



Lyon 1



**UNIVERSITÉ
DE LORRAINE**

geo
Ressources

Diplôme universitaire de Gemmologie

présenté devant
l'Université de Lyon Claude Bernard
U.F.R Sciences

par

Elisa Landais

**Etude en microspectroscopie infrarouge d'émeraudes afin
d'en déterminer l'origine géographique.**

Table des matières

I. Introduction	4
II. L'émeraude	5
1. Caractéristiques chimiques et structurales	5
2. Gîtologie	6
a. Afghanistan	6
b. Brésil	7
c. Colombie	7
3. Traitements possibles	9
a. Huilage	9
b. Utilisation de résine	9
4. Emeraudes synthétiques	9
a. Méthode par « flux » ou fondants anhydres	9
b. Méthode hydrothermale en autoclave	10
III. Etat de l'art : Les principales voies de recherches suivies dans la traçabilité des émeraudes	10
1. La couleur est-elle caractéristique d'un gisement ?	10
2. L'utilisation des inclusions	11
3. Détermination de l'origine géographique au travers des éléments traces	11
4. L'analyse isotopique	11
5. Une méthode non destructive et précise : la microspectrométrie infrarouge	12
IV. Présentation des échantillons	13
1. Afghanistan	13
2. Brésil	14
3. Colombie	16
4. Synthétiques	17
V. Techniques de caractérisation traditionnelles et résultats	19
1. Réfractomètre	19
a. Méthode	19
b. Résultats	19
2. Polariscopes	20
a. Méthode	20
b. Résultats	20
VI. Techniques de caractérisation microspectroscopiques et résultats	21
1. Raman	21
a. Méthode	21
b. Résultats	21
<i>i. Afghanistan</i>	<i>21</i>
<i>ii. Brésil</i>	<i>22</i>
<i>iii. Colombie</i>	<i>24</i>
2. Microspectroscopie infrarouge	25
a. Méthode	25
b. Résultats	25
<i>i. Afghanistan</i>	<i>25</i>
<i>ii. Brésil</i>	<i>27</i>
<i>iii. Colombie</i>	<i>30</i>

VII. Discussion: détermination d'une localité 34

1. Limites des méthodes traditionnelles 34
 - a. Réfractomètre 34
 - b. Polariscope 35
 - c. Raman 35
2. L'utilisation des bandes HOD caractéristiques 36
 - a. Précision d'une localité d'origine 36
 - b. Réfuter une identification précédemment établie 37
 - c. Différencier les pays et mines d'origines: généralités et comparaisons 37
 - d. Un mot sur les émeraudes synthétiques 39

VIII. Conclusion 40

IX. Bibliographie 41

X. Annexes 42

1. Spectres Raman détaillés 42
 - a. Aghanistan 42
 - b. Brésil 42
 - c. Colombie 44
2. Qu'est ce qu'un type d'eau ? 45
3. Pense-bête pour identifier les émeraudes via la signature HOD en μ FT-IR 46

I. Introduction

Les émeraudes, sources de rêves et de légendes, ont été porteuses de nombreux symboles au cours de l'histoire. La fascination pour cette gemme est peut-être tout d'abord due à sa couleur verte, nuance pour laquelle l'œil est le plus sensible. Elle est également plus rare que le diamant. Cette gemme est celle étant connectée à l'activité minière humaine la plus ancienne enregistrée, en effet des traces d'exploitation se retrouvent en Egypte depuis l'Antiquité. Jusqu'au Haut Moyen-âge, les béryls étaient encore très rares et donc très coûteux. Les seuls gisements connus des européens étaient alors ceux du Djebel Sikaït en Egypte (découverts en 1500 avant J-C puis perdus pendant l'Antiquité jusqu'au XIX^{ème} siècle) et d'Habach en Autriche (connue depuis les Celtes). Lorsque les espagnols découvrent le continent sud-américain au milieu du XVI^{ème} siècle, les nombreux gisements d'émeraude de la Colombie et du Brésil vont fournir des gemmes pour les cours princières d'Europe et d'Asie.

Les émeraudes ont été des bijoux de nombreuses personnalités historiques notables comme Henry II (bague du roi d'Irlande pour son couronnement en 1171) ou Louis XIV (émeraude colombienne de 17 carats alors estimée à 12 000 £ [1]). César les collectionnait pour leurs supposées vertus guérisseuses. Même le Saint Graal, qui aurait collecté le sang du Christ, aurait été



[1] Photo de l'émeraude de Louis XIV © Musée Homme d'histoire Naturelle - François Farges



[2] Photo de l'émeraude de la Sainte Couronne de France © Musée Homme d'histoire Naturelle - Jean Lossel

taillé dans une gigantesque émeraude. Une autre émeraude appartenant aux rois de France est d'un intérêt gemmologique tout particulier puisqu'elle provient de la mine historique d'Habach qui est maintenant épuisée. Il s'agit d'une émeraude de 51,5 carats taillée dans l'Antiquité, vraisemblablement apportée en France par Anne de Kiev lors de son mariage avec Henri I en 1051. Elle appartient à Saint Louis qui la fit monter sur la Sainte Couronne de France.

L'émeraude est plus rare que le diamant et peut avoir une valeur commerciale mille fois supérieure à celle de l'or. Deux types de gisements se retrouvent à travers le monde. Les occurrences les plus communes sont celles en relations avec des pegmatites regroupant des roches mafiques/ultramafiques. Ces roches basiques contiennent du chrome et du vanadium nécessaires à la cristallisation de l'émeraude. La gemme se concentre dans des phlogopites ou plagioclases qui résultent du métamorphisme de contact entre l'intrusion granitique et les roches originales. Le second type de gisement est lié à la circulation de fluides hydrothermaux dans des zones de failles, cisaillements ou chevauchements qui réagissent avec des roches mafiques/ultramafiques ou sédimentaires contenant les éléments nécessaires à la création des émeraudes.

Si rare et si précieuse, la détermination de sa provenance est importante aussi bien d'un point de vue commercial (les prix des émeraudes diffèrent en fonction de leur provenance) que d'un point de vue historique (retracer les anciennes routes commerciales) mais également géopolitique. C'est le cas des émeraudes afghanes tout particulièrement qui, malgré leur qualité exceptionnelle semblable aux émeraudes colombiennes, ont une valeur commerciale bien inférieure parce qu'elles financent le conflit présent dans ce pays du Moyen-Orient.

La recherche dans le domaine de la traçabilité s'est accélérée dans les années 90 lorsque la Colombie s'est rendue compte qu'il circulait sur le marché international plus d'émeraudes dites colombiennes que ce que le pays produisait. Cinq voies principales de recherches ont été explorées dans ce but (voir partie III). Dans ce contexte de

recherches, les chercheurs de l'école de Nancy a apporté des avancées significatives à partir de leurs recherches sur l'isotopie des émeraudes : l'utilisation de ^{18}O et des molécules HOD présents dans les canaux structuraux de la gemme. Ces avancées ont été classées parmi les cinquantes plus grands événements dans l'histoire des gemmes de l'Antiquité à nos jours ([Revue de l'Association Française de Gemmologie – Sept 2013 – n°185](#)). Le premier événement correspondant aux premiers écrits sur la gemmologie datant de l'Antiquité (384-287 avant JC) signés par Aristote et Théophraste et d'un point de vue chronologique, les travaux de l'école de Nancy sont 46^{ème}.

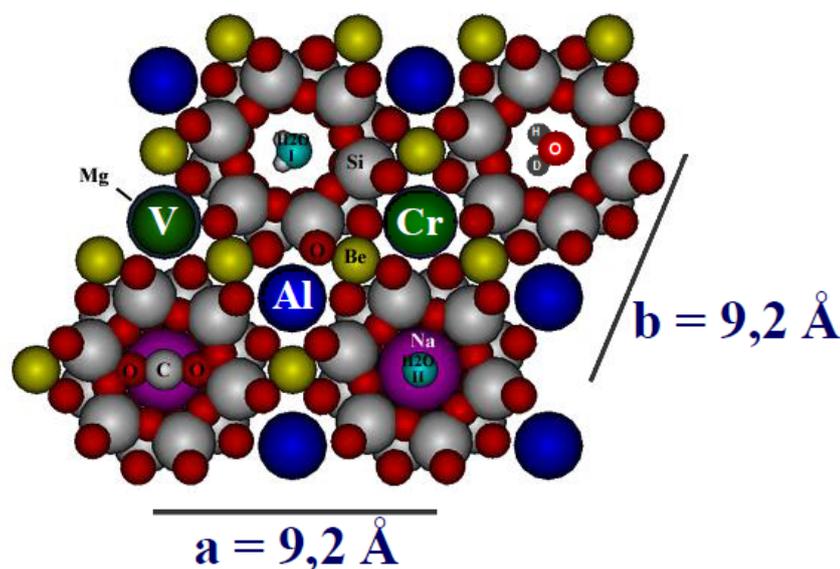
Dans ce travail, nous nous focaliserons essentiellement sur les avancées obtenues sur l'isotopie des molécules d'eau en utilisant une méthode non destructive, la microspectrométrie infrarouge à transformée de Fourier [6]. Nous regarderons également quelle précision peuvent avoir certaines des méthodes de gemmologie classique, comme le réfractomètre et le polariscope, en matière de localisation de l'origine des émeraudes. Les émeraudes que nous allons étudier proviennent de trois pays différents : l'Afghanistan, le Brésil et la Colombie. Elles sont naturelles mais peuvent être traitées. Quatre émeraudes synthétiques seront également analysées pour comparaison.

II. L'émeraude

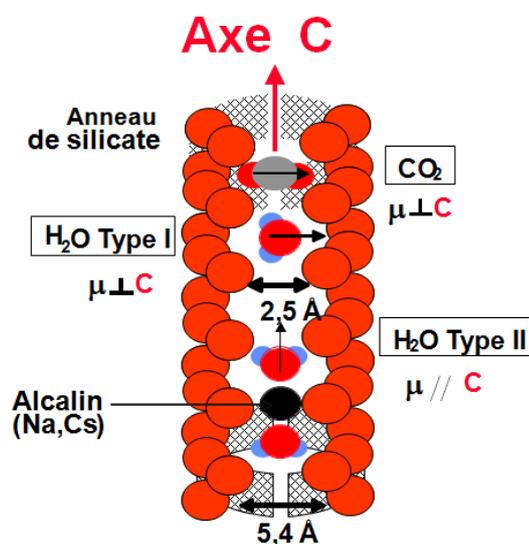
1. Caractéristiques chimiques et structurales

L'émeraude est une gemme silicatée de formule parfaite $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ ayant des substitutions notamment en chrome et vanadium, ce qui lui donnent sa couleur verte. Elle est rare car sa cristallisation repose sur la rencontre improbable de béryllium et d'éléments alcalins que l'on retrouve dans les roches acides produites par les magmas très différenciés, et de chrome et de vanadium qui sont des éléments à affinité mantellique qui va s'intégrer aux formations mafiques ou ultramafiques.

Elle fait partie de la famille des béryls, des cyclosilicates comportant six hexagones de tétraèdres de Si empilés qui forment la structure caractéristique « honey-comb » [3]. De larges canaux ouverts et parallèles à l'axe C du cristal se forment et des cavités entre $5,1\text{Å}$ et $2,8\text{Å}$ se situent dans ces canaux. Les hexagones sont reliés par des tétraèdres de béryllium et des octaèdres d'aluminium. Des substitutions sont possibles mais les alcalins (Na, Cs) sont trop gros pour se substituer dans la structure donc ils se placent dans les cavités des canaux. En effet, la structure cristalline favorise l'incorporation d'impuretés au sein du réseau lors de la genèse de l'émeraude. Parmi les éléments pouvant s'introduire en substitution ou dans les canaux, le chrome et le vanadium sont responsables de la couleur verte de la gemme. Il est également possible de retrouver les éléments suivants dans la structure : Li, F, Mg, Ca, Fe et Rb. Le béryl en lui-même est anhydre. Cependant des fluides tels que l'eau ou le dioxyde de carbone se logent dans les canaux [4]. L'eau peut ainsi représenter jusqu'à 2,5% en poids de la gemme [14].

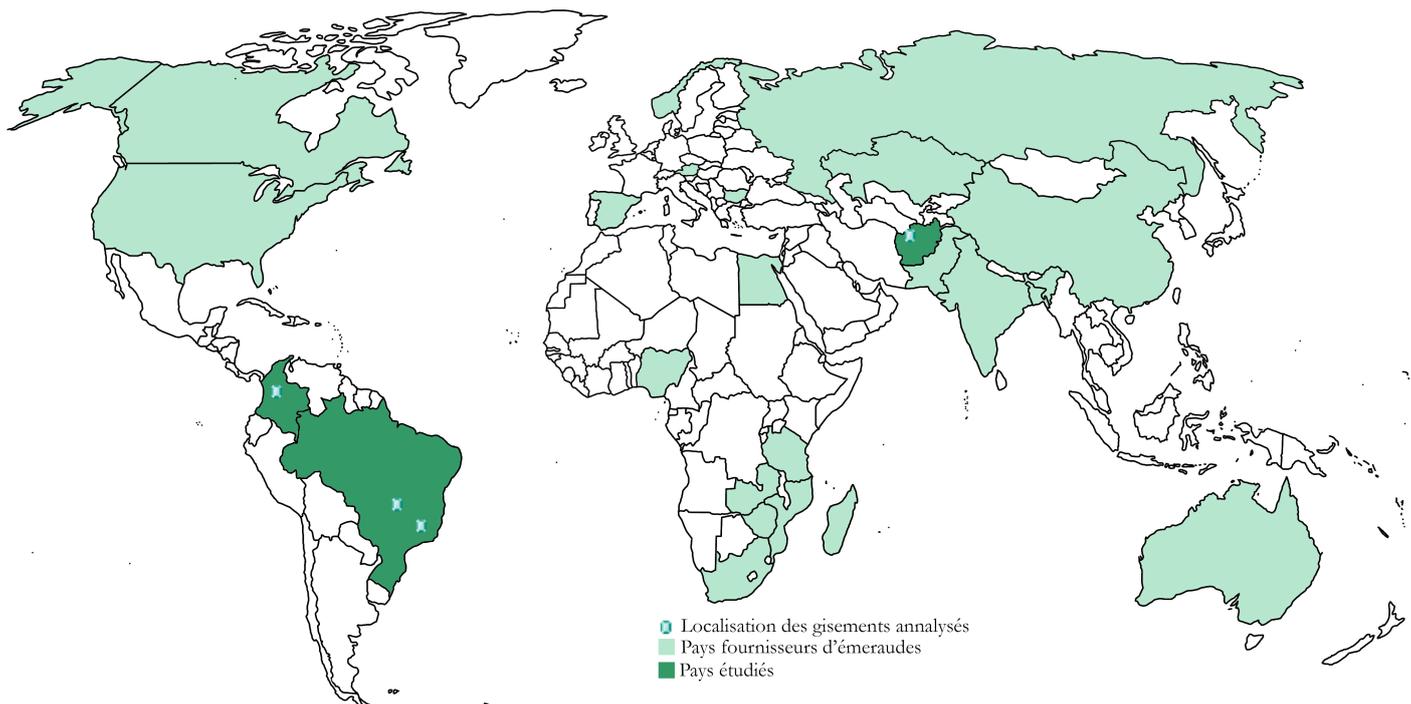


[3] Modèle de la structure atomique d'une émeraude.



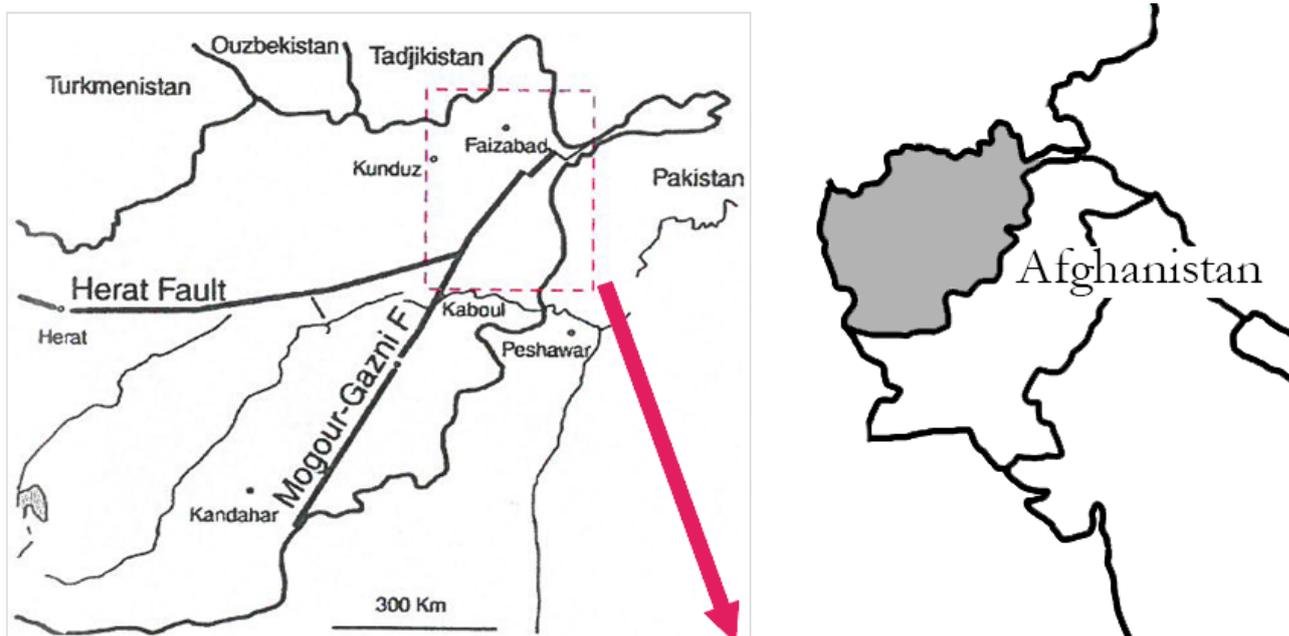
[4] Schématisation d'un canal structural d'une émeraude.

2. Gîtologie



Ci-dessus: [5] Carte du monde représentant les pays producteurs d'émeraude.

Ci-dessous: [6] Localisation des gisements d'émeraude en Afghanistan.



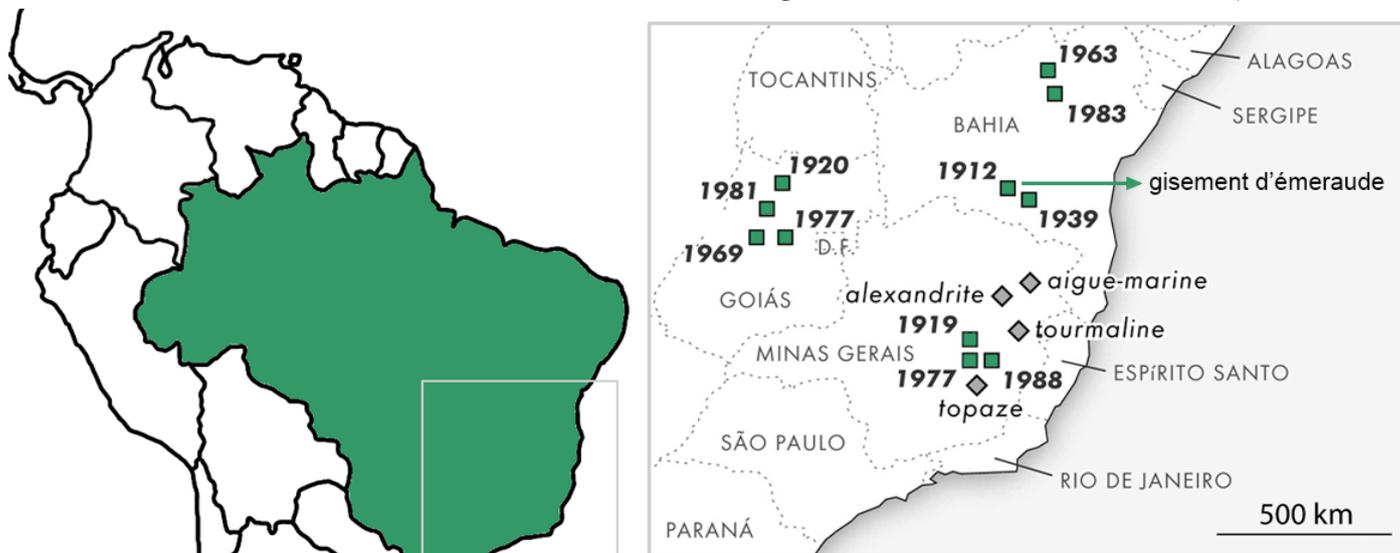
a. Afghanistan

Les gisements d'émeraudes en Afghanistan se situent dans un rayon de 400km² dans la vallée de Panjshir à 130km au Nord-Est de Kabul [7]. Les premières mines étaient actives avant le XVIII^{ème} siècle. En 1990, la production d'émeraude a été de 10 millions de dollars et le poids des gemmes extraites pouvait atteindre 15ct après taille.

Les occurrences sont reliées à la zone de suture continentale qui passe en Afghanistan [6]. Au Nord-Ouest de la vallée, une intrusion de granite leucocrate à tourmaline dans le socle



contenant des serpentines. Le métamorphisme de contact a permis la création de phlogopite et c'est dans cette formation que se localisent les émeraudes. La température de formation de ces émeraudes a été estimée à 550°C. Pour les gisements du Sud-Est de la vallée (Khendi) c'est une histoire géologique différente. La formation hôte est d'origine métamorphique et la cristallisation est due à la circulation d'un fluide hydrothermal. Le long des fractures associées au déplacement des fluides, les émeraudes cristallisent de façon irrégulière associées à de l'albite, muscovite, biotite, tourmaline et pyrite. La forte présence de NaCl dans les inclusions fluides des gemmes montre que les fluides hydrothermaux ont été en relation avec des formations évaporitiques. La genèse des fluides est due à la tectonique pré-himalayenne, datée par méthode Ar-Ar sur le mica, du Miocène à 23 +/- 1 Ma. La température de cristallisation a été estimée à environ 400°C. La source du Be n'est pas certaine, des recherches sont toujours en cours.



[7] Localisation des gisements d'émeraude au Brésil.

b. Brésil

La première découverte d'émeraude au Brésil a été réalisée en 1912 à Brumado dans la région de Goiás. L'exploitation a elle commencée en 1963 à Salininha et Carnaíba dans la province de Bahia. Les principaux gisements se situent à l'heure actuelle dans la province de Bahia (Carnaíba et Socoto), Minas Gerais (Belmont, Piteira et Capoeirana) et Goiás (Santa Terezinha) [7]. Dans les années 1980, le Brésil est devenu un des producteurs d'émeraude les plus importants du monde et à la fin du XX^{ème} siècle il affichait une exportation annuelle de 50 million de dollars.

Deux types de gîtologies différentes sont observées au Brésil. Toutes deux se situent dans des roches volcano-sédimentaires du Protérozoïque avec des intercalations de couches mafiques ou ultramafiques.

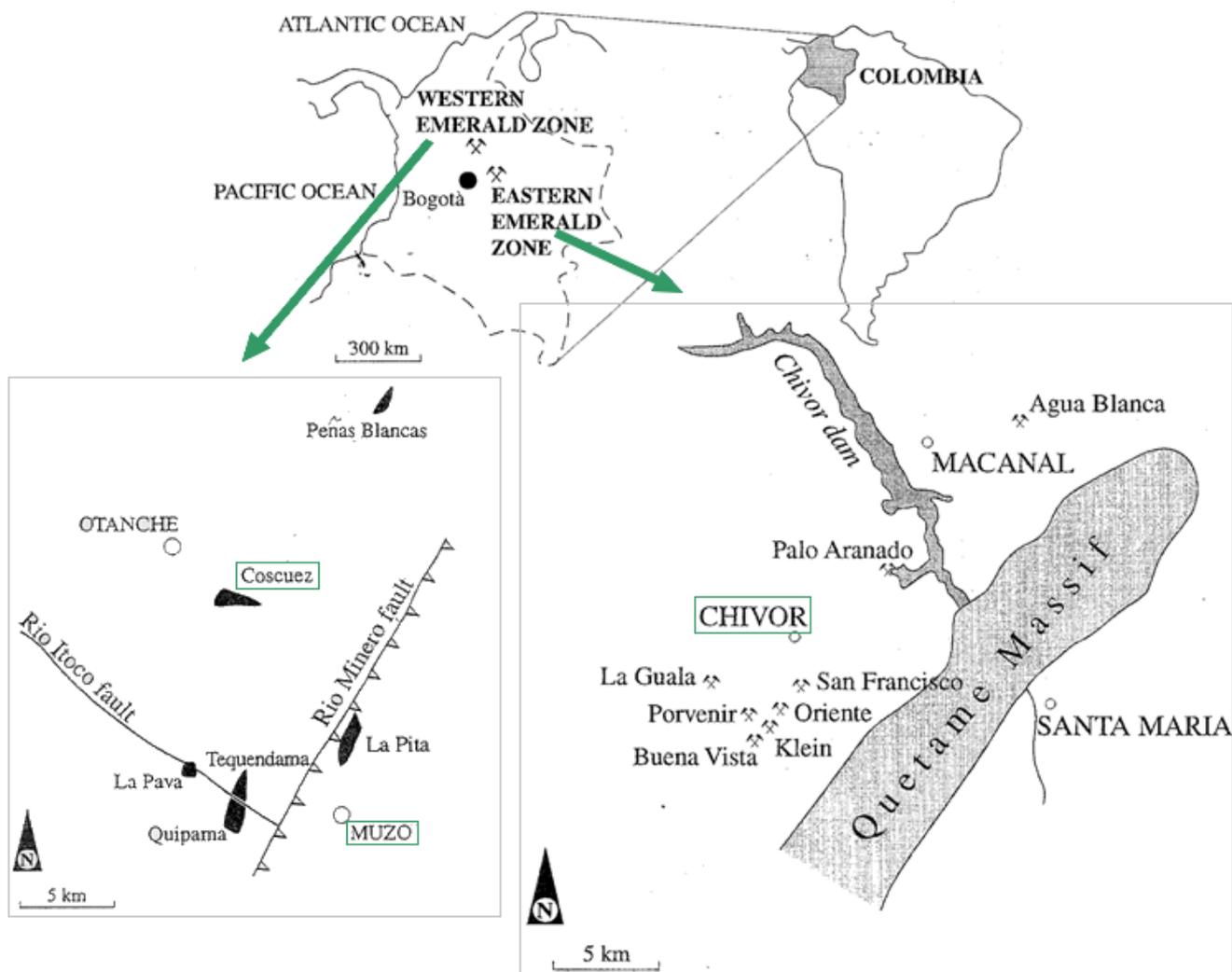
Le premier type de gisement est du à une intrusion pegmatitique dans des couches de roches mafiques et ultramafiques [7]. Elles sont métasomatisées par les fluides hydrothermaux apportés par les pegmatites en micaschistes (phlogopite) dans lesquelles cristallisent les émeraudes. Le béryllium est vraisemblablement d'origine magmatique. Il est également possible de trouver des veines de quartz à émeraudes dans certains de ces dépôts.

Le second type de gîtologie est spécifique à Santa Terezinha. Ce gisement est associé à une zone de déformation ductile dans les formations mafiques et ultramafiques. Les émeraudes appartiennent à une formation avec de la phlogopite, schistes talc/carbonate phlogopitisés. L'absence de granite ou de pegmatite et la concentration très faible en Be des couches volcaniques semblent indiquer que l'origine de cet élément n'est pas magmatique dans ce gisement. Les fluides responsables de la recristallisation de l'environnement sont d'origine métamorphique.

Compte tenu des contextes géologiques différents, une large palette d'âge est attendue pour les émeraudes brésiliennes. En effet, les plus anciennes ont été datées au voisinage de 2Ga alors que les plus jeunes sont de 500Ma.

c. Colombie

La Colombie est le pays leader pour la production et la qualité des émeraudes. Plus de deux cents gisements sont localisés sur deux bandes étroites de part et d'autre de la Cordillère Orientale. Le district minier de Guavio-Gua-



[8] Localisation des gisements d'émeraude en Colombie.

téque comprend des mines telles que Chivor, Gachala et Macanal, et se situe à l'Est de la chaîne de montagne [8]. Les dépôts de l'Est se sont formés à la limite du Trias/Crétacé pendant une période de tectonique d'extension, il y a 65 million d'années. Le district de Vasquez-Yacopi est lui situé à l'Ouest de la formation rocheuse et regroupe les mines de Coscuez, Maripi, Muzo, La Para, Penas Blancas et Yacopi [8]. La formation de ses gisements est datée à la limite Eocène/Oligocène par la méthode Ar-Ar à 35-38 Ma pour Coscuez et à 32 Ma pour Muzo. Cette période de tectonique compressive a créé les failles et les chevauchements qui ont guidé la formation des émeraudes avant le soulèvement de la Cordillère Orientale au milieu du Miocène.

Les formations colombiennes sont caractérisées par des veines à paragenèse carbonate-silicate-pyrite dans lesquelles se trouvent des poches d'émeraudes [2]. Ces veines se trouvent dans des schistes noirs et des calcaires du début du Crétacé. Les fluides responsables de la cristallisation des gemmes sont d'origines météoritiques, devenus des saumures (NaCl et SO_4^{2-}) en traversant des couches évaporitiques jusqu'à atteindre $\sim 7\text{km}$ de profondeur et une température de 250°C . Ces fluides remontent le long des failles, un phénomène de métasomatisme se met en place. La réaction de thermoréduction des sulfates est essentielle à la formation des émeraudes colombiennes [13]. Deux phénomènes chimiques se produisent, le premier impliquant le sulfate présent dans la saumure et le second avec le NaCl de ce même fluide. La réaction d'oxydoréduction transforme les sulfates en hydrogène sulfuré (H_2S) et la matière organique ($\text{R}(\text{CH}_2\text{O})_2$) des schistes noirs en CO_2 . Cela produit une grande quantité de H_2S et d'hydrogénocarbonate HCO_3^- . Ce dernier interagit avec le fer et le calcium des schistes et précipite de la calcite, dolomite, pyrite et bitume. La seconde réaction conduit à l'albitisation de la roche mère (schistes noirs ; mélange de muscovite et illite), c'est une métasomatose alcaline qui permet la mobilisation du béryllium, du chrome et du vanadium entre autres. Tous ces éléments sont alors réunis pour pouvoir précipiter des poches d'émeraude.

3. Traitements possibles

Pour masquer les inclusions, fractures et autres imperfections des émeraudes, des traitements sont utilisés et cela depuis l'Antiquité. Près de 90% des émeraudes présentes sur le marché ont subi un ou des traitements par l'homme afin d'en augmenter la qualité, au risque d'en diminuer la valeur marchande.

a. Huilage

L'huile la plus répandue pour effectuer un huilage sur une émeraude est l'huile de cèdre. C'est un produit naturel, extrait des cèdres qui est incolore, visqueux et très collant. Son indice de réfraction étant semblable à celui de l'émeraude, l'huile de cèdre est utilisée pour remplir les fractures de cette gemme. Afin de faciliter son insertion dans les microfissures de l'émeraude, un protocole précis doit être suivi : tout d'abord les émeraudes sont nettoyées puis placées dans un cylindre hydraulique chauffé dans lequel se trouve également l'huile de cèdre pure. La chaleur du cylindre permet de rendre l'huile moins visqueuse et la pression induite par ce dernier aide à la pénétration du traitement. Lorsque l'émeraude est sortie du cylindre et refroidie, l'huile n'échappera plus des microfractures à moins d'être de nouveau chauffée. Ce traitement est considéré comme embellissant « naturel » de la gemme.

b. Utilisation de résine

Le remplissage de l'émeraude à l'aide d'une résine pour améliorer la qualité de cette dernière a mauvaise réputation. Cette technique dénaturerait la gemme et n'est donc pas acceptée sur le marché mondial. La résine injectée est synthétique et souvent colorée donc en plus de cacher les défauts externes de l'émeraude, elle en modifie la couleur. Dans le cas de cette pierre précieuse, la couleur est un facteur déterminant du prix et donc l'utilisation de la résine est un traitement qui va affecter le prix de l'émeraude. Un certificat d'authenticité est donc nécessaire lors de l'achat d'une émeraude afin d'être certain que sa couleur n'a pas été modifiée par ce traitement.

4. Émeraudes synthétiques

Dupliquer les précieux bijoux de la Terre en laboratoire a toujours été un objectif de l'homme depuis l'Antiquité. A cause de la température de fusion du béryl, les méthodes de production d'émeraudes synthétiques doivent se situer à une température inférieure à 1420°C. Cela laisse donc trois techniques possibles : les fondants anhydres, hydrothermale et par transport de gaz. L'émeraude fut la seconde pierre précieuse majeure à avoir été synthétisée (après le corindon en 1890 par synthèse Verneuil) à la fin des années 1930 grâce à la méthode des fondants anhydres découverte des années auparavant par Hautefeuille et Perrey en 1888. La commercialisation de l'émeraude synthétique est alors possible via ce procédé redécouvert par Chatham. Plus tard, Gilson reprend ce projet et la méthode hydrothermale est développée à Linde [12].

Du fait de la diminution de la production minière des émeraudes au cours des dernières années, la demande pour des émeraudes créées par l'homme a augmenté. Des émeraudes pesant jusqu'à 150ct ont été produites sur des cellules orientées. Elles présentent un faible dichroïsme et une distribution uniforme de la couleur (ce qui n'est que très rarement le cas pour les émeraudes naturelles) les rendant très intéressantes pour la joaillerie. Outre la bijouterie, les émeraudes produites par synthèse peuvent également être utilisées comme amplificateur de micro ondes par exemple [1].

Parmi les échantillons mis à disposition pour la présente étude, deux types d'émeraudes synthétiques ont pu être analysées : fondants anhydres et hydrothermale.

a. Méthode par « flux » ou fondants anhydres

Cette méthode utilise des fondants anhydres aussi appelés « flux ». Ce sont des oxydes à base de lithium et de molybdène qui ont la propriété d'abaisser la tension de la vapeur, le point de fusion du système ainsi qu'assurer la cristallisation limpide de l'émeraude [7]. La température de la synthèse se situe alors entre 600°C et 1200°C à pression ambiante. Plusieurs variantes sont également possibles :

- par évaporation (Hautefeuille, Lennix)
- par transfert lié à un gradient de température (Gilson par exemple)
- par réaction chimique (Igmerald)

- par refroidissement lent.

b. Méthode hydrothermale en autoclave

Le terme hydrothermal réfère habituellement à n'importe quelle réaction hétérogène se déroulant en présence de solvants aqueux ou minéralisateurs, sous haute pression et haute température ($T > 100^\circ\text{C}$ et $P > 1\text{atm}$) [3]. Cela permet de dissoudre et recristalliser (récupérer) des matériaux qui sont normalement insolubles dans des conditions normales.

En ce qui concerne l'émeraude, les pressions doivent être comprises entre 0,7 et 4,5kbar et les températures entre 400°C et 600°C . Le procédé de synthèse fait réagir un fluide, à dominante aqueuse, avec un minéral (dans notre cas béryl ou émeraude) se rapprochant des conditions physicochimiques rencontrées pour la formation des émeraudes naturelles.

III. Etat de l'art : Les principales voies de recherches suivies dans la traçabilité des émeraudes

1. La couleur est-elle caractéristique d'un gisement ?

Le premier essai de localisation d'une émeraude a reposé sur la couleur. Cependant, l'analyse physique des spectres de la couleur des émeraudes n'a permis aucune détermination de l'origine. Les deux émeraudes ci-dessous proviennent de la mine autrichienne d'Habachtal. Il est très clairement visible que la couleur des deux gemmes est différente. La couleur de l'émeraude de gauche est d'une intensité plus faible que celle de droite mais c'est également la nuance en elle-même qui n'est pas similaire [9;10].

Par ailleurs, comme il est possible de le voir sur la photo de droite, la répartition de la couleur lors de la cristallisation d'une émeraude n'est pas homogène [10].



[9] Photo de l'émeraude HAB45 de la mine d'Habachtal en Autriche. Grossissement x50.



[10] Photo de l'émeraude HAB03/02 de la mine d'Habachtal en Autriche. Grossissement x30.

2. L'utilisation des inclusions

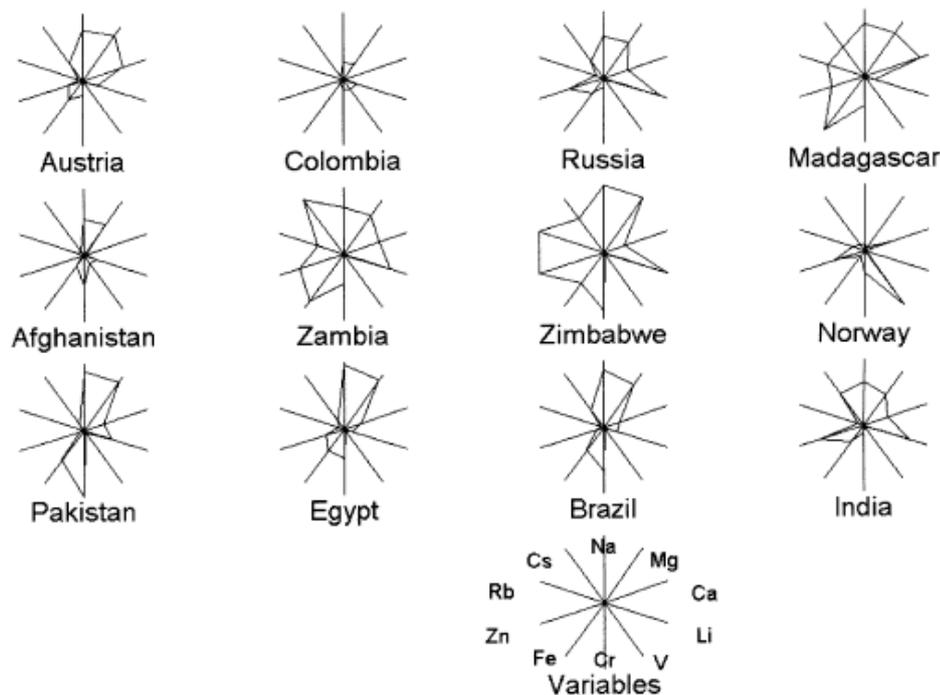
Les scientifiques se sont ensuite intéressés aux inclusions dans les émeraudes. Celles-ci sont des témoins indélébiles de la genèse d'un cristal. Les relations entre les inclusions et la gemme sont liées aux conditions de croissance de celle-ci, telle que la température et la pression de formation et l'environnement chimique (nature du fluide et composition).

Se concentrant tout d'abord sur l'observation visuelle au microscope, la découverte d'inclusions triphasées dans les émeraudes de Chivor en Colombie semblait être un moyen sûr de pouvoir différencier les émeraudes colombiennes des autres. Malheureusement, des inclusions du même type ont été observées dans des gemmes d'autres pays comme en Afghanistan.

3. Détermination de l'origine géographique au travers des éléments traces

La démarche suivante fut de se concentrer sur les éléments traces présents dans les émeraudes. Le chrome, le vanadium, le zinc, le rubidium... tous ces éléments ont des concentrations inférieures à 3% et sont donc considérés comme des éléments traces. Les analyses furent faites à la microsonde et les résultats ont été représenté dans un diagramme en rose des vents [4;11]. Cette méthode PIXE/PIGE avec microsonde externe permet une analyse directe des émeraudes même lorsqu'elles sont montées sur des bijoux. Elle ne nécessite pas de préparation extensive de l'échantillon et l'analyse peut s'effectuer aussi bien sur la matrice que sur une inclusion. Il est même possible de réaliser un cartographie élémentaire.

Cette méthode s'est finalement avérée non conclusive. Par ailleurs, la microsonde est destructive et donc non recommandée en gemmologie en raison de la valeur trop importante des sujets à analyser.



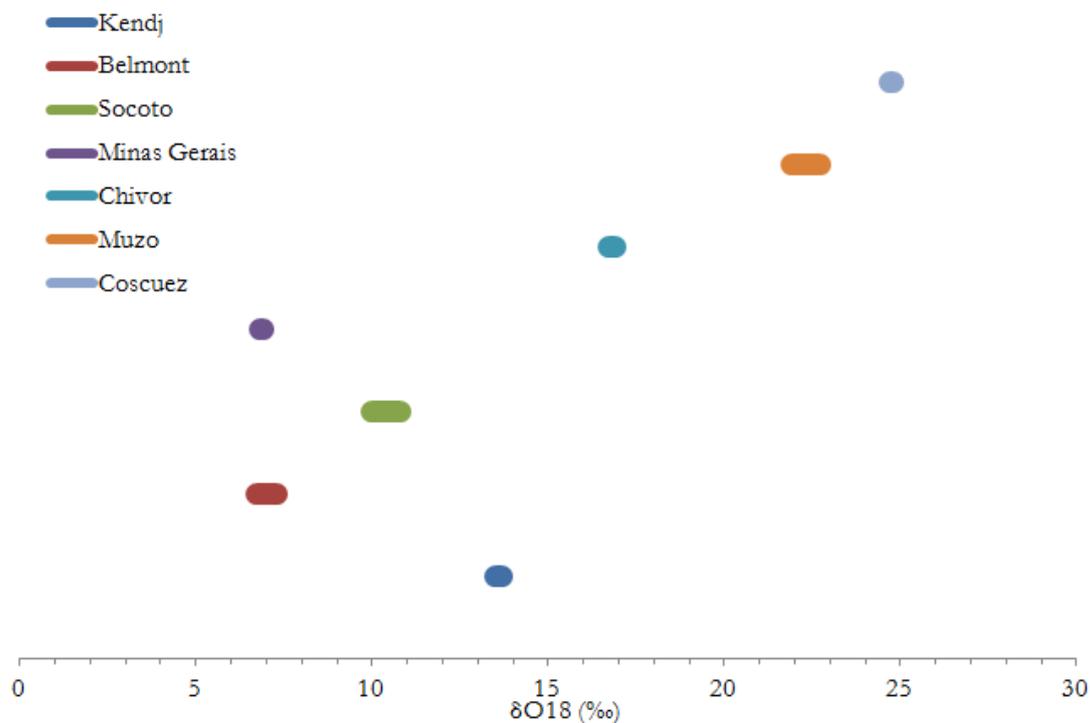
[11] Diagrammes en rose des vents des éléments traces pouvant être présents dans les émeraudes (figure issue de [4])

4. L'analyse isotopique

Dans les années 2000, l'utilisation de traceurs isotopiques avec une sonde ionique (au CRPG de Nancy) a été initiée. A l'aide de l'oxygène 18, qui est très abondant dans la structure de l'émeraude (dans la nature : 0,2%), il a été possible de séparer des groupes de gisements d'émeraude.

Dans un article de Giuliani en 1998 [8], précurseur de la méthode, 62 localités d'émeraudes ont été testées pour créer une base de données. Les résultats ont établi une plage de δO^{18} comprise entre +6,2‰ et +24,7‰. La composition en oxygène 18 des émeraudes semble être un bon marqueur de l'environnement géologique. Les données

obtenues suggèrent que la roche hôte influence grandement la signature δO^{18} lors de son interaction avec le fluide cristallisateur. Des valeurs spécifiques de δO^{18} pour chaque mine ont pu être déterminées mais beaucoup se chevauchent [12], empêchant une caractérisation précise de l'origine géographique. La méthode est par ailleurs destructive et ne peut être appliquée sur des gemmes montées, ce qui perd tout son intérêt pour les historiens et les maisons de joaillerie.



[12] Diagramme des fenêtres de valeurs de δO^{18} pour les mines d'émeraude étudiées dans ce rapport.
Figure réalisée à partir des données de l'article de Giuliani *et al* [8]

5. Une méthode non destructive et précise : la microspectrométrie infrarouge

Comme expliqué précédemment (voir partie II), la structure cristalline de l'émeraude crée des canaux dans lesquels se piègent en particulier des molécules d'eau. L'eau est composée en majorité de molécules de $H_2^{16}O$ mais contient également des molécules de $H_2^{17}O$ (0,004%), de $H_2^{18}O$ (0,2%) et de HOD (0,015%). C'est cette dernière forme qui va ici nous intéresser. En effet dans un article de De Donato *et al* en 2004 [6], l'étude de la région spectrale de $2830cm^{-1}$ à $2630cm^{-1}$ par microspectrométrie infrarouge a révélé la présence de raies caractéristiques des molécules HOD. Entre cinq et deux bandes sont présentes, le nombre de raies est caractéristique de l'environnement chimique de la molécule de HOD. L'hétérogénéité des molécules présentes dans les canaux de l'émeraude est un marqueur de l'origine géologique de celle-ci puisque cela est directement influencé par le fluide minéralisateur et la roche hôte. Puisque ces molécules influent sur les bandes spectrales de HOD, les scientifiques à l'origine de cette découverte ont pu en déduire que celles-ci étaient réellement caractéristiques du génome de l'émeraude. Elles se sont avérées différentes pour chacune des mines étudiées. En plus du nombre de bandes, les critères de caractérisation sont également la position, l'intensité relative, l'aire du pic ainsi que sa largeur à mi-hauteur.

Ainsi la méthode de détermination par microspectrométrie infrarouge s'est avérée être très bien adaptée à la détermination de l'origine géographique des émeraudes. En effet, elle permet de travailler à l'air libre et est non destructive.

Le travail que j'ai effectué pendant ce stage a été de tester la reproductibilité de cette méthode en me concentrant sur certaines mines et trois pays en particulier : l'Afghanistan, le Brésil et la Colombie.

IV. Présentation des échantillons

Les échantillons utilisés pour cette étude ont tous été mis à ma disposition par le laboratoire de Nancy. Trois pays ont été choisis : l'Afghanistan, le Brésil et la Colombie. Parmi ces pays, des mines avec plusieurs échantillons disponibles furent sélectionnées pour attester de la répétabilité et de la stabilité de l'expertise géographique. Malheureusement peu d'échantillons provenant d'Afghanistan ont pu être analysés, cependant leur étude était importante en raison de la ressemblance sur beaucoup d'autres plans scientifiques avec les émeraudes colombiennes.

1. Afghanistan



AF 1-3-1

- Émeraude naturelle brute
- Mine de Khendj

Photo prise au grossissement x50



AF 3-?-1

- Émeraude naturelle brute
- Mine de Deste Rewat

Photo prise au grossissement x50



Schw 17

- Émeraude naturelle brute
- Mine afghane non définie (Panshir)

Photo prise au grossissement x50



TUC 30/12

- Emeraude naturelle brute
- Mine afghane inconnue

Photo prise au grossissement x50

2. Brésil



Schw 06

- Emeraude naturelle brute
- Mine de Belmont

Photo prise au grossissement x50



TUC 03/13

- Emeraude naturelle brute
- Mine de Socoto

Photo prise au grossissement x50



Schw 15

- Emeraude naturelle brute
- Mine de Socoto

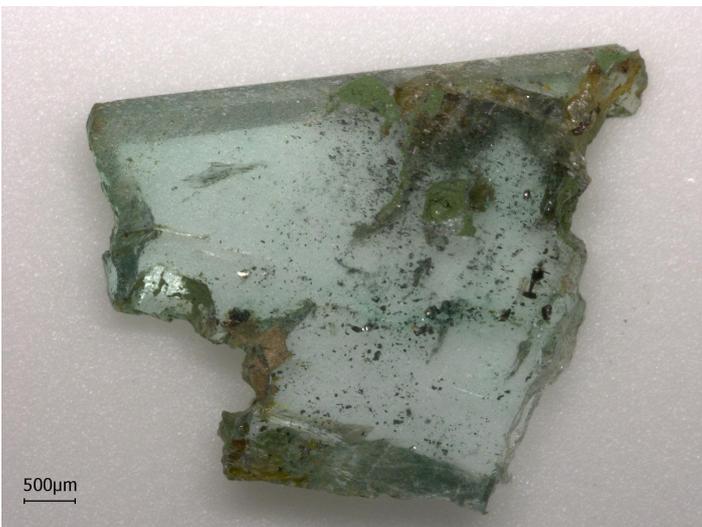
Photo prise au grossissement x50



TUC 03/10

- Emeraude naturelle brute
- Mine de Campos Verdes

Photo prise au grossissement x50



Schw 13

- Emeraude naturelle brute
- Mine de Belmont (voir partie VII)

Photo prise au grossissement x50

3. Colombie



Schw 10

- Emeraude naturelle brute
- Mine de Coscuez

Photo prise au grossissement x30



Col 91

- Emeraudes naturelles brutes
- Mine de Chivor

Photo prise au grossissement x30



G 118

- Emeraude naturelle brute
- Lame mince dans une résine
- Mine de Chivor

Photo prise au grossissement x30



Col-Chivor

- Emeraude naturelle brute
- Mine de Chivor

Photo prise au grossissement x50



Col-BAL-2000

- Emeraudes naturelles brutes
- Mine de Muzo

Photo prise au grossissement x30

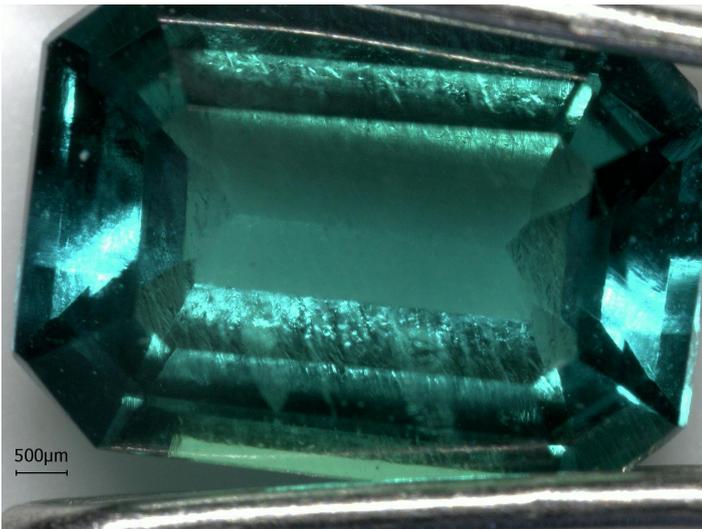
4. Synthétiques



SYN 1

- Emeraude synthétique taillée
- Synthèse hydrothermale
- Smaragd «Gilson» (Autriche)

Photo prise au grossissement x50



SYN 5

- Emeraude synthétique taillée
- Synthèse hydrothermale
- Smaragd «Russ» (Russie)

Photo prise au grossissement x50



SYN 7

- Emeraude synthétique taillée
- Synthèse par flux
- Smaragd «Russ» (Russie)

Photo prise au grossissement x50



SYN 9

- Emeraude synthétique taillée
- Synthèse par flux
- Smaragd «Russ» (Russie)

Photo prise au grossissement x50

V. Techniques de caractérisation traditionnelles et résultats

1. Réfractomètre

a. Méthode

Un réfractomètre est un appareil de mesure utilisé en gemmologie afin de déterminer l'indice de réfraction d'une gemme. Ceci est basé sur le phénomène de réflexion totale interne. L'indice de réfraction « n » est égal à la vitesse de la lumière dans le cristal divisée par la vitesse de la lumière dans le vide. Le réfractomètre utilise la notion d'angle critique $\theta = \arcsin(n_{\text{ref}}/n_{\text{inc}})$. Ce dernier ne mesure que des valeurs inférieures à $n=1,79$ car on utilise un liquide de contact de cet indice ci (iodure de méthylène). Ce liquide est utilisé pour créer un contact optique entre le demi-cylindre et la pierre. Il empêche de piéger de l'air entre les deux milieux ce qui ne permettrait pas le phénomène de réflexion totale interne.

b. Résultats

Echantillons		Réfractomètre
Colombie		
Schw 10	Coscuez	1.79 /\ Surface /\
Col 91 / G 118	Chivor	1.58
G 118	Chivor	1.56 - 1.575 /\ Résine /\
Col-Chivor	Chivor	1.56 /\ Surface /\
Col-BAL-2000	Muzo ?	1.58
Brésil		
TUC 03/10	Compos Verdes	/\ Surface /\
Schw 13	Itabira -> Compos Verdes	1.598 - 1.6
Schw 06	Belmont	1.6
TUC 03/13	Socoto	/\ Surface /\
Schw 15	Socoto	1.79 /\ Surface /\
Afghanistan		
TUC 03/12	? -> Khendj	11.58 - 1.59
Schw 17	Panshir (à préciser)	/\ Surface /\
AF-3-?-1	Deste Rewat	1.575 - 1.58
AF-1-3-1	Khendj	/\ Surface /\
Synthétiques		
SYN1 (Flux)	Smaragd "Gilson"	1.550 - 1.555
SYN9 (Hydroth)	Smaragd	1.56 - 1.565
SYN5 (Hydroth)	Smaragd "Russ"	1.575 - 1.58
SYN7 (Flux)	Smaragd "Russ"	1.560 - 1.565

[13] Tableau des résultats du réfractomètre.

* /\ signifie «attention»

2. Polariscope

a. Méthode

Le polariscope est un appareil de gemmologie classique qui utilise la lumière polarisée pour analyser la gemme. Il est composé de deux filtres polarisés superposés et indépendants au dessus d'une source lumineuse. Un des filtres est un analyseur, ce qui le place sur un plan vibratoire différent du polariseur. Avant de commencer l'analyse, il faut « croiser les polariseurs » c'est-à-dire aligner les plans perpendiculairement, afin que la lumière soit éteinte lorsque l'on regarde au travers des filtres. La gemme peut être alors placée sur le polariscope. A l'aide de cet appareil il est possible de savoir si le cristal est :

- Isotropique (sombre 360° ou double réfraction)
- Anisotrope (4 extinctions 360°)
- Microcristallin ou agrégat cryptocristallin (illuminée 360°)

b. Résultats

Echantillons		Observation faites au polariscope
Colombie		
Schw 10	Coscuez	Quatre extinctions sur des parties infimes de l'échantillon
Col 91 / G 118	Chivor	Quatre extinctions homogènes sur tout l'échantillon
G 118	Chivor	Quatre extinctions homogènes sur tout l'échantillon
Col-Chivor	Chivor	Quatre extinctions homogènes sur tout l'échantillon
Col-BAL-2000	Muzo ?	Quatre extinctions homogènes sur tout l'échantillon
Brésil		
TUC 03/10	Compos Verdes	Quatre extinctions homogènes sur tout l'échantillon
Schw 13	Itabira -> Compos Verdes	Quatre extinctions homogènes sur tout l'échantillon ainsi que des zones microscopiques toujours éclairées correspondantes aux inclusions.
Schw 06	Belmont	Quatre extinctions homogènes sur tout l'échantillon. Quand il est en phase illuminée, des bandes roses et vertes sont visibles dans un des coins de l'échantillon (biréfringence ?)
TUC 03/13	Socoto	Quatre extinctions homogènes sur tout l'échantillon
Schw 15	Socoto	Toujours illuminé
Afghanistan		
TUC 03/12	? -> Khendj	Quatre extinctions homogènes sur tout l'échantillon
Schw 17	Panshir (à préciser)	Quatre extinctions homogènes sur tout l'échantillon
AF-3-?-1	Deste Rewat	Quatre extinctions homogènes sur tout l'échantillon
AF-1-3-1	Khendj	Quatre extinctions roulantes sur tout l'échantillon
Synthétiques		
SYN1 (Flux)	Smaragd "Gilson"	Quatre extinctions homogènes sur tout l'échantillon
SYN9 (Hydroth)	Smaragd	Quatre extinctions homogènes sur tout l'échantillon
SYN5 (Hydroth)	Smaragd "Russ"	Quatre extinctions roulantes sur tout l'échantillon
SYN7 (Flux)	Smaragd "Russ"	Quatre extinctions roulantes sur tout l'échantillon + Biréfringence (reflets)

[14] Tableau des résultats du polariscope

VI. Techniques de caractérisation microspectroscopiques et résultats

1. Raman

a. Méthode

La spectroscopie Raman est une méthode de spectroscopie optique permettant de mettre en évidence les modes de vibration des molécules. Cette méthode de spectroscopie correspond à une diffusion inélastique impliquant un échange d'énergie entre le rayon incident et la matière analysée. La source lumineuse est un laser monochromatique (dans le cas de nos analyses, vert 532nm) qui, lorsqu'elle entre en interaction avec le matériau, induit l'émission d'une radiation qui est collectée par un détecteur. La variation d'énergie entre les deux permet de déposer des informations sur les modes de vibration et de rotation des molécules constituant l'échantillon.

La spectroscopie Raman permet d'identifier des phases ou des composés chimiques, caractériser des matériaux, déterminer la structure moléculaire... Cette méthode spectroscopique a une excellente résolution (micron) pour l'identification d'un échantillon.

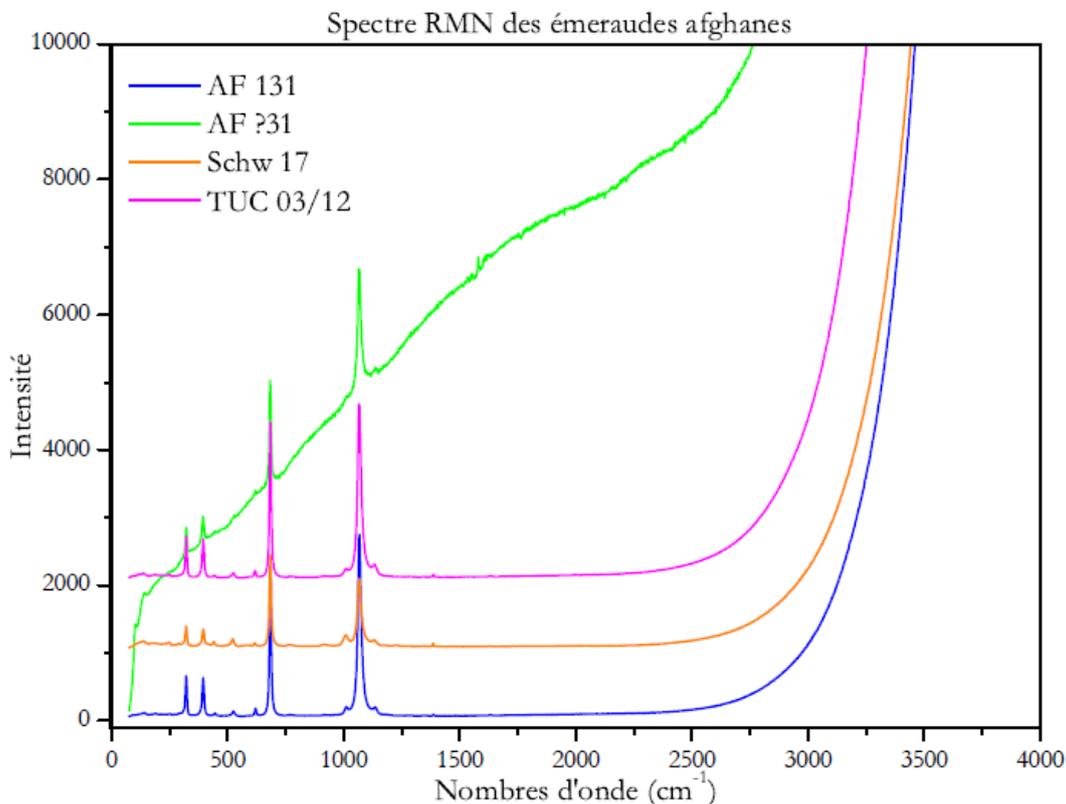
Un des grands avantages de cette méthode est qu'elle est non destructive et non intrusive, elle peut donc être utilisée sur des matériaux précieux comme les gemmes.

b. Résultats

Les vibrations auxquels nous allons nous intéresser sont celles de la structure silicatée (cyclosilicate [3]) entre 75cm^{-1} et 2000cm^{-1} et celles des molécules d'eau autour de 3600cm^{-1} .

Dans le titre des graphiques suivant, le terme «raman» est abrégé par RMN. Cela ne signifie donc pas Résonance Magnétique Nucléaire.

i. Afghanistan



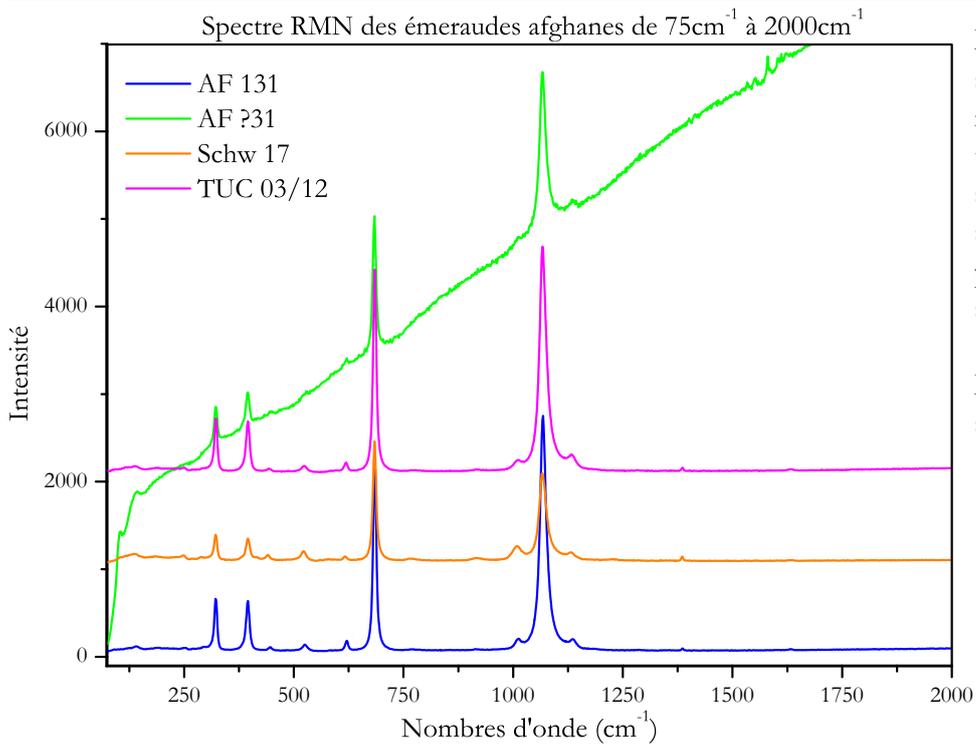
[15] Spectre raman des émeraudes afghanes analysées

AF 131: Khendj

AF 31: Deste Rewat

Schw 17: Région du Panshir

TUC 03/12: A préciser



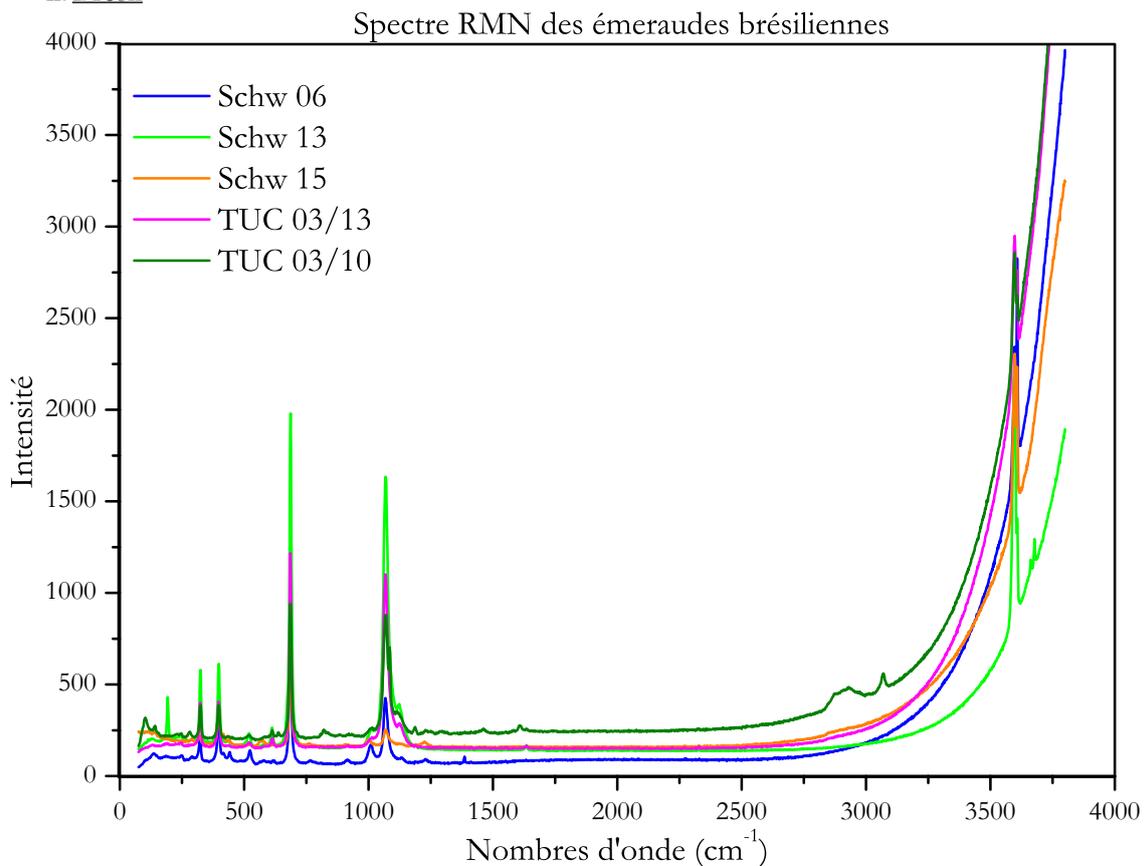
Les émeraudes afghanes analysées au raman lors de cette étude ne montrent pas de pics significatifs dans la région des H_2O et les spectres entre 75cm^{-1} et 2000cm^{-1} sont très similaires les uns par rapport aux autres (pour plus de détail, se référer aux [annexes](#)).

Les quatre pics les plus intenses sont les suivants:

- 325cm^{-1} (anneau) [11]
- 396cm^{-1} (anneau) [11]
- 686cm^{-1} (anneau) [11]
- 1068cm^{-1} (liaison Be-O) [11]

[16] Spectres raman des émeraudes afghanes focalisés sur la région des vibrations correspondant à la structure silicaté

ii. Brésil



[17] Spectres raman des émeraudes brésiliennes analysées

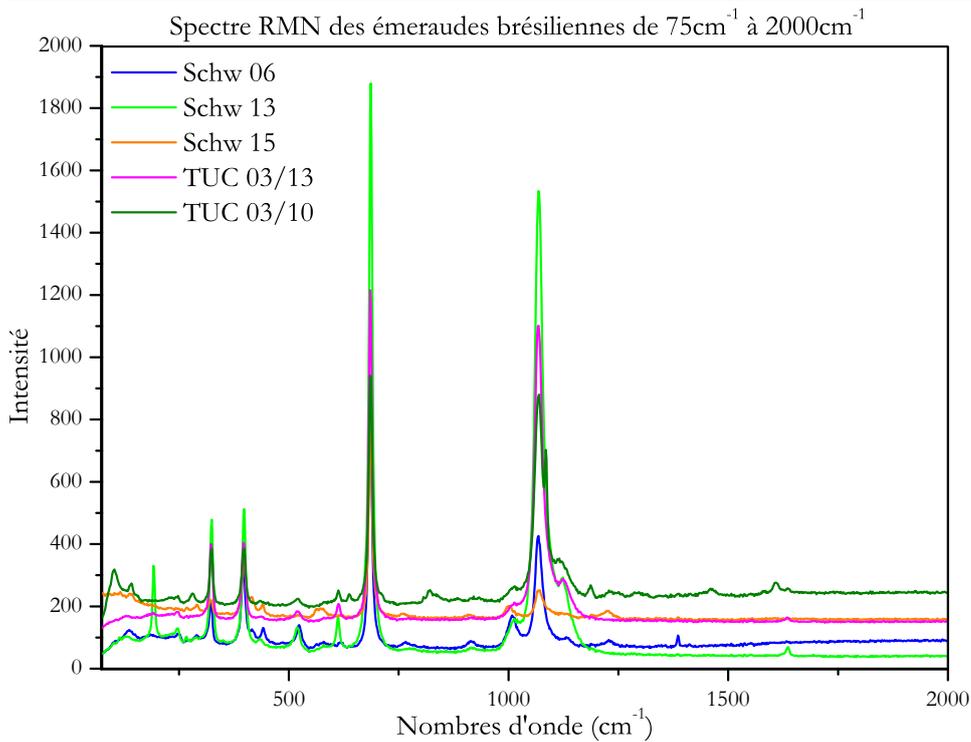
Schw 06: Belmont

Schw 13: Belmont (voir partie XXX)

Schw 15: Socoto

TUC 03/13: Socoto

TUC 03/10: Campos Verdes

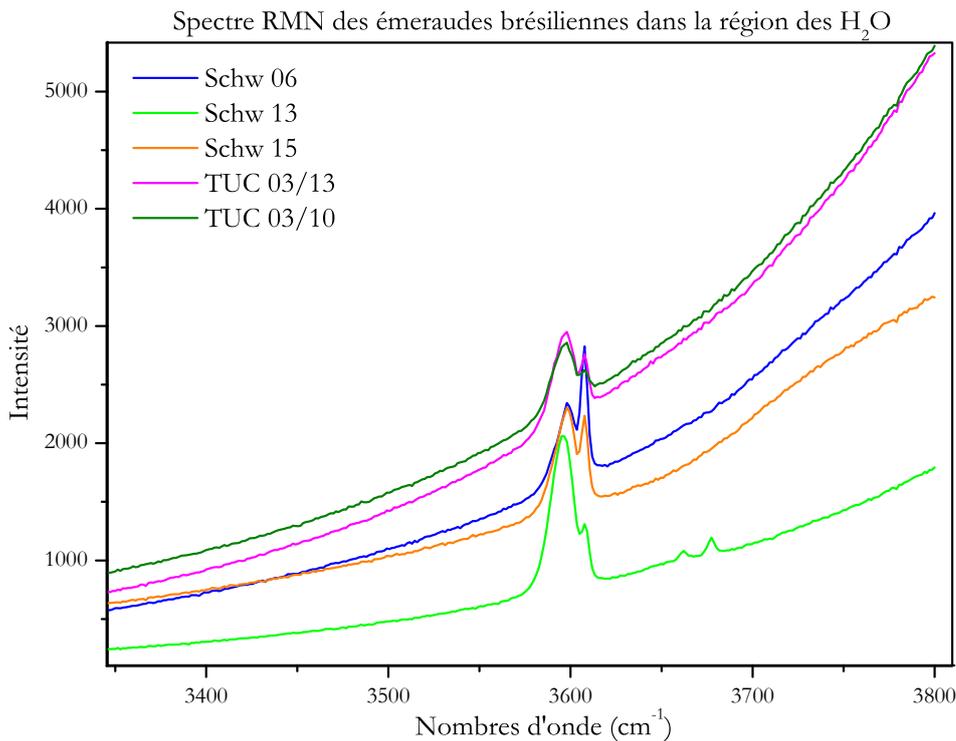


[18] Spectres raman des émeraudes brésiliennes focalisés sur la région des vibrations correspondant à la structure silicaté

Parmi les cinq émeraudes brésiliennes analysées, les principaux pics sont très similaires. Les intensités sont elles différentes, notamment pour Schw 06 et Schw 15. Les spectres représentés ci-contre, entre 75cm^{-1} et 2000cm^{-1} , sont focalisés sur la zone de vibration des silicates (pour plus de détail, se référer aux annexes).

Les quatres pics les plus intenses sont les suivants:

- 325cm^{-1} (anneau) [11]
- 399cm^{-1} (anneau) [11]
- 686cm^{-1} (anneau) [11]
- 1070cm^{-1} (liaison Be-O) [11]



[19] Spectres raman des émeraudes brésiliennes focalisés sur la région des vibrations correspondant aux molécules d'eau.

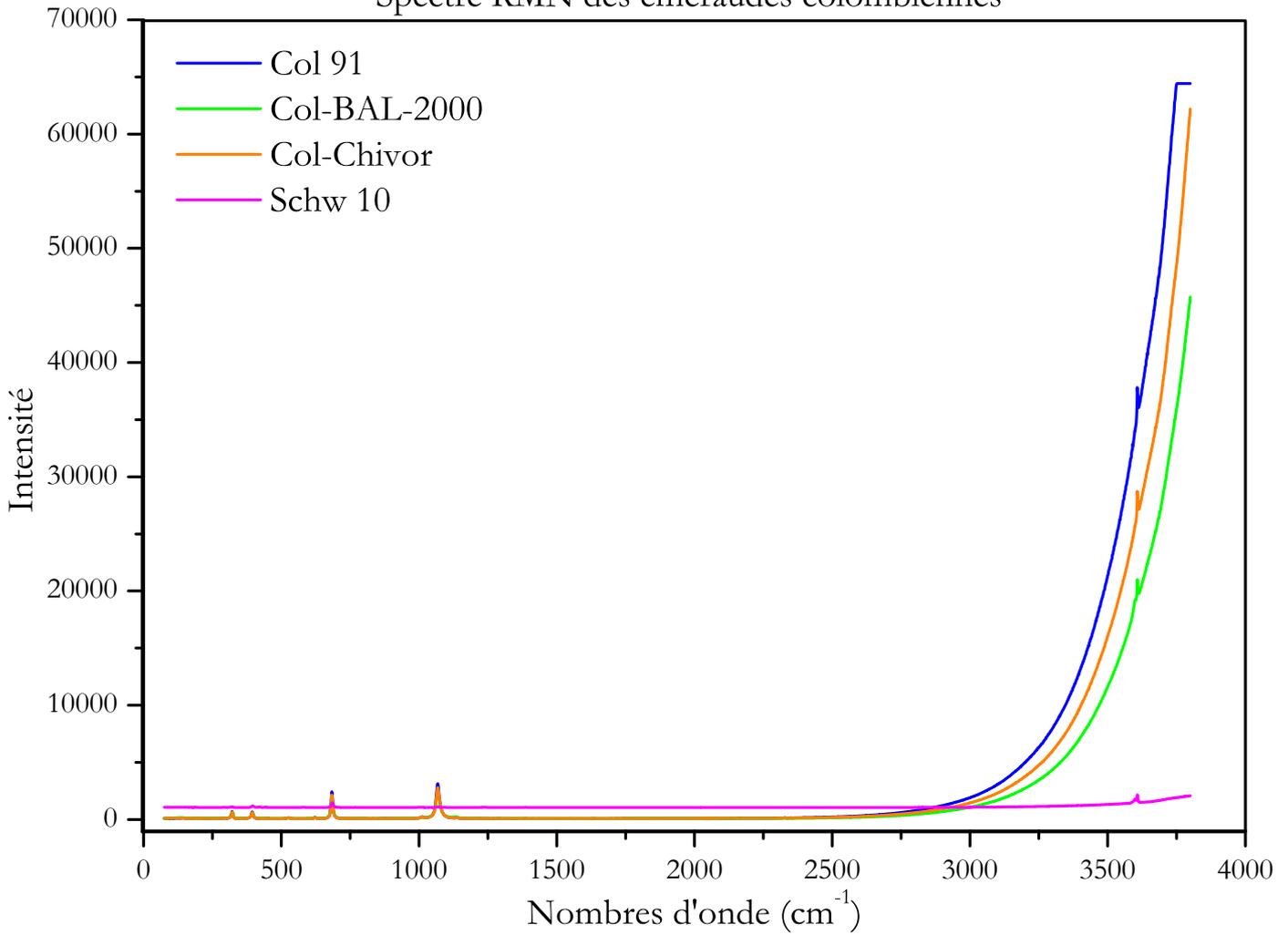
Contrairement aux émeraudes afghanes précédentes, les gemmes brésiliennes présentent des pics dans la région des molécules d'eau (pour plus de détail, se référer aux annexes).

Les quatres pics les plus intenses sont les suivants:

- 3596cm^{-1} (H_2O Type II) [11]
- 3608cm^{-1} (H_2O Type II) [11]
- 3662cm^{-1} (H_2O Type II) [11]
- 3677cm^{-1} (H_2O Type II) [11]

iii. Colombie

Spectre RMN des émeraudes colombiennes



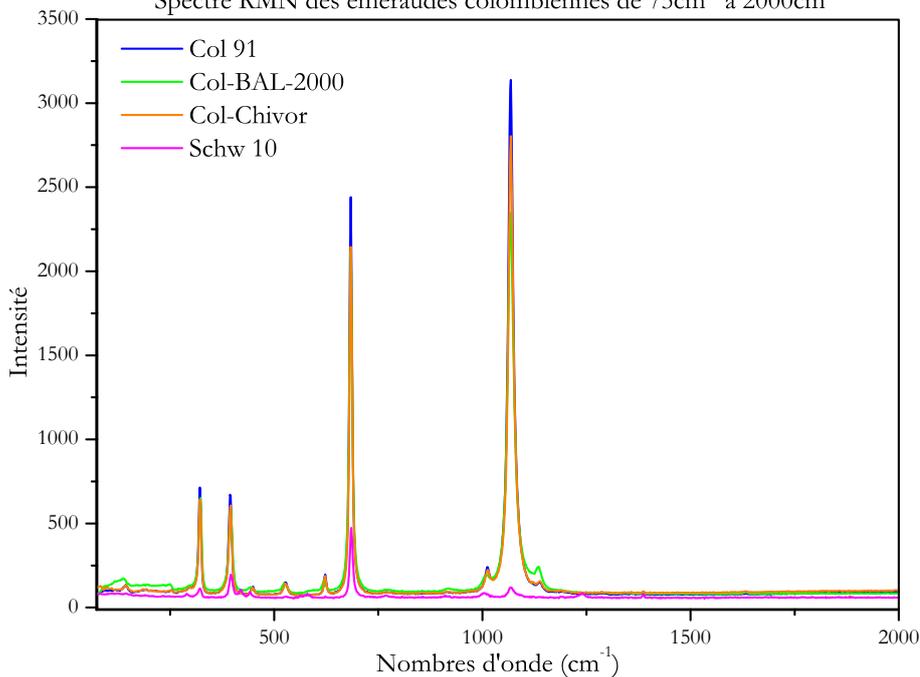
[20] Spectres raman des émeraudes brésiliennes analysées.

Col 91: Chivor

Col-BAL-2000: Muzo

Col-Chivor: Chivor

Schw 10: Coscuez

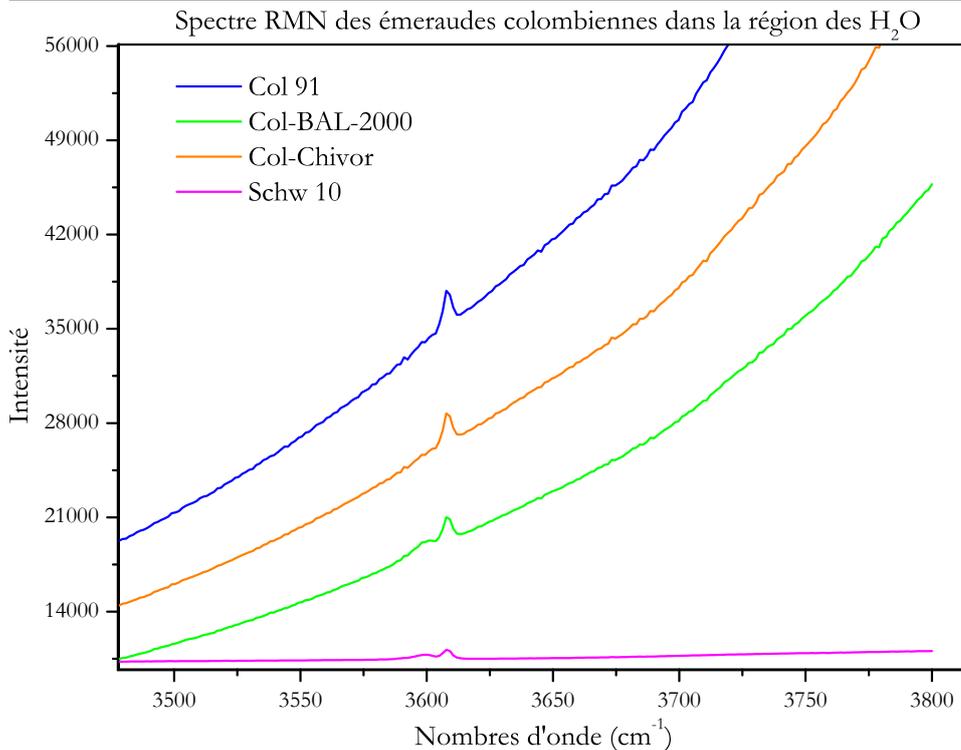
Spectre RMN des émeraudes colombiennes de 75cm^{-1} à 2000cm^{-1} 

[21] Spectres raman des émeraudes colombiennes focalisés sur la région des vibrations correspondant à la structure silicatée.

Comme pour les deux autres localisations, quatre pics apparaissent:

- 323cm^{-1} (anneau) [11]
- 396cm^{-1} (anneau) [11]
- 683cm^{-1} (anneau) [11]
- 1070cm^{-1} (liaison Be-O) [11]

En comparaison avec les émeraudes afghanes et brésiliennes, les spectres sont moins bruités. (Pour plus de détail, se référer aux [annexes](#)).



Dans la région des vibrations correspondantes aux molécules d'eau, les émeraudes colombiennes présentent toutes un même pic:

- 3607cm⁻¹ (H₂O Type II) [11]

[22] Spectres raman des émeraudes colombiennes focalisés sur la région des vibrations correspondant aux molécules d'eau

2. Microspectroscopie infrarouge

a. Méthode

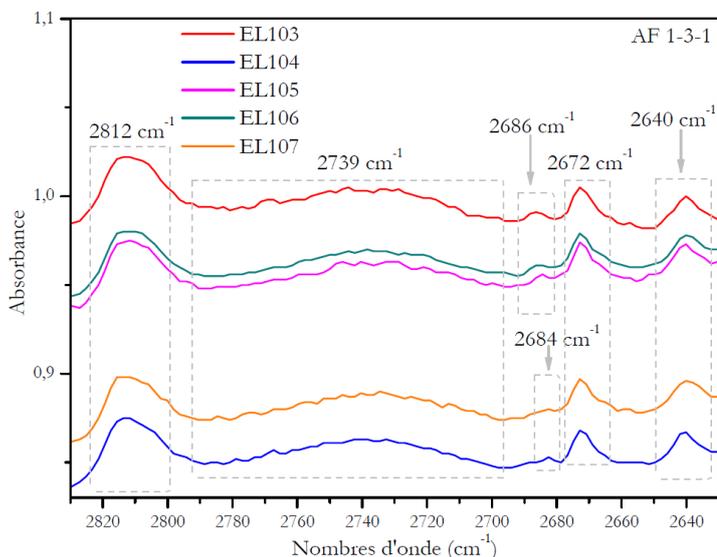
La spectrométrie infrarouge utilise un rayonnement infrarouge afin d'obtenir une visibilité des raies spectrales des matériaux analysés entre 4000cm⁻¹ et 600cm⁻¹. Elle utilise l'interaction entre le rayonnement envoyé et la matière à analyser pour étudier les modes de vibration des molécules présentes.

Le spectromètre utilisé est un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier Bruker IFS 55 associé à un microscope Bruker A590 équipé d'un détecteur MCT, avec une fenêtre de 100µm de diamètre, refroidi à 77K avec de l'azote liquide. A l'aide d'un diaphragme, le rayon du faisceau infrarouge peut être réduit jusqu'à 20µm. Les mesures effectuées pour notre étude ont été faites avec un rayon infrarouge de 60µm et un objectif x15 au microscope [6].

b. Résultats

Comme expliqué dans la partie III, la zone qui nous intéresse pour l'identification de l'origine géographique des émeraudes est celle des vibrations des molécules de HOD. Cette zone est située entre 2810cm⁻¹ et 2650cm⁻¹.

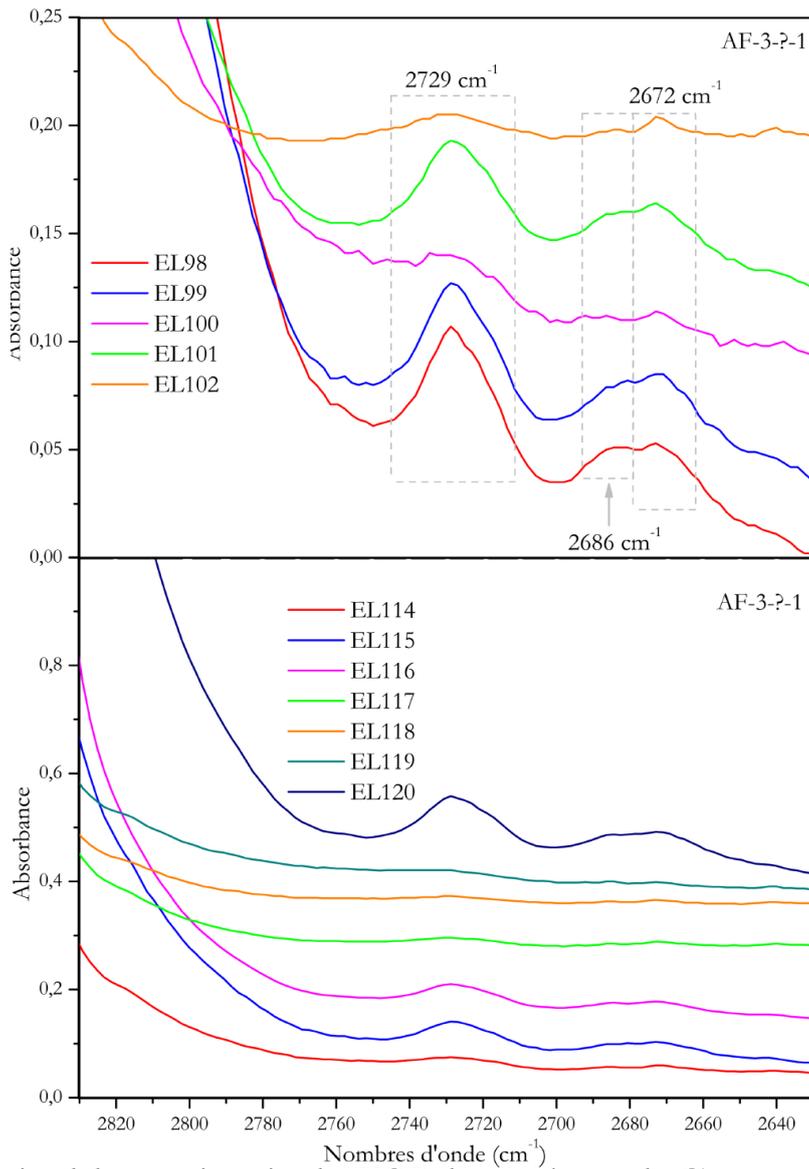
i. Afghanistan



Mine de Khendj en Afghanistan



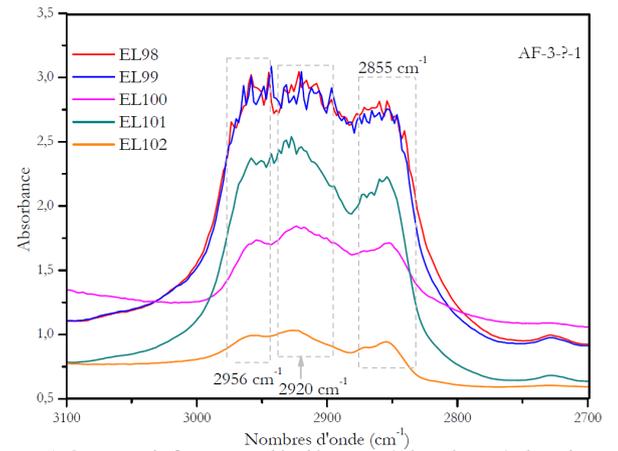
[23] Spectres infrarouges décalés en Y (Absorbance) de la région des HOD d'une émeraude d'Afghanistan (AF 1-3-1).



Mine de Deste Rewat en Afghanistan



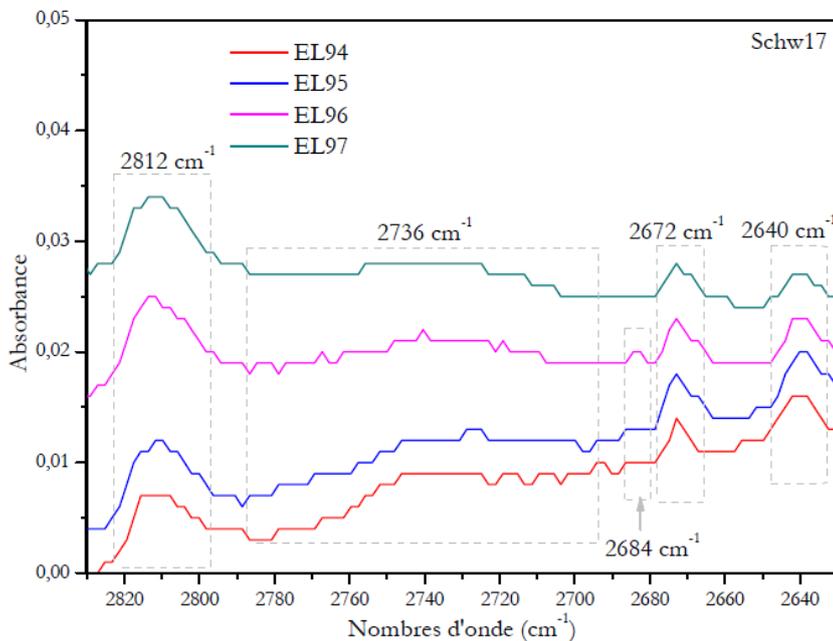
[24] Spectres infrarouges décalés en Y (Absorbance) de la région des HOD d'une émeraude d'Afghanistan (AF-3-?-1).



[25] Spectres infrarouges décalés en Y (Absorbance) dans le domaine de vibration des groupements CH (de 3100cm⁻¹ à 2700cm⁻¹) d'une émeraude d'Afghanistan (AF-3-?-1).

Sur la figure ci-dessus [25], une série de 3 pics très larges est présente entre 3000 cm⁻¹ et 2800 cm⁻¹. Ces vibrations caractérisent les groupements CH₂ et CH₃. L'intensité et la largeur à mi-hauteur importante de ces pics « mangent » le signal des premiers pics des HOD de cette émeraude. C'est pour cela que seulement deux des cinq pics caractéristiques de l'émeraude afghane sont visibles. Ces nombres d'onde correspondent à un traitement à l'huile caractérisé par trois pics:

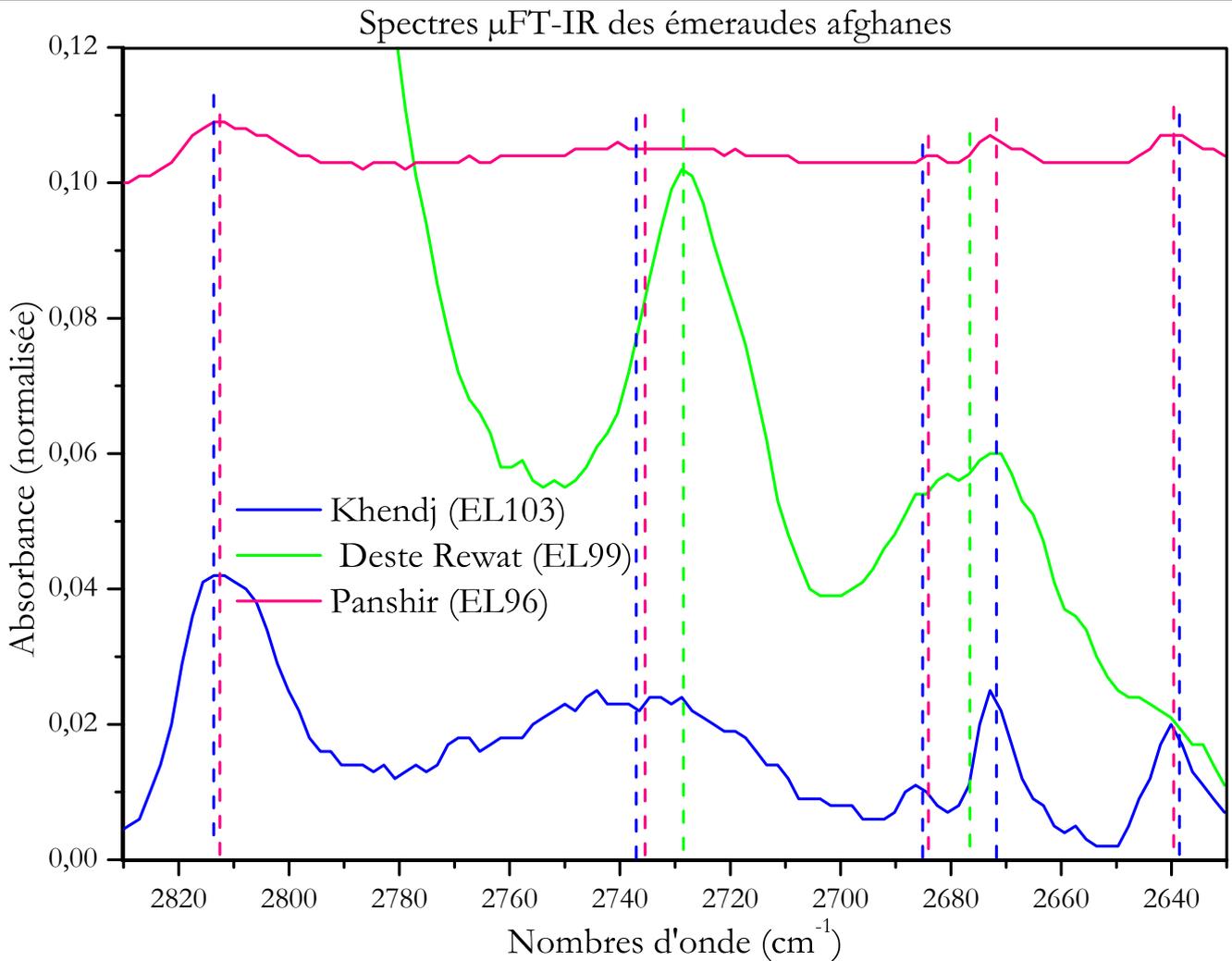
- 2956 cm⁻¹
- 2920 cm⁻¹
- 2855 cm⁻¹



Mine non définie en Afghanistan

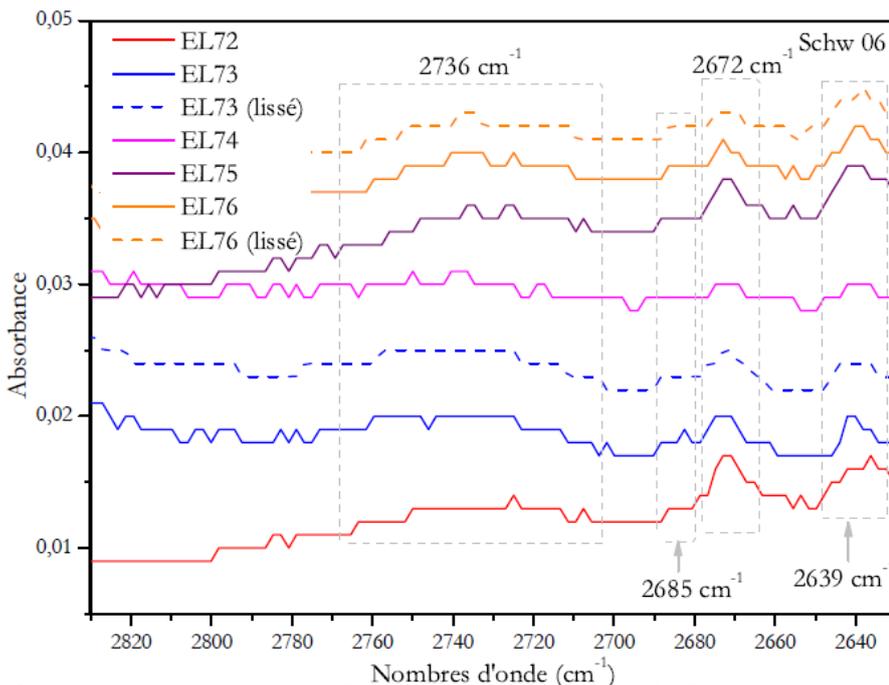


[26] Spectres infrarouges décalés en Y (Absorbance) de la région des HOD d'une émeraude d'Afghanistan (Schw17).

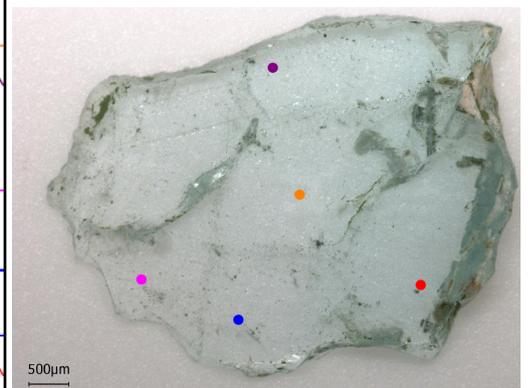


[27] Graphique représentant les spectres infrarouges de trois mines afghanes ; Khendj, Deste Rewat et Panshir (Schw17).

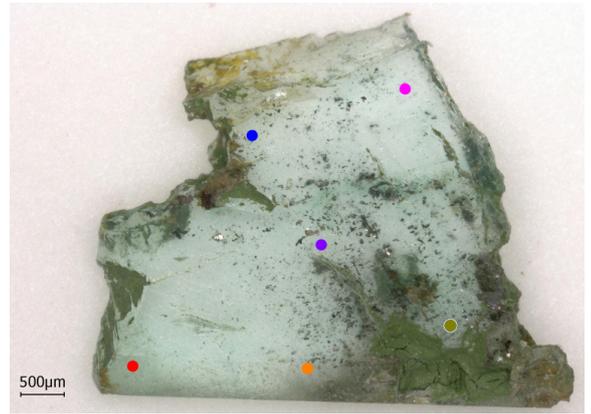
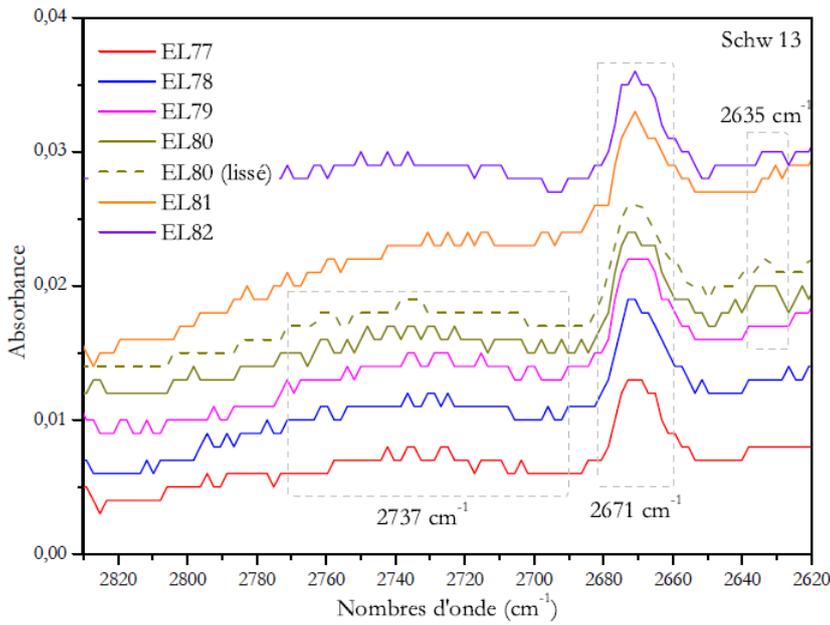
ii. Brésil



Mine de Belmont (anciennement Itabira)
au Brésil

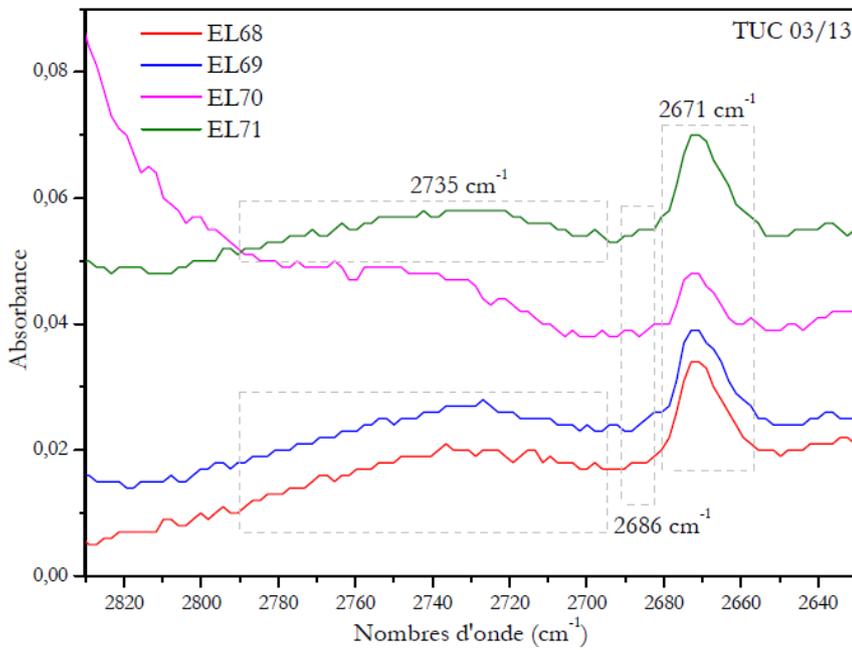


[28] Spectres infrarouges décalés en Y (Absorbance) de la région des HOD d'une émeraude du Brésil (Schw06).



[29] Spectres infrarouges décalés en Y (Absorbance) de la région des HOD d'une émeraude du Brésil (Schw13).

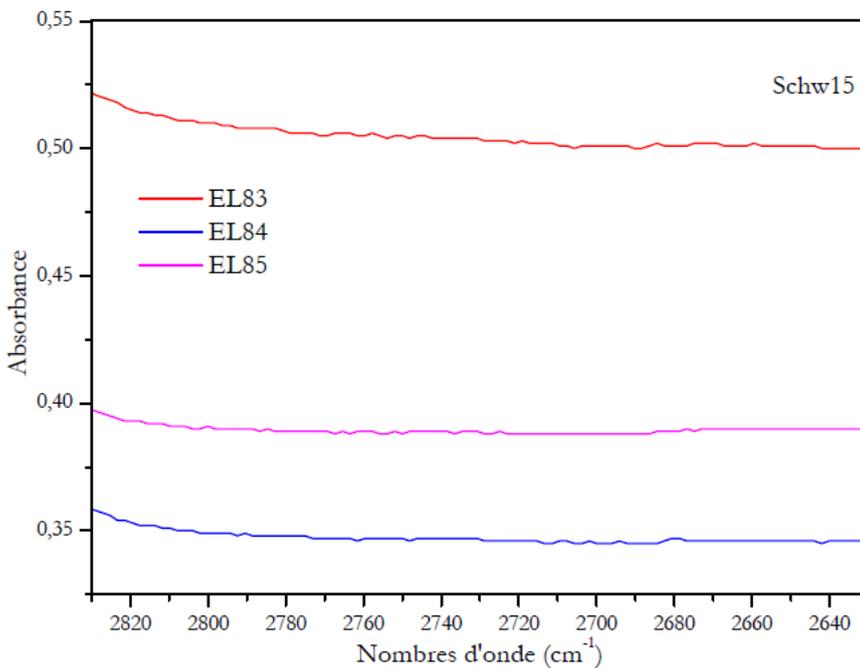
Voir la partie VII pour plus de détail sur cette émeraude en particulier.



Mines de Socoto au Brésil

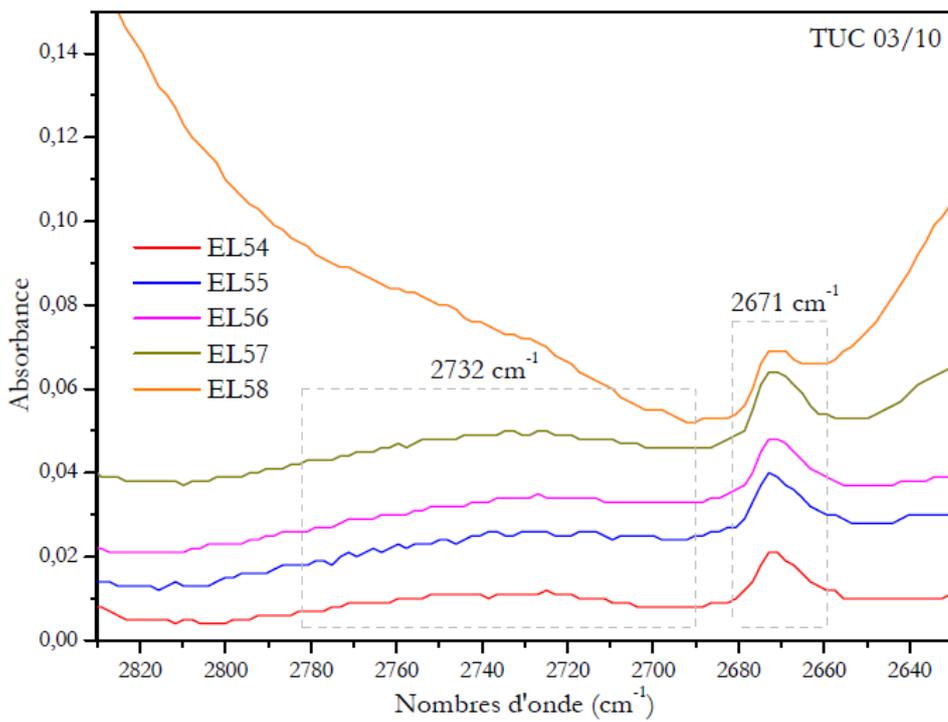


[30] Spectres infrarouges décalés en Y (Absorbance) de la région des HOD d'une émeraude du Brésil (TUC 03/13).

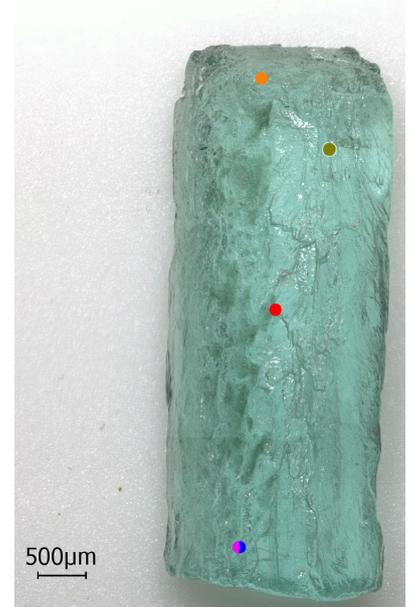


[31] Spectres infrarouges décalés en Y (Absorbance) de la région des HOD d'une émeraude du Brésil (Schw15).

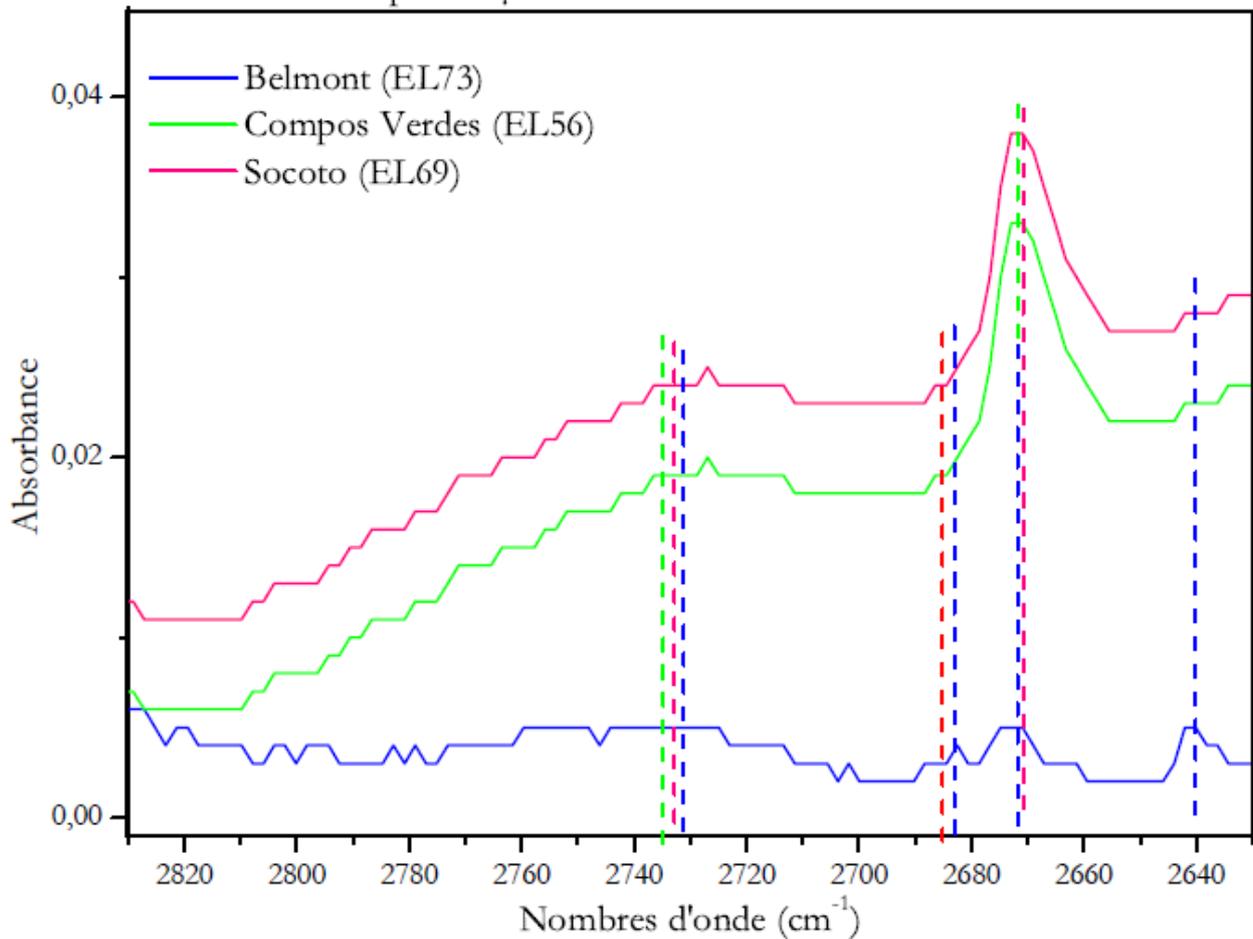
Le spectre infrarouge pour Schw15 ne montre aucun pic représentatif des HOD en raison de l'orientation de l'axe *c*. Il est déterminable avec un polariscope que l'axe est parallèle à la coupe de l'échantillon. Ceci empêche la visibilité des HOD.



Mine de Campos Verdes au Brésil



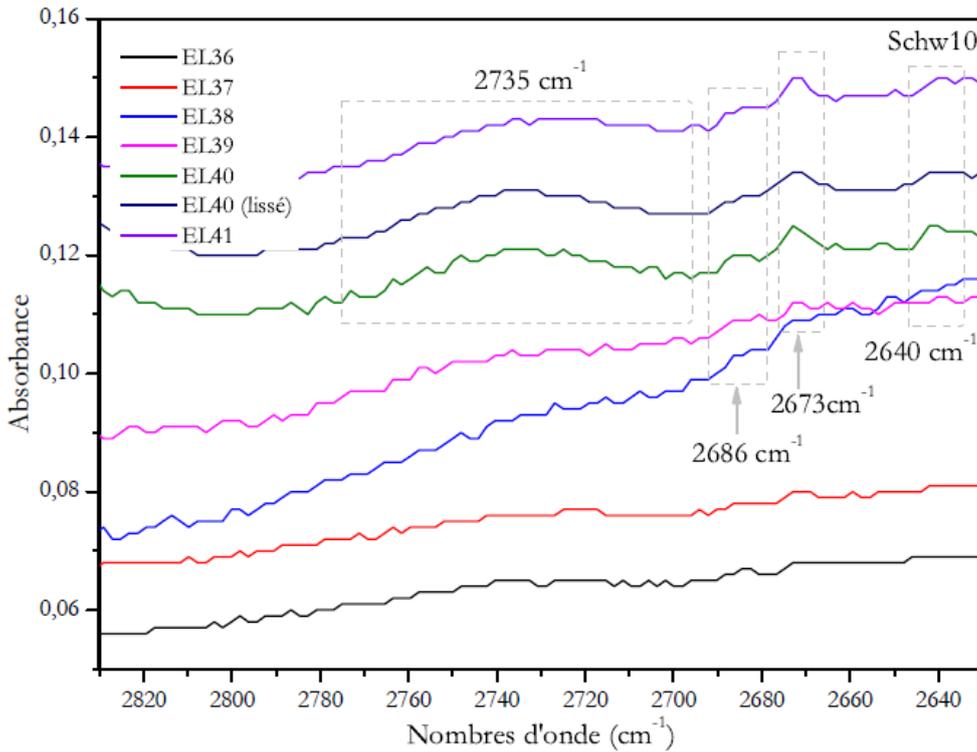
[32] Spectres infrarouges décalés en Y (Absorbance) de la région des HOD d'une émeraude du Brésil (TUC 03/10).

Spectres μ FT-IR des émeraudes brésiliennes

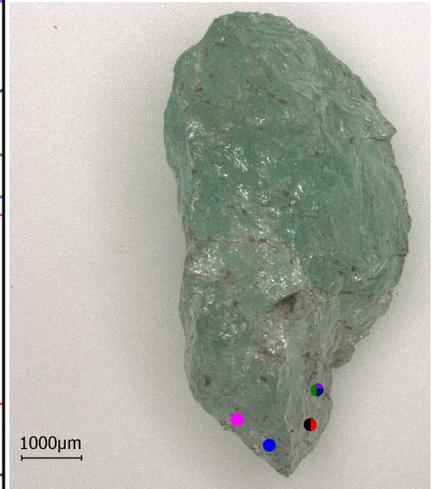
[33] Graphique représentant les spectres infrarouges de trois mines brésiliennes ; Campos Verdes, Belmont et Socoto.

Les émeraudes brésiliennes sont différenciables au premier abord par leur nombre de raies HOD caractéristiques. Contrairement aux émeraudes afghanes et colombiennes (voir partie VI.2.b.iii) elles ont moins de cinq pics représentatifs pour les molécules HOD. La position et les caractéristiques propres de celles-ci permettent de faire une identification précise de la mine.

iii. Colombie



Mine de Coscué en Colombie

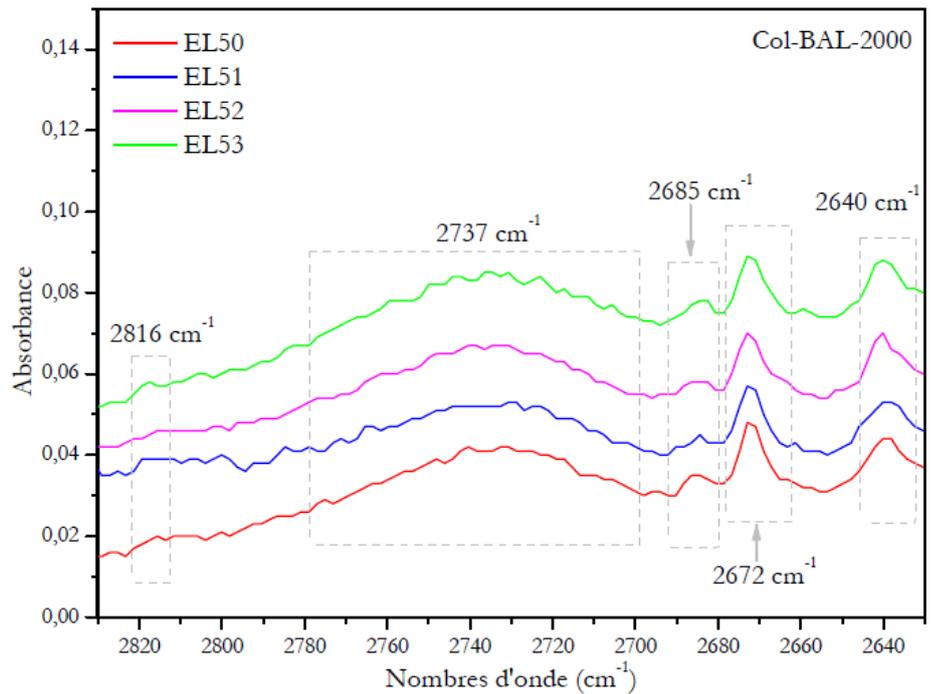


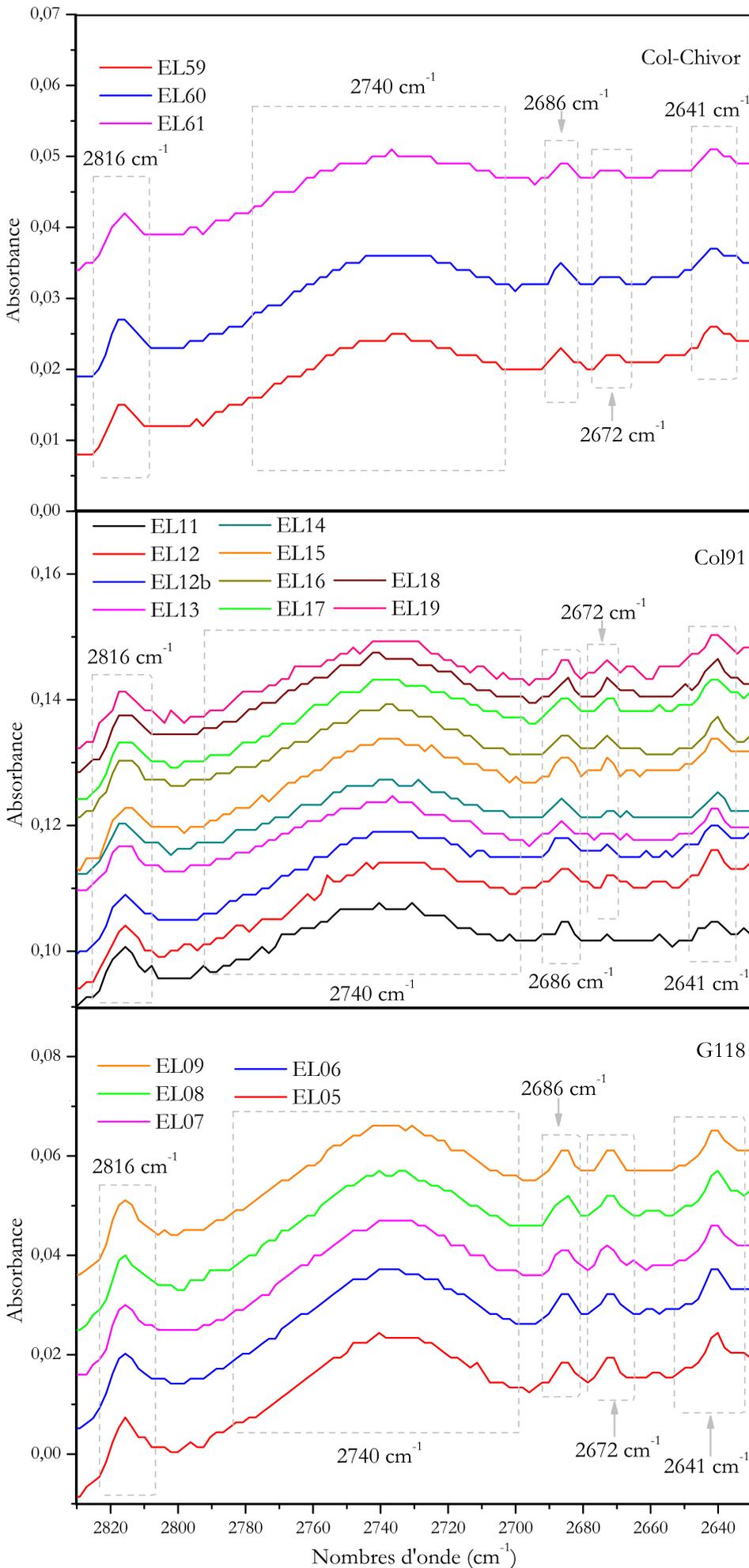
[34] Spectres infrarouges décalés en Y (Absorbance) de la région des HOD d'une émeraude de Colombie (Schw10).

Mine de Muzo en Colombie

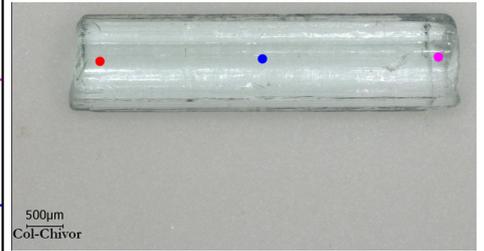


[35] Spectres infrarouges décalés en Y (Absorbance) de la région des HOD d'une émeraude de Colombie Col-BAL-2000).

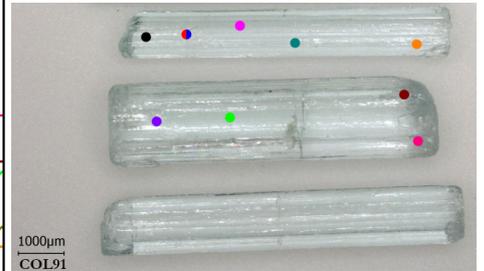




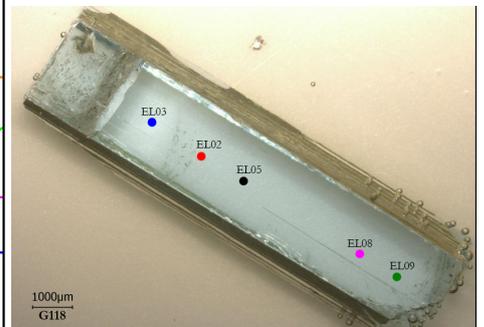
Mine de Chivor en Colombie



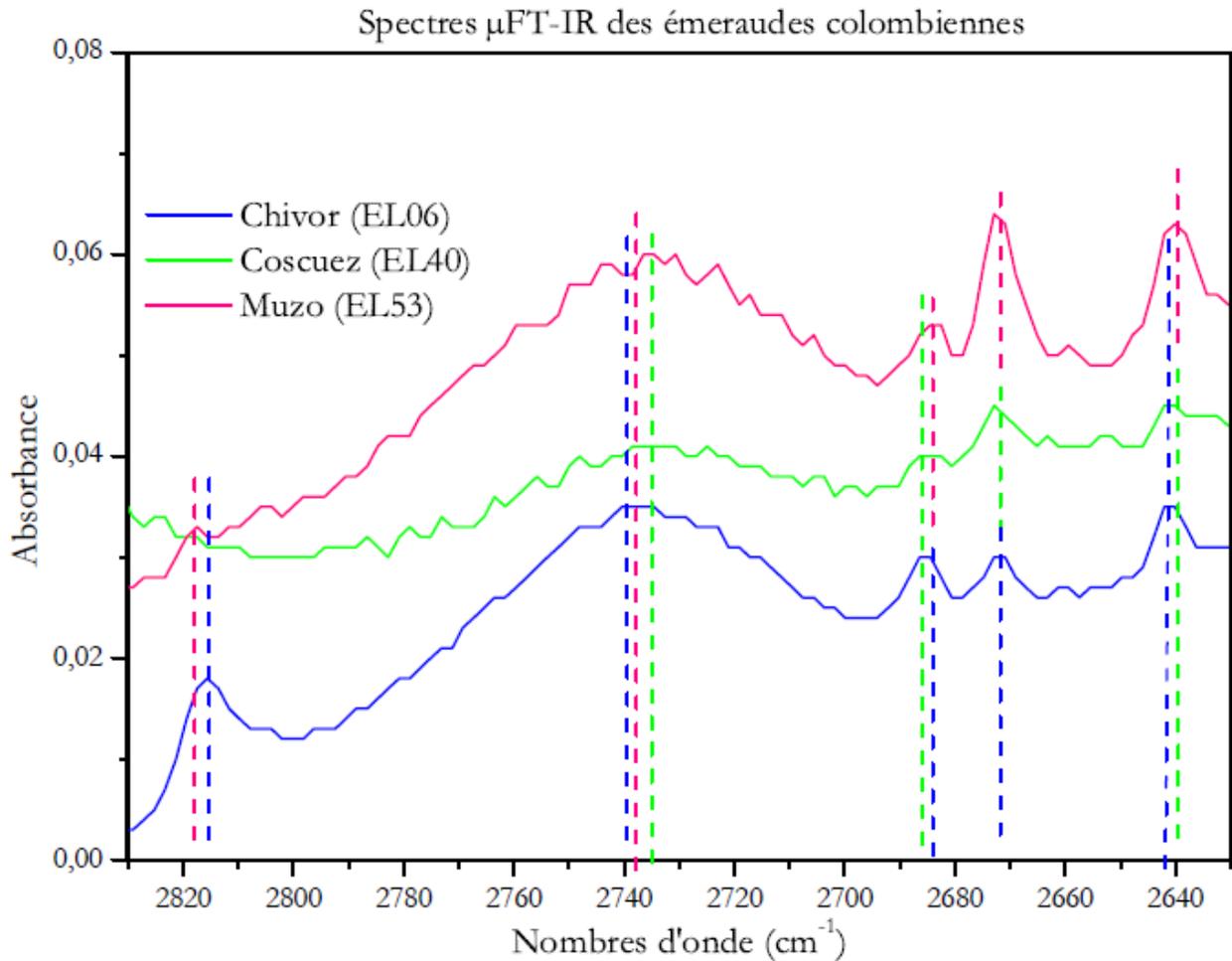
[36] Spectres infrarouges décalés en Y (Absorbance) de la région des HOD d'une émeraude de Colombie (Col-Chivor).



[37] Spectres infrarouges décalés en Y (Absorbance) de la région des HOD d'une émeraude de Colombie (Col91).



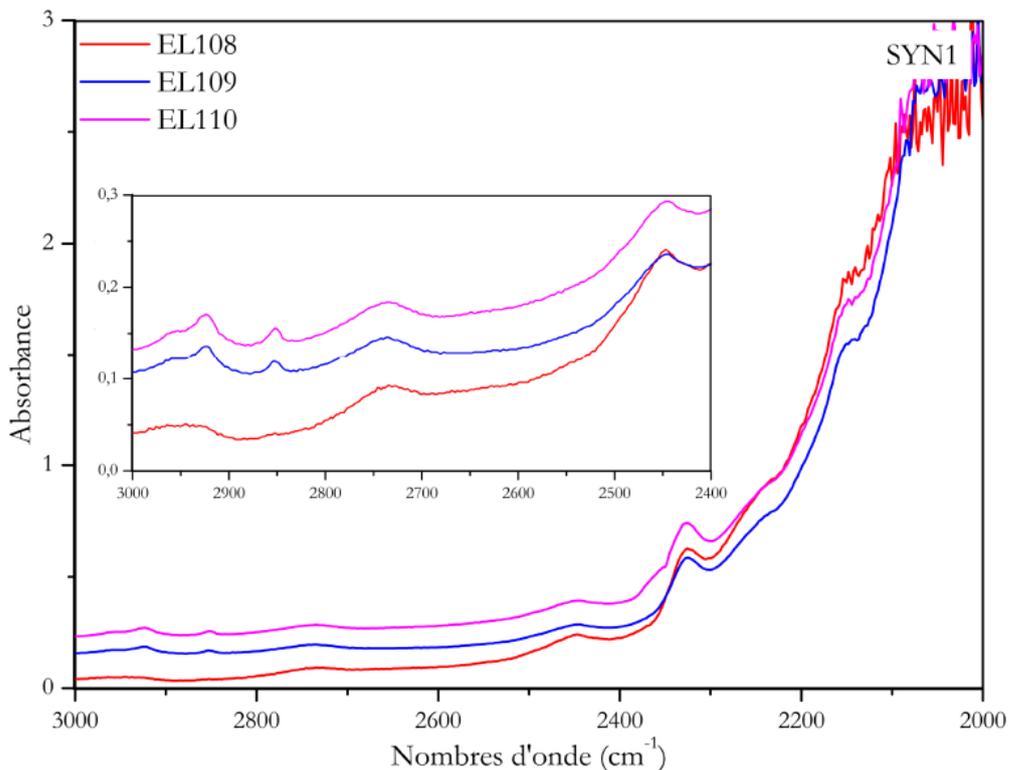
[38] Spectres infrarouges décalés en Y (Absorbance) de la région des HOD d'une émeraude de Colombie (G118 ; lame dans de la résine).



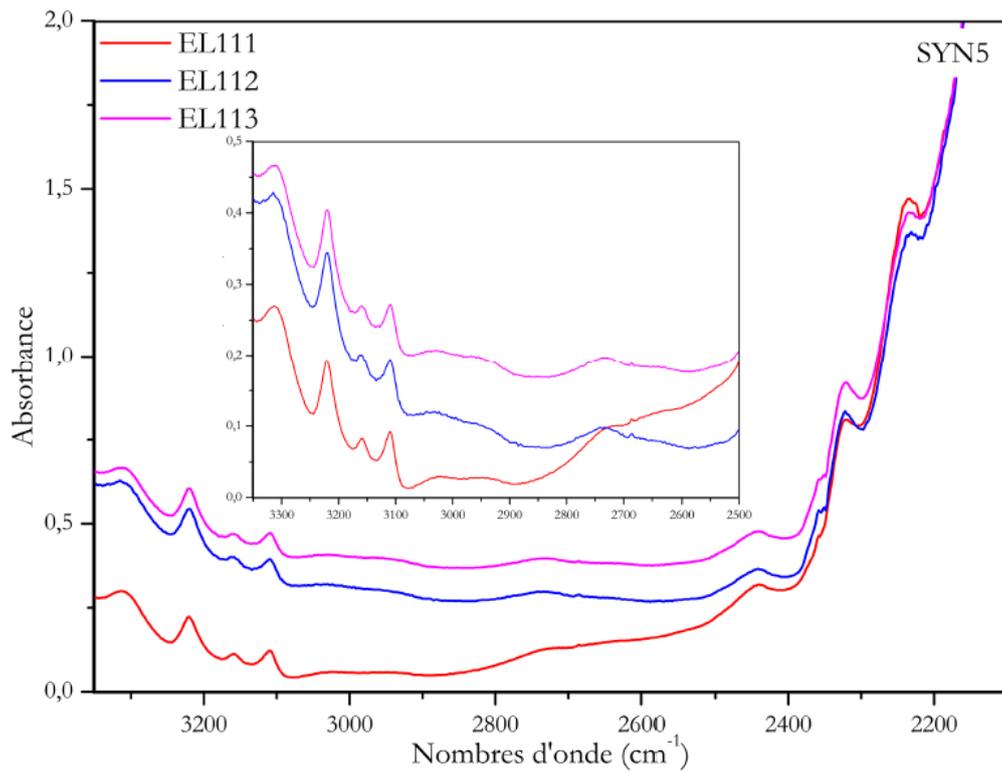
[39] Graphique représentant les spectres infrarouges de trois mines colombiennes ; Chivor, Coscuez et Muzo.

Les différents spectres pour trois mines différentes de Colombie sont comparés dans la figure ci-dessus. Chivor est un gisement de l'Est de la Cordillère Orientale alors que Coscuez et Muzo sont tous les deux à l'Ouest de cette chaîne de montagne.

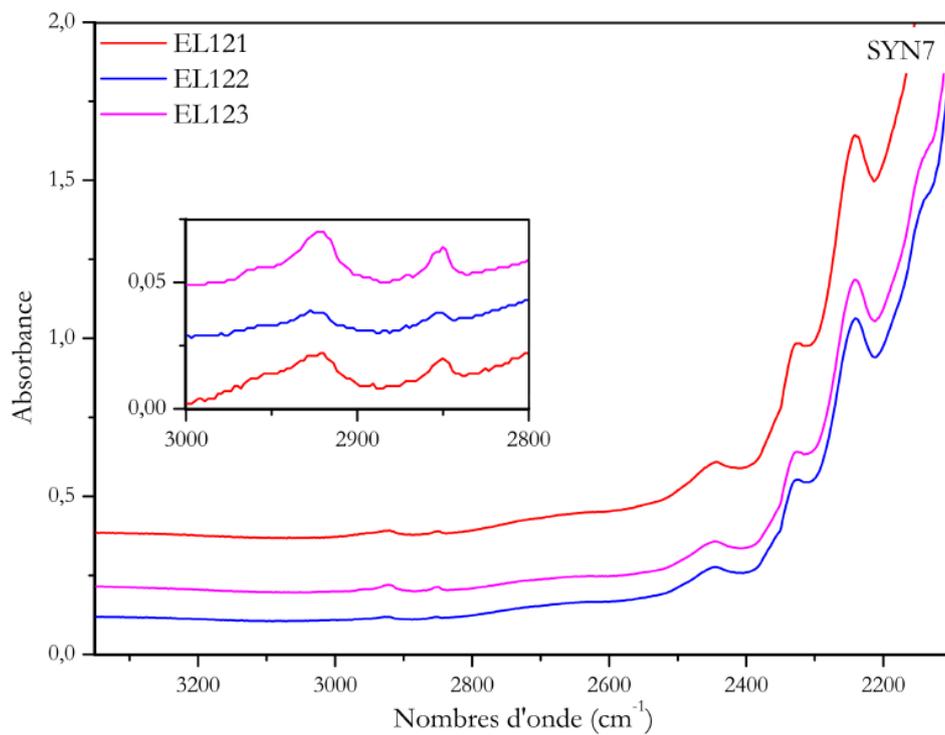
iv. Émeraudes synthétiques



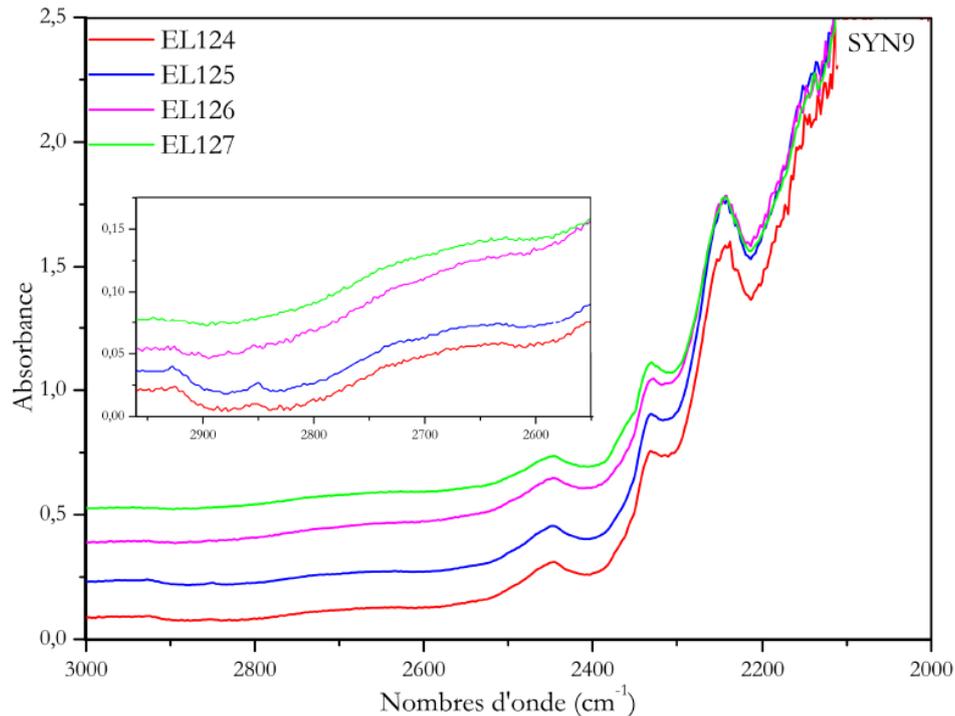
[40] Émeraude synthétique autrichienne de 0.56ct. Spectres infrarouges décalés en Y (Absorbance) d'une émeraude synthétique obtenue par la méthode hydrothermale.



[41] Émeraude synthétique russe de 0.74ct. Spectres infrarouges décalés en Y (Absorbance) d'une émeraude synthétique obtenue par la méthode hydrothermale.



[42] Émeraude synthétique russe de 0.29ct. Spectres infrarouges décalés en Y (Absorbance) d'une émeraude synthétique obtenue par la méthode des flux.



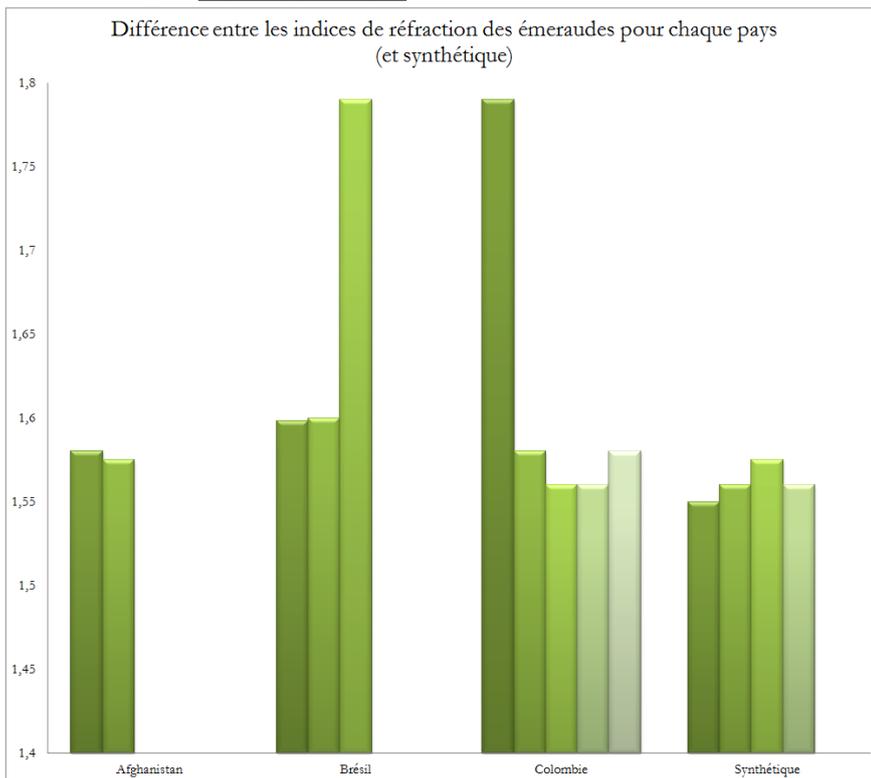
[43] Émeraude synthétique russe de 0.63ct. Spectres infrarouges décalés en Y (Absorbance) d'une émeraude synthétique obtenue par la méthode des flux.

VII. Discussion: détermination d'une localité

1. Limites des méthodes traditionnelles

Sur la base des travaux conduits dans le cadre de ce stage et des gemmes analysés, il apparaît que les appareils de gemmologie traditionnelle tels que le réfractomètre ou le polariscope, ne permettent pas d'apporter les éléments nécessaires pour déterminer l'origine géographique des émeraudes.

a. Réfractomètre



[44] Comparaison des indices de réfraction des émeraudes analysées pour chacun des pays ainsi que les émeraudes synthétiques de cette études.

L'utilisation du réfractomètre est difficile dans le cas des échantillons bruts parce que la surface est rarement lisse et donc l'analyse n'est pas toujours concluante. Lorsque l'on observe les résultats (voir partie V [13]) il est impossible de déterminer la mine précise ni le pays d'origine des émeraudes, cependant les gemmes naturelles et synthétiques sont facilement différenciables.

Sur la figure ci-contre [44], la différence entre les indices de réfraction des échantillons de chaque pays est trop importante. De façon général le réfractomètre n'est pas assez précis pour pouvoir différencier les mines ou les pays d'origines .

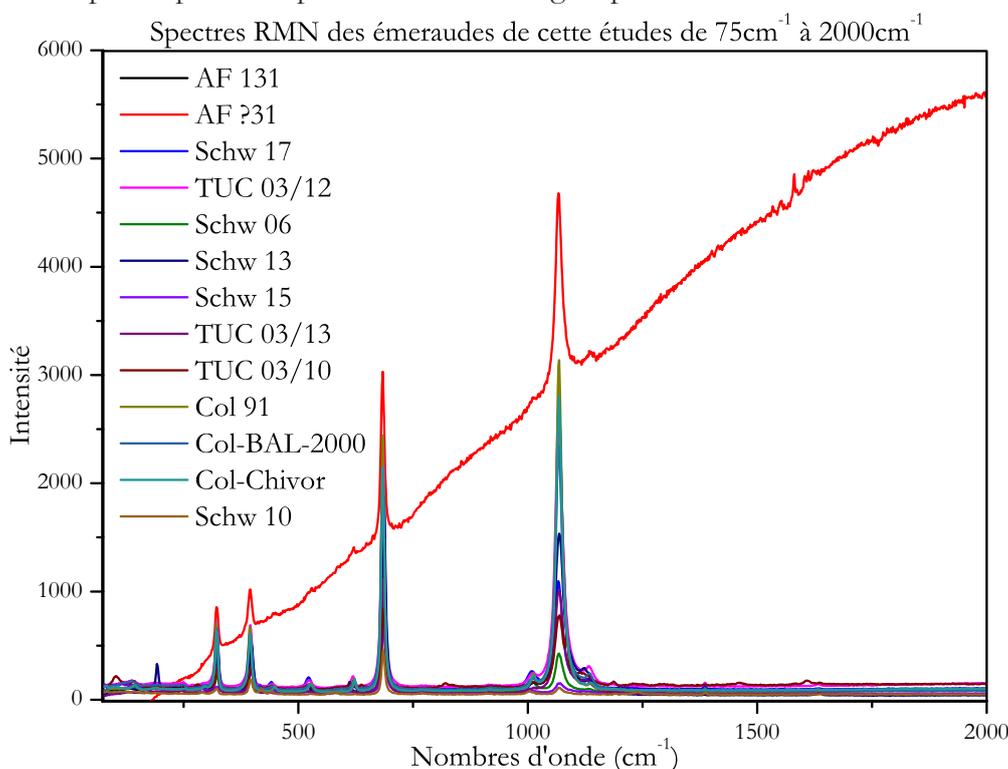
b. Polariscope

En ce qui concerne le polariscope, il est également impossible d'utiliser les résultats de cet appareil pour déterminer la localisation d'origine des émeraudes. En effet, il sert à déterminer la structure minérale/cristallographique d'un minéral et non pas sa structure chimique. Cette structure minérale est caractéristique d'une espèce et ne se différencie pas en fonction de la localité. Le polariscope est cependant utile pour déterminer l'orientation du cristal avant de l'analyser par microspectroscopie infrarouge. En effet, afin de pouvoir observer les molécules HOD qui nous intéressent, les canaux structuraux de l'émeraude doivent être orientés perpendiculairement à la coupe du minéral. Si l'on prend comme exemple l'échantillon Schw 15 de Socoto au Brésil, elle est toujours illuminée au polariscope. Sachant que c'est une émeraude, elle ne peut pas être microcristalline donc elle n'est pas orientée correctement par rapport à l'axe c . Les molécules contenues dans les canaux ne seront pas visibles à l'analyse μ FT-IR. C'est pour cela que le spectre de cette émeraude ne donne lieu à aucun signal (voir partie VI [31]).

c. Raman

Bien que ce ne soit pas un appareil de gemmologie traditionnel, le spectromètre Raman est très souvent utilisé dans l'analyse des gemmes.

Lorsque l'on observe les différents spectres raman obtenus pour les échantillons afghans, brésiliens et colombiens, la différence n'est pas flagrante dans la région des silicates (structures silicatées ; de 75cm^{-1} à 2000cm^{-1}) [45]. Cette zone spectrale n'offre pas de précision pour déterminer l'origine précise des émeraudes.

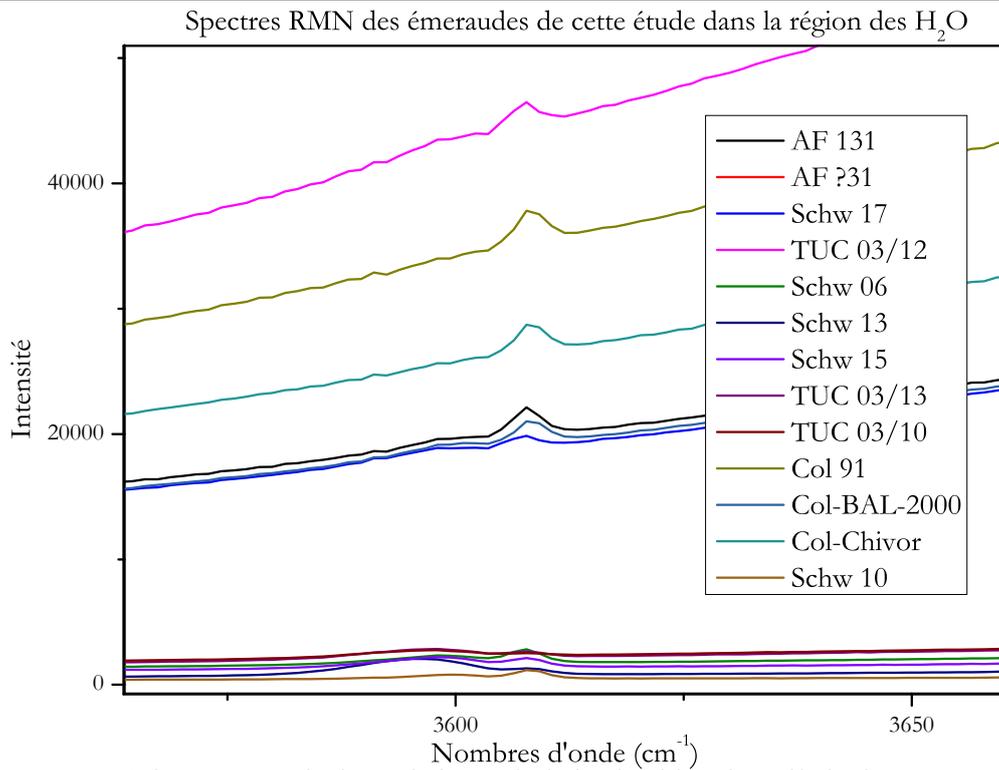


[45] Spectres raman des émeraudes de cette étude de 75cm^{-1} à 2000cm^{-1} (structure silicatée).

En revanche les raies caractéristiques des molécules d'eau dans les émeraudes [46] permettent une différenciation des origines géographiques :

- Les émeraudes afghanes analysées ne montrent aucun pics dans la région des H_2O .
- Au Brésil, quatre pics sont présent dans l'identité spectrale des gemmes (voir partie VI pour plus de détail).
- Une seule raie est visible dans la région des molécules d'eau pour les émeraudes colombiennes.

Donc deux des groupes d'échantillons ont une signature H_2O . Bien que les nombres de pics soient différents, les spectres des émeraudes brésiliennes et colombiennes portent la preuve de la présence de molécules d'eau de type II (voir annexe) avec une pic à $3607/3608\text{cm}^{-1}$. Les émeraudes provenant d'Afghanistan sont également porteuses d'eau dans leur structure, comme il est observable sur les spectres infrarouges avec la signature des molécules HOD (voir partie VI). L'observation des bandes spécifiques aux molécules d'eau au travers de la spectroscopie Raman pour ces échantillons en particulier n'a pas été possible en raison de la forte fluorescence du minéral.



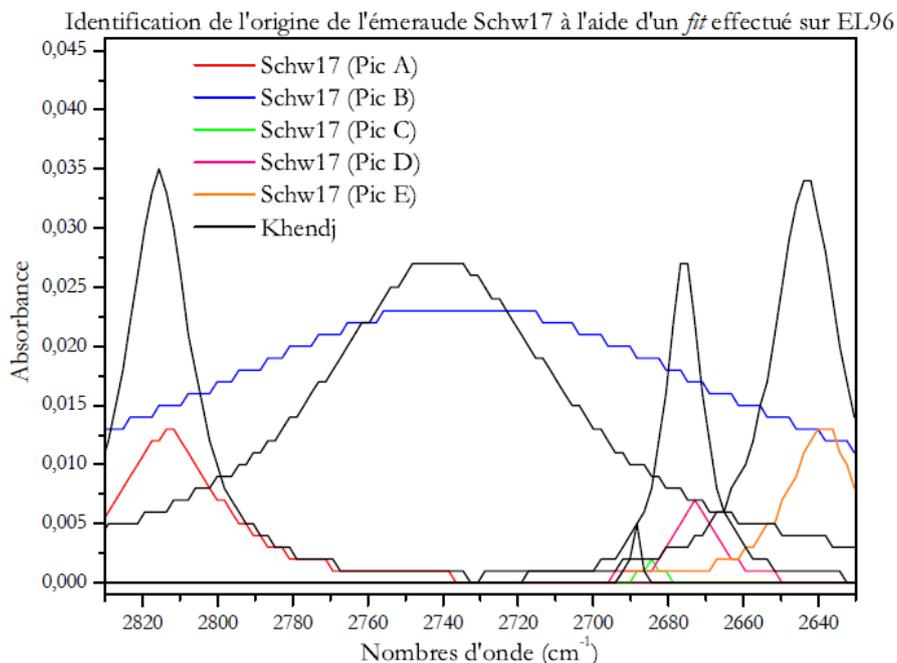
[46] Spectres raman des émeraudes de cette étude dans les régions des molécules d'eau.

2. L'utilisation des bandes HOD caractéristiques

Afin de déterminer la localité d'origine précise des émeraudes, l'utilisation des raies caractéristiques des molécules HOD en microspectroscopie infrarouge est la technique qui s'est avérée être la plus efficace. Cette méthode va être discutée au travers des applications suivantes:

a. Précision d'une localité d'origine

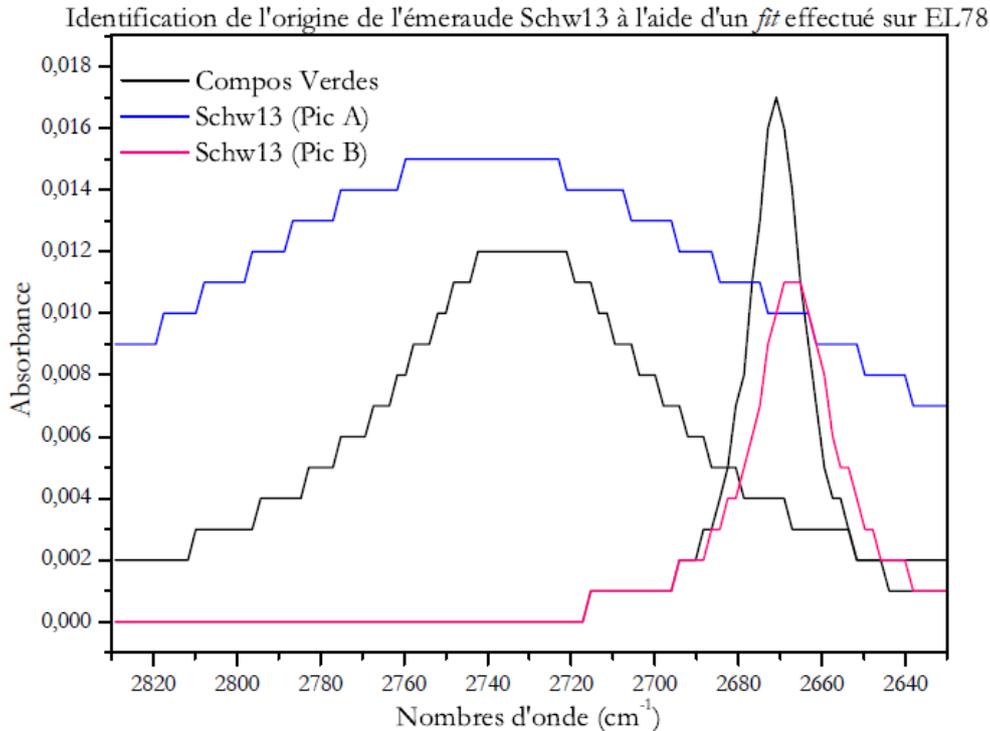
Dans les échantillons afghans qui étaient à disposition, l'émeraude Schw 17 n'avait pas d'indication par rapport à sa mine d'origine précise. En effectuant un *fit* (ajustement d'une courbe expérimentale à partir de fonctions mathématiques afin d'en déduire plus d'information) sur l'émeraude Schw17 et en comparant les résultats avec ceux d'un *fit* de l'émeraude AF-1-3-1 provenant de Khendj, on constate que les deux spectres sont très similaires [47]. La position des pics et leurs caractéristiques suggèrent fortement que l'émeraude Schw17 provient de la mine de Khendj dans la vallée de Panshir.



[47] Spectre de l'émeraude afghane Schw 17 *fité* avec l'émeraude afghane AF-1-3-1.

b. Réfuter une identification précédemment établie

L'émeraude Schw 13 a été confiée au laboratoire comme provenant de la mine brésilienne d'Itabira. Cependant, après avoir comparé les résultats de la spectrométrie infrarouge de Schw 06 (Belmont «Itabira») avec ceux de Schw 13, les spectres ne correspondent pas à ceux auxquels on devait s'attendre pour deux échantillons provenant d'une même mine. En effectuant un *fit* sur l'émeraude, il est facile de voir que cela correspond à la mine Campos Verdes et non à celle d'Itabira [48].



[48] Spectre de l'émeraude brésilienne Schw 13 *fité* avec l'émeraude brésilienne TUC 03/10.

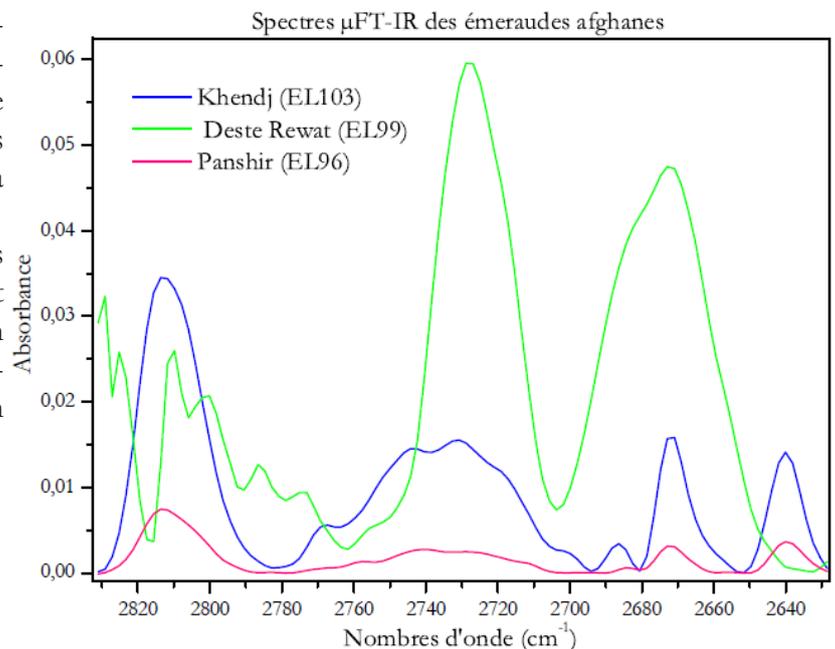
c. Différencier les pays et mines d'origines: généralités et comparaisons

En prenant l'exemple de l'**Aghanistan**, il est facile de voir les différences entre les émeraudes de différentes mines. Les spectres non traités des trois échantillons afghans montrent de forte similarité, permettant de confirmer leurs pays d'origine commun [27]. Cependant en retraçant la ligne de base des spectres, il est possible d'utiliser d'autres paramètres caractéristiques que la position du pic. En effet, la largeur à mi-hauteur ou l'intensité relative des raies sont des facteurs de différenciation importants lorsque l'on veut définir plus précisément la localité d'origine de l'émeraude. Sur le graphique visible dans la partie VI [27] regroupant les trois échantillons afghans, la position relative des pics est facilement mise en évidence. AF-1-3-1 (Khendj) et Schw17 sont clairement différents de l'émeraude AF-3-?-1 (Deste Rewat).

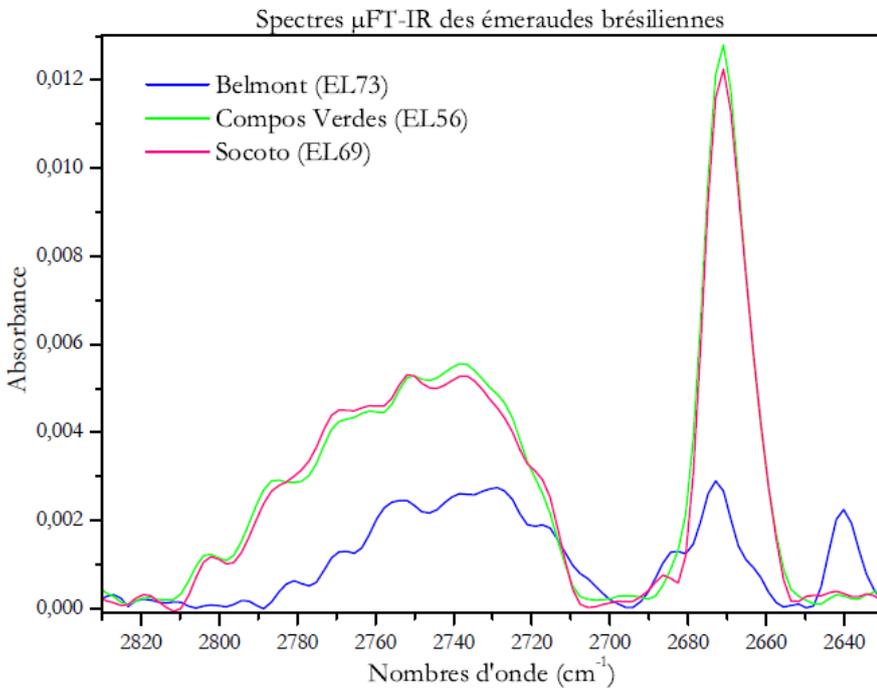
Au vu de la nature spectrale de EL99 par rapport à la présence d'huile sur l'échantillon AF-3-?-1, la correction de ligne de base pour ce spectre a été plus difficile à effectuer. Les pics en 2830 cm^{-1} et 2770 cm^{-1} ne sont donc pas à prendre en compte.

Lorsque l'on analyse l'intensité relative des trois spectres sur la figure ci-contre, Deste Rewat et Khendj sont très différenciables [49]. Et bien que l'intensité de Schw 17 (Panshir) soit inférieure à celle de Khendj, son identification n'en est pas moins valide.

Ci-contre : [49] Spectres des mines afghanes de Khendj, Deste Rewat et Schw17 après correction de ligne de base.



La première différence entre le spectre d'une émeraude afghane avec celui d'une émeraude brésilienne est le nombre de pics dans la région de HOD. Les émeraudes originaires d'Afghanistan, et ce quelle que soit la mine, présentent toujours cinq pics entre 2830cm^{-1} et 2630cm^{-1} , alors que le nombre varie pour les émeraudes du **Brésil**. Parmi les mines que nous avons analysées, entre trois et quatre pics sont visibles ([33] dans la partie VI).



La mine de Belmont est facilement différenciable des deux autres par la présence de quatre raies pour les molécules HOD [50]. Le pic à $2686/2685\text{cm}^{-1}$ commun aux mines de Socoto et Belmont est le moins intense dans les spectres respectifs. Pour la mine de Belmont, il n'est d'ailleurs visible que comme un épaulement. Les deux pics communs aux trois mines brésiennes sont légèrement décalés mais la différence étant de l'ordre de 1cm^{-1} à 2cm^{-1} cela ne peut pas être considéré comme un caractère discriminant pour la détermination de l'origine géographique des émeraudes.

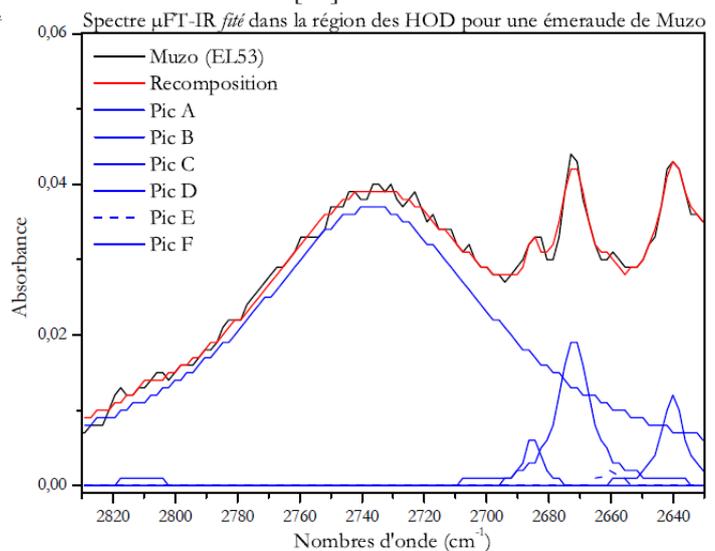
[50] Spectres infrarouges des mines brésiennes de Campos Verdes, Jabira et Socoto, permettant la comparaison des intensités des pics après correction de ligne de base.

Les différents spectres des gemmes issues des trois mines de **Colombie** sont comparés dans la figure [39] dans la partie VI. Chivor est un gisement de l'Est de la Cordillère Orientale alors que Coscuez et Muzo sont tous les deux localisées à l'Ouest de cette chaîne de montagne.

La signature caractéristique des HOD pour les émeraudes colombiennes se traduit par la présence de cinq pics distincts. L'émeraude de Coscuez (Schw 10 [34]) ne montre pas le pic de $2814/2816\text{cm}^{-1}$, il est visible qu'entant qu'épaulement et il peut être observé lors du *fit* du de l'émeraude de Muzo [51].

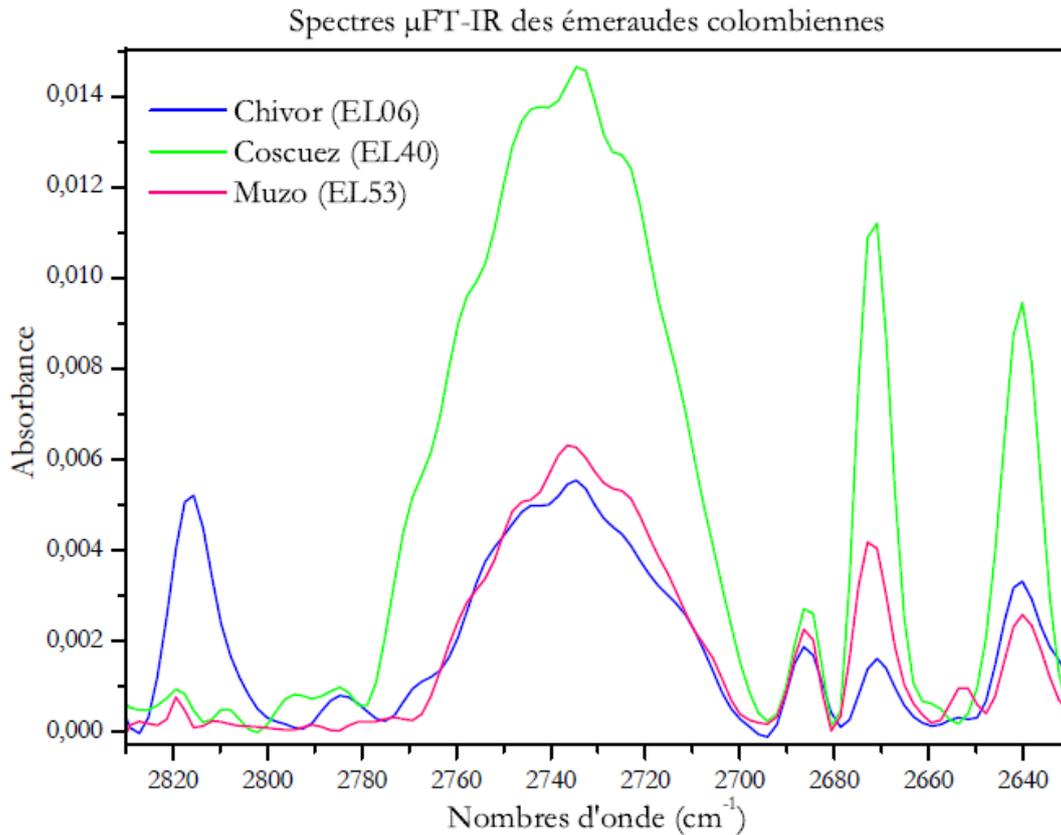
Lorsque l'on mesure la position de ce pic sur le *fit* celui-ci se positionne à 2811cm^{-1} , ce qui est inférieur aux valeurs de Chivor et Muzo. Les trois mines ont une signature différente (1cm^{-1} d'écart) pour le pic central le plus large et une signature identique pour le pic à 2672cm^{-1} . Les deux derniers pics sont à $2785/2686\text{cm}^{-1}$ et $2640/2641\text{cm}^{-1}$.

Les différences de nombre d'onde pour quatre des pics varient entre 1cm^{-1} et 2cm^{-1} et, étant donné la précision de la machine (2cm^{-1}), ces différences ne peuvent pas être considérées comme significatives. Pour le premier pic à 2811cm^{-1} pour Coscuez et $2815/2816\text{cm}^{-1}$ pour Chivor et Muzo, l'espacement est cette fois significatif.



[51] Spectre de Col-BAL-2000 *fité* afin d'avoir une décomposition visible des pics.

Pour pouvoir différencier les mines colombiennes entre elles, on peut donc aussi regarder l'intensité des pics [52]. L'intensité du pic à 2815cm^{-1} pour Coscuez est très inférieure à ce qui est visible sur la mine de Chivor. L'échantillon de Coscuez montre de très fortes intensités pour les pics de 2735cm^{-1} , 2672cm^{-1} et 2640cm^{-1} . Comme expliqué précédemment, le pic de 2811cm^{-1} pour la mine de Muzo n'est pas visible mis à part comme un léger épaulement sans la soustraction de la ligne de base, son intensité est donc très faible.



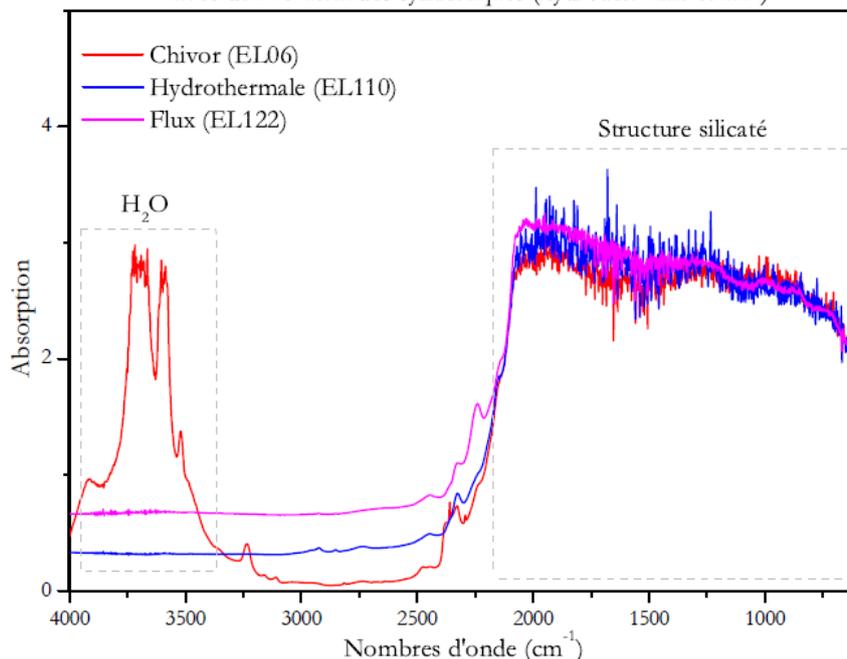
[52] Spectres infrarouges des mines colombiennes de Chivor, Coscuez et Muzo, permettant la comparaison des intensités des pics après correction de ligne de base.

Pour aller plus loin dans la détermination de signatures plus discriminantes, il serait nécessaire de développer une approche quantitative de l'analyse spectrale. Ceci n'a pas pu être réalisé dans le cadre de ce stage mais mériterait un complément d'analyse.

d. Un mot sur les émeraudes synthétiques

Ce qui saute le plus aux yeux lorsque l'on compare le spectre infrarouge d'une émeraude naturelle avec ceux de deux émeraudes synthétiques, c'est l'absence des bandes caractéristiques des modes vibratoires des molécules d'eau. Cela est vraisemblablement dû à la nature de leur production qui ne nécessite pas de circulation de fluides. Ceux-ci ne sont donc pas piégés dans l'émeraude. La structure silicatée des béryls est néanmoins bien visible sur les trois spectres [53].

Comparaison des spectres μ FT-IR d'une émeraude naturelle avec deux émeraudes synthétiques (hydrothermale et flux)



[53] Spectre d'une émeraude naturelle (Chivor - Colombie) en comparaison avec des spectres d'émeraudes synthétiques (flux et hydrothermale).

VIII. Conclusion

Plusieurs méthodes d'analyse ont été appliquées lors de cette étude. L'utilisation d'appareils de gemmologie classique s'est avérée être intéressante comme outils de pré-analyse pour le travail en microspectrométrie infrarouge, notamment pour l'orientation optimale des échantillons.

Le Raman s'est avéré être non concluant comme méthode de localisation pour l'origine des émeraudes. La structure silicatée est essentiellement la même pour toutes les émeraudes ce qui ne permet pas de voir de différences flagrantes entre les mines ou même les pays. Comme il a été discuté dans la partie II, les molécules HOD sont celles dont la signature nous intéresse pour la détermination de l'origine et le Raman n'est pas pratique pour l'observation de molécules organiques. La fluorescence observée sur chacun des spectres bloque l'étude des vibrations des molécules d'eau. Cependant, cette même fluorescence est un axe de recherche qui n'a pas pu être exploré lors de cette étude alors qu'il permettrait d'indiquer la présence d'éléments traces dans l'échantillon. Bien que l'étude des éléments traces ne s'est pas avérée être concluante pour la détermination précise des mines (voir partie III.3) elle permet néanmoins de connaître de pays d'origine de l'émeraude.

L'utilisation des raies caractéristiques des HOD a effectivement permis l'identification précise de la mine d'origine des émeraudes étudiées. L'eau impliquée dans le procédé de genèse du minéral a une signature HOD précise qui se retrouve lorsque l'on analyse ces molécules piégées dans les canaux.

Il serait intéressant d'étendre cette technique d'analyse à d'autres minéraux pouvant avoir des inclusions fluides ou une structure permettant de capturer des traces de liquide à l'origine de la cristallisation en raison de la nature de fractionnement particulière des molécules HOD.

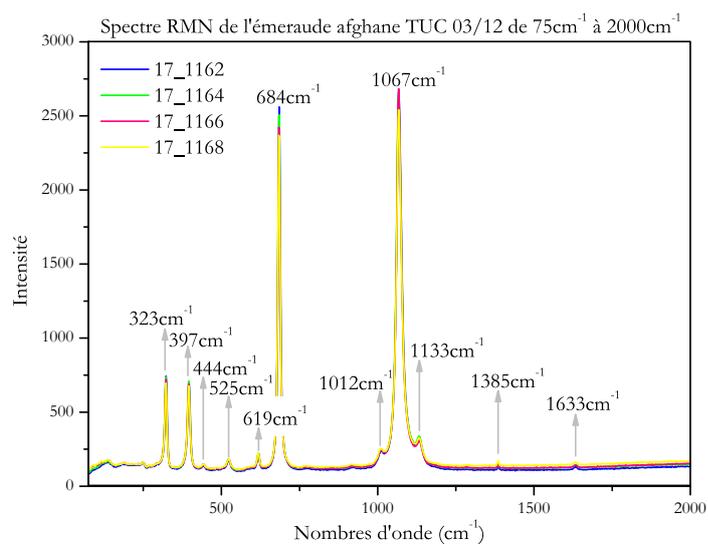
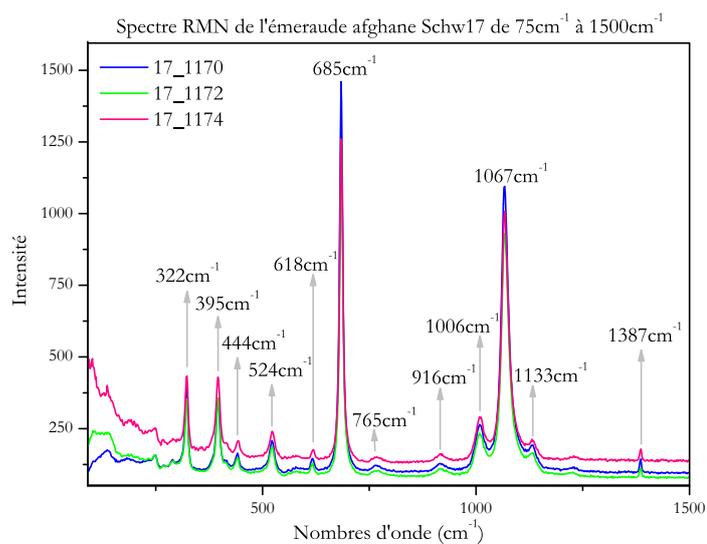
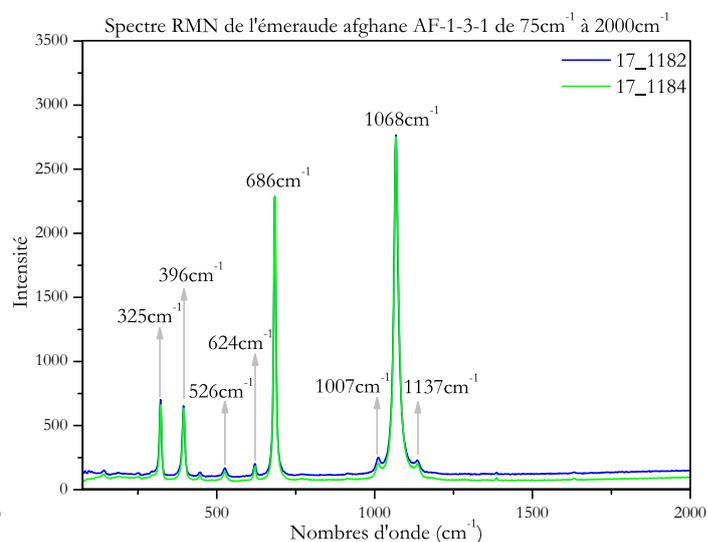
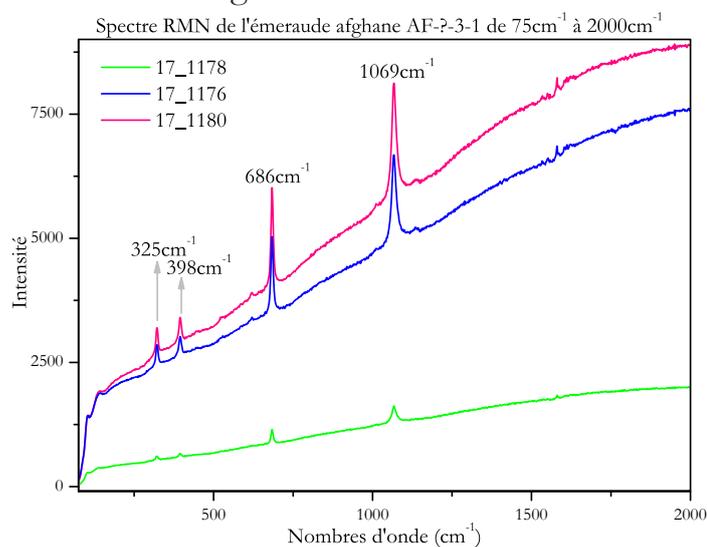
IX. Bibliographie

- [1] Barilo, S., G. Bychkov, L. Kurnevich, N. Leonuk, V. Mikhailov, S. Shiryaev, V. Koyava, and T. Smirnova. «Controlled Crystallization of Emerald from the Fluxed Melt.» *Journal of Crystal Growth* (1999): 716-22.
- [2] Branquet, Y., B. Laumonier, A. Cheilletz, and G. Giuliani. «Emeralds in the Eastern Cordillera of Colombia: Two Tectonic Setting for One Mineralization.» *GEOLOGY* (1999).
- [3] Byrappa, K., and M. Yoshimura. «Principles and Applications.» *Handbook of Hydrothermal Technology*. (2013).
- [4] Calligaro, T., J-C. Poirot, G. Querré, J. Salomon, and J-C. Zwaan. «PIXE/PIGE Characterisation of Emeralds Using an External Micro-beam.» *Nuclear Instruments and Methods Research* (2000): 769-74.
- [5] Charoy, B., O. Barres, P. De Donato, and C. Pinto-Coelho. «Channel Occupancy in an Alkali-poor Beryl from Serra Branca (Goias, Brazil): Spectroscopic Characterization.» *American Mineralogist* 81 (1996): 395-403.
- [6] De Donato, P., A. Cheilletz, O. Barres, and J. Yvon. «Infrared Spectroscopy of OD Vibrators in Minerals at Natural Dilution: Hydroxyl Groups in Talc and Kaolinite, and Structural Water in Beryl and Emerald.» *Applied Spectroscopy* 58 (2004): 521-27.
- [7] Giard, D., and G. Giuliani. L'Émeraude = The Emerald: Connaissances Actuelles Et Prospectives. N.p.: *Association Française De Gemmologie* (1998).
- [8] Giuliani, G., C. France-Lanord, P. Coget, D. Schwarz, A. Cheilletz, and Y. Branquet. «Oxygen Isotope Systematics of Emerald: Relevance for Its Origin and Geological Significance.» *Mineralium Deposita* 33 (1998): 513-19.
- [9] Gorshunov, B., E. Zhukova, V. Torgashev, V. Lebedev, G. Shakurov, and R. Kremer. «Quantum Behavior of Water Molecules Confined to Nanocavities in Gemstones.» *The Journal of Physical Chemistry* (2013).
- [10] Mashkovtsev, R., V. Thomas, D. Fursenko, E. Zhukova, V. Uskov, and B. Gorshunov. «FTIR Spectroscopy of D₂O and HDO Molecules in Thec-axis Channels of Synthetic Beryl.» *American Mineralogist* 101.1 (2016): 175-80.
- [11] Moroz, I., M. Roth, M. Boudeulle, and G. Panczer. «Raman Microspectroscopy and Fluorescence of Emeralds from Various Deposits.» *Journal of Raman Spectroscopy* 31 (2000): 485-90.
- [12] Nassau, K. «Synthetic Emerald: The Confusing History and the Current Technologies.» *Journal of Crystal Growth* 35.2 (1976): 211-222.
- [13] Vuillet, P., G. Giuliani, J-C. Fischer, and P-J. Chiappero. «Les émeraudes De Gachala, Colombie: Historique, Genèse Et Découvertes Paléontologiques.» *Le Règne Minéral* 46 (2002).
- [14] Wood, D., and K. Nassau. «Infrared Spectra of Foreign Molecules in Beryl.» *The Journal of Chemical Physics* 47 (1967): 2220-2228.

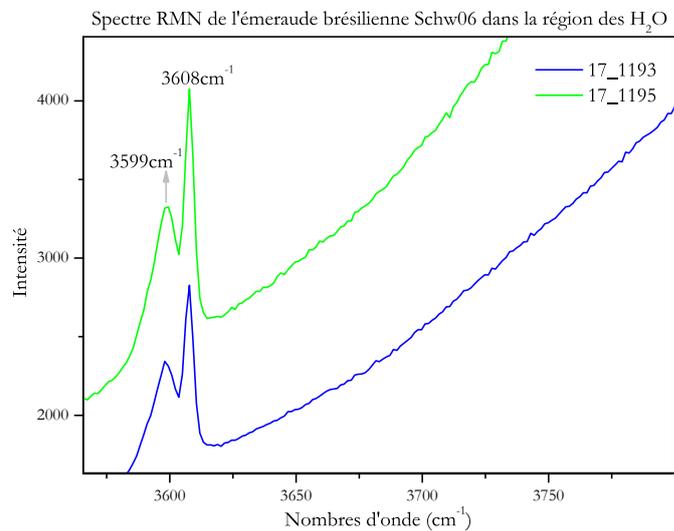
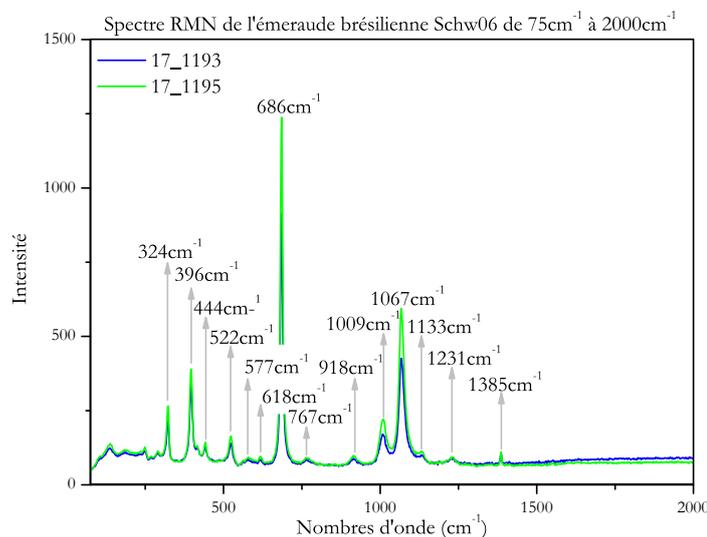
X. Annexes

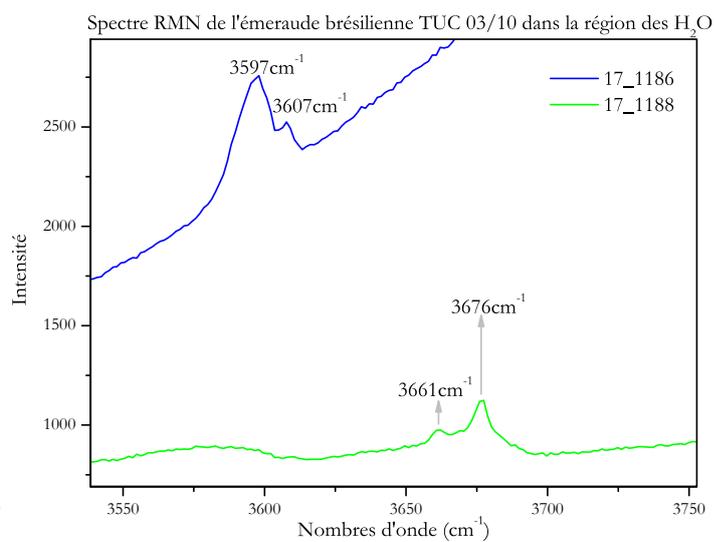
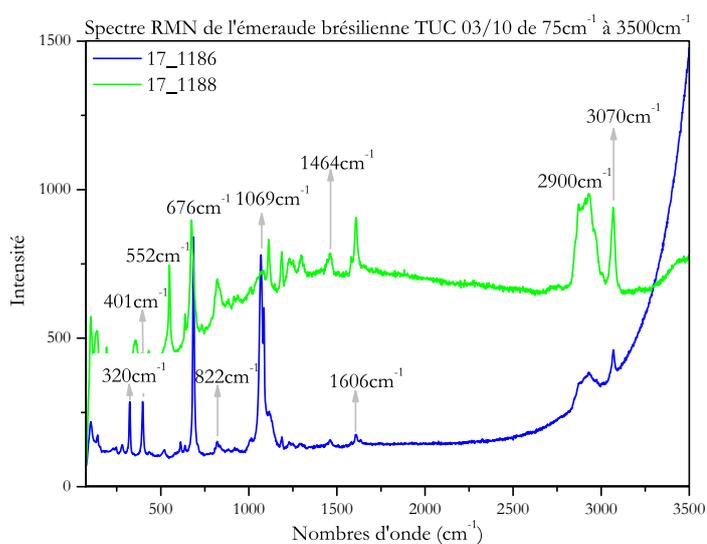
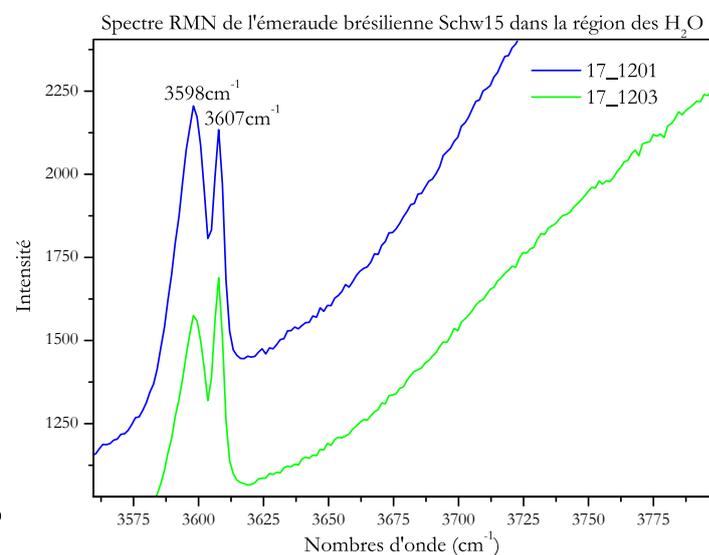
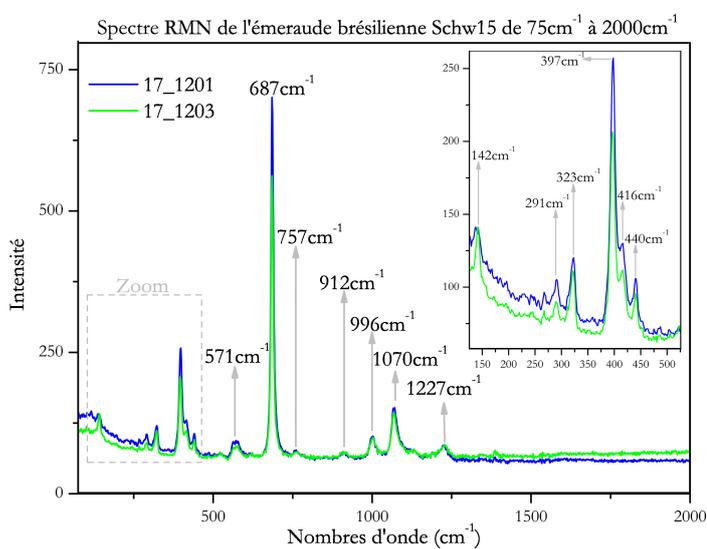
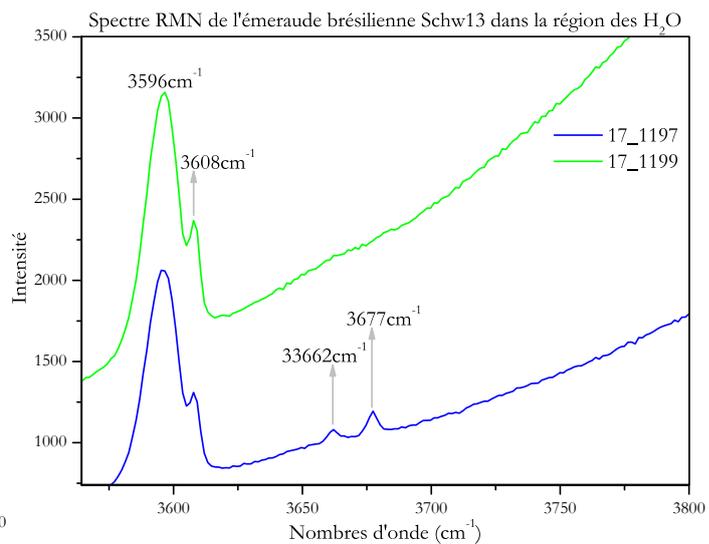
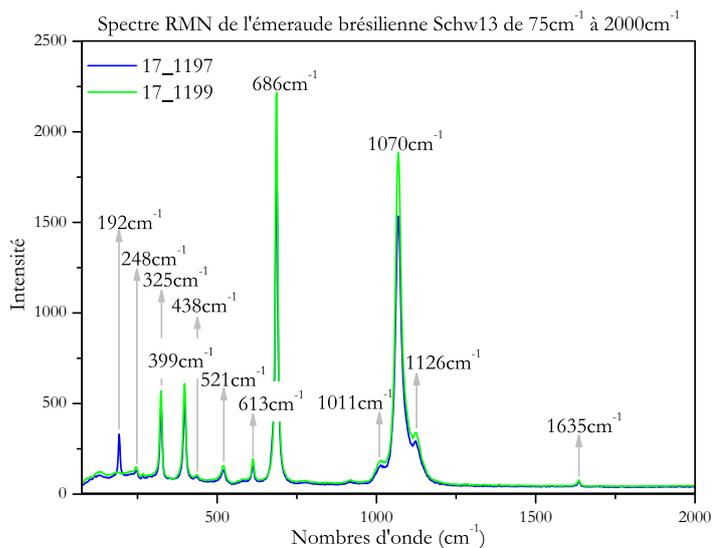
1. Spectres Raman détaillés

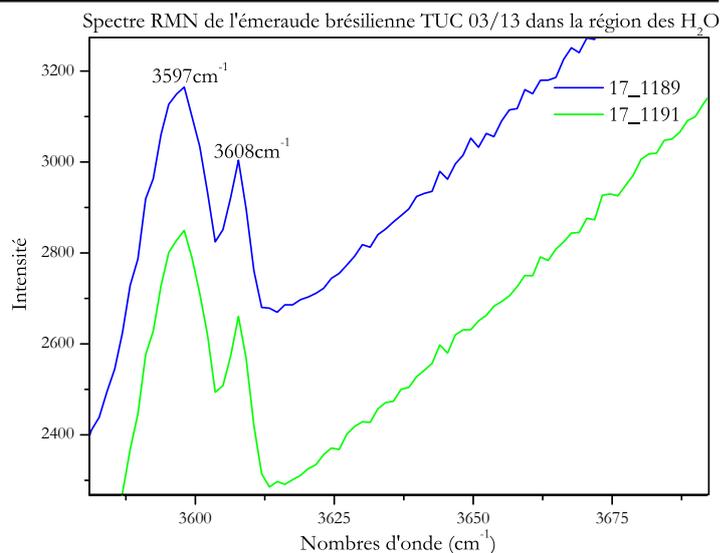
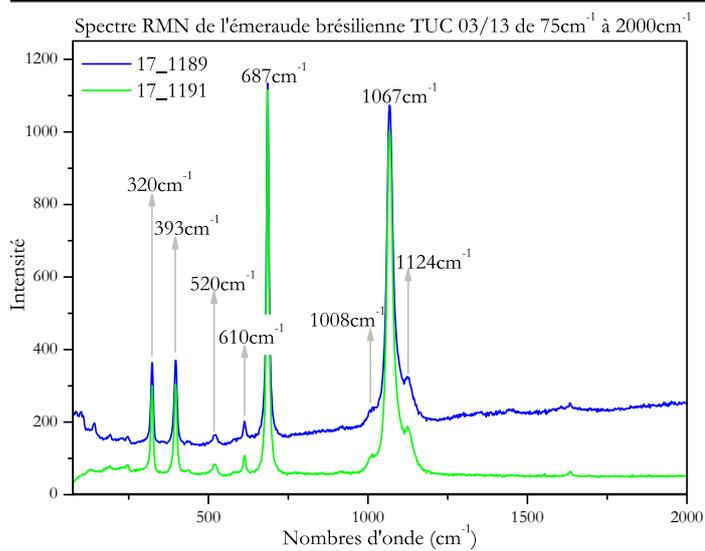
a. Afghanistan



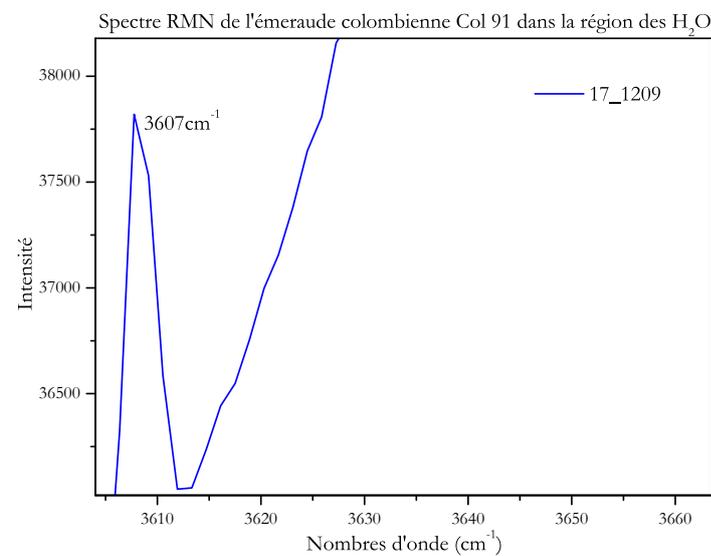
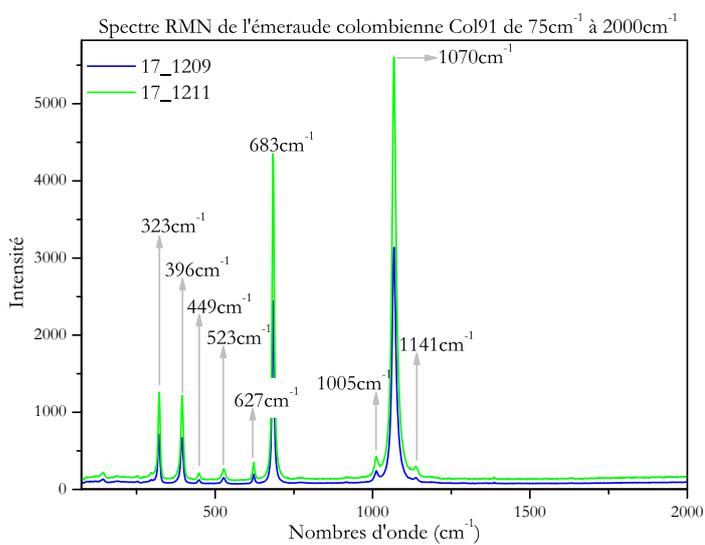
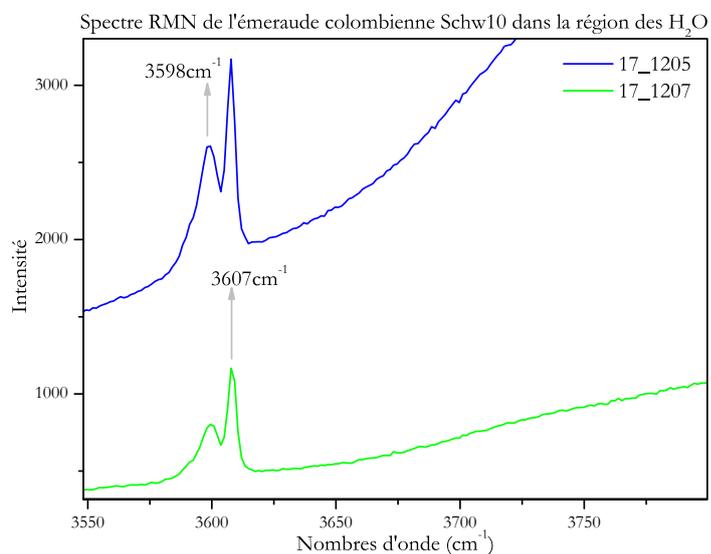
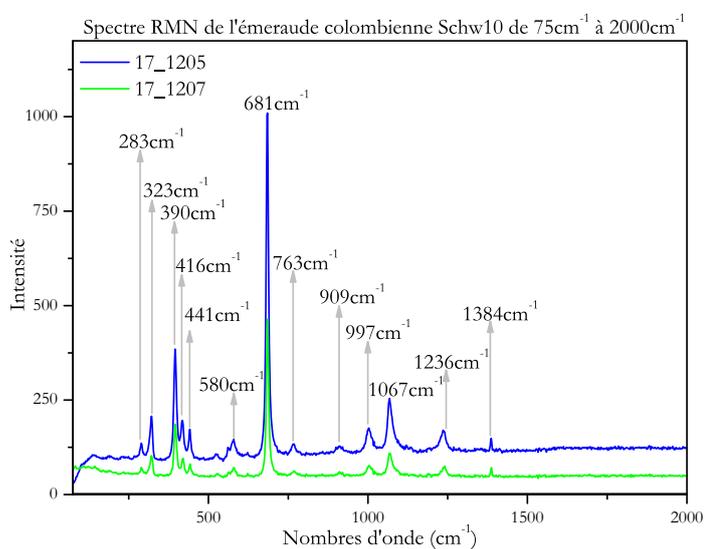
b. Brésil

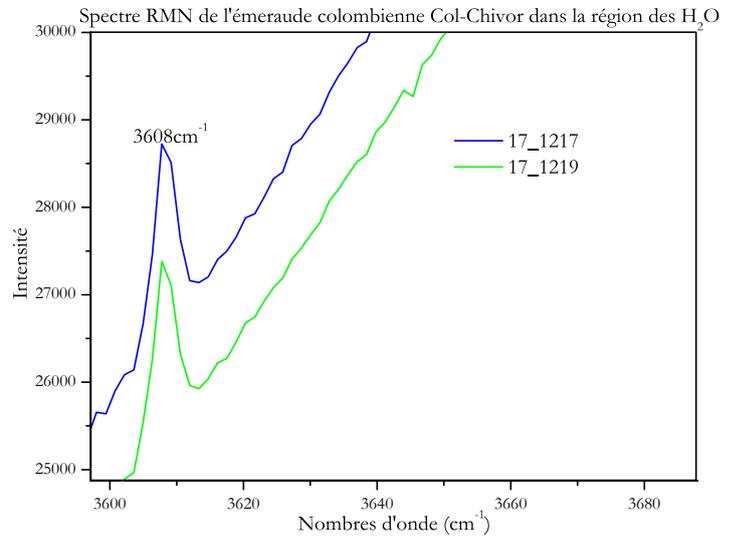
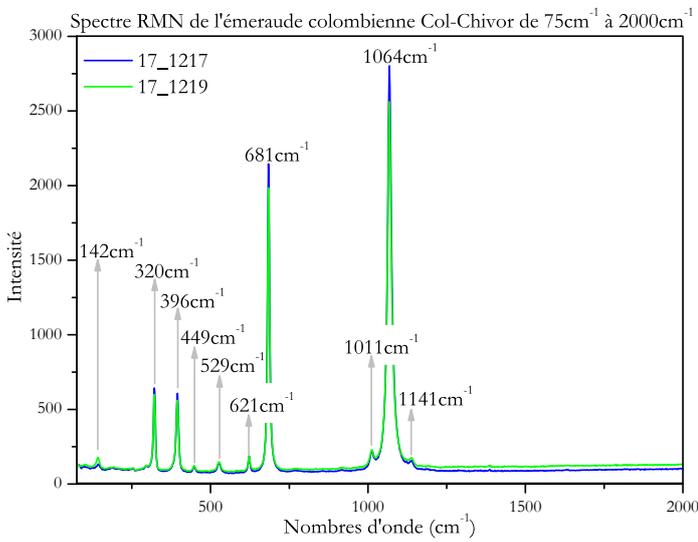
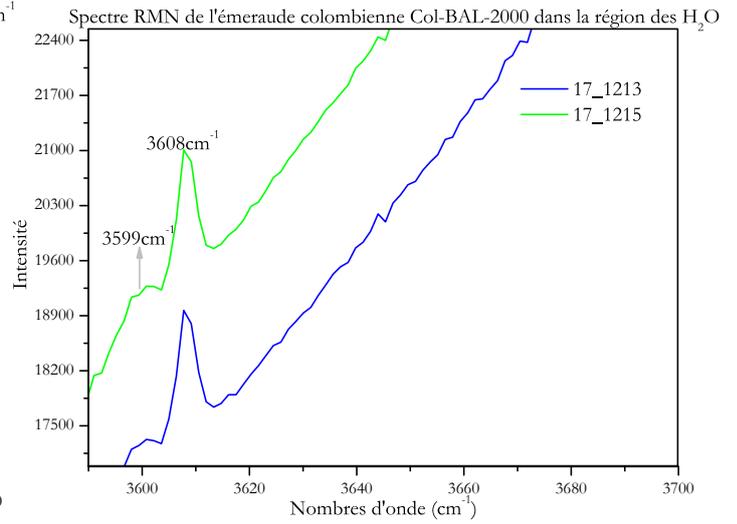
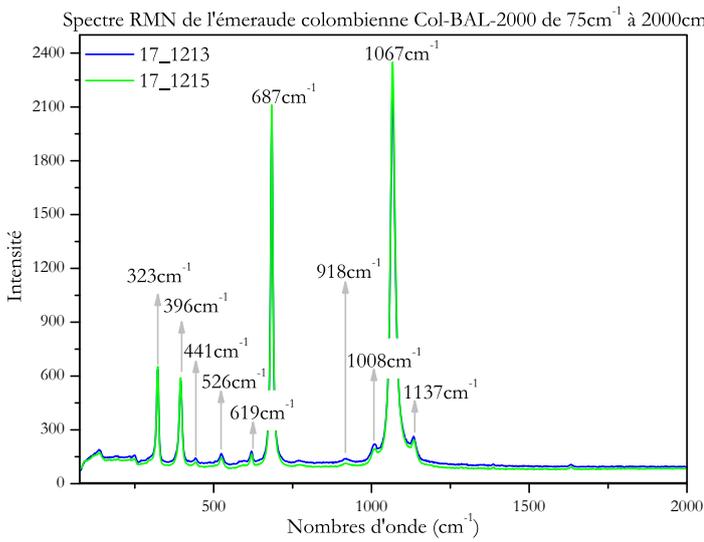




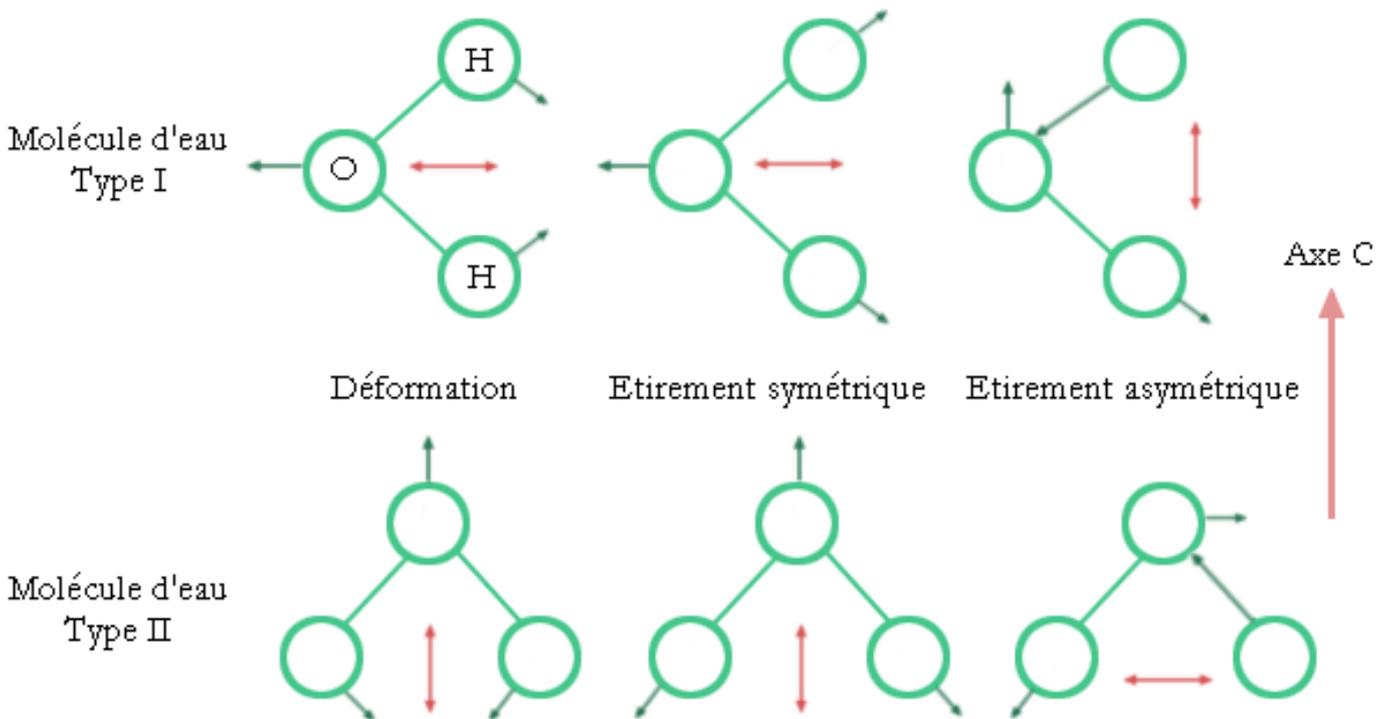


c. Colombie





2. Qu'est ce qu'un type d'eau ?



3. Pense-bête pour identifier les émeraudes via la signature HOD en μ FT-IR

	Position	Intensité	Largeur à mi-hauteur	Intégrale
EL90 Afghanistan	2639.5	0.00698355	6.89017	0.0755833
	2672.26	0.0113659	7.55254	0.134839
	2686.39	0.00107825	3.63217	0.00615187
	2740.97	0.0143402	90.1318	2.03027
	2810.58	0.0162119	22.8483	0.581847
EL96 Afghanistan	2638.87	0.0135197	20.9401	0.4447
	2658.72	0.0033266	15.5399	0.0812021
	2672.64	0.00679053	12.4047	0.132315
	2684.52	0.00198732	4.79874	0.0149801
	2735.5	0.0234831	204.417	7.54037
EL105 Afghanistan Khendj	2639.3	0.0339753	21.3647	1.1402
	2671.86	0.0281489	11.2912	0.499255
	2684.96	0.00614939	2.21868	0.0214312
	2737.13	0.027402	79.7764	3.43381
	2811.74	0.0345506	19.7862	1.07384
EL56 Brésil Compos Verdes	2670.68	0.0169307	15.6185	0.41537
	2731.48	0.0123671	79.4805	1.54401
EL69 Brésil Socoto	2633.13	0.0122838	56.8556	1.09705
	2670.55	0.0197629	13.165	0.108688
	2685.02	0.00193345	3.85693	0.0117137
EL73 Brésil Belmont	2734.68	0.0174549	109.172	2.99327
	2639.13	0.00362952	10.9935	0.0626765
	2671.98	0.00353052	9.25089	0.0513029
	2683.33	0.0015014	3.85693	0.00636226
	2743.81	0.00408824	81.6572	0.524386
EL53 Colombie Muzo	2832.92	0.00479257	39.5901	0.298045
	2640.26	0.0120336	8.32917	0.15744
	2671.87	0.019792	11.5974	0.360555
	2685.12	0.00668903	5.54383	0.0582496
	2736.87	0.0368028	97.083	5.61234
EL06 Colombie Chivor	2810.16	0.001313375	12.1469	0.0250668
	2640.42	0.0160171	13.0515	0.328371
	2671.75	0.00556296	5.93296	0.0518439
	2685.42	0.00666369	4.65822	0.0287589
	2738.21	0.0218415	60.7509	2.08427
EL40 Colombie Cosquez	2815.83	0.00694525	6.7743	0.0739048
	2640.1	0.0116729	24.3416	0.446323
	2672.86	0.0103892	10.4646	0.170776
	2685.57	0.00394627	9.50661	0.0589294
	2735.45	0.00888169	54.7902	0.764395
	2793.66	-0.00384322	50.2937	-0.303619