

LES FLUIDES DANS LES ÉMERAUDES : LEUR ÉTUDE PAR SPECTROMÉTRIE DE MASSE

Jean Louis Zimmermann, Gaston Giuliani et Alain Cheilletz

Jean Louis Zimmermann ¹,
Gaston Giuliani ^{2,1}
et Alain Cheilletz ^{3,1}

1 : CRPG-CNRS, UPR 9046, BP 20,
54501 Vandoeuvre-lès-Nancy Cedex, France.

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

3 : ENSG-INPL, Vandoeuvre-lès-Nancy, France.

Si la microspectroscopie Infra-Rouge permet de caractériser deux types d'orientation des molécules d'eau ainsi que celle du gaz carbonique dans les canaux des béryls (Wood et Nassau, 1968 ; Charoy et al., 1996 ; Charoy, ce volume), par contre, elle ne peut pas déterminer leurs compositions qualitative et quantitative. Outre les canaux, les fluides peuvent être piégés dans les inclusions. Deux types d'inclusions fluides sont définis : - les inclusions primaires, témoins des fluides originels qui sont piégés dans les zones de croissance du cristal ; - les inclusions secondaires qui correspondent à des circulations de fluides postérieures à la formation du cristal, remplissant des fractures cicatrisées (fig. 1). Cependant le contenu de ces inclusions ne représente guère plus de 0,1 % poids de l'ensemble des fluides (Taylor et al., 1992). Ainsi, les fluides originels à partir desquels les émeraudes ont cristallisé se trouvent piégés dans les canaux structuraux et dans les inclusions primaires.

Les méthodes d'analyses ponctuelles et non destructives comme la microthermométrie et la spectrométrie Raman permettent d'étudier les inclusions fluides dans les minéraux transparents comme l'émeraude (Dele-Dubois et al., 1980; Nwe et Grundmann, 1990; Souza et al., 1992). Toutefois, elles ne sont pas utilisables pour l'analyse des fluides occlus dans les canaux. La spectrométrie de masse et la chromatographie en phase gazeuse permettent d'analyser le contenu fluide des inclusions et des canaux ; elles présentent, malheureusement, l'inconvénient d'être destructives puisqu'il faut extraire les fluides sous vide, soit par écrasement, soit par chauffage des échantillons.

La méthode analytique

Après broyage, des grains d'émeraude, de 1 à 2 mm de diamètre, sont

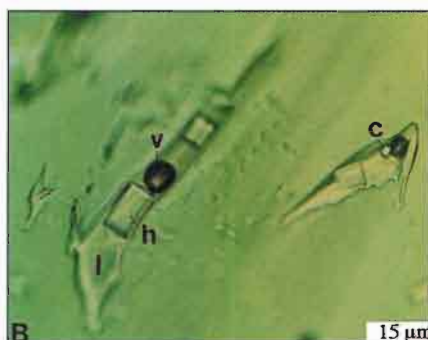
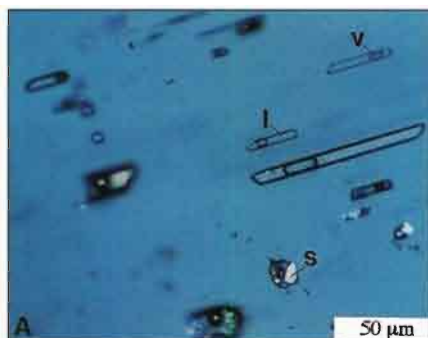
sélectionnés sous la loupe binoculaire. Puis, ils sont placés dans un four d'extraction en silice, relié à une ligne de séparation et à un spectromètre de masse. Les échantillons sont préalablement chauffés à 100 °C sous vide, pendant la nuit, afin d'éliminer les gaz adsorbés. Les gaz occlus sont libérés par étuvage sous vide, séparés par des pièges sélectifs, puis analysés par couplage manométrie - spectrométrie de masse quadropolaire, au moyen d'un spectromètre de masse Balzers QMG 420 (Zimmermann et al., 1988; 1997).

Deux types d'expérience ont été mises en oeuvre: **1)** L'étuvage linéaire, de 100° C à 1150° C, qui permet de suivre en continu le départ des fluides. Les courbes obtenues donnent, pour chaque fluide, le taux de libération en fonction de la température. Les points d'inflexion et les maxima correspondent aux températures de désorption, de décrépitation des inclusions et d'ouverture des canaux. Le poids d'échantillon utilisé est d'environ 0,005g, soit 0,025 carat. **2)** Les analyses par paliers successifs de température fournissent pour chaque palier, la composition qualitative et quantitative de la phase fluide extraite. Ces paliers sont déterminés à partir des résultats des analyses par chauffage continu. Pour les émeraudes et les béryls six paliers ont été retenus, à 400, 550, 720, 900, 1000 et 1150 °C. Pour chaque fluide, les teneurs globales sont égales à la somme des teneurs mesurées à chaque palier. Les poids d'échantillons analysés sont compris entre 0,02 et 0,05 g, soit entre 0,1 et 0,25 carat.

Les échantillons étudiés

Les émeraudes de Colombie, qui ont fait l'objet d'études récentes (Cheilletz et Giuliani, 1996; Giuliani et al., 1997 a; Zimmermann et al., 1997), proviennent des gisements de Vega San Juan, Guala, Klein, Oriente, Palo Aranado, situés dans

Jean Louis ZIMMERMANN, Docteur ès-Sciences Physiques, Chargé de Recherche au CNRS, est Responsable du Laboratoire d'analyse des gaz permanents du CRPG. Il est spécialisé dans l'étude de l'eau et des fluides piégés dans les roches et les minéraux, ainsi que dans les datations à partir des isotopes de l'argon.



■ Fig. 1 : Inclusions fluides primaires piégées par les émeraudes : A - émeraude de Coqui (État de Ceará, Brésil); l = phase liquide, v = phase vapeur, s = solide. (Photo : A.Cheilietz) ; B - émeraude d'Orient (Colombie, zone à émeraude occidentale) ; h = cristal de halite, c = carbonate. (Photo : G.Giuliani)

■ Fig. 1 : Primary fluid inclusions trapped by emeralds: A - Coqui emerald (Ceará State, Brazil) ; l = liquid phase, v = vapor phase, s = solid. (Photo : A.Cheilietz) B - Oriental emerald (Colombia, Western emerald zone) ; h = halite crystal, c = carbonate. (Photo : G.Giuliani)

la zone orientale de la Cordillère et des gisements de Yacopi, Coscuez, Pava, Cincho et Tequendama (mines de Muzo), localisés dans la zone occidentale.

Les émeraudes du Brésil appartiennent, d'une part, aux gisements de type pegmatite comme ceux de Carnaíba (Etat de Bahia), de Capoeirana (Etat de Minas Gerais) et de Pela Ema (Etat de Goiás), d'autre part, aux gisements de type zone de cisaillement comme ceux de Santa Terezinha et d'Itaberai (Etat de Goiás).

L'émeraude Afghane (vallée du Panjshir) est issue du gisement de Gujari, de type zone de cisaillement.

Les deux béryls proviennent des granites de Mangualde (Viseu, Portugal) et de Tamanrasset (Algérie).

Le béryl de Lassur (massif d'Aston, Pyrénées, France) a été échantillonné dans une veine à béryl-carbonate-pyrite qui est encaissée dans des roches dolomitiques dépourvues d'intrusifs granitiques.

Les résultats expérimentaux

Les courbes de libération continue des fluides (fig. 2 et fig. 3) mettent en évidence trois domaines correspondant aux différentes positions des fluides dans les émeraudes : 1 - les gaz adsorbés qui sont extraits entre 100 et 200° C ; 2 - la décrépitation des inclusions fluides dont le taux maximum se situe autour de 400° C ; 3 - l'ouverture des canaux structuraux, entre 700 et 900° C, où la plus grande quantité des fluides est libérée. Ces courbes montrent que la majeure partie des gaz se trouvent dans les canaux comme l'ont déjà signalés plusieurs auteurs (Damon et Kulp, 1958; Zimmermann, 1972; 1981; Fallick et Barros, 1987).

Les analyses par paliers de température confirment ces données (fig. 4) et indiquent la composition de la phase fluide piégée dans les échantillons (tableau 1).

Les deux premiers paliers à 400° C et 550° C (fig. 4,) concernent le départ des fluides occlus dans les inclusions fluides; le volume de ces fluides ne dépasse pas 3 %, du volume total. Les inclusions fluides sont essentiellement aqueuses ($3 < \text{H}_2\text{O} < 65 \mu\text{mole/g}$ ou 0,005 à 12 g %) avec des teneurs en CO_2 plus faibles (tableau 2). Toutefois, le rapport molaire $\text{CO}_2 / \text{H}_2\text{O}$ dépasse 12 pour l'émeraude de Santa Terezinha qui possède des inclusions à CO_2 , et 3 pour l'émeraude de Yacopi, riche en inclusions solides de carbonates (inclusions > à 100 microns).

Les teneurs en azote des inclusions fluides sont similaires pour toutes les émeraudes de Colombie, voisines de $5 \mu\text{mole/g}$ (0,014 g %); pour celles du Brésil, elles se situent autour de $7 \mu\text{mole/g}$, à l'exception de Santa Terezinha ($28 \mu\text{mole/g}$ soit 0,08 g %) et de Pela Ema ($46 \mu\text{mole/g}$ soit 0,13 g %). Pour l'émeraude de Gujari ainsi que pour les béryls, les teneurs sont proches de celles des émeraudes de Colombie, comprises entre 3 et $6 \mu\text{mole/g}$ (0,008 à 0,017 g %).

La majorité des fluides piégés dans les canaux structuraux est extraite aux

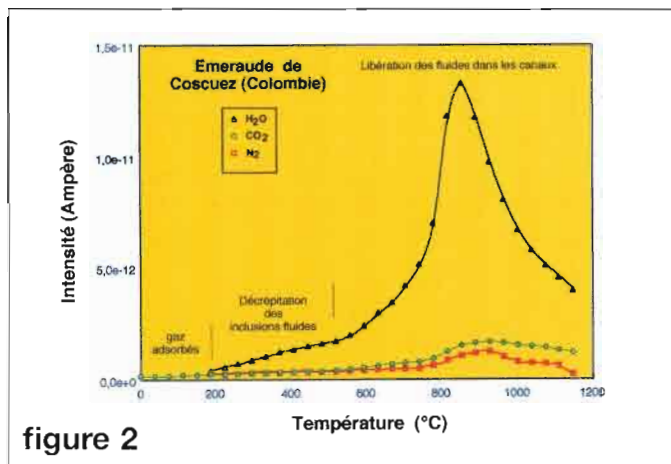
paliers de 720° C et de 900° C (tableau 1), (fig. 4 et fig. 5) ; au dessus de 900° C, hormis du gaz carbonique, il ne reste quasiment plus de fluides.

Globalement, dans les canaux, la composition molaire (ou volumique) de la phase fluide est la suivante: H_2O (80 à 96 %), CO_2 (2,5 à 10 %), N_2 (0,8 à 12 %) à l'exception du gisement de Pava (Colombie, zone occidentale) (15,6 %), CH_4 (0,05 to 0,8%) et composés organiques (< 0,05 %), gaz inertes (< 0,1 %). Les gaz inertes (Rayleigh, 1933; Damon et Kulp, 1958), y compris le néon qui est dix fois moins abondant que l'hélium et l'argon, ne représentent guère que 0,001 à 0,1% du volume de l'ensemble des fluides. Parmi les composés organiques, seul le méthane, le plus abondant, peut être formellement identifié et quantifié; la présence des autres est reconnue par leurs masses de dissociation, ils constituent moins de 0,1 % du volume total.

Les implications minéralogiques et géologiques

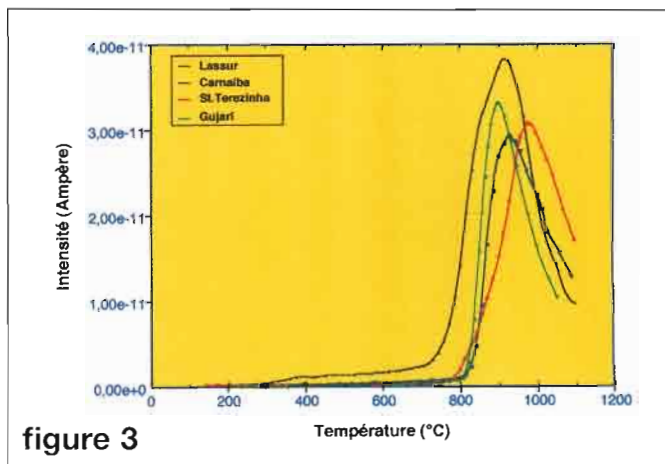
Les courbes de libération continue ainsi que les histogrammes obtenus lors du chauffage par paliers ne permettent pas de distinguer, dans les canaux des béryls et des émeraudes, les molécules d' H_2O de type I (vecteur H-H parallèle à l'axe du canal) de celles de type II (vecteur H-H perpendiculaire à l'axe du canal). En effet lorsque la température dépasse 400° C, les molécules d'eau ne sont plus liées; elles se comportent alors comme un gaz, sans orientation préférentielle dans les canaux (Aines et Rossman, 1984). Les cations alcalins situés au centre des anneaux $(\text{Si,Al})_6 \text{O}_{18}$ obstruent les canaux. Ils seraient, en outre, entourés de deux molécules d'eau de type II (Hawthorne et Cerny, 1977; Aines et Rossman, 1984). Charoy et al. (1996; ce volume) ne confirment pas cette donnée; ils trouvent, pour un béryl de Goiás (Brésil), des quantités similaires pour les deux types de molécules d'eau.

L'étroite corrélation qui existe entre les teneurs en eau des canaux et les teneurs en sodium (Zimmermann et al., 1997), est vérifiée pour toutes les émeraudes et les béryls quelles que soient leurs origines (fig. 6). Un calcul réalisé à partir de l'équation de la droite de corrélation donne une moyenne de 1,65 mole d' H_2O pour un ion sodium.



■ Fig. 2 : Courbes de libération continue d'H₂O, CO₂ et N₂ d'une émeraude de la mine de Coscuez.

■ Fig. 2 : Continuous liberation curves of H₂O, CO₂ and N₂ for an emerald from the Coscuez mine.



■ Fig. 3 : Courbes de libération continue de l'H₂O de trois émeraudes et d'un béryl de différentes origines.

■ Fig. 3 : Continuous liberation curves of H₂O for three emeralds and one beryl from different origins.

Par ailleurs, l'étude des rapports isotopiques D/H (Deutérium/Hydrogène ou δD) de l'eau des canaux permet de déterminer l'origine géologique (magmatique, métamorphique ou sédimentaire) du milieu originel de cristallisation des émeraudes (Fallick et Barros, 1987; Taylor et al., 1992; Giuliani et al., 1997 a, b).

Nous avons vu que le départ du gaz carbonique se poursuivait après celui de l'eau, comme c'est également le cas dans les cordiérites (Zimmermann, 1981). Ceci est dû au fait que la molécule linéaire du CO₂ (diamètre : 4,96 Å), transverse au canaux (Charoy, ce volume), et plus grande que celle de l'eau (diamètre: 2,76 à 3,3 Å selon les auteurs), est libérée moins facilement. L'analyse isotopique du carbone du CO₂ (¹³C/¹²C ou δ¹³C) permet de préciser l'origine du carbone, qui peut être soit sédimentaire (organique ou carbonates), soit magmatique (Giuliani et al., 1992).

La présence de méthane dans les inclusions fluides n'a pas été détectée par spectroscopie Raman. Apparemment, ce gaz est concentré dans les canaux (tableau. 1). Certaines émeraudes en renferment des quantités relativement importantes (gisement de Pava en Colombie, CH₄ : 2,2 μmole/g) ; ce gaz provient probablement de la décomposition des inclusions de graphite piégées dans l'émeraude Colombienne (Giuliani et al., 1993).

En ce qui concerne les relations entre les fluides des émeraudes et la situation

géologique des gisements, il apparaît que les émeraudes de la zone orientale de Colombie sont plus pauvres en fluides, notamment en eau (1,35 à 1,55 g %), que celles de la zone occidentale qui en contiennent environ 20 à 25 % en plus (1,63 à 2,20 g %). Cependant, ces valeurs se situent dans les domaines définis pour les béryls pegmatitiques et granitiques (1,2 à 2,25 g %, Deer et al., 1986) ainsi que pour les béryls des filons de greisen et de quartz (1,8 - 1,9 g %, Hall et Walsh, 1971).

Les teneurs en fluides, particulièrement en eau, sont plus élevées pour les émeraudes du Brésil (2,35 à 3,3 g %) qui appartiennent à des gisements associés soit à des pegmatites, soit à des zones de cisaillement; elles se situent dans le domaine des valeurs publiées par Fallick et Barros (1987), Banerjee (1995) et Giuliani et al. (1997 b) pour ces types de gisement. Pour l'émeraude afghane de Gujari, la teneur en eau (2,21 g %) se situe à la limite supérieure de celles des émeraudes colombienne de la zone occidentale, mais sensiblement en dessous de celles des gisements du Brésil.

Les variations de la composition des béryls sont liées aux substitutions isomorphiques, notamment dans les sites octaédriques des émeraudes (Charoy, ce volume). Ces substitutions perturbent l'équilibre électrostatique des cristaux et doivent être compensées par des ions alcalins dans les canaux structuraux, ces ions entraînant l'incorporation de l'eau dans ces canaux (Taylor et al., 1992).

Cette cristalochimie complexe a des conséquences importantes sur les propriétés physiques des béryls; il est en effet admis que l'augmentation des teneurs en alcalins, en métaux de transition, en H₂O et en CO₂ augmente l'indice de réfraction et diminue légèrement la biréfringence des cristaux (Cerny et Hawthorne, 1976; Deer et al., 1986; Schmetzer et al., 1991).

Conclusions

Les analyses par spectrométrie de masse ont permis de caractériser les compositions qualitative et quantitative des phases fluides occluses dans les inclusions fluides et dans les canaux structuraux des émeraudes de différentes origines. Les fluides des inclusions et des canaux ont la même composition qualitative. Toutefois, les fluides des inclusions représentent seulement 3 % des teneurs totales, les canaux piégeant la quasi totalité des fluides. Pour l'émeraude, l'eau s'avère être le constituant majeur de la phase fluide piégée (80 à 96 % du volume total) suivi du gaz carbonique (2,5 à 10 %) et de l'azote (0,8 à 12 %). Par ailleurs, les émeraudes colombiennes possèdent les teneurs en fluides les plus basses de toutes les émeraudes analysées, notamment de celles du Brésil et d'Afghanistan, ainsi que de celles publiées dans la littérature.

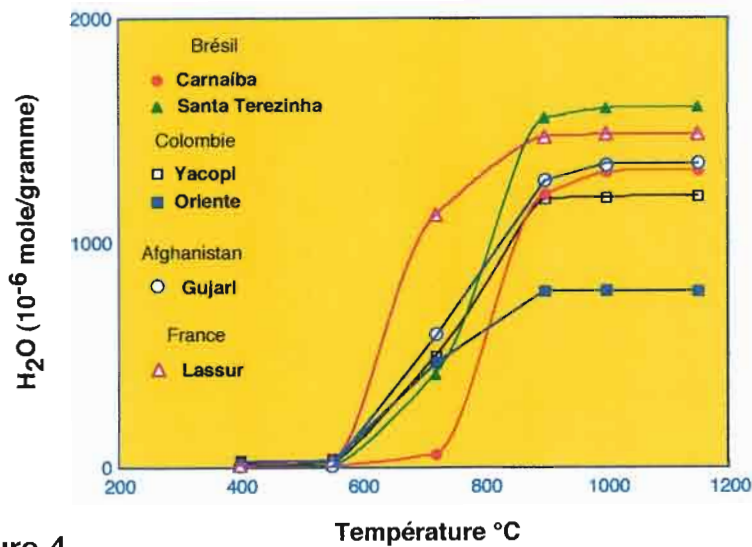


figure 4

■ Fig. 4 : Analyses par paliers de température : fractions d'eau libérées après chaque palier pour des émeraudes du Brésil et de Colombie, ainsi que pour un béryl de Lassur (France).

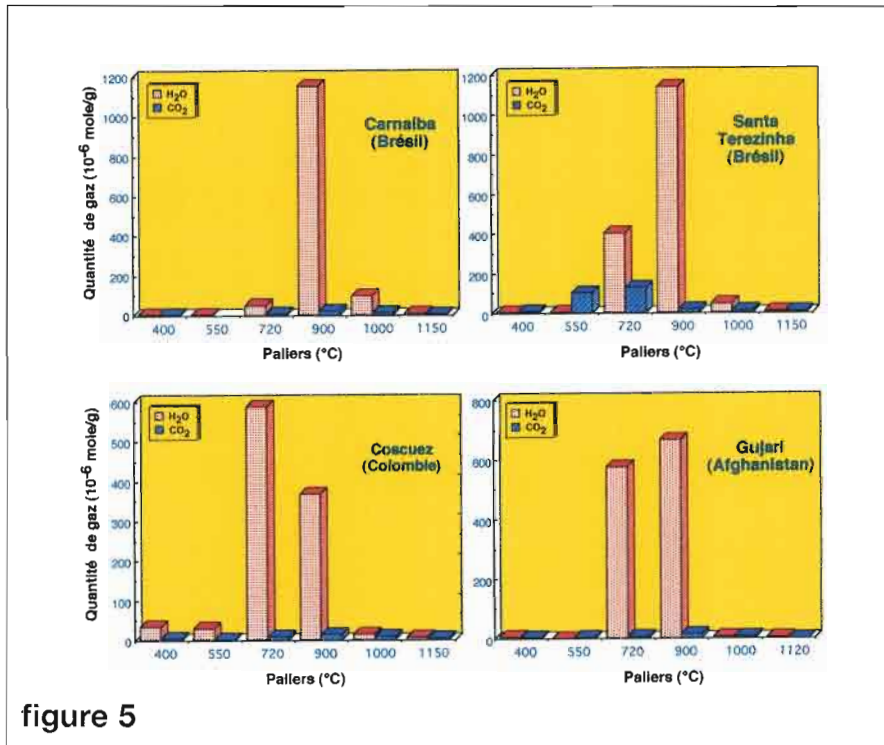
■ Fig. 4 : Step-heating analyses : cumulative water quantities released after each step from emeralds of Brazil and Colombia, and also from a beryl of Lassur (France).

■ Tableau 1 : Quantités (grammes %) des principaux fluides piégés dans les canaux des émeraudes et des béryls de différentes origines géologiques.

1- Mines de Muzo 2- Mines de Chivor
 ■ Quantities (grams %) of the mains fluids trapped in channels for emeralds and beryls from different geological origins.

Tableau 1

Gisements	H ₂ O g%	CO ₂ g%	N ₂ g%	CH ₄ g%	He g%	Ar g%	Na ₂ O g%
Colombie, zone occidentale, chevauchement							
Yacopi	2,17	0,43	0,17	0,001	1.10 ⁻⁴	0,5.10 ⁻⁴	0,77
Pava	1,63	0,20	0,5	0,004	0,4.10 ⁻⁴	-	0,31
Coscuez	1,76	0,13	0,05	0,001	0,7.10 ⁻⁴	1,8.10 ⁻⁴	0,47
Tequendama ¹	1,80	0,21	0,25	0,003	1,7.10 ⁻⁴	2,5.10 ⁻⁴	0,57
Cincho ¹	1,73	0,19	0,15	0,001	0,6.10 ⁻⁴	1,9.10 ⁻⁴	0,45
Colombie, zone orientale, faille							
Vega	1,36	0,09	0,29	0,003	2.10 ⁻⁴	3.10 ⁻⁴	0,24
Oriente ²	1,40	0,13	0,064	0,007	1.10 ⁻⁴	2,5.10 ⁻⁴	0,25
Palo Aradado ²	1,53	0,14	0,09	0,002	0,7.10 ⁻⁴	2,3.10 ⁻⁴	0,31
Guala ²	1,43	0,19	0,07	0,003	2,2.10 ⁻⁴	3,2.10 ⁻⁴	0,22
Klein ²	1,47	0,15	0,27	0,002	0,8.10 ⁻⁴	0,5.10 ⁻⁴	0,27
Brésil, pegmatite							
Carnaíba	2,37	0,21	0,033	0,002	2.10 ⁻⁴	8,4.10 ⁻⁴	1,20
Capoeirana	2,57	0,28	0,07	0,012	3.10 ⁻⁴	9.10 ⁻⁴	1,41
Pela Ema	2,90	0,48	0,30	0,05	3,5.10 ⁻⁴	14.10 ⁻⁴	1,94
Brésil, zone de cisaillement							
Sta Terezinha	2,88	0,72	0,06	0,002	-	2,4.10 ⁻⁴	1,99
Itaberai	3,29	0,52	0,25	0,037	4.10 ⁻⁴	7,5.10 ⁻⁴	2,20
Afghanistan, zone de cisaillement							
Gujari	2,21	0,36	0,04	0,016	0,35.10 ⁻⁴	0,4.10 ⁻⁴	0,72
Portugal, béryl de pegmatite							
Mangualde	1,70	0,26	0,025	0,005	-	-	0,46
Algérie, béryl de granite							
Tamanrasset	1,65	0,30	0,03	0,007	0,3.10 ⁻⁴	2,4.10 ⁻⁴	0,43
France, béryl dissocié de granite							
Lassur	2,65	0,40	0,06	0,006	0,4.10 ⁻⁴	4,4.10 ⁻⁴	1,49



■ Fig. 5 : Histogrammes de libération de l'H₂O et du CO₂, obtenus à partir des analyses par paliers de température, pour deux émeraudes du Brésil, une émeraude de Colombie et une émeraude d'Afghanistan.

■ Fig. 5 : Histograms of H₂O and CO₂ liberation obtained during step-heating analyses for two emeralds from Brazil, one emerald from Colombia and another from Afghanistan.

■ Fig. 6 : Teneurs en eau des canaux en fonction des teneurs en Na₂O pour les émeraudes et les béryls de différentes origines géologiques (R² = 0,966).

■ Fig. 6 : Channel H₂O contents versus Na₂O contents for emeralds and beryls from different geological origins (R² = 0,966).

■ Tableau 2 : Rapports moléculaires CO₂/H₂O dans les inclusions fluides des émeraudes et des béryls de différentes origines géologiques.
■ CO₂/H₂O molecular ratios in fluid inclusions for emeralds and beryls from different geological origins.

figure 5

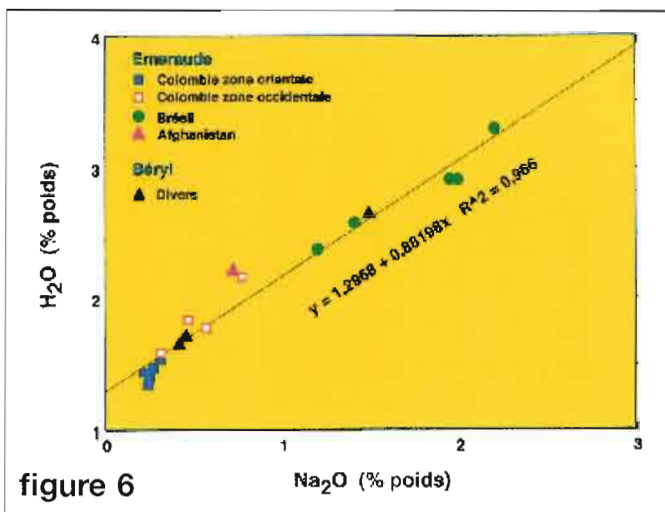


figure 6

Colombie	CO ₂ /H ₂ O	Brésil	CO ₂ /H ₂ O
Zone occidentale			
Yacopi	3,08	Carnaiba	1,30
Pava	0,79	Capoeirana	0,06
Coscuez	0,10	Pela Ema	0,75
Tequendema	0,95	Santa Terezinha	12,1
Cincho	0,86	Itaberaí	0,03
Colombie Zone orientale			
		Autres gisements	CO₂/H₂O
Vega	0,56	Gujari	0,51
Oriente	0,13	Mangualde	0,85
Palo Aranado	0,10	Tamanrasset	0,53
Guala	0,28	Lassur	2,30
Klein	0,07		

FLUIDS IN EMERALDS : THEIR MASS SPECTROMETRIC STUDY

by Jean Louis Zimmermann

Abstract - Quadrupolar mass spectrometric study is used to characterize the qualitative and quantitative composition of fluids trapped in fluid inclusions and structural channels within emeralds and beryls from different geological environments. Emeralds come from

Colombian deposits located within faults and thrust faults, Brazilian deposits linked either in pegmatites or in shear zones, and Afghanistani shear zone-hosted deposits. Beryls come from a pegmatite of Mangualde (Portugal), a granite of Tamanrasset (Algeria) and a carbonates vein of Lassur (France).

Fluids in channels and in fluid inclusions have the same qualitative composition whatever the origins of beryls and emeralds. The fluids in inclusions correspond to only 3 % of the whole content, the major part being located in the structural channels. The bulk molecular composition of the fluid

phase is : H_2O (80 to 96 mole %), CO_2 (2.5 to 10%), N_2 (0,8 to 12%), CH_4 (0,05 to 0.8%), organic compounds (< 0.05%) and inert gases (< 0.1%). However, the Brazilian Santa Terezinha shear zone-related emerald contains abundant CO_2 , up to 13 % of the total fluids. On the other hand, in Brazil, the channel H_2O content of the shear zone emeralds ($2,9 < H_2O < 3,3$ wt %) is higher than the range defined for the

pegmatite type emeralds ($2,35 < H_2O < 2,9$ wt %). On the contrary, the Colombian emeralds have the lowest H_2O content found for all beryls. The contents of emeralds from the Western Colombian zone ($1,6 < H_2O < 2,2$ wt %) are higher by about 20 % than those from the Eastern ones ($1,35 < H_2O < 1,55$ wt %). The mass spectrometric studies show that the CO_2 molecules larger than those of H_2O are

less easily extracted from the channels. Moreover, there is a strong linear correlation between the channels H_2O content and the sodium content (Na_2O), whatever the geological environments. This would indicate that the alkaline ions which plug the channels and which participate in the electrostatic equilibrium of the crystals, have incorporated water in these channels and consequently other fluids.

Références

- Aines, R. D., Rossmann, G. R., 1984, The high temperature behavior of water and carbon dioxide in cordierite and beryl: *Amer. Mineral.*, v. 69, p. 319-327.
- Banerjee, A., 1995, Investigation of fluid inclusion in emeralds of different geological origin by microchemical analysis and IR-reflexion spectroscopy: *ECROFI XIII, Sitges (Spain)*, v. 18-1, p. 18-19.
- Cerny, P., Hawthorne, F.C., 1976, Refractive indices versus alkali contents in beryl: general limitations and applications to some pegmatitic types: *Can. Mineralog.*, v. 14, p. 491-497.
- Charoy, B., De Donato, P., Barres, O., Pinto-Coelho, C., 1996, Channel occupancy in an alkali-poor beryl from Serra Branca (Goiás, Brazil): spectroscopic characterization: *Amer. Mineral.*, v. 81, p. 395-403.
- Cheilletz, A., Giuliani, G., 1996, The genesis of Colombian emeralds: a restatement: *Miner. Depos.*, v. 31, p. 359-364.
- Damon, P. E., Kulp, J. L., 1958, Excess helium and argon in beryls and other minerals: *Amer. Mineral.*, v. 43, p. 433-459.
- Deer, W. A., Howie, R. A., Zussman, J., 1986, Disilicates and Ring silicates, in *Rock-Forming Minerals, 1B: London, Longman*.
- Dele-Dubois, M. L., Poirot, J. P., Schubnel, H. J., 1980, Identification de micro-inclusions dans des rubis et émeraudes de synthèse par spectroscopie Raman: *Rev. Gemm. A.F.G.*, v. 88, p. 15-17.
- Fallick, A. E., Barros, J. G., 1987, A stable-isotope investigation into the origin of beryl and emerald from the Porangatu deposits, Goiás state, Brazil: *Isotope Geosci.*, v. 66, p. 293-300.
- Giuliani, G., Sheppard, S.M.F., Cheilletz, A., Rodriguez, C.T., 1992, Fluid inclusions and $^{18}O/^{16}O$, $^{13}C/^{12}C$ isotope geochemistry: Contribution to the genesis of emerald deposits from the Oriental Cordillera of Colombia: *C.R.Acad.Sci.(Paris)*, v. 314, p. 269-274.
- Giuliani, G., Cheilletz, A., Dubessy, J., Rodriguez, C. T., 1993, Chemical composition of fluid inclusions in Colombian emerald deposits: *Proc. Eight Quadriennial IAGOD Symposium, Ottawa (Canada)*, p. 159-168.
- Giuliani, G., France-Lanord, C., Zimmermann, J. L., Cheilletz, A., Arboleda, C., Charoy, B., Coget, P., Fontan, F., Giard, D., 1997 a, Fluid composition, dD of channel H_2O , and $d^{18}O$ of lattice oxygen in beryls: genetic implications for Brazilian, Colombian, and Afghanistani emerald deposits: *Intern. Geol. Rev.*, v. 39, p. 400-424.
- Giuliani, G., Cheilletz, A., Zimmermann, J. L., Ribeiro-Althoff, A. M., France-Lanord, C., Féraud, G., 1997 b, Les gisements d' émeraude du Brésil: genèse et typologie: *Chron. Rech. Min.*, n° 526, p. 17-61.
- Hall, A., Walsh, J. N., 1971, The beryls of the Rosses district, Donegal: *Mineral. Mag.*, v. 38, p. 328-334.
- Hawthorne, F. C., Cerny, P., 1977, The alkali-metal positions in Cs-Li beryl: *Can. Mineralog.*, v. 15, p. 414-421.
- Nwe Y.Y., Morteani G., 1993, Fluid evolution in the $H_2O-CH_4-CO_2-NaCl$ system during emerald mineralization at Gravelotte, Murchinson greenstone belt, Northeast Transvaal, South Africa: *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 57, 89-103.
- Rayleigh, J. W. S., 1933, Beryllium and helium. I. The helium contained in beryls of varied geologic ages: *Proc. Roy. Soc. (London)*, v. A 142, p. 370-381.
- Schmetzer, K., Bernhardt, H.J., Biehler R., 1991, Emeralds from the Ural mountains, USSR: *Gems and Gemology*, v. XXVII, p. 86-99.
- Souza de J.L., Mendes J.C., da Silveira Bello R.M., Svisero D.P., Valarelli J.V., 1992, Petrographic and microthermometrical studies of emeralds in the "Garimpo" of Capoeirana, Nova Era, Minas Gerais State, Brazil: *Mineral. Deposita*, v. 27, p. 161-168.
- Taylor, R. P., Fallick, A. E., Breaks, F. W., 1992, Volatile evolution in archaic rare-element granitic pegmatites: evidence from the hydrogen isotopic composition of channel H_2O in beryl: *Can. Mineralog.*, v. 30, p. 877-893.
- Wood, D. L., Nassau, K., 1968, The characterization of beryl and emerald by visible and infrared absorption spectroscopy: *Amer. Mineral.*, v. 53, p. 777-800.
- Zimmermann, J. L., 1972, L'eau et les gaz dans les principales familles de silicates. *Mém. Sci. de la Terre, Nancy*, n° 22, 188 p.
- Zimmermann, J. L., 1981, La libération de l'eau, du gaz carbonique et des hydrocarbures des cordiérites. Cinétique des mécanismes. Détermination des sites. Intérêt pétrogénétique: *Bull. S.F.M.C.*, v. 104, p. 325-338.
- Zimmermann, J. L., Jambon, A., Guyetand, G., 1988, Manometric and mass spectrometric analysis of fluids in geological materials: *Geochem. J.*, v. 22, p. 9-21.
- Zimmermann, J. L., Giuliani, G., Cheilletz, A., Arboleda C., 1997, Mineralogical significance of fluids in channels of Colombian emeralds: a mass-spectrometric study: *Intern. Geol. Rev.*, v. 39, p. 425-437.

Zimmermann J.L., Giuliani Gaston, Cheilletz A.

Les fluides dans les émeraudes : leur étude par spectrométrie de masse.

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. 97-102.