

ANNÉE 2014-2015

DIPLÔME D'UNIVERSITÉ DE GEMMOLOGIE

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

par

Mme Nathalie GAUDFRIN ARBOLEDA

**LES INCLUSIONS TRIPHASEES DES
EMERAUDES DE COLOMBIE**

**soutenu publiquement le 8 mars 2019
au Département des Sciences de la Terre et de l'Univers
devant la commission d'examen composée de :**

M. E. FRITSCH	Professeur	Président
M. B. RONDEAU	Maître de Conférences	Vice-Président
M. C. EWELS	Directeur de Recherche	Examineur
M. S. KARAMELAS	Directeur de Recherche, Danat	Examineur
M. C. LATOUCHE	Maître de Conférences	Examineur
M. F. NOTARI	Directeur, Gemtechlab	Examineur
M. B. LASNIER	Professeur émérite	Invité

Motivations

La Colombie, mon pays d'origine, est un pays magnifique qui a tant de belles choses à nous faire découvrir.

Mes premiers contacts avec les émeraudes furent en Colombie, ainsi que mes premières émotions devant cette gemme sublime.

A travers sa clarté et sa couleur, l'émeraude nous raconte son histoire. Cette gemme, si mystérieuse de par les secrets qu'elle regorge, est une pierre qui vit.

Je fus fascinée par cette merveille de la nature, qui est d'autant plus belle à l'état brut sans altération ni intervention de l'homme pour la sublimer. De formation gemmologue, j'ai voulu à l'occasion de ce Diplôme Universitaire de Gemmologie compléter mes connaissances afin de maîtriser les outils de laboratoire, mais aussi rédiger un mémoire sur cette gemme afin d'en apprendre davantage.

Le choix de mon sujet a sonné comme une évidence, c'est tout naturellement que j'ai souhaité étudier de plus près l'émeraude qui continue aujourd'hui de m'intriguer.

Mon étude portera sur les inclusions triphasées des émeraudes de Colombie.

PLAN

MOTIVATIONS ;

INTRODUCTION ;

I) ÉTAT DES LIEUX ;

- A) Béryl ;
- B) Émeraude de Colombie ;
- C) Inclusions ;
- D) Triphasées de différents gisements dans le monde

II) ÉCHANTILLONS ET MÉTHODES ;

- A) Échantillons ;
- B) Méthodes ;
 - 1- Gemmologie classique ;
 - 2- Microscope Électronique à Balayage (MEB) ;
 - a. Préparations des échantillons

III) RÉSULTATS ;

- A) Gemmologie classique ;
 - 1- Photos des inclusions à la binoculaire
- B) Gemmologie de laboratoire ;
 - 1- MEB ;
 - 1.1- Cavités à Halogénures ;
 - a. Halite ;
 - b. Sylvite ;
 - 1.2- Cavités à quartz ;
 - 1.3- Cavités à calcite ;
 - 1.4- Cavités à sulfures ;
 - a. Tableau récapitulatif par échantillons

IV) DISCUSSION ;

V) CONCLUSION ;

VI) RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES ;

VII) REMERCIEMENTS

Introduction

Lorsque nous regardons une photo d'une inclusion triphasée dans une émeraude colombienne dans les différents livres, revues ou publications scientifiques (exemple : les inclusions trois phases dans les émeraudes et leur impact sur la détermination de l'origine, *Gems & Gemology*, 2014) nous distinguons souvent sans difficulté le liquide, le gaz ainsi que les sels cubiques (halite ou sylvite) qui caractérisent la fameuse inclusion dite triphasée.

En revanche, nous apercevons beaucoup moins bien les phases plus discrètes qui se coincent dans les côtés et qui ont été peu étudiées dans le détail.

Lorsque nous regardons simplement des photos, nous constatons qu'il y a des phases importantes mais aussi des phases plus petites (exemple : *Caractérisation des émeraudes de Norvège*, Rondeau, 2008). Nous supposons que cela est dû à une irrégularité de la cavité qui nous donne l'impression qu'il y a un seul solide. Néanmoins, nous retrouvons des phases supplémentaires dans plein d'autres émeraudes de tout type de gisement (Norvège, Chine, Afghanistan etc...) : ce sont des inclusions multiphasées avec de nombreuses phases solides.

Tout ceci nous amène donc à nous demander qu'elles sont ces mystérieuses phases qui ont été peu étudiées ?

Si nous trouvons des cubes de sels, nous pourrions distinguer s'il s'agit de halite (chlorure de sodium de formule brute NaCl du système cristallin cubique) ou de la sylvite (chlorure de potassium de formule KCl et du système cubique à faces centrées). Nous pourrions également être amenés à trouver des grains de pyrite (composés de disulfure de fer, de formule FeS₂ et du système cubique), voire des calcites (composées de carbonate naturel de calcium de formule CaCO₃), et des feldspaths mais ces observations restent assez rares.

Le but de cette recherche est donc d'étudier de plus près les inclusions triphasées des émeraudes de Colombie afin de pouvoir détailler les phases solides discrètes que nous rencontrerons lors de l'étude des différents échantillons. Cette recherche est intéressante pour le gemmologue pour la détermination des provenances mais aussi pour les possibles implications géologiques avec la composition des fluides à l'origine de l'émeraude.

I) ÉTAT DES LIEUX

A) Béryl

Étymologie du béryl :

Déjà connu des Grecs sous le nom de *bérullos* (*βήρυλλος*), qui dériverait du sanskrit *vaidurya*, cristal, le béryl était alors l'équivalent d'une pierre incolore brillante.

Le béryl était utilisé pour confectionner des lunettes. Le Béryl devint synonyme de lentille et donna en allemand *Brille* (lunettes) et en français « béricle » puis « bésicles ». Le béryl ne désigne toutes les variétés de cette espèce que depuis le XIXe siècle. Il était autrefois synonyme d'aigue-marine (Bariand & Poirot, 1998). « Le béril est une pierre précieuse qui porte la couleur vert-bleu de la mer » (Boèce de Boot, 1609).

Le béryl cristallise dans le système hexagonal (*figure 1*), celui-ci contient 6 axes de symétries (*figure 2*).

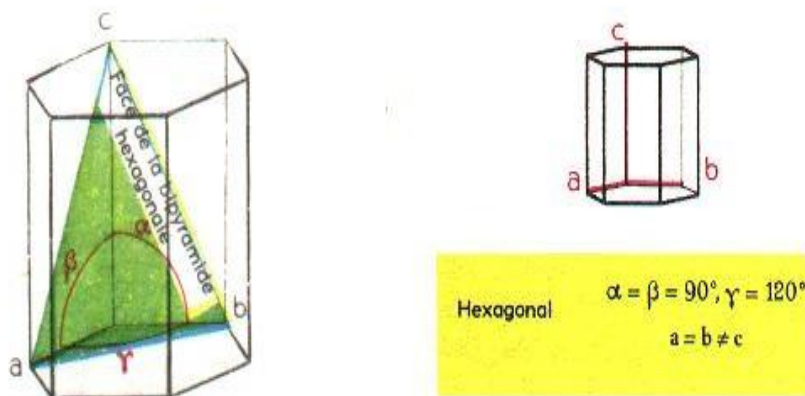


Figure 1 :

Le béryl cristallise dans le système hexagonal, groupe ponctuel holoèdre $6/m\bar{m}$ ($A6/M$, $3A'2/3M'$, $3A''2/3M''$, C).
(<http://pgosse.chez.com/gem/hexagonal.htm>)

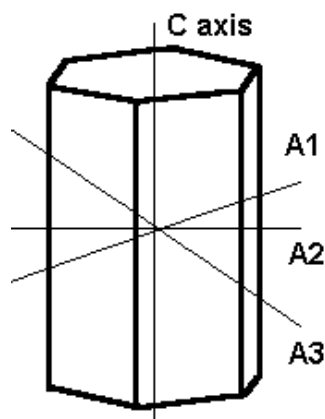


Figure 2 :

Dans le système hexagonal, nous avons un axe supplémentaire, qui donne les cristaux à six faces. Trois d'entre eux sont égaux en longueur et à 60° les uns aux autres. Le C ou l'axe vertical est à 90° avec les axes plus courts (gemologyonline.com).

La structure du béryl, établie par Bragg et West dès 1926, a été affinée par Gibbs et al. (1968) et détaillée récemment par Artioli et al. (1993).

La structure du béryl est caractéristique d'un cyclosilicate ou silicate à tétraèdres SiO_4 , en anneaux. Le tétraèdre SiO_4 est un polyèdre structural formé par un atome de silicium, en position centrale, entouré par quatre oxygènes (*figure 3*). Chaque anneau est constitué de six tétraèdres et contient ainsi six atomes de silicium et dix-huit atomes d'oxygène ; le rapport Si/O est égal à un tiers. Lorsque cette structure est projetée suivant un plan perpendiculaire (*figure 4*) au plan basal, les atomes d'aluminium et de béryllium forment alternativement les liaisons entre les couches parallèles des anneaux. Chaque aluminium est coordonné avec un groupe de six oxygènes : quatre oxygènes entourent le Be, formant un tétraèdre distordu. Les anneaux Si_6O_{18} étant positionnés l'un au-dessus de l'autre, les interstices centraux s'alignent pour former des canaux parallèles à l'axe d'allongement c . La structure forme ainsi un réseau en nid d'abeille. Dans ceux-ci peuvent se loger un certain nombre d'ions étrangers comme des métaux alcalins, des radicaux hydroxyles, voire des atomes de gaz rares (Cassedanne, 1977).

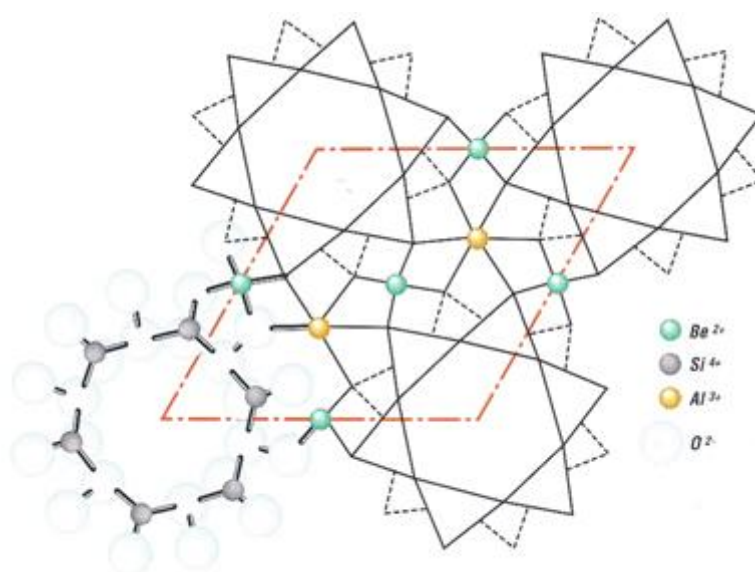


Figure 3 :

La structure du béryl en vue apicale : des anneaux hexagonaux de tétraèdres SiO_4 empilés parallèlement à l'axe C , perpendiculaires au plan de projection (0001) et reliés par Al^{3+} (octaèdre) et Be^{2+} (tétraèdre). Le diamètre relatif des ions a été respecté). (Charoy, 1998)

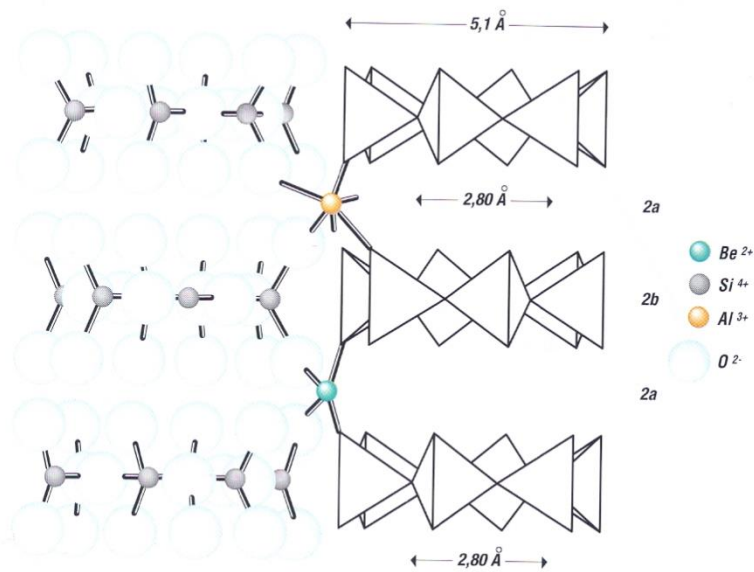


Figure 4 :
La structure du béryl en vue latérale (perpendiculairement à la figure 3) montrant les 2 types de sites 2a et 2b (intérieur et extérieur des anneaux) des canaux ouverts parallèles à C...(Charoy, 1998).

Bien que les analyses chimiques du béryl aient été réalisées dès la fin du XVIII^e siècle, notamment par Vauquelin en 1797 (Cassedanne, 1997) lequel mit en évidence l'oxyde de béryllium- la formule chimique du béryl pur actuellement usitée, $\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$, ne fût déterminée qu'en 1926 par Bragg & West. Néanmoins, dans la nature, les béryls contiennent toujours d'autres ions en substitution (éléments remplaçant des ions dans la structure du béryl de raison de leur taille, leur charge électrique similaires) ou interstitiels (i.e. ions piégés dans les canaux), dont la présence modifie les dimensions de la maille cristalline (la nature et la quantité respective de ces éléments étrangers peuvent livrer des indications intéressantes sur la genèse et la nature de la roche mère de ces cyclosilicates). Suivant les auteurs, la composition chimique du béryl varie en masse : pour la silice (SiO_2) de 45,61 % à 69,51% (la majorité des analyses se situe entre 64,30 % et 66,40%), pour l'alumine (Al_2O_3), de 9,9% à 38,86 % (la plupart entre 17,25 et 20,25%) et (BeO) entre 7,34 et 15,90% (Cassedanne, 1997).

(Bakakin & Belov, 1962) ont considéré que l'eau était uniquement présente au niveau des anneaux de tétraèdres aux coordonnées (000) dans la maille élémentaire (Sugatini et al, 1966) déterminèrent, par résonance magnétique nucléaire, deux types « d'eau » dans la structure béryl ; le premier est représenté par les molécules d'eau situées dans les espaces de 5.1 Å avec des goulets d'étranglement de 2.8 Å qui bloquent les ions alcalins (Gorshunov, 2016) de diamètre des canaux parallèles à c , le second correspond aux ions hydroxyles OIT remplaçant des oxygènes des anneaux tétraédriques. Peu après, Wood & Nassau (1967, 1968), à partir de cinquante béryls naturels et de dix échantillons synthétiques, mirent en évidence des lignes d'absorption infrarouge résultant de la présence de deux types d'eau et de dioxyde de carbone, tous localisés dans les canaux. Si les molécules d'eau de type 1 sont toujours seules représentées lorsqu'elles sont présentes, celles de type II sont toujours associées à des ions alcalins (sodium, lithium, etc., liés aux oxygènes par des interactions de Coulomb). Dans les sites de type 1, les molécules H_2O , HDO ou D_2O ont leur moment dipolaire perpendiculaire à

l'axe c ; dans les sites de type II, ces molécules voient leur moment dipolaire subir une inclinaison de 90° due à l'action du champ électrique des ions alcalins voisins ; leur moment dipolaire est parallèle à l'axe c . (figure 5).

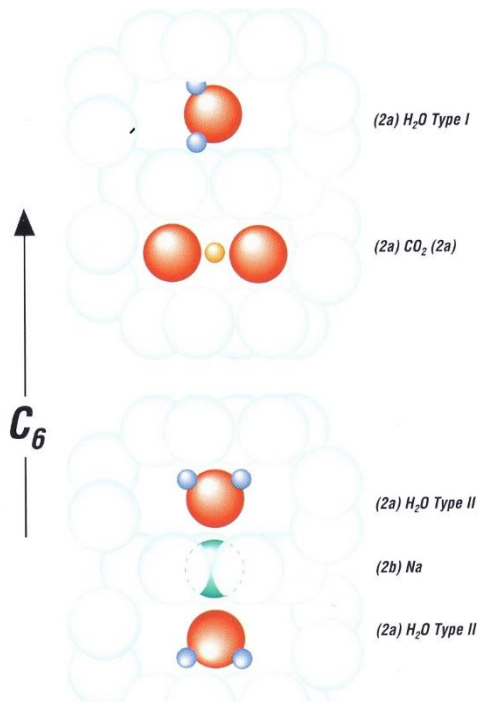


Figure 5 :
Schéma de la configuration du canal central d'un béryl montrant la localisation des 2 types de H_2O , du CO_2 et des ions alcalins (l'axe C est vertical). (Modifié de Armbruster, 1986)

Tout cristal de béryl possède apparemment des métaux alcalins ou alcalino-terreux, même en quantité infinitésimale et certaines variétés peuvent en contenir jusqu'à 5 à 7 % en masse (Cassedanne, 1997). Dans les béryls, les éléments de transition sont représentés essentiellement par le fer (jusqu'à 1,50% pour FeO et moins de 1% ou absent pour Fe_2O_3), en quantité beaucoup moindre par le titane (moins de 0,05% de TiO_2), le manganèse (moins de 0,2% de MnO), le chrome et le vanadium (sous forme de trace, le cobalt, le nickel et le cuivre) (Cassedanne, 1997).

Grandeurs physiques :

Les béryls cristallisent tous selon un *habitus* hexagonal plus ou moins facile à observer, les différences entre les variétés reposent uniquement sur la composition chimique. Les données varient ainsi très fortement selon la teneur en eau, en alcalis et en éléments ne figurant pas dans la formule idéale. Ces teneurs influencent fortement la densité, la réfraction de la lumière ainsi que la biréfringence, qui sont les principales caractéristiques de détermination ; elles sont également influencées par la présence d'impuretés sous forme de composantes chimiques.

La densité du béryl varie entre 2,67-2,78.

Sa dureté s'étend de 7,5 à 8 ; il est tenace, mais la présence d'inclusions (givres de guérison notamment) peut le rendre fragile.

La cassure du béryl est conchoïdale à inégale avec un éclat vitreux.

Aucun acide, à l'exception de l'acide fluorhydrique, n'est capable de dissoudre ce minéral ; de plus, cet acide n'est actif que sur le cristal réduit en poudre (Cassedanne, 1997).

Le béryl est uniaxe négatif

Son indice de réfraction est compris entre : nO : 1,565 à 1,600

nE : 1,560 à 1,592

Sa biréfringence est comprise entre : - 0,006 à - 0,009

Sa dispersion est comprise entre : 0,009 et 0,013

Certains ions d'aluminium peuvent être facilement remplacés dans le réseau cristallin par des ions métalliques étrangers durant la cristallisation. Cette substitution partielle de l'Al par Cr, V, Fe, Sc ou Mn provoque une coloration du béryl, qui, à l'état pur, est incolore.

Al ³⁺	incolore	Goshénite
Fe ²⁺	bleu	Aigue-Marine
Fe ³⁺	jaune	Héliodore
Cr ³⁺ et V ³⁺	vert	Émeraude
Mn ²⁺	rose	Morganite
Mn ³⁺	rouge	Béryl rouge

Le dichroïsme est perceptible, le rayon extraordinaire portant toujours la nuance la plus bleutée dans les émeraudes et l'aigue-marine.

Gisements de béryls :

Les béryls naturels peuvent se former à partir d'un magma en cristallisant, à partir d'une solution aqueuse ou d'un phénomène de diffusion au sein d'une roche compacte.

Le béryl est principalement un minéral des pegmatites granitiques ; il peut être accompagné de topaze et de divers minéraux du béryllium, souvent gemmes.

Il existe trois types de pegmatites à béryl :

- Les pegmatites granitiques à blocs
- Les pegmatites albitisées à muscovite
- Les pegmatites albitisées à spodumène et à lépidolite

Le béryl gemme se rencontre aussi dans le domaine pneumatolytique hydrothermal, en particulier dans des *greisens*¹ exploités par ailleurs pour le tungstène, l'étain et le molybdène.

Le béryl rouge a été rencontré dans l'Utah (États-Unis), dans une région composée de roches sédimentaires recoupées par des roches volcaniques qui abritent des cristaux de béryl rouge à proximité de failles importantes (Bariand & Poirot, 1998).

B) Émeraude de Colombie

¹ Les "*greisen*" sont des roches granitiques ou pegmatites fortement altérées, elles se forment par l'auto-altération d'un granite. Il s'agit d'endoskarns.

Étymologie et histoire de l'émeraude :

L'émeraude doit son nom au grec "*smaragdos*", issu probablement d'un mot sémitique signifiant « briller ».

Au Moyen-Âge, et jusqu'au début du XX^e siècle, de nombreuses pierres vertes (ainsi que des pâtes de verre), furent nommées « émeraudes », avec un qualificatif de différenciation souvent trompeur s'il est entendu dans sa signification littérale (Walter Schumann).

C'est au XVI^e siècle² seulement que commence à être soupçonnée l'identité du béryl et de l'émeraude, dont des prismes viennent d'être découverts au Nouveau Monde Muzo. Il faudra attendre, pour démontrer leur identité, les travaux de N.L Vauquelin, qui, en 1797, met en évidence une nouvelle « terre », la glucine (en raison de sa saveur sucrée), dans ces deux minéraux considérés auparavant comme des silicoaluminates de calcium.

Le terme béryllium, introduit par l'allemand Link, a depuis remplacé celui de glucinium. Le terme émeraude s'est alors imposé temporairement pour désigner toute la famille des béryls : « les pierres précieuses qui se rapportent à cette espèce (émeraude) sont l'émeraude dite du Pérou et le béryl ou aigue-marine » (R.J. Haüy, 1817) (Bariand & Poirot, 1998).

Propriétés chimiques, physiques et optiques :

L'émeraude est la variété verte, chromifère et/ou vanadifère, du béryl, la formule chimique du béryl est : $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$.

La couleur de l'émeraude est la conséquence d'une absorption sélective de la lumière, due à Cr^{3+} et/ou V^{3+} , métaux de transition fortement chromophores et présents à l'état de traces dans le réseau cristallin.

C'est dans l'émeraude que ses deux nouveaux éléments furent trouvés en 1798, il y a deux cents ans. Vauquelin chimiste exceptionnel, trouve dans l'« émeraude du Pérou » une nouvelle « terre » et un nouveau métal. Il va isoler la glucine (maintenant appelé oxyde de béryllium) dans une aigue-marine, établissant en même temps que l'émeraude et le béryl sont une même espèce minérale. Le nouveau métal, le chrome, peu abondant dans l'émeraude, est identique à celui qu'il a découvert l'année précédente dans le plomb rouge de Sibérie (maintenant la crocoïte PbCrO_4 , une gemme de collectionneur). Les hommes ont toujours été fascinés par la couleur des gemmes et ont cherché à savoir quel en était le facteur chromogène. Ceci n'a pu être possible que tout à la fin du XVIII^e, lorsqu'ils ont eu en main l'extraordinaire outil qu'est l'analyse chimique quantitative dans laquelle A.L Lavoisier (1743-1794) a eu un rôle prépondérant (Spiesser & Fritsch, 1998).

Cependant placé dans les mêmes conditions, l'ion vanadium trivalent, mis en évidence par M.K Goldschmidt en 1919, peut aussi contribuer à cette couleur : tel est le cas de certaines émeraudes brésiliennes, colombiennes (rare) et chinoises, essentiellement vanadifères (puisqu'elles ne contiennent que quelques ppm de chrome). La présence de chrome a été choisie comme critère

² Les premières émeraudes du gisement de Muzo furent découvertes vers 1544-1545 lors de l'expédition menée par le conquistador Luis Alfonso de Lugo. On raconte que son capitaine, Diego Martinez, s'était réfugié dans les forêts de Boyacá avec ses troupes lors des batailles contre les Indiens Muzo, forêts où l'un de ses hommes aurait trouvé les premiers cristaux d'émeraude.

objectif pour définir l'émeraude, afin de la différencier des aigues-marines verdâtres, dont la couleur, plus froide que celle de l'émeraude, est due essentiellement à l'ion fer.

Comme les bandes d'absorption lumineuse dans le visible sont pratiquement identiques pour les émeraudes chromifères et vanadifères, et que le chrome est un satellite du vanadium, il n'y a donc pas lieu de modifier la définition. Le ton de l'émeraude est évidemment influencé par la présence d'autres éléments à l'état de traces dans sa structure cristalline (notamment fer, alcalin...) : aucune émeraude ne ressemble exactement à une autre (Bariand & Poirot, 1998).

Les propriétés optiques (*figure 6*) et physiques (*figure 7*) sont bien connues de la gemmologie classique et nous permet de déterminer les émeraudes.

Caractère optique	Uniaxe négatif
Système cristallin	Hexagonal
Polariscope	R ¼ T, anomalies fréquentes à cause des inclusions et des défauts de croissance.
Conoscope	Figure d'interférence U (cible)
Réfractomètre	No : 1,574 à 1,600 Ne : 1,568 à 1,592
Biréfringence	0,006 à 0,009
Dispersion	0,014
Dichroïsme	vert-jaune / vert-bleu (moyen à fort)
Filtre Chelsea	Rouge, rose, gris, vert
Transparence	Transparent à opaque

Figure 6 :
Énumération des propriétés optiques de l'émeraude.

Masse	2,68 à 2,77
Dureté (Mohs)	7,5
Ténacité	Pas bonne, pas de plans de clivage, nombreuses fractures et givres qui fragilisent la pierre
Résistance aux produits	Moyenne
Résistance à la chaleur	Pas bonne destruction au-dessus de $\approx 800^\circ$, éviter les ultrasons

Figure 7 :
Énumération des propriétés physiques de l'émeraude.

Les gisements de Colombie :

En Colombie, les gisements sont situés dans la cordillère des Andes Orientales, dans la région du Boyacá (*Michelou, 2001 et 2002*).

Les mines se divisent en deux zones une zone occidentale et une zone orientale. Les deux gisements de Muzo et Coscuez sont situés sur deux versants d'un même massif dans la zone occidentale. Il y a quinze kilomètres qui les séparent l'un de l'autre. Deux autres mines font également partie de la zone occidentale : Penas Blancas et La Pita. La mine de la Pita est située à mi-distance entre les secteurs de Muzo et de Coscuez, sur la rive est du Rio Minero (précisément sur les communes de Maripi et Santa Rosa, département de Boyaca en Colombie). (*Michelou, 2001 et 2002*).

On peut distinguer jusqu'à 33 concessions dans ce secteur dont les noms principaux apparaissent sur la carte (*figure 8*).

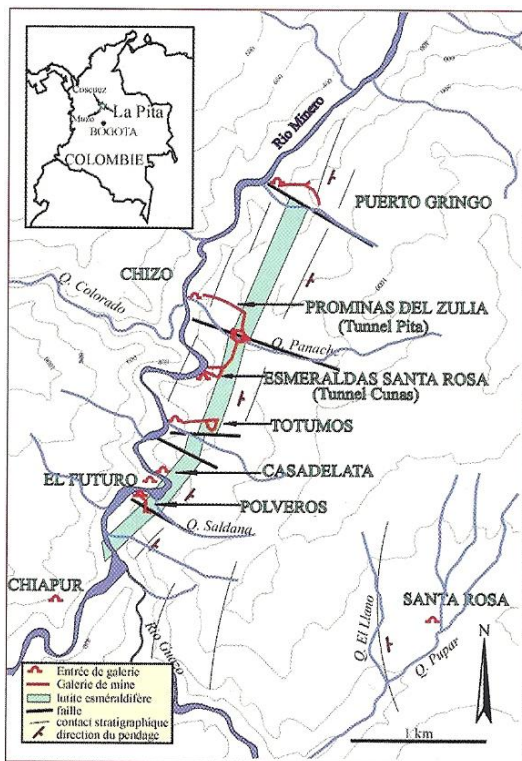


Figure 8 :

Carte géographique et géologique schématique des principales concessions colombiennes. La couche stratigraphique riche en émeraude est indiquée en vert, elle est encadrée de roches stériles. Les mines en exploitation à ce jour figurent avec leur nom, entrée et tunnel. (Michelou, 2001 et 2002).

Des mines colombiennes peuvent être extraites des cristallisations particulières d'émeraudes dites « émeraude trapiche ». On peut également retrouver de la fluorite verte gemme.

Les mines de Chivor, Buenavista, Montecristo et Gachala, dans la vallée du Guavio, forment le district Oriental (*Michelou, 2001 et 2002*).

La géologie des gisements d'émeraudes :

Les émeraudes peuvent se former quand le béryllium, l'aluminium, le silicium, l'oxygène et les éléments en trace comme le chrome, le vanadium et le fer se rencontrent dans un environnement géologique favorable.

Il existe trois types de formation des émeraudes (Cheilletz, 1998) :

- Gisement associé au magmatisme acide
- Gisement associé aux failles profondes

- Les shales noirs

Notre sujet étant les émeraudes de Colombie nous parlerons donc des gisements associés aux émeraudes calcaires, soit les « shales noirs » (en français « lutite ») de Colombie, qui sont uniques au monde (figure 9). Le calcaire ne joue aucun rôle alors que le shale noir joue un rôle car c'est un encaissant un filon dans lequel on trouve de l'émeraude.

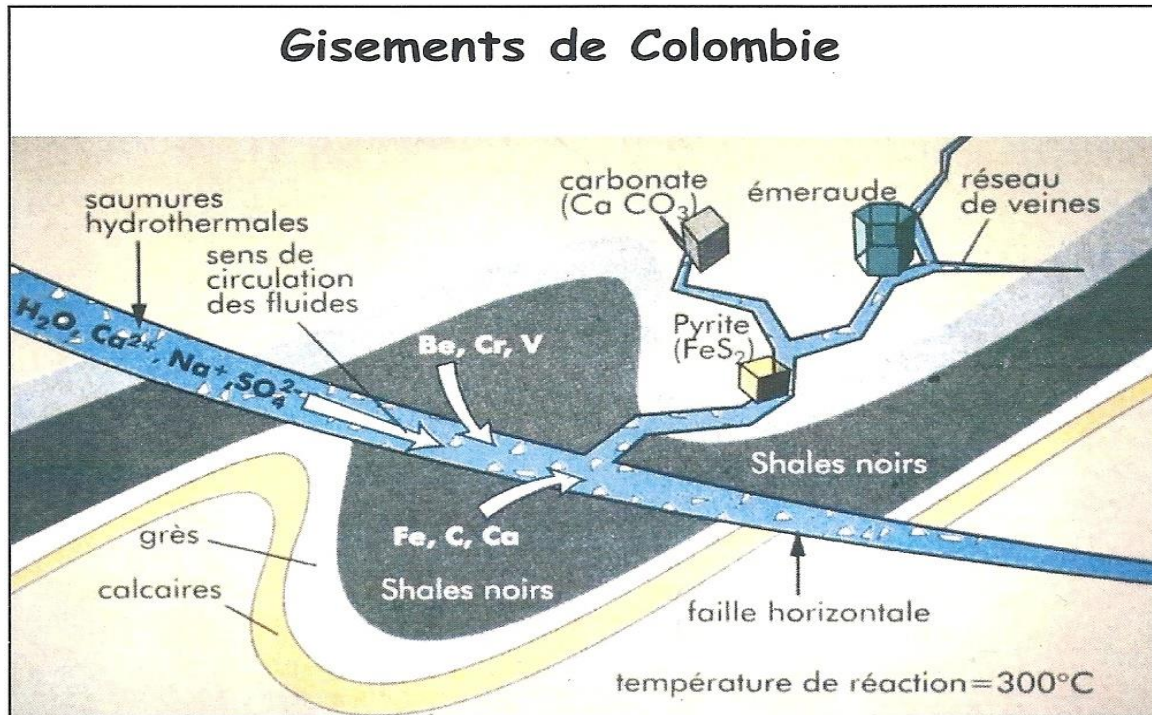


Figure 9 :

Échantillon d'émeraude sur gangue d'un gisement Colombien (cours DUG Nantes, 2015).

Il n'y a qu'en Colombie que l'on trouve des gisements à shales noirs. Ils se distinguent en deux séries : la série orientale et la série occidentale. La géologie est la même mais ces deux séries ne se sont pas mises en place en même temps.

On trouve des morceaux d'une roche à grains très fins : la lutite. C'est une roche sédimentaire composée d'argile et de grains de sable extrêmement fins avec de la matière organique, ce qui la rend noire c'est du carbone, c'est noir de carbone, du graphite. Cette matière organique est mélangée avec de l'argile.

L'autre minéral associé à l'émeraude est la calcite. Elle se présente en grosses masses. Ce n'est pas de la calcite sédimentaire mais elle a cristallisé entre des morceaux de lutite qui ont été cassés. Cette morphologie s'appelle une brèche ; une roche qui a été cassée puis cimentée par un autre minéral, la plupart du temps de la calcite. L'émeraude peut se présenter en gros cristaux et elle se situe dans les filons ou masses de calcite.

Les roches encaissantes sont toutes des roches sédimentaires, exemples : le shale noir, le grès, le calcaire.

La faille (qui peut être de 10 ou 20 cm d'épaisseur) traverse toute la zone où on trouvera les minéraux suivants : calcites dominantes (veines blanches dans roches globalement noires), la pyrite, l'émeraude ainsi que quelques autres minéraux comme la parisite (qui est un carbonate contenant des terre rare de formule générale $\text{Ca}(\text{Nd,Ce,La})_2(\text{CO}_3)_3\text{F}_2$).

En lisant ce paysage, on distingue bien au moins 3 étapes, les roches sédimentaires sont plissées dans un grand « S » ou un « Z ». Or les roches sédimentaires se déposent à plat, donc la 1^{ère} étape qui raconte l'histoire géologique de ce document est le dépôt des roches sédimentaires à plat.

Le dépôt des roches sédimentaires se fait dans un bassin sédimentaire où on trouve différentes roches, des grès, des calcaires, des lutites avec beaucoup de matière organique. L'ordre d'empilement n'a pas d'importance, s'il y a beaucoup de matière organique, cela veut dire que l'enfouissement se fait rapidement, la matière organique n'a pas le temps de brûler, ni d'être phagocytée par les bactéries ; il y a beaucoup d'autres sédiments qui arrivent par-dessus.

La deuxième étape est une chaîne de montagne, l'ensemble de la pile est plissé après l'enfouissement et, à cette occasion-là, il y a des fluides qui circulent, des minéraux qui se font dissoudre préférentiellement (ceux qui sont le plus solubles) et l'eau se fait un parcours à travers la pile de roche.

La dernière étape : le tout se fait fracturer, de l'eau remonte des profondeurs à la surface et cette eau contient des impuretés. C'est de l'eau chargée, ce sont des fluides hydrothermaux avec des ions dissous dedans. On appelle cela des saumures hydrothermales (c'est des fluides), avec du calcium, du sodium, des ions sulfates, des sulfures avec du soufre.

Le soufre va nous intéresser : les ions sulfates sont mobilisés pendant la dissolution de ses évaporites à la faveur de circulation d'eau hydrothermale. On a des saumures riches en sulfate qui vont percoler et fracturer les roches qui sont au-dessus et les sulfates vont pouvoir précipiter. Il va se produire un phénomène de réduction des sulfates en sulfure et tous les ions carbonates, toute la calcite va cristalliser et toutes les autres composantes qui sont dispersées dans la saumure vont cristalliser également. Le fer et le soufre vont s'associer pour faire de la pyrite (FeS_2). Et puis on retrouve de l'émeraude, cela veut dire que nécessairement, le plus important c'est qu'il y est du chrome, du béryllium, du vanadium ainsi que du silicium dispersés dans les sédiments.

Une des hypothèses de ce phénomène c'est que cela vienne d'un granite (d'une pegmatite) qui serait en dessous et qui n'affleure pas. Si on cherche dans le paysage autour de ces gisements de Colombie, on ne voit ni granite ni pegmatite donc on exclut ce genre d'hypothèse. D'autres personnes émettent l'hypothèse qu'il y a des pegmatites en dessous qui sont la source de béryllium, mais qu'on ne les voit pas, elles n'affleurent pas. Des recherches géophysiques ont été faites ainsi que des sondages, mais jamais de pegmatite n'a été trouvée donc l'hypothèse a été abandonnée.

L'équipe de Nancy a testé une autre hypothèse : le béryllium, le chrome et le vanadium proviennent de la couche de schiste noir de shales noirs. Effectivement, quand on s'éloigne des endroits qui ont été lessivés par les eaux, qu'on prélève quelques kilos de cette roche et qu'on mesure précisément les concentrations en éléments traces de cette roche, on trouve des quantités de béryllium, chrome et vanadium non négligeables, c'est-à-dire de l'ordre de la centaine de ppm. Ces quelques fractions de pour cent, la roche en est pleine et les fluides qui y circulent vont récupérer tous ces éléments chimiques pour permettre la croissance de l'émeraude. La source de vanadium, chrome, béryllium ce sont les shales noirs, les lutites carbonites. Ces roches sédimentaires riches en matière organique et en argile très fine sont aussi la source des éléments chromogènes de l'émeraude. Donc, rien à voir avec le magmatisme acide ni avec la tectonique de faille profonde qui monte jusqu'au plateau.

Dans les évaporites, il y a du gypse (un sulfate de calcium hydraté) mais il y a aussi de la halite, NaCl et de la sylvite des sels qui se dissolvent très bien dans l'eau. Ça veut dire que ces

saumures sont très salées et elles se retrouvent dans les inclusions fluides des émeraudes avec des petits cubes des deux sels.

C) Les inclusions

Les inclusions solides et fluides peuvent se former en même temps que la gemme (formation syngénétique) et leur emprisonnement en est la conséquence. Leur état devient plus ou moins solide et/ou plus ou moins gazeux.

- Les inclusions solides peuvent appartenir au même type de formation minéralogique que le cristal hôte (*figure 10*)

Exemple :

Le rutile dans l'andalousite, le corindon, le grenat

La calcite (*figure 11*) et la dolomite dans le rubis, l'émeraude et le spinelle.

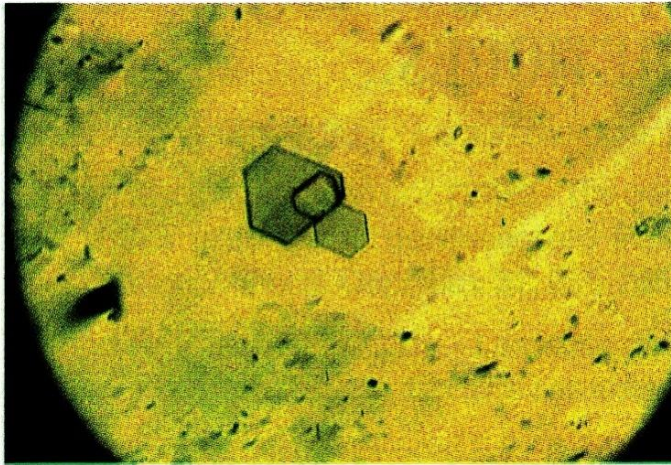


Figure 10 :

Plaquettes de mica pseudo hexagonales et bien formées dans une émeraude de la mine de Belmont (Itabira/MG, Brésil). Elles présentent une orientation cristallographique parallèle à la face basale de l'émeraude hôte. (Schwarz D., 1998)

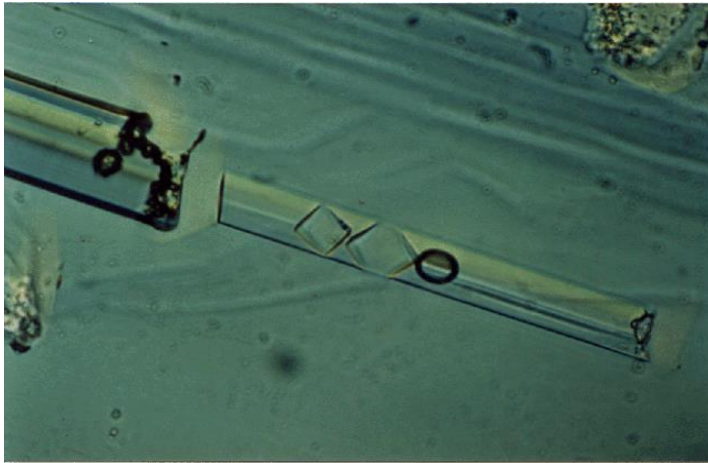


Figure 11 :

Inclusion à cube de sel (halite NaCl) d'une émeraude (mine de Chivor Colombie). Photo : Hervé Conge, extrait de la revue Orstom Actualités no. 50, 1997.

Les inclusions liquides :

- Les inclusions fluides sont le fluide nourricier. Dans des cavités qui se forment au cours de sa croissance, le cristal emprisonne la solution-mère: les fluides hydrothermaux ou pneumatolytiques.

Un cristal négatif est une cavité, qui reproduit la morphologie du cristal hôte, occupée par des phases fluides, gazeuses ou solides. Lorsque les conditions géologiques se modifient, les fluides emprisonnés peuvent se dissocier et laisser apparaître dans ces lacunes, des solides et des gaz : Lacunes cristallines polyphasées, avec libelles (*figure 12*).

Les cristaux négatifs sont des cavités polyédriques dont les faces cristallines sont parallèles aux faces du cristal brut, les cristaux négatifs épousent la forme du cristal brut.

La nature a horreur du vide et le plus souvent ces lacunes cristallines se remplissent d'éléments liquides (eau, hydrocarbures), gazeux (i.e. CO₂) ou solides (cristaux ou phases minérales dissociées). Quand on parle d'inclusions 2 phases ou 3 phases, on fait référence aux états de la matière (solide, liquide, gazeux).

Elles peuvent contenir :

- 2 phases : une bulle gazeuse (ou libelle) (*figure 15*) et un liquide
- 3 phases : un gaz, des liquides et des solides (*figures 13, 14, 16 à 20*)

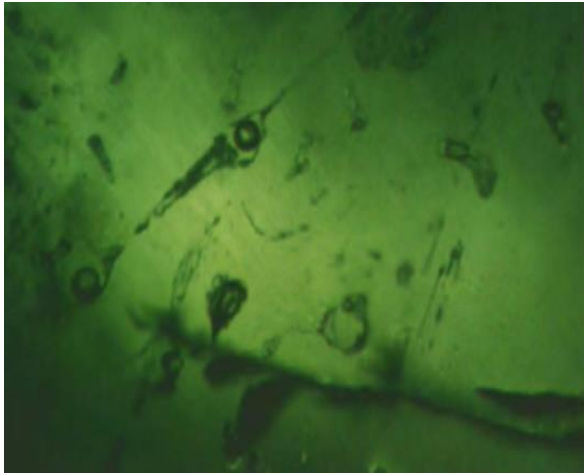


Figure 12 :

*Émeraude de Colombie, Lacunes cristallines caractéristiques du gisement (ou de Davdar). Zoom 200X
Bariand P. et Poirot J.P. (1985 et 1998)*

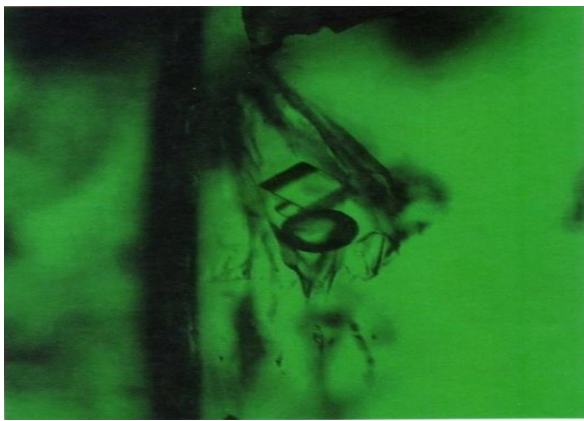


Figure 13 :

Inclusions triphasées, Bariand P. et Poirot J.P. (1985 et 1998)

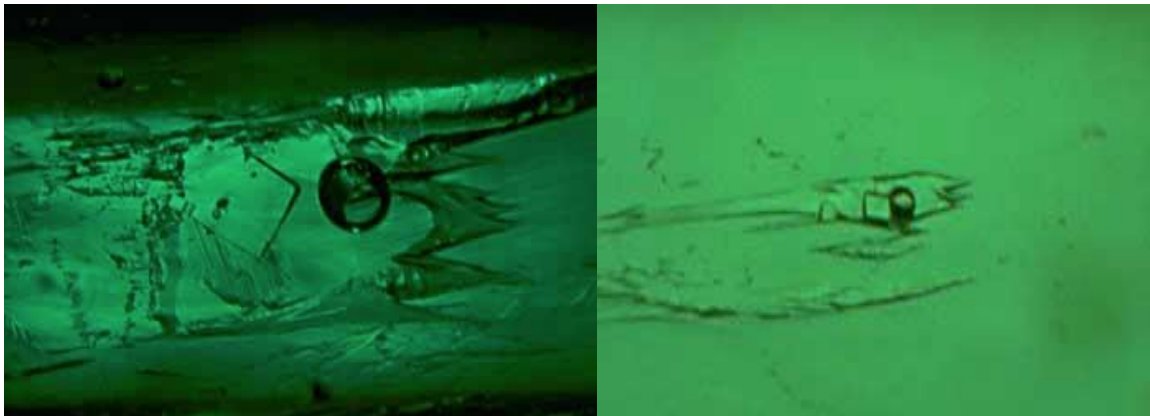


Figure 14 :

Émeraude de Colombie, présentant des inclusions triphasées. (R.W Hughes)



Figure 15:

Photo par Duncan Pay, de William Johnson, Natural Formation, montrant un brut d'émeraude avec de belles libelles.

Les principaux liquides sont :

- l'eau
- le gaz carbonique liquide
- les solutions salines
- les hydrocarbures

Les principaux solides sont :

- la halite et la sylvite

Les principaux gaz sont :

- le gaz carbonique
- l'eau vapeur

Voici des photos venant d'un lot du Laboratoire Français de Gemmologie, ce lot d'échantillon sert à davantage documenter les triphases des émeraudes colombiennes.

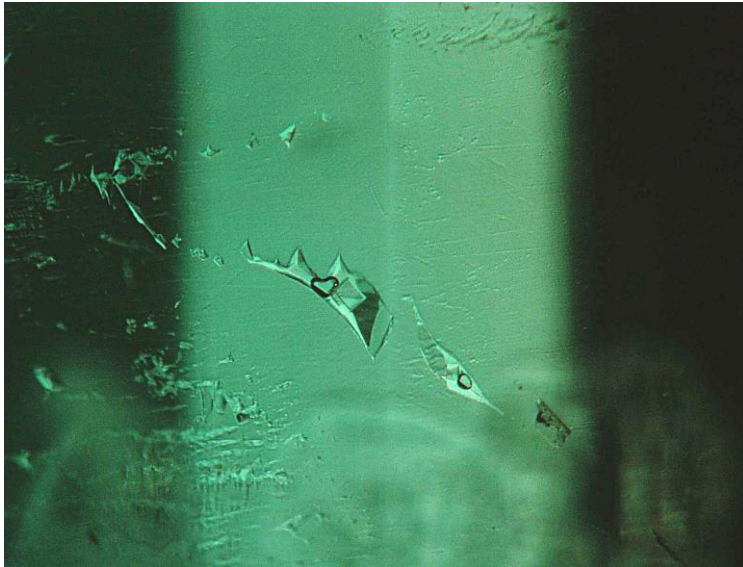


Figure 16 :
Micrographie LFG (zoom de l'instrument X 160), montrant une inclusion triphasée.

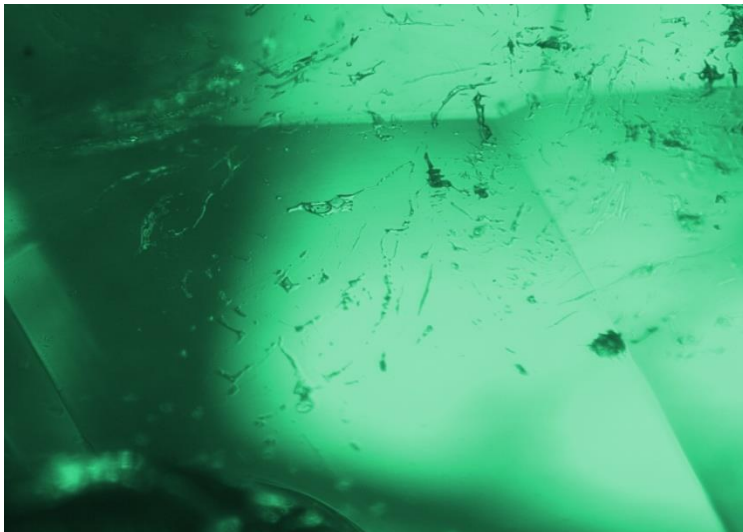


Figure 17 :
Micrographie LFG (zoom de l'instrument X 120), montrant une inclusion triphasée.

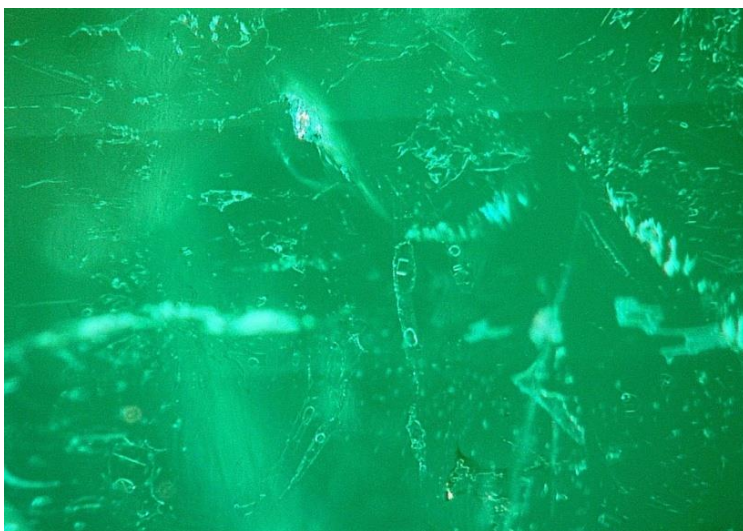


Figure 18 :
Micrographie LFG (zoom de l'instrument X 100), montrant une inclusion triphasée.

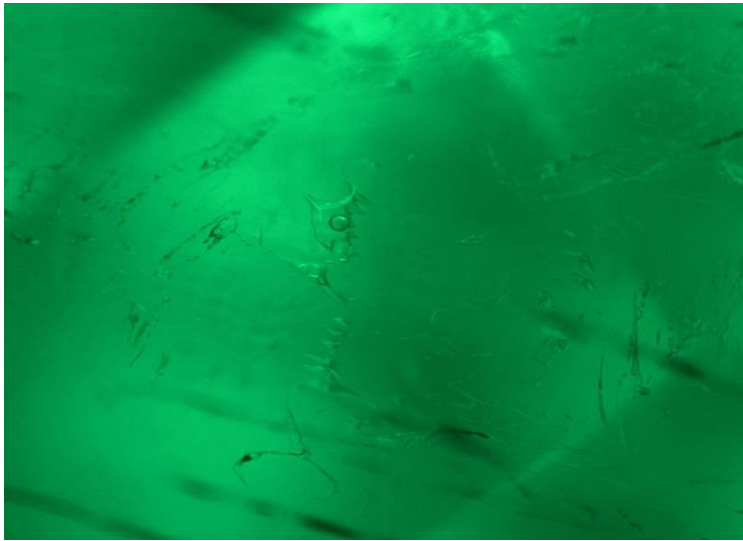


Figure 19 :
Micrographie LFG (zoom de l'instrument X 8), montrant une inclusion triphasée.



Figure 20 :
Micrographie LFG (zoom de l'instrument X 130), montrant une inclusion triphasée.

Cavités isolées irrégulières :

Toutes les cavités intra cristallines sont dues à des accidents de cristallisation, certaines ont des contours irréguliers et des formes non définies.

Elles peuvent avoir un remplissage analogue à celui des cristaux négatifs.

Les fractures et fissures :

Les givres liquides sont des inclusions épigénétiques. Pendant la cristallisation, des chocs thermiques ou sismiques vont provoquer des fêlures ou cassures à l'intérieur de la gemme. Souvent, la reprise de la cristallisation va « guérir » la blessure en ressoudant partiellement la

partie fragilisée. On parle de givres « de guérison ». Ces givres sont des cicatrices, témoins de la croissance de la pierre. Ils prennent des formes variées.

Givres liquides ou gazeux :

- Givres de forme pseudo-planaires (ailes de papillons dans les corindons, givres dans une émeraude) (*figure 21*)
- Givres de forme triangulaire (trichytes dans les tourmalines)
- Givres en nappes ondulées (zébrures dans les améthystes)
- Givres sans forme cristallographique propre (topaze, chrysobéryl, corindon)



Figure 21 :
*Photo LFG montrant des givres dans
une émeraude*

Les phénomènes de croissance :

Dans les phénomènes de croissance nous pouvons retrouver des zonations de couleur, des stries de croissance, toutes formes de structures inhomogènes de couleur, des phénomènes de corrosion etc...

D) Triphasées des différents gisements dans le monde

Les inclusions triphasées se rencontrent dans différents gisements du monde comme : La Norvège (figure 22, 23 et 24), en Afghanistan (figure 25), en Colombie (figure 26), en Chine (figure 27 et 28).

*



Figure 22 : Byrud, Norvège : En lumière polarisée (à gauche) et entre polariseurs croisés partiellement (à droite), les phases cubiques de l'émeraude de Byrud sont isotropes, tandis que les agrégats allongés sont anisotropes (flèches jaunes). Remarque les phases opaques. Micrographies de B. Rondeau ; grossie $\times 500$. *Gems & Gemology* 2008.

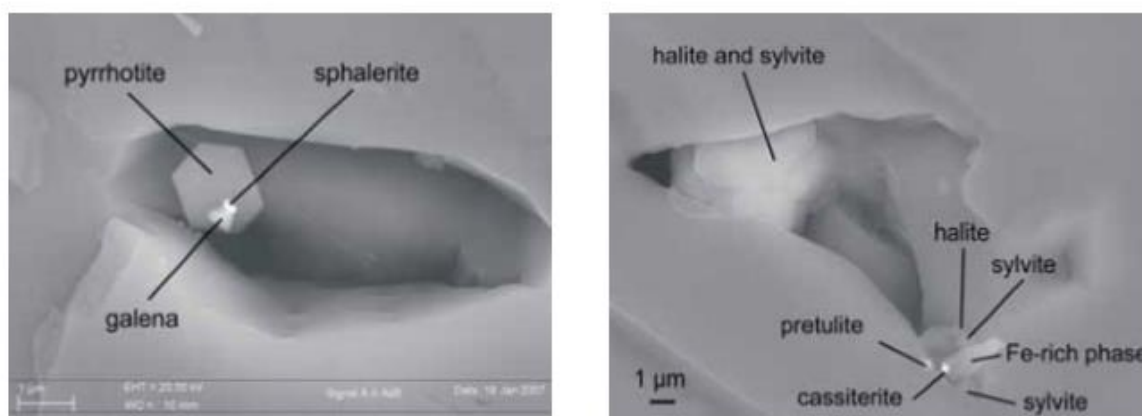


Figure 23 :
Étude des sulfures dans les émeraudes de Norvège. Rondeau Gems & Gemology 2008

Une étude a été faite sur les émeraudes de Norvège en 2008 (Rondeau Gems & Gemology, 2008) qui a permis de mettre en avant plusieurs critères de distinction des émeraudes de Byrud. En effet, la présence de sulfure dans les inclusions fluides multiphasiques a été mise en avant et a été une découverte unique dans cette région. Cela a donc permis de pouvoir les identifier sans problème. Lors de cette étude, grâce au microscope, des petits points noirs opaques ont pu être observés, qui se sont avérés très petits dans chaque inclusion multiphase.



Figure 24 :
Dans de rares cas, l'inclusion multiphase dans les émeraudes de Byrud a été observée pour avoir des formes irrégulières.
Photo par Benjamin Rondeau, grossissement, Gems&Gemology.

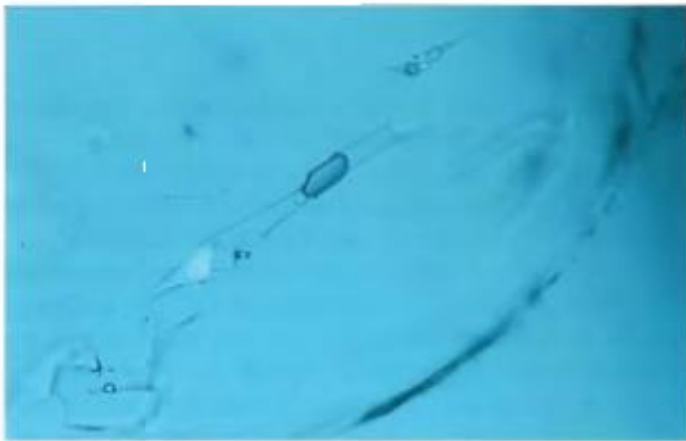


Figure 25 : *Afghanistan*
Des inclusions multiphases ont été décrites dans les inclusions des émeraudes d'Afghanistan.
La présence de minuscules grains non identifiés a également été signalée. Bowersox 1991, Gems&Gemology.

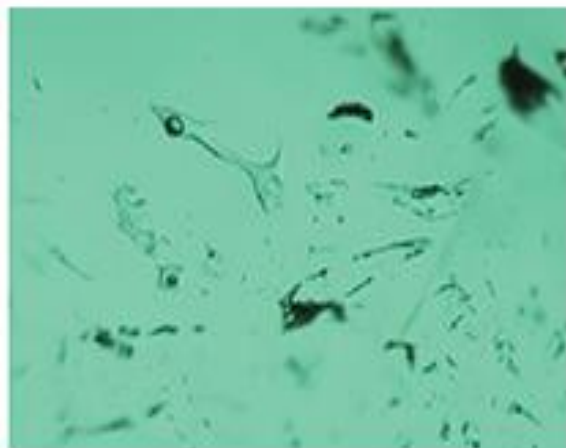
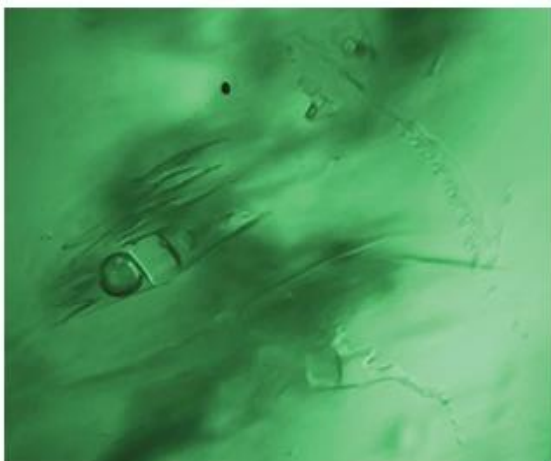


Figure 26 : *Colombie :* *Observation d'inclusions multiphases, beaucoup de ces émeraudes contiennent également des petits cristaux opaques et foncés. Pardieu 2014, Gems & Gemology*



Figure 27 : Davdar, Xinjiang, China : Observation d'inclusions multiphases. Pardieu 2014, Gems & Gemology

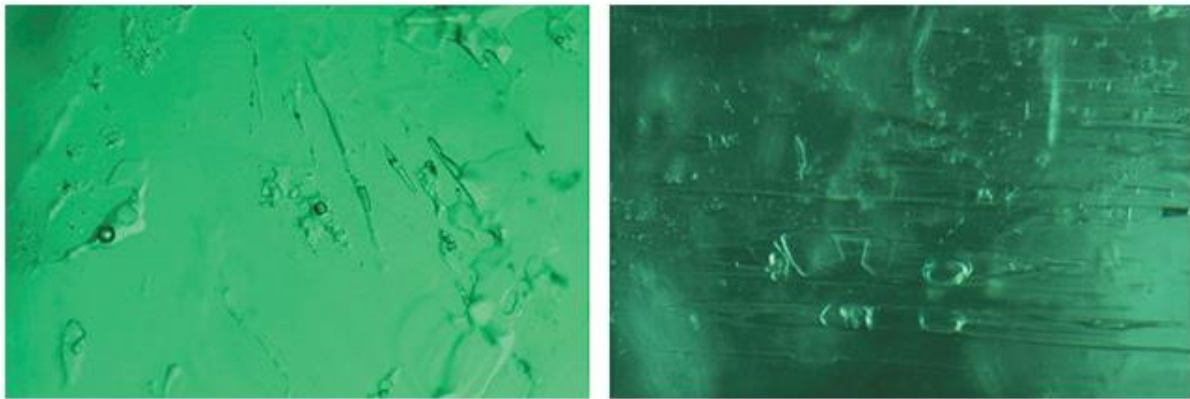


Figure 28 : Davdar Chine : Inclusions multiphases irrégulières et pseudo-aciculaires qui se trouvent dans les émeraudes de Davdar (connu également à Piteiras), des bulles de gaz, plusieurs cristaux cubiques, des cristaux arrondis transparents et des solides opaques noirs minuscules. Pardieu 2014, Gems & Gemology

II) ÉCHANTILLONS ET MÉTHODES

A) Échantillons

Les échantillons qui sont utilisés pour ce mémoire proviennent du gisement de Muzo en Colombie.

Un lot de dix cristaux bruts d'un total de 11,87 ct avec de belles faces cristallines développées m'a été vendu par le négociant M. David Goubert.

Un deuxième lot de onze petits cristaux bruts et d'un brut plus important m'a été donné par le négociant M. Christophe Frédoлин.

J'ai retenu ces deux lots car elles présentaient toutes des inclusions triphasées (*figure 29*).

Les analyses de gemmologie classique faites sur mes échantillons ont été effectuées au LFG, à Nantes et chez moi.

Figure 29 :

N°	Photos	Poids Ct	Dimensions en mm
NG1		2,03	9,8x4,1
NG2		1,65	8,4x5,1
NG3		0,60	7,5x2,30
NG4		3,10	8,40x5,70
NG5		1,16	3,9x6,7
NG6		0,88	3,9x5,6

NG7		1,04	5,8x5,3
NG8		0,90	6x5,1
NG9		1,11	8,5x4,1
NG10		0,43	4,1x3,7
NG11		1,08	9x3,7

B) Méthodes

1- Gemmologie classique ;

La loupe :

Loupe aplanétique, achromatique de grossissement x10. Modèle « Gems Hasting » 18 mm. Utilisation de la loupe pour sélectionner des échantillons où les inclusions triphasées se voient dès le grossissement x10.

Le Polariscope :

Polariscope RAYNER ® de bureau avec conoscope servant à observer aussi bien les pierres brutes que les pierres taillées. Le polariscope nous a permis de voir si l'émeraude était bien biréfringente.

Dichroscope :

Le dichroscope fonctionne selon le principe de la polarisation de la lumière, il nous a permis de différencier les différentes couleurs présentes dans les émeraudes en séparant les rayons extraordinaires et ordinaires.

Réfractomètre :

Réfractomètre à main et de table de gemmologie pour déterminer l'indice de réfraction des gemmes ainsi que la biréfringence. De marque JewelRayner RD 949. Le joint optique est du diodométhane saturé au soufre, dont l'indice de réfraction est 1,79.

Balance Hydrostatique : Mettler ToledoXS104 afin d'obtenir la densité des émeraudes.

Binoculaire: Leica MZ 6 : pour les photos des inclusions.

2- Microscope Électronique à Balayage (MEB)

-Le **MEB** est un appareil utilisé en gemmologie de laboratoire, il est très utile car il est non destructif.

Pour l'analyse de nos échantillons nous utiliserons le MEB présent à l'institut des Matériaux Jean Rouxel : MEB Jeol JSM 5800LV scanning microscope.

Mesure selon les conditions suivantes : 15 KV 0,5 nA (*figure 30*).

Il permet d'analyser les interactions électron-matière ; en effet, le MEB peut faire des analyses chimiques de surface, que ce soit au niveau qualitatif et quantitatif.



Figure 30:

Photo montrant un Microscope électronique à balayage. Université de Nantes.

a. Préparation des échantillons

Les échantillons avant d'être insérés dans le MEB nécessitent une préparation particulière (*figure 31 et 32*).



Figure 31 :
Nettoyer correctement les échantillons puis les broyer à l'aide du marteau.



Figure 32 :
Utilisation des petits plots en laiton en mettant sur le dessus des pastilles de carbone pour que les morceaux tiennent et qu'ils soient conducteurs d'électricité.



Pour métalliser nos échantillons nous utiliserons : le métalliseur à tresse de carbone BALZERS CED 030 (*figure 33*) : cet appareil recouvrira d'une fine couche de carbone nos échantillons afin de les rendre conducteurs.

La microscopie à balayage utilise un faisceau d'électron bombardés sur la surface à étudier pour en imager la structure (d'où l'intérêt de la conductibilité).



Figure 33:
*Métalliseur : BALZERS
CED 030*

Pour finir, les échantillons seront placés sur un plateau, support du microscope électronique à balayage, puis mis en place afin de pouvoir les analyser.

Comme énoncé plus haut, le MEB permet d'analyser les interactions électron-matière. L'interaction entre les électrons incidents et l'échantillon produit une émission de rayonnements d'énergie qui sera différente.

Afin de procéder à l'imagerie, un capteur d'électron secondaire va récolter les électrons qui rebondiront sur la surface de l'échantillon. Cette imagerie appelée mode SE (*secondary electron*) va nous renseigner sur le relief de l'échantillon.

Un autre capteur permet d'avoir une image grâce à l'analyse des électrons rétrodiffusés le mode BSE (*back scattered electron*).

Certains électrons rentrent plus dans l'échantillon ; ils proviennent du faisceau incident et ils sont captés après un court passage dans le matériel (ils vont avoir une énergie plus basse par rapport aux électrons secondaires). Les électrons rétro diffusés nous donneront une indication du poids atomique moyen du matériau. Plus la matière est lourde, plus les électrons seront énergétiques et plus la matière apparaîtra blanche en imagerie.

Pour finir, le MEB permet également de faire une analyse chimique (qualitative ou quantitative). Les photons X, sont des photons qui sont émis par la matière lorsqu'un électron arrive à percuter un atome. Cet atome émet alors des rayons X. Pour cela on utilise un autre détecteur qui va nous transcrire l'énergie des photons en fonction de leur intensité (l'intensité du signal en fonction de l'énergie des photons).

Nous pourrons alors accéder à la composition chimique qui sera transcrite sous forme d'un spectre (analyse qualitative) mais aussi obtenir les pourcentages atomiques des éléments constituants (analyse quantitative).

Le MEB ne détectera pas les éléments légers dont le numéro est inférieur ou égal à 4 par exemple : le béryllium. Le MEB ne détecte donc pas l'hydrogène, le lithium, le béryllium etc...

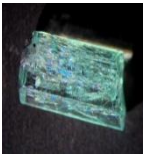



Les techniques de laboratoires décrites ci-dessous, ont été utilisées à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes (CNRS - IMN).

III) Résultats

A) Gemmologie classique

Les différents échantillons ont fait l'objet d'une analyse gemmologique classique afin de pouvoir les distinguer (*figure 34*) et de photographie également.

Figure 34 : Tableau récapitulatif des résultats

Photos	NG	Indices de réfraction	Biréfringences	Pléochroismes	Densités	Résultats
	1	1,570-1,578	0,008	Vert jaune/ vert bleuté Net	2,69	Calcite, Halite et Sylvite
	2	1,568-1,575	0,007	Vert jaune/ vert bleuté Net	2,69	Chalcopyrite, Halite et Sylvite
	3	1,566-1,580	0,005	Vert jaune/ vert bleuté Net	2,67	Halite
	4	1,568-1,575	0,007	Vert jaune/ vert bleuté Net	2,67	Calcite, Chalcopyrite, Sphalérite et Pyrite

1- Photos des inclusions à la binoculaire

Avant d'analyser nos échantillons au MEB, nous avons dû trouver des inclusions 3 phases dans nos échantillons (*figures 35,36 et 37*) afin de bien pouvoir les sélectionner.

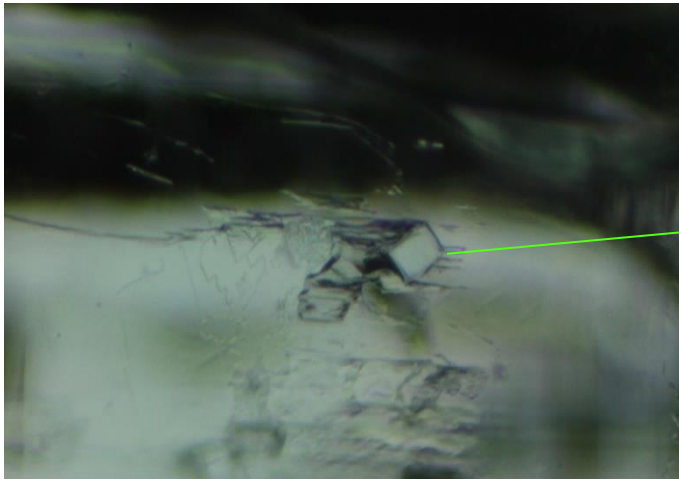


Figure 35 :
Micrographie échantillon NG1, montrant une inclusion triphasée. Celle-ci a été cherchée afin de pouvoir sélectionner l'échantillon pour l'analyse au MEB.

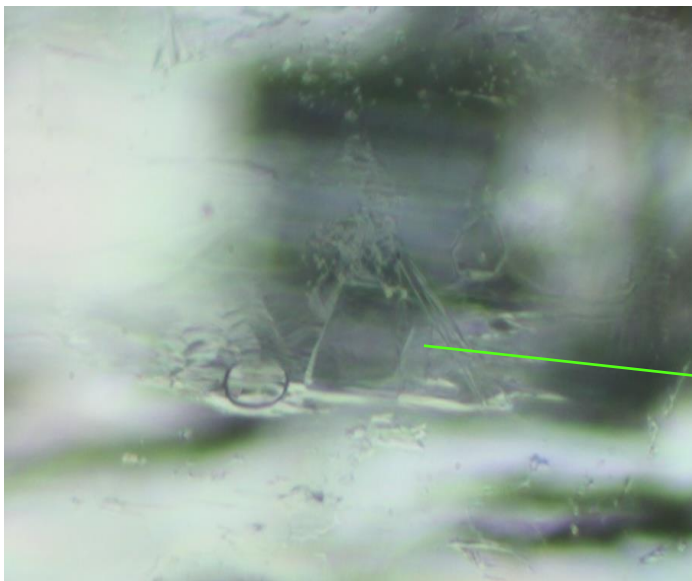


Figure 36 :
Micrographie échantillon NG1, montrant une nouvelle inclusion triphasée dans le même échantillon avec un beau cube de sel qui nous intéresse pour l'analyse

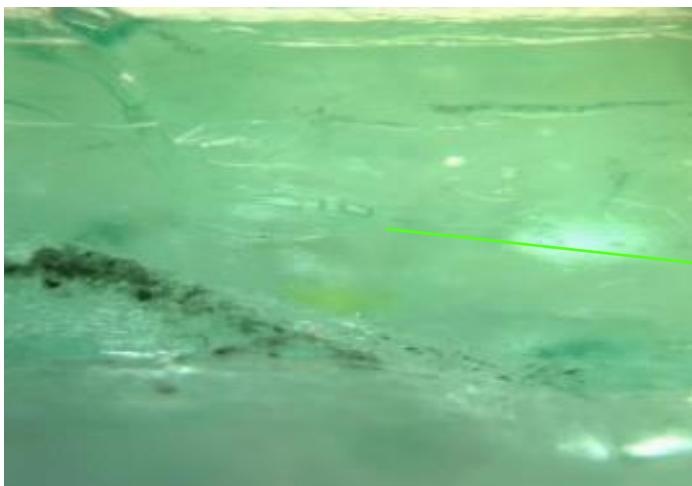


Figure 37 :
Micrographie échantillon NG4, montrant une inclusion triphasée bien allongée qui sera également utilisée pour l'analyse au MEB.

B) Gemmologie de laboratoire

1. MEB

1.1- Cavités à Halogénures

a. Halite

Suite à une analyse en mode Électron Secondaire (SE), nous observons des cristaux avec des formes géométriques (*figure 38*).

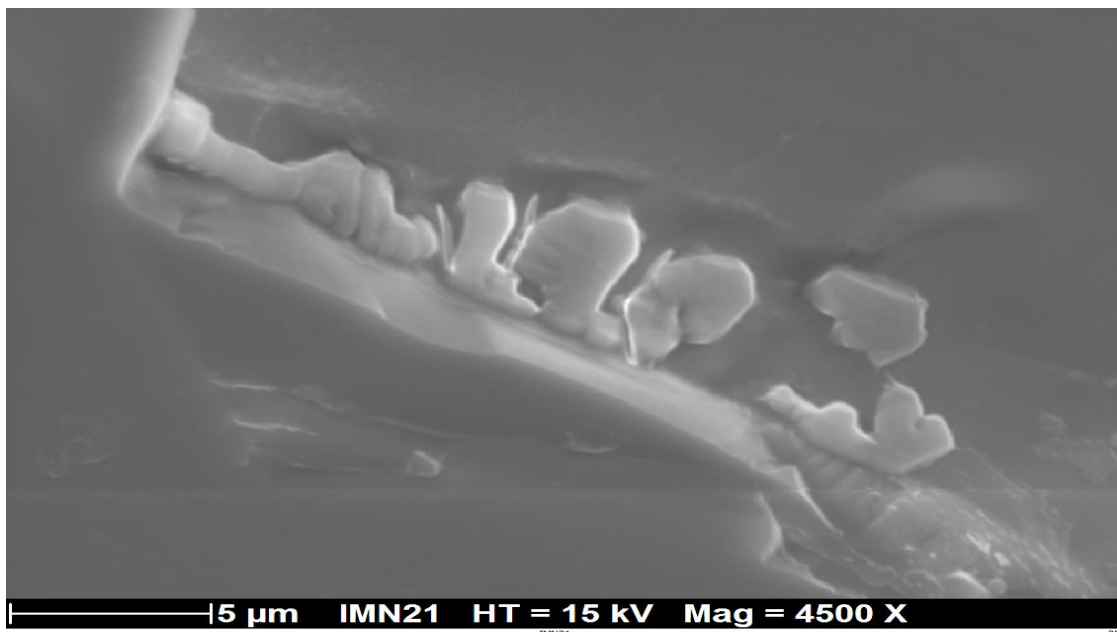


Figure 38 : Image vue au MEB en mode SE, morphologie qui s'apparente presque à des dendrites. Nous constatons des axes 3 qui sont peu courant dans la halite.

Afin de déterminer la nature de l'élément en présence nous faisons une analyse chimique (*figure 40*).

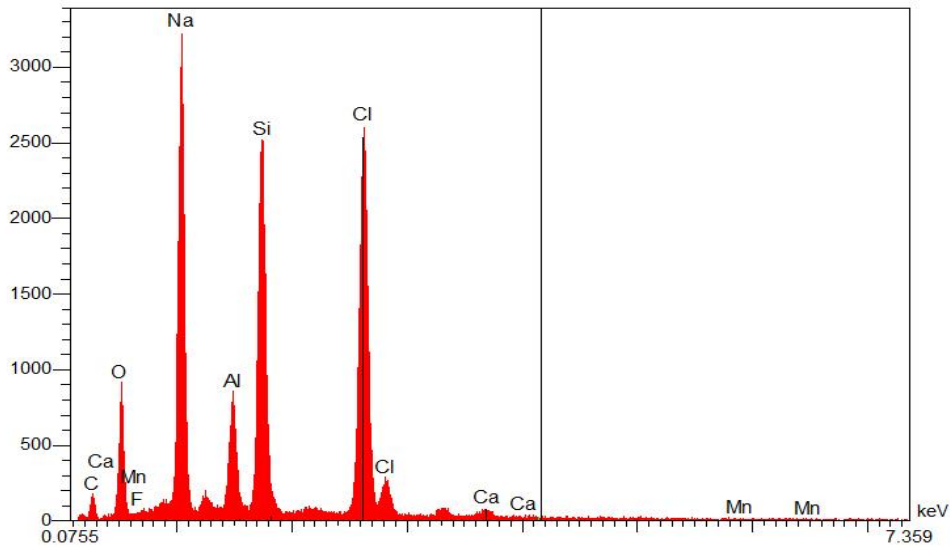


Figure 39 : Analyse chimique du cristal ou nous constatons des pics de Na Cl qui correspond à du sel. Nous sommes en présence d'une halite.

Le béryl est bien sombre, la halite à un contraste chimique plus élevé que le béryl donc elle paraît plus blanche plus dense.

On constate un ou deux cristaux dans le fond de la cavité qui nous intéressent qui sont curieux car ils sont tout petits, en effet, généralement les cubes de sel dans les triphases colombiennes sont plus gros que cela (figure 40,41 et 44). Il y a aussi une fracture, est-ce que c'est une inclusion primaire ou secondaire ? Cela n'est pas évident à déterminer...

Les formes dentelées typiques des émeraudes de Colombie peuvent également apparaître lors des analyses au MEB (figure 42 et 43).

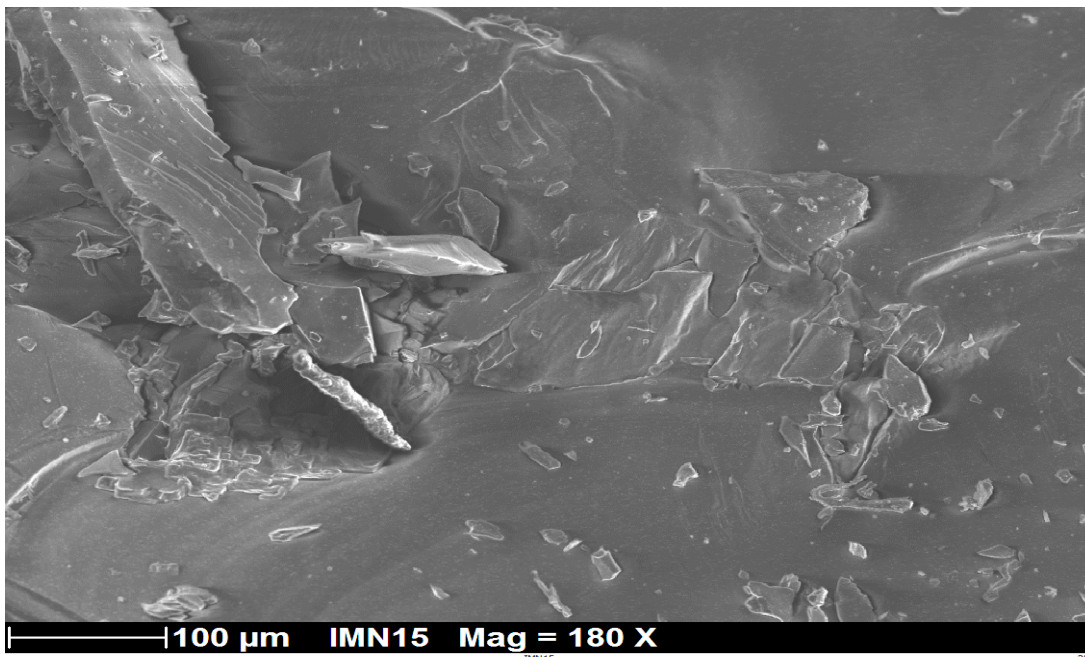


Figure 40: Image en SE montrant une cavité

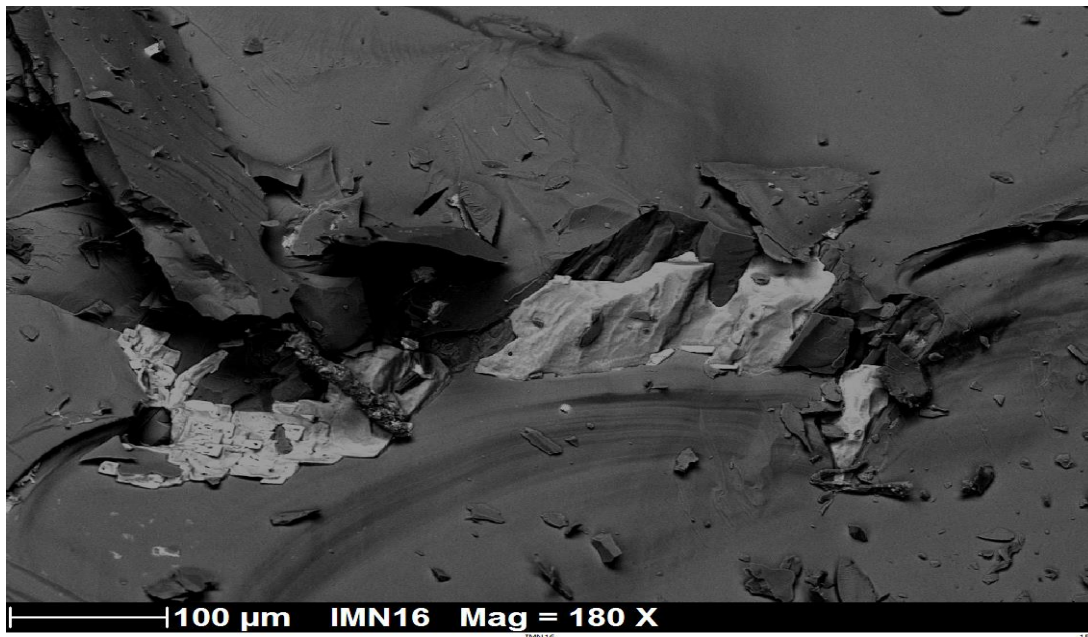


Figure 41 : Même image mais en **BSE** pour bien voir la distribution du sel. La halite ayant un contraste chimique plus élevé que le béryl donc elle parait plus blanche car plus dense.

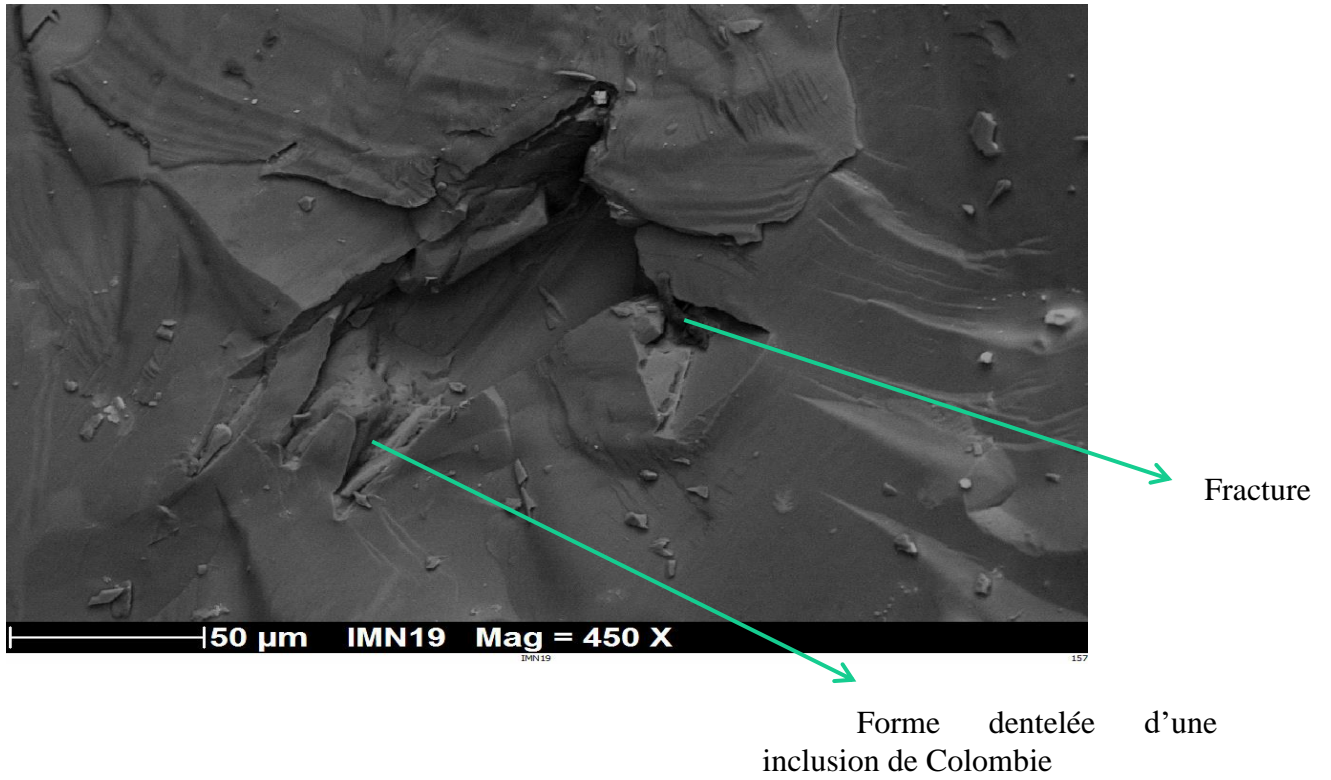


Figure 42 : Image en champ large en mode BSE, qui nous permet de constater une inclusion dentelée typique de Colombie ainsi qu'une fracture.

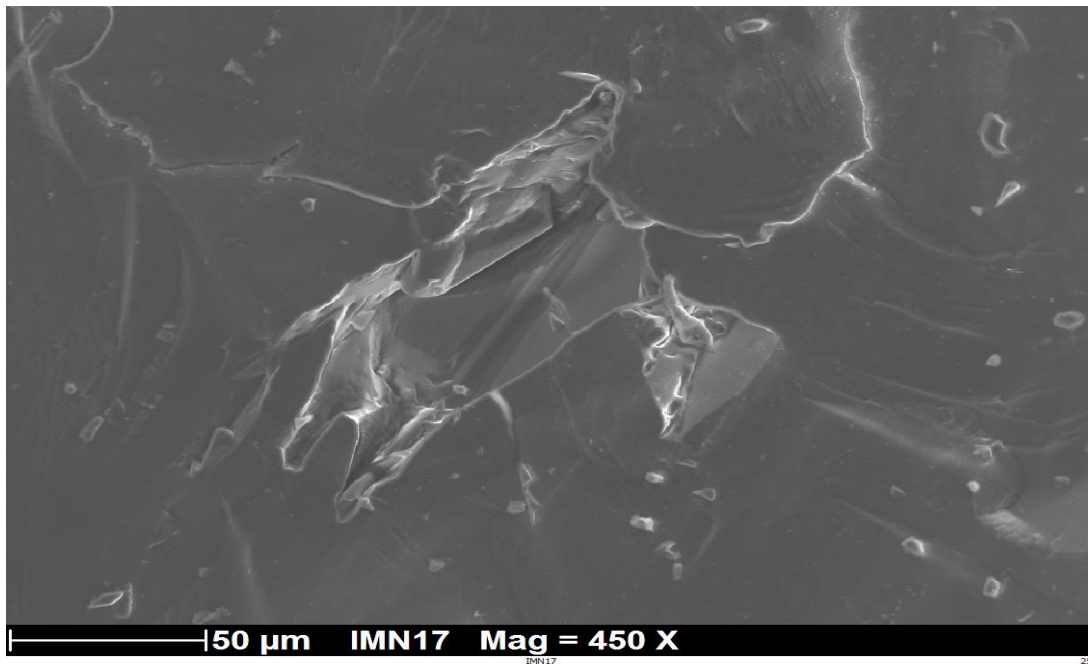


Figure 43 : même image mais en SE qui met en avant les reliefs

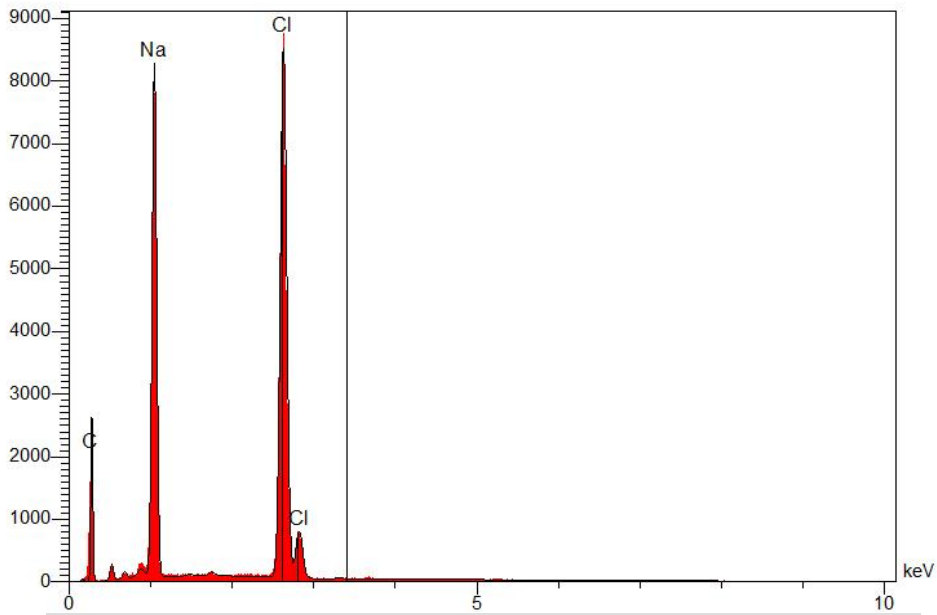


Figure 44 : Intéressant de constater que la halite est présente (NaCl).

b.Sylvite

Les éléments qui chargent bien (figure 45,47 et 48) attirent notre attention, une étude chimique est donc nécessaire afin d'en déterminer la naturalité (figure 46 et 49).

Nous avons des faces parallèles, une structure rectangulaire avec des troncatures, l'octaèdre ressort parfaitement bien. Photographies qui montrent la cristallographie de l'élément en présence.

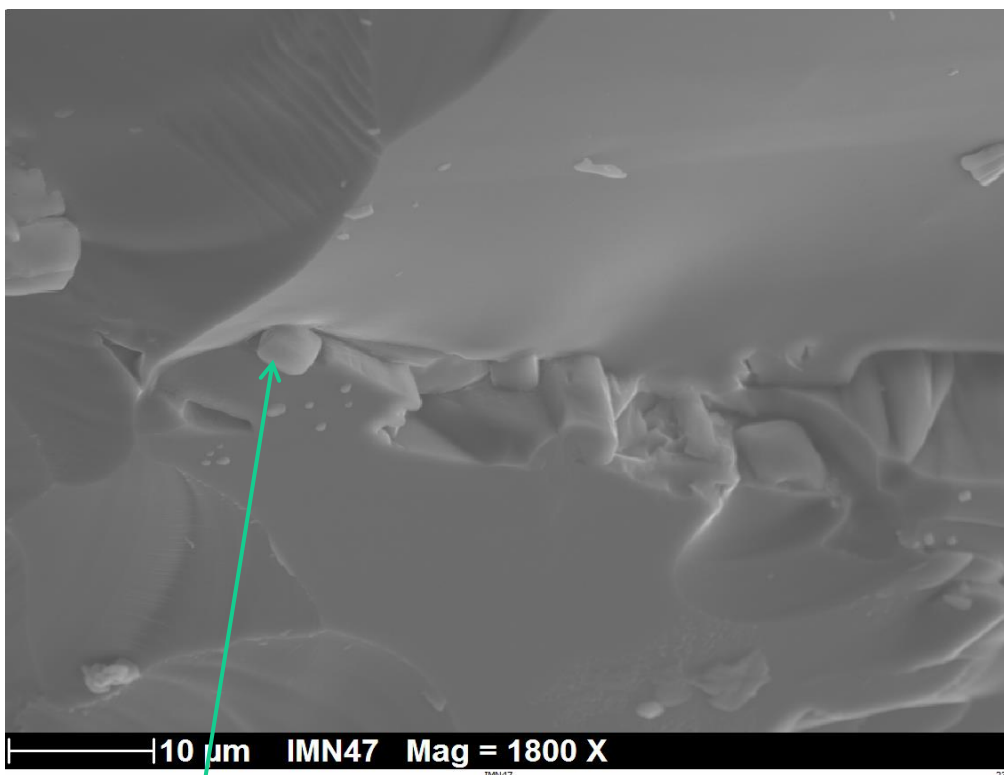


Figure 45 : Image de NG4 en SE montrant un cristal avec une forme cubo- octaédrique

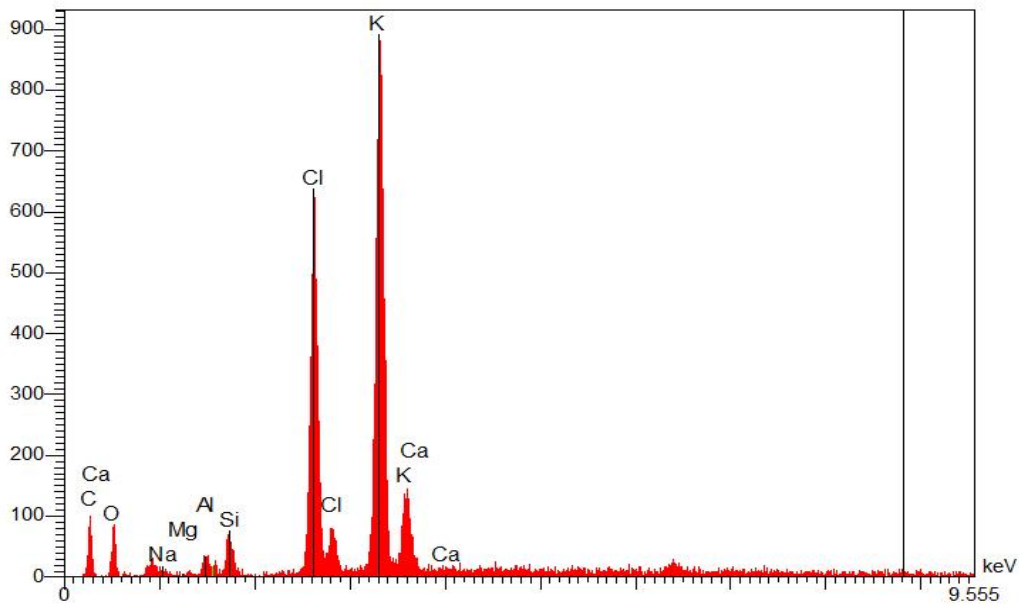


Figure 46 : l'analyse chimique a révélé la présence d'une sylvite : (KCl) qui est une morphologie habituelle.

Nous continuons d'explorer notre échantillon et nous tombons sur une nouvelle inclusion (figure 47).

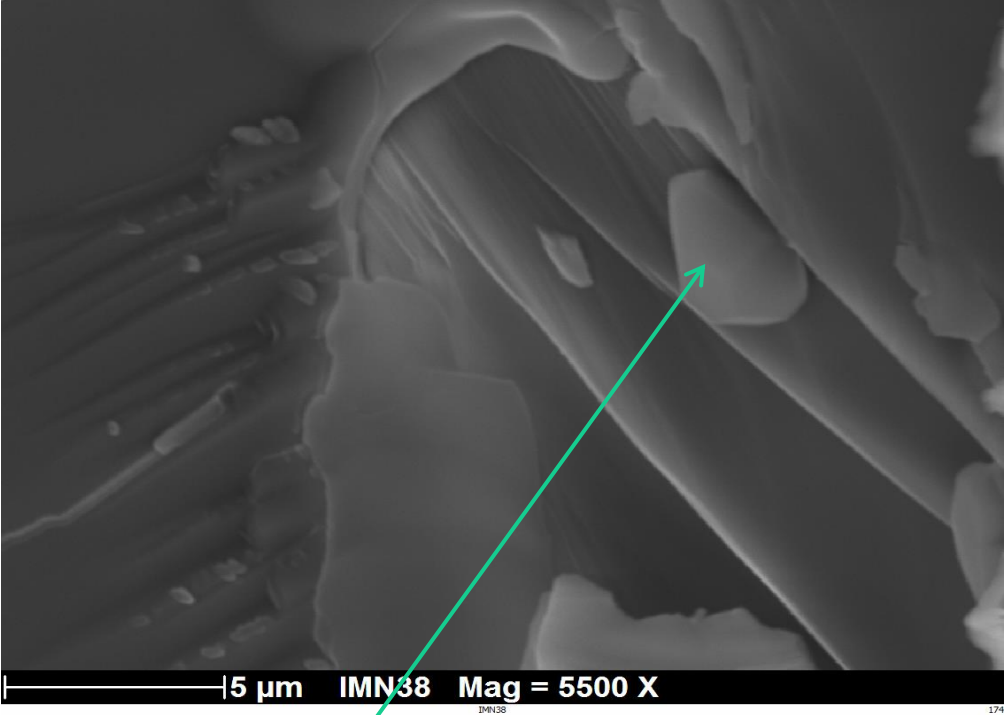


Figure 47 : Image de NG2 en SE d'une inclusion solide d'une bonne morphologie comme un cube arrondi

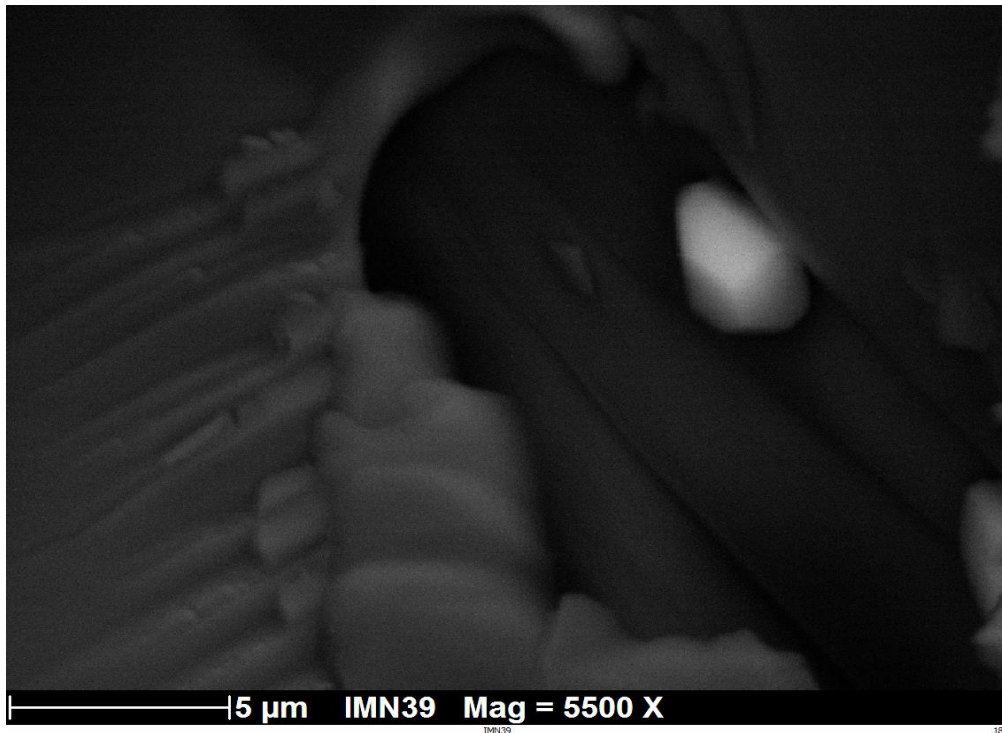


Figure 48 : Image en BSE pour montrer les contrastes

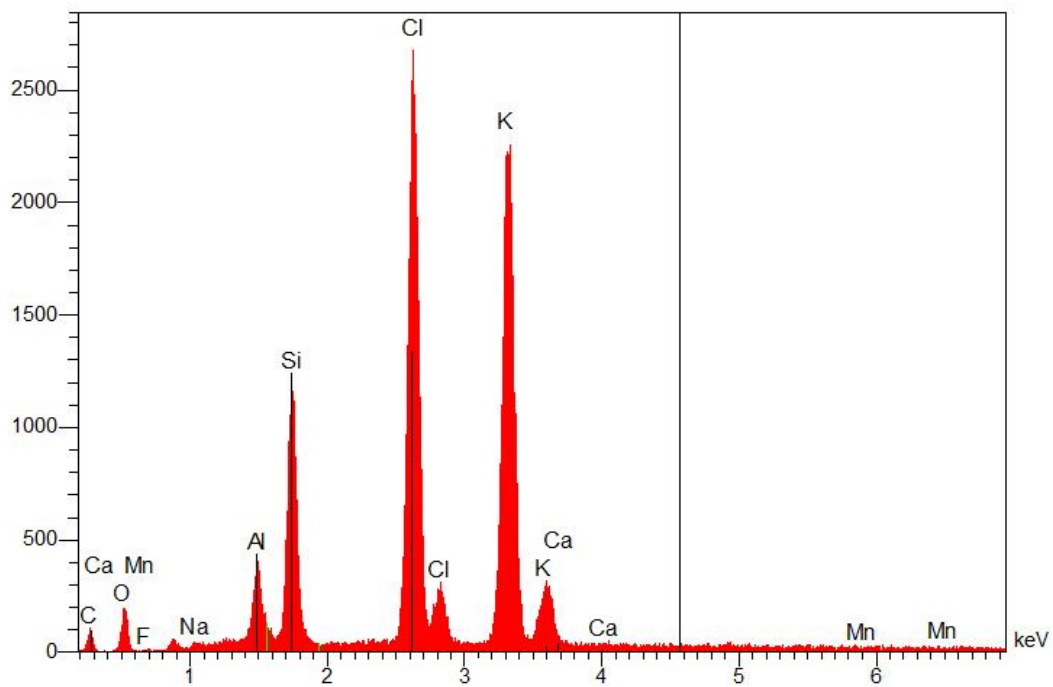


Figure 49 : Analyse chimique de l'élément, pas de Ca, mais du KCl qui ressort qui correspond à de la sylvite.

Lors de nos recherches nous tombons parfois sur des éléments qui nous font penser à une inclusion solide (*figure 50 et 51*) mais l'analyse chimique nous dit parfois le contraire et peut faire ressortir des artefacts (*figure 52*).

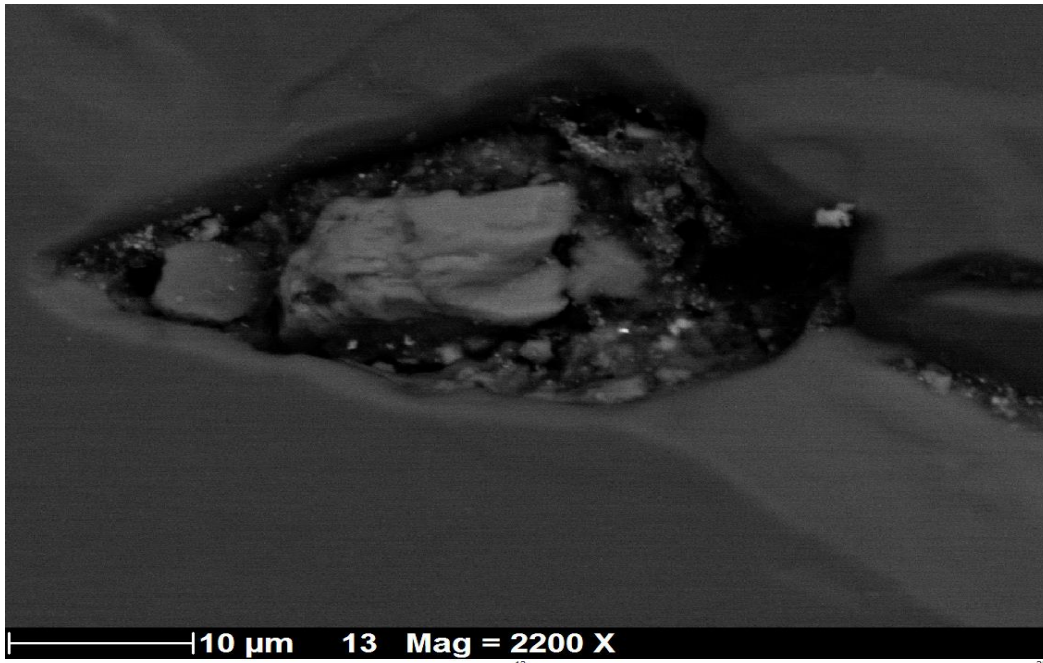


Figure 50 : Image de l'inclusion NG2 en BSE ERD qui nous montre bien les

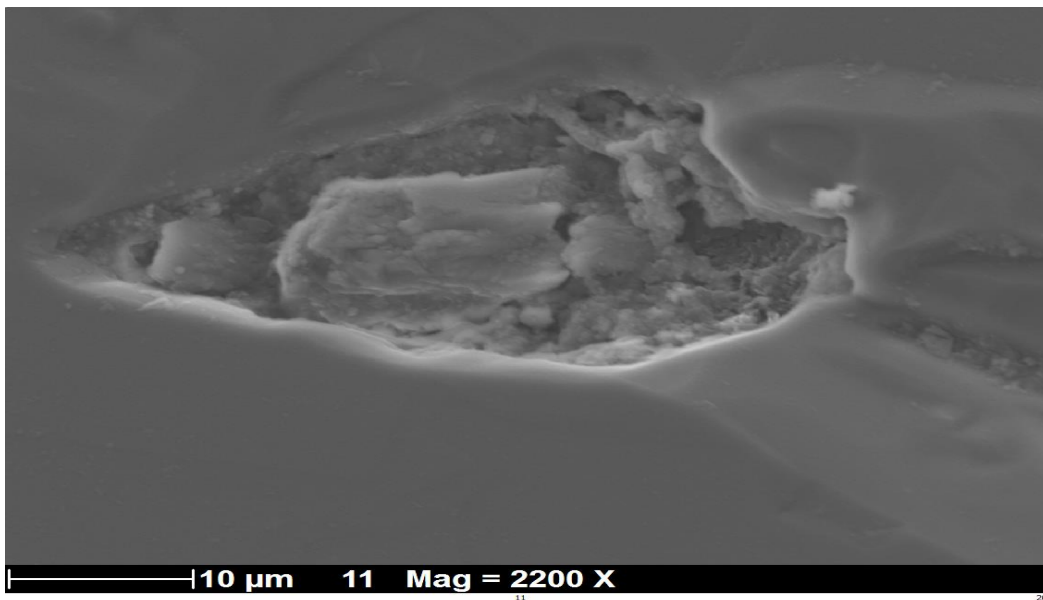


Figure 51 : Image de l'inclusion NG2 en SE

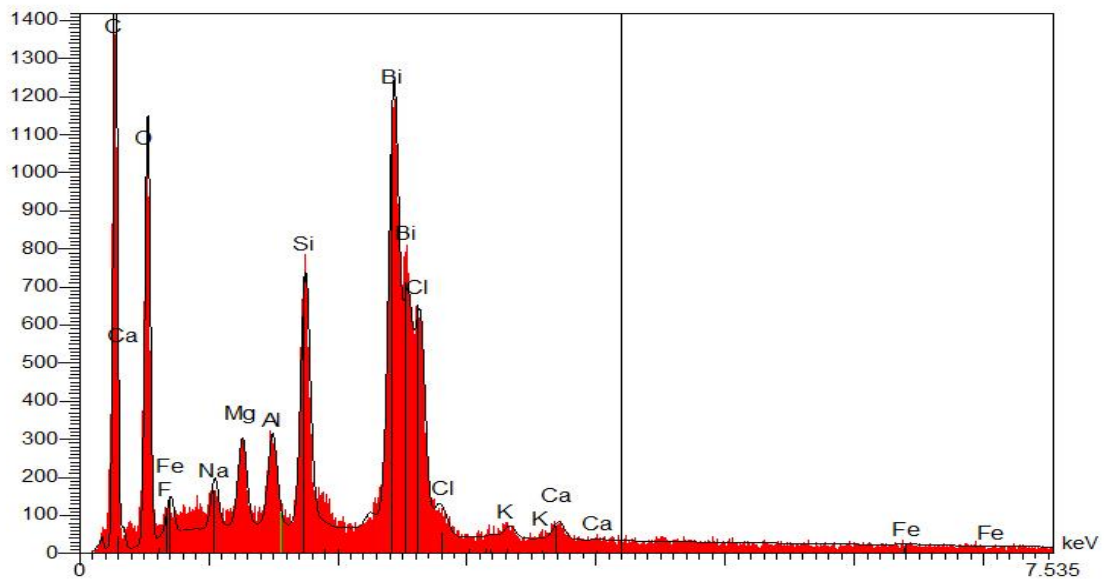


Figure 52 : NG2 analyse chimique qui montre qu'il y a beaucoup de chlore, peu de sodium et peu de potassium. Nous pouvons supposer être en présence de Bismoclite ($(\text{BiO})\text{Cl}$) ou Demicheleite BiSCl , ou encore du chlorure de bismuth. Le chlorure de bismuth dans l'émeraude n'est pas connu, cela suppose qu'il s'agit d'un artefact.

1.2- Cavités à quartz

Une zone où il y a du silicium et de l'oxygène typique du quartz (figure 53).

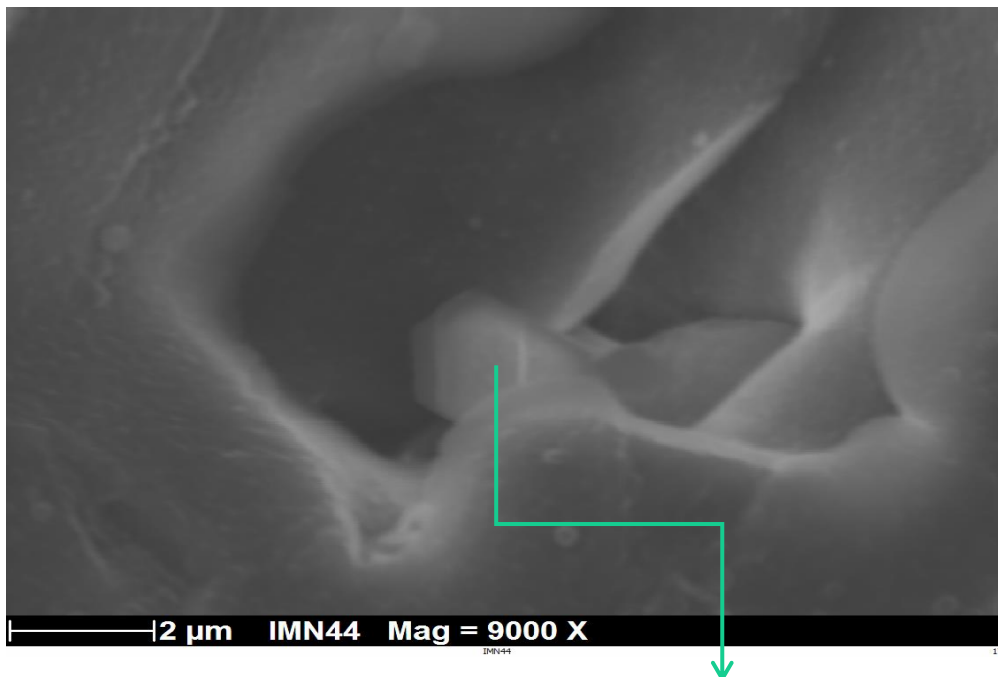


Figure 53 : Image de NG4 en SE montrant une belle forme hexagonale.

1.3- Cavités à calcite

La nature ayant horreur du vide comble parfois les cavités avec plusieurs cristaux (figure 54, 56 et 58). Les éléments étant denses cela ressort davantage au MEB et l'analyse chimique est encore d'une aide précieuse (figure 55).

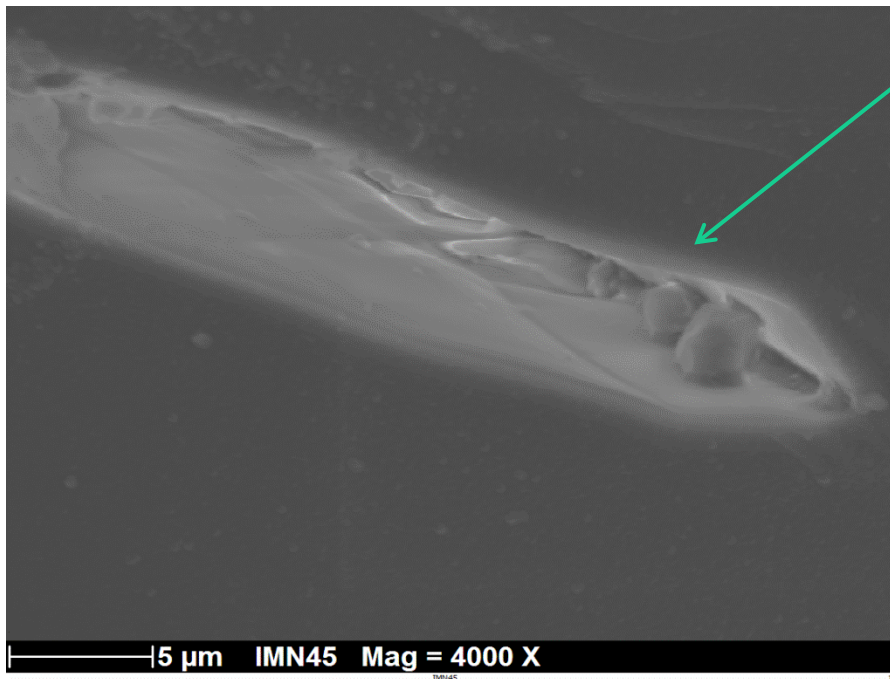


Figure 54 : Image de NG4 double cristaux côte à côte en SE

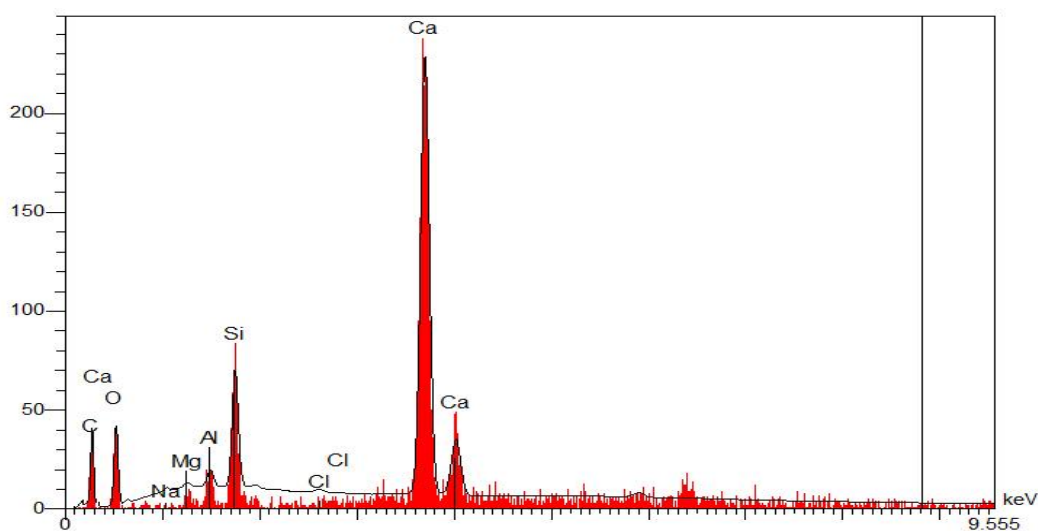


Figure 55 : l'analyse chimique indique beaucoup de calcium (Ca), Si et Al proviennent de l'émeraude, il y a un petit pic entre Na et Al, c'est du magnésium (Mg). Nous sommes donc en présence de calcite.

1.4- Cavités à sulfures

Zoom de ce qui nous intéresse :

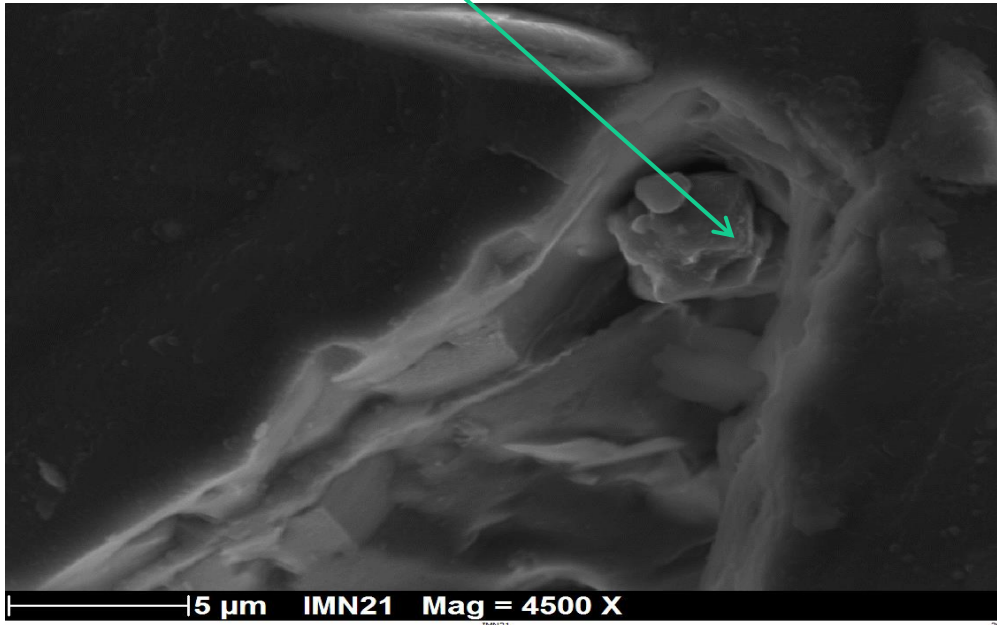


Figure 56 : Image de NG4 en SE, un solide dans une cavité.

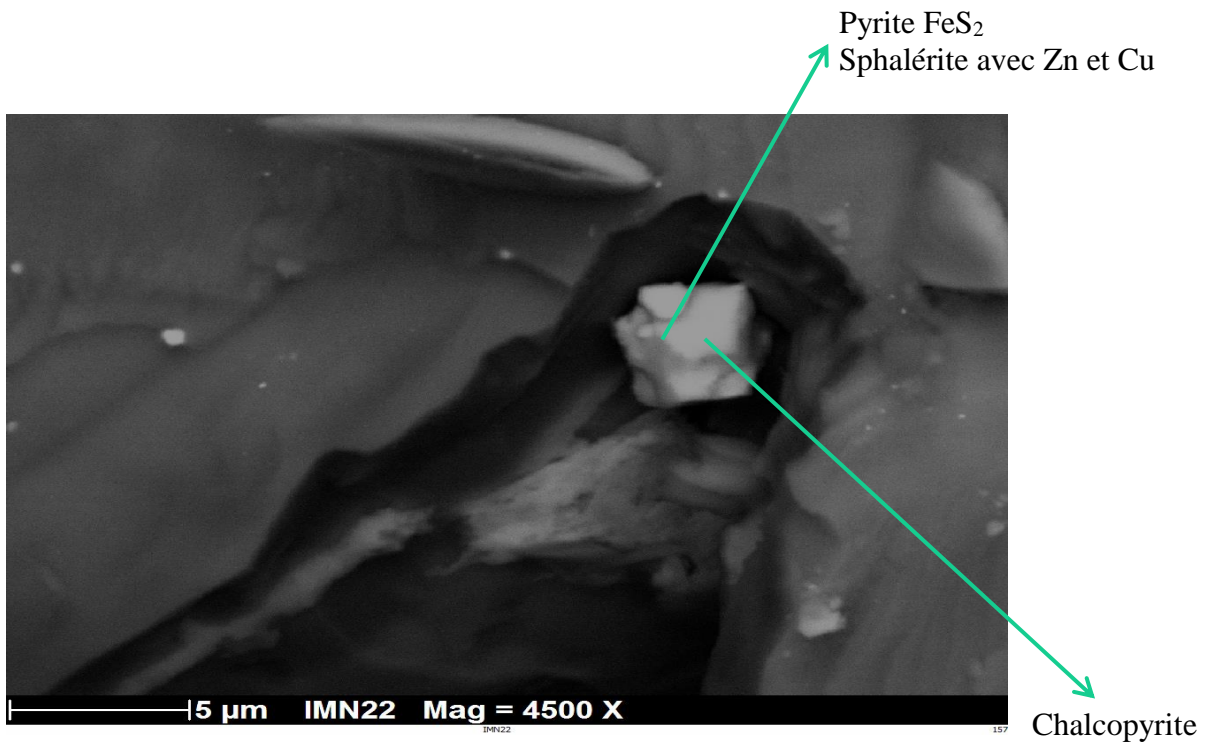


Figure 57 : NG4 même image mais en BSE pour les contrastes

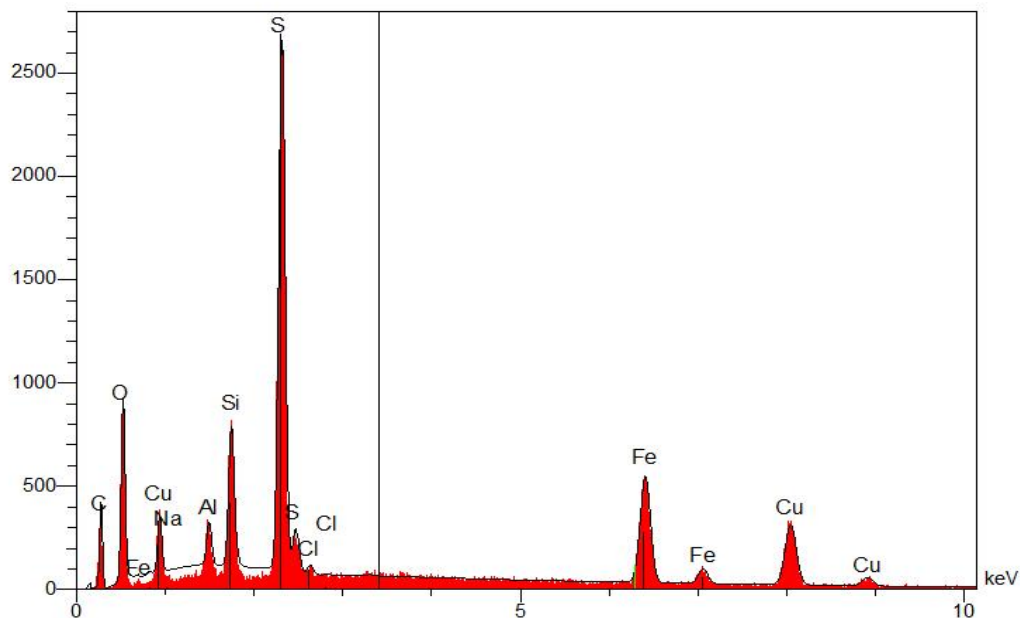


Figure 58 : Analyse chimique avec des pics de la Chalcopyrite :
Cu Fe S₂

Des associations de sulfure très classiques mais à notre connaissance non documentés dans les inclusions fluides des émeraudes de Colombie, ni en solide ni en phase (figures 56, 58 et 59).

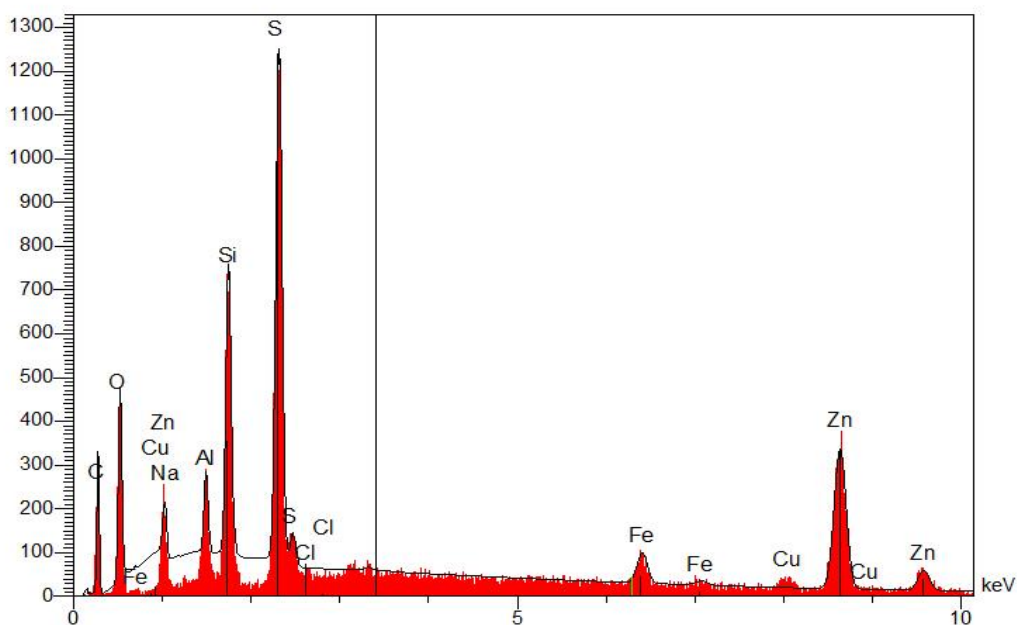


Figure 59 : Analyse chimique des éléments
Sphalérite : Zn S

Nous continuons notre analyse ou nous avons très peu de signal car on se positionne dans un trou (*figure 60*).

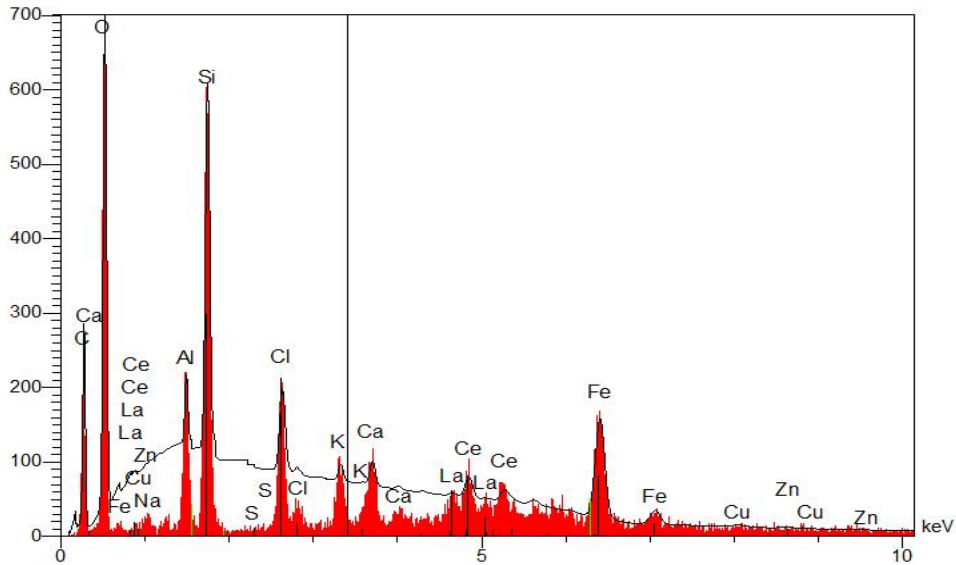
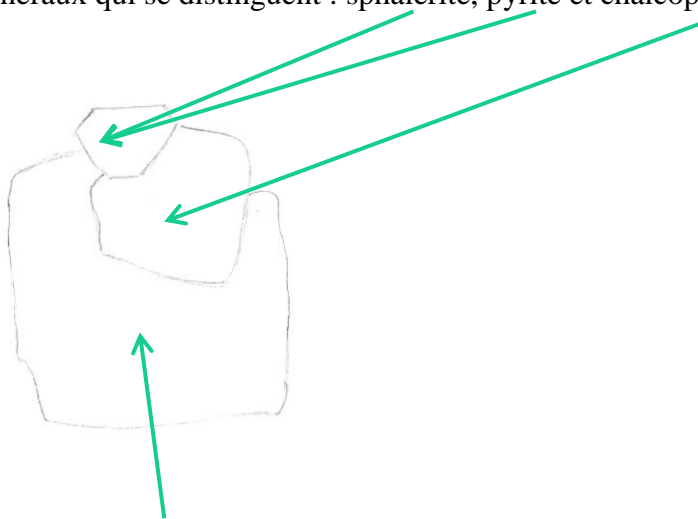


Figure 60 : Terre rare : Ce qui en ressort c'est beaucoup de chlore Cl. Il y a du cérium (Ce), lanthane : il y a donc une parassite ou un minéral contenant des terres rares. C'est manifestement un mélange avec le béryl qui domine Si Al. Il y a beaucoup de chlore mais pas de sodium. Nous l'appellerons « terres rares ». Beaucoup de fer, ainsi que beaucoup de chlore ?

Il y a 3 minéraux qui se distinguent : sphalérite, pyrite et chalcopyrrite.



Minéral de forme indéterminée

Figure 61 : Résumé de la recherche des sulfures

On continue l'exploration de notre échantillon, nous tombons sur deux nouvelles cavités (figures 62 à 66).

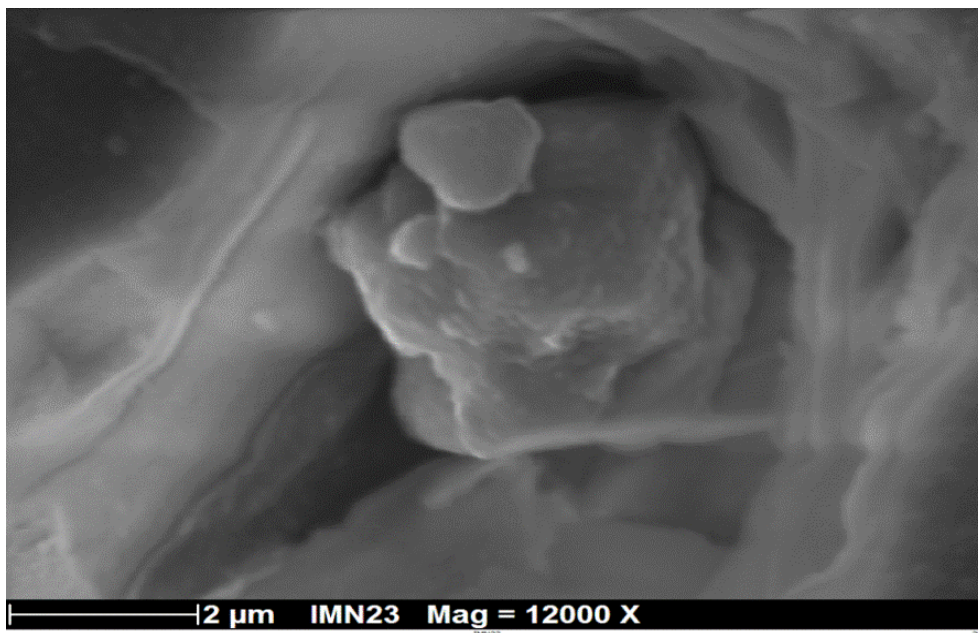


Figure 62 : Image en SE avec fort grossissement ou nous distinguons des solides qui ressortent bien

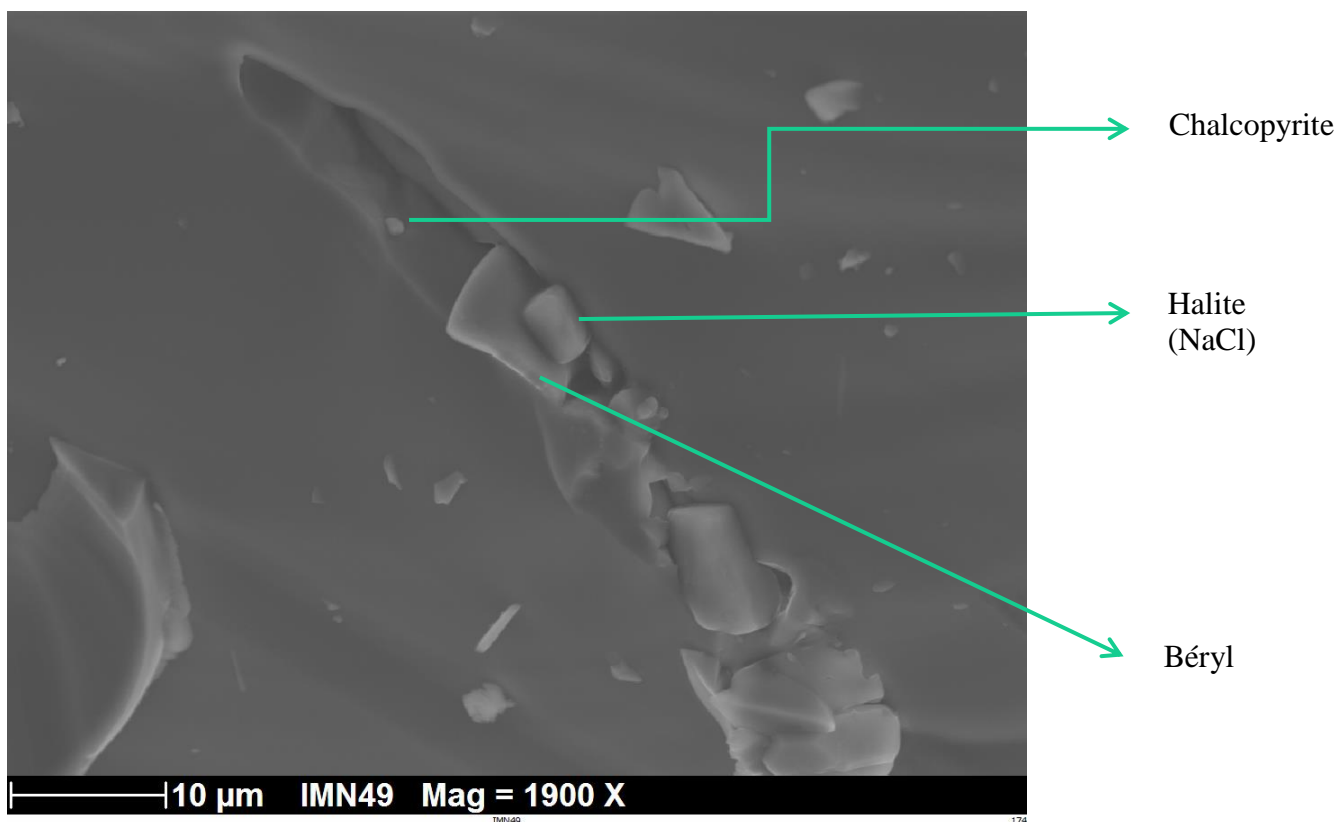


Figure 63 : Image de NG4 en SE en champ moins large afin de distinguer les différents solides.

Figure 64 : Analyse chimique

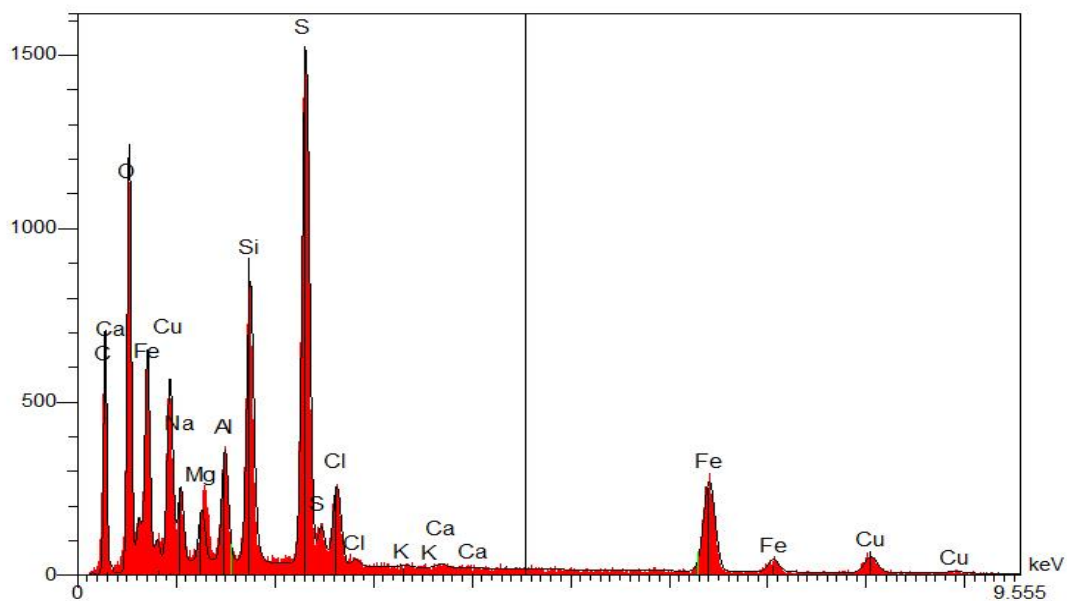


Figure 64 : Analyse chimique : c'est du NaCl qui sort, on est donc en présence de chalcopryrite, halite et béryl.

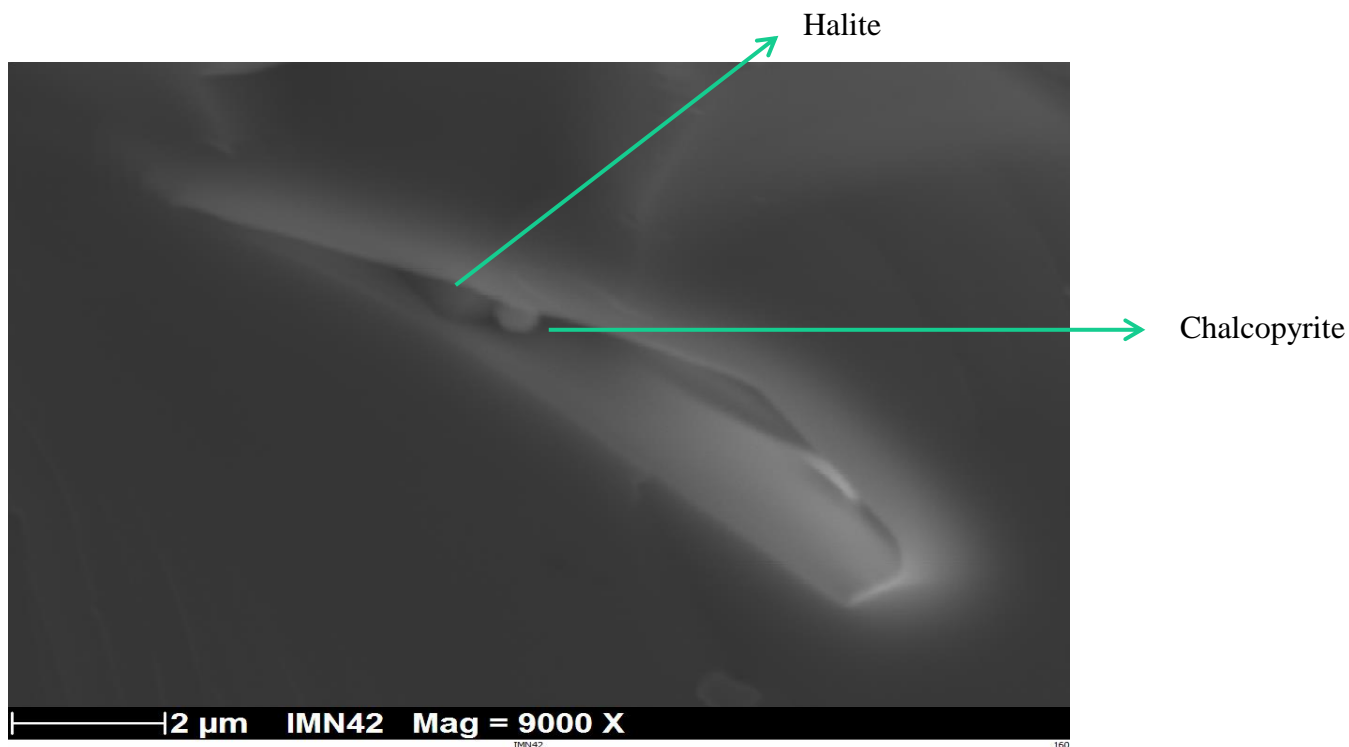


Figure 65 : Image en SE Une belle inclusion avec un trou bien ovale et un cristal à l'intérieur.

Conclusion analyse chimique :

Nous avons de la halite, ainsi que du cuivre, du soufre et du fer qui donne de la chalcoppyrite.

a. Tableau récapitulatif par échantillons

	Résultats	Commentaires
1	- Calcite, sylvite, halite	> fréquent émeraude colombienne
2	- Sylvite - Chalcoppyrite, halite - Halite et chalcoppyrite	> fréquent émeraude colombienne > forme inhabituelle intéressante > Chalcoppyrite non documenté en Colombie
3	- Halite NaCl	> Fréquent dans émeraude colombienne
4	- Sphalérite ; pyrite ; chalcoppyrite - Deux calcites	> Pas documentés dans émeraude colombienne > Dans émeraude colombienne

Figure 66 : Résultat des analyses de nos 4 échantillons

IV) Discussion

MEB : Phases solides dans les multiphases : halogénures et sulfures

L'analyse des échantillons nous a permis de remarquer deux choses importantes :

- Grâce au microscope optique nous avons constaté à plusieurs reprises des petits points noirs qui étaient présents dans chaque inclusion multiphase. Ces phases noires, opaques, ont notamment été décrites dans l'étude des émeraudes de Norvège (Rondeau, 2008), mais aussi dans d'autres gisements sans forcément aller plus loin dans l'analyse de ces dernières (Bowersox, 1991), (Pardieu, 2014). Petits points noirs identifiées comme chromite dans les émeraudes de Mingora (Swat, Pakistan)

Les inclusions triphasées sont connues dans les émeraudes d'autres mines qu'en Colombie : Kaduna au Nigeria (Schwarz, 1998 ; Vapnik et Moroz, 2000 ; Sabot et coll, 2000), Panjshir en Afghanistan (Seal 1989 ; Bowersox et coll, 1991), Kafubu en Zambie (Zwaan et coll, 2005), Xinjiang en Chine (Blauwet et al, 2005), et en Norvège (Rondeau, 2008).

Nous avons pu constater, après avoir analysé 4 échantillons répartis sur différents plots, que nous avons la présence de différents halogénures :

✚ De la sylvite

✚ De la halite qui est fréquent dans les inclusions solides des émeraudes colombiennes

- Nous avons remarqué la présence de sulfures dans les inclusions fluides multiphases. Les sulfures ont été décrits comme des inclusions solides dans les émeraudes de plusieurs gisements (Giuliani et al. 1997 ; Rondeau et al, 2003), mais jamais dans le cadre d'une inclusion multiphase.

Nous avons pu trouver dans les inclusions triphasées différentes associations de sulfures comme :

> L'Association de chalcopryrite, halite et béryl

> L'Association de sphalérite, pyrite et chalcopryrite (*figure 67*) très belle découverte car c'est une association de sulfure très classique mais à notre connaissance qui n'a pas été documentée dans les inclusions fluides des émeraudes de Colombie. La pyrite, la chalcopryrite ainsi que la sphalérite sont rares dans les triphasées colombiennes, ce sont des éléments qui ne se voit pas beaucoup car ce sont de toutes petites inclusions.

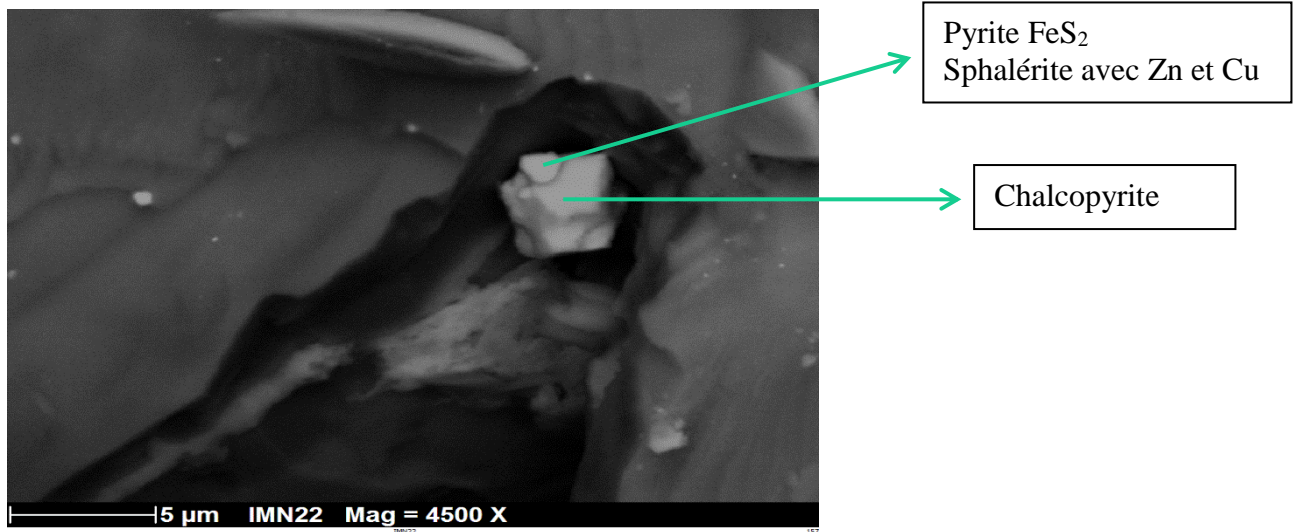


Figure 67 : Image en mode BSE représentant l'association des sulfures

Comme évoqué plus haut, les inclusions triphasées et multiphasiques sont connues dans les émeraudes de quelques gisements.

La plupart des inclusions contiennent souvent des cubes de halite et parfois des cristaux de carbonate mais aucun d'entre eux ne montre systématiquement les phases noires, opaques, constatées dans les émeraudes de Byrud, Davdar, Aghanistan etc... et dans notre analyse.

Les sulfures ont été décrits comme des inclusions solides dans les émeraudes de plusieurs gisements (Giuliani et al. 1997 ; Rondeau et al. 2003) mais jamais dans le cadre d'une inclusion multiphase. Or grâce à l'étude des émeraudes de Norvège, cela a pu être constaté.

L'étude au MEB dans nos différents échantillons nous a permis d'affirmer que nous étions aussi en présence de sulfure dans les inclusions fluides des émeraudes de Colombie.

V) Conclusion

Le MEB nous a permis de percevoir les phases solides supplémentaires qui étaient pour la plupart cachées dans les recoins des inclusions triphasées, ce n'était pas évident car ce sont de très petites inclusions.

Nous avons pu les chercher et surtout cela nous a permis de les caractériser, nous avons pu constater à plusieurs reprises que nous étions en présence de différents halogénures assez connus dans la gemmologie mais aussi en présence de nouveau : des sulfures.

Il est vrai que beaucoup de personnes se soucient peu des sulfures car c'est souvent petit, noir et opaque.

Nous avons pu démontrer lors de nos recherches que nous pouvions également trouver de la sphalérite, et de la chalcopryrite dans les mines de Colombie, en effet cela n'a jamais été caractérisé.

Nous avons également pu démontrer que la présence de ces sulfures n'était pas un critère exclusif d'identification des émeraudes norvégiennes (Rondeau, 2008), car nous en avons trouvé dans nos échantillons en Colombie.

Il serait intéressant de pouvoir poursuivre la réflexion sur ce sujet grâce à des expériences supplémentaires qui seraient très pertinents pour la caractérisation des inclusions et en pouvoir éventuellement en dresser un tableau qui les regrouperait tous.

Pour conclure nos recherches nous ont donc permis de répondre favorablement à nos interrogations du départ à savoir la présence de phase de sulfure dans les inclusions fluides multiphasiques.

VI) Références Bibliographiques

Livres

Bariand P. et Poirot J.P. (1985 et 1998) *Larousse des pierres précieuses*, Larousse Bordas 1ère édition, pp.95, pp.96.

Bakakin V.V, Belov N.V. (1962) *Crystal chemistry of beryl*. *Geochemistry*, n°5, p.484-500.

Blauwet D., Quinn E.P., Muhlmeister S. (2005) *Gem News International: New emerald deposit in Xinjiang, China*. *Gems & Gemology*, Vol. 41, No. 1, pp. 56–57.

Bowersox G., Snee L.W, Ford E.E, Seal II R.R (1991) *Gem News International : Emeralds of the Panjshir Valley Afghanistan*. *Gems & Gemology*, Vol. 27, N° 1, pp. 26–39.

Cassedanne J., Le Cléac'h J.-M., Lebrun P. (1997) *Béryls*, *Minéraux & Fossiles*, Hors-Série n°5, 99 pages.

Charoy B. (1998) *Cristallochimie du Béryl : l'Etat des connaissances*, dans D. Giard, G. Giuliani, A. Cheilletz, E. Fritsch, and E. Gonthier, Eds. *L'émeraude*, Association Française de Gemmologie, Paris, France, pp. 47–50

Cheilletz A. (1998) *La Géologie des Gisements d'Émeraudes* : dans D. Giard, G. Giuliani, A. Cheilletz, E. Fritsch, and E. Gonthier, Eds. *L'Émeraude*, pages 33-34.

Cristino Filho C-J. (2001) *Utilisation de techniques de laboratoire de gemmologie sur quelques gemmes brésiliennes*, Mémoire de DUG. Université de Nantes, Nantes, France. 49 pages.

CRPG CRNS de Nancy. http://www.crbg.cnrs-nancy.fr/Science/Emeraudes/Gallery_inclusion_triple_1.html (consulté en février 2019).

Fritsch, E., & Rossman, G. R. (1988). *An update on color in gems. Part 3: Colors caused by band gaps and physical phenomena*. *Gems & Gemology*, 24(2), 81-102.

Fritsch E., Rondeau B., Notari F., Michelou J.-C., Devouard B., Peucat J.-J., Chalain J.-P., Lulzac Y., De Narvaez D., Arboleda C. (2002) *Les nouvelles mines d'émeraude de La Pita (Colombie)*, 2nde partie. *Revue de Gemmologie association française de gemmologie*, n° 144, pp. 13-19.

GIA Server. <http://www.gia.edu/research-resources/news-from-research/> (consulté en novembre 2014).

Gorshunov, B. P. et al., 2016, *Incipient ferroelectricity of water molecules confined to nano-channels of beryl*. *Nature communications*, 7, 12842

Gosse R. *Minéraux & Gemmologie*. <http://pgosse.chez.com/gem/hexagonal.html> / (mise à jour du 09 octobre 2005).

Grandpré M.B. Busby Jewelry. http://www.busbyjewelry.com/gossip-tendances-and-co-shopping-aux-encheres-geneve-novembre-2011-pxl-84_123.html / (consulté en décembre 2014).

Hänni H.A (1989) *Les gemmes du groupe des béryls*, Journal suisse des horlogers et des bijoutiers-orfèvres, n°11/89, page 45.

Philippe M. (2013) *Identification de quelques inclusions solides dans les gemmes : la gemmologie de laboratoire au secours de la gemmologie classique*, Mémoire de DUG. Université de Nantes, Nantes, France. 127 pages

Michelou J-C, Pardieu V. (2009) *A glimpse of the new fine emerald deposit at Xinjiang's Davdar Mine*, In Color, N° 10, Spring, pp. 26–28.

Michelou J.C (1998) *La Découverte de L'Eldorado*, dans D. Giard, G. Giuliani, A. Cheilletz, E. Fritsch, and E. Gonthier, Eds. L'Émeraude, pages 17-18.

Pogue, J. E., & Pkouty, W. (1916). *Emerald deposit of Muzo, Colombia*. Bulletin of the Geological Society of America, 27, 63.

Rondeau B., Fritsch E., Peucat J.J., Nordrum F.S, Groat L.A (2008) Gem News International : *Characterization of emeralds from a historical deposit: Byrud (Eidsvoll), Norway*. Gems & Gemology, vol. 44, n°2, pp.108-122.

Sabot B, Cheilletz A, de Donato P, Banks D., Levresse G., Barres O. (2000) *Afghan emeralds face Colombian cousins*. Chroniques de la Recherche Minière, Vol. 541, pp. 111–114.

Saeseaw S., Pardieu V., Sangsawong S. (2014) Gem News International: *Three-Phase Inclusions in Emerald and Their Impact on Origin Determination*, Gems & Gemology, vol. 50, N°2.

Schumann W. (2005) *Guide des pierres précieuses*, 11ème édition, Delachaux et Niestlé, Paris, 2000, pp.90.

Schwarz D. (1998) *De l'importance des inclusions solides et fluides dans la caractérisation des émeraudes naturelles et synthétiques*, Dans: D. Giard, Giuliani G, Cheilletz A, Fritsch E, Gonthier E. L'Émeraude, Association Française de Gemmologie, Paris, France, pages 71-80.

Seal R.R. II (1989) *A reconnaissance study of the fluid inclusion geochemistry of the emerald deposits of Pakistan and Afghanistan*. In A. H. Kazmi and L. W. Snee, Eds., Emeralds of Pakistan: Geology, Gemology and Genesis, Van Nostrand Reinhold, New York, pp. 151–164.

Sotheby's Server. <http://www.sothebys.com> / (consulté en décembre 2014).

Spiesser M. & Fritsch E. (1998) *Découverte du chrome et du béryllium dans l'Émeraude par Nicolas-Louis Vauquelin*. Dans: D. Giard, Giuliani G, Cheilletz A, Fritsch E, Gonthier E L'Émeraude, Association Française de Gemmologie, Paris, France, page 43.

Vapnik Y., Moroz I. (2000) *Fluid inclusions in emerald from the Jos complex (central Nigeria)*. Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen, Vol. 80, No. 2, pp. 117–129.

Vauquelin L.-N., 1798, *De l'émeraude du Pérou*, Annales de chimie, XXVI, 169, pp 259-265

Voltaire B., Scarani A. Gemology Online
http://www.gemologyonline.com/crystal_systems.html/ (consulté en novembre 2014).

Vuillet P., Giuliani G., Fischer J.C, Chiappero P.J, (2002) *Les Emeraudes de Gachala (Colombie) historique genèse et découvertes paléontologiques*, le règne minéral, numéro 46, page 7.

Wood D.L, Nassau K. (1968) *The characterization of beryl and emerald by visible and infrared absorption spectroscopy*. American Mineralogist, Vol. 53, May-June, pp. 777–799.

VII) Remerciements

Je remercie tout d'abord le Docteur Emmanuel FRITSCH ainsi que le Docteur Benjamin RONDEAU pour la qualité et la richesse de leur enseignement tout le long de cette année de DUG. Un grand merci à eux pour leur implication dans l'élaboration de ce mémoire, pour leur disponibilité, leur patience, leur soutien et la transmission de leur savoir.

Je remercie mon conjoint qui m'a toujours encouragé et soutenue dans une période douloureuse. Je remercie ma famille et mes ami(e)s qui m'ont aidée durant cette année.

Merci à mes anciens collègues Clémentine et Grégory pour m'avoir encouragée à aller de l'avant.

Je remercie Nadia qui est partie trop tôt ainsi que sa fille Nastasia qui m'ont hébergée tout le long de l'année universitaire.

Je remercie mes camarades de promotion pour leur soutien et pour cette belle année passée auprès d'eux.

Mes remerciements vont également à toutes les personnes qui m'ont aidée à mener à bien ce mémoire :

Thierry PRADAT, pour m'avoir conseillée et recommandée auprès des négociants

Christophe FREDOLIN, pour le don d'échantillons

David GOUBERT, qui m'a permis d'acquérir des émeraudes triphasées

Olivier SEGURA, directeur du Laboratoire de Gemmologie de Paris pour les photographies

Jean-Xavier DUBOIS, compagnon de promotion pour la qualité de ses photographies

Aux ingénieurs qui avec une grande gentillesse nous ont aidé à manipuler les différents appareils.

Solène BOULAY, pour la relecture de ce mémoire

Je remercie Messieurs les membres du jury pour avoir accepté de lire et juger mon travail.