

VERS UNE CARTE D'IDENTITÉ ISOTOPIQUE $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ DES ÉMERAUDES NATURELLES ET SYNTHÉTIQUES

Gaston Giuliani ^{1,2}, Christian France-Lanord ², Pierre Coget ², Dietmar Schwarz ³, Franck Notary ⁴,
Alain Cheilletz ^{5,2}, Marc Chaussidon ², Didier Giard ⁶, Daniel Piat ⁶, Pierre Bariand ⁷

1 : ORSTOM, Institut Français de Recherche Scientifique pour le Développement en Coopération, Paris, France.

2 : CRPG-CNRS, UPR 9046, BP20, 54501 Vandœuvre-lés-Nancy Cedex, France.

3 : Gübelin Gemmological Laboratory, Maihofstrasse 102, 6000 Lucerne 9, Suisse.

4 : GemTechLab, 2 rue de Chantepoulet, 1201 Genève, Suisse.

5 : ENSG-INPL, Vandœuvre-lés-Nancy, France.

6 : Association Française de Gemmologie, 48 rue du Fg de Montmartre, 75009 Paris, France.

7 : Université Pierre et Marie Curie, 4 Place Jussieu, 75230 Paris cedex 5, France.

L'expertise d'authenticité de l'émeraude

A l'aube du XXI^{ème} siècle, la confirmation de la matière, de la couleur et de l'origine géographique et géologique de l'émeraude reste une préoccupation majeure pour le gemmologue. L'expertise d'authenticité est confrontée d'une part, à l'absence de caractéristiques exclusives pour les émeraudes et d'autre part, à l'ingéniosité de l'homme à produire de manière industrielle une grande variété de cristaux synthétiques. L'expertise doit aussi affronter les problèmes posés par les mélanges de pierres d'origines différentes, survenus au cours des stades successifs de leur commercialisation ou cumulés dans les trésors anciens comme ceux de la Banque Markazi à Téhéran ou de Topkapi à Istanbul.

Les méthodes simples et non destructives d'authentification de la matière et de la couleur d'une émeraude (polariscope, dichroscope, réfractomètre, spectromètre à main,...) sont parfois insuffisantes pour distinguer une émeraude naturelle, d'une émeraude traitée ou d'une émeraude synthétique. Pour résoudre ces problèmes, il est nécessaire d'utiliser des techniques analytiques sophistiquées et coûteuses telles que résonance magnétique nucléaire, spectrométrie à Effet Raman ou infra-rouge, fluorescence X (Analisis, 1995). Cependant, aucune de ces méthodes n'est suffisante et seulement leur convergence peut permettre la détermination de l'origine de la gemme.

L'absence d'une base de données intégrant l'ensemble des propriétés physiques, chimiques, cristallographiques et minéralogiques des émeraudes naturelles dont l'origine géographique est certifiée par le géologue ou le gemmologue, rend l'expertise des pierres brutes et taillées difficile. Cependant, on

ne doit pas perdre de vue que pour un même gisement, une émeraude peut changer de couleur, de transparence ainsi que de propriétés physiques. La notion de propriété exclusive, c'est-à-dire excluant toute autre possibilité d'origine, demeure l'argument recherché par l'expert. A titre d'exemple, les inclusions fluides à cubes de halite des émeraudes colombiennes (Sinkankas et Read, 1986) sont considérées comme uniques; cependant, des inclusions similaires sont désormais décrites pour les émeraudes d'Afghanistan (Bowersox et al., 1991; fig. 1), du Nigeria (Schwarz et al., 1996) et de Gravelotte en Afrique du Sud (Nwe et Morteani, 1993). Par conséquent, l'expert doit prendre garde aux propriétés caractéristiques trouvées dans une gemme et, pour avancer sur la connaissance approfondie de l'émeraude, il devra faire appel parfois à des moyens de recherche performants, capables d'identifier des traceurs atomiques et moléculaires nécessaires à l'authentification.

Cet article traite de l'utilisation des méthodes d'analyses isotopiques appliquées à l'émeraude. Les analyses consistent à mesurer les rapports des isotopes stables les plus abondants de l'oxygène ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$), élément majeur de l'émeraude, sur un spectromètre de masse à source gazeuse. L'analyse des isotopes stables de l'oxygène est une méthode quantitative et destructive qui conduit à l'élaboration d'une carte d'identité isotopique $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ de l'émeraude. Les rapports isotopiques permettent d'identifier l'origine de la plupart des émeraudes de qualité supérieure rencontrées sur le marché international ou de reconnaître les émeraudes synthétiques de type fondant anhydre et de type hydrothermal. L'analyse de nombreuses émeraudes, de provenances variées, nous a permis d'établir une carte isotopique mondiale. Grâce à la technique destructive, nous avons pu

A PROPOS DE L'AUTEUR

Gaston Giuliani, Docteur de l'INPL de Nancy, habilité à diriger des Recherches, est Chargé de Recherche à l'ORSTOM et détaché au CRPG-CNRS. De 1986 à 1991, il a abordé l'étude des gisements d'émeraude et d'or au Brésil et à partir de 1998, celle des gisements d'émeraude de Colombie dans le cadre d'un projet CEE. Spécialiste de l'étude des concentrations métallifères et des gemmes, il s'intéresse à la nature et à l'origine des fluides ainsi qu'aux interactions fluides-roche à partir des inclusions fluides et des isotopes stables.

calibrer l'analyse isotopique de l'oxygène sur une sonde ionique CAMECA IMS 1270 à multicollecion au CRPG (CNRS de Vandœuvre). Cette technique permet d'analyser directement la surface d'une gemme en ne creusant qu'un minuscule cratère de quelques microns de diamètre et de quelques dizaines d'angström de profondeur. Compte tenu des limites du pouvoir séparateur de l'oeil, cette méthode non destructive est applicable à la gemmologie.

Les émeraudes naturelles et synthétiques : où se localisent-elles et pourquoi ?

L'émeraude, variété chromifère et vanadifère du béryl, de formule idéale $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$, est plus rare que le diamant et peut avoir une valeur commerciale mille fois supérieure à celle de l'or. La Colombie est le premier producteur mondial d'émeraude. De 1990 à 1995, le volume de gemmes colombiennes exportées a été de 23 millions de carats, soit environ 60% de la production mondiale (Mineralco, 1996). Les autres producteurs sont la Zambie (15%), le Brésil (10%), la Russie (5%), Madagascar (3%), le Zimbabwe (2%) et d'autres pays (5% dont l'Afghanistan et le Pakistan). Les émeraudes de Colombie sont estimées pour leur qualité exceptionnelle au même titre que celles d'Afghanistan, de Zambie et de Russie.

Les émeraudes naturelles se rencontrent dans deux types de gisements

(fig. 2 ; Cheilletz et Giuliani, 1997 ; Giuliani et al., 1997a, b, c) :

(1) celui associé classiquement à des pegmatites qui recoupent des roches mafiques-ultramafiques (parfois des roches sédimentaires) contenant les éléments chrome et vanadium (Sinkankas et Read, 1986; Schwarz, 1987; Kazmi et Snee, 1989; Giuliani et al., 1997a, b). L'émeraude se concentre dans des phlogopitites ou dans des plagioclases qui résultent, respectivement, de la transformation simultanée de la roche mafique-ultramafique et de la pegmatite par la percolation d'un fluide hydrothermal (ou métasomatose hydrothermale; fig. 3);

(2) celui lié à la circulation de fluides hydrothermaux dans des zones de faille, de cisaillement ou de chevauchement, qui réagissent avec des roches mafiques-ultramafiques ou sédimentaires.

Dans les deux types de gisements, les bilans chimiques de la métasomatose des roches mafiques-ultramafiques montrent généralement un apport par le fluide, d'alcalins et d'éléments comme Al, Si, K, Rb, Be, Nb, Cs, F, Cl, P, S et un lessivage de Mg, Ca, Cr, V, Th, Terres Rares (Martin-Izard et al., 1995; Laurs et al., 1996 ; Giuliani et al., 1997a, b). Les fluides appartiennent au système chimique $\text{H}_2\text{O} - (\text{NaCl}-\text{CaCl}_2) - [(\text{Fe}, \text{Mg})\text{Cl}_2 \pm \text{KCl}] - \text{CO}_2 \pm (\text{N}_2-\text{CH}_4)$ et leur salinité est comprise entre 1 et 38% poids équivalent NaCl (Giuliani et al., 1997a ; Zimmermann et al., ce volume).

Les procédés de base permettant la

synthèse d'émeraudes artificielles sont de deux types (figs. 3 et 4 ; Sinkankas et Read, 1986; Robert, 1987, 1989 ; Schwarz, 1987) :

(1) l'un utilise les méthodes des fondants anhydres ("flux process") à des températures comprises entre 600 et 1200°C et à pression ambiante, notamment par évaporation (procédés Hautefeuille, Lennix), par transfert lié à un gradient de température (procédé Gilson par exemple), par réaction chimique (procédé Igmerald) ou par refroidissement lent;

(2) l'autre utilise la méthode hydrothermale en autoclave ("hydrothermal process"), à des pressions comprises entre 0,7 et 4,5 kbars et à des températures comprises entre 400 et 600°C. Ce procédé de synthèse qui fait réagir un fluide, à dominante aqueuse, avec un minéral (béryl ou émeraude) se rapproche des conditions physico-chimiques rencontrées pour la formation des émeraudes naturelles (fig. 3).

L'émeraude et l'oxygène : Les isotopes de l'oxygène

L'oxygène est le constituant chimique le plus abondant de la croûte terrestre et le constituant majeur de l'émeraude (Charoy, ce volume). En effet, l'oxygène structural représente 45 poids% ou 65 atome% du minéral. L'oxygène possède trois isotopes stables, respectivement ^{16}O 99,756 %, ^{17}O = 0,039 %, ^{18}O = 0,205 %, qui sont caractérisés par des différences de masse

■ Fig. 1. La propriété exclusive d'une gemme illustrée par les inclusions fluides triphasées à cube (s) de halite : Emerald de Colombie ou d'Afghanistan ? (A) - Emerald de Coscuez (Colombie). Photo G. Giuliani; (B) - Inclusion fluide primaire piégée par une émeraude de Coscuez (v : phase vapeur, l : phase liquide, h : cristal de halite, s : cristal de sylvite, o : minéral opaque). Photo H. Conge; (C) : inclusion fluide triphasée d'une émeraude d'Oriente (Mine de Chivor, Colombie). Photo H. Conge; (D) - Cavité d'inclusion fluide contenant un précipitat de halite (h). Emerald de Cincho (Mine de Muzo, Colombie). Photo réalisée au Microscope Electronique à Balayage (MEB) par A. Kholer (Université Henri Poincaré, Vandœuvre); (E) - Cavité d'inclusion fluide contenant des précipitats de sels notamment de halite (h) et de sylvite (s). Emerald de Panjshir (Mine de Kendj Siakholo, Afghanistan). Photo MEB, A. Kholer; (F) - Cavité d'inclusion fluide contenant des précipitats de halite (h) et de sylvite (s). Emerald de Tequendama (Mine de Muzo, Colombie). Photo MEB, A. Kholer; (G) - Cristaux de sylvite (s) et de halite (h) contenus dans des cavités d'inclusions fluides. Emerald de Qalat (Afghanistan). Photo MEB, A. Kholer.

■ Fig. 1. The exclusive property of a gem as illustrated by the three-phase halite-bearing fluid inclusions. Colombian or Afghanistani emerald ? (A) - Coscuez emerald (Colombia). Photo G. Giuliani; (B) - Primary fluid inclusion trapped by an emerald of Coscuez (v : vapor phase, l : liquid phase, h : halite crystal, s : sylvite crystal, o : opaque mineral). Photo H. Conge; (C) : Three-phase fluid inclusion from Oriente (Chivor mine, Colombia). Photo H. Conge; (D) - Fluid inclusion cavity containing a precipitate of halite (h). Cincho emerald (Muzo mine, Colombia). SEM microphotograph by A. Kholer (Henri Poincaré University, Vandœuvre); (E) - Fluid inclusion cavity containing precipitates of salts as halite (h) and sylvite (s). Panjshir emerald (Kendj Siakholo mine, Afghanistan). SEM Photo, A. Kholer; (F) - Fluid inclusion cavity containing precipitates of halite (h) and sylvite (s). Tequendama emerald (Muzo mine, Colombia). SEM Photo, A. Kholer; (G) - Sylvite (s) and halite (h) contained in fluid inclusions cavities. Khalat emerald (Afghanistan). SEM Photo, A. Kholer.

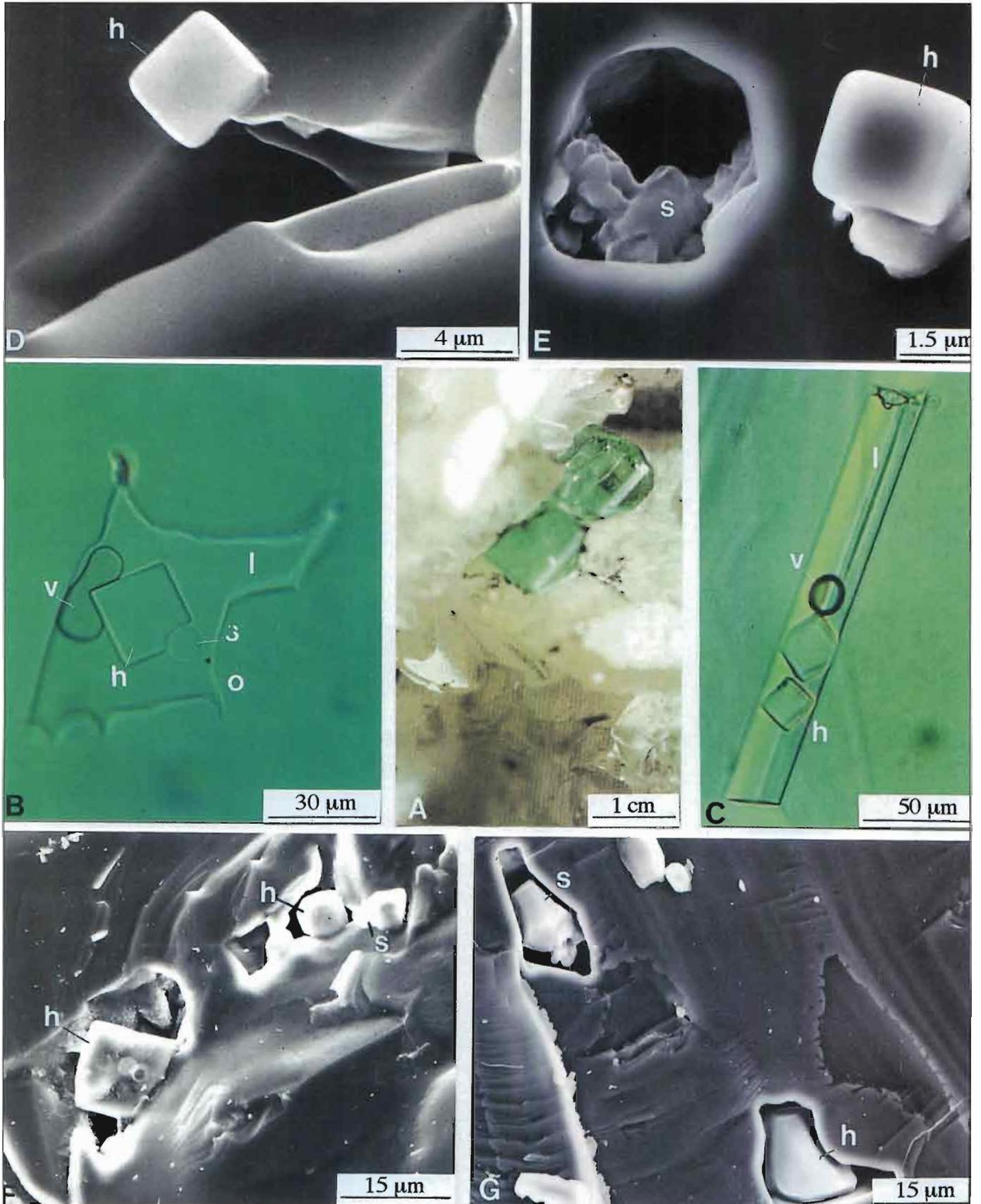
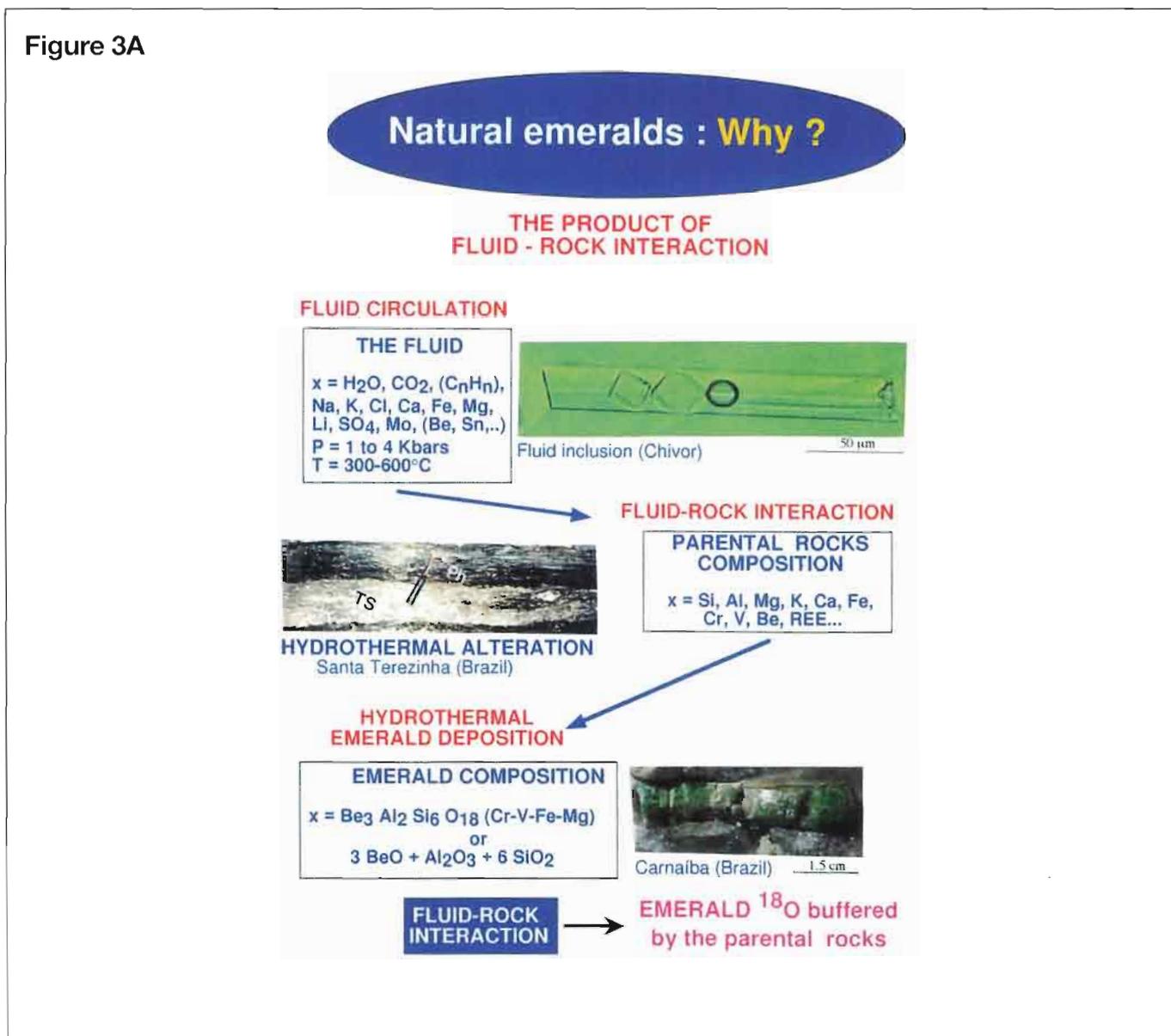


Figure 1

Figure 3A



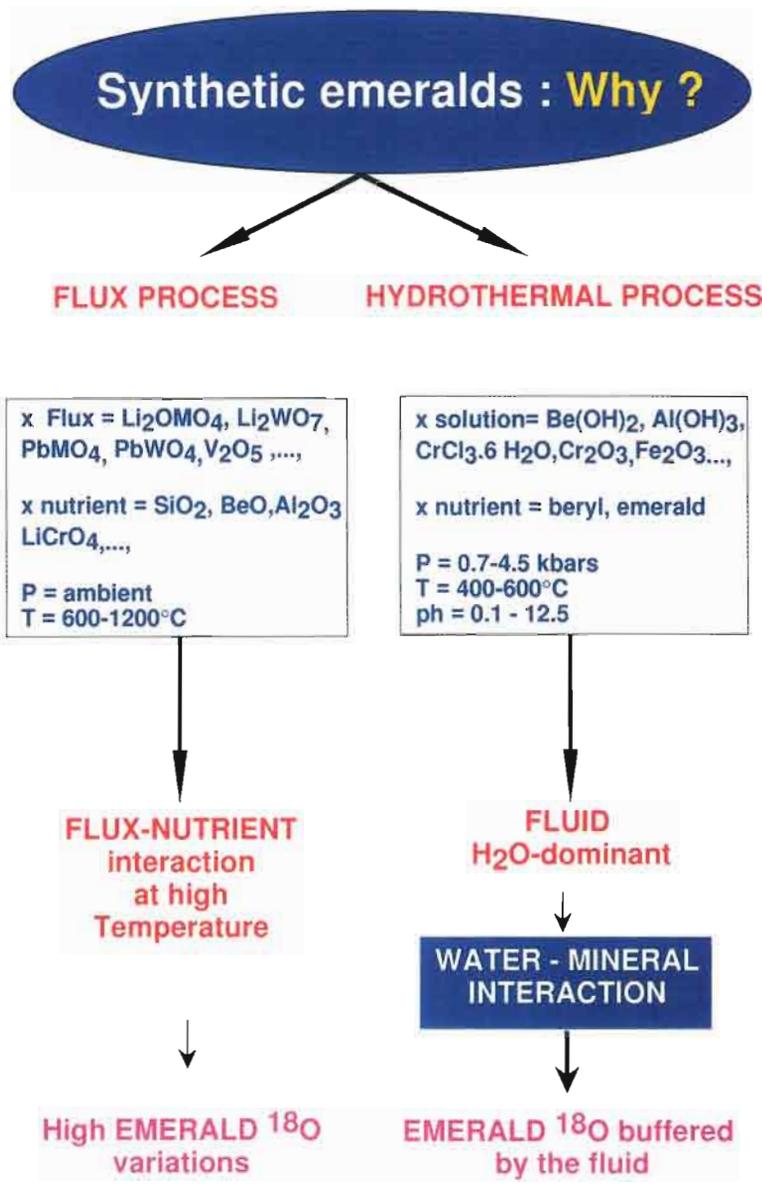
■ Fig. 3. Les processus de formation des émeraudes naturelles et synthétiques.

(A) - Les émeraudes naturelles résultent d'une interaction fluide-roche. Le fluide originel est contenu dans les cavités d'inclusions fluides piégées par les cristaux d'émeraude (photo d'une inclusion triphasée colombienne). L'étude physico-chimique de ce fluide nous informera sur ses conditions de piégeage (pression et température) et sa composition (tableau). La roche percolée par le fluide a subi une altération hydrothermale illustrée par l'exemple du gisement de Santa Terezinha au Brésil (photo) où les talc-schistes (TS) sont transformés en phlogopitites (Ph). Les éléments chimiques apportés par le fluide ou extraits de la roche (Al, Si, K, Mg, Fe, Be, Cr, V, F, Cl,...) se combinent, sous les conditions P-T de circulation du fluide, et favorisent la cristallisation de l'émeraude dans la zone d'altération hydrothermale. La composition isotopique en oxygène de l'émeraude est contrôlée par celle de la (es) roche (s) hôte (s), avec un rapport fluide/roche peu élevé.

■ Fig. 3. The formation processes of natural and synthetic emeralds.

(A) - Natural emeralds result from a fluid-rock interaction. The parent fluid is contained within primary fluid inclusions cavities trapped by emerald (photo of a colombian three-phase fluid inclusion). The physico-chemical study of the fluid allows to establish the P-T conditions of its entrapment and to define its composition (table). The infiltrated rock has suffered an hydrothermal alteration as illustrated by the Brazilian Santa Terezinha de Goiás deposit where the talc-schists (TS) were converted into phlogopitites (Ph). The chemical components carried by the fluids or leached out from the rocks (Al, Si, K, Mg, Fe, Be, Cr, V, F, Cl,...) combined together, at the P-T conditions of the fluid circulation, for the crystallization of emerald within the alteration zone. The oxygen isotopic composition of emerald is buffered by that of host rocks (condition of low fluid/rock ratio).

Figure 3B



■ Fig. 3. Les processus de formation des émeraudes naturelles et synthétiques.

(B) - Les émeraudes synthétiques de type hydrothermal résultent d'une interaction fluide (eau dominante) - minéral. Ce processus se rapproche de celui des émeraudes naturelles. Cependant, la composition isotopique en oxygène de l'émeraude est contrôlée par celle du fluide (rapport fluide/minéral très élevé).

Les procédés de fabrication des émeraudes, de type fondant anhydre, utilisent généralement des oxydes à base de lithium et de molybdène qui ont la propriété d'abaisser la tension de vapeur, le point de fusion du système et assurent une cristallisation limpide de l'émeraude. Ces métaux notamment le molybdène sont très souvent exprimés sous la forme de molybdénite (MoS_2) dans les gisements d'émeraude de type pegmatite. Cette corrélation entre produits de synthèse artificielle utilisés et association minérale naturelle émeraude-molybdénite, montre qu'au cours de leur premières synthèses, Ebelman (1848) puis Hautefeuille et Perrey (1888) avaient utilisé sans le savoir des paramètres indispensables à la formation des émeraudes naturelles.

■ Fig. 3. The formation processes of natural and synthetic emeralds.

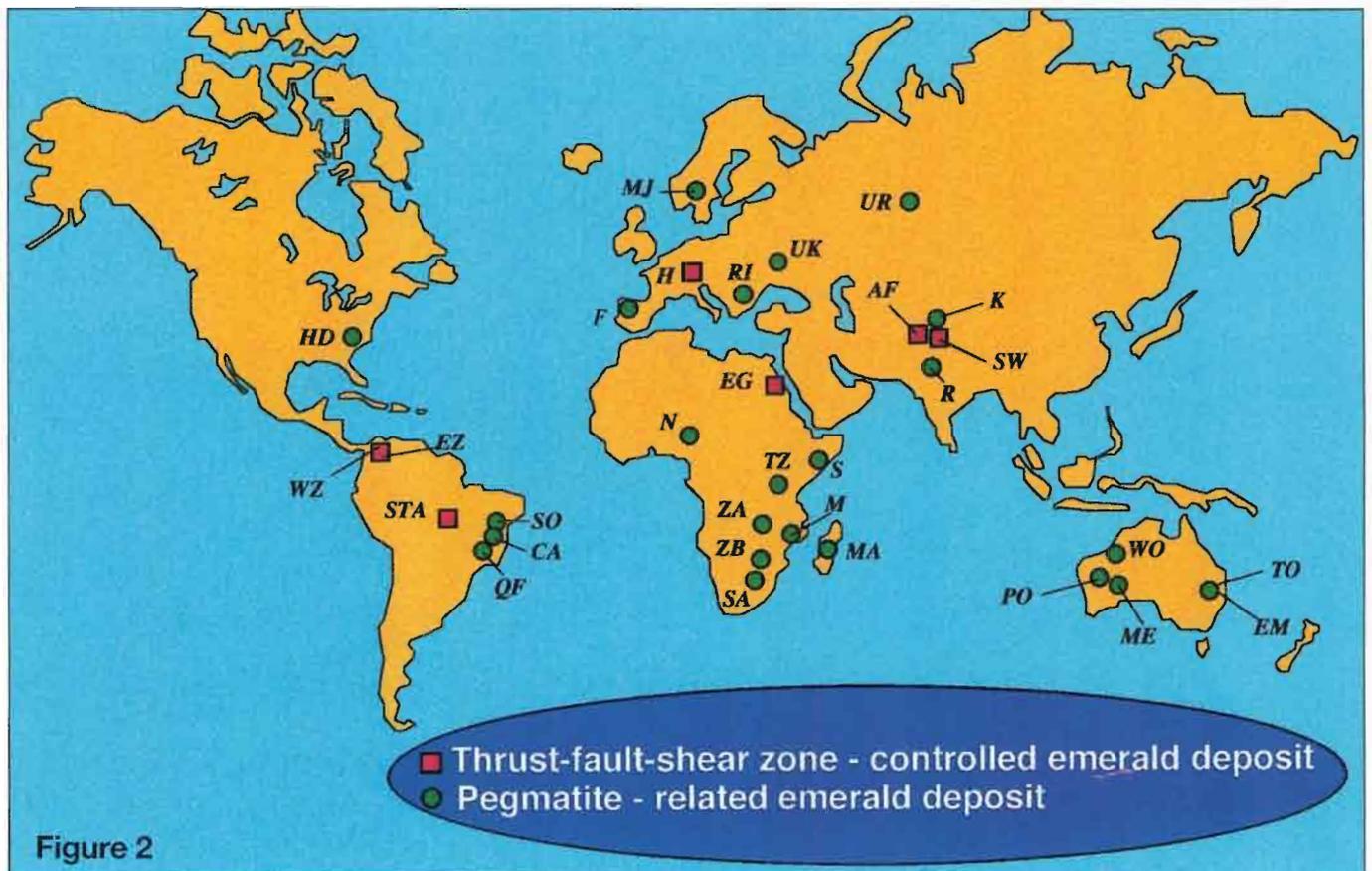
(B) - Hydrothermal synthetic emeralds result from a fluid (water dominated) - mineral interaction. The formation process looks like that of natural emeralds. Nevertheless, the oxygen isotopic composition of emerald is buffered by that of the fluid (condition of high fluid/mineral ratio). Flux-process emerald manufacturing process uses generally lithium and molybdenum oxides which lower the vapor tension, the melting point of the system and assume the purity of the emerald crystals. In natural emerald systems, molybdenum is found as molybdenite (MoS_2) within the pegmatite type emerald deposits. The correlation between the use of Mo-oxide flux and the natural association emerald-molybdenite, shows that Ebelman (1848) then Hautefeuille and Perrey (1888), had used fortuitously some chemical parameters which exist for the crystallisation of natural emeralds.

importantes. On peut rappeler que les isotopes d'un même élément chimique possèdent le même numéro atomique Z (même nombre de protons dans leur noyau) mais une masse atomique A différente (nombre de neutrons différent). Les rapports isotopiques de l'oxygène $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ et $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ sont proportionnels dans tout le système solaire et sont indépendants de l'âge du matériau considéré (homogénéisation des éléments d'où l'appellation d'isotopes stables). La composition isotopique, rapport d'abondance d'un isotope lourd (et rare : ^{18}O) sur un isotope léger (et abondant : ^{16}O) est généralement

exprimée par l'écart « δ » (exprimé en pour mille, ‰) entre les rapports isotopiques de l'échantillon et d'un standard, soit : $\delta^{18}\text{O} = \left[\frac{^{18}\text{O}/^{16}\text{O}_{\text{échantillon}}}{^{18}\text{O}/^{16}\text{O}_{\text{standard}}} - 1 \right] \times 1000$

Pour l'oxygène, le standard international correspond à l'eau de mer moyenne et est appelé SMOW (Standard Mean Ocean Water). Ainsi, un échantillon qui possède un $\delta^{18}\text{O}$ de +10‰ est enrichi en ^{18}O de 10‰ par rapport au standard. A titre d'exemple, les compositions isotopiques des roches granitiques, des roches mafiques-ultramafiques et des calcaires sont comprises respectivement, entre +7 et

+13‰, +5,5 et +8‰, +20 et +30‰. La différence relative de masse entre deux isotopes (quelques pour cent), fait que lors de réactions chimiques ou de changements de phase, ils ne se transfèrent pas toujours équitablement entre les produits de départ et d'arrivée. Ce fractionnement isotopique obéit aux lois thermodynamiques d'équilibre isotopique et dépend essentiellement de la température.

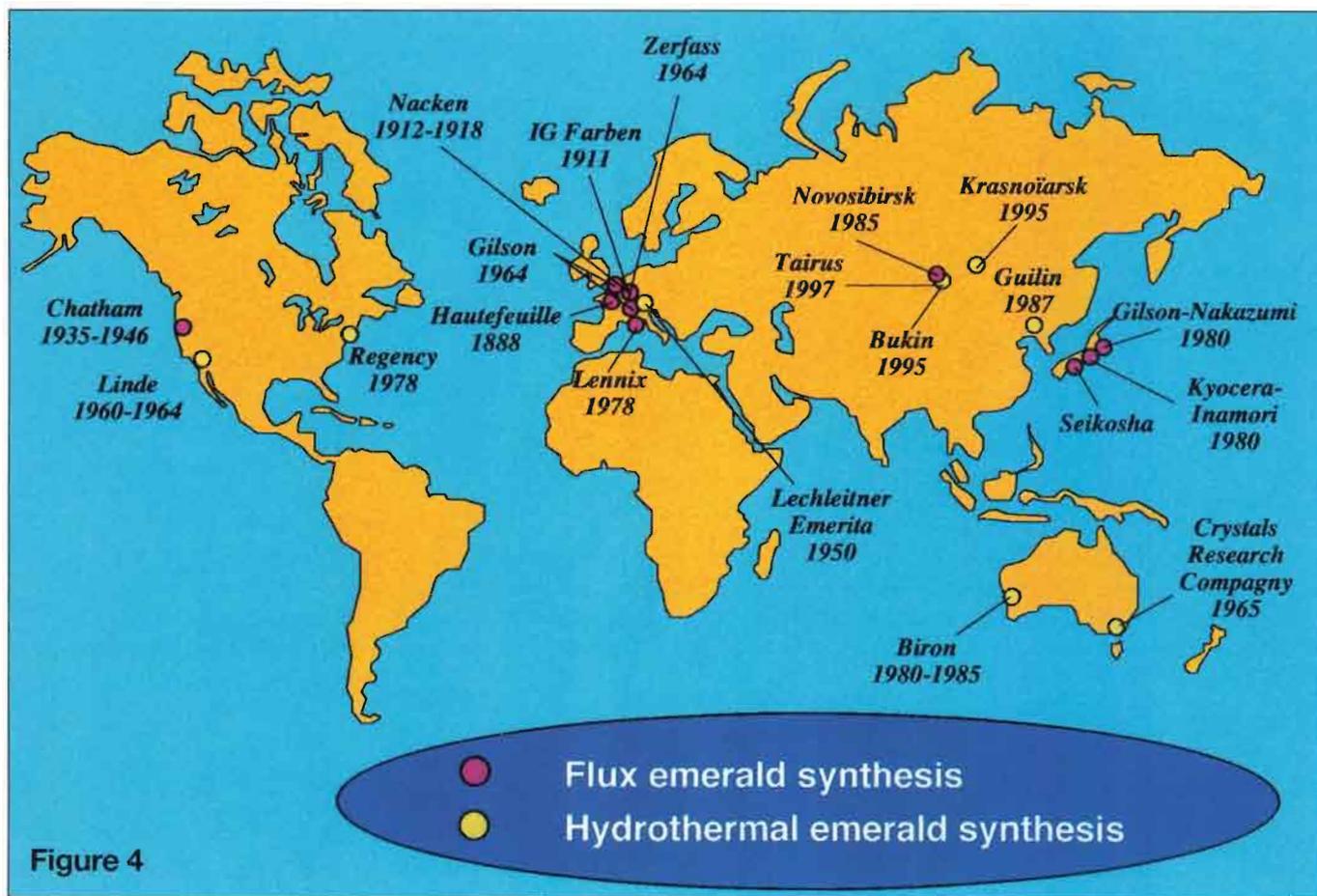


■ Fig. 2. Localisation des gisements d'émeraude dans le monde.

■ Fig. 2. Location of emerald deposits in the world.

United-States - Hiddenite (HD); *Colombia* - western emerald zone (WZ) : Muzo, Coscuez, Yacopi, Peña Blanca; - eastern emerald zone (EZ) : Chivor, Gachalá; *Brazil* - Carnaíba (CA), Socotó (SO), Santa Terezinha (STA), Quadrilátero Ferrífero (QF); *Norway* - Eidswoll-Mjosa-See (MJ); *Austria* - Habachtal (H); *Spain* - Franqueira (F); *Ukraine* (UK);

Bulgaria - Rila (RI); *Russia* - Urals (UR); *Pakistan* - Swat-Mingora (SW), Khaltaro (K); *Afghanistan* - Panjsher (AF); *India* - Rajasthan (R); *Egypt* - Djebel Sikait (EG); *Nigeria* - Kaduna (N); *Tanzania* - Sumbawanga (TZ); *Somalia* (S) - *Zambia* - Miku (ZA); *Mozambique* - Morrúa (M); *Zimbabwe* - Sandawana (ZB); *South Africa* - Leydsdorp (SA); *Madagascar* - Morafeno (MA); *Australia* - Wodgina (WO), Poona (PO), Menzies (ME), Emmaville (EM), Torrington (TO).



■ Fig. 4. Localisation de la fabrication d'émeraudes synthétiques depuis 1888. ■ Fig. 4. Location of synthetic emeralds manufacturing since 1888.

Méthodes d'analyse des isotopes de l'oxygène structural de l'émeraude

Deux techniques différentes sont utilisées pour l'analyse de l'oxygène :

(1) la première est destructive et correspond à la méthode classique d'extraction décrite par Clayton et Mayeda (1963). L'émeraude est placée sous vide dans un tube à réaction de nickel. L'échantillon est oxydé à chaud par un excès gazeux de pentafluorure de brome (BrF_5). La réaction libère la totalité de l'oxygène structural qui est ensuite transformé en gaz carbonique sur un barreau de graphite porté à une température de 750°C . Le gaz est purifié et mesuré au manomètre avant d'être collecté dans un tube échantillon. La composition isotopique du gaz carbonique est analysée sur un spectromètre de masse à gaz et la reproductibilité

des mesures est de $0,2\%$.

(2) la seconde en cours de développement est considérée comme non destructive. Elle utilise une sonde ionique IMS 1270 qui permet de mesurer directement sur une surface polie (pierre facetée par exemple) la composition isotopique de l'échantillon. L'émeraude est placée sous vide et elle est bombardée par un faisceau d'ions primaires (source césium) dont la focalisation détermine le diamètre de la zone analysée (de $0,2$ à 400 mm). Les molécules arrachées à l'échantillon (quelques microns de diamètre et quelques dixièmes de microns de profondeur) sont triées par des secteurs électrostatique et magnétique puis analysés par des détecteurs qui comptent l'intensité des différentes masses. La sonde ionique possède 7 détecteurs d'ions lesquels permettent de mesurer plusieurs isotopes en parallèle et de se rapprocher

de la précision analytique des spectromètres de masse classiques.

La carte d'identité isotopique $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ des émeraudes naturelles

Les valeurs des $\delta^{18}\text{O}$ obtenues sur les émeraudes provenant de 62 indices et gisements sont compris entre $+6,2$ et $+24,7\%$. Pour chaque gisement, les valeurs des $\delta^{18}\text{O}$ sont cohérentes et représentatives depuis l'échelle d'une veine minéralisée jusqu'à celle d'un district minier. En effet, pour le gisement colombien d'Oriente (District minier de Chivor), la variation enregistrée sur 12 cristaux d'émeraude, prélevés dans une même veine à carbonates, ne dépasse pas $0,4\%$. De même, à l'échelle du district minier de Carnaíba au Brésil, les variations enregistrées pour les émeraudes provenant de 7 mines distinctes sont insignifiantes ($\delta^{18}\text{O} = +9,0 \pm 0,1\%$,

n = 7 mines). D'autre part, les quelques valeurs déjà publiées sur les émeraudes du Brésil (Fallick et al., 1994), de Swat et de Khaltaro au Pakistan (Arif et al., 1996; Laurs et al., 1996a) sont identiques à celles présentées dans cet article. L'ensemble de ces résultats montre que le $\delta^{18}\text{O}$ mesuré sur chaque cristal constitue une signature caractéristique de l'origine de l'émeraude.

Trois groupes de valeurs des $\delta^{18}\text{O}$ peuvent être distingués (fig. 5; Giuliani et al., 1998):

(1) le premier groupe, compris entre +6,2 et +7,9‰, est défini par les émeraudes brésiliennes du Quadrilatère Ferrifère (gisements d'Itabira-Mina Belmont et de Capoeirana, Etat du Minas Gerais), d'Autriche (Habachtal), d'Australie (Poona) et du Zimbabwe (Sandawana);
(2) le second groupe, défini par l'intervalle +8 à +12‰, concerne la plupart des gisements étudiés, notamment ceux de Zambie (Miku), Tanzanie (Sumbawanga), Russie (Oural), Madagascar (Morafeno), Pakistan (Khaltaro), Inde (Rajasthan) et Brésil (Carnaíba et Socotó);
(3) le troisième groupe, caractérisé par des valeurs en $\delta^{18}\text{O}$ supérieures à +12‰, inclut les gisements de Colombie, de Santa Terezinha de Goiás (Brésil; $\delta^{18}\text{O} = +12,2 \pm 0,1\%$, n=4), d'Afghanistan (Kendj, Kalat, Gujari, Shabaki; $\delta^{18}\text{O} = +13,5 \pm 0,1\%$, n=5) et du Pakistan (district de Swat-Mingora; $\delta^{18}\text{O} = +15,7 \pm 0,1\%$, n=9). En Colombie, les émeraudes de la zone orientale (districts de Gachalá et de Chivor) possèdent des $\delta^{18}\text{O}$ plus légers ($\delta^{18}\text{O} = +16,8 \pm 0,1\%$, n=27) que ceux de la zone occidentale (districts de Muzo, Coscuez, Peña Blanca, Yacopí; $\delta^{18}\text{O} = +21,2 \pm 0,4\%$, n=17). En définitive, les $\delta^{18}\text{O}$ des émeraudes de ce troisième groupe sont très contrastés et les intervalles de valeur distincts (fig. 5). Ainsi, leur rapport $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ peut être utilisé comme une propriété exclusive d'authentification.

La carte d'identité isotopique $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ des émeraudes synthétiques

Les rapports isotopiques $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ obtenus sur les émeraudes synthétiques permettent de distinguer sans ambiguïté les cristaux fabriqués suivant le procédé

de type "flux" et ceux issus du procédé hydrothermal (fig. 6). Les valeurs des $\delta^{18}\text{O}$ des émeraudes de type "flux" sont comprises entre +4,0 et +19,7‰. A l'exception des émeraudes de fabrications Chatham ($\delta^{18}\text{O} = +12,9 \pm 0,3\%$, n=3), Zerfass ($\delta^{18}\text{O} = +9,25 \pm 0,05\%$, n=2) et Hautefeuille et Perrey ($\delta^{18}\text{O} = +19,7 \pm 0,02\%$, n=3), les valeurs isotopiques des autres types d'émeraude sont très fluctuantes. Ainsi, les émeraudes Lennix possèdent des $\delta^{18}\text{O}$ compris entre +4,0 et +8,8‰ (n=2), Gilson-Nakazumi entre +12,2 et +17,6‰ (n=3) et Inamori entre +7,6 et +12,95‰ (n=3).

Les valeurs des $\delta^{18}\text{O}$ des émeraudes de type hydrothermal sont négatives et comprises entre -9,0 et -0,95‰. L'émeraude Regency, fabriquée à Pompton Lakes dans le New-Jersey (EUA), a une valeur de -1,6‰. Les émeraudes synthétiques russes possèdent des valeurs des $\delta^{18}\text{O}$ très légères, notamment celles fabriquées à Novosibirsk e.g., Tairus ($\delta^{18}\text{O} = -2,1$), Bukin ($\delta^{18}\text{O} = -0,95\%$) et une Bidulite (aigue-marine synthétique hydrothermale dont le germe est une émeraude du même procédé; $\delta^{18}\text{O} = -9,0\%$), et à Krasnoïarsk par exemple Krasno ($\delta^{18}\text{O} = -6,3\%$). Les émeraudes de fabrication Biron, synthétisées à Perth en Australie, possèdent un $\delta^{18}\text{O}$ de -5,0‰. Les rapports isotopiques $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ des différentes émeraudes hydrothermales analysées ne présentent pas de recouvrement de valeurs. Cependant, un nombre d'analyses complémentaires pour chaque procédé de fabrication est nécessaire pour définir précisément l'intervalle de valeurs des $\delta^{18}\text{O}$ de ces émeraudes.

La carte d'identité isotopique $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ des émeraudes et ses applications

Application à la géologie et à la géochimie des gemmes

a) Ce travail a permis d'établir une carte de distribution des $\delta^{18}\text{O}$ de la plupart des indices et de tous les gisements répertoriés dans le monde (fig. 7). Les différentes valeurs des $\delta^{18}\text{O}$ obtenues sur les émeraudes résultent de l'interaction entre un fluide et une roche; la percolation du fluide hydrothermal s'effectuant suivant des plans structuraux préférentiels de la roche (faille, chevauchement, cisaillement, épontes des filons de pegmatite,...). Les roches percolées

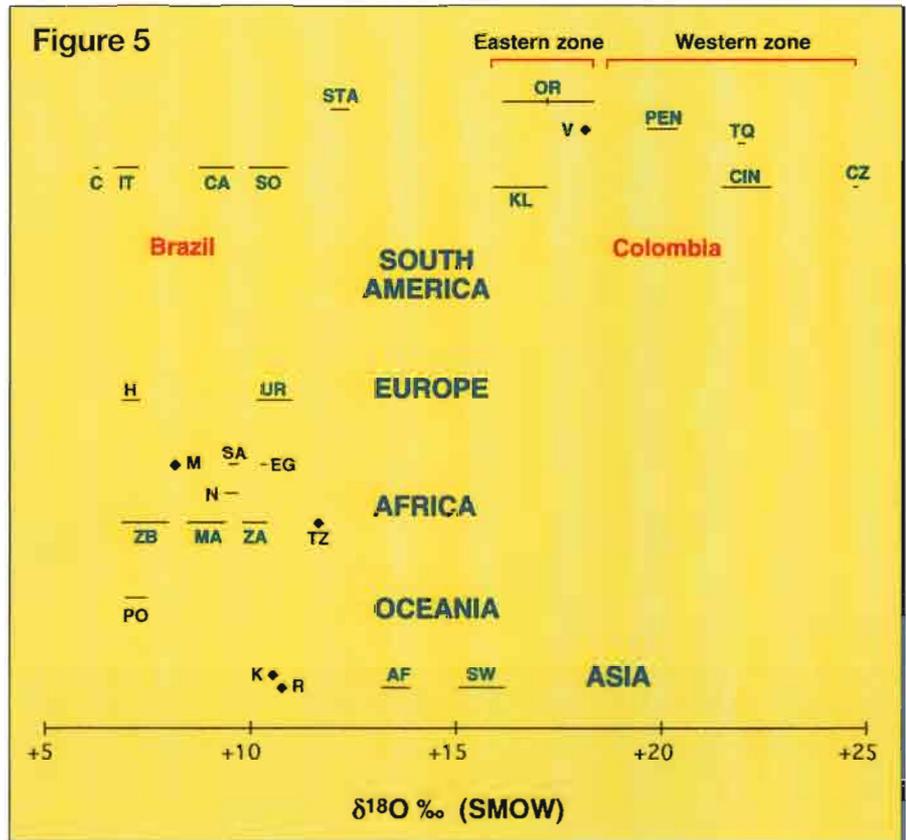
par les fluides possèdent des signatures isotopiques contrastées (pegmatite, roche mafique-ultramafique, roche sédimentaire) qui ont tendance à modifier la composition isotopique du fluide hydrothermal. Cette modification est dépendante de l'intensité de l'interaction fluide-roche, de la composition isotopique initiale des phases dissoutes et de la température du fluide.

Les deux premiers groupes de valeurs des $\delta^{18}\text{O}$ ($+6,2 < \delta^{18}\text{O} < +12\%$) correspondent aux émeraudes provenant des gisements de type pegmatite (exceptés ceux d'Autriche et d'Egypte), encaissés dans des roches mafiques-ultramafiques. Les $\delta^{18}\text{O}$ obtenus recouvrent les intervalles des $\delta^{18}\text{O}$ définis pour les roches mafiques-ultramafiques ($+5,0 < \delta^{18}\text{O} < +8\%$; Kyser, 1986) et les granites ($+5,5 < \delta^{18}\text{O} < +13\%$; Sheppard, 1986). Ils signifient que la composition isotopique de l'oxygène du fluide hydrothermal a été tamponnée par celle de la roche encaissante où s'est formée l'émeraude, avec un rapport fluide-roche faible (Fallick et al., 1994; Giuliani et al., 1997c; 1998).

Le troisième groupe de valeurs ($\delta^{18}\text{O} > +12\%$) correspond aux gisements dissociés des pegmatites mais reliés à la circulation de fluides dans des zones de faille. L'émeraude est contenue dans des roches qui ont des valeurs élevées en ^{18}O comme par exemple, les talc-schistes carbonatés de Santa Terezinha de Goiás ($\delta^{18}\text{O}$ talc = +10,8‰), les schistes à magnésite et talc de Swat ($\delta^{18}\text{O}$ magnésite = +17,9‰), les schistes noirs et les carbonates de Colombie ($\delta^{18}\text{O}$ schistes noirs : $+16,2 < \delta^{18}\text{O} < +19,3\%$; $\delta^{18}\text{O}$ carbonates = +21,6‰) et les roches sédimentaires d'Afghanistan. Les valeurs élevées des $\delta^{18}\text{O}$ indiquent aussi un échange isotopique important entre le fluide hydrothermal et les réservoirs métamorphique ou sédimentaire enrichis en ^{18}O . Pour les gisements d'Autriche (Habachtal) et d'Egypte (Djebel Sikaït), les encaissants sont des roches mafiques-ultramafiques (serpentinites) qui ne sont pas spécialement enrichies en ^{18}O ($+5,0 < \delta^{18}\text{O} < +8\%$); de ce fait, les émeraudes possèdent des valeurs comprises entre +7,1 et +10,3‰.

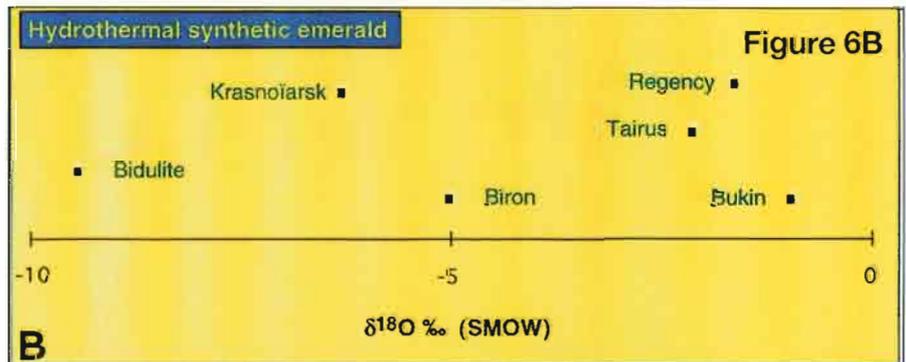
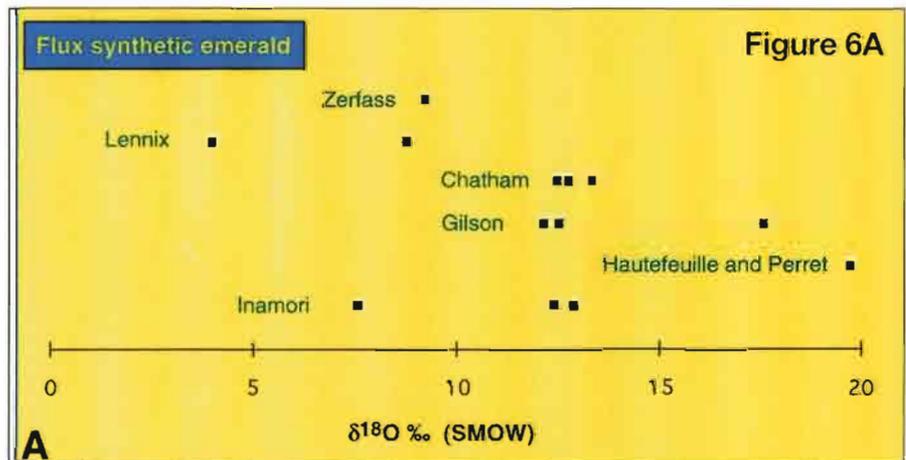
■ Fig. 5. Intervalles de valeur des $\delta^{18}\text{O}$ (‰ SMOW) obtenus sur différents indices et gisements d'émeraude. Les gisements qui produisent des émeraudes de qualité supérieure sont représentés en bleu.

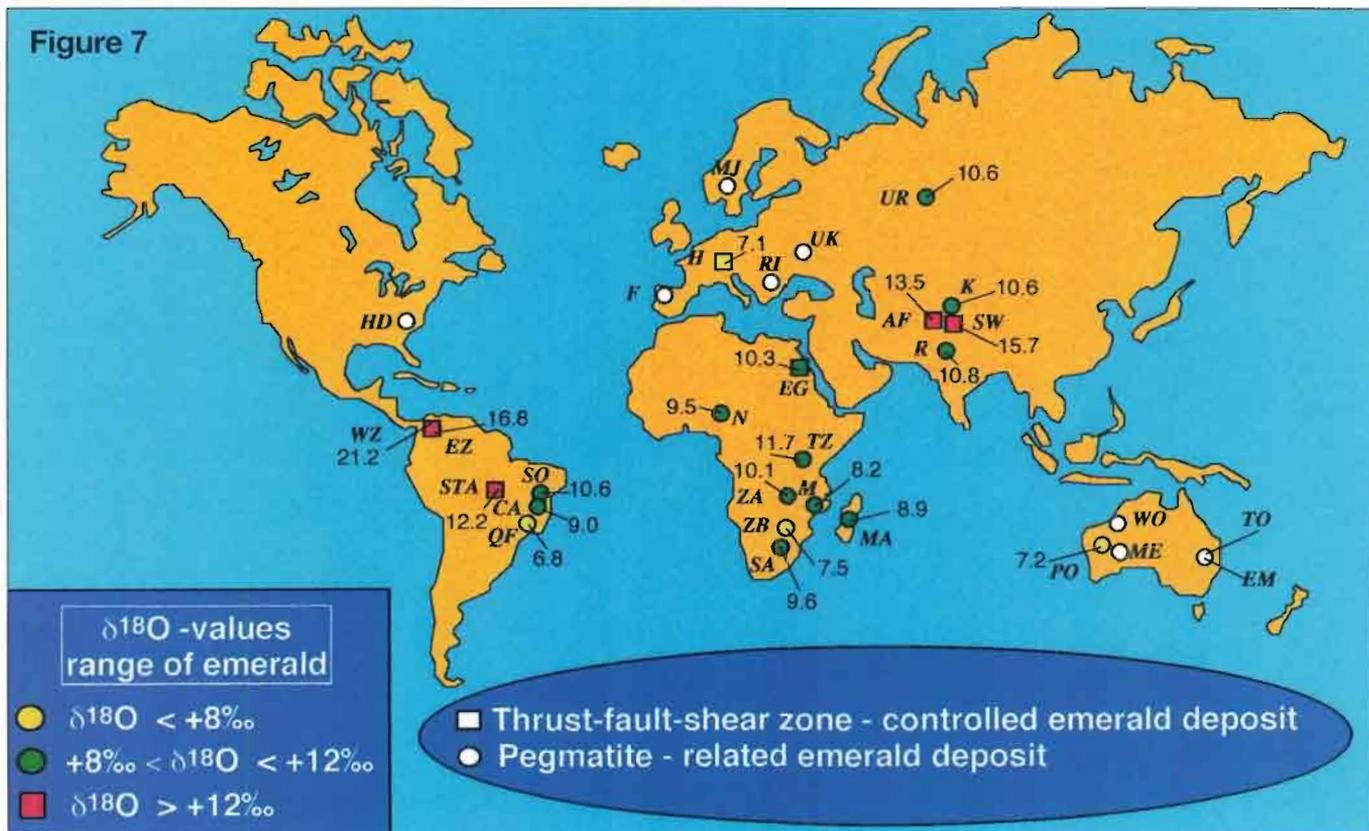
■ Fig. 5. $\delta^{18}\text{O}$ -values range of emerald for different occurrences and deposits. Asia: Pakistan - Swat (SW), Khaltaro (K); Afghanistan - Panjsher with the deposits of Kendjt, Khalat, Gujari, Shabaki (AF); India - Rajasthan (R). Oceania: Australia: Poona (PO). Africa: Egypt - Djebel Sikaït (EG); Nigeria - Kaduna (N); Tanzania - Sumbawanga (TZ); Zambia - Miku (ZA); Mozambique - Morrua (M); Zimbabwe - Sandawana (ZB); South Africa - Leydsdorp, Cobra pit (SA); Madagascar - Morafeno (MA). Europe: Austria - Habachtal (H); Russia - Urals, Malysheva (UR). South America: Brazil - Quadrilátero Ferrífero (QF) with the deposits of Capoeirana (C) and Itabira-Belmont mine (IT), Carnaíba district (CA), Socotó (So), Santa Terezinha (STA); Colombia - western emerald zone: Muzo mines with Tequendama (TQ) and Cincho (CIN), Coscuez (CZ), Peña Blanca (PEN) - eastern emerald zone: Chivor district with the mines of Oriente (OR) and Klein (KL), Gachalá district with the mine of Vega San Juan (V). The deposits that produce emeralds of exceptional quality are listed in blue.



■ Fig. 6. Valeurs des $\delta^{18}\text{O}$ (‰ SMOW) obtenues sur les émeraudes synthétiques de type fondant anhydre et de type hydrothermal.

■ Fig. 6. $\delta^{18}\text{O}$ -values range of flux and hydrothermal synthetic emeralds.





■ Fig. 7. La carte d'identité isotopique ¹⁸O/¹⁶O des émeraudes naturelles. Identification des gisements d'émeraude dans le monde suivant la variation des rapports isotopiques ¹⁸O/¹⁶O moyens de l'émeraude (δ¹⁸O, ‰ SMOW). Voir la légende de la Fig. 2 pour la localisation des gisements.

■ Fig. 7. The ¹⁸O/¹⁶O isotopic identity card of natural emeralds. Identification of the world's emerald deposits according to the variation of the average isotopic ¹⁸O/¹⁶O ratio of emerald (δ¹⁸O, ‰ SMOW). See caption of Fig. 2 for the location of emerald deposits.

Une application fondamentale des données isotopiques est la compréhension de la genèse des gisements d'émeraude. Les valeurs des δ¹⁸O, couplées aux températures de formation de l'émeraude, nous permettront de discuter et parfois de déterminer, sans ambiguïté, l'origine (magmatique e.g., fluide issu d'un granite ou d'une pegmatite en cours de cristallisation; métamorphique e.g., fluide crustal superficiel ou profond voire mantellique) du fluide hydrothermal à partir duquel l'émeraude a cristallisé en équilibre (exemple des études réalisées sur les gisements de Swat au Pakistan par Arif et al. (1996); de Carnaíba et de Santa Terezinha au Brésil, de Colombie et d'Afghanistan par Giuliani et al. (1997c)).

b) Les valeurs des δ¹⁸O des émeraudes synthétiques permettent de distinguer aisément les deux procédés de fabrication utilisés par l'industrie :

(1) Le procédé qui utilise des fondants anhydres possède des valeurs de δ¹⁸O positives. L'émeraude résulte de l'utilisation de différents fondants (oxydes de molybdène et de lithium, de pentaoxyde de vanadium, de chromate ou de métaborate de lithium,...; Robert, 1989) qui sont contenus dans un creuset en platine. Dès la sursaturation du fondant anhydre, la cristallisation de l'émeraude par nucléation s'amorce et l'utilisation de lamelles cristallines de béryl ou d'émeraude (Procédé Gilson par exemple) qui servent de germe, permettent la croissance de monocristaux. La valeur en δ¹⁸O de l'émeraude synthétique dépendra des échanges isotopiques, à haute température (600 à 1200°C), entre les différents oxydes utilisés, du béryl (qui doit avoir une composition isotopique de béryl granitique soit +9,8 < δ¹⁸O < +11,5‰; Taylor et al., 1992; Giuliani et al., 1997c)

ou de l'émeraude nourriciers. Les fluctuations en δ¹⁸O des émeraudes mises en évidence pour chaque procédé de fabrication e.g., Gilson-Nakazumi 5,4‰; Lennix 4,4‰, Inamori 5,4‰ montrent que soit les solvants, soit les fondants, béryls ou émeraudes utilisés, ont été modifiés ou changés au cours des différentes productions industrielles (entraînant des variations de la composition isotopique de l'émeraude au cours du temps). Nous pouvons avancer également l'hypothèse que ces fluctuations en ¹⁸O de l'émeraude peuvent être tout simplement dues à des variations des conditions expérimentales. En effet, une variation de la température de cristallisation peut favoriser l'apparition d'autres phases minérales que l'émeraude comme par exemple des aiguilles de phénacite, du quartz et de la phénacite, du béryl (phénomène péri-tectique); ces cristallisations provoquent

des fractionnements isotopiques de l'oxygène et par conséquent une fluctuation des valeurs isotopiques. A titre d'exemple, ce type d'inclusions solides est souvent observé dans les émeraudes de fabrication Lennix (Gübelin, 1987).

(2) Les émeraudes de synthèse hydrothermale analysées ont des valeurs en ^{18}O négatives. L'émeraude est fabriquée dans un autoclave à des températures comprises entre 400 et 600°C et des pressions comprises entre 0,7 et 4,5 Kb (Schmetzer et al., 1997). Le constituant chimique majeur de l'expérimentation est l'eau (du robinet) et les différentes matières premières peuvent être le quartz, l'émeraude, les oxydes d'alumine et de chrome, le chlorure de chrome ainsi que des minéralisateurs comme le fluor et le chlore (Robert, 1989). Les conditions de croissance des émeraudes hydrothermales se rapprochent de celles des émeraudes naturelles. En effet, les différentes matières premières sont dissoutes par la solution hydrothermale aqueuse (importance du pH de la solution, de la présence d'une phase vapeur, gradient de température) et la dissolution des éléments (Si, Al, Be) se réalise dans les parties les plus chaudes de l'autoclave alors que la cristallisation s'effectue dans les parties moins chaudes. L'émeraude pousse alors à partir d'un germe cristallin disposé dans l'autoclave.

Ce processus de dissolution et cristallisation est à priori comparable aux processus mis en évidence dans les colonnes métasomatiques à mica noir (phlogopite) et émeraude du Brésil (Rudowski, 1989; Giuliani et al., 1997a, b) où les matières premières (feldspath, quartz, béryl et chromite) contenues dans la roche mafique-ultramafique et la pegmatite, sont redissoutes par un fluide hydrothermal, et redéposées dans des zones hydrothermales appelées "colonnes métasomatiques". La zonation de ces roches néoformées contenant l'émeraude est le résultat de fronts d'échanges chimiques entre le fluide et les minéraux de la roche dissoute (gradients chimiques) et de gradients de température.

Cependant, contrairement aux émeraudes naturelles, la composition isotopique en oxygène de l'émeraude synthétique est tamponnée par l'eau hydrothermale et non

par la composition de la roche ou des minéraux de la roche hôte. En effet, les valeurs négatives des $\delta^{18}\text{O}$ doivent être reliées aux compositions isotopiques négatives des eaux utilisées dans la fabrication des émeraudes. Les villes de Novosibirsk et de Krasnoïarsk en Sibérie ainsi que celle de Pompton Lakes dans le New Jersey, ont des eaux météoriques marquées par des $\delta^{18}\text{O}$ très légers et compris entre -10 et -6‰. De même, des valeurs négatives doivent être attendues pour les émeraudes chinoises, l'eau de Guilin (Guangxi) possédant des $\delta^{18}\text{O}$ compris entre -6 et -4‰.

Cette différence majeure entre l'émeraude naturelle et celle de synthèse hydrothermale peut s'expliquer en considérant la formation de l'émeraude dans l'espace et dans le temps :

- dans la nature, le moteur des éléments, qui s'échangent entre le fluide et la roche en déséquilibre, est le mouvement du fluide (gradient de pression fluide). Les zones de remplacement de la roche sont exprimées si les solutions percolent suffisamment lentement la roche à travers un système de pores intergranulaires (notion d'équilibre chimique local entre les constituants chimiques de la solution et du solide; Korzhinskii, 1970). L'oxygène du fluide initialement pauvre en ^{18}O (si par exemple, le fluide est d'origine météorique ou marine) s'enrichit progressivement en oxygène par la recherche d'un équilibre isotopique avec les minéraux riches en ^{18}O (silicates et carbonates) de la roche. L'importance du changement est reliée : (1) au rapport de la quantité d'oxygène échangeable entre le fluide et la roche; (2) à la température des échanges qui conditionne le fractionnement isotopique entre le minéral et le fluide; (3) à la composition isotopique initiale des phases dissoutes; (4) à la salinité du fluide qui augmente le fractionnement isotopique. Dans les synthèses hydrothermales, le fluide est assimilable à un bain liquide qui dissout des éléments nourriciers et qui les redéposent sur des germes cristallins. Le rapport fluide-minéral est très élevé et le fluide tamponne la composition isotopique du système, malgré les hautes températures de formation. Dans la nature, des exemples similaires ont été mis en évidence pour les eaux des systèmes géothermiques de Wairakei

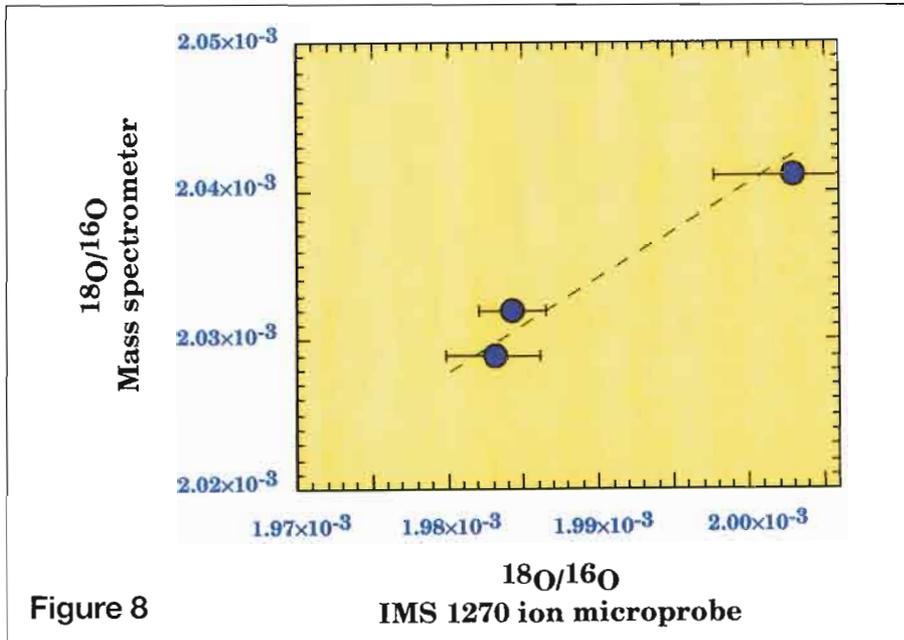
($T_{\text{eau}} = 268^\circ\text{C}$) et des Broadlands ($T_{\text{eau}} = 298^\circ\text{C}$; Sheppard, 1986);

- le temps de résidence du fluide géologique peut atteindre le million d'années ("effet tampon" de l'encaissant, homogénéisation des rapports isotopiques des minéraux néoformés) alors que dans les synthèses hydrothermales, les cristaux peuvent pousser en 20 jours ("effet tampon" du fluide pour un rapport eau-minéral élevé) pour le quartz (1 mm/jour) ou en 6 mois (0.5 mm/jour) pour l'émeraude (Schmetzer et al., 1997).

c) Les données isotopiques de l'oxygène obtenues par la technique d'extraction classique nous a permis de calibrer la sonde ionique IMS 1270. La figure 8 montre les résultats préliminaires d'étalonnage des standards d'émeraudes analysés par la technique classique avec 5 à $9 \cdot 10^{-3}\text{g}$ d'échantillon détruits et par la sonde ionique avec seulement $2 \cdot 10^{-11}\text{g}$ consommés. Après cette première phase d'étalonnage, une précision de plus ou moins 0,5‰ sera atteinte par cette technique.

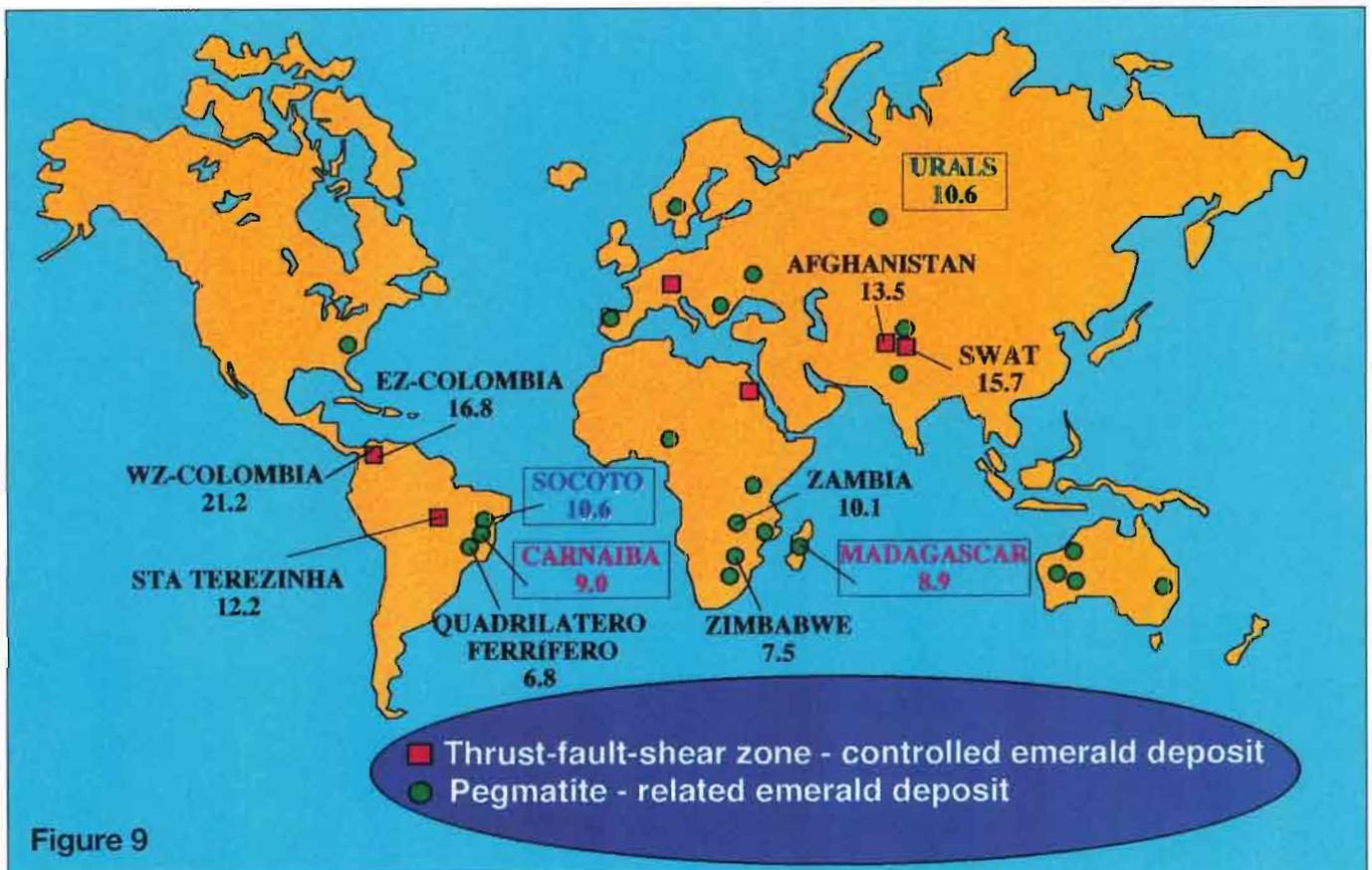
Application à l'industrie des gemmes

Les rapports isotopiques $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ obtenus sur l'ensemble des échantillons étudiés nous permettent de dépister l'origine des émeraudes naturelles de qualité supérieure, trouvées dans le commerce des pierres précieuses (fig. 9) : émeraudes provenant du Quadrilatère Ferrifère au Brésil (Capoeirana, Mine Belmont : $\delta^{18}\text{O} = +6,8 \pm 0,4\text{‰}$), de Colombie (zone orientale : $\delta^{18}\text{O} = +16,8 \pm 0,1\text{‰}$; zone occidentale : $\delta^{18}\text{O} = +21,2 \pm 0,5\text{‰}$), de Santa Terezinha de Goiás au Brésil ($\delta^{18}\text{O} = +12,2 \pm 0,1\text{‰}$), du Zimbabwe (Sandawana : $\delta^{18}\text{O} = +7,5 \pm 0,5\text{‰}$), de Zambie (Miku, $\delta^{18}\text{O} = +10,1 \pm 0,3\text{‰}$), d'Afghanistan ($\delta^{18}\text{O} = +13,5 \pm 0,1\text{‰}$) et du Pakistan (Swat : $\delta^{18}\text{O} = +15,7 \pm 0,1\text{‰}$). Cependant, les émeraudes de Carnaiba (Brésil, $\delta^{18}\text{O} = +9,0 \pm 0,1\text{‰}$) et de Morafeno (Madagascar, $\delta^{18}\text{O} = +8,9 \pm 0,1\text{‰}$) ainsi que celles des Monts Oural (Malysheva : $\delta^{18}\text{O} = +10,6 \pm 0,2\text{‰}$) et de Socotó (Brésil, $\delta^{18}\text{O} = +10,6\text{‰}$) ont des rapports $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ voisins qui ne permettent pas de les authentifier.



■ Fig. 8. Courbe de calibration pour la mesure des compositions isotopiques de l'oxygène dans les émeraudes, à partir des standards analysés par spectrométrie de masse classique et par microsonde ionique IMS 1270.

■ Fig. 8. Calibration curve for the measurement of the oxygen isotopic composition of emerald obtained by standards analyzed, respectively by classical mass spectrometry and IMS 1270 ion microprobe.



■ Fig. 9. Valeurs moyennes des $\delta^{18}\text{O}$ des émeraudes naturelles de qualité supérieure qui sont échangées sur le marché international des gemmes. Les émeraudes de Carnaíba (Brésil) et de Morafeno (Madagascar) ainsi que celles des Monts Oural (Russie) et de Socotó (Brésil) qui ont des $\delta^{18}\text{O}$ voisins, ne peuvent pas être authentifiées.

■ Fig. 9. $\delta^{18}\text{O}$ -values of emerald of exceptional quality exchanged on the international gem market. Emeralds from Carnaíba (Brazil) and Morafeno (Madagascar) as well those of Ural Mountains (Russia) and Socotó (Brazil) which have the same $\delta^{18}\text{O}$ -values cannot be authenticated.

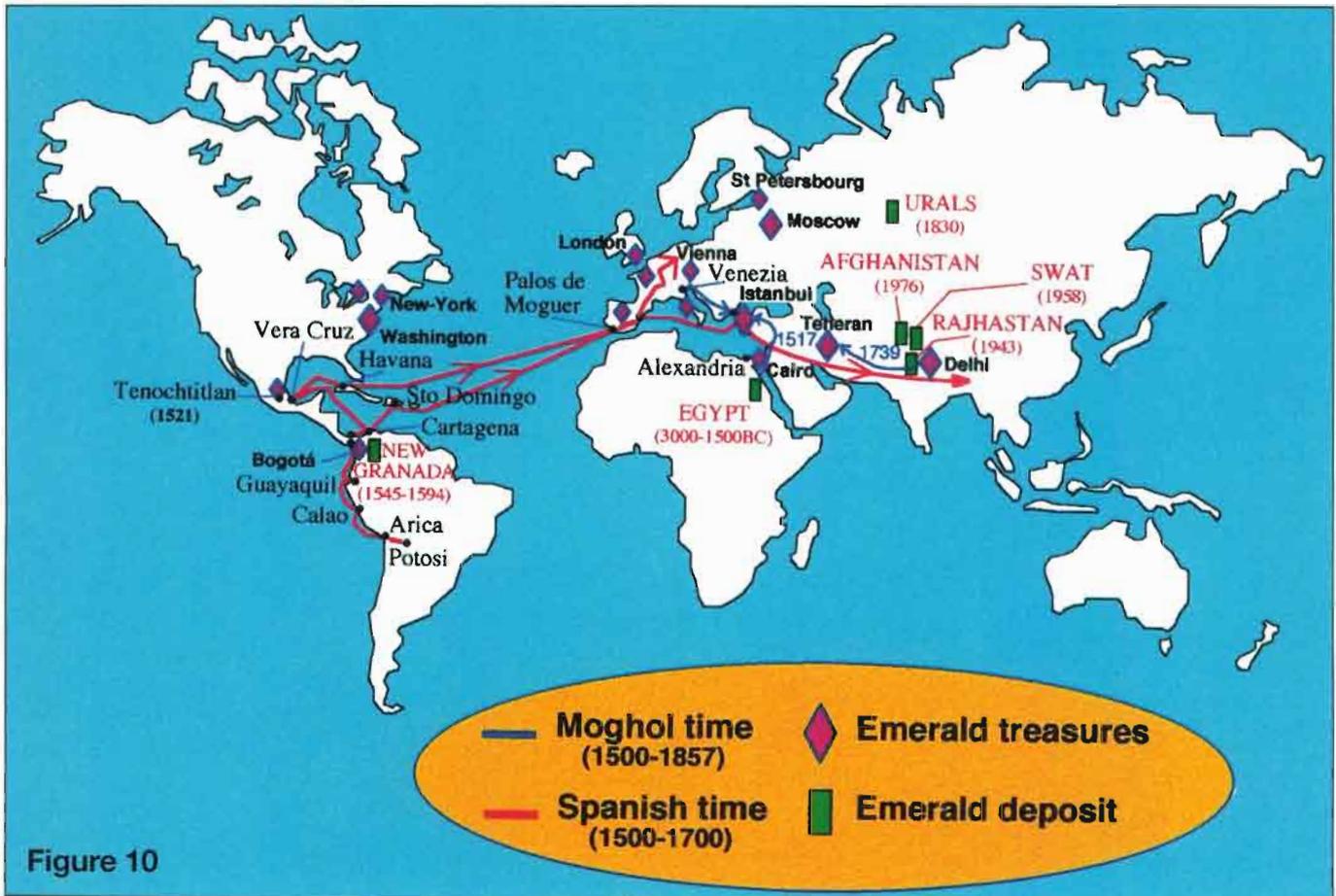
**Application archéologique :
définition de la route de
l'émeraude (fig. 10) au cours
des siècles**

Les premières émeraudes terrestres se sont formées durant l'Archéen (2 milliards et 970 millions d'années) dans la ceinture de roches vertes de Murchinson (gisement de Gravelotte, Afrique du Sud ; Poujol et al. ; 1997). Les brésiliennes de Carnaïba et de Socotó durant le Protérozoïque inférieur, il y a deux milliards d'années et celles de Capoeirana au Protérozoïque inférieur, il y a 500 millions d'années (500 Ma).

Les colombiennes du côté de Chivor ont 65 Ma, alors que celles de Muzo ont 38 Ma (Cheilletz, ce volume). Les émeraudes pakistanaïses de Swat sont encore plus jeunes, avec un âge de 23.5 Ma (Dilles et al., 1994) et celles de Khaltaro se sont formées à 9 Ma (Laurs et al., 1996a). De 5 à 3 Ma, les descendants d'Abel et de Lucie foulaient peut-être déjà des émeraudes sur les sols de l'Afrique de l'Est, car des minéralisations aux problèmes en Tanzanie et désormais signalées en Somalie, à proximité de l'Ethiopie (Barot, 1998; communication congrès Bogotá).

A la même époque (5 Ma), des pegmatites à tourmaline gemme se formaient dans le massif d'Haramosh au Pakistan, à la suite d'un caprice de la collision continentale entre les plaques indienne et eurasiatique (Laurs et al., 1996b).

Plusieurs questions peuvent être posées : A quelle époque, l'homme s'est-il intéressé à l'émeraude ? A quelle époque, l'émeraude a-t-elle été exposée aux problèmes du rayonnement solaire, de la taille et des traitements produits par l'homme ? Quel a été le tracé de la route de l'émeraude depuis la naissance de



■ Fig. 10. Essai de reconstitution de la route de l'émeraude au cours des siècles, à l'époque des Moghols et de la Cour d'Espagne. La question suivante est posée : quelles sont les origines des émeraudes appelées « vieilles mines » qui se trouvent dans les trésors anciens de Téhéran, de Delhi et d'Istanbul ? les gisements d'Egypte (déjà exploités à l'époque des Pharaons), d'Afghanistan (à l'époque de Bactriane ?), de Colombie (les mines de Chivor redécouvertes par les Conquistadores en 1545 et celles de Muzo en 1594), d'Inde (gisements du Rajasthan), du Pakistan (gisements de Swat-Mingora) ou d'Oural ? Les frontières des pays cités sont celles d'aujourd'hui. La date officielle de la découverte ou de la redécouverte des gisements figure entre parenthèse. La plupart des musées internationaux où sont conservés des émeraudes brutes ou serties sur des objets anciens, sont également reportés.

■ Fig. 10. Attempt to map out the emerald route during the Moghol times and the Spanish court times. The following question is asked : what are the origins of emeralds called « old mines » which are found in the ancient treasures of Teheran, Delhi and Istanbul ? from the deposits of Egypt (already mined since Pharaohs times), Afghanistan (at Bactriane times ?), Colombia (the Chivor mines rediscovered by the Conquistadores in 1545 and those of Muzo in 1594), India (Rajasthan deposits), Pakistan (Swat-Mingora deposits) or Urals ? The natural frontiers of the quoted countries are actual. The official date of the discovery or rediscovery of these deposits is put in brackets. Also shown the main international museums where rough or set emeralds in art itens are collected.

Lucie ? Bariat et Poirot (1985) retracent très bien les voyages agités de l'émeraude au cours de l'histoire de l'humanité. Depuis, les exploitations égyptiennes des Djebels Sikaït et Zabara à l'époque des Pharaons, l'épopée d'Alexandre le Grand en Asie Mineure qui chevaucha en passant par Alexandrie, Bactres et la vallée du Panjshir, jusqu'aux empereurs romains qui ont exploité les anciennes mines celtiques d'Habachtal et les mines pharaoniques. A partir du XVI^{ème} siècle, les gisements de la Nouvelle Grenade sont exploités par la soldatesque espagnole et la route de l'émeraude suit une piste orientale depuis la Colombie jusqu'à Palos de Moguer, puis les cours royales d'Espagne et du Nord de l'Europe et enfin, les pays des épices (fig. 10). L'époque moghole sera une étape resplendissante pour la magnification de l'émeraude. Cette pierre, symbole d'immortalité, s'accumulera dans les trésors anciens qui ne manqueront pas de voya-

ger du Caire à Istanbul en 1517, de Delhi à Téhéran en 1739. Le concept des émeraudes "des vieilles mines" ("old mines") naît alors; mais quels sont les emplacements géographiques de ces "vieilles mines" : les mines Afghanes étaient-elles déjà exploitées à l'époque d'Alexandre le Grand ? ou seulement (re-) découvertes par les soviétiques en 1976 ? L'émeraude de Bactriane : mythe ou réalité ? (Piat et Forestier, 1997). D'où proviennent les émeraudes accumulées depuis le XVI^{ème} siècle dans les trésors des musées d'Istanbul, Téhéran, Le Caire, Delhi, Moscou, Saint-Petersbourg, Washington, New-York, Toronto, Vienne, Paris, Tolède, Londres, Rome ? Des gisements de Colombie, d'Egypte, d'Autriche, d'Afghanistan, de Russie, d'Inde, du Pakistan ou des verriers de Venise ?

Les méthodes gemmologiques simples et non destructives d'authentification de la matière d'une émeraude sont parfois insuffisantes pour confirmer l'origine

géographique et géologique de la gemme, l'expertise nécessitant l'utilisation de propriétés exclusives propres à chaque émeraude. Les analyses des isotopes stables de l'oxygène des émeraudes naturelles a conduit à la réalisation d'une première carte d'identité isotopique $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$. Les valeurs des $\delta^{18}\text{O}$ de la plupart des émeraudes, notamment celles qui peuvent appartenir aux émeraudes dites des "vieilles mines" et qui doivent se trouver dans les trésors anciens, sont très contrastées et les intervalles de valeurs isotopiques distincts. Ainsi, le rapport isotopique $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ peut être utilisé comme une propriété exclusive d'authentification. L'origine des émeraudes des trésors anciens et la définition de la route de l'émeraude au cours des siècles, dépendra désormais de l'utilisation de la sonde ionique IMS 1270 qui permet de mesurer à l'échelle du micron, les compositions isotopiques de l'oxygène.

TOWARDS A $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ISOTOPIC IDENTITY CARD OF NATURAL AND SYNTHETIC EMERALDS

by Gaston Giuliani

Extended Abstract. Emerald is the oldest known gemstone having been mined since ancient times in Egypt and probably in Bactriane and Scythia. Emerald, the chromium-vanadium-rich variety of beryl (ideally $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$) is much more rare than diamond and has a value thousands of times more valuable than gold. Colombia has become the world's most important emerald producer (60% of the total production) followed respectively, by Zambia (15%), Brazil (10%), Russia (5%), Madagascar (3%), Zimbabwe (2%) and other countries (Pakistan and Afghanistan, 5%). Colombian emeralds

are prized for their exceptional quality as are those from Afghanistan, Zambia and Russia. Herein lies the necessity to certify the origin of emerald prior to its commercialization on the international market. Emerald is commonly characterized by its physical and chemical properties as well as by the nature of solid and fluid-bearing inclusions formed during its growth. Nevertheless, these gemmological features are often insufficient to certify the origin of gems. For example, halite-bearing fluid inclusions commonly used as the main criterion for diagnosis of Colombian emeralds are also found in

Afghan, Nigerian and South African crystals. However, in the same mining district, emerald can change its habit, colour and transparency. Thus doubt or ambiguity always exists for determining the origin of emerald when disconnected from its geological environment.

Here, we present the stable oxygen isotopes analysis as a powerful tool for deciphering the origin of natural and synthetic emeralds. Oxygen is the most abundant chemical element in the Earth crust and is the main constituent of emerald (45 weight%). The isotopic ratio of the most abundant oxygen

isotopes ($^{16}\text{O} \approx 99.756\%$ and $^{18}\text{O} \approx 0.205\%$) is expressed as $\delta^{18}\text{O}$ (per mil, ‰) which is the relative difference between the $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratio of the sample and that of SMOW standard (Standard Mean Ocean Water). Consequently, positive values of $\delta^{18}\text{O}$ indicate higher ^{18}O compared to SMOW and vice versa. The extraction of framework oxygen from emerald was performed using standard techniques with BrF_5 as the reagent. The oxygen released from emerald is converted to CO_2 in a graphite furnace and oxygen is measured using a mass spectrometer. The overall reproducibility is 0.2‰.

Natural emeralds were collected from 62 deposits and occurrences in 19 countries. The $\delta^{18}\text{O}$ -values of the different emeralds range from +6.2 to +24.7‰. Three groups corresponding to three sets of $\delta^{18}\text{O}$ -values are defined:

- the first group, in the range $+6.2 < d^{18}\text{O} < +8\%$, corresponds to emeralds from Brazil (Quadrilátero Ferrífero district), Austria and Australia;
- the second group, in the range $+8 < \delta^{18}\text{O} < +12\%$, concerns the majority of deposits, Zambia, Tanzania, Russia, Madagascar, Pakistan (Khaltaro), Brazil (Carnaíba and Socotó) and Zimbabwe;
- the third group, defined by $\delta^{18}\text{O} > +12\%$, includes the emerald deposits of Brazil (Santa Terezinha de Goiás), Colombia, Afghanistan and Pakistan (Swat-Mingora).

The different $\delta^{18}\text{O}$ -values obtained for emeralds are the result of fluid-rock-interactions linked to pervasive fluid-flow through contrasting geological environments. The hydrothermal fluid is always channeled by fractures which crosscut rocks of variable chemical composition such as granites and pegmatites, mafic-ultramafic rocks, sedimentary or metamorphic formations. These different rock types, which have different ^{18}O isotopic signatures, will tend to modify the oxygen-isotopic composition of the pervasive fluid. This modification will depend on fluid-rock interaction intensity and will be complete under conditions of low fluid/rock ratio.

The first two $\delta^{18}\text{O}$ -groups ($+6.2 < \delta^{18}\text{O} < +12\%$) include the granitic-

pegmatite-related emerald type deposits and two thrust -and shear zone-controlled emerald deposits (Austria and Egypt), all found in Cr-(V)-bearing mafic-ultramafic rocks. Emerald is contained within phlogopite schists developed in serpentinites or talc-schist rocks (range of $d^{18}\text{O}$ of these host rocks: $+5.0 < d^{18}\text{O} < +8\%$). The third group characterized by $\delta^{18}\text{O}$ -values $> +12\%$, corresponds to thrust, fault and shear-zone-controlled emerald type deposits which are disconnected from granites and pegmatites. Emerald is contained in ^{18}O -rich rocks such as carbonated-talc schists, talc-magnesite schists or black shales and carbonates. The high ^{18}O -enrichment of emerald indicates extensive isotopic exchange between the hydrothermal fluid and the sedimentary or metamorphic ^{18}O -rich reservoir.

Synthetic emeralds derived by flux and hydrothermal processes were also analyzed by the same isotopic technique. The $\delta^{18}\text{O}$ -values of emeralds obtained by flux process range between +4.0 and +19.7‰. With the exception of Chatham ($\delta^{18}\text{O} = +12.9 \pm 0.3\%$, $n=3$), Zeffass ($\delta^{18}\text{O} = +9.25 \pm 0.05\%$, $n=2$) and Hautefeuille and Perrey emeralds ($\delta^{18}\text{O} = +19.7 \pm 0.02\%$, $n=3$), the isotopic values of emeralds derived by the other types of process are very variable. Thus, Lennix emeralds have values between +4.0 and +8.8‰ ($n=2$), Gilson-Nakazumi between +12.2 and +17.6‰ ($n=3$) and Inamori crystals between +7.6 and +12.95‰ ($n=3$). The $\delta^{18}\text{O}$ -values of hydrothermally synthesized emeralds are lighter and vary between -9.0 and -0.95‰. Regency emerald has a $\delta^{18}\text{O}$ -value of -1.6‰. Russian hydrothermal emeralds also have depleted ^{18}O -values: the analyzed emeralds were manufactured in Novosibirsk as Tairus ($\delta^{18}\text{O} = -2.1$), Bukin ($\delta^{18}\text{O} = -0.95\%$) and a Bidulite ($\delta^{18}\text{O} = -9.0\%$) and those in Krasnoïarsk as Krasno ($\delta^{18}\text{O} = -6.3\%$). Biron emerald manufactured in Perth (Australia) has a $\delta^{18}\text{O}$ of -5.0‰. Hydrothermal synthetic emerald grows in a water-dominant flow system and the $\delta^{18}\text{O}$ of the fluid buffers the $\delta^{18}\text{O}$ of emerald under conditions of high fluid/mineral ratio.

In conclusion, the isotopic

composition of framework oxygen in emerald allows one to establish the first $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ identity card of natural and synthetic emeralds. Furthermore, these isotopic ratios permit the determination of the origin of emeralds of exceptional quality from the world's most important producers. In other words, the $\delta^{18}\text{O}$ -value of emerald appears to be a fingerprint of its origin. Besides, the ^{18}O -composition of natural emerald is a good indicator of its growth environment because the data suggest that during fluid-rock interaction, the $\delta^{18}\text{O}$ of the fluid in equilibrium with emerald is buffered by the host-rocks. The $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios of emerald obtained by classical mass spectrometry will allow the calibration of the CRPG-CNRS IMS1270 ion microprobe (which requires only $2 \cdot 10^{-11}$ g of material with a beam of 1 to 5 microns diameter) that will provide new insights into the authentication of the origin of ancient emeralds, in particular to map out the route of emeralds since Egyptian times and to test the myth or reality of the emeralds known as "old mines".

Références

- Analisis Magazine (1995) - La gemmologie, 23, 1, 9-54.
- Arif M., Fallick A.E., Moon C.J. (1996) - The genesis of emeralds and their host rocks from Swat, northwestern Pakistan : a stable-isotope investigation. *Mineral. Deposita*, 31, 255-268.
- Bariand P., Poirot J-P. (1985). - Larousse des pierres précieuses fines, ornementales, organiques. Librairie Larousse, Ed., 264 p.
- Bowersox G., Snee L.W., Foord E.E., Seal II R.R. (1991) - Emeralds of the Panjshir valley, Afghanistan. *Gems and Gemology*, 27, 1, 26-39.
- Cheilletz A., Giuliani G. (1997) - Comment se forment les émeraudes. *La Recherche*, 303, 48-52.
- Clayton R. N., Mayeda T. K. (1963) - The use of bromine pentafluoride in the extraction of oxygen from oxides and silicates for isotopic analysis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 27, 43-52.
- Dilles J.H., Snee L.W., Laurs B.M. (1994) - Geology, Ar-Ar age and stable isotopes geochemistry of suture-related emerald mineralization, Swat, Pakistan, Himalayas. in : GSA Annual Meeting, Seattle, USA, Abstracts, 26, 7, A-311.
- Ebelman J.J. (1848) - Sur une nouvelle méthode pour obtenir des combinaisons cristallisées par la voie sèche. *Annales de Chimie et de Physique*, 22, 213-244.
- Fallick A.E., Schorscher H.D., Machado G.A.A., Monteiro M.M.G., Ellam R.M. (1994). - A review of stable isotope ($\delta^{18}\text{O}$, dD) studies of emerald deposits in Brasil. In: Annual Meeting Mineral Deposits Study Group, Exeter, (GB), p. 411.
- Giuliani G., Cheilletz A., Zimmermann J-L., Ribeiro-Althoff A.M., France-Lanord C., Féraud G. (1997a) - Les gisements d'émeraude du Brésil : genèse et typologie. *Chronique Recherche Minière, BRGM*, 526, 17-60.
- Giuliani G. (1997b) - Genèse des gisements d'émeraude du Brésil et de Colombie. Thèse d'Habilitation à Diriger des Recherches "Géosciences", C.R.P.G./C.N.R.S., Institut National Polytechnique de Lorraine, Vandoeuvre, 147p.
- Giuliani G., France-Lanord C., Zimmermann J-L., Cheilletz A., Arboleda C., Charoy B., Coget P., Fontan F., Giard D. (1997c) - Composition of fluids, δD of channel H_2O and $\delta^{18}\text{O}$ of lattice oxygen in beryls : genetic implications for Brazilian, Colombian and Afghanistani emerald deposits. *Intern. Geol. Review*, 39, 400-424.
- Giuliani G., France-Lanord C., Coget P., Schwarz D., Cheilletz A., Branquet Y., Giard D., Pavel A., Martin-Izard A., Piat D.H. (1998) - Oxygen isotope systematics of emerald - relevance for its origin and geological significance. *Mineralium Deposita*, (sous presse).
- Gübelin E. (1987) - Diagnose des nouvelles synthèses d'émeraude. *Rev. Gemmologie A.F.G.*, 92 et 93, 5-7, 7-11.
- Hautefeuille P., Perrey A. (1888) - Sur la reproduction de la phénacite et de l'émeraude. *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 106, 1800-1802.
- Kazmi A.H., Snee L. W. (1989) - Emeralds of Pakistan : geology, gemology and genesis. In : Kazmi A.H., Snee L.W., Ed., Karachi, Van Nostrand Reinhold Compagny, 269p.
- Korzhinskii D.S. (1970) - Theory of metasomatic zoning. Clarendon Press, Oxford. 162 p.
- Kyser T. K. (1986) - Stable isotope variations in the mantle. *Reviews in Mineralogy, Mineral. Soc. Am.*, 16, 141-164.
- Laurs B.M., Dilles J.H., Snee L.W. (1996a) - Emerald mineralization and metasomatism of amphibolite, Khaltaro granitic pegmatite hydrothermal vein system, Haramosh mountains, northern Pakistan. *Can. Mineral.*, 34, 1253-1286.
- Laurs B.M., Dilles J.H., Snee L.W. (1996b) - Geologic origin of gem-bearing pegmatites, Staknala, Haramosh massif, Pakistan. In : 11th Himalaya-Karakorum-Tibet Workshop, Flagstaff, Arizona, Abstracts, 83-84.
- Martin-Izard A., Paniagua A., Moreiras D. (1995) - Metasomatism at a granitic pegmatite-dunitite contact in Galicia : the Franqueira occurrence of chrysoberyl (alexandrite), emerald, and phenakite. *Can. Mineral.*, 33, 775-792.
- Mineralco S.A. (1996). - La esmeralda : producto basico de exportacion. Informe, Agosto 1996, 41 p.
- Nwe Y.Y., Morteani G. (1993) - Fluid evolution in the $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_4-\text{CO}_2-\text{NaCl}$ system during emerald mineralization at Gravelotte, Murchinson greenstone belt, Northeast Transvaal, South Africa. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57, 89-103.
- Piat D.H., Forestier F.H. (1997) - Bactrian emeralds. *Gems and Gemology*, 33, 302-303.
- Poujol M., Respaut J.P., Robb L.J., Anhaeusser C.R. (1997) - New U-Pb-Pb data on the Murchinson greenstone belt, South Africa and their implications for the origin of the Witwatersrand basin. Economic geology research unit, University of the Witwatersrand, Information circular, 319, 21p.
- Robert D. (1987) - Synthèse de l'émeraude. *Monde et Minéraux*, 80, 39-42.
- Robert D. (1989) - Synthèses de l'émeraude. *Rev. Gemmologie A.F.G.*, 100, 101, 4-5; 5-7.
- Rudowski L. (1989) - Pétrologie et géochimie des granites transamazoniens de Campo Formoso et Carnaiba (Bahia, Brésil) et des phlogopitites à émeraude associées. Thèse Doctorat, Université Paris VI, 291 p.
- Schmetzer K., Kiefert L., Bernhardt H-J., Beili Z. (1997) - Characterization of chinese hydrothermal synthetic emerald. *Gems and Gemology*, 33, 4, 276-291.
- Schwarz D (1987) - Esmeraldas - Inclusões em gemas. *Imprensa Universitária UFOP, Ouro Preto*, 450 p.
- Schwarz D., Kanis J., Kinnaird J. (1996) - Emerald and green beryl from Central Nigeria. *J. Gemmol.*, 25, 2, 117-141
- Sheppard S.M.F. (1986) - Characterization and isotopic variations in natural waters. *Reviews in Mineralogy, Mineral. Soc. Am.*, 16, 165-183.
- Sinkankas J., Read P. (1986) - Beryl. *Butterworths Gem Books*, 225 p.
- Taylor R.P., Fallick A.E., Breaks F.W. (1992) - Volatile evolution in archaean rare-element granitic pegmatites : evidence from the hydrogen isotopic composition of channel H_2O in beryl. *Can. Mineral.*, 30, 877-893.

Giuliani Gaston, France-Lanord C., Coget P.,
Schwarz D., Notary F., Cheilletz A., Chaussidon
M., Giard D., Piat D., Bariand P.

Vers une carte d'identité isotopique $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$
des émeraudes naturelles et synthétiques.

In : Giard D. (ed.), Giuliani Gaston (co-ed.),
Cheilletz A. (co-ed.), Fritsch Emmanuel (co-
ed.), Gonthier E. (co-ed.). L'émeraude :
connaissances actuelles et perspectives.

Paris : Association Française de Gemmologie,
1998, p. 55-70.