

DÉTERMINATION DES SUBSTANCES DE REMPLISSAGE DANS LES ÉMERAUDES

J-P. Chalain, Prof. Dr. H.A. Hänni et Dr. L. Kiefert

Introduction

L'émeraude est une variété de béryl vert. Elle doit sa couleur à la présence de chrome, de vanadium et, dans une moindre mesure, de fer.

La pureté de l'émeraude est altérée par des givres de guérison (voiles, givres secs), des décollements cristallins (généralement parallèles aux faces du prisme), des fractures basales, diverses fissures et de nombreuses inclusions (cristallines, ou fluides à deux ou trois phases...).

Obturer les fissures de l'émeraude à l'aide de diverses substances incolores a pour but d'améliorer sa pureté apparente, durablement ou non. Les produits utilisés peuvent être : des huiles (naturelles ou synthétiques), des résines (naturelles ou à base de résines naturelles) et des colles ou résines artificielles (tableau 1).

L'observation des émeraudes au microscope binoculaire permet souvent de déceler la présence de tels traitements. Observer les émeraudes sous rayonnement ultraviolet (UV) permet même d'apprécier l'étendu du traitement.

Identifier la nature des substances de remplissage dans les émeraudes repose sur des techniques de laboratoire. Les premières analyses de ces substances effectuées en spectrométrie infrarouge à la SSEF Institut Suisse de Gemmologie datent de 1988 (Hänni, 1988). A partir de 1993, répondant à une demande formulée lors du congrès ICA de Tel Aviv, le Dr. Hänni se chargeait d'étudier l'adaptabilité et le vieillissement de ces mêmes substances (tableau 2 ; Hänni, 1995). À ce jour, ce laboratoire possède dans sa base de donnée :

- une trentaine de substances de remplissage analysées en spectrométrie infrarouge, et en spectrométrie Raman,
- une cinquantaine d'analyses d'émeraudes obturées par des substances préalablement identifiées,
- plus de sept cents analyses de substances

identifiées dans des émeraudes en spectrométrie infrarouge et/ou en spectrométrie Raman.

Traitement des fractures

La pureté d'une émeraude est affectée par la visibilité des inclusions cristallines -cristaux, cristaux négatifs, givres de guérison etc.- et des fractures. Ces dernières sont abondantes dans les émeraudes colombiennes. Les inclusions cristallines sont plus fréquentes dans les émeraudes d'autres provenances (Brésil, Russie, Zimbabwe-Sandawana, Afghanistan, Inde, etc.). Il n'existe pas aujourd'hui de traitement pour éliminer les inclusions cristallines dans les émeraudes.

Les fractures ouvertes des émeraudes sont remplies de substances (air, par exemple) dont l'indice de réfraction est différent de celui de l'émeraude. Aussi, la lumière pénétrant l'intérieur de l'émeraude est-elle réfléchi sur la fracture comme sur la surface d'un miroir. Obturer l'intérieur de la fracture, à l'aide d'une substance dont l'indice de réfraction est proche de celui de l'émeraude, a pour effet de laisser la lumière pénétrer à travers la fracture presque sans déviation. L'effet miroir est alors atténué, la visibilité de la fracture est grandement réduite.

En Colombie, au Brésil et dans la plupart des autres pays producteurs, les traitements sont pratiqués directement sur le brut. Pour diminuer leur viscosité les résines artificielles sont chauffées. La pénétration de la substance est favorisée par différentes techniques de pressurisation (presses hydrauliques, pompe à vide [figure 1]). Les colombiens nomment cette technique « oiling » (Ringsrud, 1983), ce qui prête confusion pour des acheteurs non avertis qui croient ces émeraudes seulement huilées.

Les marchands d'émeraudes accordent aujourd'hui une importance à la nature de la substance de remplissage. Alors que les huiles, qu'elles soient naturelles ou

J-P. Chalain, DUG, Responsable des
Diamants la SSEF Institut Suisse de
Gemmologie.

Le Prof. Dr. H.A. Hänni, FGA, Directeur
de la SSEF Institut Suisse de
Gemmologie.

Le Dr. L. Kiefert, FGA, Responsable
des Pierres de Couleur et des perles au
sein de la SSEF Institut Suisse de
Gemmologie.

Huiles : Les huiles sont des corps gras d'origine animale, végétale ou minérale. Elles sont liquides à température ambiante. Elles sont parfois synthétisées par l'homme. Chimiquement ce sont des esters d'acides carboxyliques à longue chaîne, saturées ou non - dits acides gras - et d'un trialcool en C₃, le glycol. La plupart des corps gras végétaux sont des huiles.

Baume du Canada : C'est une résine naturelle (oléorésine) sécrétée par le Baumier du Canada (*Abies balsamea* Miller). Cette substance est une térébenthine jaune pâle dont la teinte fonce avec le temps tandis que sa viscosité augmente. Pour améliorer certaines de ses propriétés physiques, les entreprises commercialisant le Baume du Canada lui ajoutent parfois diverses substances chimiques synthétiques, dans ce cas il n'est plus 100% naturel.

Résines artificielles : Ce sont des colles synthétiques à base de résines thermodurcissables (par ex. résines époxydes) ou thermoplastiques (par ex. colles polyacryliques - polymérisation à l'aide d'un activateur). De nombreuses colles peuvent être mélangées entre elles (colles mixtes). Les résines artificielles n'ont pas d'équivalents naturels.

Résines époxydes : Elles permettent des assemblages mécaniques résistants entre matériaux minéraux, métalliques ou organiques. Elles sont liquides ou solides à température ambiante, suivant la longueur de leur chaîne moléculaire. Elles réagissent avec les corps polyfonctionnels acides ou basiques appelés "durcisseurs" pour donner des produits durs et infusibles. L'absorption infrarouge des vibrations moléculaires cycliques (aromatiques) est caractéristique de cette famille de résine. Les résines époxydes n'ont pas d'équivalents naturels. (d'après B. Sivry)

■ **Tableau 1 :** Définition sommaire de différents types de substances utilisées dans le remplissage des fissures d'émeraude

Nom commercial	Référence fabricant	Fabricant
Résines époxydes et autres résines à durcisseur :		
Araldit	By 158	Ciba-Geigy
Araldit	XW 396	Ciba -Geigy
Araldit	Dy 026 SP	Ciba -Geigy
Laromin	C 260	BASF
Palmoil	Epon 828	Shell
Scandiplex	82	Tempelmann
Opticon	224	Hughes
Résines durcissant aux UV :		
Araldit	XB 5102	Ciba-Geigy
Loctite	302	Loctite
Heliobond		Vivadent
Silux	5515	3M
Scotchbond	7502 A	3M
Demotec 200		MPI

■ **Tableau 2:** Liste de différentes résines artificielles analysées dès 1988.

synthétiques, semblent bien admises par certains marchands, les résines artificielles utilisées dans le traitement des émeraudes depuis une quinzaine d'années sont aujourd'hui moins appréciées. Les raisons de ces différentes « cotes d'amour » appartiennent aux marchands. Même si les résines artificielles ont un rôle de consolidation que n'ont pas les huiles, aucun de ces traitements n'est durable.

L'huile très peu visqueuse a tendance à s'écouler rapidement, mais elle peut être remplacée assez facilement ; les résines artificielles collent parfaitement aux fissures mais, après décomposition, elles sont difficilement remplaçables surtout quand la pierre est aux mains du consommateur final.

Le remplissage des fractures d'émeraude par des substances colorées modifie

à la fois, leur pureté et leur couleur. Ce traitement, surtout pratiqué en Inde, est facilement mis en évidence au microscope binoculaire. Dans ce dernier cas, identifier la substance colorée n'est pas nécessaire car conformément à la réglementation CIBJO, la désignation de l'émeraude sera systématiquement accompagnée de la mention « traitée ». Dans sa version 1997 la CIBJO recommande une information générale sur les traitements à l'aide de substances incolores (CIBJO, 1997). Les substances incolores dans les fractures des émeraudes sont plus difficiles à mettre en évidence que les substances colorées. En effet, certaines substances ont un indice de réfraction si proche de celui de l'émeraude (tableau 3) qu'à l'œil nu la fracture disparaît presque totalement pour un temps.

Observation des fractures

Alors qu'une observation à la loupe 10 x n'est pas toujours suffisante, une minutieuse observation au microscope binoculaire permet de déceler la présence d'une substance de remplissage dans une émeraude. La conclusion que l'on peut tirer d'une telle investigation pourra être exprimée ainsi : « Modification de la pureté évidente » ou en anglais « Evidence of clarity enhancement ». L'observation méticuleuse des fractures sera une étape essentielle avant toute analyse. Identifier la nature de ces substances nécessite des techniques d'analyse spectroscopique nouvelles pour de nombreux laboratoires de gemmologie.

Les fractures observées au microscope binoculaire

Les éclairages utilisés sont : la lumière réfléchie, le fond noir et/ou la fibre optique. Cette dernière permet, bien sûr, un éclairage puissant et ponctuel, mais surtout, une observation plus facile dans différentes orientations (Kammerling et al., 1991). Tenir l'émeraude à l'aide de brucelles fines permet de ne pas opacifier la surface de la pierre avec les traces de graisse laissées par les doigts et ouvrir un champ beaucoup plus large à la fibre optique pour éclairer l'intérieur de la pierre.

Les liquides naturels dans les fractures

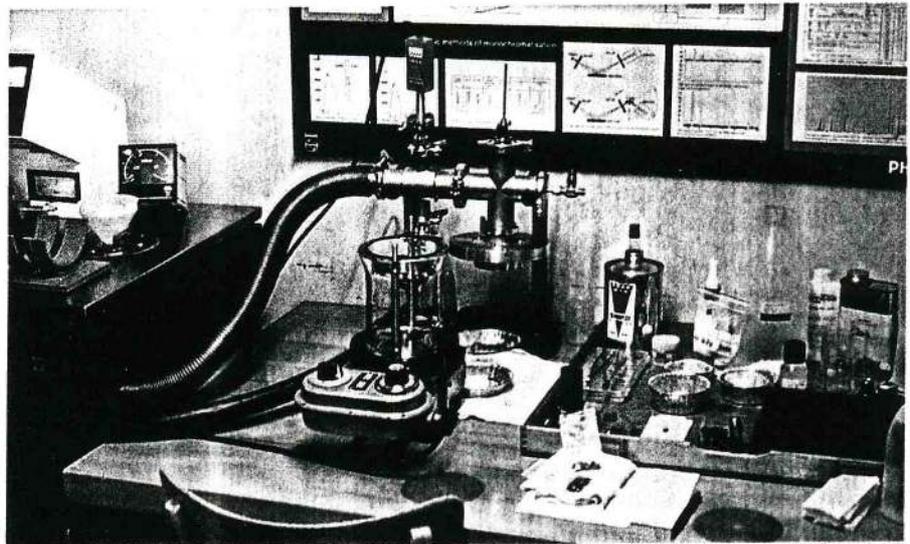
La détection de liquides naturels n'est pas à négliger, car ils pourraient être confondus avec des substances de

remplissage artificielles. Leur existence laisse supposer que la pierre ne présente aucune fracture affleurant en surface (c'est en général le cas des émeraudes de pureté exceptionnelle), ou que la pierre n'a pas été traitée. Les fissures présentant des liquides naturels (saumure) sont souvent disposées dans le plan basal du cristal. Elles sont parfois orientées parallèlement aux faces du prisme (plans de décollement). Il n'est pas rare d'y observer différentes phases liquides, voire solides. Leur géométrie est relativement plane. En éclairage fibre optique, de telles fissures prennent un aspect irisé. Un éclairage rasant peut mettre en évidence les différentes phases caractéristiques. Il n'est pas rare d'y observer des figures contrastées à l'aspect finement dendritique.

Les substances de remplissage artificielles

Les substances artificielles pénètrent dans des fractures en forme de volute, cet aspect étant différent de la géométrie des fractures décrites plus haut. Les liquides qui y sont infiltrés ont un indice de réfraction proche de celui de l'émeraude et, en fonction de l'épaisseur de la fissure, ils créent des effets de dispersion de la lumière qui rappellent les « effets flash » décrits pour les fissures de diamants traités par les procédés Koss, Yehuda, Goldmann, etc. (Kammerling & al., 1994). Si l'huile crée des effets « flash » orangés, les « flashes » changeant rapidement de couleur en fonction de l'orientation de l'éclairage et/ou de l'observation (figure 2) semblent l'exclusivité des résines artificielles. Suivant l'orientation de la fibre optique, le flash paraîtra orange, puis violet, puis bleu... Mais, ces flashes multicolores ne sont pas toujours présents dans les fissures traitées par les résines artificielles. Des flashes uniquement orangés y sont parfois observés. La présence des substances artificielles est souvent trahi par un remplissage incomplet de la fracture. Le liquide présente alors un aspect dendritique grossièrement vermiculé ; s'y ajoutent parfois des bulles de gaz.

■ **Tableau 3 : Classification des différentes substances identifiées en spectrométrie infrarouge. Leurs indices de réfraction sont donnés à titre indicatif (d'après W. Weber).**

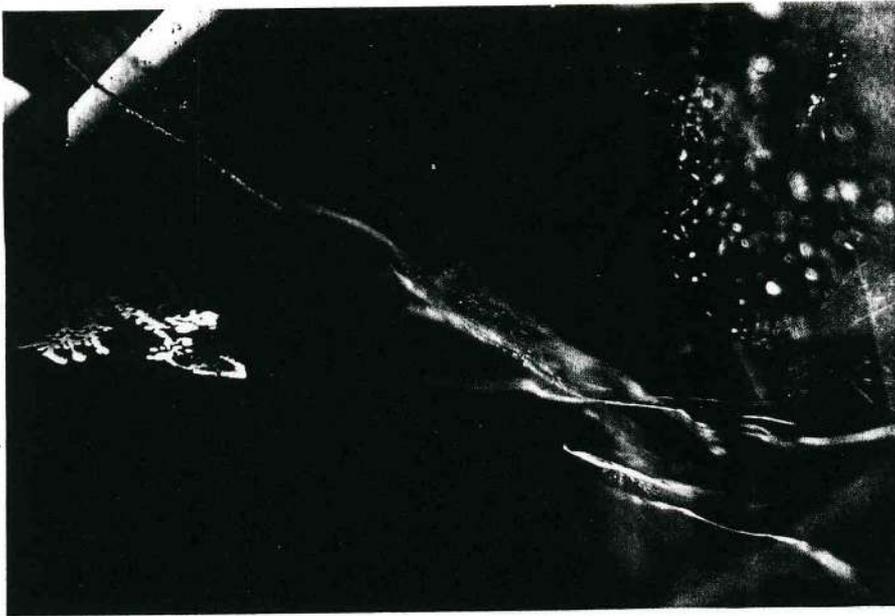


■ **Figure 1 : Cellule de traitement reliée à une pompe à vide sur platine chauffante.** Cet appareil est installé au département de minéralogie de l'Université de Bâle pour consolider les roches trop difficiles à tailler. Pour traiter une émeraude, on place la pierre dans la cellule au dessus de la substance de remplissage, on fait le vide, on descend la pierre dans la substance réchauffée, on remet l'ensemble à pression ambiante. Sous l'effet de la pression, le liquide pénètre à l'intérieur de toutes les fissures ouvertes de la pierre.

■ *Vacuum chamber on heating stage. This system is in use at the Institute of Earth Sciences of Basel University to harden porous rocks to make them workable. For emerald treatment, the cleaned stones are evacuated above the filler, and then lowered into the substance. Normal pressure is admitted when the liquid has penetrated into all open fissures and fractures.* Copyright SSEF Swiss Gemmological Institute.

indice réfraction	
1	Epoxy-phénolique
	Epotek 306 1.588
	Epofix HQ 1.544
	Araldit BY 158 (non communiqué)
	Scandiplex 1.559
	Akemi E 1.519
	Opticon 224 1.553
	Palmoil 1.571
2	Poly-isobutylène styrolisé (durcis aux UV)
	Emfil 5 1.515
	Emfil 9 1.515
	Emfil 20 1.516
	Emfil 30 1.515
3	Polyester aliphatique insaturé (ester d'acide acylique) (durcis aux UV)
	Vitalit 6127 (non communiqué)
	Vitalit 6164 1.451
	Loctite 302 1.485
	LV 15 1.472
	Demotec 1.462
4	Polyester styrolisé
	Depex 1.527
5	Amine aliphatique (durcisseur)
	Laromin C 260 1.500

Notes: Pour comparaison les indices de réfraction de l'émeraude varient entre 1,57 et 1,60.



■ **Figure 2 : Flash multicolore dans une fissure d'émeraude traitée à l'Opticon.**
Ce flash est créé par la dispersion de la lumière qui passe à travers une fissure traitée à l'aide d'une résine artificielle dont l'indice de réfraction est proche de celui de l'émeraude.

■ **Figure 2 : Colour flashes in an Opticon treated fissure of an emerald.**
The colours are due to a dispersion effect. The artificial resin has a refractivity power close to that of emerald. Copyright SSEF Swiss Gemmological Institute.



■ **Figure 3 : Huile décomposée à l'intérieur d'une fissure d'émeraude.**
Pour diverses raisons (après un nettoyage dans un bain aux ultrasons par exemple), les substances utilisées dans le traitement des fissures se décomposent. Elles laissent alors la fissure nettement visible. La décomposition de la substance de remplissage n'est pas l'apanage des résines artificielles comme le montre cette photographie.

■ **Figure 3 : Decomposed oil on the fissure plane of an emerald.**
For various reasons it is possible that filling media dry out or may decompose. Heat, solvents, ultraviolet may be the reasons for disintegration, resulting in an usually whitish appearance which may be easily visible. Copyright SSEF Swiss Gemmological Institute.

Lorsque les substances de remplissage sèchent, elles s'opacifient, les fissures traitées deviennent alors parfaitement visibles (figure 3), d'où la nécessité aujourd'hui d'identifier leur nature.

Les fractures observées aux UV

Les lampes à UV longs (365 nm) utilisées en gemmologie, sont utiles pour la détection des émeraudes fracturées et remplies. Comme de nombreuses matières organiques, la plupart des substances utilisées pour traiter les fractures des émeraudes (huiles et résines) ont une réaction de fluorescence aux rayons ultraviolets. En cela, elles peuvent parfois se distinguer des liquides naturels décrits plus haut. Mais, la genèse des émeraudes colombiennes étant en partie liée à des roches d'origine organique (Cheilletz et al., 1997) il n'est pas exclu que certains liquides présents naturellement dans les fractures aient une fluorescence également.

Les huiles ont en général une réaction de fluorescence jaunâtre, alors que les résines artificielles, lorsqu'elles réagissent, ont une réaction blanchâtre. Loin d'être un critère d'identification fiable, l'observation de cette fluorescence permet surtout d'apprécier la position et la quantité de fractures traitées (figure 4). En effet, les fissures étant alors bien visibles, il est possible de classer l'étendue du traitement dans une des trois catégories réclamées par les marchands : insignifiant, modéré, significatif (réunion ICA, Tucson, 1998). Ce critère ne remplace pas le jugement des marchands à qui il appartient d'évaluer la pureté des pierres. Ainsi, une unique fracture traitée, de très petite dimension et située au centre de la table d'une émeraude, répondra au critère insignifiant, bien qu'après son éventuelle décomposition la visibilité de la fissure aura un impact non négligeable sur la pureté de la pierre.

L'observation des fissures d'émeraude sous rayons ultraviolets permet aussi de parfaitement positionner une fissure traitée dans la pierre. Ceci est une étape importante pour préparer une analyse spectroscopique ponctuelle à la Microsonde Raman ou en spectrométrie infrarouge en transmission.

Analyse des substances de remplissage

Constitution d'une banque de données

Les premières analyses, réalisées en spectrométrie infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) sur des substances de remplissage pures, collectées par la SSEF Institut Suisse de Gemmologie, ont été effectuées entre 1988 et 1995 par un ingénieur chimiste spécialiste des analyses spectrométriques infrarouge appliquées à l'identification de substances organiques (tableau 3). Dès cette époque, il a été montré que le liquide dénommé « Palm Oil », surtout utilisé en Colombie est, contrairement ce que son nom suggère, une résine artificielle époxyde, fabriquée par la Compagnie « Shell » et nommée Epon 828 (Hänni, 1988).

Dès lors, selon leurs propriétés chimiques, on distingue :

- les huiles,
- le baume du Canada,
- les résines artificielles (tableau 1).

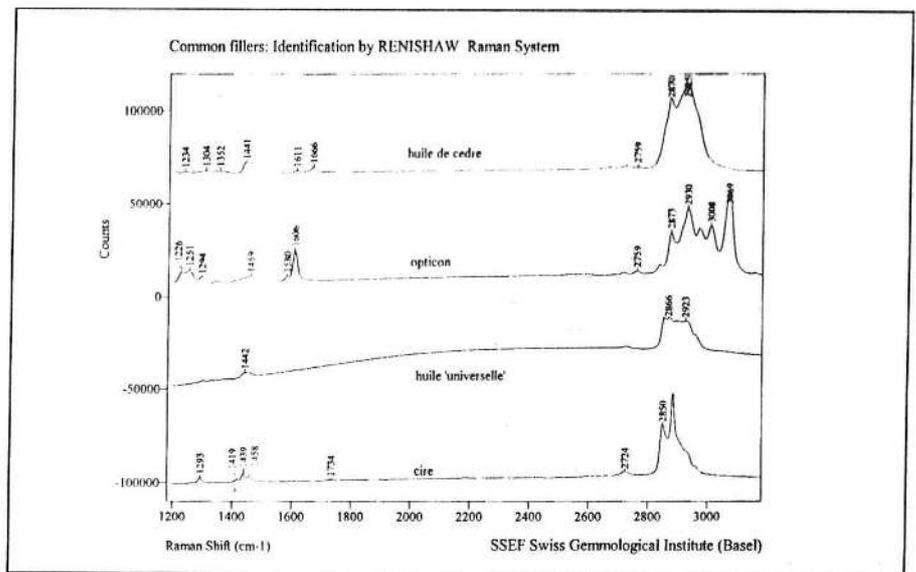
D'autres matières, comme la cire, les durcisseurs de résines artificielles, les différentes poudres de polissage utilisées dans la taille des émeraudes (poudre de diamant, poudre d'oxyde de chrome), ont été également étudiées et introduites comme référence dans la banque de données.

Les premières analyses IRTF de substances de remplissage pratiquées sur des émeraudes datent de la même époque. Pour affiner sa méthode d'identification, la SSEF a fait l'acquisition d'une micro-sonde Raman en 1995. Une deuxième banque de données a été constituée, cette

■ Figure 4 : Détermination, sous exposition aux rayons UV, de la position des fissures traitées dans une émeraude.

L'observation des fissures sous la lampe UV longs (365 nm) permet à la fois de situer la position d'une fissure traitée et de juger l'étendue du traitement.

■ Figure 4 : Fissures filled with artificial resin made visible under UV radiation. The observation under long wave UV radiation delivers a fine method of judging the amount of treatment and finding the best spot for taking the spectral analysis for filler identification. Copyright SSEF Swiss Gemmological Institute.



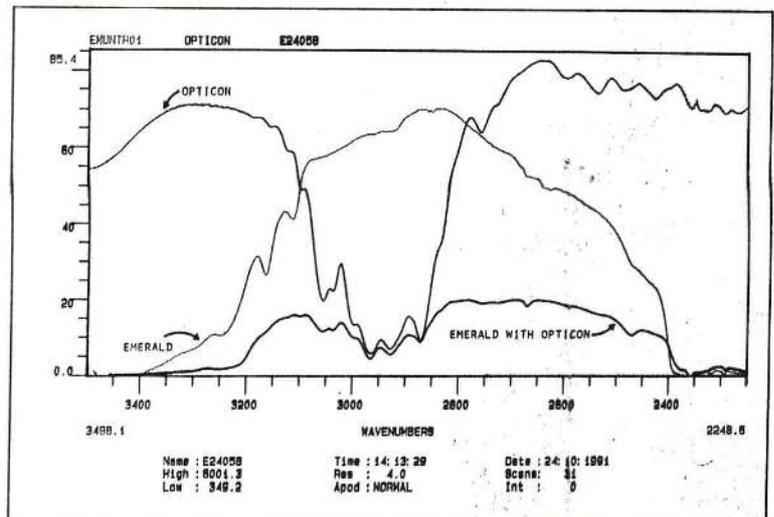
■ Figure 5 : Extrait du catalogue Raman SSEF des substances de remplissage des émeraudes. Ces quatre spectres indiquent que l'analyse Raman des substances de remplissage est suffisamment discriminante pour permettre leur identification. Ces analyses seront souvent complétées par une analyse en spectrométrie infrarouge

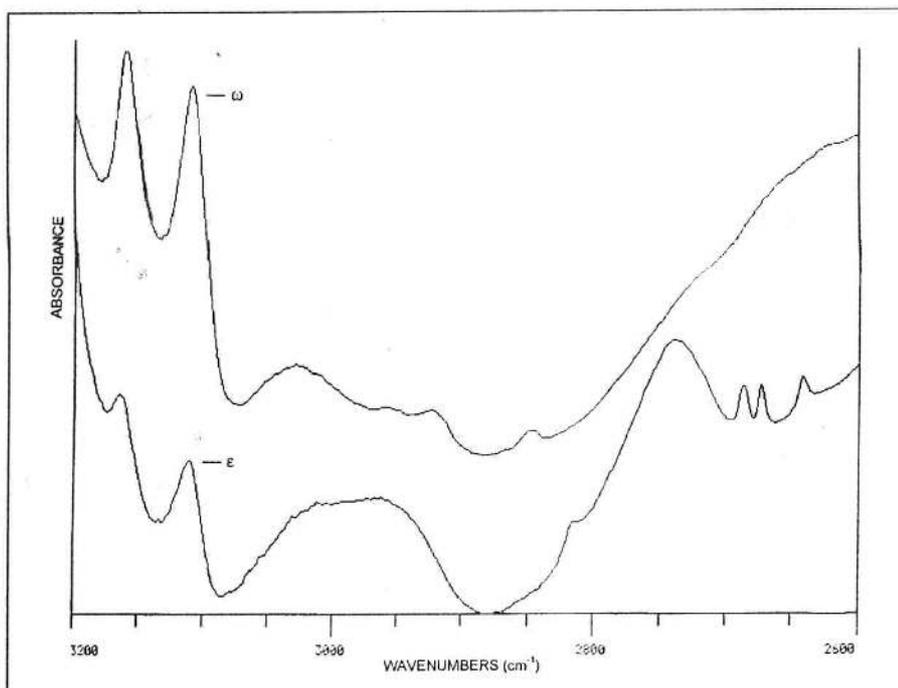
■ Figure 5 : Part of the SSEF reference spectra collection of emerald fillers.

The four spectra of fillers show that the course of the curves allows a discrimination of the substances, thus an identification of products is possible by comparison. Copyright SSEF Swiss Gemmological Institute.

■ Figure 6 : Spectres IRTF d'une émeraude non traitée (au centre), de l'Opticon (en haut) et d'une émeraude traitée à l'Opticon (en bas). Dans cette fenêtre de transmission (3500 cm^{-1} - 2400 cm^{-1}), le recouvrement des absorptions infrarouge de l'Opticon (résine époxyde artificielle) sur celles de l'émeraude est nettement visible.

■ Figure 6 : FTIR spectra of emerald without treatment (middle), of Opticon epoxy resin (top), and of an Opticon treated emerald (below). Within the transmission area offered by the emerald spectrum between 3500 cm^{-1} and 2400 cm^{-1} , the maximal absorption of the artificial resin is clearly visible. Copyright SSEF Swiss Gemmological Institute.





■ Figure 7 : Deux spectres IRTF orientés (e et w) d'une émeraude non traitée. Dans cette fenêtre de transmission l'absorption infrarouge est grandement affectée par l'orientation cristalline de l'échantillon.

■ Figure 7 : Two oriented FTIR spectra of untreated emerald. The e and w vibrations of the emerald show distinct variations within the spectral area defining the "transmission window" between 3500 cm^{-1} and 2400 cm^{-1} . Copyright SSEF Swiss Gemmological Institute.



■ Figure 8 : Accessoire de réflectance diffuse utilisé en spectrométrie infrarouge à la SSEF. L'émeraude est posée sur un miroir. Le faisceau infrarouge passe à travers presque toute la pierre. Contrairement aux analyses effectuées à l'aide de la microsonde Raman, cet accessoire permet d'avoir une analyse globale en IRTF.

■ Figure 8 : Diffused reflectance accessory used at the SSEF together with the Phillips (PU9800) FTIR spectrometer.

The stone is placed on a polished steel mirror and the infrared beam, after finding a random path into and out of the stone, gets focused and directed on the detector. In contrast to the micro-method of analysis with Raman spectrometry, this type of FTIR analysis represents a macro-method giving an average result. Copyright SSEF Swiss Gemmological Institute.

fois-ci en spectrométrie Raman (figure 5). Six mois plus tard, l'identification des substances de remplissage dans les émeraudes était faite en routine au laboratoire, sur la base de la banque de données IRTF et de la banque de données Raman.

D'une manière générale en minéralogie, l'expérience de laboratoire montre que les analyses IRTF et Raman sont très complémentaires. Certaines substances indécélables en IRTF sont identifiées grâce aux analyses en spectrométrie par diffusion Raman. Et inversement, certaines substances difficiles à identifier en spectrométrie Raman (par exemple, l'huile dans les émeraudes donne un spectre difficilement interprétable lorsque l'échantillon est soumis à une excitation laser à argon) sont en revanche facilement mises en évidence en IRTF. Selon la position des fractures à analyser à l'intérieur des émeraudes et la quantité de substance présente, une méthode spectrométrique plutôt que l'autre sera choisie.

Le mélange de différentes substances est également identifiable. Un produit apparu en 1997 aux Etats-Unis, commercialisé sous le nom de « Gematrat », présente les caractéristiques spectroscopiques d'un mélange d'huile et de résine artificielle.

Analyses des substances de remplissage en spectrométrie IRTF

Le spectromètre infrarouge Transformé de Fourier utilisé à la SSEF est un Phillips PU9800. En spectrométrie IRTF, l'émeraude présente une fenêtre de transmission entre 3500 cm^{-1} et 2400 cm^{-1} (figure 6). Bien que les substances organiques analysées en IRTF soient plus facilement identifiées par leur absorption

infrarouge dans la région 1700 - 1600 cm^{-1} , la région 3500 - 2400 cm^{-1} sera utilisée pour les identifications des substances de remplissage des émeraudes. En transmission et en réflectance diffusée, l'absorption de l'émeraude est totale pour des énergies inférieures à 2400 cm^{-1} . Les liaisons moléculaires des substances organiques (groupements carbone - hydrogène [C-H] et les cycles aromatiques) utilisées pour traiter les fractures d'émeraudes présentent des absorptions dans cette même fenêtre. En spectrométrie IRTF, dans le cas d'une émeraude traitée, les absorptions dues aux vibrations moléculaires de la substance de remplissage viennent se superposer au spectre d'absorption de l'émeraude.

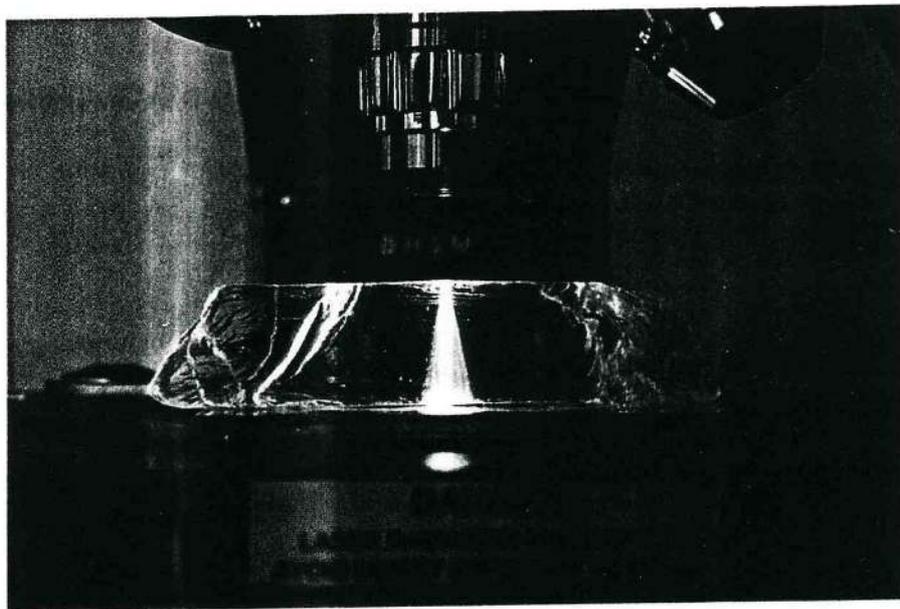
L'utilisation des spectres de référence des différentes substances intervient à ce stade. Les spectres d'absorption de l'émeraude non traitée sont également indispensables. Dans la fenêtre de transmission infrarouge (3500 cm^{-1} - 2400 cm^{-1}), certaines vibrations (notamment O-H) sont orientées, elles modifient notablement l'aspect du spectre en fonction de l'orientation de l'échantillon (figure 7).

Absorption

Les analyses IRTF en absorption donnent des résultats interprétables lorsque le faisceau peut être focalisé sur une fracture dont la position est préalablement repérée (aux UV par exemple). Les échantillons analysés en absorption sont en général de grande dimension (plus de 5 ct), ce qui réduit les difficultés liées à la déviation du faisceau qui passe à travers la pierre, puis en ressort par l'une ou l'autre facette. La principale difficulté de cette méthode consiste, tout à la fois à :

- focaliser le faisceau sur la fracture,
- orienter le faisceau transmis sur le détecteur et,
- conserver une énergie du faisceau transmis suffisante.

Cette manipulation peut prendre plusieurs dizaines de minutes pour un seul échantillon. Il peut arriver, qu'une analyse en absorption, effectuée sur une émeraude traitée, ne donne aucun résultat. En effet, le parcours du faisceau à l'intérieur de la pierre n'est pas parfaitement maîtrisé. Le faisceau peut très bien passer à côté de la fracture traitée. Il est intéressant de noter ici qu'une analyse récente, effectuée par



■ Figure 9 : Faisceau laser focalisé à travers un cristal de spodumène.

Le point focal du faisceau laser définit le volume du matériel analysé (quelques micron cube). Ici la mise au point est faite juste sous la surface supérieure de l'échantillon. Photographie réalisée par T. Ostertag.

■ Figure 9 : Laser beam focused into a spodumene crystal.

This picture demonstrates how the beam at its narrowest point is able to analyse in the depth of a transparent medium. The excited volume is in the region of a few cubic microns. Photo by Thomas Ostertag.

cette méthode sur du brut colombien parfaitement exempt de fractures traitées, a révélé la présence de très faible quantité de liaisons C-H. Ces analyses ont été effectuées sur un échantillon parfaitement nettoyé (d'éventuelles traces de graisse laissées par les doigts du manipulateur étant parfaitement décelables en spectrométrie IRTF). Or, on sait que des traces de matière organique (CH_4) naturellement présente dans des émeraudes colombiennes ont été décrites. Celles-ci prennent place dans les saumures des inclusions fluides à plusieurs phases et surtout dans les canaux structuraux (Zimmermann & al., 1997).

Réflectance diffuse

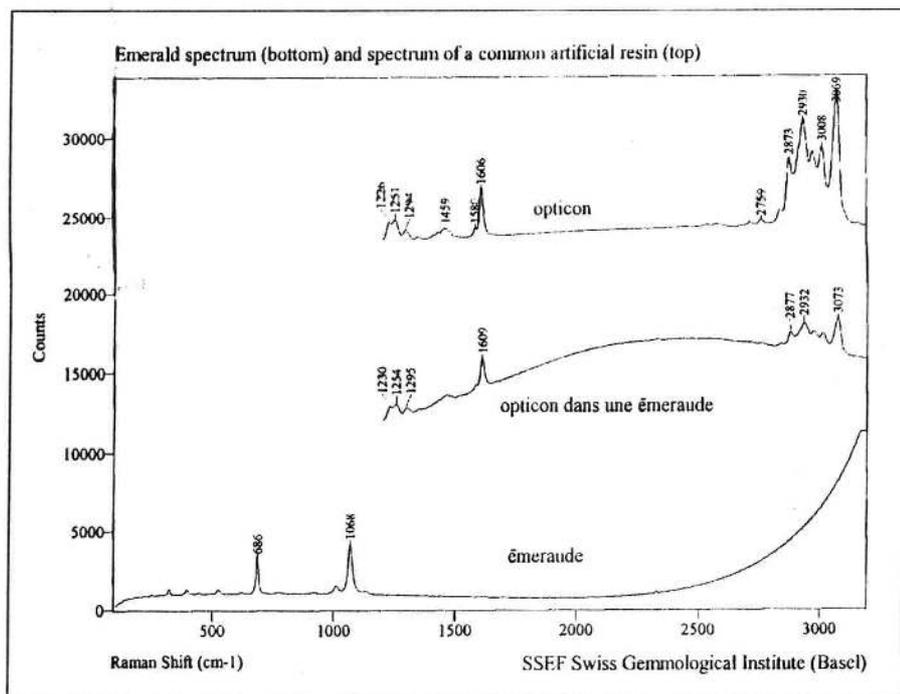
De par sa conception, l'outil dit de réflectance diffuse utilisé en spectrométrie IRTF (figure 8) présente l'avantage de faire passer le faisceau dans la plus grande partie de la pierre. Contrairement aux analyses en absorption, il n'est donc pas nécessaire de chercher une orientation particulière de la pierre, le faisceau devant être uniquement focalisé sur le miroir de l'outil. Ceci représente un gain de temps appréciable.

Par contre, la dimension des pierres analysables est limitée aux dimensions de l'appareil. Des pierres de plus de 40 ct entrent difficilement dans l'appareil !

Du fait que le faisceau interagit avec un volume plus grand, une perte d'énergie non négligeable du faisceau réfléchi est imputable à l'emploi de cet outil. Quand aucune substance de remplissage n'est identifiée à l'aide de cet outil, alors que la présence d'un traitement est visible au microscope binoculaire, il est nécessaire d'effectuer une analyse plus localisée, à l'aide de la microsonde Raman.

Analyse des substances de remplissage en microspectrométrie Raman

La microsonde Raman utilise la SSEF est un système Raman Renishaw 1000 équipé d'un détecteur CCD Peltier et d'une source laser à argon ionisé (514 nm), d'une puissance de 25 mW. Les objectifs montés sur le microscope sont des Olympus série BH à grossissement x5, x10, x20, x50. En effectuant une analyse en mode étendu, il est possible d'enregistrer un spectre de 100 à 9000 cm^{-1} avec une résolution de 2 cm^{-1} (Hänni et al., 1997).



■ Figure 10 : Spectres Raman de l'Opticon (en haut), de l'émeraude (en bas) et de l'Opticon dans une émeraude (au centre). L'analyse Raman d'une fissure traitée à l'Opticon révèle distinctement la présence de la substance de remplissage.

■ Figure 10 : Raman spectra of Opticon epoxy resin (top), of emerald without treatment (bottom), and of an Opticon treated emerald (middle). The valuable peaks are in the 1200 to 1800 cm^{-1} area and around 2800 cm^{-1} to 3200 cm^{-1} where the vibrations of organic fillers are visible. Copyright SSEF Swiss Gemmological Institute.

Après avoir analysé toutes les substances disponibles au laboratoire de la SSEF, nous avons conclu qu'elles présentent des spectres significativement différents, donc, qu'elles sont identifiables par cette méthode (figure 5). L'analyse des substances dans les émeraude donne un recouvrement des spectres Raman de l'émeraude et des substances facilement interprétables (figure 10). Toutes les analyses Raman des substances de remplissage dans les émeraude donnent des résultats corroborés en spectrométrie IRTF.

L'analyse Raman se fait en focalisant un faisceau laser à l'intérieur d'une fracture d'émeraude remplie. Cette analyse est ponctuelle, contrairement à la spectrométrie IRTF en réflectance diffuse. Il convient donc au préalable de parfaitement positionner la fracture à analyser (grâce à une observation aux UV par exemple). Malgré tout, cette opération délicate à mettre en oeuvre n'aboutit pas toujours et doit être renou-

velée en plusieurs endroits. Le temps passé peut être alors considérable.

Pour l'analyse des substances de remplissage en spectrométrie Raman, deux régions sont intéressantes : 1200 - 1700 cm^{-1} et 2800 - 3100 cm^{-1} . La dernière région est parfois masquée par une très forte fluorescence, mais elle est exploitable en spectrométrie IRTF. Par contre, la première région, inexploitable par les moyens IRTF en place au laboratoire, est la base de toutes les déterminations faites en spectrométrie Raman (Kiefert et al., 1996).

Par le biais de cette analyse focalisée (figure 9), la microsonde Raman apporte une sensibilité inégalée en spectrométrie IRTF par absorption non focalisée. Là où un traitement est décelé à l'aide de la binoculaire et où les analyses IRTF sont inefficaces pour identifier la substance de remplissage, bien souvent la microsonde Raman apporte une réponse positive (figure 10).

Conclusion

Il est aujourd'hui possible d'identifier la nature des substances de remplissage des émeraude grâce à la spectrométrie Raman et à la spectrométrie infrarouge. Ces techniques modernes sont complémentaires des observations que l'on peut effectuer au microscope binoculaire ou aux UV. Pour un observateur expérimenté, ces dernières peuvent aider à déceler la présence d'un traitement par remplissage des fissures ouvertes, sans toutefois conduire à en identifier la nature.

Les analyses des substances de remplissage des émeraude sont parfois délicates à interpréter en raison :

- des variations des absorptions infrarouges de l'émeraude en fonction de l'orientation du cristal,
- des substances de remplissage qui, à l'intérieur d'une même émeraude, peuvent être mélangées.
- de la présence de traces de substances organiques naturelles dans les inclusions des émeraude non traitées.
- du remplissage éventuel de fissures par des résines artificielles non époxydes (tableau 3) et donc sans liaisons aromatiques.

Il arrive dans environ 5% des cas, que des identifications n'aboutissent pas. Ces cas se produisent en général lorsqu'on observe au microscope binoculaire des substances de remplissage opaques dénaturées, qui ont perdu leurs caractéristiques chimiques originelles.

Il y a sur le marché actuellement un grand nombre d'émeraude dont les fissures sont obturées par des résines artificielles. Il existe des processus pour éliminer ces substances. Après « nettoyage », la pureté des émeraude est grandement diminuée. Un nouveau traitement s'impose alors, ... avec une huile ou du baume du Canada.

Remerciements

Les auteurs souhaitent vivement remercier E. Fritsch pour ses conseils avisés lors de la relecture de l'article, ainsi que G. Giuliani, P. Zecchini, W. Weber, R. Naftule, A. Sofiov et D. Piat.

DETERMINATION OF THE NATURE OF EMERALD FILLERS

by J-P. Chalain, Prof. Dr. H.A. Hänni et Dr. L. Kiefert

Abstract: For many centuries, fissures of emeralds have been filled with oils and other natural substances to enhance their clarity. For approximately 15 years, the substances used also comprise various artificial resins, mainly epoxy resins. The various substances have different stability, but none of the treatments is permanent. Oils are the most volatile of the fissure filling media used, but they can easily be cleaned out of the stone and refilled. Artificial resins, on the other hand, are much more durable, but they also decompose with

time and are then hard to remove. Because of this, the trade often requires an identification of these substances. The SSEF Swiss Gemmological Institute has been a pioneer for such identifications (Hänni, 1988). Identification can be performed by Infrared and/or Raman spectroscopy. The first step in fissure filler identifications is a visual observation in the microscope and under long-wave UV-light to estimate the presence or absence of a filler as well as its position in the stone. Afterwards an identification is performed with one or

both of the above mentioned methods. At the SSEF laboratory, these two methods are applied in a complementary way where Infrared spectroscopy is used as a macro methods and Raman spectroscopy as a micro method. Once a spectrum is obtained with either one of the instruments, it is compared to the extensive data bank of either Infrared or Raman spectra of the pure filler substances. The present paper gives an overview of common emerald fillers and describes in detail their identification with Infrared and Raman spectroscopy.

Références et bibliographie

- Bosshart G. (1991) Emeralds from Colombia (Part II). *Journal of Gemmology*, 22, 409-425.
- Cheilletz A. et Guiliani G. (1997) Comment se forment les émeraudes- La Recherche vol. 303 48 - 52.
- CIBJO (1997), Livre des gemmes, UBOS Bern, 96-97.
- Epstein D.S. (1989) The Capoeirana emerald deposit near Nova Era, Minas Gerais, Brazil. *Gems & Gemology*, vol. 25, No.3, 150-158.
- Federman D. (1998) Emerald on Trial *Modern Jeweler* January 1998.
- Hänni H.A. et al. (1997) A Raman microscope in the gemmological laboratory: First experiences of application. *Journal of Gemmology*, 25, 6, 394-406.
- Hänni H.A. (1988) An oil well in garden? *Swiss Watch & Jewelry Journal*, march 1988.
- Hänni H.A. (1992) Identification of fissure-treated gemstones - *Journal of Gemmology*, 23 (4), 201-5.
- Hänni H.A. (1993) Hydrothermal synthetic emeralds from Australia : Emeralds and pink beryls. *Swiss Watch and Jewellery Journal*, 1/1993, 133-136.
- Hänni H.A. (1995) ICA Emerald enhancement: which filler is best. ICA Conferences, Tokyo.
- Hänni H.A. et al. (1996) How to identify fillings in emeralds using Raman spectroscopy. *Jewellery News Asia* - sept. 96
- Hänni H.A., Kiefert L., Chalain J-P. & Wilcock I. (1997). A Raman microscope in the gemmological laboratory: First experiences of application. *Journal of Gemmology*, vol.25, 6, 394-406.
- Hurwit K.N. (1989) *Gem Trade Lab Notes*. Emerald with plastic-like filling. *Gems & Gemology*, vol. 25, No.2, 104.
- Johnson M. et al. (1998). How to detect clarity enhancement in emeralds - *Modern Jeweler* January 1998.
- Kammerling R.C. (1993) *Gem Trade Lab Notes*. Emerald with large filled etch channels. *Gems & Gemology*, vol. 29, No.4, 280.
- Kammerling R.C., Koivula J.I., Kane R.E., Maddison P., Shigley J.E., Fritsch E. (1991) Fracture filling of emeralds. *Gems & Gemology*, vol. 27, No.2, 70-85.
- Kammerling R.C., Maddison P., Johnson M.L. (1995) *Gem Trade Lab Notes*. Emerald with unusual flash-effect colors. *Gems & Gemology*, vol. 31, No.1, 54.
- Kammerling R.C., McClure S.F., Johnson M.L., Koivula J.I., Moses T., Fritsch E., Shigley J.E. (1994) An update on filled diamonds: identification and durability. *Gems & Gemology*, vol. 30, No.3, 142-177.
- Kane R.E. (1990) *Gem Trade Lab Notes*. Emerald with filled fractures. *Gems & Gemology*, vol. 26, No.1, 95-96.
- Kazmi A H., Snee L W (Eds) (1989) *Emeralds of Pakistan : Geology, Gemology and Genesis*. Van Nostrand Reinhold, New York.
- Kiefert L. et Hänni H.A. (1996). Detection of fissure fillings in emeralds using a Raman Microscope. *Proceedings of 2nd Australian Conference on Vibrational Spectroscopy*. Queensland University of Technology p.73-74.
- Koivula J.I., Kammerling R.C., Fritsch E., Johnson M.L., DeGhionno D. (1994) *Gem News*. New emerald treatment/polishing systems from Israel. *Gems & Gemology*, vol. 30, No.2, 122-132.
- Laskovenko A.F., Zhernakov V.I. (1995) An update on the Ural emerald mines. *Gems & Gemology*, vol. 31, No.2, 106-113.
- Ostertag T. (1996). *Spezielle Anwendung der Raman-Spektroskopie in der Gebieten der Mineralogie, Petrologie und Gemmologie*. Diplomarbeit, Freiburg im Breisgau.
- Ringsrud R. (1983) The oil treatment of emeralds in Bogota, Colombia. *Gems & Gemology*, vol. 19, 149-56.
- Shida J. (1991) Enhanced emeralds - How it must be dealt with. ICA Gems News, Hawaii meeting, lecture and abstract.
- Sivry B. (1985) *Colles et adhsifs Encyclopaedia Universalis Corpus* 5, 74-78.
- Themelis T. (1990) Oiling emeralds. *Cornerstone*, July, 21- 24
- Weber W. (1994). *Communication personnelle*.
- Wood DL., Nassau K. (1968). Characterisation of beryl and emerald by visible and infrared absorption spectroscopy. *American Mineralogist*, 53, 777-800.
- Zimmermann J.L., Giuliani G., Cheilletz A. et Arboleda C. (1997). Mineralogical Significance of fluids in channels of Colombian emeralds: a mass-spectroscopic study. *International Geology Review*, vol.39, 425-437.