

GSP – Gem-Note, News & Data

Arlabosse Jean-Marie - France - French Riviera –

v1.1 EN & FR @ <http://www.gemsolidphase.com/publications.php>

Finalized / Finalisé : 2017-08-03

Emerald from a new deposit in Ethiopia.

Émeraude d'un nouveau gisement en Ethiopie.

Keywords: Emerald, Ethiopia.

Mots clef: Émeraude, Ethiopie.

Introduction: New finding of emerald in Ethiopia, close to Shakiso town, at the end of 2016, starts to spread over the gem market. As described in a recent Gems & Gemology paper (Renfro et al. 2017), this schist-hosted emeralds have great potential because of sizes and colors that can rivalise with some Colombian or Zambian stones.

Data on crystal samples acquired at the 2017 Sainte-Marie-aux-Mines gem and mineral show are reported here.

Introduction: Une nouvelle découverte d'émeraude en Ethiopie, proche de la ville de Shakiso, à la fin 2016, commence à se répandre sur le marché des gemmes. Comme décrit dans le récent papier dans Gems & Gemology (Renfro et al. 2017), ces émeraudes issues de schiste ont un grand potentiel de par les tailles et couleurs pouvant rivaliser avec certaines pierres de Colombie ou de Zambie.

Des données sur des échantillons acquis au salon de gemmes et minéraux de Sainte-Marie-aux-Mines 2017 sont reportées ici.

Material and method:

- Three samples: 0.38 to 0.58 carat (ct) of emerald crystals reported by the supplier from this specific Ethiopian production.
- Visible-NIR spectrometry was realized with an Ocean Optic USB 4000 spectrometer. For unoriented spectrum capture, a home-made setting with an integration sphere was used. For polarized spectrum, a home-made setting was used too. This one allowed sample orientation within polarized light and direct capture of light transmitted by sample. The software rendering was set in absorbance in every case.
- Fourier transform Infrared (FTIR) spectrometry was done with a Bruker Alpha spectrometer using a low noise DLATGS detector, equipped with a diffuse reflectance type (DRIFT) signal capture module and was run at 4 cm^{-1} resolution.

Before measuring, in order to remove possible "skin-grease" from sample surface, samples were soaked and



2017-Jun-25-GSP-00001 to 3

gently stirred into ethanol for ten minutes. Then, they were rubbed with absorbing paper then soaked in fresh/clear acetone for one hour. Samples are finally dried with absorbing paper rubbing then allowed to dry in an air blow at room temperature for fifteen minutes (allowing possible residual acetone in small cavities to completely evaporate).

- Magnification was realized with an Euromex binocular with several lightening techniques like dark-field, bright-field, crossed polarizing filters (with the use of conoscope with or without the use "¼ lambda" filter for optic sign determination), incident, diffuse incident, methylene-iodide immersion diascopy.
- Ultraviolet (UV) luminescence behavior was evaluated in a standardized dark box lightened with 6 W UV tubes respectively at 254 nm at 400 µW/cm² for short waves and 366 nm at 610 µW/cm² for long waves.
- Specific gravity was evaluated with a homemade hydrostatic scale involving a Dendritic gemscale.

Matériel et méthode:

- Trois échantillons de cristal d'émeraude de 0.38 to 0.58 carat (ct) reportés par le fournisseur comme provenant spécifiquement de cette production Ethiopienne.

- La spectrométrie Vis-PIR a été réalisée avec un spectromètre Ocean Optic USB 4000. Pour la capture des spectres non-orientés, un montage maison avec sphère d'intégration a été utilisé. Pour les spectres polarisés, un montage maison a également été utilisé. Celui-ci permet l'orientation de l'échantillon dans la lumière polarisée et une capture directe de la lumière transmise par l'échantillon. Le rendu logiciel est donné en absorbance dans tous les cas.

- La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (eng. FTIR) a été réalisée avec un spectromètre Alpha Bruker ayant un détecteur DLaTGS à faible bruit, équipé avec module de capture de signal en réflectance diffuse (eng. DRIFT) et opérant à une résolution de 4 cm⁻¹.

Avant de mesurer, de façon à enlever de possible trace de "graisse de peau" de la surface de l'échantillon, ceux-ci sont trempés et doucement agités dans l'éthanol pendant dix minutes. Ensuite, ils sont essuyés dans du papier absorbant puis trempés dans l'acétone fraîche/propre pendant une heure. Les échantillons sont finalement séchés avec du papier absorbant et laissés à sécher sous un souffle d'air à température ambiante pendant quinze minutes (permettant aux possibles résidus d'acétone dans les petites cavités de complètement s'évaporer).

- Le grossissement d'image a été réalisé avec une binoculaire Euromex avec plusieurs techniques d'éclairages comme diascopie à fond noir (eng. dark-field), diascopie (eng. bright-field), filtres polarisants croisés (avec l'utilisation d'un conoscope avec ou sans filtre « ¼ d'onde », pour la détermination de l'orientation de C et du signe optique), incident, incident diffus, diascopie avec immersion dans le diiodométhane.

- Le comportement de luminescence aux ultraviolets (UV) a été évalué dans une boîte noire standardisée éclairée par des tubes UV de 6 W respectivement à 254 nm de 400 µW/cm² pour les ondes courtes à 366 nm de 610 µW/cm² pour les ondes longues.

- La densité a été évaluée avec un montage maison de balance hydrostatique utilisant une balance à carat Dendritic.

Results and related comments:

Standard gemology testing indicated, as expected, emerald for these samples with beryl refractive indexes of $n_e/n_o=1.581$ $n_o/n_w=1.589$ $\Delta n=0.008$ and specific gravity of 2.70*.

Pleochroism was net in shades of green-yellow (ordinary ray ω) and green-blue (extraordinary ray ϵ).

Luminescence was inert under long wave UV and short wave UV.

Between crossed polarizing filters, with the use of conoscop, obvious uniaxial pattern was seen along the C axis (Fig. 1A).

Using an "¼ lambda" filter the uniaxial figure turned as two dots (Fig. 1B). These dots were aligned in the same

manner as a previously tagged alignment that has been obtained with a reference uniaxial negative stone. Indicating thus the sample observed here was uniaxial negative.

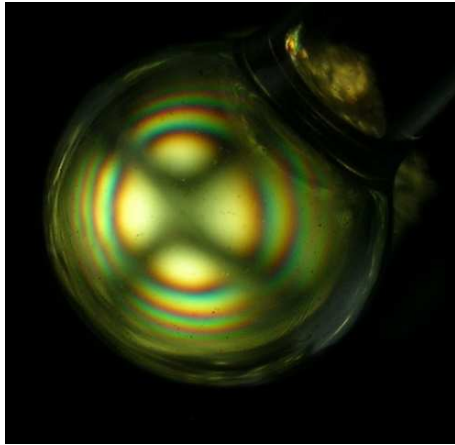


Fig. 1A: Uniaxial figure seen with conoscope in binocular set as polariscope. This observation allows proper identification of the C axis orientation.

Figure uniaxe vue avec le conoscope sous binoculaire montée en polariscope. Cette observation permet la bonne détermination de l'orientation de l'axe C.

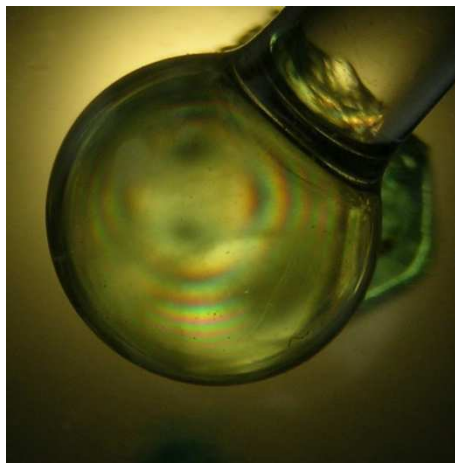


Fig. 1B: In polariscope, along the C axis with conoscope, when "¼ lambda" filter was put over, uniaxial figure turned as two dots. These dots were aligned in the same direction as a previously tagged alignment obtained with a reference uniaxial negative stone. Indicating thus the sample observed was uniaxial negative.

Au polariscope, avec conoscope et vue selon l'axe C, quand un filtre « ¼ d'onde » est posé par-dessus, la figure uniaxe se transforme en deux points. Ces points sont alignés dans la même direction qu'un alignement préalablement repéré grâce à une pierre uniaxe négative de référence. Ceci indique, de ce fait, que l'échantillon observé est uniaxe négatif.

From advanced gemology testing techniques, diagnostic spectrum of emerald can be seen in visible absorption spectroscopy (Fig. 2). Unoriented spectrums showed indeed the typical pattern of substitutional chromium (Cr^{3+}) in beryl with bands at ~430 nm and ~630 nm, sharp bands at 638, 662 nm and a peak at 684 nm. A large band related to iron II (Fe^{2+}) absorption at approximately 850 nm was present with a discreet shoulder at 956 nm coming from type I water absorption.

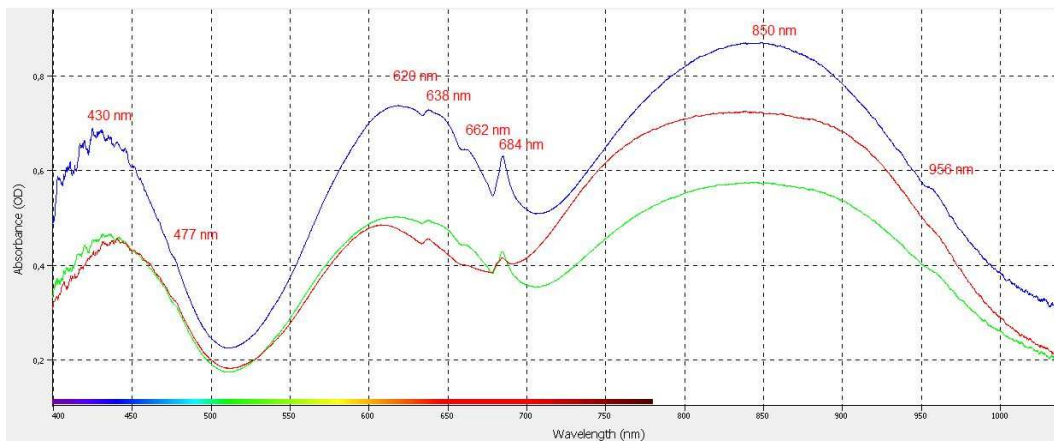


Fig. 2: Unoriented spectrums of the three samples showed typical pattern of substitutional chromium in beryl (430, 477, 629, 638, 662, 684 nm) with iron related absorption (~620(superimposed with chromium), 850 nm) and shoulder from type I water molecules (956 nm).

Les spectres non-orientés des trois échantillons montrent les motifs typiques du chrome de substitution dans le béryl (430, 477, 629, 638, 662, 684 nm) avec une absorption associée au fer (~620 (surimposée avec le chrome), 850 nm) et un épaulement venant de l'eau de type I (956 nm).

Polarized spectrums indicated, as for observable pleochroism, net difference between ordinary ray absorption spectrum (ω ray: carrying the green-yellow color) and extraordinary ray absorption spectrum (ϵ ray: carrying the green-blue color) (Fig. 3A).

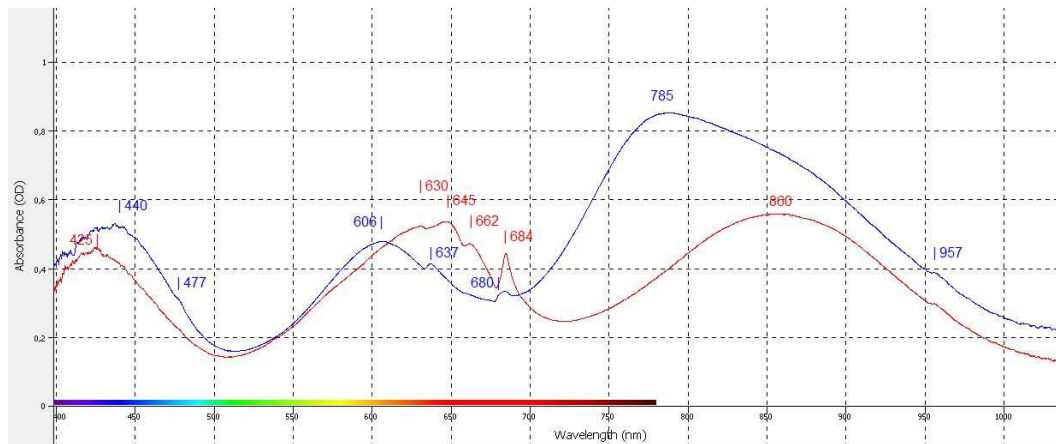


Fig. 3A: Polarized spectrums of emerald from Ethiopia.

- Ordinary ray (blue trace) showed a strong absorption band related to iron with an apparent maximum measured here at 785 nm. This ray gives the green-yellow color component in the stone.

- Extraordinary ray (red trace) gives the green-blue color component in the stone.

Spectres polarisés d'une émeraude d'Ethiopie.

- Le rayon ordinaire (tracé bleu) montre une forte bande d'absorption associée au fer avec un maximum apparent mesuré ici à 785 nm. Ce rayon donne la composante de couleur vert-jaune de la pierre.

- Le rayon extraordinaire (tracé rouge) donne la composante de couleur vert-bleu de la pierre.

Ordinary ray (Fig. 3A blue trace) shown a prominent absorption band with apparent maximum at ~785 nm that is related to iron. Taking Beer-Lambert law** into account, this very band was very important compared to those that can be seen in other iron-containing emerald samples from e.g. Afghanistan, Zambia, etc (Fig. 3B, 3C).

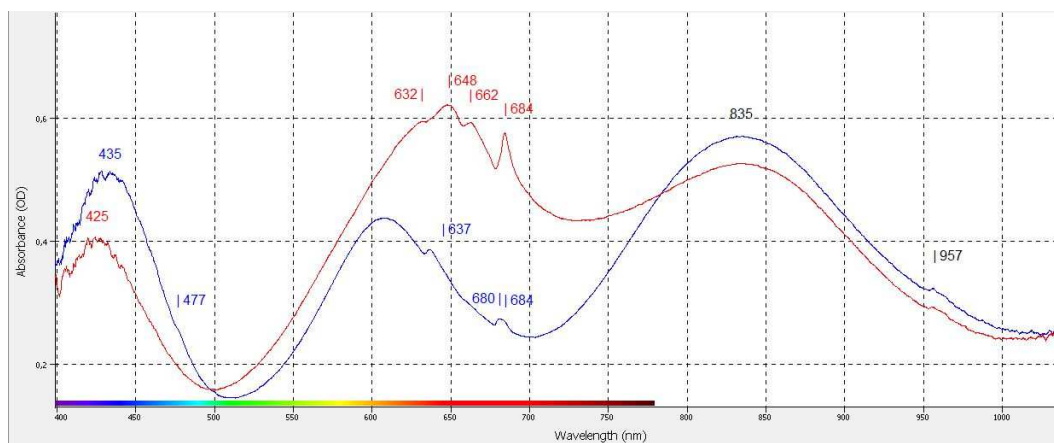


Fig. 3B: Polarized spectrums of Afghani (Panjher) emerald. The relative intensity of iron related band at ~835 nm is lower than the one observed in Ethiopian emerald (considering the same sample thickness).

Spectres polarisés d'une émeraude d'Afghanistan (Panjher). L'intensité relative de la bande associée au fer à ~835 nm est plus faible que dans celle observée dans l'émeraude d'Ethiopie (considérant la même épaisseur d'échantillon).

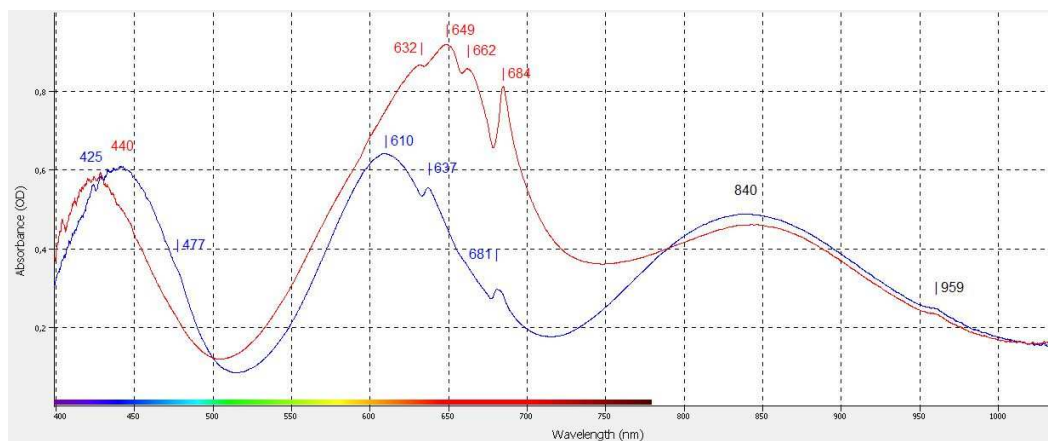


Fig. 3C: Polarized spectrums of Zambian emerald. The relative intensity of iron related band at ~840 nm is lower than the one observed in Ethiopian emerald (considering the same sample thickness).

Spectres polarisés d'une émeraude de Zambie. L'intensité relative de la bande associée au fer à ~840 nm est plus faible que celle observée dans l'émeraude Ethiopienne (considérant la même épaisseur d'échantillon).

The presence of this iron-related band could make the difference with some Colombian emerald. Indeed, some Colombian emerald didn't show this iron related band at all (Fig. 3D).

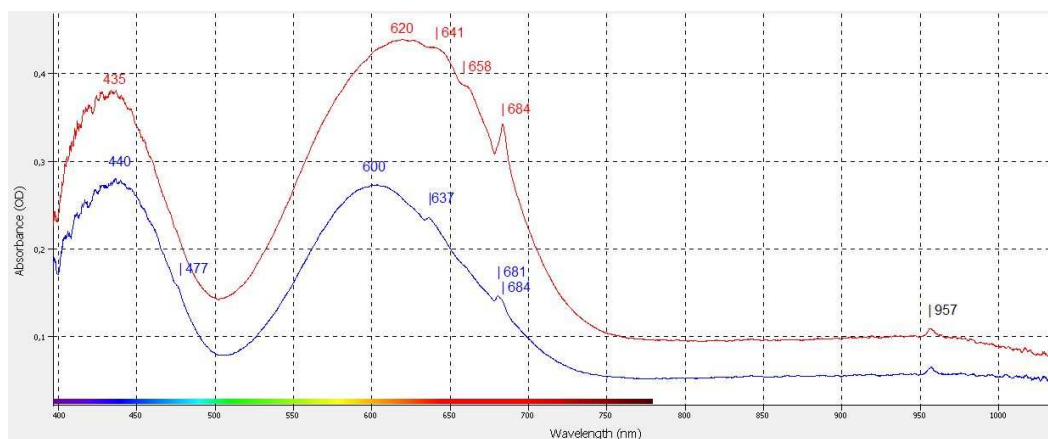


Fig. 3D: Polarized spectrums of a Colombian emerald. No iron related band was seen in the 750-900 nm region.

Spectres polarisés d'une émeraude de Colombie. Il n'est pas vu de bande associable au fer dans la région 750-900 nm.

Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy showed typical spectrum for beryl (Fig. 4).

Absorption peaks in the 5000 to 5800 cm^{-1} region, coming from type I and II water in structural channels, had the same shape as a lot other natural emeralds from different localities (e.g. Afghanistan, Zambia, Tanzania, etc.).

Carbon dioxide peaks were seen in all samples. These observations, among others, give indications for natural emerald. Peak recorded at 2853 , 2924 and 2955 cm^{-1} are indicative of an organic oiling substance.

Although very similar, these peaks looked more likely to the paraffin oil peak-set than the peak-set of cedar oil (GemLab 2002).

Sample were stirred in acetone then ethanol for several minutes respectively then dried.

FTIR spectroscopy still indicated presence of the oiling agent. Indicating thus these emeralds were oiled so as to penetrate deep in fractures and improve transparence.

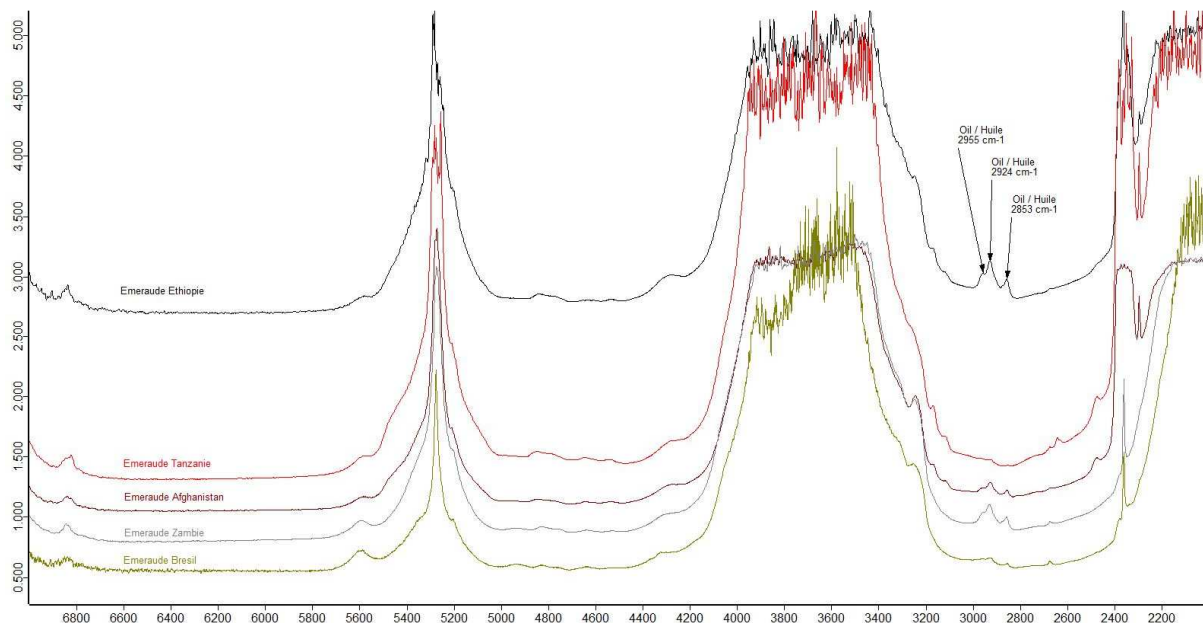


Fig. 4: Fourier Transform Infrared spectrum of Ethiopian emerald (upper black trace) showing typical shape for beryl. Type I and II water absorption seen in the 5000 to 5800 cm^{-1} region have fairly the same shape as other emerald from other localities like Tanzania (red trace), Afghanistan (purple trace), Zambia (gray trace), Brasil (greenish trace). Peaks of an oiling substance (most probably paraffin oil) were seen at 2955, 2924 and 2853 cm^{-1} .

Spectres infrarouge à transformée de Fourier d'une émeraude d'Ethiopie (tracé noir supérieur) montrant les formes typiques du béryl. Les absorptions d'eau de type I et II dans la région 5000 à 5800 cm^{-1} ont quasiment la même forme que celle d'autre émeraude provenant d'autre localités comme Tanzanie (tracé rouge), Afghanistan (tracé pourpre), Zambie (tracé gris), Brésil (tracé verdâtre). Les pics d'une substance d'huilage (le plus probablement de l'huile de paraffine) sont vus à 2955, 2924 et 2853 cm^{-1} .

Résultats et commentaires associés:

Les tests de gemmologie standard indiquent, comme attendu, émeraude pour ces échantillons avec les indices de réfractifs du béryl de $n_o/n_e=1.581$ $n_o/n_w=1.589$ $\Delta n=0.008$ et une densité de 2.70*.

Le pléochroïsme est net dans des nuances de vert-jaune (rayon ordinaire ω) et vert-bleu (rayon extraordinaire ϵ).

La luminescence est nulle sous UV longs et UV courts.

Entre filtres polarisants croisés, avec l'utilisation du conoscope, une évidente figure d'interférence uniaxe a été vue selon l'axe C (Fig. 1A).

En utilisant un filtre « ¼ d'onde », la figure uniaxe se transforme en deux points (Fig. 1B). Ces points sont alignés de la même façon qu'un alignement préalablement repéré avec une pierre de référence uniaxe négative. Indiquant de ce fait que l'échantillon observé ici est uniaxe négatif.

Avec les techniques avancées d'analyse gemmologique, le spectre diagnostique de l'émeraude peut être vu en spectroscopie d'absorption dans le visible (Fig. 2). Les spectres non-orientés montrent en effet le motif type du chrome substitutionnel (Cr^{3+}) dans le béryl avec des bandes à ~ 430 nm et ~ 630 nm, bandes étroites à 638, 662 nm et un pic à 684 nm. Une large bande associée à l'absorption par le fer II (Fe^{2+}) à approximativement 850 nm avec un discret épaulement à 956 nm venant de l'absorption par l'eau de type I sont également présente.

Les spectres polarisés indiquent, comme pour le pléochroïsme observable, une différence nette entre le spectre d'absorption du rayon ordinaire (rayon ω : portant la couleur vert-jaune) et le spectre d'absorption du rayon extraordinaire (rayon ϵ : portant la couleur vert-bleu) (Fig. 3A).

Le rayon ordinaire (Fig. 3A tracé bleu) montre une absorption prééminente avec un maximum apparent à ~ 785 nm qui est associée au fer. En tenant compte de la loi de Beer-Lambert**, cette bande là se montre plus grande que celles qui peuvent être vues dans d'autres échantillons d'émeraudes contenant du fer et venant e.g. d'Afghanistan, Zambie, etc. (Fig. 3B, 3C).

La présence de cette bande associée au fer fait la différence avec certaines émeraudes Colombienne. En effet, certaines de ces émeraudes de Colombie ne montrent pas du tout cette bande (Fig. 3D).

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) montre le spectre type du béryl (Fig. 4). Les pics d'absorptions dans la région de 5000 à 5800 cm^{-1} , provenant de l'eau de type I et II dans les canaux structurel, ont la même forme que dans beaucoup d'autres émeraudes naturelles provenant de différentes localités (e.g. Afghanistan, Zambie, Tanzanie, etc.).

Les pics du dioxyde de carbone ont été vus dans tous les échantillons. Ces différentes observations, parmi d'autres, donnent les indications d'émeraudes naturelles. Les pics enregistrés à 2853 , 2924 et 2955 cm^{-1} sont indicatif d'une substance organique d'huilage. Bien que très semblable, ces pics ressemblent plus à ceux de l'huile de paraffine qu'à ceux de l'huile de cèdre (GemLab 2002). Les échantillons ont été agités respectivement dans l'acétone puis dans l'éthanol pendant plusieurs minutes puis séchés. La spectroscopie FTIR a continué de montrer la présence de cet agent d'huilage. Ceci indique que ces émeraudes ont été huilées de façon à pénétrer les fractures en profondeur et en améliorer la transparence.

Inclusion scene:

Inclusion of biotite mica is a fairly common inclusion in emerald from Ethiopia (Fig. 5A).

Otherwise, oriented along the C axis, negative crystals filled with liquid and gas (libelle) were, as virtually in all emeralds, very common (Fig. 5B). In the same manner, unoriented cavities, with or without definite shape, filled with liquid and gas were very often encountered.

Using darkfield lightening, it hasn't been possible to spot obvious "flash effect" (Becke line) that could be expected in fracture filled / oiled stones (Mc Clure & Smith, 2000).



Between crossed polarizing filters the sample that was tablet-shaped showed distinct growth zoning when observed down to the C axis (Fig. 5C). When changing the lightening for diascopy, faint color zoning could be seen (Fig. 5D).

Fig. 5A: Rounded biotite (Mica) crystal in emerald from Ethiopia showing its stacked flakes structure. Field of view ~ 1 mm.

Cristal arrondi de mica biotite dans une émeraude d'Ethiopie montrant sa structure en feuillets empilés. Champ de vue ~ 1 mm.

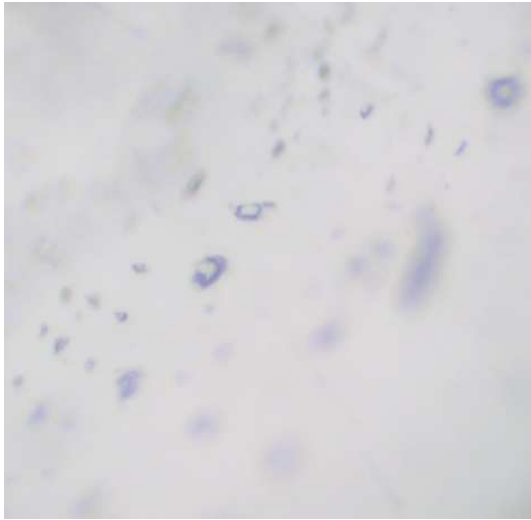


Fig. 5B: Negative crystals filled with liquid and a gas bubble and orientated along the C axis. Field of view ~ 0.5 mm.
Cristaux négatifs remplis d'un liquide et d'une bulle de gaz et orientés selon l'axe C. Champ de vue ~ 0.5 mm.

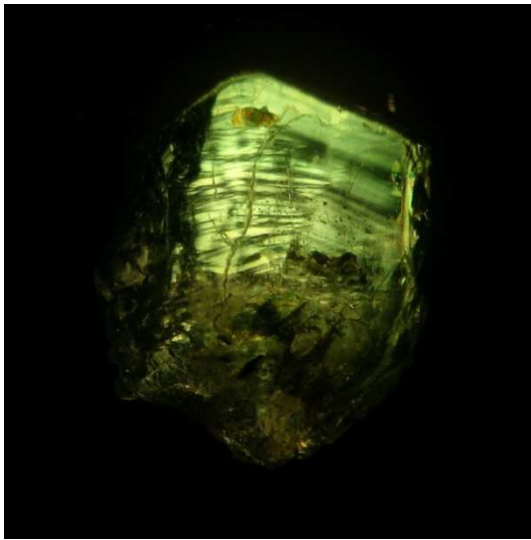


Fig. 5C: Between crossed polarizing filters, growth zoning could be seen along the C axis in this tablet-shaped sample. Field of view ~ 10 mm.
Entre filtres polarisants croisés, des zones de croissances peuvent être vues selon l'axe C dans cet échantillon en forme de tablette. Champ de vue ~ 10 mm.

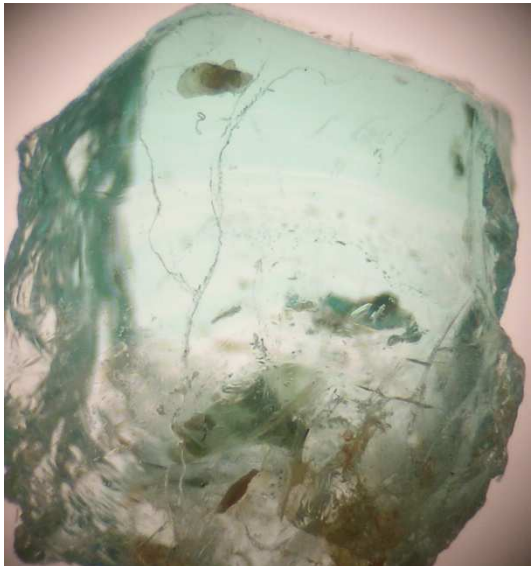


Fig. 5D: Using diascopy lightening, faint color zoning could be seen along the C axis in this tablet-shaped sample. Field of view ~ 7 mm.
Utilisant l'éclairage en diascopie, une légère zonation de couleur peut être vue selon l'axe C dans cet échantillon en forme de tablette. Champ de vue ~ 7 mm.

La scène des inclusions:

L'inclusion de mica biotite est assez commune dans l'émeraude d'Éthiopie (Fig. 5A).

Par ailleurs, orientées selon l'axe C, des cristaux négatifs remplis de liquide et de gaz (libelle) sont, comme dans virtuellement toute émeraude, très commun (Fig. 5B).

De la même manière, des cavités non-orientées, avec ou sans formes définies, remplies avec du liquide et du gaz sont souvent rencontrées.

En utilisant l'éclairage sur fond noir (eng. Dark-field), il n'a pas été possible de trouver d' « effet flash » (Ligne de Becke) qui pourrait être attendu dans les pierres aux fractures remplies / huilées (Mc Clure & Smith, 2000).

Entre filtres polarisants croisés l'échantillon ayant une forme de tablette montre des zones de croissances distinctes observable suivant l'axe C (Fig. 5C).

Quand on change l'éclairage pour de la diascopie, une légère zonation de couleur peut être vue (Fig. 5D).

Discussion:

It has been shown that, on the basis of inclusions and spectroscopic features, it was possible to separate some Colombian material from this Ethiopian material.

As it could be expected for emerald, even if this Ethiopian deposit was discovered few months ago, samples that we found on the "gem-show market" were oil-treated.

Although this oiling was obvious in FTIR spectroscopy (peaks at 2955, 2923, 2854 cm^{-1} see Fig. 4 black trace), it has been difficult to spot "flash effect" (Becke lines) under standard dark-field magnification.

Discussion:

Il a été montré que, sur la base des inclusions et des caractéristiques spectrales, il était possible de séparer certains matériaux Colombien de ce matériau Ethiopeen.

Comme cela pouvait être attendu pour de l'émeraude, même si ce gisement Ethiopeen a été découvert quelques mois auparavant, les échantillons que nous avons trouvés sur le « marché des salons de gemmes » étaient traités par huilage.

Bien que, cet huilage soit évident en spectroscopie FTIR (pics à 2955, 2923, 2854 cm^{-1} voir Fig. 4 tracé noir), il n'a pas été possible de pointer du doigt l' « effet flash » (Ligne de Becke) sous éclairage à fond noir.

Conclusion:

Although they had a limited number of suppliers for this Ethiopian emerald in the Sainte-Marie-aux-Mines gem and mineral show (June 2017), some very fine stones were seen with green to deep green color and size from 0.3 to around 7 ct.

Ethiopia could become an important new source for fine emeralds.

Conclusion:

Bien qu'il y ai eu qu'un nombre limité de fournisseur de ces émeraudes d'Éthiopie au salon de gemmes et minéraux de Sainte-Marie-aux-Mines (Juin 2017), quelque très jolies pierres ont été vues avec des couleurs du vert au vert profond et des masses de 0.3 à environ 7 ct.

L'Éthiopie pourrait bien devenir une nouvelle importante source d'émeraude de qualité.

* Because of the measurement method and the small size/weight of samples, this specific gravity value should be regarded with discernment because of possible measurement error.

**A cause de la méthode de mesure et des faibles poids/taille des échantillons, cette valeur de densité devrait être considérée avec discernement à cause de possibles erreurs de mesures.*

** Beer-Lambert law: $A=\epsilon lc$

A is the absorbance, ϵ is the molar attenuation coefficient ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$), l is the path length of light through the sample (cm) and c is the concentration of the absorbing species in the sample ($mol \cdot L^{-1}$)

**Loi de Beer-Lambert: $A=\epsilon lc$

A est l'absorbance, ϵ est le coefficient d'atténuation molaire ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$), l est la longueur du chemin parcouru par la lumière à travers l'échantillon (cm) et c est la concentration de l'espèce absorbante dans l'échantillon ($mol \cdot L^{-1}$)

Bibliography - Bibliographie:

- Benjamin Rondeau, Emmanuel Fritsch, Jean-Jacques Peucat, Fred Steinar Nordrum and Lee Groat, Characterization of Emeralds from a Historical Deposit: Byrud (Eidsvoll), Norway, *Gems & Gemology*, Summer 2008, Vol. 44, No. 2, pp. 108–122
- Chawalit Chankhantha, Panjawan Thanasuthipitak and Pinit Kidkhunthod, Iron K-Edge Xanes Study of Heated Green Beryl from Madagascar, *Walailak Journal*, 2016, Vol. 13(12), PP. 977-983.
- E. V. Gavrilenko, B. Calvo, R. Castroviejo Bolibar and D. Garcia del Amo. Emerald from the Delbegetey deposit (Kazakhstan): mineralogical characteristics and fluid-inclusion study, *Mineralogical Magazine*, April 2006, Vol. 70(2). Pp. 159-173.
- The identification of clarity enhancements of emeralds, *GemLab Research* 5, June 2002.
- Renfro Nathan, Sun Ziyin, Nemeth Michael, Vertriest Wim, Raynaud Victoria and Weeramonkhoniert Vararut - A New Discovery of Emeralds from Ethiopia, *Gems & Gemology*, Spring 2017, Vol. 53, No. 1
- Shane F. McClure, Christopher P. Smith, Gemstone Enhancement and Detection in the 1990s, *Gems & Gemology*, Winter 2000, Vol. 36 No. 4 pp336-359
- Sudarat Seaseaw, Vincent Pardieu and Supharat Sangsawong, Three-Phase Inclusions in Emerald and Their Impact on Origin Determination, *Gems & Gemology*, Summer 2014, Vol. 50, No. 2
- Wood D. L., K. Nassau, The characterization of beryl and emerald by visible and infrared absorption spectroscopy, *The American Mineralogist* Vol. 53, May-June 1968.

