

Mise à Jour sur la Détermination des Substances de Remplissage dans les Émeraudes

Jean-Pierre Chalain

SSEF Swiss Gemmological Institute, Falknerstrasse 9, CH-4001 Basel

Résumé

Cet article présente tout d'abord un bref rappel des méthodes analytiques qui permettent de distinguer huile, baume du Canada et résine artificielle lorsque ces substances masquent les fissures d'émeraude. Ensuite, nous montrons qu'après un test de vieillissement artificiel, une résine artificielle nommée Permasafe a jauni. Nous indiquons également que lors de la détermination des substances de remplissage des émeraudes par spectrométrie infrarouge, malgré une absorption au-delà de 3000 cm^{-1} , l'huile de girofle ne peut pas être confondue avec les résines artificielles.

Nous mettons en évidence que les liaisons C-H naturellement présentes dans les inclusions d'émeraudes sont détectables en spectrométrie infrarouge. En conséquence, ceci peut influencer l'interprétation du spectre infrarouge des substances de remplissage surtout quand leur signal est faible. Nous montrons enfin, qu'un savon liquide et un joint optique pour réfractomètre sont des substances qui peuvent également interférer avec les spectres des substances de remplissage s'ils sont présents sur des émeraudes analysées.

English abstract

First of all we present a short recall of the analytical methods that make it possible to distinguish oil, Canada balsam and artificial resin, when they enhance emeralds. Then, we show that later to an artificial ageing test, Permasafe (an artificial resin) turns from colourless to yellow. We also state that at the time of the determination of an emerald filler by mean of infra-red spectrometry, in spite of an absorption beyond 3000 cm^{-1} , clove oil cannot be mixed up with artificial resins. We also show that the C-H chemical bounds naturally present in some inclusions of emerald are detectable in infra-red spectrometry. This must be taken into account as eventually influencing the interpretation of an infra-red spectrum of an emerald filler. Lastly, we show that a liquid soap and a liquid for refractometer may also interfere with the spectra of emerald fillers especially when the analysed emeralds were cleaned out from artificial resin.

I - Introduction

Cet article fait suite à celui publié en 1998 par l'Association Française de Gemmologie

(Chalain et al. 1998) et reprend les termes de l'exposé présenté lors du Deuxième Rendez-vous Gemmologique de Paris.

Les fissures des émeraudes s'opposent parfois au passage de la lumière et créent un effet miroir qui altère leur pureté. Cet effet indésirable peut être atténué en les remplissant par diverses substances dont les indices de réfraction sont proches de celui de l'émeraude. Traditionnellement les huiles et parfois le baume du Canada sont utilisés. Depuis une quinzaine d'années des résines artificielles (colle époxy, araldites, etc.) les ont remplacés. Ces dernières ont un indice de réfraction si proche de celui de l'émeraude que leur pouvoir masquant est largement supérieur à celui des huiles et du baume du Canada.

Par contre, après plusieurs années passées à l'intérieur des fissures, pour diverses raisons, elles peuvent s'altérer, s'opacifier et faire réapparaître des fissures qu'auparavant elles cachaient (Federman, 1998). Cette altération est d'autant plus préjudiciable aux émeraudes que contrairement aux premières substances, il est quasiment impossible de totalement extraire les résines artificielles des fissures, tout au plus peuvent-elles être partiellement nettoyées.

Déterminer les différentes substances de remplissage des émeraudes est donc devenu une nécessité. C'est pourquoi dès 1995, la SSEF-Institut Suisse de Gemmologie proposait à ses clients de distinguer huiles, baume du Canada et résines artificielles (SSEF, 1998). Ce service d'identification est basé sur des observations et des analyses spectrométriques infrarouge et/ou Raman.

Chaque année de nouvelles substances de traitement apparaissent sur le marché. De plus, à cause du « nettoyage » que subissent certaines émeraudes, les analyses spectrométriques sont repoussées aux limites de leur sensibilité. L'objet de cet article est donc de faire le point sur les recherches effectuées dans ce domaine depuis la publication précédente.

II - Rappel sur la détermination des substances

Observations

Avant de déterminer la nature des substances de remplissage des émeraudes, il est nécessaire d'observer méticuleusement les fissures au microscope binoculaire en utilisant différents éclairages, fond noir, fibre optique, en transmission. Des informations précieuses seront également recueillies en observant les pierres sous une lampe à ultraviolets (ondes longues). A ce stade, la présence ou l'absence de traitement est souvent évidente, mais la distinction entre huile, baume du Canada et résine artificielle sera établie en spectrométrie infrarouge ou en spectrométrie Raman (Chalain et al., 1998).

Spectrométrie infrarouge

Plusieurs méthodes d'analyses infrarouge sont utilisables. La SSEF effectue l'essentiel de ses analyses en utilisant un outil de réflectance diffuse qui présente l'avantage de faire passer le faisceau infrarouge plusieurs fois et en différents endroits à travers l'émeraude. Ainsi, le mince faisceau infrarouge du spectrophotomètre a-t-il statistiquement plus de

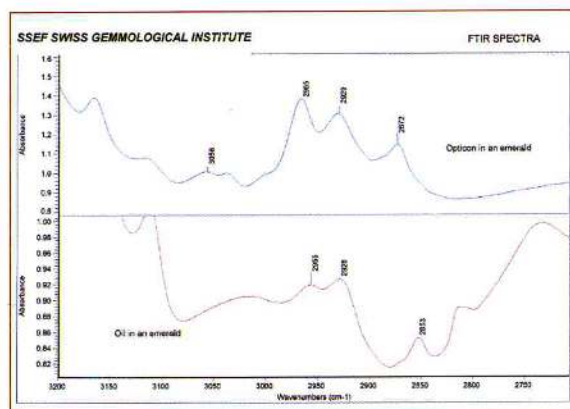


Figure 1 : Comparaison des spectres infrarouge de l'huile et de l'Opticon™. La spectrométrie infrarouge permet de différencier huile, résines artificielle (ici Opticon™) en tant que substance obturatrice d'émeraude. L'absorption au-delà de 3000 cm^{-1} (3056) est caractéristique des résines artificielles. Les deux spectres sont présentés dans deux orientations cristallines différentes.

Figure 1: Comparison of infra-red spectra of oil and Opticon™. When they are used as emerald fillers oil and artificial resin (here Opticon™) may be separated by infra-red spectrometry. Absorption beyond 3000 cm^{-1} (3056) is characteristic of artificial resin. The two spectra were recorded in two different crystalline orientations.

chance de rencontrer une fissure traitée que lorsqu'il passe directement à travers l'échantillon en transmission directe. Quoiqu'il en soit, ces deux méthodes permettent de distinguer les résines artificielles des huiles par la présence de leurs liaisons carbonées cycliques. L'émeraude présentant en spectrométrie infrarouge une très forte absorption des énergies inférieures à 2500 cm^{-1} (Chalain et al. 1998 ; Zecchini et al. 1998, Kiefert et al. 1999), le domaine spectral étudié sera compris entre 2700 et 3200 cm^{-1} et les liaisons cycliques recherchées seront détectées entre de 3055 et 3065 cm^{-1} (Figure 1).

Spectrométrie Raman

Lorsque les analyses infrarouges ne sont pas concluantes, le recours à la spectrométrie Raman est nécessaire. Les observations des fissures au microscope binoculaire et en lumière ultraviolette sont indispensables pour définir précisément le point focal de l'analyse Raman. La région spectrale étudiée par cette méthode est complémentaire de la précédente car ici, on mettra en évidence la présence des liaisons cycliques des résines artificielles autour de 1600 cm^{-1} .

III - Les nouvelles substances étudiées

Chaque année, de nouvelles substances sont analysées pour compléter la banque de données de substances de remplissage d'émeraude. En 1998, Permasafe est arrivé sur le marché. Cette substance présente les mêmes caractéristiques spectroscopiques que les résines artificielles. De nombreuses publications la décrivent (Fritsch et al., 1999 ; Johnson et al., 1999 ; Kiefert et al., 1999 ; Michelou et al., 1999).

La SSEF a appliqué un test de vieillissement artificiel à ce matériau en l'exposant pendant plus de cinq semaines sous une lampe solaire. A l'issue de ce test, l'échantillon exposé a été comparé à un témoin scié à partir du morceau offert par le producteur (Figure 2). Il est évident qu'après ce test le Permasafe a jauni. Toutefois, il faut relativiser les effets de ce jaunissement en soulignant qu'à l'intérieur d'une fissure d'émeraude l'épaisseur du matériau de remplissage même jauni n'affectera probablement pas la transparence de la pierre.

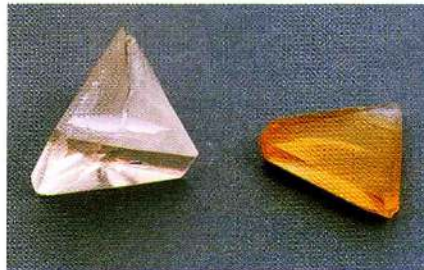


Figure 2 : Permasafe avant et après un test de vieillissement artificiel. Après une exposition de plusieurs semaines sous une lampe solaire un morceau de Permasafe a jauni. Il est comparé à un échantillon témoin incolore qui n'a pas été exposé. © SSEF Swiss Gemmological Institute

Figure 2 : Permasafe before and after an artificial ageing test. A piece of Permasafe becomes yellow after several weeks of exposure under a solar lamp. The picture shows the comparison of the original colourless sample versus the artificially aged sample. © SSEF Swiss Gemmological Institute

Une autre substance de remplissage a été étudiée en 1999 : l'huile de girofle. Cette huile fortement aromatisée a été décrite par Johnson (1999) comme présentant des liaisons chimiques de type cycle aromatique. Potentiellement, elle aurait donc pu être confondue avec des résines artificielles lors d'une identification spectroscopique. Cette huile n'est pas utilisée fréquemment pour traiter les émeraudes, probablement à cause de la très forte odeur qu'elle dégagerait à l'intérieur du pli en papier d'une émeraude. Il était malgré tout important d'étudier ses propriétés en spectrométrie infrarouge et Raman. L'huile de girofle présente effectivement des cycles aromatiques et des liaisons C-H décelables en spectrométrie infrarouge et en spectrométrie Raman.

En infrarouge, ces bandes d'absorption sont suffisamment décalées par rapport à celles des résines artificielles pour qu'elles puissent être différenciées (Figure 3). En spectrométrie Raman, une différenciation est également établie, mais les résultats ne sont pas présentés ici (cf. Kiefert et al., 1999).

IV - Nouvelles précautions spectroscopiques

Les émeraudes traitées avec une résine artificielle sont parfois nettoyées pour remplacer cette substance devenue indésirable par de l'huile ou du baume du Canada (Michelou, 1999). Avant que l'une de ces dernières substances soit introduite, les émeraudes nettoyées sont soumises aux laboratoires pour s'assurer que la présence de résine artificielle n'est plus décelable. Lorsque de telles pierres sont analysées, les instruments opèrent souvent aux limites de leur sensibilité à cause de la faible quantité de substance à détecter. Faire des analyses dans ces conditions augmente les risques d'erreur d'interprétation.

C'est pourquoi il devenait important d'étudier d'une part les liaisons C-H des substances naturellement présentes dans les inclusions des émeraudes (Cheilletz et al., 1997 ; Zimmermann et al., 1997) et d'autre part les propriétés spectroscopiques de deux substances polluantes. Ces études ont été menées en spectrométrie infrarouge et Raman.

Liaisons C-H dans les inclusions d'émeraudes

Un brut d'émeraude colombienne hexagonal biterminé non traité, car ne présentant aucune

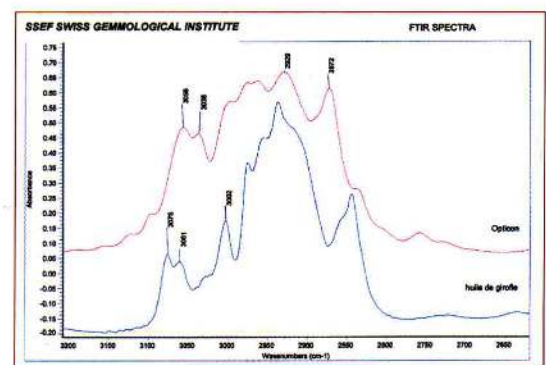


Figure 3 : Comparaison des spectres infrarouge de l'huile de girofle et de l'Opticon™. Malgré la présence de cycles aromatiques dans l'huile de girofle, le spectre infrarouge de cette huile est suffisamment caractéristique pour qu'elle ne soit pas confondue avec une résine artificielle.

Figure 3 : Infra-red spectrum of clove oil compared with that of Opticon™. In spite of the presence of aromatic chemical bounds in clove oil, its infra-red spectrum is sufficiently characteristic so that it will not be mixed up with an artificial resin.

fissure, a été étudié en spectrométrie infrarouge. La base du cristal présente un champ de très petites inclusions trois phases alors que sa partie supérieure est pure. Le Professeur Hänni a scié le brut perpendiculairement à l'axe du prisme à l'aide d'un fil diamanté sous un jet d'eau afin de séparer la partie contenant les inclusions du reste.

Les deux parties ont été analysées séparément en spectrométrie infrarouge dans la direction de l'axe optique. Alors que le spectre obtenu sur la partie contenant les inclusions trois phases indique la présence de liaisons C-H, rien n'a été décelé dans la partie exempte d'inclusions (Figure 4).

Les liaisons C-H décelées présentent un faible triplet (2849, 2872, 2926 cm^{-1}) similaire à celui qui est considéré en spectrométrie infrarouge comme étant caractéristique de la plupart des huiles de traitement à l'exception de l'huile de cèdre (Zecchini et al., 1998 ; Chailain et al., 1998 ; Johnson et al., 1999 ; Kiefert et al., 1999). Cette étude montre qu'entre 2800 et 3100 cm^{-1} , les inclusions des émeraudes colombiennes peuvent avoir les mêmes caractéristiques spectroscopiques

infrarouge que celles de certaines huiles de traitement. Ceci souligne qu'il est important de procéder à une observation au microscope binoculaire pour s'assurer de la présence d'un traitement avant de procéder à des analyses de détermination.

Substances polluantes

Une substance polluante est une substance qui peut être présente sur la surface ou à l'intérieur d'une émeraude et qui, lors d'une analyse montre des propriétés spectroscopiques similaires à celles des substances obturatrices (huile, baume du Canada ou résine artificielle). La première substance polluante décrite est la graisse de doigt (Zecchini et al., 1998).

Face aux difficultés d'analyses créées par le « nettoyage » des

émeraudes, la SSEF a recensé et analysé deux autres substances potentiellement polluantes.

Un savon liquide (Palmolive) a été analysé en spectrométrie infrarouge. Quelques gouttes de ce savon sont toujours ajoutées à l'eau déminéralisée qui est utilisée pour les mesures de densité. Des traces de ce savon pourraient donc rester sur des émeraudes analysées. Dans la région 3200–2800 cm^{-1} , le savon liquide présente, un triplet (2854, 2935, 2960 cm^{-1}) qui pourrait être confondu avec les caractéristiques spectroscopiques de l'huile. Il est donc important de bien rincer les émeraudes avant de les analyser en spectrométrie infrarouge.

Un joint optique liquide pour réfractomètre (iodure de méthylène saturé en soufre ;

$n=1,79$) distribué par le GAGTL (The Gemmological Association and Gem Testing Laboratory of Great Britain) a été analysé en spectrométrie infrarouge et en spectrométrie Raman. Il est utilisé au laboratoire pour mesurer l'indice de réfraction des émeraudes. En infrarouge, ce produit présente deux fortes bandes d'absorption à 3045 et à 2967 cm^{-1} (Figure 5). Au cas où des traces de ce liquide resteraient sur la surface d'une émeraude ou bien auraient pénétré l'intérieur d'une fissure ouverte par capillarité, l'interprétation de l'analyse infrarouge pourrait être faussée. En effet, la présence de ces deux bandes d'absorption pourrait conduire à une erreur d'interprétation puisqu'elles sont très similaires à celles que l'on trouve dans les résines artificielles. Il est donc important d'analyser les émeraudes en spectrométrie infrarouge avant d'en mesurer leurs indices de réfraction.

Il faut cependant relativiser l'importance de cette situation, car ce liquide est très volatil et s'évapore rapidement de l'émeraude. Par ailleurs, il ne pourrait conduire à une mauvaise interprétation que dans le cas de signaux très faibles. De plus, son spectre Raman, dans

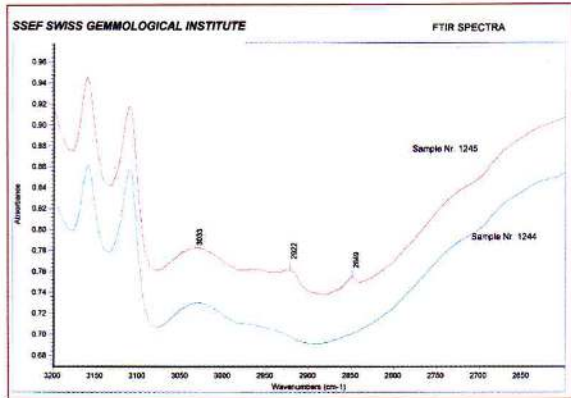


Figure 4 : Présence de liaisons C-H dans une émeraude non traitée. Les deux échantillons No. 1244 et No. 1245 sont issus du même brut d'émeraude non traité. Alors que l'échantillon 1244 ne montre aucune inclusion, l'échantillon 1245 présente un champs d'inclusions trois phases traversé par le faisceau infrarouge pour cette analyse. Les inclusions trois phases présentent des liaisons C-H naturelles détectables en spectrométrie infrarouge.

Figure 4 : Presence of C-H bounds in an none-treated emerald. Two samples Nr. 1244 and Nr. 1245 were sawn from the rough of a none treated emerald. Whereas sample 1244 does not show any inclusion, sample 1245 presents a field of three phases inclusions. When the infrared beam crosses this last area for analysis, C-H chemical bounds are detected on the contrary of sample 1244.

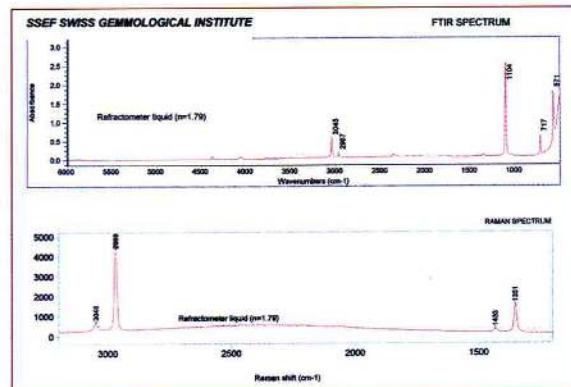


Figure 5 : Spectres infrarouge et Raman d'un liquide pour réfractomètre. Dans le domaine spectral 2700 – 3200 cm^{-1} , le liquide pour réfractomètre présente certaines absorptions infrarouge très semblables à celles qui sont caractéristiques des résines artificielles. En spectrométrie Raman, la région spectrale étudiée étant située autour de 1600 cm^{-1} , ce liquide présente des propriétés totalement différentes des résines artificielles.

Figure 5 : Infra-red and Raman spectra of a refractometer liquid. In the spectral range between 2700 - 3200 cm^{-1} , the refractometer liquid shows some infra-red absorption similar to those that are characteristic for artificial resins. On the contrary, when analysed in Raman spectrometry around 1600 cm^{-1} , this liquid shows properties completely different from those of artificial resins.

la région analysée (autour de 1600 cm^{-1}), ne présente aucun pic pouvant conduire à une erreur d'interprétation (Figure 5).

V - Conclusion

Le traitement des fissures d'émeraude évolue sans cesse depuis que les premières résines artificielles sont apparues sur le marché. Alors qu'il y a quinze ans, l'Opticon™ était quasiment la seule résine artificielle utilisée à côté des huiles et du baume du Canada, aujourd'hui de nombreuses autres résines artificielles sont utilisées pour obturer les fissures d'émeraudes. Déterminer la nature de ces substances est devenu nécessaire pour certains marchands, aussi la spectrométrie infrarouge et la spectrométrie Raman permettent-elles de distinguer huiles, baumes du Canada et résines artificielles lorsque ces substances sont présentes dans les émeraudes.

Parmi les nouvelles substances apparues sur le marché, nous avons montré que le Permasafe, qui présente les caractéristiques d'une résine artificielle, jaunit sous l'effet d'un vieillissement artificiel. Nous avons également indiqué que l'huile de girofle, bien qu'elle présente des absorptions en infrarouge au delà de 3000 cm^{-1} , ne peut pas être confondue avec les résines artificielles.

A cause du « nettoyage » que subissent actuellement certaines émeraudes traitées avec des résines artificielles, les analyses spectrométriques sont parfois faites en présence de faibles signaux. Ceci nous a conduit à montrer que lors de telles analyses, il faut tenir compte de la présence de C-H naturels détectables en spectrométrie infrarouge. Nous avons également montré comment la présence d'un savon liquide ou d'un liquide pour réfractomètre peut interférer sur les analyses spectrométriques des substances de remplissage des émeraudes.

Remerciements :

L'auteur souhaite remercier le directeur de la SSEF, le Professeur H.A. Hänni et ses collègues, le Docteur L. Kiefert, le Docteur M. Krzemnicki et M. P. Giese pour leur aide quotidienne. M. J.-P. Schmidt est également remercié pour la fourniture de plusieurs échantillons d'émeraude.

Bibliographie

- Bosshart G. (1991) Emeralds from Colombia (Part II). *Journal of Gemmology*, Vol. 22, pp. 409-425.
- Cheilletz A. et Guiliani G. (1997) Comment se forment les émeraudes - La Recherche, Vol. 303, pp. 48 - 52.
- Chalain J.P., Hänni H.A., Kiefert L. (1998) Détermination des substances de remplissage dans les émeraudes. In D. Giard Ed. L'émeraude : connaissances actuelles et prospectives. Association Française de Gemmologie, Paris. pp. 107-115.
- Federman D. (1998) Emerald on Trial. *Modern Jeweler*, January 1998.
- Fritsch E., Mairrallet P., Hémond G., Lasnier B., Notari F., Froyer G., Louarn G. (1999) Première caractérisation du Permasafe, nouveau matériau de remplissage des fractures utilisé pour les émeraudes. (With English Abstract). *Revue de Gemmologie*, No.136, pp. 44-46.
- Hänni H.A. et al. (1997) A Raman microscope in the gemmological laboratory: First experiences of application. *Journal of Gemmology*, Vol. 25, No. 6, pp. 394-406.
- Hänni H.A. (1992) Identification of fissure-treated gemstones - *Journal of Gemmology*, Vol. 23, No. 4, pp. 201-205.
- 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, No. 6, pp. 394-406.
- Hurwit K.N. (1989) *Gem Trade Lab Notes*. Emerald with plastic-like filling. *Gems & Gemology*, Vol. 25, No.2, p. 104.
- Johnson M.L., Elen S., Muhlmeister S. (1999) On the identification of various emerald filling substances. *Gems and Gemology*, Vol. 35, No. 2, pp. 82-107
- Kammerling R.C. (1993) *Gem Trade Lab Notes*. Emerald with large filled etch channels. *Gems & Gemology*, Vol. 29, No.4, p. 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, pp. 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, p. 54.
- Kane R.E. (1990) *Gem Trade Lab Notes*. Emerald with filled fractures. *Gems & Gemology*, Vol. 26, No.1, pp. 95-96.
- 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 pp.73-74.
- Kiefert, L., Hänni, H.A., Chalain, J.P. & Weber, W. (1999): Identification of filler substances in emeralds by infrared and Raman spectroscopy. - *Journal of Gemmology*, Vol. 26, No. 8, pp. 501 - 520
- 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, pp. 122-132.
- Michelou J.-C. (1999) Nouvelles de Bogota. *Revue de Gemmologie*, No. 136, p 8.
- Michelou J.-C. (1999) Nouvelles de Bogota. *Revue de Gemmologie*, No. 137, pp. 4-6.
- Nassau, K. (1984): *Gemstone Enhancement*. - Butterworths, London.
- Ringsrud R. (1983) The oil treatment of emeralds in Bogota, Colombia. *Gems & Gemology*, Vol. 19, pp. 149-56.
- SSEF (1998): *Standards and Applications for Diamond Report, Gemstone Report, Test Report*. SSEF Swiss Gemmological Institute, Basel.
- 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, pp. 425-437.

Historique des gisements d'émeraude et identification des émeraudes anciennes (1^{ère} partie)

Gaston Giuliani, Marc Chaussidon, Henri-Jean Schubnel, Daniel H. Piat, Claire Rollion-Bard, Christian France-Lanord, Didier Giard, Daniel de Narvaez, Benjamin Rondeau.

I – Historique de la découverte des gisements d'émeraude

L'exploitation des gisements d'émeraude peut être subdivisée en trois périodes : 1) celle qui précède la localisation des gisements de Colombie par les Espagnols au XVI^{ème} siècle, 2) celle de l'exploitation de ces gisements jusqu'à la fin du XIX^{ème} siècle et 3) la période du XX^{ème} siècle où furent découverts la majorité des gisements d'émeraude actuels.

De l'Antiquité jusqu'à l'époque de la Renaissance, l'émeraude était très rare et les gisements étaient peu nombreux. L'émeraude fut exploitée en Egypte par les Pharaons entre 3000 et 1500 avant JC et en Autriche par les Celtes et les Romains sur le site d'Habachtal (Gonthier, 1998). Le XVI^{ème} siècle est marqué par les Conquistadores espagnols qui exploitèrent les mines de Chivor en 1545 et les mines de Muzo en 1594 (Dominguez, 1965). Dès lors, les émeraudes Colombiennes inondèrent les cours impériales d'Europe et transitèrent par Istanbul et Manille, en Asie et notamment en Inde.

Bien que « les émeraudes de Russie » furent décrites par de nombreux auteurs dont Haiy dans son Traité de Minéralogie en 1822, la véritable découverte d'émeraude dans les Monts d'Oural date de 1830. L'exploitation des gîtes d'Oural ouvre la période du XX^{ème} siècle où les prospecteurs mirent à jour les différentes mines connues à ce jour comme celles du Brésil, d'Afghanistan, du Pakistan et d'Afrique.

La date exacte de la découverte de certains gisements du XX^{ème} siècle est parfois remise en cause par les textes anciens. Il s'agit par exemple du cas des gisements d'Afghanistan : l'existence d'émeraudes en Bactriane affirmée par Théophraste et Plinie l'Ancien (Forestier et Piat, 1998) relance la polémique sur la date officielle de la localisation de ces gisements en 1972. En effet, les textes précèdent d'une part, le passage des armées d'Alexandre le Grand dans la vallée du Panjshir où se situent les différentes mines, et d'autre part, l'existence avant JC du royaume riche et indépendant de Ghandara (regroupant

les vallées de Kaboul, de Peshawar et de Swat) où l'émeraude aurait pu déjà être exploitée.

De même, les émeraudes dites de « vieilles mines » contenues dans les trésors des grands royaumes d'Asie et aujourd'hui dans les musées d'Istanbul ou de Théhéran, posent le problème de leur origine géographique. Proviennent-elles de Colombie comme l'affirment certains auteurs (Ward, 1993), de mines d'Asie (Afghanistan, Pakistan, Inde et autres mines légendaires) suivant les négociants indiens ou alors d'Egypte et d'Autriche.

II – Identification des émeraudes anciennes

L'analyse des isotopes stables de l'oxygène par spectrométrie de masse est une méthode qui a conduit à l'élaboration d'une carte isotopique de l'émeraude et de ses gisements (Giuliani et al., 1998a,b). Les rapports isotopiques $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ permettent d'identifier la plupart des émeraudes de qualité supérieure rencontrées sur le marché international mais surtout d'identifier l'origine des émeraudes anciennes (Fig. 1). Ainsi, les émeraudes d'Egypte ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O} = +10.4 \pm 0.1\text{‰}$) se distinguent de celles d'Autriche ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O} = +7.1 \pm 0.1\text{‰}$). Les rapports $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ des émeraudes de Colombie sont très contrastés et les intervalles de valeur des différentes mines sont distincts. Les émeraudes des mines de Chivor ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O} = +16.8 \pm 0.1\text{‰}$) ont des rapports isotopiques plus légers que celles provenant des mines de Muzo, Coscuez et Peña Blanca ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O} = +21.2 \pm 0.5\text{‰}$). De même, les $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ des émeraudes d'Afghanistan ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O} = +13.5 \pm 0.1\text{‰}$) et du Pakistan ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O} = +15.7 \pm 0.1\text{‰}$) sont uniques et ils peuvent être utilisés comme un critère définitif d'authentification.

L'analyse isotopique de l'oxygène sur la sonde ionique IMS 1270 à multicollection du C.R.P.G./C.N.R.S. nous permet de mesurer directement sur la surface polie d'une pierre facetée la composition isotopique de l'échantillon (Giuliani et al., 1999). L'analyse n'affecte la gemme que d'un minuscule cratère de quelques angstroms de profondeur, imperceptible à l'œil ou à la loupe. L'intérêt de la sonde ionique est d'avoir accès à l'identification de l'origine des bijoux anciens ornés d'émeraude et ainsi de reconstituer les routes de l'émeraude tout au long de notre histoire et de la découverte des gisements.

Les objets en émeraude qui ont été analysés au C.R.P.G./C.N.R.S. couvrent les deux périodes historiques situées avant et après l'exploitation des mines colombiennes par les espagnols au XVI^{ème} siècle. Il s'agit d'une boucle d'oreille Gallo-Romaine découverte à

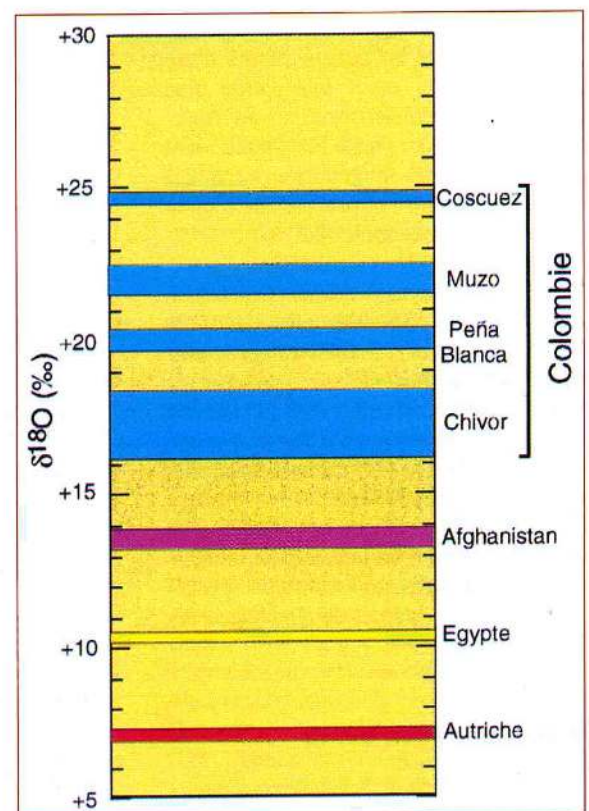


figure 1 : Intervalles de valeur des rapports isotopiques $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ des émeraudes historiques depuis l'Antiquité jusqu'au XVII^{ème} siècle.

Gaston Giuliani: IRD and C.R.P.G./C.N.R.S., BP 20, 54501 Vandoeuvre-lès-Nancy, France. — Marc Chaussidon, Claire Rollion-Bard, Christian France-Lanord : C.R.P.G./C.N.R.S., BP 20, 54501 Vandoeuvre-lès-Nancy, France. — Henri-Jean Schubnel, Benjamin Rondeau : Muséum National d'Histoire Naturelle, Laboratoire de Minéralogie, 61 rue Buffon, 75005 Paris, France. — Daniel H. Piat, Didier Giard : Association Française de Gemmologie, 7 rue Cadet, 75009 Paris, France. — Daniel de Narvaez : Compania Mineira Rio Dulce Ltda., — Carrera 11, N° 89 - 38, Oficio 207, Bogotá, Colombia.