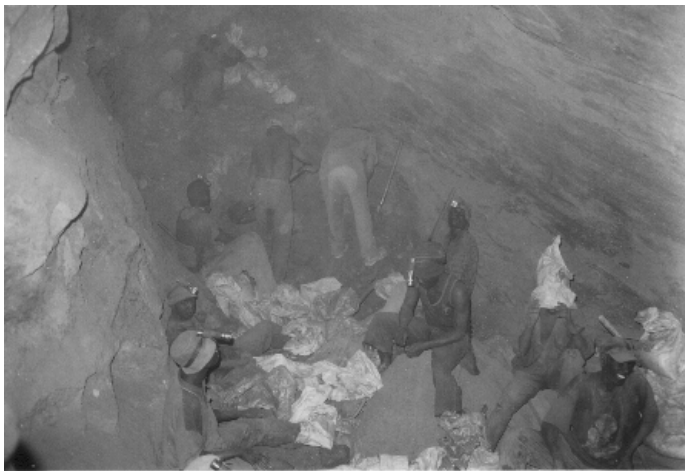


Figure 10 : Intérieur d'une mine (avec l'autorisation de Simonet C.)

Heureusement, depuis les tragiques accidents de 1998, le gouvernement a réagi et a exigé des mesures de sécurité. (Crown, 1999). En effet, en avril 1998 des pluies torrentielles avaient entraîné l'inondation des galeries, piégeant ainsi les mineurs au fond. Le chiffre exact de victimes n'a jamais été connu, le gouvernement tanzanien parle de 77 morts, des chiffres officiels vont de 200 à 1000 victimes. Depuis dans certaines mines, les entrées de galeries sont maintenant hors-sol, les galeries étayées, des protections (chaussures, lunettes, vêtements, gants) sont distribués aux mineurs, la ventilation en profondeur est assurée et tout doucement les conditions s'améliorent. (Notamment avec la société "Tanzanite One Limited ") (Fig. 11)



Figure 11 : Installations modernes de la société « Tanzanite One Limited », (crédit photo : A. Scalie et A. Gaullier, AFG)

1.8 COMMERCE de la TANZANITE

Le commerce est le domaine des Masaïs. Les transactions se font dans leur langue le Maa.

Arusha est le centre régional du négoce des pierres où convergent tous les mineurs et courtiers de la région, rendant la ville peu sûre.

Depuis quelques années l'introduction des méthodes modernes dans une partie du gisement a permis de stabiliser la production et le marché de la tanzanite tend à se réguler et à s'équilibrer. Le rendement est de 66 carats par tonne environ. (Scheepers, 2003)

Les conditions artisanales, les nombreux accidents, le manque de main d'œuvre, les rumeurs de tanzanites "sales" servant à financer des groupes terroristes rendaient la production assez fluctuante,

Le commerce de bruts est estimé à 200 millions de dollars par an. (Walton L., 2007)

On estime à 90% la proportion de marchands affiliés à I.C.A. (International Coloured Stones Association) et qui sont ainsi attachés aux règles strictes de la déontologie de l'ICA.

Le plus cristal trouvé à ce jour en août 2005 est un brut de 16 839 carats soit 3368 g dont les dimensions sont 220 x 80 x 70 mm (Fig. 12).

Il a été nommé "Mawenzi" du nom du second plus haut sommet du Kilimandjaro.

Il est déjà prévu de nommer "Uhuru", du nom également d'un sommet du Kilimandjaro, la prochaine découverte importante.



Figure 12 : le "Mawenzi", 16839 carats, trouvé en août 2005

80 % des bruts sont facettés en Inde et revendus sur le marché américain; les 20 % restants sont facettés à Arusha et en Afrique du Sud. (Walton, 2007)

La zoïsite verte de Merelani a été commercialisée pour la première fois en 1991. Auparavant elle provenait du Pakistan. Après une interruption de 10 ans, elle est réapparue à la foire de Tucson en 2002. (Boehm, 2002)

Les zoïsites d'autre couleur sont sur le marché depuis la fin années 90.

La "Tanzanite One Limited" essaie de mettre en place un système de régulation du marché.

En 2003, la "Fondation Tanzanite" est créée. Son objectif est la promotion de l'industrie de la tanzanite, son développement éthique ainsi que des investissements locaux (écoles...)

Des techniques de prospection géochimique et géophysique sophistiquées sont mises en œuvre pour découvrir zones de minéralisation potentielle. (Simonet, 2003). Quelles seront les réserves dans l'avenir ?

QUELQUES NOTIONS de PRIX

La tanzanite a été en 2006 la troisième pierre de couleur bleue la plus vendue aux Etats-Unis. Les pierres de belle couleur se négocient aux alentours de 800 à 1000 dollars et jusqu'à 1500-2000 dollars pour des pierres supérieures à 20 carats.

CHAPITRE 2 : CARACTERISTIQUES GEMMOLOGIQUES et MINERALOGIQUES

2.1 PROPRIETES PHYSIQUES

En accord avec Webster (1970), Hurlbut (1969), Schumann. (2000), Bariand et al. (2005), les propriétés physiques sont :

La dureté est de 6,5 à 7.

La densité est de 3.35.

Le clivage se fait dans 2 directions : parfait (100), imparfait (010).

La cassure est irrégulière, esquilleuse.

La couleur du trait est blanchâtre.

La résistance aux chocs est faible, c'est une pierre fragile. Elle est attaquée par les acides chlorhydrique et fluorhydrique.

2.2 PROPRIETES OPTIQUES

La tanzanite est biaxe positif (B+). Ses indices de réfraction vont en moyenne de 1,692 à 1,706 (Hurlbut 1969, Webster 1970, Schumann 2000) avec un n_p de 1,692 à 1,700, un n_m de 1,694 à 1,702 et un n_g de 1,700 à 1,706 et une biréfringence de 0,009.

Deux références (Bariand et al. 2005, Webminéral 2005) donnent des chiffres légèrement supérieurs, à savoir pour le premier : n_p de 1,685 à 1,705, n_m de 1,688 à 1,710, n_g de 1,697 à 1,725 avec une biréfringence de 0,012 à 0,020 et pour le second n_p de 1,696 à 1,700, n_m de 1,696 à 1,702, n_g de 1,702 à 1,718 avec une biréfringence de 0,006 à 0,018. Ces chiffres sont donnés pour la zoïsite et non pour une tanzanite.

Les plans des axes optiques sont (100) α , (010) β , avec $2/m \ 2/m \ 2/m$ (Pnma). $2V = 53^\circ$.

La dispersion est de 0,030 ($r > v$)

2.3 CRISTALLOGRAPHIE

Les données suivantes viennent de Hurlbut (1969) et de Dollase (1968)

La tanzanite appartient au système cristallin orthorhombique di-pyramidal, avec les longueurs axiales $c > a > b$ (avec c l'axe d'élongation).

Elle se présente sous forme de prismes striés selon l'allongement et terminés de façon distincte selon les cas. (Fig. 13 et 14)

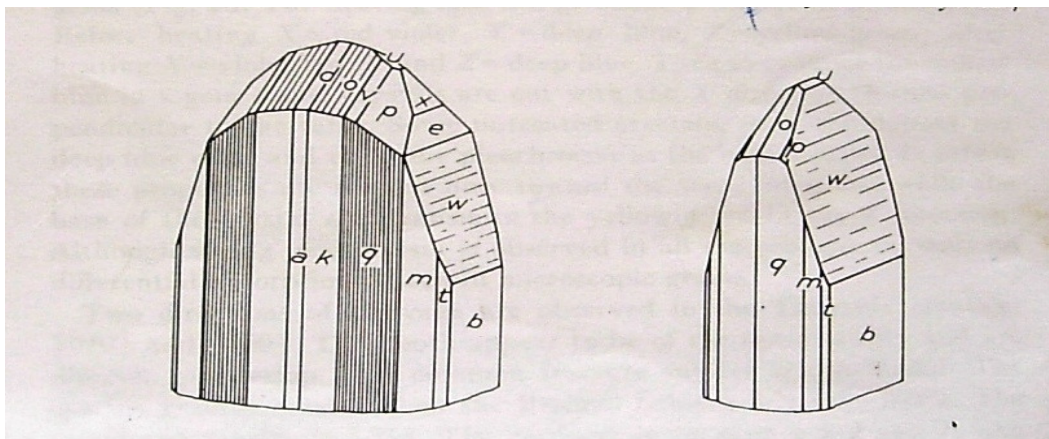


Figure 13 : Habitus de la zoïsite (Hurlbut, 1969). Indices de Miller correspondant aux faces indiquées : $a=100$, $b=010$, $c=061$, $d=101$, $h=410$, $k=310$, $l=140$, $m=110$, $o=111$, $p=131$, $q=210$, $r=120$, $t=130$, $u=021$, $v=121$, $x=041$.



Figure 14 : Cristaux automorphes de tanzanite. Cristal de gauche : 1,6 x 1,1 x 0,9 cm. Cristal de droite : 3,9 x 1 x 1 cm. (mineralatlas.com)

CRISTALLOCHIMIE

La tanzanite est un sorosilicate de calcium et d'aluminium, $\text{Ca}_2 \text{Al}_3 (\text{SiO}_4) (\text{Si}_2\text{O}_7) \text{O} (\text{OH})$ de structure complexe ayant à la fois des tétraèdres SiO_4 simple et des double-tétraédres unis par un atome d'oxygène. (Fig. 16) et contenant en trace des éléments substituants l'aluminium comme le vanadium, le chrome ou le manganèse.

La distance entre le chrome et l'oxygène est de 0,1967 nm (Dollase, 1968).

Cela forme des chaînes d'octaèdres $[\text{Al} (\text{O}, \text{OH})_6]$ parallèles et reliées entre elles par des tétraèdres $[\text{SiO}_4]$ et $[\text{Si}_2\text{O}_7]$, les ions Ca^{2+} se plaçant dans les cavités disponibles. (Fig. 17) (Dollase, 1968)

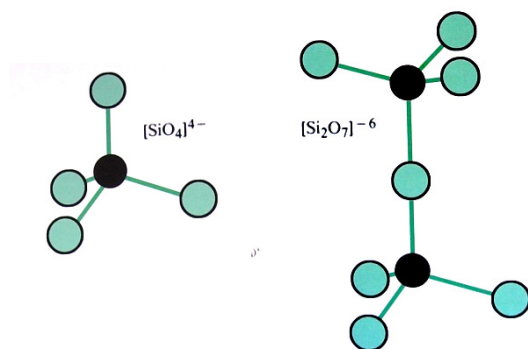


Figure 16 : Représentation schématique de tétraèdre SiO_4 isolé (à gauche) et de double-tétraédres (à droite) unis par un atome d'O. (Zancanella, 2005)

Les atomes de Silicium sont représentés en noir, les atomes d'Oxygène en vert.

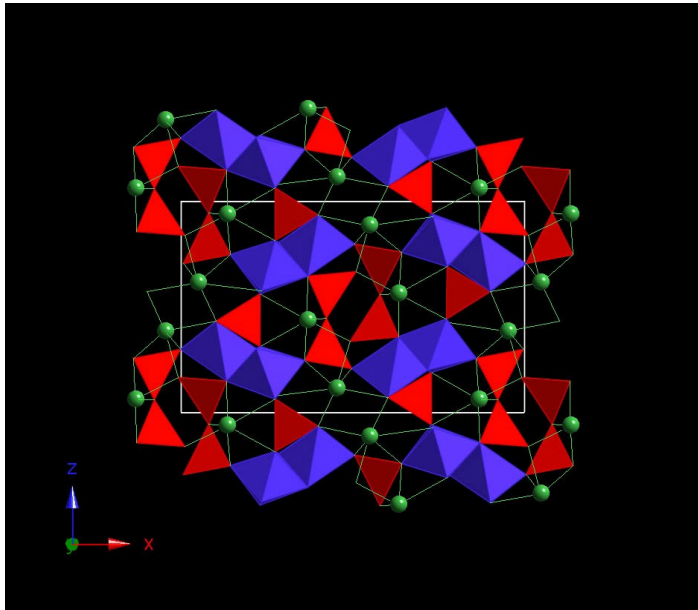


Figure 17 : Représentation cristallographique de la zoïsité grâce au logiciel Crystal Maker 6.3 et selon Dollase (1968). Les octaèdres AlO_6 sont représentés en bleu, les tétraèdres SiO_4 en rouge et les atomes de Calcium en vert. Les limites de la molécule sont dessinées en blanc.

Les dimensions de la cellule sont

- $a = 16,20 \text{ \AA} \pm 0,01$
- $b = 5,55 \text{ \AA} \pm 0,01$
- $c = 10,00 \text{ \AA} \pm 0,01$

Les axes cristallographiques ont pour proportions : $a : b : c = 2,919 : 1 : 1,802$

Il est intéressant de noter que la zoïsité fait partie du groupe de l'épidote ; ce groupe est une série isomorphe dont les principaux termes, la zoïsité et la clinozoïsité sont des polymorphes¹.

La clinozoïsité est monoclinique alors que la zoïsité, rappelons-le, est orthorhombique.

La figure 18 montre le glissement diagonal selon l'axe (100) de la cellule monoclinique par rapport à celle d'une zoïsité orthorhombique. La figure suivante (Fig. 19) représente respectivement les chaînes octaédriques de zoïsité et de clinozoïsité. (Dollase, 1968).

¹ Série continue de l'épidote, page 80.

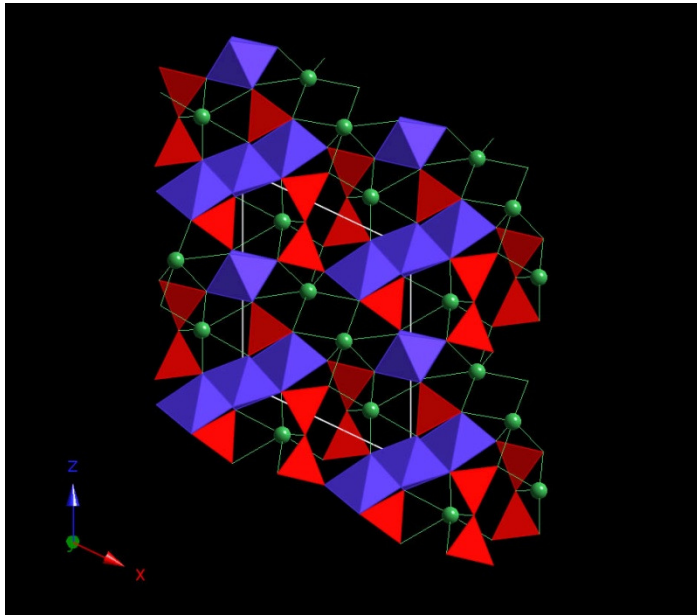


Figure 18 : Représentation cristallographique de la Clinozoisite grâce au logiciel Crystal Maker 6.3 et selon Dollase (1968). Les octaèdres AlO_6 sont représentés en bleu, les tétraèdres SiO_4 en rouge et les atomes de Calcium en vert. Les limites de la molécule sont dessinées en blanc.

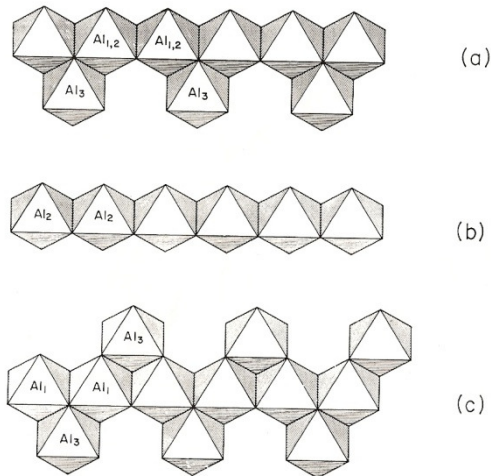


Figure 19 : Représentation schématique des chaînes octaédriques de la Zoïsité (en haut) et de la Clinozoïsité (au milieu et en bas) (Dollase, 1968)

La clinozoïsité a des dimensions de cellule sensiblement différentes avec $a = 8,98 \text{ \AA} \pm 0,01$

, $b = 5,64$ et $c = 10,22$ (alors que pour la zoïsité $a = 16,20$, $b = 5,55$ et $c = 10,00$). Les axes morphologiques diffèrent avec pour la clinozoïsité $a : b : c = 1,592 : 1 : 1,812$ (et $a : b : c = 2,913 : 1 : 1,806$ pour la zoïsité).

2.4 CHIMIE et COULEUR

La tanzanite, variété gemme bleue de la zoïsite est un soro-silicate hydraté de calcium et d'aluminium dont la formule est $\text{Ca}_2 \text{Al}_3 (\text{SiO}_4) (\text{SiO}_7) \text{O} (\text{OH})$

Le poids moléculaire est : 454.36 g/mol.

Les différentes références consultées montrent des pourcentages en oxydes quasi identiques, à savoir en moyenne: (Barot & Boehm 1992, Hurbult 1969, Webmineral.com 2005)

- Si O₂ : 39 %
- Al₂ O₃ : 34 %
- Ca O : 25 %
- H₂ O : 2,00 %

Avec en éléments traces :

- Mg O : 0.05 %
- Sr O : 0,09 %
- Fe₂ O₃ : 0.01 %
- V₂ O₃ : 0,16 %
- Ti O₂ : 0.004 %
- Cr₂O₃ : 0,04 %
- Mn O : 0,02 %

La tanzanite contient également des terres rares légères (La, Ce, Pr, Nd, Sm), des terres rares lourdes en quantité moindre (Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Y, Er, Tm, Yb, Lu) ainsi que des traces de Sr, Ba, Cs, Rb, Zr, Nb, Hf, Ta, U, Th et Ph . (Zancanella, 2006)

Les zoïsites gemmes sont allochromatiques. La couleur est due à des chromophores se substituant à l'aluminium (Al^{3+}) en coordination octaédrique.

Les zoïsites de couleur ont la même composition chimique, seules les teneurs en éléments chromogènes diffèrent.

La tanzanite doit sa couleur au vanadium; sous sa forme trivalente V^{3+} , le vanadium donnera la couleur brun violet à la tanzanite non chauffée et sous sa forme tétravalente V^{4+} , il donnera le bleu de la tanzanite chauffée (Hurbult, 1969).

La zoïsite verte devra sa couleur au chrome sous sa forme trivalente Cr^{3+} (Schmetzer, 1978).

Alors que c'est bien le chrome qui donne la couleur à la zoïsite verte de Merelani, ce sera le fer qui colorera la zoïsite verte du Pakistan. (Krzemnicki, 2006)

La zoïsite rose devra sa couleur rose vif au manganèse, sous sa forme trivalente Mn^{3+} (Fritsch, comm. pers., 2006).

La couleur jaune du rayon gamma de la tanzanite pourrait être due à un centre coloré (Fritsch, comm. pers., 2006)

La couleur de la pierre va dépendre de la teneur et de la concentration en éléments chromogènes. Les tanzanites ont un rapport V_2O_3 / Cr_2O_3 supérieur à 2 tandis que les zoïsites vertes verront ce rapport descendre en dessous de 2. (Barot & Boehm, 1992) (Fig. 21)

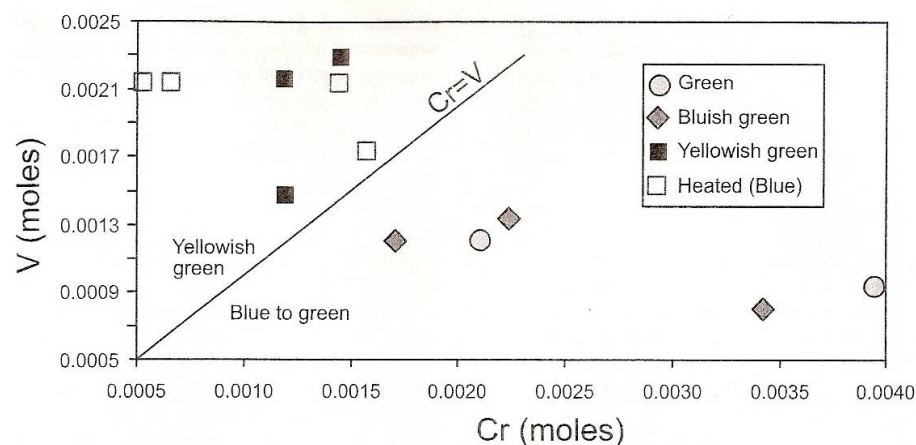


Figure 21 : Relation entre la couleur et les concentrations moléculaires de chrome et de vanadium. La ligne de séparation correspond à l'égalité de la teneur de chrome et de vanadium. (Barot & Boehm, 1992)

Zancanella (2006) dans son livre met l'accent sur la teneur en strontium et le rapport Vanadium /Strontium (Fig. 22) mais n'en détermine pas son rôle.

	Bleu foncé	Bleu pâle	Jaune	Rose
Vanadium	4944	1924	987	450
Strontium	1085	2106	3417	1100
Chrome	287	160	61	
Césium	321	113	136	
La	201	49	66	
Néodyme	153	81	83	
y	86	99	49	
Sc	21	27	17	
Pr	36.9	17.6	18.9	
Sm	31.3	20.2	19.3	

Figure 22 : Éléments traces (en ppm) dans la tanzanite mesurés par ICPMS à ablation laser. La Tanzanite bleu sombre a un taux de V élevé et un taux de Sr bas, la tanzanite bleu pale contient du V et du Sr en même quantité ; par contre les zoïsites jaune et rose ont des taux de Sr haut et de V plus bas. (Zancanella, 2006)

2.5 TRAITEMENT

2.5.1 TRAITEMENT THERMIQUE

D'après la légende, l'effet de la chaleur sur la couleur de la tanzanite fut découvert lorsque la foudre en tombant dans les Merelanis au nord-est d'Arusha, enflamma la savane, créant une source de température élevée à laquelle furent soumis des morceaux de zoïsite brune éparpillés sur le sol parmi d'autres cailloux. Des bergers masaïs, qui passaient par là avec leurs troupeaux, remarquèrent la magnifique couleur bleue et ramassèrent les pierres, devenant ainsi les premiers collectionneurs de tanzanite...

Il est admis que plus de 95 % des tanzanites sont chauffées pour renforcer leur couleur bleue en éliminant la composante jaune de leur pléochroïsme en transformant le rayon gamma jaune marron en un bleu profond.

Le protocole du traitement thermique est le suivant :

- pierre taillée ou préformée sans inclusions.
- température aux alentours de 500-600 C pendant 20 minutes environ.
- milieu oxydant (air).

Ce traitement est très facile à réaliser :

- soit la méthode artisanale avec un réchaud de camping. La pierre est recouverte de plâtre et entourée de papier d'aluminium afin d'éviter les amplitudes thermiques rapides.
- soit la méthode industrielle avec un four à thermostat intégré. Dans ce cas, la pierre n'est pas protégée.

La couleur obtenue après chauffage est stable.

Que se passe t'il pendant le traitement thermique ?

Le traitement thermique provoque une oxydation du Vanadium :



Plus la teneur en vanadium est importante, meilleure sera la réponse au traitement thermique.

Les résultats du chauffage vont également dépendre du rapport de la teneur en chrome par rapport à celle du vanadium (Barot & Boehm, 1992)

Si la teneur en vanadium est supérieure à la teneur en chrome, les zoïsites vont répondre au traitement thermique et acquérir un beau bleu. Dans le cas où la concentration de chrome est la même que celle de vanadium, cela concernera les zoïsites de couleur bleu vert, jaune vert à marron vert, le traitement sera également positif et la pierre deviendra bleue. Par contre, les zoïsites vertes de couleur "pure " qui contiennent plus de chrome que de vanadium ne répondront pas au chauffage.

2.5.2 REMPLISSAGE des CANAUX

Koivula (2005) décrit dans le « Photoatlas » un traitement beaucoup plus rare : le remplissage de canaux affleurant à la surface par une colle colorée en bleu. (Fig. 24)

A l'observation en fond noir, des bulles peuvent être visibles dans la colle. En lumière réfléchi, une différence de brillance peut se voir entre la tanzanite et la substance de remplissage.



Figure 24 : Les canaux affleurant à la surface sont remplis de colle colorée. En fond noir, les bulles sont visibles dans la colle (Photo du haut). En lumière réfléchi, une différence de brillance est visible entre les canaux remplis de colle et la tanzanite elle-même. (Photo du bas) x 25 (Gübelin & Koivula, 2005)

2.5.3 ENROBAGE

Un renforcement de la couleur par enrobage a été décrit (Miller, 2008). L'analyse chimique du revêtement de surface montre la présence de cobalt.

2.6 PLEOCHROÏSME

La tanzanite et les zoïsites de couleur sont caractérisées par un trichroïsme très intense (Schmetzer & bank, 1979), avec dans une tanzanite non chauffée le rayon alpha de violet rouge, le rayon bêta bleu "saphir" et le rayon gamma jaune brun à jaune vert ou même vert à bleu. (Fig. 25 et 26)

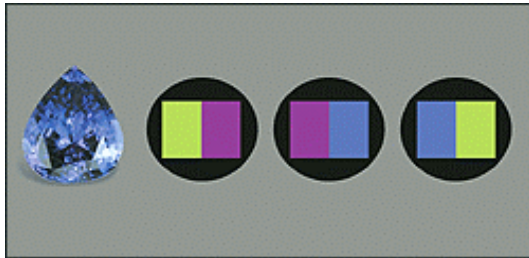


Figure 25 : Pléochroïsme typique de la tanzanite non chauffée : rayon bêta bleu, rayon alpha pourpre et rayon gamma jaune vert observé à l'aide d'un dichroscope et dans les 3 directions cristallographiques. (Johnston, 2004)

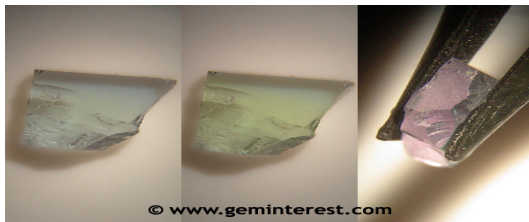


Figure 26 : Pléochroïsme d'une tanzanite non chauffée observée à travers un filtre polaroïd. A gauche le rayon bêta bleu, au milieu le rayon gamma jaune-vert et à droite le rayon alpha violet. (Arlabosse, 2007)

Le schéma suivant (Fig. 27) montre la corrélation entre les axes optiques et les rayons alpha, bêta et gamma d'une tanzanite non chauffée. (Notari et al, 1998)

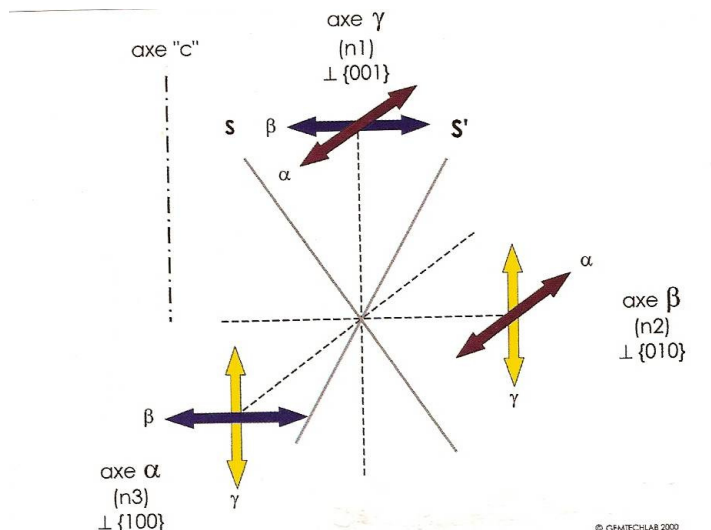


Figure 27 : Schéma de corrélation : axes optiques S, S', axes α , β , γ et rayons α , β , γ (Notari et al, 1998)

Le rayon gamma s'observe dans la direction de l'axe c. Les rayons bêta et alpha s'observent perpendiculairement à l'axe c dans les deux autres directions cristallographiques.

2.7 INCLUSIONS

Les tanzanites facettées sont généralement des pierres propres. Les pierres incluses sont éliminées avant le traitement thermique pour éviter le risque d'éclatement lors de la chauffe. (Barot & Boehm, 1992)

Les inclusions les plus fréquemment retrouvées dans les tanzanites et les zoïsites de couleur seront (Gübelin & Koivula, 2005) :

- Graphite (Fig. 28 et 29)
- Givres liquides (Fig. 30 et 31) avec des 2 phases
- Canaux (pouvant donner la tanzanite « œil de chat ») (Fig. 32 et 33)
- Plan de décollements, tubes de dissolution (Fig. 34)

Des inclusions plus rares peuvent être (Kiefert & al., 1996) : calcite, gypse, hématite, ilménite, stauralite, rutile, titanite, xenotime, quartz, diopside et tremolite-actinolite.

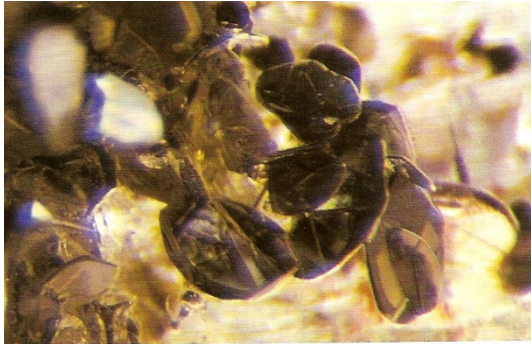


Figure 28 : Inclusions plates de graphite. Ces inclusions sont fréquentes dans la tanzanite. x 27 (Gübelin & Koivula, 2005)



Figure 29 : Nombreuses inclusions de graphite. x 45 (Gübelin & Koivula, 2005)



Figure 30 : Inclusions fluides en "empreinte digitale " x 15 (Gübelin & Koivula, 2005)

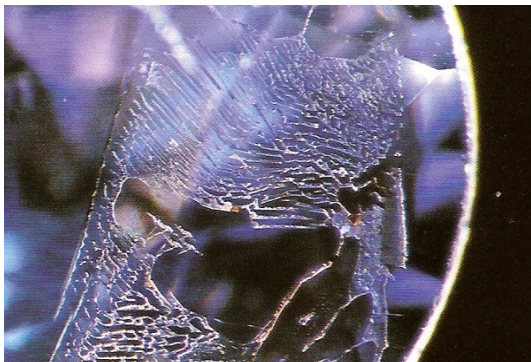


Figure 31 : Givres liquides d'aspect déchiqueté. x 25 (Gübelin & Koivula, 2005)

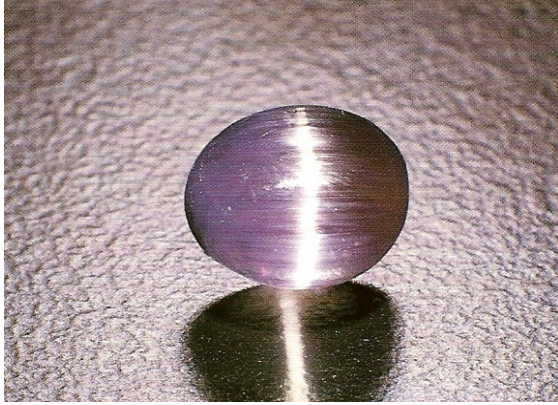


Figure 32 : Tanzanite "œil-de-chat".

Chatoyance due à de très nombreux canaux parallèles. (Gübelin & Koivula, 2006)

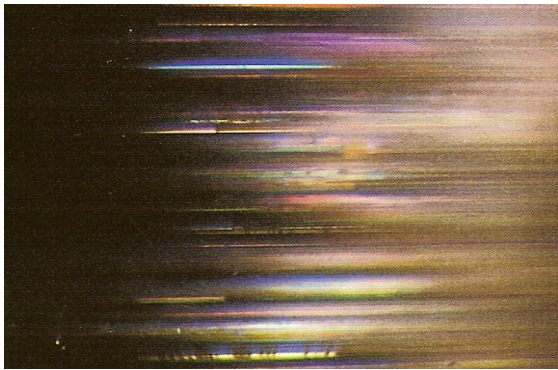


Figure 33 : Chatoyance due aux nombreux canaux parallèles. Les canaux affleurant à la surface (naturellement ou après la taille) peuvent être remplis de matières étrangères, notamment de la goéthite donnant un aspect orangé. x 30 (Gübelin & Koivula, 2005)

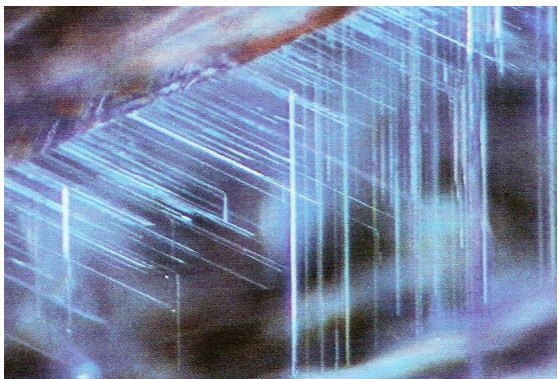


Figure 34 : Fins tubes aciculaires dus à une dissolution chimique. Contrairement aux canaux parallèles de croissance qui sont droits et fins, dans la zoïsite ces tubes générés par la dissolution peuvent présenter des déviations angulaires aiguës et en général se voient mieux. x 20 (Gübelin & Koivula, 2005)

2.8 TANZANITE à CHANGEMENT de COULEUR

Certaines tanzanites peuvent présenter un changement de couleur en fonction de l'illuminant :

- à la lumière du jour (D65) : la tanzanite apparaît bleue
- à la lumière incandescente (A) : la tanzanite apparaît pourpre
- à la lumière fluorescente (F7) : la tanzanite apparaît bleu « saphir »

Comme toutes les pierres pouvant présenter un changement de couleur, le spectre UV-Vis en transmittance ci-dessous (Fig. 35) de la tanzanite comporte deux régions de transmission situées vers 460 et 680 nm. (Celle située vers 460 nm est plus importante). Elles sont séparées par une zone d'absorption entre 500 et 600 nm. Si la tanzanite n'est pas à changement de couleur, la zone d'absorption est plus petite par rapport à celles des tanzanites à changement de couleur (Liu et al., 1995).

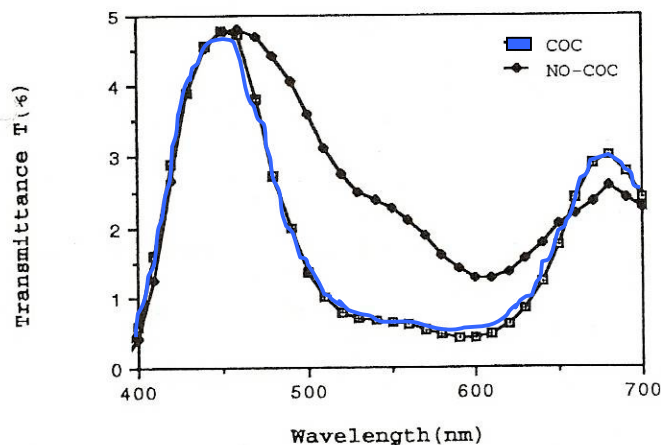


Figure 35 : Schéma comparatif des spectres en transmittance d'une tanzanite ne présentant pas de changement de couleur et d'une tanzanite à changement de couleur (en bleu). Le spectre de la tanzanite ne présentant pas de changement de couleur montre une région d'absorption plus petite entre 500 et 600 nm par rapport à la tanzanite à changement de couleur. (Liu, 1995)

La plupart des cas, les calculs de colorimétrie peuvent prévoir les changements de couleur de la pierre, ici du bleu au pourpre. Mais selon l'article de Liu et al. (1995), la couleur apparente de la tanzanite en fonction des différentes lumières est en opposition avec les calculs effectués par spectrophotométrie grâce à la sphère intégratrice CIELAB. Les auteurs expliquent ce phénomène par un artéfact de la technique de calcul colorimétrique de "Cielab color space". Aussi la couleur apparente pourra être prévue en utilisant les fonctions sensibles spectrales des 3 catégories de cônes de la rétine.

2.9 LUMINESCENCE

La tanzanite est décrite inerte aux rayons ultraviolets longs et courts. (Schumann 2000, Barot & Boehm 1992).

Une fluorescence faible bleue crayeuse aux UV Longs est rapportée en 1999 pour un unique échantillon de tanzanite (Vance, 1999). Le phénomène est relaté sans aucune explication.

2.10 RAMAN

Les données suivantes sont de Pinet et al. (1992)

Cette technique permet la détermination de l'espèce minérale par spectroscopie vibrationnelle.

La zoïsite a un spectre Raman particulièrement complexe dans les zones de basses fréquences lié à la complexité de sa structure cristalline qui comprend des groupes Si_2O_7 en plus des

Si O_4 , ainsi que des groupes Al O_6 et $\text{Al O}_5 (\text{OH})$. (Fig. 36)

En fonction de l'orientation de la pierre, l'allure générale des spectres est la même, la position des pics est identique, seules les intensités relatives de certaines bandes Raman varient.

Les pics du spectre Raman de la tanzanite sont indiqués ci-après, les pics les plus intenses sont soulignés dans la liste et sont donnés en cm^{-1} décroissant.

1090 1070 984 930 886 871 678 598 575 532
495 433 415 345 316 290 260 190 150 120

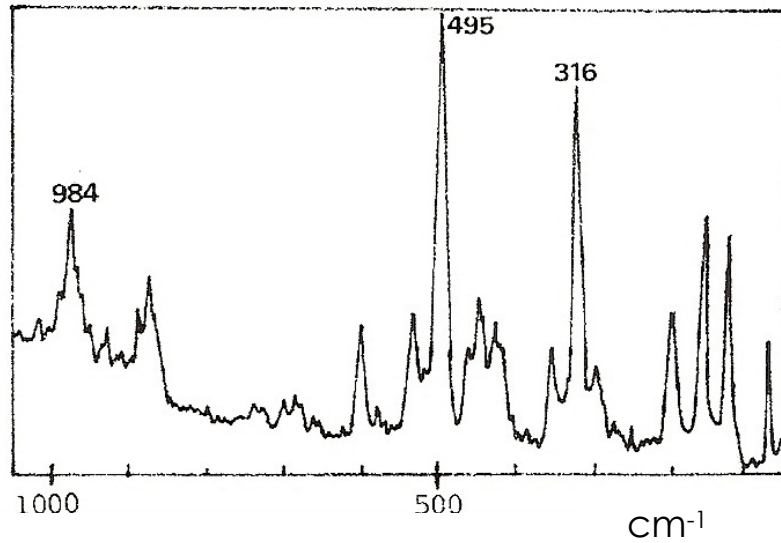


Figure 36 : Spectre Raman d'une tanzanite. (Pinet et al, 1992)

2.11 SPECTROMÉTRIE INFRAROUGE

Toutes les caractéristiques des spectres infrarouges des minéraux sont en liaison causale avec la composition moléculaire et la structure cristalline de la matière. Cette méthode est donc tout indiquée pour tenter d'identifier l'espèce minérale.

La spectrométrie infrarouge va permettre de déterminer les vibrations moléculaires dans la structure cristalline de la tanzanite et tout particulièrement les groupements hydroxyles (OH).

Le spectre des tanzanites présente une bande large de 3000 à 3500 cm^{-1} correspondant à l'eau moléculaire et des absorptions à 3153 et 2168 cm^{-1} correspondant aux groupements OH, typiques et spécifiques des silicates. Il y a également des absorptions correspondant à l'eau moléculaire vers 5446, 5272 et 5106 cm^{-1} .

2.12 SPECTROMÉTRIE Ultra-Violet-Visible

Les mesures UV-Vis aident à comprendre l'origine de la couleur.

Spectroscope à main

La spectroscopie à main montre une raie à 455 nm (dans le bleu, à la limite du violet), une raie vers 528 nm (dans le vert) et une bande à 595 nm (dans l'orange, à la limite du jaune) (Fig. 37).



Figure 37 : Spectre d'une tanzanite (spectroscope à main). Raies à 455 et à 528 nm et bande à 595 nm. (Winter C. H., 2005)

Spectromètre

La figure 38 montre les 3 spectres selon les trois directions cristallographiques d'une tanzanite non chauffée. La tanzanite présentant une couleur différente selon l'axe d'observation, il est logique d'observer des spectres différents.

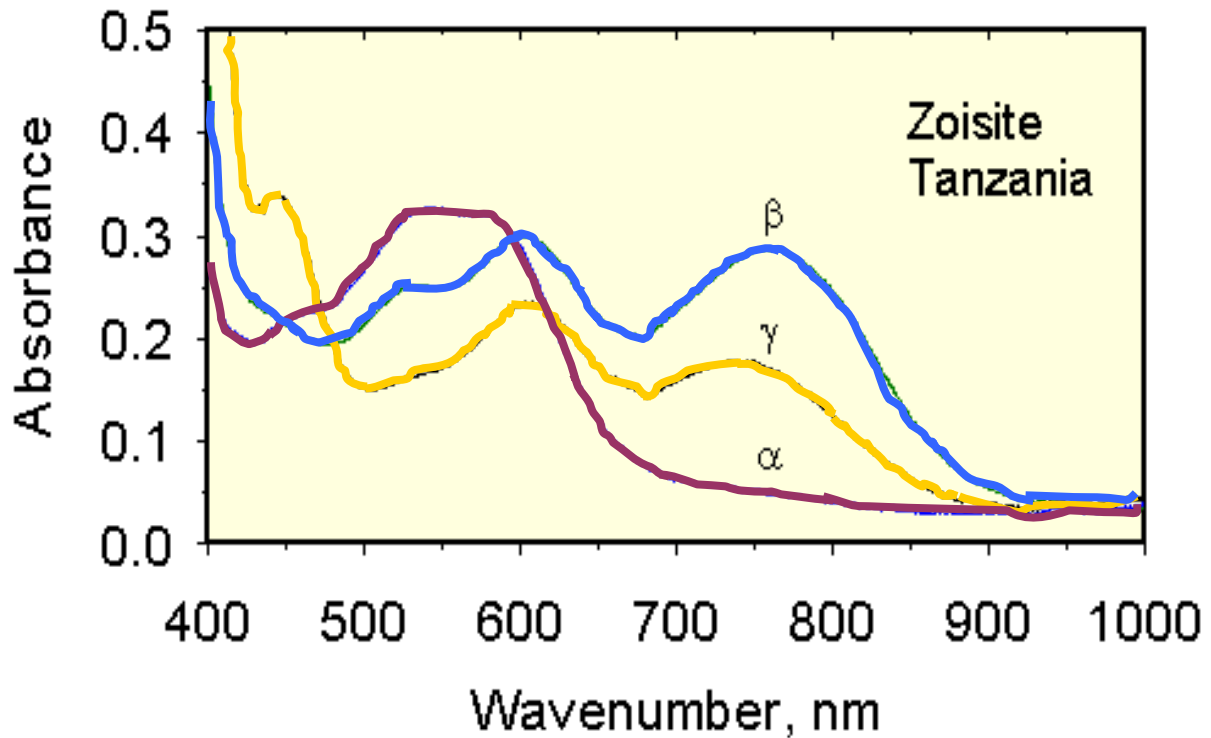


Figure 38 : Spectres UV-Vis-PIR d'une tanzanite selon les 3 directions cristallographiques avec le rayon α violet, le rayon β bleu et le rayon γ jaune. (Rossman, 2007)

Le Vanadium responsable de la couleur bleue présente deux bandes larges centrées vers 400 et 590 nm avec une fenêtre de transmission vers 475 nm. (Anderson, 1968)

Le Manganèse responsable de la couleur rose présente une bande dissymétrique à 525 nm due au manganèse trivalent (Mn^{3+}) et une bande à 478 nm due au manganèse divalent (Mn^{2+}). (Fritsch comm. Pers., 2006)

Le Chrome responsable de la couleur verte présente deux bandes larges centrées vers 560 et 405 nm avec des fenêtres de transmission vers 475 et vers 680 nm. (Barot, 1992)

CHAPITRE 3 : FACETTAGE et TAILLE

La tanzanite n'est pas une pierre difficile à tailler ni à facetter. Elle présente un plan de clivage parfait et une dureté de 6 à 7. La tanzanite est fragile et casse facilement au sertissage.

Les tailles de la tanzanite ne présente pas de particularités par rapport aux autres gemmes, mais les formes ovales et coussins sont les plus communes. La taille cabochon est réservée aux pierres incluses et à celles présentant de nombreux canaux parallèles donnant la tanzanite « œil de chat »

Les angles, calculés en fonction de l'angle critique de 35° , qui mettent en valeur la pierre sont 40° pour les facettes de la couronne et 42° pour les facettes du pavillon.

La table est généralement taillée parallèlement à l'axe c pour mettre en valeur la couleur bleue.

Des classifications commerciales en fonction de la pureté et de la couleur sont proposées.

Voici celle de la " Tanzanite One Limited"

- A : aucune inclusion et couleur exceptionnelle à belle
- B : aucune inclusion et couleur plus pale ou quelques inclusions et belle couleur
- C : nombreuses inclusions
- D : opaque

CHAPITRE 4 : IMITATIONS DE LA TANZANITE

Depuis la fin des années 90, la production de tanzanite devenant insuffisante par rapport à la demande et le prix des tanzanites en constante progression, des imitations ont commencé à apparaître sur le marché.

Actuellement en 2007, aucune synthèse n'est connue.

Ces imitations sont différenciées facilement des tanzanites naturelles par les tests gemmologiques habituels (indice de réfraction, caractère optique, inclusions, densité, pléochroïsme), l'identification est confirmée si besoin par l'analyse chimique et la spectroscopie.

4.1 FORSTERITE SYNTHÉTIQUE

Les renseignements suivants proviennent de Nassau (1994).

Il s'agit d'une imitation convaincante, du fait de sa couleur (Fig. 39) et de son trichroïsme important : mauve / bleu / bleu-vert (Fig. 40).



Figure 39 : Forsterite synthétique bleue imitant la couleur de la tanzanite. (Johnston, 2004)

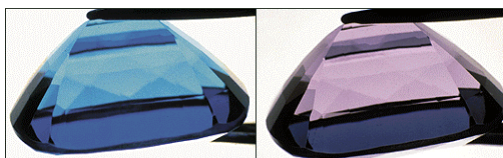


Figure 40 : Pléochroïsme de la forsterite synthétique. Deux couleurs sont représentées : bleu et violet (Johnston, 2004)

La forsterite synthétique est un cristal de même structure et composition chimique que le péridot. Elle est obtenue par le procédé "Czochralski" (tirage) avec addition de fer, vanadium et cobalt, celui-ci donnant la couleur bleu violet.

Ses constantes physiques sont celles du péridot et ne peuvent pas être confondues avec celles de la tanzanite. (Biaxe positif, Indices de réfraction: 1.650-1.690, biréfringence : 0.037, densité: 3.23 à 3.24, UVC: très faiblement jaune vert, UVL : légèrement jaune orange, spectre assez diffus)

FILTRE A TANZANITE

Les données suivantes proviennent de Gautron (2005).

Il s'agit d'un filtre mis sur le marché en 2000 par "Hanneman Gemological Instruments".

Il est composé d'un gel de couleur vert olive foncé, associé à un dichroscope qui permet de différencier rapidement la tanzanite de la forsterite synthétique. (Fig. 41)

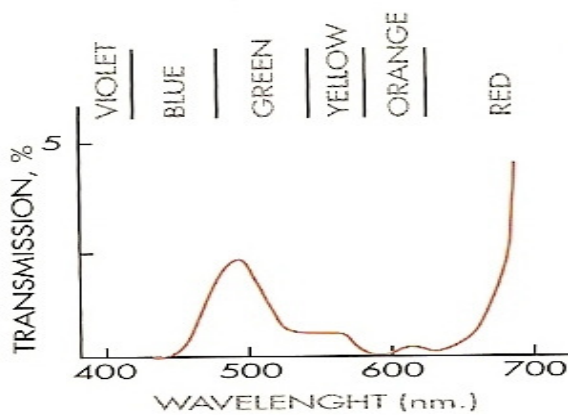


Figure 41 : Spectre d'un filtre à tanzanite. (Gautron, 2005)

Il s'utilise de la même manière que le filtre Chelsea (forte lumière incandescente, fond blanc, filtre près de l'œil).

La forsterite synthétique apparaîtra verte et la tanzanite apparaîtra rose orangée. (Fig. 42)

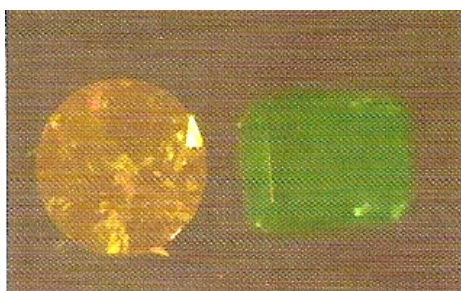


Figure 42 : La tanzanite ronde à gauche apparaît orangée et la forsterite synthétique rectangulaire à droite apparaît verte sous le filtre à tanzanite. (Gautron, 2005)

Ce filtre peut être également utilisé pour séparer la tanzanite d'autres pierres bleues. Le tableau suivant (Fig. 43) montre les couleurs différentes de quelques gemmes vues à travers le filtre. (Ce filtre donne des résultats identiques à celui vendu par la même société comme "filtre à aigue-marine")

Pierre	Couleur sous le filtre
Tanzanite	Rose orange
Fosterite synthétique	vert
Saphir synthétique	Gris bleu
Topaze	Bleu gris
Aigue-marine	Vert
Sodalite	Bleu gris
Spinelle	Rose
Verre	Rose
YAG	Rose

Figure 43 : Résultats de pierres bleues observées à travers le filtre à tanzanite. L'observation sera complétée par celle du pléochroïsme grâce au dichroscope associé au filtre. (Gautron, 2005)

Les données des imitations suivantes proviennent de Kiefert et al. (1996).

4.2 VERRE DOPE AU PLOMB

Ce verre est commercialisé sous le nom de U.M. Tanzanite ou Tanzanic par la

"U.M. Science Company" (Glendale, Californie)

Il est fabriqué par la méthode des fondants à haute température. Il est composé de plomb (38-51%), de silice (46-58%), de potassium (2-3%) et contient des traces de fer et manganèse.

Matière isotrope, sans pléochroïsme, son indice de réfraction est aux alentours de 1,600-1,605 et sa densité entre 3,36-3,48.

Les inclusions, si elles sont présentes, sont celles du verre avec un aspect sirupeux, des bulles.

Aux UV Courts, cette imitation apparaîtra fortement orangeâtre.

Le spectroscope à main montrera des raies d'absorption à 490, 550 et 590 nm. La spectroscopie Raman montrera des larges pics à 505, 777, 989 et 1064 cm^{-1} .

VERRE A HAUT INDICE (DOPE AU PLOMB)

Il existe également un verre dopé au plomb à haut indice de réfraction, 1,700. En cas de lecture rapide lors de l'utilisation du réfractomètre et sans recherche de la biréfringence, le risque de confusion avec la tanzanite est important. Il est composé de 34% de silice, de 62 % de plomb et de 3 % de potassium.

Sa densité est environ 4.11. Aux UV-Courts, il apparaît jaune crayeux pâle et aux UV-Longs sa fluorescence est bleue pâle ; Le spectre à main montrera des raies d'absorption à 500 et 600 nm. Les spectrométries infrarouges et Raman confirment le verre.

4.3 YAG (Yttrium Aluminium Garnet)

De couleur très convaincante, il est commercialisé sous le nom de "Purple Coranite" ou également Tanavyte par "Lannyte Company" (Houston, Texas). Il est fabriqué par procédé Czochralski (tirage).

Isotrope donc sans pléochroïsme, sa dureté est de 9, son indice de réfraction est supérieur à 1,800, la densité est de 4,58 à 4,62. Le polariscope montrera des zones de tension, le spectroscope à main une large bande à 540 nm et les UV Courts un orange crayeux. Des inclusions pourront être des zones de croissance courbes peu visibles (lignes courbes), ainsi que de minuscules bulles. La couleur à l'intérieur de la pierre peut être plus foncée avec une périphérie plus claire.

La spectrométrie Raman montre de très nombreux pics en fonction de l'élément dopant (Kieffert & Schmidt, 1996).

YAG Russe

Il s'agit d'un YAG semblable à celui précédemment décrit, mais avec une chimie probablement un peu différente car son spectre Raman est un peu différent (Kieffert & Schmidt, 1996).

Des inclusions peuvent être visibles comme des petits points dont l'aspect peut être comparé aux aiguilles de rutile dans les corindons.

4.4 CORINDON SYNTHÉTIQUE

Il est commercialisé sous le nom de "blue coranite" par la "Lannyte Company". Il est fabriqué selon le procédé Czochralski (tirage).

Ses propriétés sont celles des corindons à savoir une densité de 4, des indices de réfraction de 1,764-1,771 avec une biréfringence de 0,007 et de caractère optique uniaxe négatif. Le spectre à main ne donne pas de renseignements, des inclusions ne sont pas visibles et les UV sont inertes. La pierre présente un dichroïsme bleu gris pourpre (rayon ordinaire) et bleu gris pale (rayon extraordinaire)

Le spectre Raman présente des petits pics à 375, 416, 577, 644 et 750 cm^{-1} .

4.5 VERRE Ca-Phosphate

Il s'agit d'une imitation peu convaincante de la tanzanite. Isotrope, donc sans pléochroïsme, son indice de réfraction est 1,537, sa densité de 2,64. Il est inerte aux UV, le spectroscope à main montre une petite bande dans le jaune à 580 nm. Les inclusions sont celles du verre :

bulles, aspect sirupeux, zones de dévitrification.

La composition chimique est identique à celle de l'apatite avec du calcium et du phosphate avec en traces du Mg, K, Fe, Co, Sr, Zr et Zn. Le spectre Raman comme tous les matériaux amorphes présentent de larges bandes.

4.6 PIERRES COMPOSITES

- Des doublets émail-spinelle synthétique sont vendus en tant que tanzanite : couronne et culasse en spinelle synthétique incolore réunies par un verre bleu au cobalt.

(Johnson & Koivula, 1996)

- Il existe également des doublets dont la couronne est en tanzanite et la culasse en verre.

- Certains marchands peu scrupuleux utilise le terme de tanzanite pour nommer une couleur, ainsi peut-on lire "topaze tanzanite" pour une topaze bleue.

CHAPITRE 5 : DETECTION DU TRAITEMENT THERMIQUE

Les informations qui suivent sont tirées de Notari et al. (1998).

Habituellement la tanzanite présente un rayon gamma jaune brun qui devient bleu avec le chauffage. L'observation de l'absence de ce rayon jaune devrait pouvoir dire si la tanzanite a été chauffée ou non. Mais des pierres non chauffées peuvent avoir un rayon bleu-vert et ne pas avoir de composante jaune brune, les rendant non discernables des chauffées.

Et en plus certaines zoïsites chauffées ne changent pas ou peu de couleur lors du traitement et restent brun vert bleuâtres. Donc l'observation du pléochroïsme ne suffit pas à dire si une tanzanite a subi un traitement thermique. En outre, cette méthode est peu fiable car elle dépend de l'observateur, les couleurs étant la plupart du temps très proches. Et elle est non quantifiable.

L'utilisation du spectroscope à main (Spectroscopie Visible) et ses difficultés de mesures (réflexions générées par le facettage des pierres, problème d'orientation) rendent impossible la normalisation des spectres, leur reproductibilité et leur interprétation.

Par contre l'utilisation de la spectrométrie UV-Visible va permettre de déterminer si la pierre a été chauffée ou non.

Dans cette région du spectre, le chauffage induit des modifications importantes. (Fig. 44)

- augmentation de la transparence dans l'UV se manifestant par un recul du seuil d'absorption totale de ± 400 nm (tanzanite non chauffée) à ± 310 nm (tanzanite chauffée).

- mise en évidence d'un pic d'absorption vers 370-380 nm. Ce pic est important dans les rayons β et γ , mais faible dans le rayon α .

Le critère de discrimination est le recul du seuil d'absorption totale dans l'UV

Il se manifeste dans tous les rayons, quelle que soit l'orientation de la gemme, il n'est pas nécessaire d'avoir des spectres polarisés. Les résultats sont reproductibles sans avoir à orienter la gemme et quelle que soit la couleur initiale.

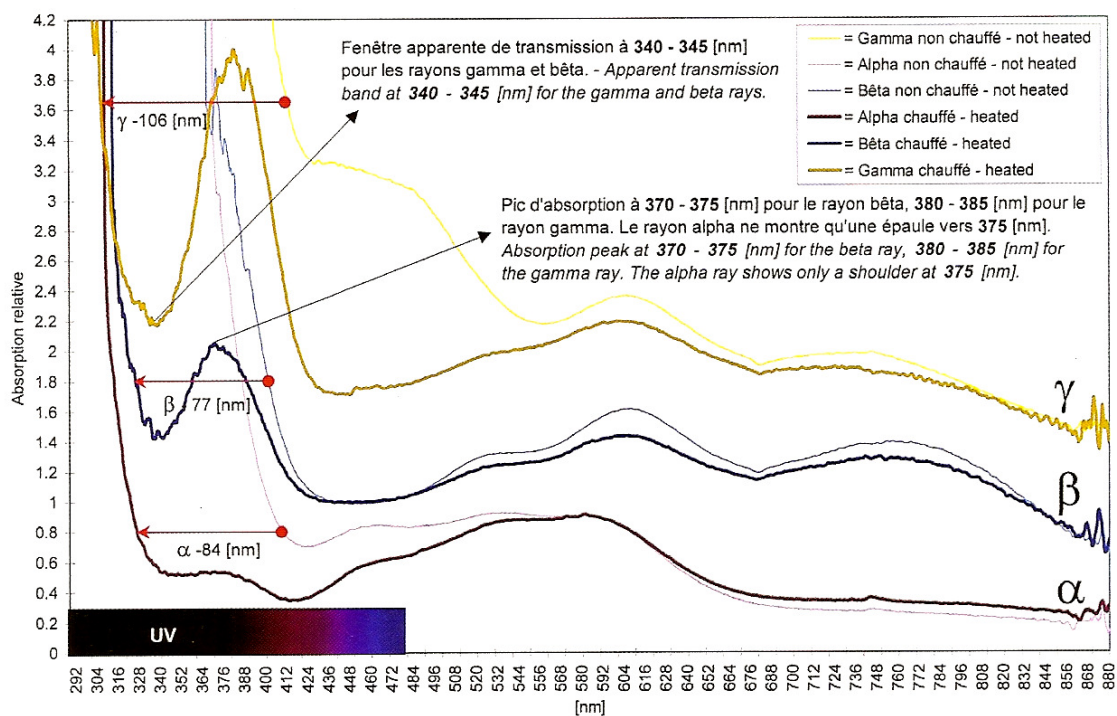









Figure 44 : Spectres UV-Visible et détection du traitement thermique des tanzanites. En gras, sont représentés les spectres dans les 3 directions cristallographiques d'une tanzanite chauffée. Les spectres d'une tanzanite non chauffée sont représentés en clair. Le recul du seuil d'absorption totale de ± 400 nm (tanzanite non chauffée) à ± 310 nm (tanzanite chauffée) est nettement visible. (Notari et al., 1998)

CHAPITRE 6 : ECHANTILLONS

Le tableau suivant (Fig. 45) est la description des 30 échantillons utilisés, leur masse, leurs dimensions, leur couleur ainsi que leur densité. Trois échantillons sont facettés (n° 5, 6 et 23), le n°1 est roulé, tous les autres sont des bruts automorphes ou cassés.

N°	Masse (carat)	Dimensions	Photo	Couleur	Densité
FD 01	13.25	7.4 mm 11.2 mm 13,3 mm		BLEU	3.36
FD 05	0.60	3.2 mm 4.2 mm 6.2 mm		VIOLET	3.37
FD 06	0.58	3.1 mm 6.5 mm 6.5 mm		BLEU	3.26
FD 07	1.43	4.3 mm 5.9 mm 8.3 mm		BLEU	3.35
FD 08	10.45	5.1 mm 6 mm 6.9 mm		BLEU	3.35
FD 09	3.79	6.3 mm 7.1 mm 13.1 mm		BLEU	3.35
FD 10	7.44	6.2 mm 10 mm 11.9 mm		BLEU	3.33
FD11		6.6 mm 9.5 mm 16 mm		VERT	3.34
FD 12	1.39	4,4 mm 6.5 mm 10 mm		VERT	3.32

FD 13	5.70	6,3 mm 8.3 mm 12.3 mm		BLEU Turquoise	3.35
FD 14	9.95	4.4 mm 7.4 mm 8.9 mm		VERT	3.35
FD15	5.30	4.2 mm 5.9 mm 12.8 mm		VERT	3.34
FD16	5,47 ct	4.9 mm 6.6 mm 7.8 mm		ORANGE	3.24
FD17	8.90 ct	4.1 mm 6.8 mm 12.6 mm		BLEU	3.35
FD18	7.90 ct	5.1 mm 8.2 mm 8.9 mm		VERT	3.31
FD19	7.01	5.5 mm 6.1 mm 12.3 mm		VERT	3.27
FD22	26.65	4.8 mm 7.3 mm 9.6 mm		ORANGE	3.33
FD23*	2.95	6.3 mm 9.8 mm 9.8 mm		BLEU	3.26
FD24	3.5	7.55 mm 7.8 mm 9 mm		VIOLET	3.35
FD25	6.438	5.73 mm 5.98 mm 15.47 mm		BLEU-VERT	3.35

FD26	3	6.7 mm 7.8 mm 10.4 mm		BLEU	3.35
FD27	3.5	4.55 mm 7.7 mm 10.7 mm		ROSE	3.37
FD28	2.75	5.5 mm 7.5 mm 7.7 mm		BLEU	3.36
FD29	2	4.5 mm 6.2 mm 8.5 mm		ROSE	3.35
FD30	4	5.8 mm 7.9 mm 10.4 mm		VIOLET VERT	3.36
FD31	2.75	6.9 mm 7.7 mm 8.5 mm		JAUNE	3.35
FD32	2.85	4.3 mm 8.4 mm 8.9 mm		BLEU	3.35
FD33	4	5.3 mm 11 mm 11.7 mm		VERT	3.37
FD34	1.75	4.2 mm 7.3 mm 8.4 mm		BLEU	3.36
FD35	3.75	5 mm 8.5 mm 10.3 mm		BLEU	3.35

Figure 45 : Description des échantillons. Poids en carat, dimensions, photo, couleur, densité.

Les échantillons N° 7, 8, 9 et 10 ont été prêtés par Emmanuel Fritsch, l'échantillon n° 23 par Thierry Anglés. Tous les autres ont été conservés dans la collection de l'auteur.

CHAPITRE 7 : METHODES

7.1 DENSITE

Le poids spécifique a été mesuré à l'aide de la méthode hydrostatique grâce à la balance METTLER CM 1200.

7.2 INDICES de REFRACTION

Le réfractomètre utilisé est un topcon.

7.3 CRISTALLOGRAPHIE

L'échantillon n° 25 présentant des faces nettes de cristallisation a pu être étudié par goniométrie par S. Groeser dans le département de minéralogie de l'Université de Bâle (Suisse) avec le concours de G. Bosshart.

7.4 MICROSCOPIE OPTIQUE

a. Inclusions

La binoculaire MSZ 5800 ZEISS a été utilisée.

b. pléochroïsme

Le dichroscope utilisé est composé de filtres polaroïds croisés de la marque Krüss.

7.5 MICROSCOPIE ELECTRONIQUE à BALAYAGE

L'appareil utilisé est le JEOL 5800 du centre de micro-caractérisation de l'Université de Nantes. Les conditions de mesure ont été un temps d'acquisition de 500 secondes, mesuré entre 0 et 10 kV. Il faut une analyse longue pour faire apparaître les éléments chromogènes, 5 500 coups par seconde pendant 500 secondes. La tension d'accélération est de 15.00 kV, un Takeoff angle de 37.00 degrés avec un Dead time : 15%.

7.6 TRAITEMENT THERMIQUE

Le protocole du traitement thermique a été le suivant : pierre placée dans un tube à essai, en atmosphère ambiante et sur la flamme d'une gazinière (Fig. 46). Le temps de chauffage a été de 15 minutes environ, le critère d'arrêt était le changement de couleur apparent de la pierre.



Figure 46 : La pierre orange dans le tube à essai est soumise à la chaleur de la flamme de la gazinière.

7.7 COLORIMETRIE

L'échantillon n° 25 a bénéficié d'une étude colorimétrique grâce au concours de G. Bosshart (Suisse).

Le spectromètre-colorimètre utilisé est le MCS 311 de la marque Zeiss.

7.8 LUMINESCENCE

Nous avons utilisé la lampe à Ultra-Violets (365 et 254 nm) Vilber Lourmat CN-6.

7.9 SPECTROMETRIE RAMAN

L'appareil utilisé est un Raman à transformée de Fourier de marque Bruker RFS 100.

Afin d'obtenir des spectres correspondant exactement aux 3 directions cristallographiques, nous avons utilisé un cube orienté de tanzanite (collection du CRG)

Le nombre de scans est 1000, la résolution de 4.0 cm^{-1} , le laser de longueur d'onde 9394 cm^{-1} et la puissance de 350 mW.

7.10 SPECTROMETRIE d'ABSORPTION INFRAROUGE

L'appareil utilisé est un Bruker IFS 28. Les spectres ont été réalisés en réflectance et exprimés en nombre d'onde (cm^{-1}).

7.11 SPECTROMETRIE d'ABSORPTION UV-VISIBLE

L'appareil utilisé est le spectrophotomètre UV-Vis-PIR Varian CARY 5G.

Les paramètres de mesure ont été un temps d'accumulation de 0,5 seconde par point et donc une vitesse de défilement de 120 nm/ mn, une bande passante spectrale de 1 nm, un échantillonnage tous les 1 nm, une fente 1.0 nm, un changement de détecteur à 800 nm, de lampe à 325.0 nm et couvrant le domaine spectral de 780 à 250 nm.

7.12 PHOTOGRAPHIES

Elles ont été réalisées avec le Nikon Coolpix 4200.

Les photos des échantillons de ce DUG, sauf indication contraire, sont de l'auteur. La difficulté du rendu des couleurs des gemmes fait que la couleur de nombreuses photos ont été retouchées grâce à un logiciel de traitement de l'image.

CHAPITRE 8 : RESULTATS

8.1 DENSITE

La densité varie de 3.24 à 3.37.

Ce qui est conforme aux densités décrites dans la littérature.

8.2 INDICES de REFRACTION

Pour les 3 échantillons facettés ainsi que le brut bien cristallisé, on retrouve les indices de réfraction habituels des tanzanites. (Fig. 47)

Par contre la biréfringence de l'échantillon n° 25 est supérieure à celle rencontrée habituellement (mesure effectuée par G. Bosshart)

N° échantillon	np	nm	ng	Δn
5	1,693	1,695	1,703	0,010
6	1,692	1,694	1,701	0,009
23	1,696	1,699	1,705	0,009
25	1,689	1,693	1,704	0,015

Figure 47 : Indices de réfraction et biréfringence des échantillons n° 5, 6, 23 et 25.

Les indices de réfraction des bruts ont été lus grâce à la méthode du spot et sont aux alentours de 1,700.

8.3 CRISTALLOGRAPHIE

Certains échantillons (n° 7, 9, 10, 11, 13, 18, 19, 24, 27, 28, 30, 31, 34 et 35) présentent des faces striées. (Fig. 48)

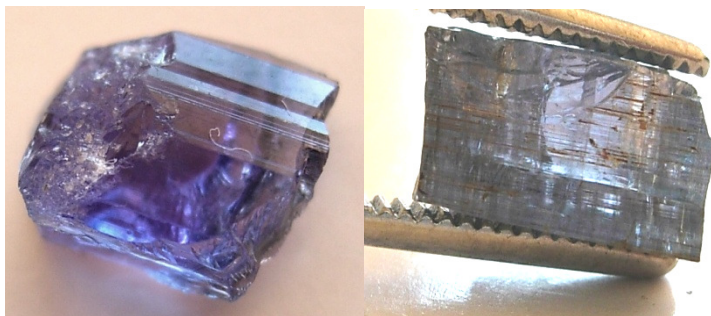


Figure 48 : Faces striées - à gauche, échantillon n° 35 (dimensions : 5 x 8,5 x 10,3 mm) et à droite échantillon n° 10 (dimensions : 6,2 x 10 x 11,9).

L'échantillon n° 25 présente des faces nettes de cristallisation (Fig. 49).

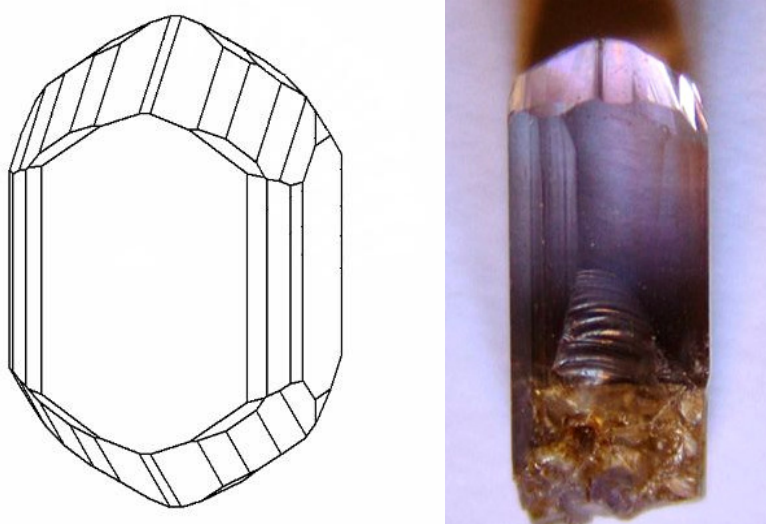


Figure 49 : Schéma de l'étude goniométrique (à gauche) de l'échantillon n° 25 (à droite) effectuée par S Groeser, département de minéralogie, Université de Bâle (Suisse). (Dimensions: 5.73 x 5.98 x 15.47 mm)

8.4 MICROSCOPIE OPTIQUE

8.4.1. INCLUSIONS

Nous avons observé des givres liquides (Fig.50), des canaux et des inclusions noires pouvant correspondre à du graphite (Fig. 51).

Un important plan de décollement (Fig. 52) dans l'échantillon 23 est du à un « accident » de sertissage.

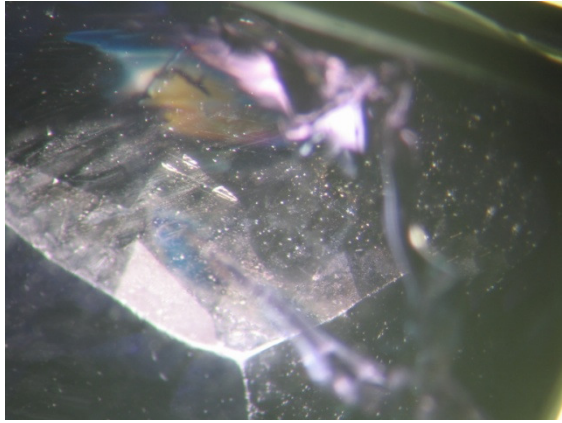


Figure 50 : givres liquides (échantillon n° 34) x 30

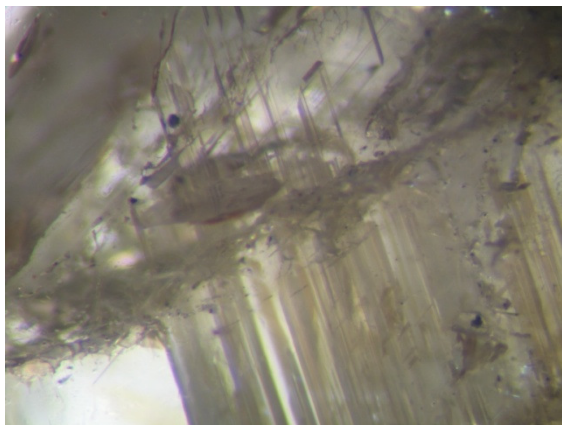


Figure 51 : canaux parallèles et inclusions noires (graphite ?) (échantillon n° 17) x 30

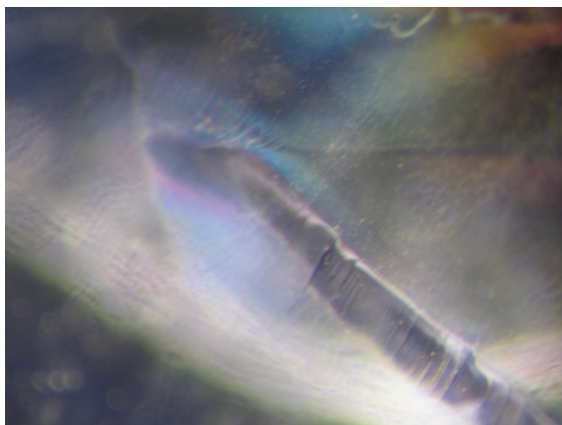


Figure 52 : plan de décollement (échantillon n° 23) x 20

8.4.2. PLEOCHROÏSME

Les tableaux suivants décrivent le pléochroïsme des échantillons. La présence ou l'absence de traitement thermique a été déterminé grâce à l'analyse des spectres UV-Visible et les résultats reportés dans la troisième colonne des tableaux.

Le premier tableau (Fig. 53) correspond aux tanzanites de notre échantillonnage. La première partie du tableau concerne les pierres chauffées alors que les tanzanites non chauffées sont en deuxième partie.

Les résultats sont conformes à ceux de la littérature avec un rayon alpha violet, un rayon bêta bleu et un rayon gamma pour les tanzanites chauffées bleu-vert et pour les tanzanites non chauffées une nuance de jaune. On retrouve un rayon gamma jaune vert dans deux tanzanites chauffées (n° 7 et n° 28) et un rayon gamma bleu pour deux tanzanites non chauffées (n° 6 et n° 23). L'étude du pléochroïsme n'est donc pas un critère discriminant pour savoir si une tanzanite a été chauffée.

N°	Couleur	Chauffage	Rayon alpha	Rayon bêta	Rayon gamma
1	Bleu	oui	Violet	Bleu	Vert bleu
5	Lilas clair	oui	Violet pâle	Bleu pâle	Incolore
7	Bleu profond	oui	Violet vif	Bleu vif	Jaune vert
8	Bleu profond	oui	Violet vif	Bleu vif	Bleu vert
9	Bleu profond	oui	Violet	Bleu	Bleu vert
10	Bleu	oui	Violet	Bleu	Bleu vert
13	Bleu	oui	Violet	Bleu	Bleu vert
14.b	Vert bleu	oui	vert bleu	Bleu	Beige
16.b	Violet	oui	Violet clair	Rose violet	Bleu vert
18.b	Violet	oui	Violet	Bleu pale	Bleu gris
19.b	Bleu	oui	Violet gris clair	Bleu pale	Bleu gris
22.b	Bleu	oui	Violet	Bleu	Bleu clair
28	Bleu	oui	Violet	Bleu	Jaune vert
34	Bleu	oui	Violet	Bleu	Bleu Vert
6	Bleu clair	non	Rouge violet	Bleu	Bleu vert pale
17	Bleu	non	Violet	Bleu	Jaune vert
23	Bleu	non	Violet	Bleu	Bleu vert clair
24	Violet orange	non	Violet	Bleu	Jaune orangé
25	Bleu clair	non	Violet	Vert jaune	Marron orange
26	Bleu	Non	Violet	Bleu	Gris incolore
32	Bleu	Non	Violet	Bleu	Jaune pale
35	Bleu	Non	Violet	Bleu	Jaune vert

Figure 53 : Pléochroïsme des tanzanites. Les échantillons n° 14b, 16b, 18b, 19b et 22b correspondent aux échantillons devenus bleus après que nous les ayons chauffés. Les tanzanites chauffées ont dans leur pléochroïsme un rayon alpha violet, un rayon bêta bleu et un rayon gamma bleu plus pale. Les tanzanites non chauffées ont un rayon gamma plutôt jaune.

Le tableau suivant (Fig. 54) correspond au pléochroïsme des zoïsites vertes. On retrouve un rayon violet et un rayon bleu mais d'intensité moindre par rapport aux tanzanites. Par contre la couleur verte ou jaune du rayon gamma a une intensité très importante.

N°	Couleur	Chauffage	Rayon alpha	Rayon bêta	Rayon gamma
12	vert	non	Violet clair	Bleu clair	Vert jaune
14	vert	non	Violet clair	Bleu clair	Vert jaune
15	vert	non	Violet	Bleu	Jaune vert
18	vert	non	Violet clair	Bleu gris pale	Jaune vert vif
19	vert	non	Violet gris clair	Bleu gris clair	Jaune
30	Vert	Non	Violet	Bleu	Vert jaune
33	Vert	Non	Violet	Bleu	Vert jaune

Figure 54 : Pléochroïsme des zoïsites vertes.

Ce tableau (Fig. 55) montre le pléochroïsme des zoïsite roses, oranges ou jaune de notre échantillonnage.

N°	Couleur	Chauffage	Rayon alpha	Rayon bêta	Rayon gamma
16	Orange	non	Rose rouge	Incolore	Jaune
22	Orange	non	Rose	Bleu	Jaune
27	Rose	Non	Rose	Bleu	Jaune
29	Rose	Non	Rose	Bleu	Jaune vert
31	Jaune	Non	Rose violet	Bleu	Jaune vif

Figure 55 : Pléochroïsme des zoïsites roses, oranges ou jaune.

Le pléochroïsme de l'échantillon n° 25 étant représentatif des tanzanites, nous avons réalisé à l'aide d'un polariseur, des photos du rayon alpha violet, du rayon bêta vert jaune et du rayon gamma marron orange (Fig. 56).



Figure 56 : Pléochroïsme de l'échantillon n° 25 selon les 3 directions cristallographiques. A gauche, le rayon bêta vert jaune ; au centre le rayon alpha violet et à droite le rayon gamma marron orange. Dimensions de l'échantillon : 5.73 x 5.98 x 15.47 mm (photos G. Bosshart).

Enfin ce dernier tableau (Fig. 57) montre l'évolution du pléochroïsme en fonction du traitement thermique. Nous avons pu observer les couleurs du pléochroïsme avant et après le chauffage de cinq échantillons. Le rayon gamma jaune se transforme en un rayon bleu gris clair.

N°	Couleur	Chauffage	Rayon alpha	Rayon bêta	Rayon gamma
14	Vert	non	Violet clair	Bleu clair	Vert jaune
14.b	Vert bleu	oui	Vert bleu	Bleu	Beige
16	Orange	non	Rose rouge	Incolore	Jaune
16.b	Violet	oui	Violet clair	Rose-violet	Bleu vert
18	vert	non	Violet clair	Bleu gris pale	Jaune vert vif
18.b	Violet	oui	Violet	Bleu pale	Bleu gris
19	vert	non	Violet gris clair	Bleu gris clair	Jaune
19.b	bleu	oui	Violet gris clair	Bleu gris clair	Bleu pâle
22	orange	non	Rose	Bleu	Jaune
22.b	bleu	oui	Bleu	Violet	Bleu clair

Figure 57 : Modification du pléochroïsme avec le traitement thermique. En bleu (échantillons b), les échantillons chauffés.

8.5 MICROSCOPIE ELECTRONIQUE à BALAYAGE (MEB)

8.5.1 . IMAGERIE

Grâce à l'imagerie de surface du microscope électronique à balayage, nous pouvons voir sur la photo de l'échantillon n° 17 la section de canaux affleurant la surface. (Fig. 58). Ils mesurent environ 5 par 10 μm .

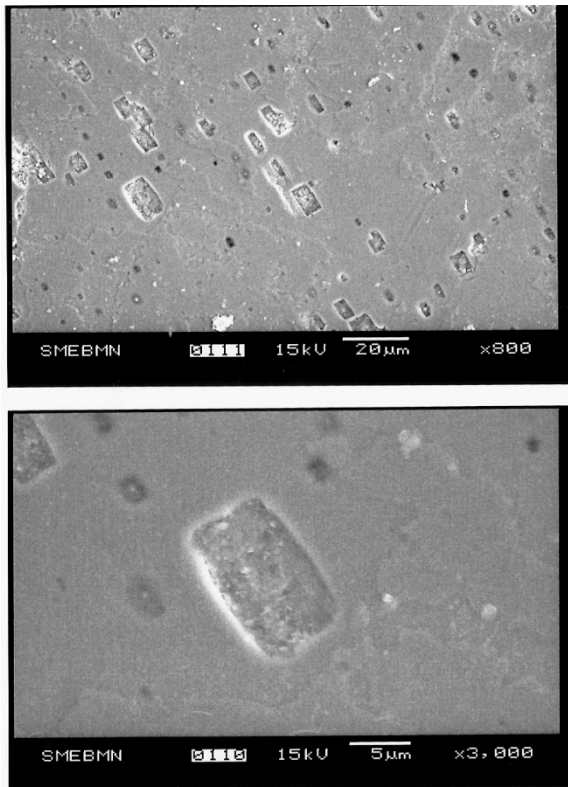


Figure 58 : Sections de canaux nettement visibles (échantillon n° 17) - grossissement x 800 (Photo du haut) et grossissement x 3000 (Photo du bas)

8.5.2. ANALYSE CHIMIQUE

La microscopie électronique à balayage a permis l'analyse chimique de surface de 21 échantillons.

Les résultats ont été regroupés en 3 tableaux, un pour les tanzanites (Fig. 59), un pour les zoïsites vertes (Fig. 60) et un pour les zoïsites oranges, roses et jaune (Fig. 61).

L'analyse des tanzanites montre un taux de vanadium allant de 0,10 à 0,37 % masse d'oxyde, ce qui est conforme à la littérature. Le taux de chrome est toujours inférieur à celui du vanadium avec un rapport V / Cr allant de 2,10 à 12,30 sauf pour l'échantillon n° 13 qui lui a un taux de chrome supérieur à celui du vanadium avec un rapport V / Cr de 0,50. Cette inversion du rapport explique peut être sa couleur bleu turquoise.

L'échantillon n° 25 bleu pâle a un taux faible de vanadium, un taux égal de chrome et donc un rapport V / Cr proche de 1 (0,90). Cette pierre présente un tel polychroïsme que bien que classée dans les tanzanites, elle aurait pu être incluse dans le tableau des zoïsites vertes.

La teneur en fer varie de 0,03 à 0,15. Dans la littérature, les tanzanites et les zoïsites de Tanzanie sont classiquement pauvres en fer.

Le strontium, quand il a été analysé, a un taux qui va de 0,18 à 1,14.

	N° 1	N°13	N°23	N° 24	N° 25	N° 26	N° 28	N° 32	N° 34	N° 35
couleur	bleu	bleu	bleu	violet	bleu	bleu	bleu	bleu	bleu	bleu
% oxyde										
Al ₂ O ₃	34.98	34.82	32.52	34.33	33.33	32.46	33.91	33.57	34.26	33.65
Si O ₂	40.61	40.78	39.48	41.27	39.60	39.70	40.15	39.03	39.10	40.56
Ca O	24.91	26.14	24.37	24.19	25.24	23.93	25.89	24.60	24.95	23.83
V₂ O₃	0.11	0.10	0.16	0.29	0.06	0.37	0.19	0.36	0.28	0.29
Cr₂ O₃	0.05	0.19	0.04	0.06	0.07	0.03	0.09	0.04	0.06	0.10
Na ₂ O			0.11			0	0.01	0	0	0
Fe ₂ O ₃	nd	nd	0.05	0.08	0.08	0.15	0.03	0.05	0.00	0.14
Sr O	na	na	na	0.22	0.18	0.53	0.49	1.14	0.30	0.18
Cs ₂ O	nd	nd	nd	0	0	0.02	0	0	0	0
Total	100.88	102	97.19	100.44	98.56	97.20	100.76	99.78	98.95	98.75
% atomique										
Al	14.62	14.58	14.49	14.56	14.46	14.29	14.43	14.44	14.16	14.52
Si	14.76	14.48	14.55	14.85	14.57	14.83	14.49	14.76	14.23	14.85
Ca	9.47	9.95	9.87	9.33	9.96	9.58	10.01	9.39	10.76	9.35
V	0.03	0.03	0.05	0.08	0.02	0.11	0.06	0.11	0.09	0.09
Cr	0.01	0.05	0.01	0.02	0.02	0.03	0.03	0.01	0.02	0.10
O	61.00	60.91	60.87	61.09	60.92	61.01	60.88	61.02	60.69	61.08
Mn		nd		0	0		0.00			
Fe	nd		0.02	0.02	0.03	0.05	0.01	0.02	0.00	0.04
Sr				0.05	0.04	0.11	0.11	0.26	0.07	0.04
Cs				0	0	0.00				
Total	100	100	100	100	100.02	99.99	100.02	100.01	100.02	100

Figure 59 : Composition chimique des tanzanites –résultat de l’analyse au MEB

nd : en dessous de la limite de détection - na : non analysé

L'échantillon n° 25 a été analysé de façon complémentaire sur le spectromètre EDAX-DX-4 du laboratoire CCIP à Paris par G. Bosshart. (Analyse qualitative). Les résultats corroborent ceux du MEB, avec en plus du Ti, Ga et Y et un doute sur la présence de Mn.

Les zoïsites vertes montrent un taux de chrome supérieur au taux de vanadium ce qui correspond bien à la littérature (Barot, 1992) sauf l'échantillon n° 33 qui a un taux de vanadium très largement au dessus de celui du chrome. L'origine de sa couleur reste inconnue. On peut envisager une zonation dans la chimie de cette échantillon et que l'analyse ait été effectuée dans une zone très appauvrie en chrome par rapport au reste de l'échantillon.

Les teneurs en fer et en strontium sont comparables aux résultats obtenus pour les tanzanites de notre échantillonnage.

	N° 12	N°14	N°18	N° 19	N° 30	N° 33
couleur	vert	vert	Vert	vert	vert	vert
% oxyde						
Al ₂ O ₃	35.16	33.60	34.22	34.05	33.80	35.44
Si O ₂	41.93	38.95	40.76	39.93	39.99	40.05
Ca O	24.91	26.85	24.14	26.26	23.56	25.65
V₂ O₃	0.15	0.19	0.10	0.17	0.07	0.21
Cr₂ O₃	0.19	0.25	0.16	0.15	0.09	0.05
Mn O ₂					0	0
Fe ₂ O ₃			0.05		0.06	0.03
Sr O	na	na	0.25	na	0.61	0.18
Cs ₂ O					0	0
Total	102.35	100	99.68	100.56	98.18	100.65
% atomique						
Al	14.62	14.43	14.56	14.49	14.35	14.52
Si	14.79	14.19	14.57	14.41	14.45	14.52
Ca	9.41	10.48	9.33	10.16	10.12	9.93
V	0.04	0.05	0.03	0.05	0.06	0.06
Cr	0.05	0.07	0.06	0.04	0.03	0.01
O	61.09	60.73	61.41	60.85	60.84	60.90
Mn						
Fe		0.05		0.01	0.02	0.01
Sr			0.04		0.14	0.04
Cs						
Total	100	100		100	100.01	99.99

Figure 60 : Composition chimique des zoïsites vertes- résultats du MEB.

nd : en dessous de la limite de détection - na : non analysé

Les zoïsites roses, oranges et jaune ont des taux assez bas de chrome et de vanadium en quantité quasi égale sauf l'échantillon n° 27 qui ne contient pas de chrome.

Seul l'échantillon n° 29 a eu un taux de manganèse significatif, dans les autres échantillons aucun manganèse n'a été détecté. Ils contiennent tous par contre une teneur en strontium assez importante notamment si on la compare à celle des échantillons de tanzanites.

Les taux de fer et de strontium sont comparables aux tanzanites et aux zoïsites vertes.

	N° 16	N°22	N° 27	N° 29	N°31
couleur	orange	orange	rose	rose	jaune
% oxyde					
Al ₂ O ₃	34.70	34.50	35.33	35.00	32.57
Si O ₂	40.65	39.95	40.59	39.78	40.10
Ca O	25.57	24.73	24.38	23.78	24.65
V₂ O₃	0.04	0.07	0.15	0.04	0.06
Cr₂ O₃	0.02	0.04	0.00	0.03	0.02
Mn O₂		nd	0	0.08	0
Fe ₂ O ₃		0.01	0.05	0.07	0.05
Sr O	na	0.10	0.54	0.75	0.72
Cs ₂ O			0	0	0.03
Total	101	99.4	101.08	101.03	98.02
% atomique					
Al	14.66	14.60	14.54	14.13	14.41
Si	14.57	14.31	14.72	14.28	14.51
Ca	9.82	10.06	9.56	10.67	10.03
V	0.02	0.02	0.04	0.02	0.01
Cr	0.01	0.02	0.00	0.01	0.01
O	60.92	60.96	61.01	60.68	60.86
Mn				0.01	0
Fe		0.01	0.01	0.03	0.04
Sr		0.02	0.12	0.19	0.15
Cs					0.01
Total	100		100.01	100.02	99.99

Figure 61 : composition chimique des échantillons zoisites roses, oranges et jaune- résultats du MEB

nd : en dessous de la limite de détection - na : non analysé

Le total en oxyde n'est pas de 100 % car l'eau n'est pas mesurée, les éléments traces ne sont pas comptabilisés et la surface étudiée n'est pas parfaitement perpendiculaire au faisceau d'électrons (incliné vers le détecteur : chiffre supérieur, incliné vers l'arrière : chiffre inférieur)

Le tableau suivant (Fig. 62) est une comparaison du rapport vanadium / chrome à la teneur de vanadium et chrome en fonction de la couleur des zoïsites.

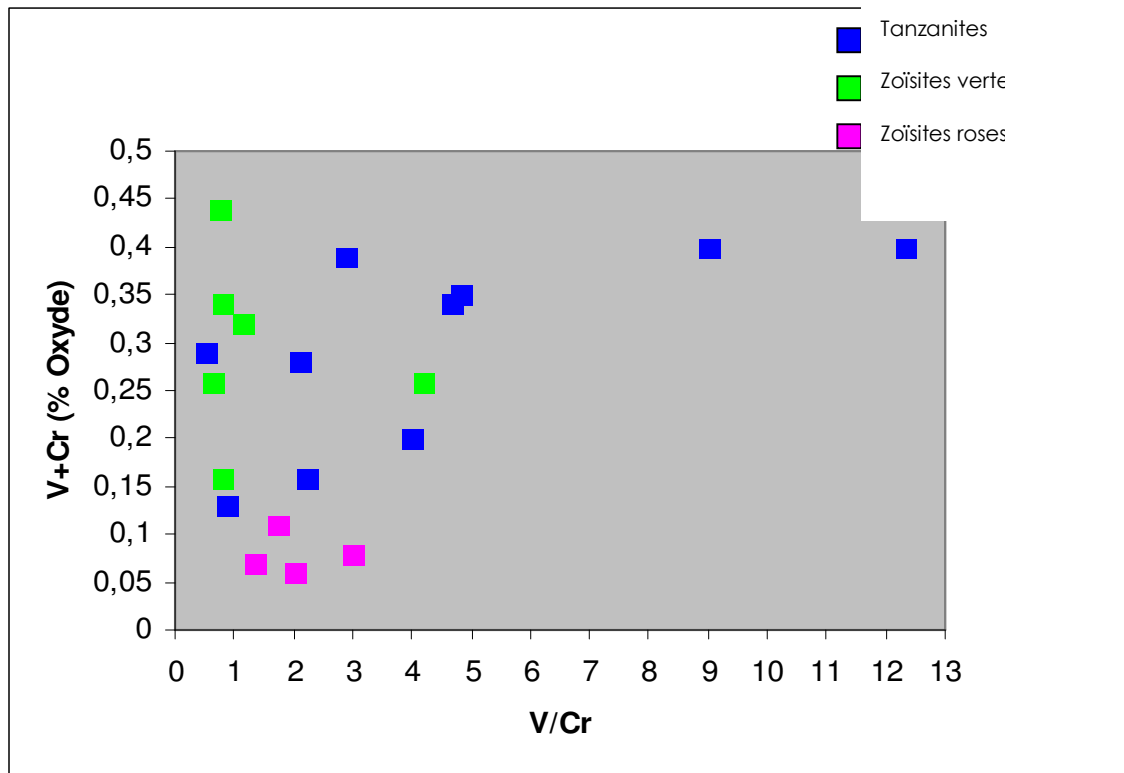


Figure 62 : Comparaison du rapport V/Cr à la teneur en V + Cr (teneur en chromogènes). Les symboles carrés verts correspondent aux zoïsites vertes, les bleus aux tanzanites. Les roses aux zoïsites jaunes, oranges ou roses

8.6 TRAITEMENT THERMIQUE

Les échantillons n° 16, 18, 19, 22 et 14 ont subi un traitement thermique. Les quatre premiers avec succès, le changement de couleur est évident (Fig. 63, 64, 65 et 66). Pour le dernier, échantillon n° 14, le résultat est moins probant avec une très légère modification de la couleur verte en une couleur verte nuancée de bleu (Fig. 67).

Les échantillons ayant répondu favorablement au traitement thermique ont tous les quatre un taux de vanadium supérieur à celui du chrome. Par contre l'échantillon n° 14 dont le changement de couleur n'est pas flagrant a un rapport inversé avec un taux de chrome supérieur à celui de vanadium.



Figure 63 : Modification de la couleur de l'échantillon n° 16 après un traitement thermique. A droite, pierre orange avant le traitement, à gauche l'échantillon est devenu violet avec le chauffage. (V_2O_3 : 0.04 %, Cr_2O_3 : 0.02 %) (dimensions: 4.9 x 6.6 x 7.8 mm)

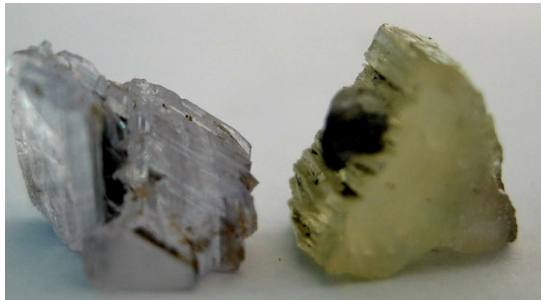


Figure 64 : Modification de la couleur de l'échantillon n° 18 après un traitement thermique. A droite de la photo, pierre verte avant le traitement, à gauche de la photo l'échantillon est devenu bleu clair avec le chauffage. (V_2O_3 : 0.10 %, Cr_2O_3 : 0.16 %) (dimensions : 5.1 x 8.2 x 8.9 mm)



Figure 65 : Modification de la couleur de l'échantillon n° 19 après un traitement thermique. A droite de la photo, pierre verte avant le traitement, à gauche de la photo l'échantillon est devenu bleu avec le chauffage. (V_2O_3 : 0.17 %, Cr_2O_3 : 0.15 %) (dimensions : 5.5 x 6.1 x 12.3 mm)



Figure 66 : Modification de la couleur de l'échantillon n° 22 après un traitement thermique. A droite de la photo, pierre orangée avant le traitement, à gauche de la photo l'échantillon est devenu bleu avec le chauffage. (V_2O_3 : 0.07 %, Cr_2O_3 : 0.04 %) (dimensions : 4.8 x 7.3 x 9.6 mm)

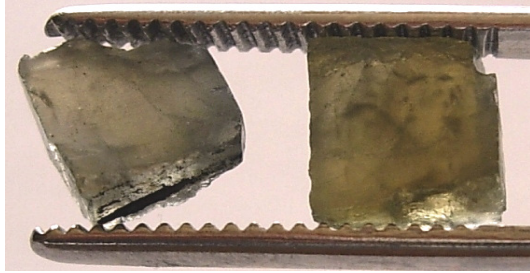


Figure 67 : Minime modification de la couleur de l'échantillon n° 14 après un traitement thermique. A droite, avant chauffage, la pierre est verte. A gauche, après le traitement, l'échantillon est vert avec une nuance de bleu. (V_2O_5 : 0.19 %, Cr_2O_3 : 0.25 %) (dimensions : 4.4 x 7.4 x 8.9 mm)

8.7 COLORIMETRIE

La longueur d'onde dominante représente très bien la nuance mesurée (en comparaison avec le diagramme CIELAB 1931) avec 561.9 nm pour la face verte jaunâtre, 582 nm pour l'axe principal du prisme et pour la face violette on retrouve l'index des couleurs pourpres (P.I. 0.0).

Le diagramme CIELAB 1976 (cercle des 7 couleurs spectrales ou primaires) indique non seulement la position de ces trois couleurs de l'échantillon n° 25 sous la

lumière du jour artificielle (D65) du spectromètre MCS (très similaire à la lumière du jour naturelle) mais aussi celles sous une source incandescente (A).

L'écart entre les deux symboles D65 (6500 K) et A (2856 K) pour les trois couleurs est très petit. Un véritable changement de couleur est absent. La différence en nuances Δh_{ab} est largement inférieure à 52° , la largeur d'une couleur spectrale.

(avec ΔC_{ab} : différence de saturation (D65 – A) et Δh_{ab} : différence de couleur (D65 – A))

Les tableaux et diagrammes suivants montrent les résultats pour les 3 directions d'observation, face violette (Fig. 68 et 69), face jaune marron (Fig. 70 et 71) et la face verdâtre (Fig. 72 et 73).

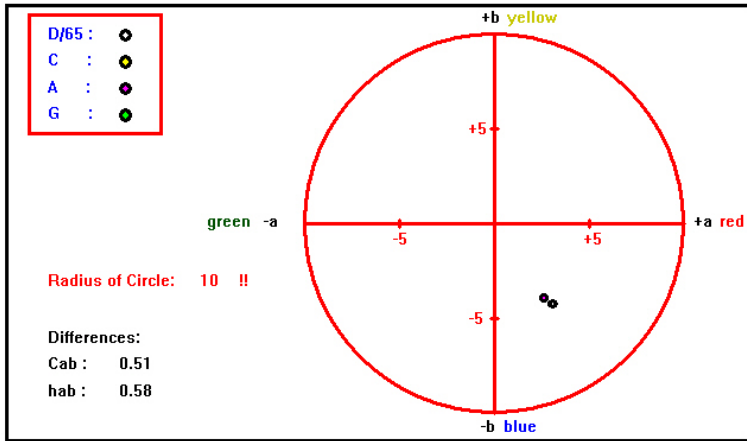


Figure 68 : Colorimétrie de la face violette – (axe a) – mélange des rayons alpha violet et bêta bleu.

Result of Measurement		tz6vpu.tlg		12/02/06				
Diffuse Illumination		2 Degree Observer						
Color Values CIE 1931								
Illuminate	x	y	Y	L*	a*	b*	Cab	hab
D/65	0.3079	0.3151	29.73	61.42	3.07	- 4.26	5.25	305.80
A	0.4475	0.3980	29.80	61.48	2.62	- 3.95	4.74	303.49
Differences:				- 0.07	0.45	- 0.30	0.51	2.31
Yonemura for Illuminate C								
Chromaticity : 0.018								
Wavelength : 0.0								
Saturation : 0.020								
Darkness Degree [Witt]: 3.10								

Figure 69 : Colorimétrie face violette – (axe a) – mélange des rayons alpha violet et bêta bleu.

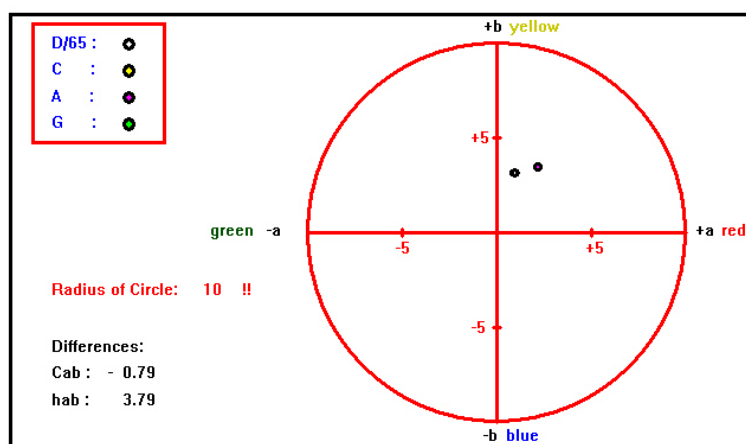


Figure 70 : Colorimétrie de la face jaune marron - (axe b)- mélange des rayons alpha violet et gamma jaune.

Result of Measurement		tz6grpu.tlg		12/02/06				
Diffuse Illumination		2 Degree Observer						
Color Values CIE 1931								
Illuminate	x	y	Y	L*	a*	b*	Cab	hab
D/65	0.3262	0.3391	11.40	40.24	0.97	3.14	3.28	72.87
A	0.4609	0.4086	11.58	40.55	2.18	3.44	4.07	57.69
Differences:				- 0.30	- 1.21	- 0.30	- 0.79	15.18
Yonemura for Illuminate C				Absorptionspeaks in [nm]				
Chromaticity : 0.027				445, 451, 493, 502, 517,				
Wavelength : 582.0				584, 592, 683, 699, 709,				
Saturation : 0.077				717, 731, 743, 764				
Darkness Degree (Witt): 5.36								

Figure 71 : Colorimétrie de la face jaune marron - (axe b)- mélange des rayons alpha violet et gamma jaune.

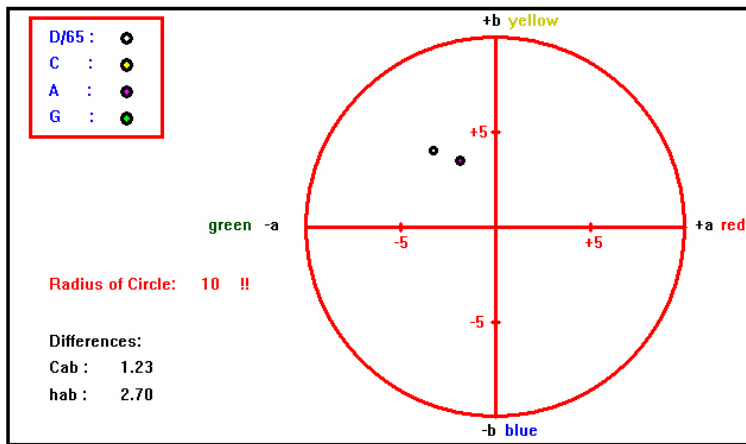


Figure 72 : Colorimétrie de la face verdâtre (axe b) – mélange des rayons bêta bleu et gamma jaune.

Result of Measurement		tz6ygr.tlg		12/02/06				
Diffuse Illumination		2 Degree Observer						
Color Values CIE 1931								
Illuminate	x	y	Y	L*	a*	b*	Cab	hab
D/65	0.3162	0.3420	36.40	66.82	- 3.25	4.03	5.18	128.91
A	0.4484	0.4146	36.32	66.77	- 1.86	3.49	3.95	118.10
Differences:				0.06	- 1.39	0.54	1.23	10.81
Yonemura for Illuminate C				Absorptionspeaks in [nm]				
Chromaticity : 0.015				452, 607, 744				
Wavelength : 561.9								
Saturation : 0.066								
Darkness Degree [Witt]: 2.60								

Figure 73 : Colorimétrie de la face verdâtre (axe b) – mélange des rayons bêta bleu et gamma jaune.

8.8 LUMINESCENCE

Après l'étude de tous nos échantillons, 4 ont une fluorescence nette, bleue aux UV Longs (Fig. 74). Il s'agit de 3 échantillons chauffés, n° 16, 19, 22 et de 1 échantillon non chauffé le n° 35.

Aux UV Courts, ils sont inertes.

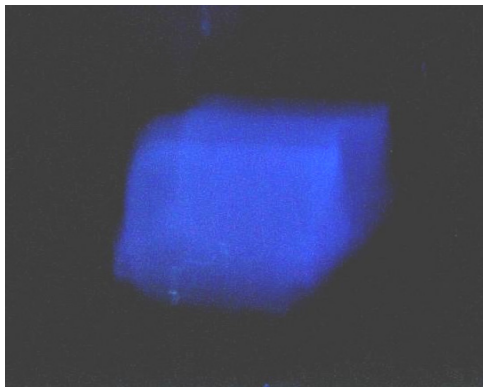


Figure 74 : Fluorescence bleue aux UV L de l'échantillon n° 35. (Dimensions 5 x 8.5 x 10.3 mm)

Les échantillons n° 16, 19 et 22 ont subis un traitement thermique par nos soins et ainsi nous avons pu constater qu'ils étaient devenus luminescents aux UVL après le chauffage.

Mais cela ne peut pas être une méthode de détermination d'un traitement thermique; en effet tous les échantillons chauffés ne sont pas luminescents et une pierre non chauffée peut être luminescente (échantillon n° 35, absence de traitement confirmée par la spectrométrie UV-Vis).

En étudiant les résultats de l'analyse chimique de surface, les taux de chrome et de vanadium de ces échantillons ne présentent pas de particularités par rapport aux autres pierres non luminescentes. La spectroscopie à main n'a rien révélé de particulier pour ces échantillons, notamment pas de raies des terres rares.

Comment expliquer les couleurs de luminescence ? Nous n'avons retrouvé aucune étude concernant ce sujet. Une analyse chimique plus complète permettrait peut être de mettre en évidence des éléments traces, des terres rares pouvant expliquer un tel phénomène.

8.9 SPECTROMETRIE RAMAN

Nous avons utilisé un cube orienté (prêt d' E. Fritsch) pour réaliser la spectrométrie Raman d'une tanzanite.

Les résultats correspondent bien à ceux relevés dans la littérature.

Le pic 3156 cm^{-1} correspond au groupement OH. Il est très sensible à l'orientation et est absent sur le spectre dans la direction de l'axe c.

Les bandes étroites montrent que les groupements OH sont parfaitement orientés dans le cristal.

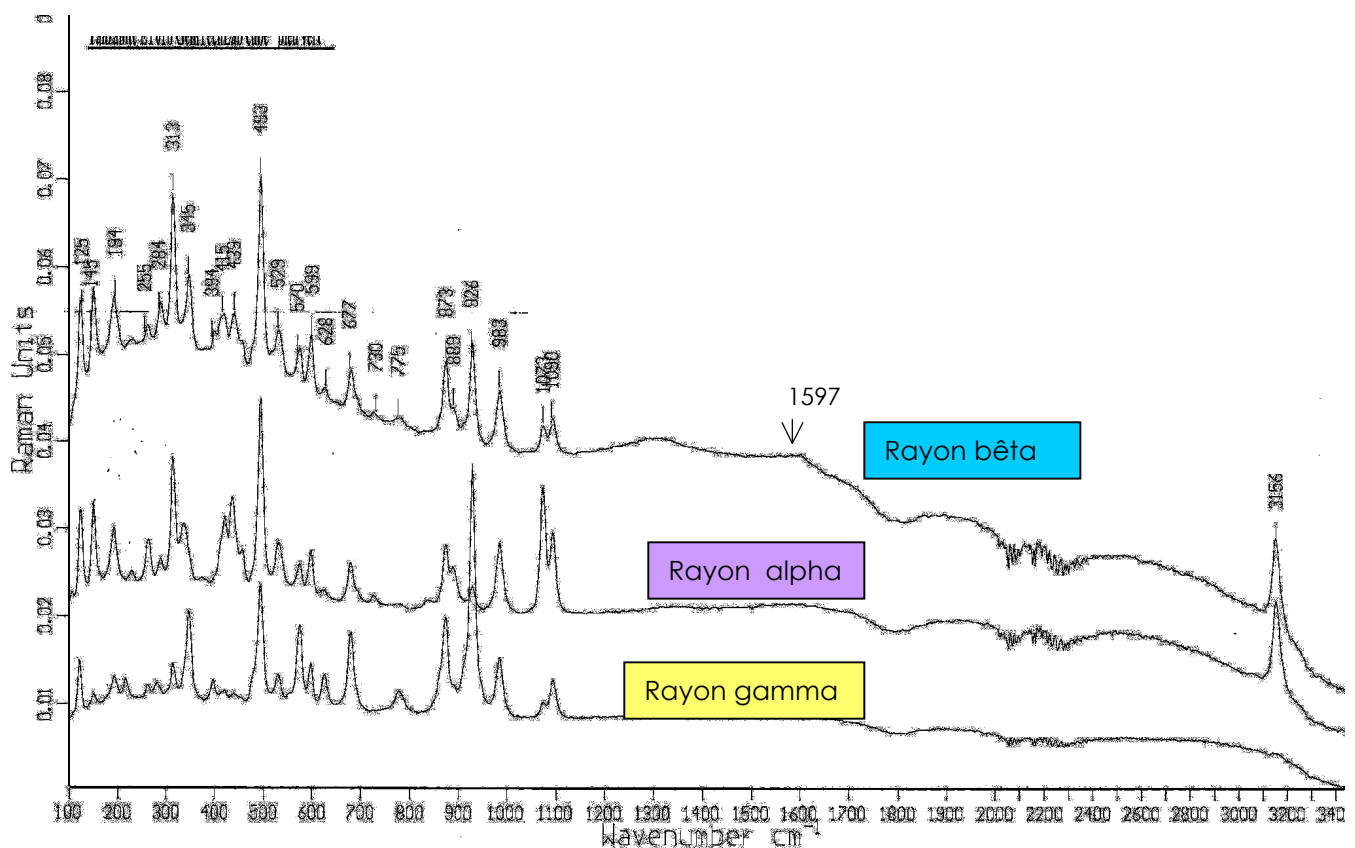


Figure 75 : Spectres Raman polarisés obtenus avec un cube orienté de tanzanite. Noter l'absence du pic à 3156 cm^{-1} sur le spectre dans la direction parallèle à l'axe c. Groupements OH orientés (bandes étroites)

8.10 SPECTROMETRIE d'ABSORPTION INFRAROUGE

Nous avons analysé les échantillons n° 11, 12, 13, 24, 25, 28, 31 et 35.

Les spectres présentant tous la même allure générale, ne seront représentés que ceux des échantillons n° 25 et 11. (Fig. 76)

Ils sont largement identiques aux spectres de zoïsites de référence.

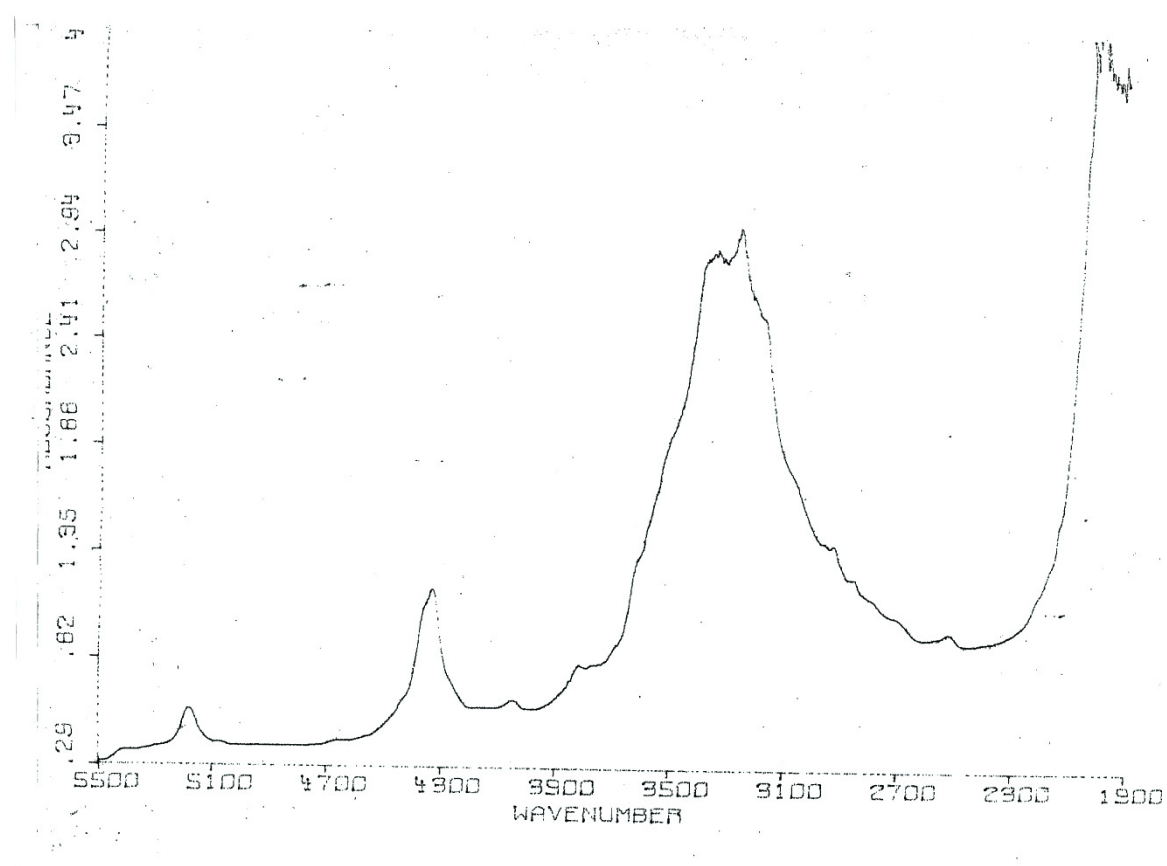


Figure 76 : Spectre Infra Rouges de l'échantillon n° 25. Il montre une absorption importante à 2168 cm^{-1} , une large bande de $3100\text{ à }3500\text{ cm}^{-1}$, un petit pic à 4046 cm^{-1} et une petite bande à 4345 cm^{-1} . Les pics sont larges signant la présence importante d'eau. Epaisseur de l'échantillon : $5,73\text{ mm}$.

La pierre n° 11 a été analysée avant et après chauffage avec des mesures réalisées dans la même direction cristallographique.

La bande correspondant à l'eau moléculaire a une amplitude beaucoup moins importante sur le spectre de la pierre chauffée (Fig. 77) Ceci peut indiquer que de l'eau est libérée lors du chauffage.

Les résultats de ces mesures n'ont pas été quantifiés ; il s'agit uniquement d'une constatation à la lecture des spectres infrarouges et sur un seul échantillon.

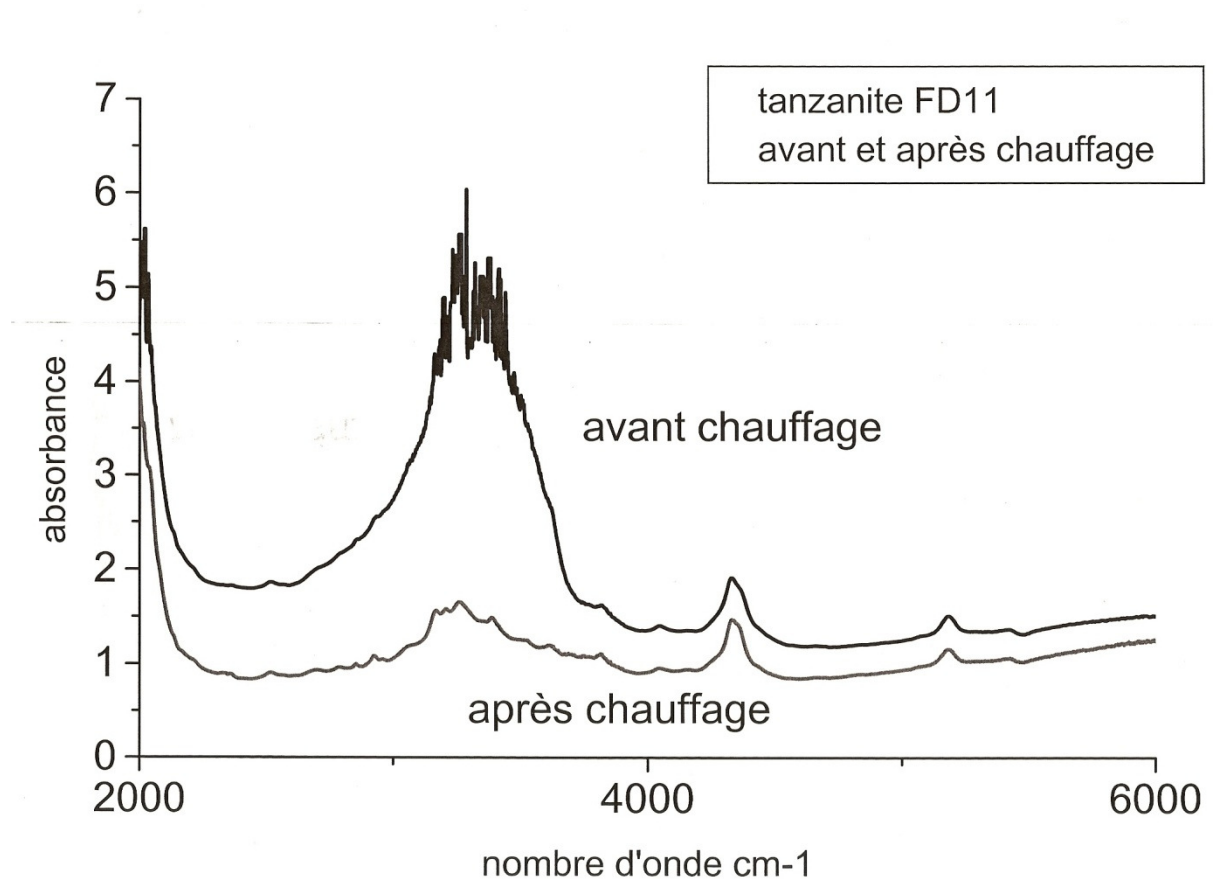


Figure 77 : Spectre infrarouge avant et après chauffage de l'échantillon n° 11. La direction cristallographique est identique. Noter la diminution très importante de la bande centrée à 3500 cm⁻¹ correspondant à l'eau moléculaire. Epaisseur de l'échantillon 5,4 mm.

8.11 SPECTROMETRIE d'ABSORPTION UV-VISIBLE

Tous les échantillons ont été étudiés. Cela a permis de conclure de façon formelle si la pierre avait été chauffée ou non.

C'est ainsi que les échantillons n° 13, 28 et 34 achetés comme n'ayant subi aucun traitement thermique se sont révélés avoir été traités.

Les spectres UV Vis sont dans une direction quelconque (spectres non polarisés) sauf indication contraire. La direction d'étude est précisée pour chaque figure ainsi que l'épaisseur de l'échantillon. Les taux des éléments chromogènes sont indiqués entre parenthèses.

Les spectres les plus significatifs sont présentés, trois tanzanites (Fig. 77, 78 et 79), deux zoïsites roses (Fig. 80 et 81), une zoïsite jaune (Fig. 82) et une zoïsite verte (Fig. 83).

Ensuite, nous étudierons les spectres polarisés de l'échantillon n° 25 (Fig. 84, 85 et 86).

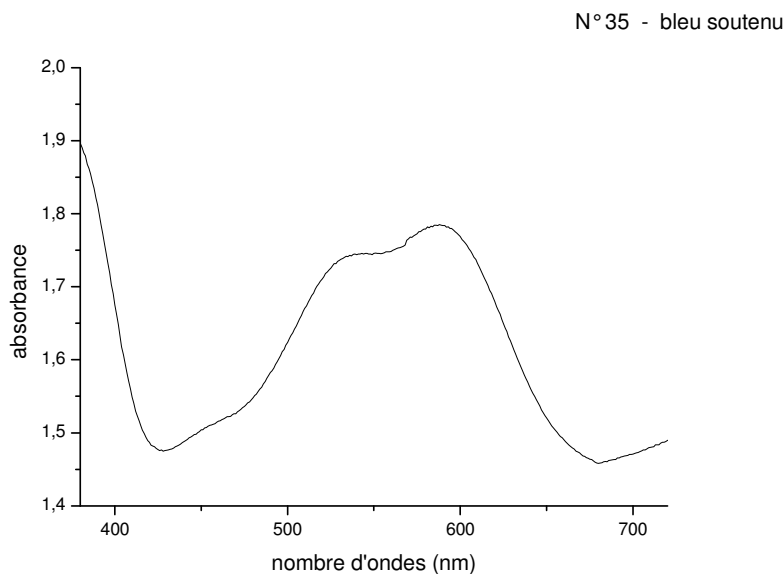


Figure 78 : Dans l'UV-Visible, le spectre d'absorption de l'échantillon n° 35 montre une large bande d'absorption entre 500 et 620 nm due à la présence de vanadium (590 nm) et de chrome (560nm), et deux fenêtres de transmission centrées sur 426 (violet) et 680 nm (rouge). Cela explique bien la couleur de la pierre dans son axe d'observation, axe a : bleu violet intense ainsi qu'à sa teneur des éléments chromogènes : V_2O_3 0,29 % et Cr_2O_3 0,10 %. Le décrochement vers 575 nm est dû au changement de filtre. L'absorption totale à partir de 420 nm montre qu'il s'agit d'une tanzanite non chauffée. Epaisseur de l'échantillon : 4,7 mm.

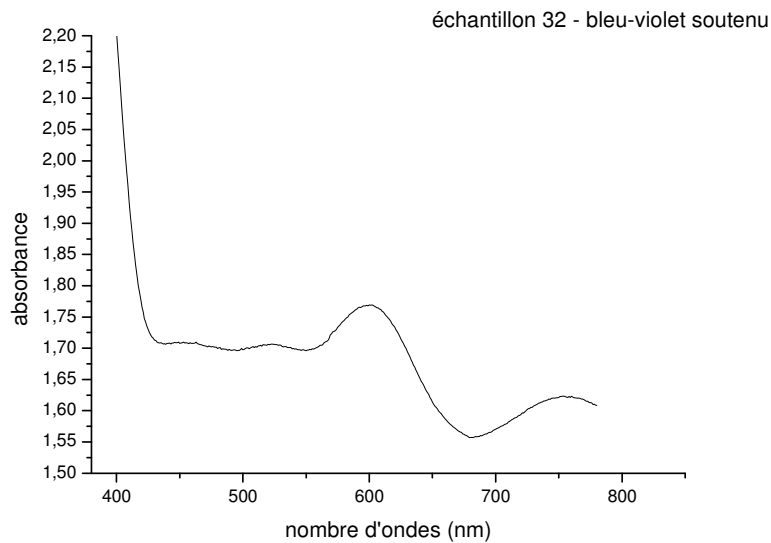


Figure 78 : Dans l'UV-Visible, le spectre d'absorption de l'échantillon n° 32 présente une bande d'absorption centrée sur 600 nm correspondant au vanadium, une absorption moins importante entre 400 et 550 nm correspondant au chrome avec une fenêtre de transmission centrée sur 680 nm. Cela explique bien la couleur de la pierre observée dans son axe a, violet –pourpre, le rouge passe et en quantité moindre le bleu violet. L'absorption totale à partir de 420 montre qu'il s'agit d'une tanzanite non chauffée. Epaisseur de l'échantillon : 3,9 mm (V_2O_3 0,36 % et Cr_2O_3 0,10 %)

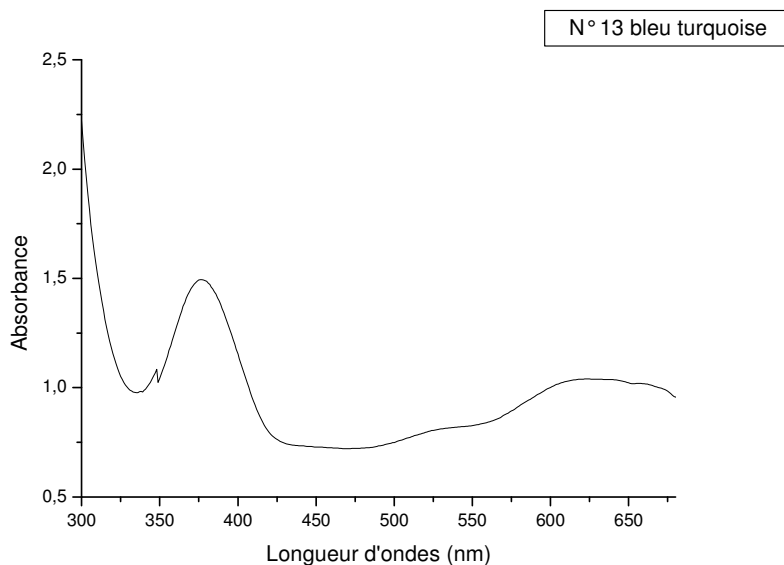


Figure 79 : Dans l'UV-Visible, le spectre d'absorption de l'échantillon n° 13 montre une bande d'absorption centrée vers 378 nm, une large bande centrée entre 560-625 nm et deux fenêtres de transmission, une à 335 nm et une plus large vers 466 nm. A note un léger épaulement vers 532 nm. La large bande d'absorption à partir de 560 nm est due au chrome et au vanadium dont les bandes se superposent. (V_2O_3 0,10 % et Cr_2O_3 0,19 %). Le décrochement vers 360 nm est dû au changement de lampe. Ce spectre explique bien la couleur turquoise de l'échantillon observée dans l'axe a. La pierre laisse passer le bleu et le vert. L'absorption totale à partir de 300 nm et la fenêtre à 335 nm montrent que cette tanzanite a subi un traitement thermique. Epaisseur : 6,4 mm.

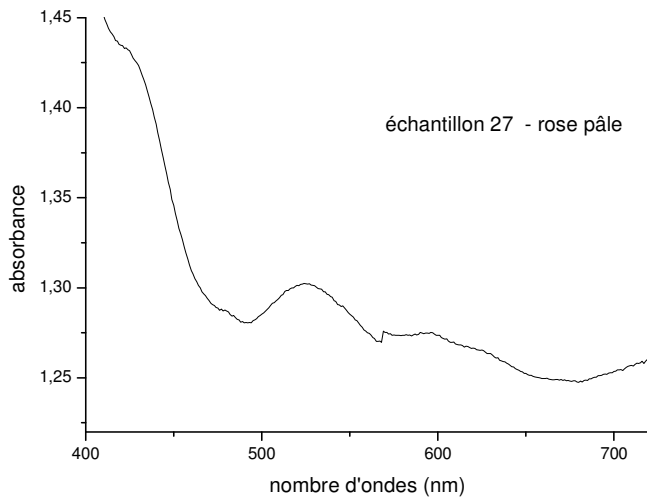


Figure 80 : Dans l'UV-Visible, le spectre d'absorption de l'échantillon n° 27 montre une bande d'absorption dissymétrique à 525 nm typique du manganèse trivalent (Mn^{3+}) qui est un fort absorbeur, une absorption totale à partir de 430 nm, une petite bande d'absorption vers 590 nm due au vanadium ainsi que deux petites fenêtres de transmission vers 490 et 675 nm. La pierre laisse passer du rouge et un peu de bleu. Cela explique bien la couleur rose pâle de la pierre observée dans l'axe a. Il faut noter que l'analyse chimique de cet échantillon n'a pas révélé la présence de manganèse (concentration inférieure à la limite de détection du MEB), alors qu'il est présent clairement en UV-Vis. Cela peut s'expliquer par l'analyse ponctuelle dans une zone incolore d'un échantillon zoné et également par le fait que le Mn^{3+} est un fort absorbeur. Epaisseur de l'échantillon : 4,4 mm. (Le décrochement à 580 nm correspond au changement de filtre)

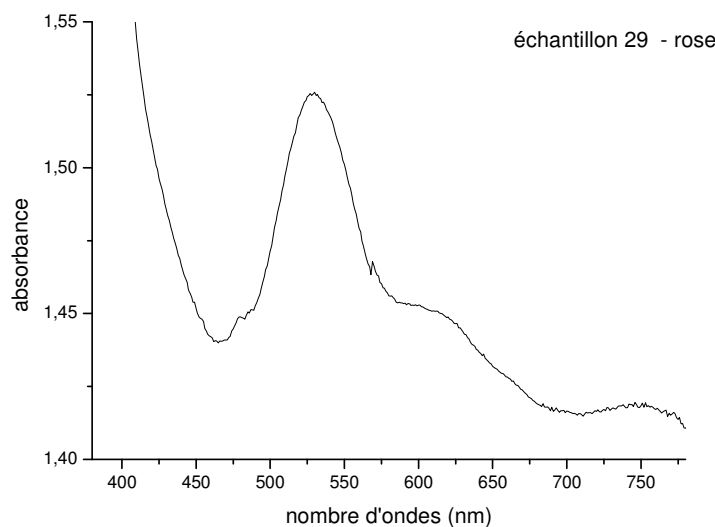


Figure 81: Dans l'UV-Visible, le spectre d'absorption de l'échantillon n° 29 montre une large bande d'absorption centrée vers 530 nm due au manganèse trivalent (Mn^{3+}) fort absorbeur, un épaulement vers 600-620 nm dû au vanadium trivalent, et deux fenêtres de transmission vers 460 et 700 nm. L'épaulement vers 478 nm correspond au manganèse divalent (Mn^{2+}) qui est un faible absorbeur. A partir de 415 nm, il y a absorption totale. La pierre laisse passer un peu de bleu et du rouge; cela explique bien la couleur rose soutenu avec une nuance de jaune de l'échantillon observé dans l'axe c. (V_2O_3 0,04 %, Cr_2O_3 0,03 %, MnO_2 0,08 %). Epaisseur de l'échantillon : 4,1 mm.

Il aurait été intéressant d'irradier l'échantillon n° 29 rose afin de transformer le Mn^{2+} en Mn^{3+} ($Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+} + e^-$) et ensuite d'étudier son spectre dans l'UV-Vis. Malheureusement une contrainte technique ne nous a pas permis de réaliser cette expérience.

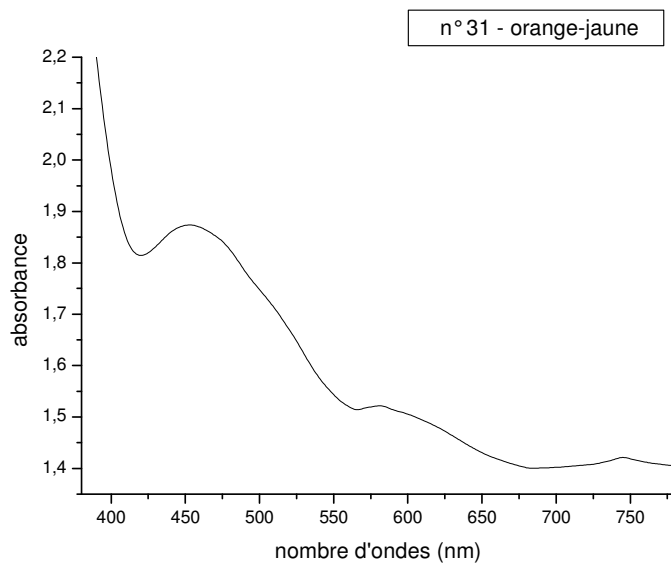


Figure 82 : Dans l'UV-Visible, le spectre d'absorption de l'échantillon n° 31 montre une bande d'absorption centrée vers 450 nm due au vanadium ainsi qu'un épaulement vers 580 nm du au vanadium et au chrome, une petite fenêtre de transmission vers 575 nm, et une à partir de 620 nm jusqu'aux infrarouges. La pierre absorbe le bleu et laisse passer les couleurs à partir du vert. Cela explique bien la couleur jaune orange avec une nuance de vert de la pierre observée dans l'axe c. (V_2O_3 0,06 % et Cr_2O_3 0,02 %). Epaisseur de l'échantillon : 7,6 mm.

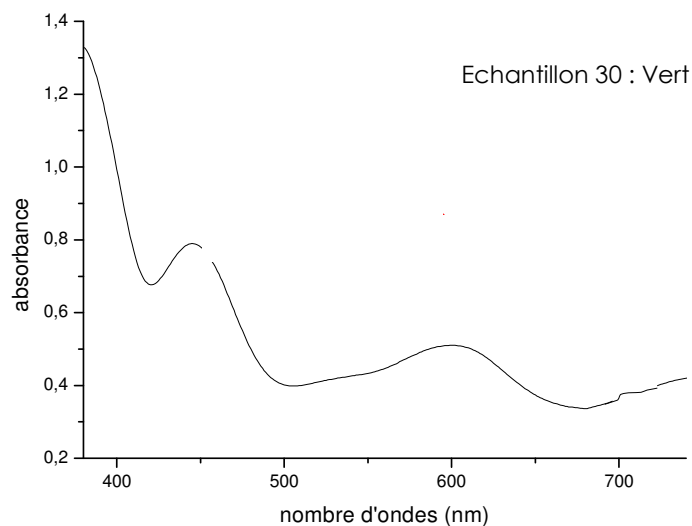


Figure 83 : Dans l'UV-Visible, le spectre d'absorption de l'échantillon n° 30 présente deux bandes d'absorption vers 445 nm et vers 600 nm dues au chrome et au vanadium avec deux fenêtres de transmission de 500 à 550 nm et vers 680 nm. La pierre laisse passer un peu de bleu, le vert et un peu de rouge. Cela explique la couleur vert avec une pointe de bleu de la pierre observée dans l'axe c. (V_2O_3 0,07% et Cr_2O_3 0,09%) Absorption totale à partir de 420 nm. Epaisseur de l'échantillon : 5,5 mm

L'échantillon n° 25 comportant des faces planes et parallèles, il a pu être réalisé des spectres polarisés dans les 3 directions cristallographiques. Cela met nettement en évidence des courbes d'absorption différentes correspondant à des couleurs d'observation différentes.

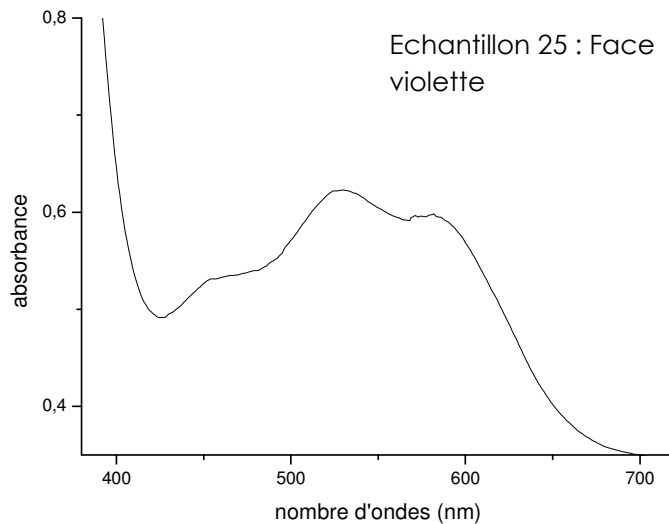


Figure 84 : Dans l'UV-Visible, le spectre d'absorption de l'échantillon n° 25 observé dans la direction de l'axe a, c'est à dire dans la direction de la couleur violette, présente une large bande d'absorption entre 500 et 600 nm correspondant au vanadium et au chrome avec deux fenêtres de transmission vers 430 nm et à 690 nm. (V_2O_3 0,06% et Cr_2O_3 0,07%) La pierre laisse passer le violet, le bleu et le rouge. Cela explique bien la couleur violette de la face observée. Epaisseur de l'échantillon : 5,95 mm

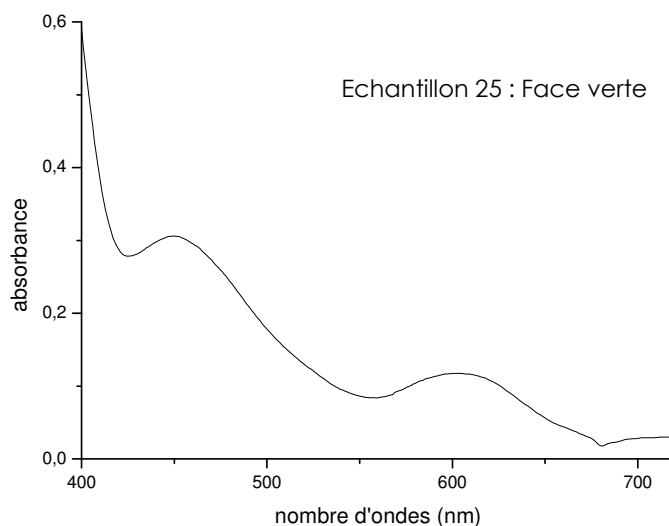
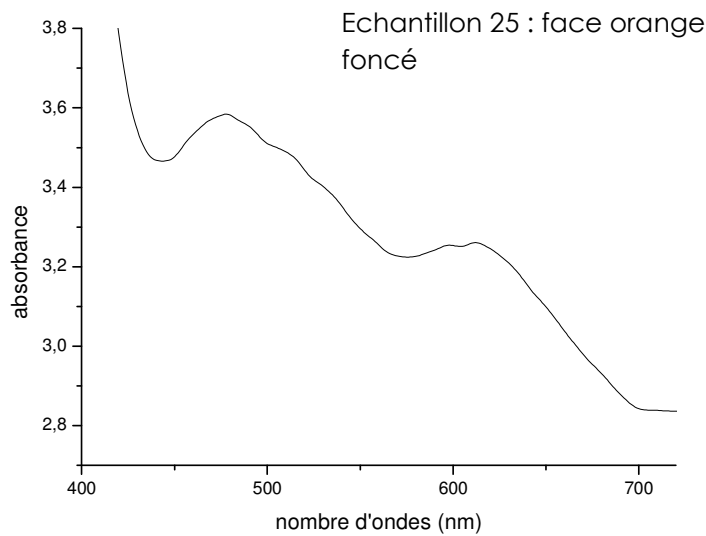


Figure 85 : Observée dans la direction de l'axe b, c'est-à-dire la face verte, le spectre d'absorption dans UV-Visible de l'échantillon n° 25 présente deux bandes d'absorption vers 470 et 600 nm dues au vanadium et au chrome, ainsi que des fenêtres de transmission vers 420, 550 et 680 nm. La pierre laisse passer très peu de violet, le vert et un peu de rouge; ce qui explique bien la couleur d'étude. Epaisseur de l'échantillon : 5,7 mm



**Figure 86: Observé dans l'axe c, l'échantillon n° 25 apparaît jaune orange. Dans l'UV-Visible, le spectre d'absorption présente deux larges bandes d'absorptions de 480 à 550 nm et vers 620 nm, avec deux petites fenêtres de transmission vers 430 et 570 nm. La pierre laisse passer très peu de violet, le jaune, un peu d'orange et du rouge. Cela explique bien la couleur d'observation.
Épaisseur de l'échantillon : 15 mm**

Nos résultats sont conformes à ceux décrits dans la littérature, l'absorption due au chrome vers 560 nm et celle due au vanadium vers 590 nm sont responsables de la coloration de nos échantillons. Sur nos spectres ces bandes d'absorption se confondent et rendent les interprétations difficiles.

CONCLUSION

Si dans l'ensemble les analyses courantes de laboratoire des échantillons n'ont pas montré de particularités par rapport à ce qui est décrit dans la littérature concernant les tanzanites et les zoïsites de couleur, notre étude a permis de distinguer :

- une Luminescence aux UV-Longs de certaines tanzanites.
- Une perte d'eau pendant le chauffage constatée lors de la spectrométrie infrarouge. La bande correspondant à l'eau moléculaire a une amplitude beaucoup moins importante sur le spectre de la pierre chauffée.
- La spectrométrie Raman montre des bandes étroites correspondant à des groupements OH parfaitement orientés.
- Un pléochroïsme qui n'est pas toujours celui décrit. Classiquement les tanzanites présentent un pléochroïsme bleu-violet-jaune, le traitement thermique transformant le jaune (rayon gamma) en bleu. Dans notre étude nous avons des tanzanites non chauffées ayant un rayon gamma bleu et des tanzanites chauffées ayant un rayon gamma jaune-vert.

L'étude du pléochroïsme n'est donc pas un critère discriminant pour savoir si une tanzanite a été chauffée.

- Les zoïsites vertes présentent un rayon violet et un rayon bleu mais d'intensité moindre par rapport aux tanzanites. La couleur verte ou jaune du rayon gamma a une intensité très importante.
- La confrontation des analyses chimiques et d'absorption UV-Visible nous a permis de mieux appréhender l'origine de la couleur dans la tanzanite et les autres zoïsites gemmes.
- La tanzanite contient bien du vanadium, la zoïsite verte du chrome et la zoïsite rose du manganèse, conformément à ce qu'annonce la littérature.
- L'échantillon 33 est bien vert mais ne contient presque pas de chrome. Nous proposons d'expliquer cette contradiction par une zonation chimique de la pierre : nous avons pu l'analyser dans une zone dépourvue de chrome alors qu'elle en contient par ailleurs.
- L'échantillon 27, de couleur rose pale, ne montre pas de manganèse au MEB, mais montre des bandes d'absorptions typiques de cet élément : nous expliquons cette contradiction par le fait que le manganèse trivalent est un absorbeur puissant susceptible de donner une belle coloration même en concentration trop faibles pour être détectées au MEB et également sans doute par l'analyse chimique dans une zone pauvre en manganèse d'un échantillon zoné.

A l'issue de ce travail, il m'apparaît que, si ma connaissance de cette pierre s'est enrichie, plusieurs questions sont restées sans réponse :

- Pourquoi des tanzanites sont luminescentes aux ultraviolets longs ?
- Quelle est l'origine de la couleur de certaines zoïsites ?
 - Pourquoi le vanadium qui d'habitude est à l'origine de la couleur verte de certaines pierres, donnerait dans le cas des tanzanites une couleur bleue ?
- Quelle serait la part du titane ?
- Quelle est l'origine de la couleur jaune du rayon gamma ?
- Que se passe-t-il exactement pendant le chauffage ?
- Quelles seraient les conséquences de l'irradiation sur la couleur ?

Cela pourrait faire l'objet d'une prochaine étude.

Je tiens à remercier le Pr Emmanuel Fritsch qui m'a apporté son soutien et son immense savoir, ainsi que toute l'équipe scientifique de l'IMN de Nantes, notamment Benjamin Rondeau. Je remercie également toutes les personnes qui m'ont fait part de leurs connaissances pour la rédaction de ce DUG.

SERIE CONTINUE de l'EPIDOTE

Clinozoïsite $\text{Ca}_2\text{Al}_3(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})=\text{Ca}_2\text{AlAl}_2(\text{SiO}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{O}(\text{OH})$ P 21/m 2/m

Epidote $\text{Ca}_2(\text{Fe},\text{Al})_3(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})=\text{Ca}_2(\text{Fe},\text{Al})\text{Al}_2(\text{SiO}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{O}(\text{OH})$ P 21/m 2/m

Piemontite $\text{Ca}_2(\text{Al},\text{Mn},\text{Fe})_3(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})=\text{Ca}_2(\text{Mn},\text{Fe})\text{Al}_2(\text{SiO}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{O}(\text{OH})$ P 21/m 2/m

Strontiopiemontite $(\text{Ca},\text{Mn})(\text{Sr},\text{Ca})\text{Mn}(\text{Al},\text{Mn},\text{Fe})_2(\text{SiO}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{O}(\text{OH})$ P 21/m 2/m

Niigataite $\text{CaSrAl}_3(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)\text{O}(\text{OH})$ P 21/m 2/m

Tweddillite $\text{CaSr}(\text{Mn},\text{Fe})_2\text{Al}[\text{Si}_3\text{O}_{12}](\text{OH})$ P 21/m 2/m

Mukhinite $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{V}(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})$ P 21/m 2/m

Androsite-(La) $(\text{Mn},\text{Ca})(\text{La},\text{Ce},\text{Ca},\text{Nd})\text{AlMnMn}(\text{SiO}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{O}(\text{OH})$ P 21/m 2/m

Dollaseite-(Ce) $\text{CaCeMg}_2\text{AlSi}_3\text{O}_{11}(\text{OH},\text{F})_2$ P 21/m 2/m

Dissakisite-(Ce) $\text{Ca}(\text{Ce},\text{REE})(\text{Mg},\text{Fe})(\text{Al},\text{Fe})_2\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$ P 21/m 2/m

Allanite-(Y) $(\text{Y},\text{Ce},\text{Ca})_2(\text{Al},\text{Fe})_3(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})$ P 21/m 2/m

Allanite-(La) $\text{Ca}(\text{REE},\text{Ca})\text{Al}_2(\text{Fe},\text{Fe})(\text{SiO}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{O}(\text{OH})$ P 21/m 2/m

Allanite-(Ce) $(\text{Ce},\text{Ca},\text{Y})_2(\text{Al},\text{Fe})_3(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})$ P 21/m 2/m

Ferriallanite-(Ce) $\text{CaCe}(\text{Fe},\text{Fe},\text{Al})_3[\text{SiO}_4][\text{Si}_2\text{O}_7]\text{O}(\text{OH})$ P 21/m 2/m

Khristovite-(Ce) $(\text{Ca},\text{REE})(\text{Ce},\text{REE})(\text{Mg},\text{Fe},\text{Cr},\text{Ti},\text{V},\text{Al})\text{MnAl}(\text{SiO}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{OH})(\text{F},\text{O})$ P 21/m 2/m

Gatelite-(Ce) $(\text{Ca},\text{Ce},\text{La},\text{Nd})_4(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_4[\text{Si}_2\text{O}_7][\text{SiO}_4]_3(\text{O},\text{F},\text{OH})_3$ P 21/a 2/m

Hancockite $(\text{Ca},\text{Pb},\text{Sr})_2(\text{Al},\text{Fe})_3(\text{SiO}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{O}(\text{OH})$ P 21/m 2/m

Zoisite $\text{Ca}_2\text{Al}_3(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})=\text{Ca}_2\text{AlAl}_2(\text{SiO}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{O}(\text{OH})$ Pnmc 2/m 2/m 2/m

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Anderson B.W.,(1968), Three items of interest to gemmologists, *Journal of Gemology*, Vol. 11, n° 1, pp 1-3
- Arlabosse J.M., pléochroïsme de la tanzanite, <http://www.geminterest.com>, consulté le 06.06.07
- Barot N.R., Boehm E. W., (1992), Gem Quality Green Zoisite, *Gems & Gemology*, vol. 28, n° 1, pp 4-15
- Bariant P., Cesbron F., geffroy J. (2005), Les minéraux, leurs gisements, leurs associations, *Minéraux & Fossiles*, Hors-série n° 19, pp 94-95
- Boehm E., (2002), Green zoisite reappears, *Gems & Gemology*, Vol. 38 , n° 2, pp 182-183
- Bridges C., (2007), le grenat vert tsavorite, *revue de Gemmologie*, n° 161, pp 4-7
- Crown A. (1999), A follow-Up to the Mine Disaster of april 9, 1998 at Merelani, Tanzania, *Gems & Gemology* , Vol. 35, n° 3, pp 141-142
- Dollase W.A. (1968), Refinement and comparison of the structures of zoisite and clinozoisite, *The American Mineralogist*, vol 53, pp 1882-1898
- Faye G. H., Nickel E. H. (1971), On the pleochroism of vanadium-bearing zoisite from Tanzania, *The Canadian Mineralogist*, n° 10, pp 812-821
- Fritsch E. et Rossman G. R. (1999), L'origine de la couleur dans les gemmes, *Revue de gemmologie AFG*, n° 137, pp 17-23
- Gautron L., (2005), Filtres colorés Hanneman pour pierres gemmes, *Revue de Gemmologie A.F.G.*, n° 153, pp 20-24
- Gübelin E.J. & Koivula J.I. (2006), Photoatlas of inclusions in gemstones, *Opinio Publishers Basel, Switzerland*, Volume 2, pp 801 – 810
- Guide du routard, Kenya - Tanzanie 2007, 245 pages
- Hurlbut C.S. Jr., (1969), Gem zoisite from Tanzania, *The American Mineralogist*, vol. 54, n° 5-6, pp 702-709
- Johnson M.L., Koivula J.I., (1996), *Gems & Gemology*, Vol. 32, n° 4, another tanzanite imitation: synthetic spinel triplets, pp 289-290
- Johnston P., (2004), Insider gemologist : what are the identifying characteristics of tanzanite, and how is it distinguished from imitations ? , *GIA (Electronic bulletin)*, vol 6, issue 20, http://www.gia.edu/newsroom/349/startrow/71/gia_insider.cfm, consulté le 05.11.2006

- Kiefert L. & Schmidt S.T., (1996), Some tanzanite imitations, *Gems & Gemology*, Vol. 32, n° 4, pp 270-276
- Koivula J.I., Kammerling R.C., Fritsch E.,(1993), Gem News, parti-colored zoisite, *Gems & Gemology*, Vol. 29, n° 1, pp 63
- Krzemnicki M. S., (2006), Tanzanite, Newsletter n° 4, SSEF, <http://www.ssef-alumni.org>, pp 5
- Lavinsky R., (2007), <http://www.mineralatlas.com/mineral%20photos/Z/zoisitecp9.htm>, consulté le 15.06.2007
- Liddicoat, R.T., Jr, & Crowningshield G.R., (1968), more about zoisite, *lapidary J.*, n° 22, pp 736-740
- 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, *Color research and application*, Vol. 20, n° 4, pp 245-250
- Malisa E.(1987), Geology of the tanzanite gemstone deposits in the Lelatema area, northeast Tanzania. *Annales Academiae Scientiarum Fennicae, Series A, III. Geological- geographica*, Vol. 146, pp 1-160
- Miller Jeff, (2008), Labs identify New tanzanite Treatment, Rapaport, <http://www.diamonds.net/news>, consulté le 28.05.08
- Nassau K, (1994), Synthetic Forsterite and Synthetic Peridot, *Gems & Gemology*, Vol. 30, n° 2, pp 102 – 108
- Notari F., Boillat P.Y., Grobon C., (2001), La tanzanite : détection du traitement thermique, *Revue de gemmologie A.F.G.*, n° 141/142, pp 34-36
- Pinet M., Smith D.C., Lasnier B. (1992), la Microsonde Raman en Gemmologie, Hors-série de la revue de Gemmologie A.F.G., pp 43.
- Rossmann G.R., Mineral Spectroscopy Server, <http://minerals.gps.caltech.edu/FILES/Index.html>, consulté le 5 mai 2007
- Saul John, <http://www.swalagemtraders.com/articles/images/Tanzanite/De-Souza-purchase>, consulté le 2 juin 2007.
- Scheepers R. & C., (2003), Update on tanzanite mining by AGFEM, *Gems & Gemology*, Vol. 39, n° 4, pp 337-338
- Schmetzer K., Bank H., (1978-79), Bluish-green zoisite, *Gems & Gemology*, Vol. 16, n° 4, pp 121-122
- Schumann W., (2000), Famille de la zoisite, *Guide des Pierres précieuses, pierres fines et ornementales*, Edition Delachaux et Niestlé, pp 160
- Simonet C., Okundi S., (2003), Prospecting methods for coloured gemstone deposits in Kenya, *Afric. J. Sci. & Tech. Science & Engineering Series 4*, pp 44 – 55
- Tanzanite One Limited Report, August 2004, [ww.tanzaniteone.com/tanzaniteone-investoraim.Asp](http://www.tanzaniteone.com/tanzaniteone-investoraim.Asp), consulté le 06.07.06

Vance B., (1999), Tanzanite Fluorescence : a seldom-noted property, Gem News, Gems & Gemology, Vol. 35, n° 2, pp 150-151

Walton L., Marshall D., (2007), Tanzanite and Tsavorite, Geology of Gem Deposits, Mineralogical Association of Canada, Short Course Series, Vol. 37, pp 153-160

Webmineral, Zoïsite et clinozoïsite, consulté le 13/09/05,
<http://www.webmineral.com/data/Zoisite.shtml>
<http://www.webmineral.com/data/Clinozoisite.shtml>

Webster R. (1970), Gems: Their Sources, descriptions and Identification. Butterworth & Co, London, pp 308

Wentzell C.Y., (2000), Gem News, bicolored zoïsite, Gems & Gemology, Vol. 36, n° 2, pp 159

Winter C. H., (2005), a Students' Guide To Spectroscopy, OPL Press, p 44

Zancanella V., (2004), Tanzanite, The true story, édition Naturalis Historia