

2021

DIPLÔME D'UNIVERSITÉ DE GEMMOLOGIE

présenté

devant l'Université de Nantes

U.F.R. des Sciences et des Techniques

par

M. Alain QUEFFELEC

La sudoite (groupe de la chlorite, $Mg_2Al_3Si_3AlO_{10}(OH)_8$) en tant que gemme, première mise en évidence.

Soutenu publiquement le 09 juin 2021 au Département des Sciences de la Terre et de l'Univers devant la commission d'examen composée de :

M. E. FRITSCH	Professeur	Président
M. C. LATOUCHE	Maître de Conférences	Vice-Président
M. C. EWELS	Directeur de Recherche	Examineur
M. S. KARAMELAS	Chef Gemmologue, LFG, Paris	Examineur
M. F. NOTARI	Directeur, GGTL, Genève	Examineur
M. B. LASNIER	Professeur émérite	Invité

Sommaire

Introduction.....	2
Minéralogie	3
Matériel	4
Démarche et méthodes de caractérisation.....	5
Identifier la sudoite comme gemme	8
Résultats	8
Discussion	20
Identification minéralogique.....	20
Gîtologie	22
Provenance des objets archéologiques.....	24
Conclusion	26
Bibliographie.....	27

Introduction

Durant le début de la période du Céramique ancien, période située entre -500 et 400 après J.-C., dans les Petites Antilles, un peuple en provenance du Nord-Ouest de l'Amérique du Sud s'approprie tout le territoire antillais, remplaçant ou absorbant, la question reste en suspens, les habitants de ces îles (Hofman *et al.*, 2007 ; Wilson, 2007). Ces pêcheurs-cultivateurs arrivent en effet avec une grande innovation sur ces îles par rapport aux précédents : ils disposent de récipients en céramique. Au sein de cette période, plusieurs composantes culturelles coexistent, avec un fond commun appelé Saladoïde, du nom du site éponyme de Saladero (Bérard, 2019 ; Rouse, 1992). Les habitants des Antilles, à cette époque, possèdent une culture complexe, dont on peut citer quelques caractéristiques communes aux différentes îles et aux différentes sous-périodes : décors de céramique particuliers, outillage lithique simple, développement important de l'usage de coquille pour l'outillage et la parure et pratiques funéraires particulières (Bérard, 2013). L'artisanat lapidaire, qui nous intéressera particulièrement dans ce travail, est particulièrement diversifié tant en termes de formes que de matières premières utilisées (Cody, 1993 ; Falci *et al.*, 2020 ; Murphy *et al.*, 2000 ; Queffelec *et al.*, 2018 ; Queffelec, Fouéré, Bellot-Gurlet et Bérard, 2020). Ces matériaux et ces artefacts bien particuliers font l'objet de diverses études ayant pour questionnement les réseaux d'approvisionnement, de diffusion et d'échange de ces pêcheurs-cultivateurs ayant peuplé tout l'archipel mais dont les origines sont à rechercher sur le continent.

L'étude exhaustive des objets de parure de cette période provenant de sites archéologiques des Antilles françaises a fait apparaître un matériau non répertorié dans la liste classique des roches vertes utilisées pour cet artisanat : la sudoïte. Ce minéral appartient au groupe de la chlorite, et a été nommé ainsi par G. Müller (dans v. Engelhardt *et al.*, 1962) en l'honneur de T. Sudo (1911-2000), professeur de minéralogie à l'université de Tokyo, pionnier de la science des argiles au Japon (Kohyama, 2000). Il s'agit d'une chlorite di-trioctaédrique riche en magnésium, retrouvée principalement en contexte hydrothermal ou de métamorphisme Haute Pression / Basse Température (HP/BT). Aussi, son utilisation comme matériau gemme pose question, et il est évident que sa non reconnaissance dans le contexte archéologique peut s'expliquer d'une part par la rareté d'un tel matériau dans une forme suffisamment développée pour être transformé, que dans une relative difficulté de l'identifier avec des moyens d'analyse simples, en particulier par une simple observation macro- ou microscopique.

Si quelques rares utilisations comme gemme d'autres minéraux du groupe des chlorites sont reportées (Bukanov, 2006), la sudoïte n'est listée comme gemme dans aucune compilation gemmologique (e.g. Arem, 1987; Desautels, 1973; Duda and Relj, 1999; Manutchehr-Danai, 2005; O'Donoghue, 2006). Il s'agit alors de confirmer cette détermination minéralogique réalisée dans un premier temps par spectroscopie Raman et diffraction des rayons X, par une approche multi-analytique, en utilisant des méthodologies non invasives, applicables aux objets archéologiques. Cette étude minéralogique sera complétée d'une analyse gîtologique, afin d'apporter des éléments de réflexion dans le cadre des études de distribution et provenance des matériaux lithiques utilisés dans l'artisanat lapidaire dans le contexte archéologique antillais.

Minéralogie

La sudoite est un phyllosilicate du groupe des chlorites, il se compose d'un empilement de feuillets formés de couches T-O'-T séparées par des couches O (T : couche composée de tétraèdres, O : couche composée d'octaèdres) (Figure 1). Dans les couches T-O'-T, les couches T sont formées de tétraèdres d'aluminosilicates (Si,Al)O₄. Elles encadrent une couche formée d'octaèdres dont les sommets sont des anion O²⁻ ou des groupes hydroxyles (OH)⁻, tandis que le centre octaédrique est occupé par un cation. Les couches O, séparant les couches T-O'-T, peuvent être considérée comme interfoliaire, elle permettent en effet de neutraliser les charges positives excédentaires de la couche T-O'-T (Caner, 2011).

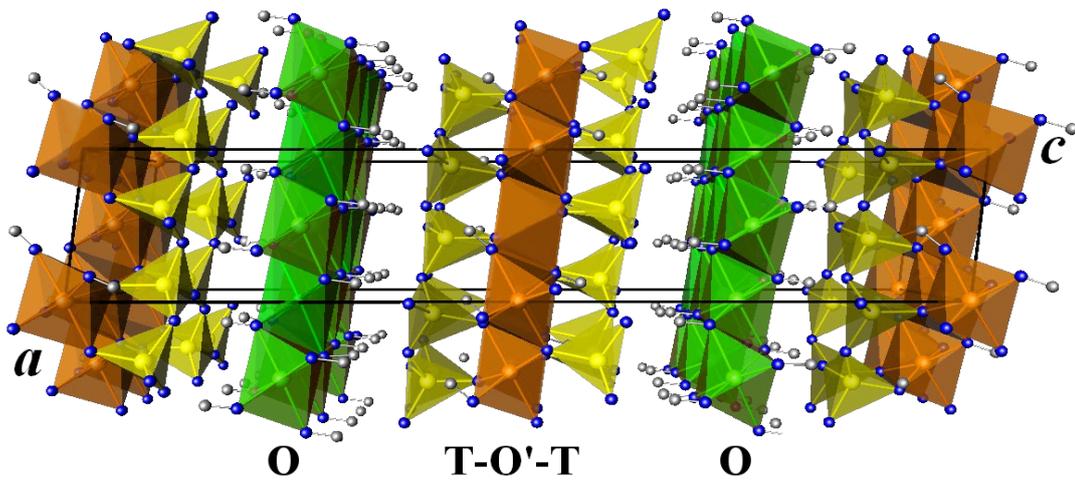


Figure 1. Représentation en perspective de la structure de la sudoite, projetée le long de l'axe b. Jaune : Si, orange : Al, vert : Mg, bleu : O, gris : H. Modifié d'après structure de cookéite (commons.wikimedia CC0),

La sudoite, au sein des chlorites, est un des minéraux du sous-groupe di-trioctaédrique (Tableau 1). Ceci implique que les sites cationiques octaédriques des feuillets T-O'-T sont occupés aux deux tiers (di-) par des cations trivalents, ici Al³⁺, créant des sites O' de formule AlO₄(OH)₂. Les sites cationiques octaédriques des feuillets O sont occupés, eux, intégralement (tri-), par des cations bivalents Mg²⁺, de formule Mg₃(OH)₆.

Feuillet T-O'-T	Feuillet interfoliaire O	Minéral du sous-groupe
Diocctaédrique	Diocctaédrique	Donbassite
Diocctaédrique	Triocctaédrique	Cookéite, Sudoite
Triocctaédrique	Diocctaédrique	Inconnu
Triocctaédrique	Triocctaédrique	Brunsvigite, Chamosite, Clinochlore, Diabantite, Penninite, Ripidolite, Sheridanite, Thuringite

Tableau 1. Classification des minéraux du groupe des chlorites selon le remplissage des sites octaédriques O et O'.

Cette structure et la composition cationique des sites octaédriques amène à une formule générale de la sudoite Mg₂Al₃Si₃AlO₁₀(OH)₈. Cette formule idéale est éloignée des formules mesurées expérimentalement (e.g. Billault et al., 2002; Ruiz Cruz and de Galdeano, 2005) qui contiennent une proportion variable mais non négligeable de fer en remplacement de l'aluminium dans les sites O'. Cette proportion de fer peut même s'avérer assez forte, jusque 7%, dans des conditions oxydantes

(Billault *et al.*, 2002). On retrouve ainsi certaines formules minéralogiques de sudoïte intégrant directement le fer comme élément constitutif du minéral (Webmineral, Wikipedia), bien que ce ne soit pas le choix de l'IMA.

Matériel

Ce mémoire repose sur l'analyse de 7 objets issus de sites archéologiques fouillés en Guadeloupe et en Martinique (Figure 2, Tableau 2). Les numéros d'inventaire sont issus de la base de données en cours de création tentant de regrouper l'intégralité des objets de parure en pierre des Petites Antilles. Les codes sont ainsi formés de deux lettres identifiant l'île sur laquelle l'objet a été retrouvé, de deux chiffres indiquant le site archéologique, et de 3 chiffres indiquant le numéro de l'objet dans les objets de parure en pierre du site. Sur ces 7 artefacts, seuls 5 ont pu faire l'objet d'une étude poussée, ceux-ci ayant pu être exportés en France métropolitaine. Les deux autres ont seulement été analysés lors d'une mission d'étude dans les Antilles.



Figure 2. Photographies sous différents angles de vue du corpus de sept objets archéologiques amérindiens en sudoïte.

N° inventaire	Ile	Site	Masse (g)	Dimensions (mm)	Type	Exporté
GD-01-017	Guadeloupe	Gare Maritime	0,4813	13,9 x 7,2 x 4,2	Pendentif zoomorphe	OUI
GD-01-019	Guadeloupe	Gare Maritime	0,505	7,9 x 6,1	Perle sub-sphérique	OUI
GD-01-020	Guadeloupe	Gare Maritime	0,0545	2,1 x 4,2	Perle discoïde	OUI
GD-02-003	Guadeloupe	Morel	14,2	43,5 x 18,5 x 14,5	Pendentif zoomorphe	NON
GD-02-028	Guadeloupe	Morel	0,4662	8,6 x 4,7	Perle bitronconique	OUI
GD-09-001	Guadeloupe	Cathédrale Basse-Terre	1,7792	19,7 x 13,2 x 6,4	Pendentif zoomorphe	OUI
MA-02-027	Martinique	Vivé	0,3	3,3 x 6,8	Perle discoïde	NON

Tableau 2. Description des artefacts inclus dans l'étude.

Démarche et méthodes de caractérisation

Dans le double objectif de confirmer la caractérisation initiale de sudoite pour ces objets, et de donner une première série de paramètres gemmologiques pour ce matériau, plusieurs méthodes de gemmologie et de caractérisation minéralogique de laboratoire, ont été déployées sur les objets archéologiques ayant pu être exportés en métropole. Pour ce qui concerne les objets restés dans leur lieu de conservation antillais, seule la spectroscopie Raman et les observations basiques ont pu être mises en œuvre.

Les objets ont été observés à l'œil nu et à la loupe, photographiés, mesurés au pied à coulisse électronique, et leur masse et densité mesurées à l'aide d'une balance hydrostatique ou d'une balance classique pour les objets non exportés. Les objets exportés ont fait l'objet, quand cela s'est avéré possible, d'une mesure d'indice de réfraction en cabochon par B. Mocquet, malgré la difficulté inhérente à cet exercice sur des objets mal polis. La luminescence aux rayons UV a été observée et photographiée sous un éclairage d'UV courts (254 nm) et longs (365 nm) (Vilber Lourmat VL-6LC, 6W par tube). Le pléochroïsme a été observé, quant à lui, à l'aide d'un polariscope. Ces différentes observations sont utiles pour caractériser ce nouveau matériau gemme.

Diverses méthodes, complémentaires, ont été appliquées aux objets lorsque cela était possible, afin de confirmer et d'affiner nos connaissances sur ce matériau gemme. La spectroscopie Raman a été la première méthode appliquée, étant employée en routine sur tous les objets archéologiques étudiés dans le cadre du projet de caractérisation des matériaux lithiques utilisés par les amérindiens pour produire leurs objets de parure à la période Céramique. Les objets ayant pu être exportés ont été analysés au sein de l'UMR5199 PACEA, par un microspectromètre Bruker Senterra équipé d'une excitatrice à 532 nm et d'une seconde à 785 nm, et d'un réseau de diffraction de 1200 lignes permettant une résolution de 3-5 cm^{-1} . Les objets ont été analysés via un objectif 50x, avec une puissance de 20 mW. Cette première caractérisation ayant posé un problème d'identification minéralogique, elle a été répétée plusieurs fois, avec les deux excitatrices, en plusieurs endroits de l'objet, pour vérifier l'homogénéité du signal et la concordance des différentes bandes. En effet, aucun spectre de la base RRUFF (Lafuente *et al.*, 2016) ne correspondant au signal mesuré, il nous était impossible dans un premier temps d'identifier correctement ce matériau. Les objets ayant été analysés directement sur leur lieu de conservation, dans un second temps du projet, en Martinique et en Guadeloupe, l'ont été grâce à un spectromètre Raman transportable du laboratoire MONARIS, constitué d'un spectromètre Raman HE532 (Horiba Jobin-Yvon) équipé d'un réseau fixe parabolique 920 t/mm pour enregistrer le signal dans une fenêtre spectrale fixe de 80 à 3300 cm^{-1} avec une résolution d'environ 5 cm^{-1} , avec une excitatrice à 532 nm dont la puissance était modulée à environ 10% de sa puissance maximale d'émission soit environ 10 mW. Cette caractérisation Raman sur site des objets GD-02-003 et MA-02-027, réalisée chronologiquement après confirmation par d'autres méthodes, et l'un d'entre eux étant exposé en vitrine de musée, ils n'ont pas fait l'objet d'analyses complémentaires. Cette technique de spectroscopie vibrationnelle a été complétée de mesures par spectroscopie infrarouge afin de vérifier la concordance entre le signal de la partie hydratée de ce minéral et les connaissances sur les minéraux du groupe des chlorites. Ces analyses ont été réalisées en ATR, à l'aide d'un spectromètre Bruker ALPHA, en mesurant l'absorbance entre 400 et 4000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} , au sein de l'UMR5199 PACEA. 48 coadditions ont été réalisées afin d'obtenir un spectre de qualité suffisante, malgré les difficultés rencontrées dans le positionnement de l'objet et la création d'un contact suffisant entre la cellule diamant et l'artefact archéologique.

La confirmation minéralogique de la composition de ces objets, à la suite des premières analyses Raman, a été réalisée par microdiffraction X. Les analyses ont été réalisées par E. Foy au laboratoire NIMBE-LAPA à Saclay, grâce à un générateur de rayons X Rigaku RU200BH, utilisant la $K\alpha$ du molybdène ($\lambda = 0,709 \text{ \AA}$). Les analyses ont été réalisées soit en montage macro-faisceau ($100\mu\text{m}$) en transmission, soit en montage micro-faisceau ($30\mu\text{m}$) en configuration rasante (5°) (Figure 3). Cette technique de diffraction, sur plaque, a permis une mesure en une seule fois de $0,09^\circ$ à $42,7^\circ$ (2θ). Elle permet en outre l'observation de l'image de diffraction, permettant ainsi d'estimer la cristallinité du matériau.



Figure 3. Vues du système de mesure en diffraction au NIMBE-LAPA et du positionnement de quelques échantillons (photos E. Foy).

Au-delà de cette caractérisation structurale par spectroscopie vibrationnelle et diffraction X, une étude de la composition chimique de ces objets a été réalisée. Dans un premier temps, un spectromètre portable de fluorescence X en dispersion d'énergie (ED-XRF) a été employé, permettant une caractérisation qualitative et semi-quantitative. Ces analyses ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre Bruker Tracer 5i, paramétré à 15kV, 100 μA , 300 secondes, avec un filtre de 28 microns d'aluminium afin de supprimer les raies L du rhodium. Les artefacts ne couvrant pas systématiquement toute la fenêtre de mesure, et leur épaisseur étant variable, le signal mesuré a été normalisé sur les valeurs maximales à 11 keV. Enfin, pour s'assurer que certaines raies ne proviennent pas de l'appareil de mesure en lui-même, une pastille de téflon a été analysée avec le même appareil, cette pastille n'étant supposée contenir que des éléments non dosables en fluorescence X. Cette mesure de téflon a été réalisée sans filtre, on y distingue donc nettement les raies L du rhodium. Pour une analyse plus quantitative, les objets ont été analysés par MEB-EDS dans un microscope JEOL IT500HR (pointe FEG), permettant l'analyse l'acquisition d'images et de spectres EDS sans métallisation, en vide dégradé (ici 40 Pa). Ces objets archéologiques ne peuvent en effet pas être métallisés, sous peine de ne pouvoir retirer correctement la fine couche de carbone et donc d'abîmer irrémédiablement l'artefact. Les images ont été acquises avec le détecteur d'électrons rétro-diffusés, tandis que les analyses EDS ont été réalisées grâce au détecteur Oxford Ultimex 100 à 20 kV pendant 30 secondes, produisant des spectres avec 4 – 4,5 millions de coups. Les quantifications chimiques par EDS ont été calculées en % atomique afin de pouvoir aisément comparer aux formules chimiques connues dans littérature, aussi bien la formule théorique du minéral que celles mesurées sur des échantillons naturels et compilées par Bailey & Lister (1989). Lors de la mesure, l'oxygène a été quantifié à partir du spectre et non par stœchiométrie, puis les valeurs, variant entre 60 et 65%, ont été ramenées à 66,667%, comme l'ont fait les minéralogistes en prenant systématiquement comme base de calcul une composition anionique $\text{O}_{10}(\text{OH})_8$. Les quantifications cationiques ont, elles, de façon complémentaire, été rapportés

à 33,3333%. Les analyses ont été réalisées avec l'aide de Y. Lefrais au laboratoire UMR5060 IRAMAT-CRP2A.

Enfin, afin de préciser l'origine de la couleur verte du matériau et de la luminescence aux UV de certains des objets, une caractérisation par spectroscopie UV-Vis-PIR et fluorimétrie a été mise en œuvre. Deux spectromètres ont été utilisés pour obtenir le spectre UV-Vis-PIR des objets archéologiques : un GemmoSphere et un Perkin Elmer Lambda 1050 équipé de l'accessoire 3D et d'une sphère intégratrice.. Si les mesures ont été simple à réaliser avec le premier instrument, malgré un spectre peu résolu et limité en bande spectrale, le second a nécessité un montage spécifique avec un placement précis de l'échantillon en amont de la sphère intégratrice. Ceci a permis une mesure avec une résolution de 1 nm, sur un domaine spectral allant de 300 à 2300 nm. En ce qui concerne la fluorimétrie, nous avons utilisé le FLUOROLOG 3 disponible à l'IMN. Après avoir mesuré un spectre d'émission pour l'objet le plus luminescent, nous avons mesuré un spectre d'émission avec une excitatrice à 420 nm pour chacun des deux objets luminescents, avec également une résolution de 1 nm.

Identifier la sudoite comme gemme

Résultats

Les observations et les mesures de gemmologie classique ont été réalisées autant que faire se pouvait, en tenant compte des contraintes spécifiques des objets (Tableau 3). Ainsi, en particulier, il a été très difficile de réussir à lire un indice de réfraction au réfractomètre à cause de la forme et du mauvais poli de la surface de ces objets archéologiques. L'autre facteur limitant a été la disponibilité des objets, deux pièces de musée n'ayant pas pu subir certaines mesures réalisées lors du DUG à Nantes. Les échantillons montrent ici une certaine diversité, que l'on peut observer tant au niveau de l'opacité que de la masse spécifique. Ils sont par contre tous polycristallins et sont donc éclairés en permanence entre polariseurs croisés ; ils ne montrent aucun pléochroïsme. La valeur moyenne observée pour l'indice de réfraction se situe entre 1,50 et 1,60. Les observations réalisées à l'aide d'un microscope Leica Z16APO ont permis de révéler une structure feuilletée, identifiable dans certaines courbures de l'objet, lorsque celles-ci recoupent le plan principal de feuilletage (Figure 4).

N° inventaire	Couleur	Opacité	Distribution de la couleur	Pléochroïsme	Masse spécifique	Indice de réfraction	Observation entre polariseurs croisés
GD-01-017	Vert	Translucide	Homogène	Aucun	2,625	Env. 1,55	Eclairé en permanence
GD-01-019	Vert	Translucide	Homogène	Aucun	2,433	1,50 – 1,60	Eclairé en permanence
GD-01-020	Vert	Opaque	Homogène	Aucun	2,244	Non mesurable	Eclairé en permanence
GD-02-003	Vert	Translucide	Homogène	Non observé	Non mesurée	Non mesuré	Non observé
GD-02-028	Vert	Translucide	Homogène	Aucun	2,583	Non mesurable	Eclairé en permanence
GD-09-001	Vert	Opaque	Homogène	Aucun	2,645	Env. 1,55	Eclairé en permanence
MA-02-027	Vert	Translucide	Homogène	Non observé	Non mesurée	Non mesuré	Non observé

Tableau 3. Caractéristiques de gemmologie classique des échantillons intégrés à cette étude.

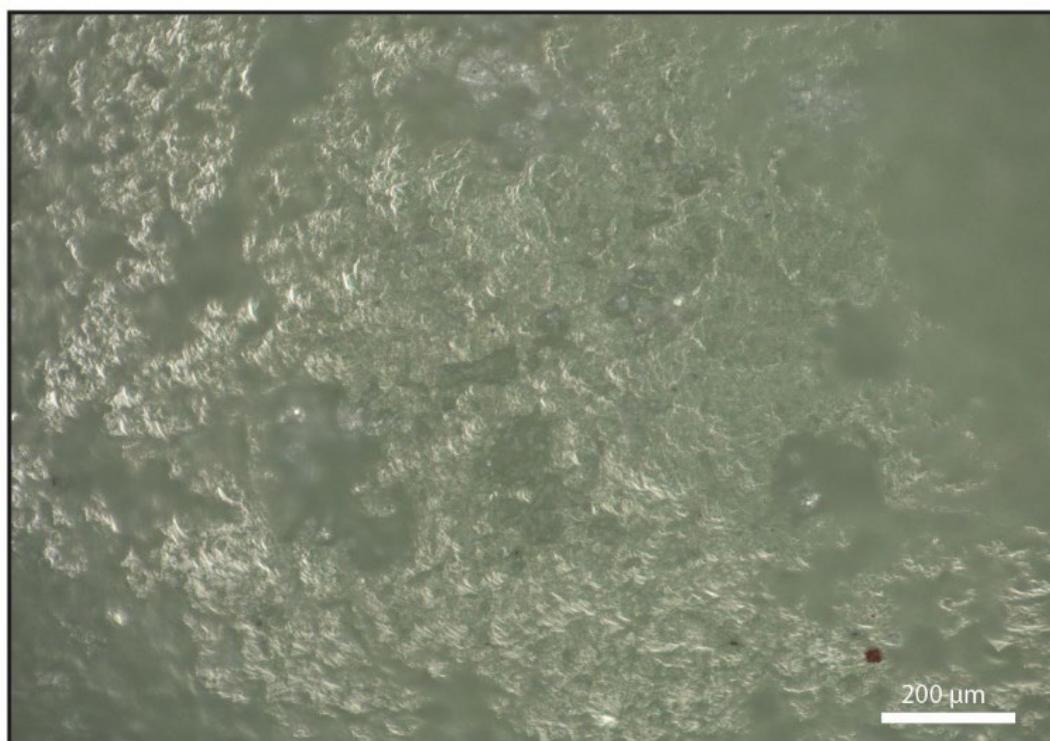


Figure 4. Microphotographie de la surface de l'échantillon GD-01-017, montrant le feuilletage du matériau observable à la loupe binoculaire.

En ce qui concerne la luminescence aux rayons ultraviolets, les observations sont regroupées dans la figure 5 et le tableau 4, seulement pour les objets ayant été étudiés à Nantes. Sous UV courts, aucun

des objets ne luminesce de façon notable. Sous UV longs, par contre, 3 des 5 objets luminescent, avec une intensité faible à modérée, homogène, et montrant une couleur verte à vert-jaune. Ils ne présentent aucune phosphorescence.

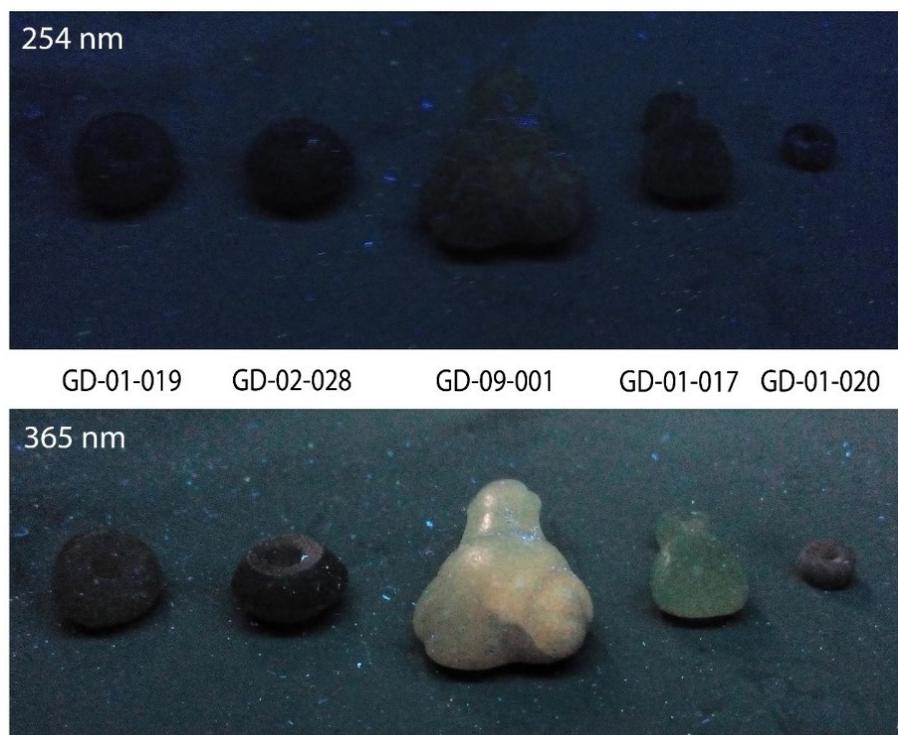


Figure 5. Luminescence aux UV courts (en haut) et longs (en bas), montrant la luminescence du pendentif GD-09-001 et, dans une moindre mesure, celle du pendentif GD-01-017.

N° inventaire	Longueur d'onde	Intensité	Couleur	Distribution	Phosphorescence
GD-01-017	UV longs (365 nm)	Faible	Vert	Homogène	Aucune
GD-01-019		Inerte	NA	Homogène	Aucune
GD-01-020		Faible	Vert	Homogène	Aucune
GD-02-028		Inerte	NA	Homogène	Aucune
GD-09-001		Modérée	Vert-jaune	Homogène	Aucune

Tableau 4. Résumé des caractéristiques de luminescence aux UV longs.

Caractérisation structurale

La spectroscopie Raman a été la méthode permettant une première mise en évidence de l'originalité de ce matériau utilisé par les Saladoïdes dans les Antilles (Figure 6). Une très bonne concordance est observable entre nos résultats et l'unique spectre publié pour le minéral sudoite, concordance non observée avec le minéral plus courant de la famille des chlorites, le clinochlore (Figure 7). Depuis, plusieurs autres objets ont été identifiés comme étant fabriqués dans le même matériau, avec des analyses en musée grâce à un spectromètre Raman transportable (Queffelec *et al.*, 2019 ; Queffelec, Fouéré, Bellot-Gurlet, Bérard, *et al.*, 2020).

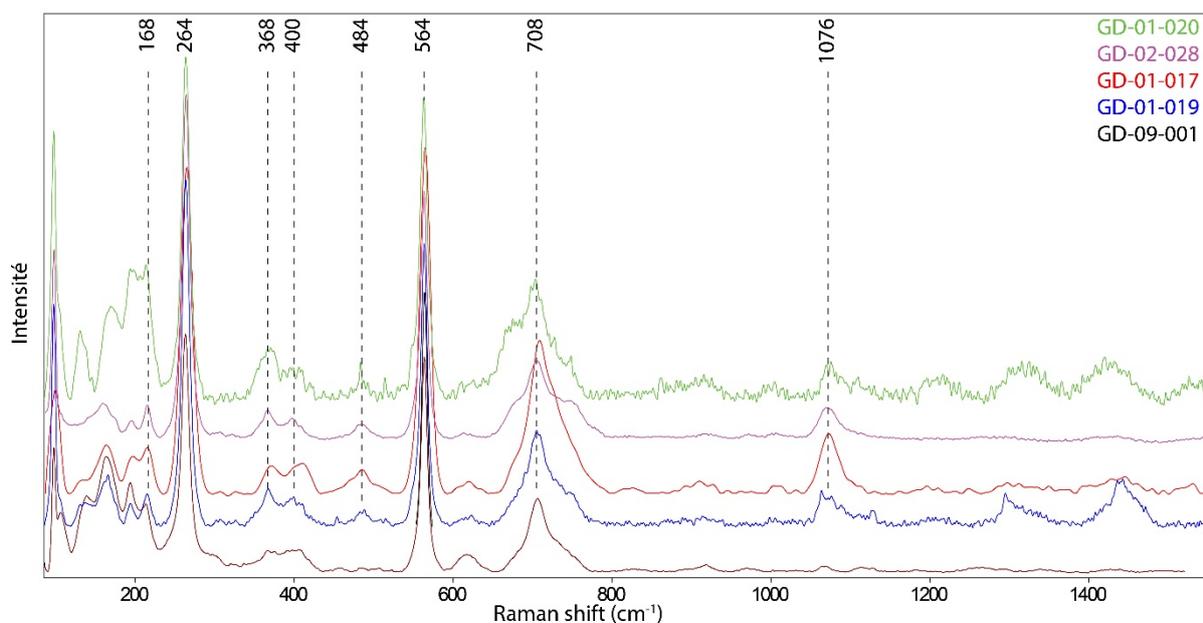


Figure 6. Spectres Raman obtenus au laboratoire sur les artefacts exportés, montrant la répétabilité des mesures. Les spectres sont décalés pour améliorer la lisibilité de la figure.

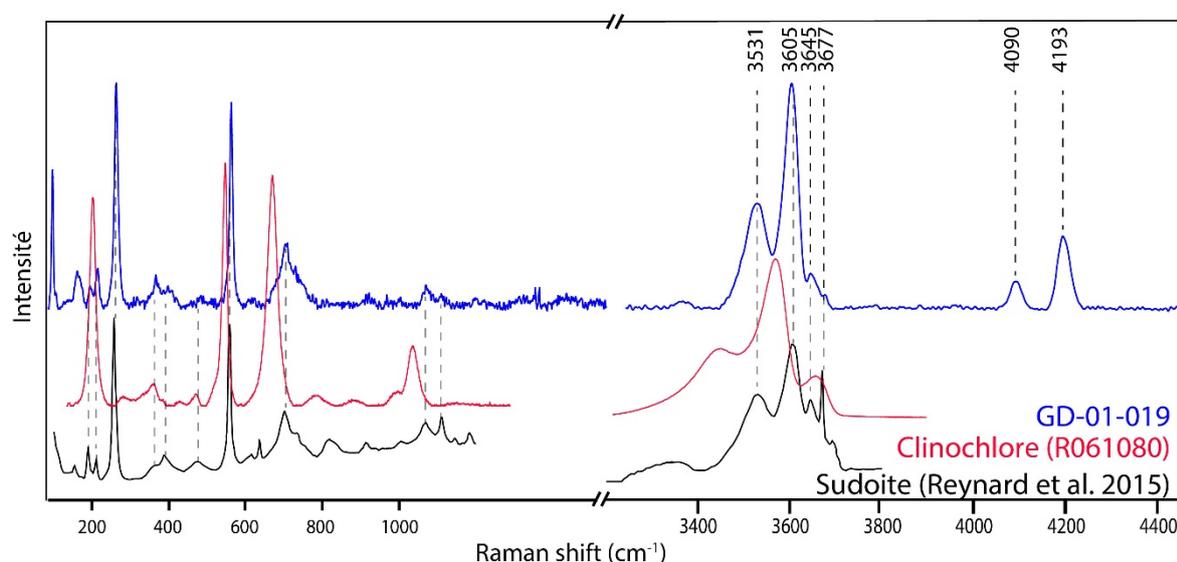


Figure 7. Comparaison entre le spectre Raman obtenu sur l'objet GD-01-019, un spectre Raman de clinochlore issu de la base de données RRUFF, et le spectre redessiné à partir de Reynard et al. 2015 (figure 1). Les spectres sont décalés pour améliorer la lisibilité de la figure.

L'analyse par spectroscopie infra-rouge (Figure 8) confirme l'attribution du matériau au groupe des chlorites di-octaédriques d'après la forme du spectre dans la région des vibrations des liaisons hydroxyles ($3300 - 3700 \text{ cm}^{-1}$) (Fransolet et Bourguignon, 1978). Du fait de la forme des objets, les spectres ont été pour certains assez délicats à obtenir. En particulier, aucun contact correct n'a pu être établi entre la petite perle GD-01-020 et le diamant, par peur d'endommager l'artefact en lui appliquant une pression trop importante. Le ratio signal/bruit n'est ainsi par très bon, mais cela ne peut oblitérer les légers décalages existant dans la partie $400-1200 \text{ cm}^{-1}$. En effet, le massif autour de 1000 cm^{-1} est décalé vers les bas nombres d'onde par rapport aux spectres de la littérature, tout comme la bande à 665 cm^{-1} qui est indiquée par Billault et al. (2002) comme étant à 695 cm^{-1} . La fine bande à 830 cm^{-1} , attribuée à la liaison $(\text{SiAl})\text{OOH}$ (Farmer, 1974), est, elle, concordante, ce qui semble écarter l'hypothèse d'une erreur de mesure.

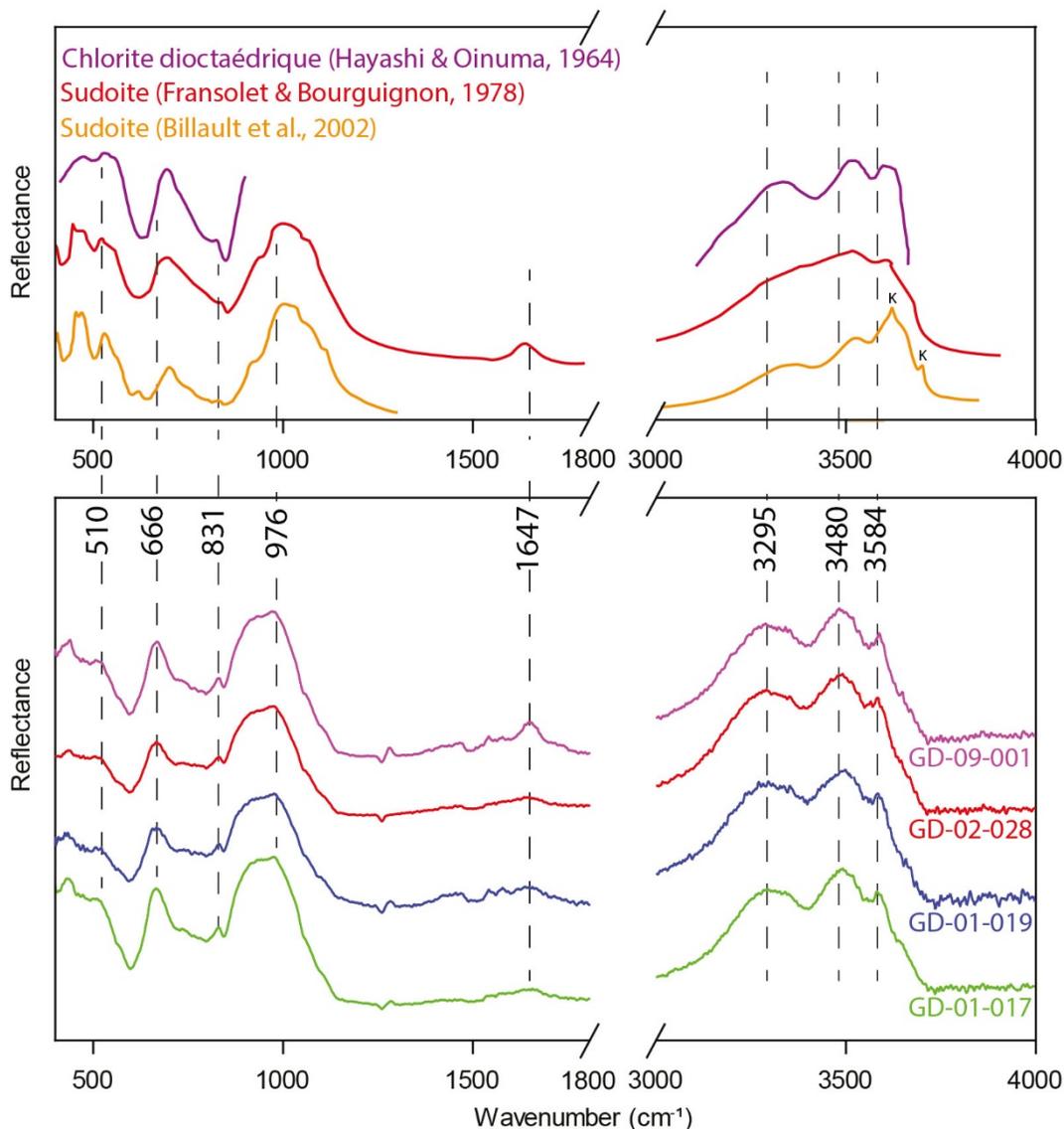


Figure 8. Spectres FTIR issus de la littérature (en haut, retracés à partir des publications) et spectres obtenus avec un équipement ATR sur les objets archéologiques (en bas). K indique d'après l'article original la présence de kaolinite. Les spectres sont décalés pour améliorer la lisibilité de la figure.

La diffraction X confirme très clairement l'attribution de ce matériau au groupe des chlorites, et en particulier à la sudoite (Figure 9), par comparaison aux données de référence de la Crystallographic Open Database (COD). Elle permet en outre une observation de la cristallinité des échantillons, par l'observation des figures de diffraction, mettant ainsi en évidence, par la continuité des cercles et donc la multiplicité des directions de diffraction, le caractère polycristallin attendu pour un tel matériau (Figure 10). En effet, un monocristal ne produirait des tâches de diffraction qu'en certains points du cercle de rayon d . Ces cercles étant pour la plupart continus, il y a donc différentes orientations cristallines produisant les mêmes angles de diffraction dans ce matériau. On note également l'intérêt important de la méthode avec l'identification de phases minérales annexes, non identifiées par les analyses ponctuelles de spectroscopie Raman, à savoir, pour 3 des échantillons, un minéral de la famille des zéolithes, la natrolite ($\text{Na}_2(\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (Figure 9).

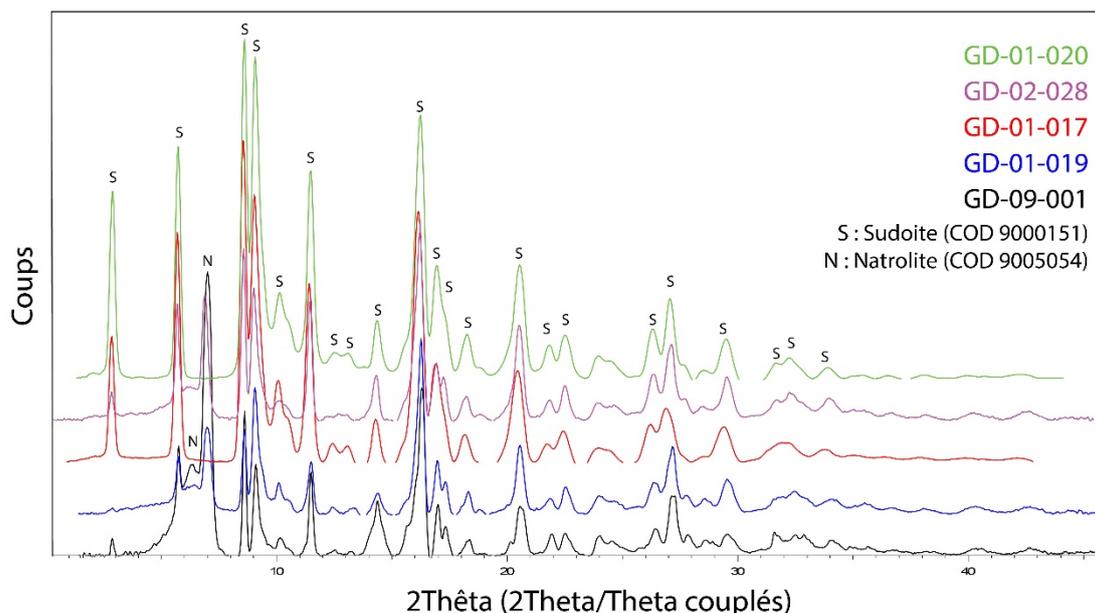


Figure 9. Diffractogrammes obtenus sur les 5 artefacts amérindiens, en transmission ou en faisceau rasant, et attribution des différents pics à la sudoite (S) et la natrolite (N). Les spectres sont décalés pour améliorer la lisibilité de la figure.

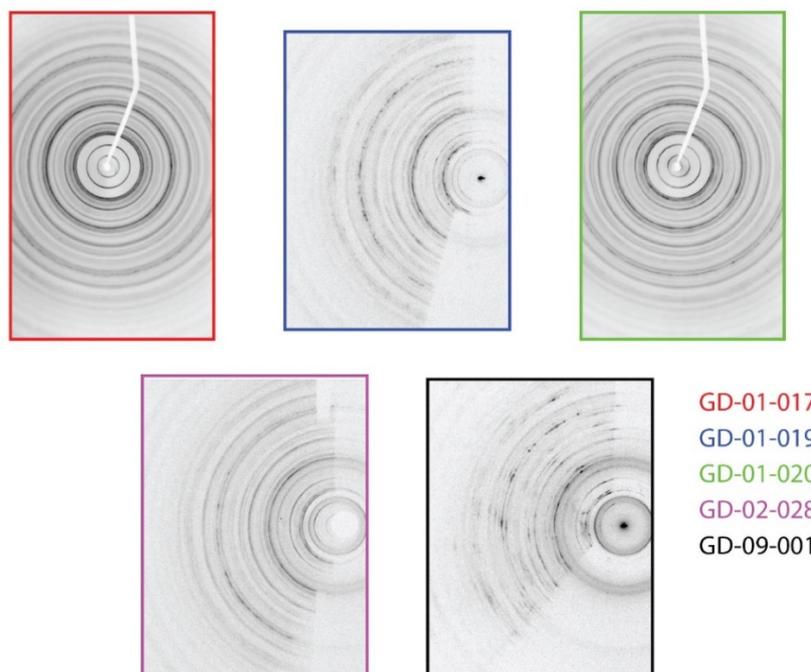


Figure 10. Figures de diffraction obtenues en transmission (GD-01-017 et GD-01-020) et en mode rasant (GD-01-019, GD-02-028 et GD-09-001). L'observation d'anneaux et non de tâches disjointes indique que l'échantillon est polycristallin.

Les images obtenues au microscope électronique ont permis de confirmer la structure en feuillets des artefacts (Figure 11). L'observation des images obtenues en mode rétrodiffusé a également mis en évidence des alternances de feuillets plus clairs et plus sombre, dans certaines zones de certains artefacts (Figure 12). Enfin, l'artefact GD-01-020 montre un arrangement multidirectionnel de groupes de feuillets (Figure 13) non observé sur les autres échantillons.

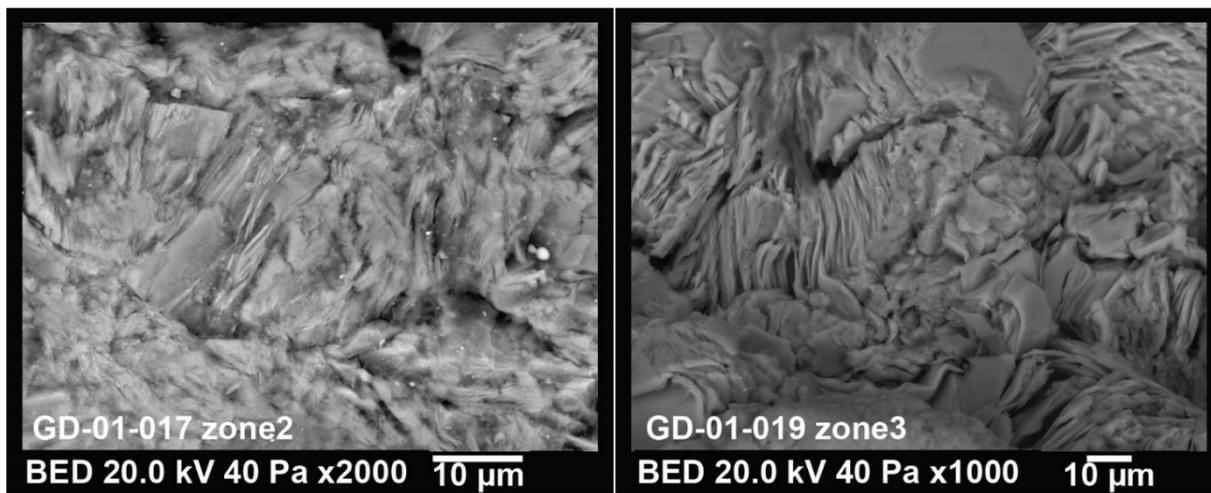


Figure 11. Vues au MEB de la structure en feuillets des artefacts en sudoite, conformément à ce qui est attendu pour un phyllosilicate.

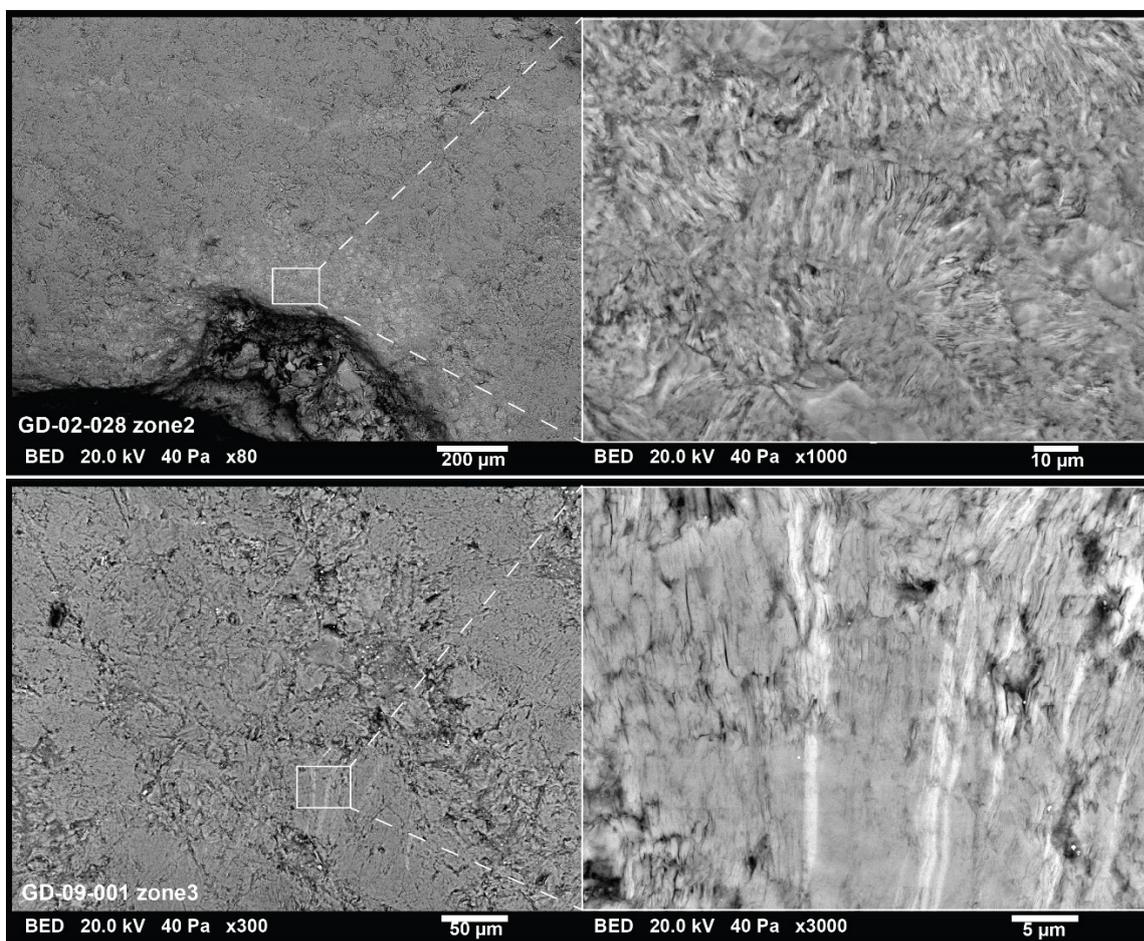


Figure 12. Vues au MEB des feuillets de compositions différentes révélées par des zones plus claires, indiquant une concentration plus importante en éléments lourds.

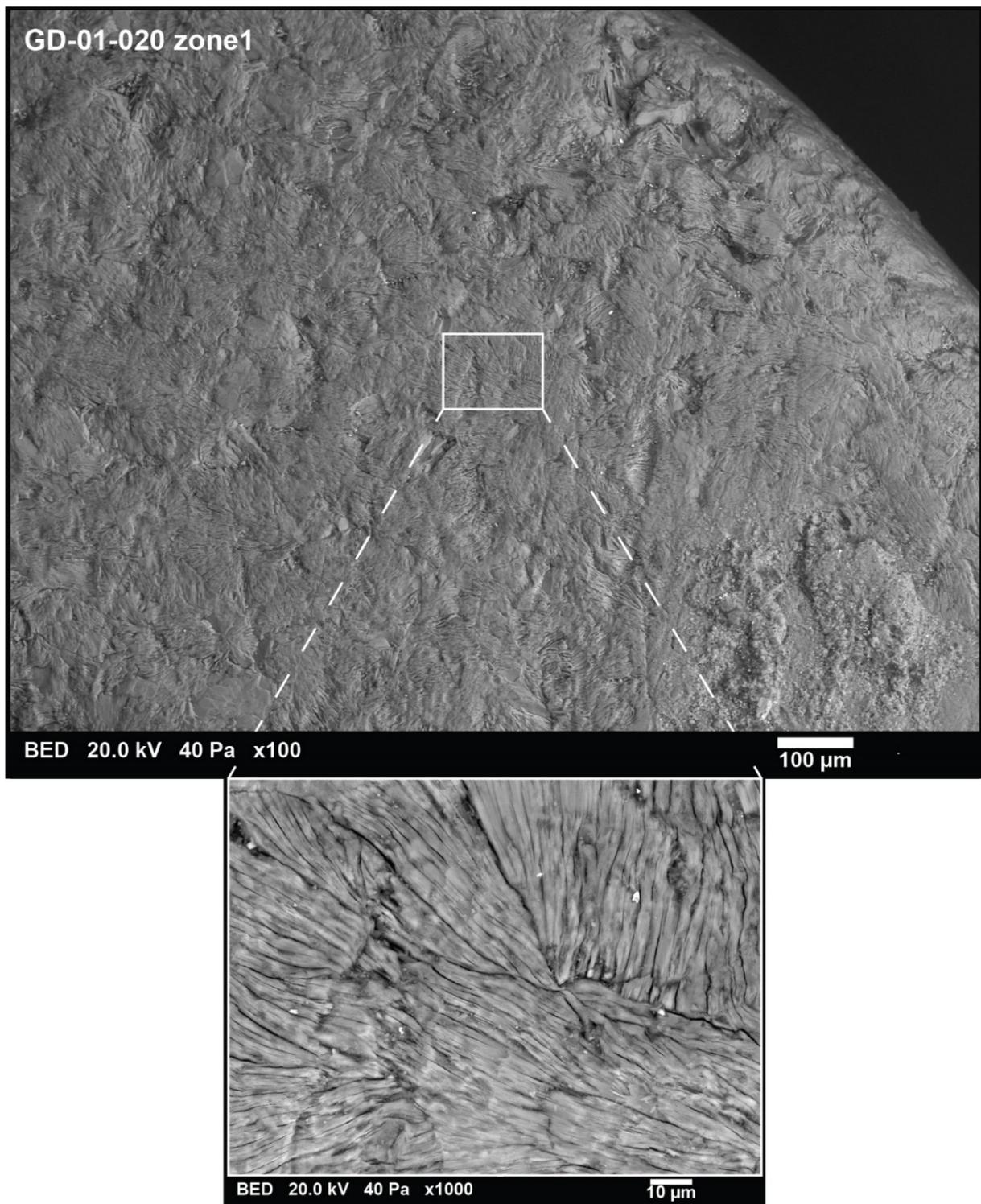


Figure 13. Vues au MEB des différents secteurs multidirectionnels de feuillets et de l'homogénéité du matériau en termes de chimie.

Caractérisation chimique

En ce qui concerne l'analyse chimique, une forte homogénéité est observée en ED-XRF (Figure 14). Les éléments majoritaires sont clairement Mg, Al, Si et Fe. Il est important de noter que ce type d'appareil mesure de façon différentielle les différents éléments selon leur masse. Aussi, des pics de cette taille pour les 3 éléments légers correspondent à de très fortes teneurs. On note également la présence d'éléments mineurs, tels que P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Zn, et de très faibles teneurs de Mn et Ga.

L'objet GD-01-020 étant de petites dimensions, le signal mesuré est plus faible que pour les autres objets, tandis que la mesure d'air (et donc d'Ar) est plus importante.

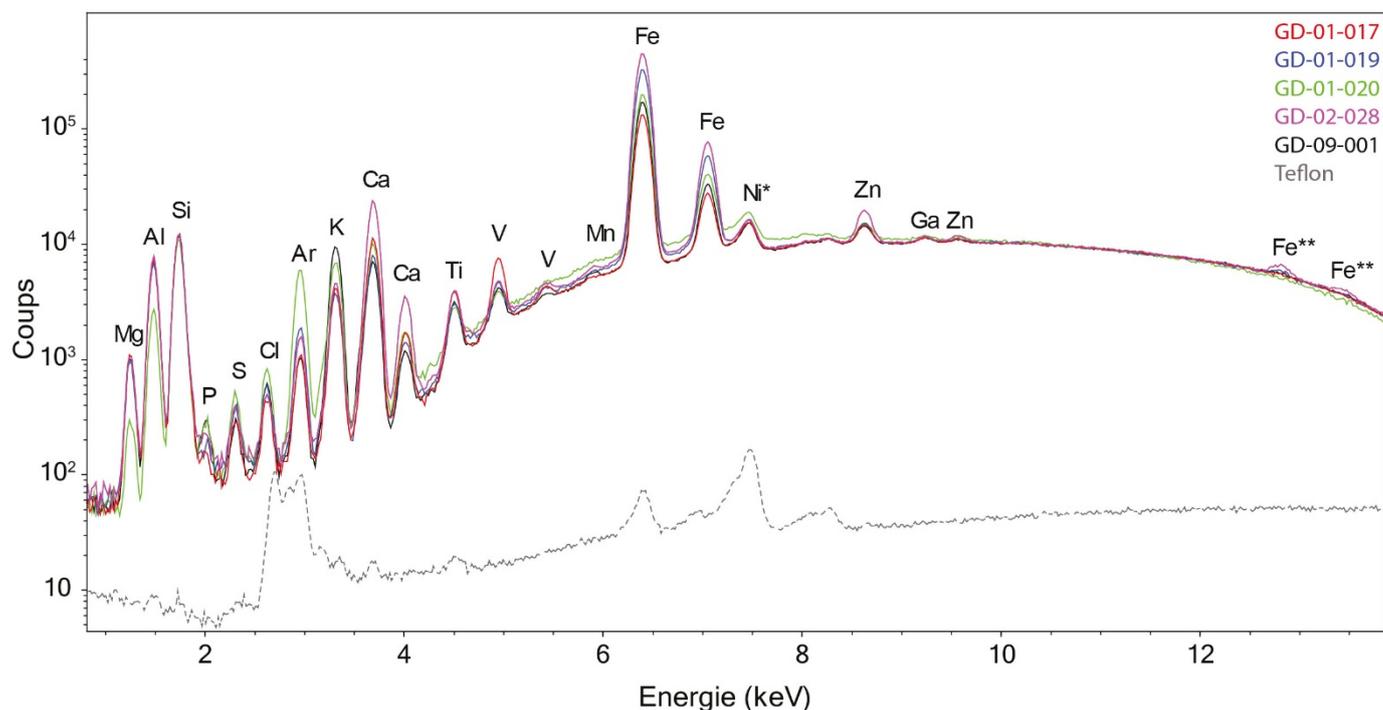


Figure 14. Spectres de fluorescence X en dispersion d'énergie obtenus sur les 5 artefacts exportés, et attribution des différents pics. Le spectre en pointillés correspond au spectre "à vide" de l'appareil de mesure. Les pics notés d'une étoile sont probablement issus de l'appareil en lui-même, tandis que les pics notés de deux étoiles sont des pic d'empilement du fer. L'attention du lecteur est attirée sur le fait qu'il s'agit d'un graphique semi-log permettant d'observer clairement l'ensemble du signal malgré la grande amplitude qui existe entre le nombre de coups des éléments légers et lourds.

Les analyses au MEB-EDS, si elles ne sont pas aussi sensibles à certains éléments très peu représentés (elles n'ont pas reconnu de zinc ni de gallium par exemple), permettent par contre une quantification, et offrent également la possibilité d'étudier l'homogénéité du matériau ainsi que de faire des analyses sur des petites surfaces (Tableau 5). Le tableau 6 résume les nombreuses analyses chimiques réalisées sur la surface des 5 échantillons archéologiques disponibles. On y note une composition chimique moyenne des artefacts en bonne adéquation avec la chimie théorique de la sudoite, et, plus encore, avec les compositions chimiques publiées, mesurées sur différents échantillons de sudoite de par le monde. L'analyse chimique comparée des feuillets clairs et sombres montre une teneur plus importante en potassium et/ou en baryum, corrélée à une diminution du magnésium, pour les feuillets clairs (Tableau 7). Cette teneur de 0,2% atomiques de baryum se traduirait, en termes de % massiques – que l'on a plus l'habitude de manipuler – en une valeur que l'on peut considérer comme très élevée de 1,55%. L'équilibre des charges, modifié par la présence de potassium (1+) à la place de magnésium (2+), semble compensé par une baisse de l'aluminium (3+) au profit du silicium (4+). La composition de ces feuillets pourrait s'approcher de composition mixte entre sudoite et illite, ce qui, au vu de la taille de la poire d'analyse, semblerait cohérent. Les paramètres d'observation et de mesure utilisés durant cette unique séance MEB ne permettaient en effet pas d'avoir une poire d'analyse suffisamment petite pour n'analyser que les feuillets clairs.

Site de mesure		O+OH	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
GD 02-028/Site 1	moyenne	66,67	0,13	6,97	13,99	11,25	0,04	0,02	0,02
GD 02-028/Site 1	écart-type	0,00	0,03	0,18	0,08	0,15	0,01	0,00	0,02
GD 02-028/Site 2	moyenne	66,67	0,13	9,14	12,68	9,43	0,03	0,02	0,02
GD 02-028/Site 2	écart-type	0,00	0,03	0,58	0,15	0,19	0,01	0,01	0,02
GD 01-019/Site 1	moyenne	66,67	0,08	6,22	12,74	13,46	0,02	0,02	0,04
GD 01-019/Site 1	écart-type	0,00	0,02	0,26	0,39	0,56	0,01	0,00	0,01
GD 01-019/Site 3	moyenne	66,67	0,12	7,35	13,79	11,19	0,09	0,02	0,02
GD 01-019/Site 3	écart-type	0,00	0,02	0,49	0,27	0,18	0,02	0,00	0,03
GD 01-020/Site 1	moyenne	66,67	0,30	5,75	12,47	13,35	0,14	0,03	0,06
GD 01-020/Site 1	écart-type	0,00	0,06	0,47	0,66	0,80	0,03	0,01	0,02
GD 01-020/Site 2	moyenne	66,67	0,18	6,65	13,33	12,01	0,07	0,01	0,04
GD 01-020/Site 2	écart-type	0,00	0,06	0,29	0,33	0,31	0,02	0,01	0,02
GD 01-017/Site 1	moyenne	66,67	0,06	7,30	14,14	11,36	0,02	0,02	0,01
GD 01-017/Site 1	écart-type	0,00	0,01	0,16	0,07	0,09	0,01	0,00	0,01
GD 01-017/Site 2	moyenne	66,67	0,09	7,16	13,89	11,49	0,03	0,03	0,03
GD 01-017/Site 2	écart-type	0,00	0,01	0,16	0,12	0,09	0,00	0,01	0,01
GD 09-001/Site 1	moyenne	66,67	0,08	7,04	14,08	11,42	0,05	0,04	0,03
GD 09-001/Site 1	écart-type	0,00	0,01	0,08	0,03	0,04	0,00	0,00	0,01
GD 09-001/Site 3	moyenne	66,67	0,11	6,34	13,84	11,86	0,08	0,04	0,04
GD 09-001/Site 3	écart-type	0,00	0,02	0,50	0,22	0,30	0,06	0,01	0,02
Site de mesure		K	Ca	Ti	V	Mn	Fe	Sr	Ba
GD 02-028/Site 1	moyenne	0,16	0,04	0,01			0,70		
GD 02-028/Site 1	écart-type	0,03	0,03	0,01			0,03		
GD 02-028/Site 2	moyenne	0,78	0,08			0,01	0,94	0,02	0,05
GD 02-028/Site 2	écart-type	0,27	0,02			0,01	0,09	0,02	0,03
GD 01-019/Site 1	moyenne	0,18	0,10	0,01			0,46		
GD 01-019/Site 1	écart-type	0,07	0,03	0,01			0,01		
GD 01-019/Site 3	moyenne	0,08	0,08	0,01			0,60		
GD 01-019/Site 3	écart-type	0,03	0,02	0,01			0,05		
GD 01-020/Site 1	moyenne	0,45	0,37	0,02			0,40		
GD 01-020/Site 1	écart-type	0,10	0,12	0,00			0,01		
GD 01-020/Site 2	moyenne	0,44	0,16				0,43		
GD 01-020/Site 2	écart-type	0,12	0,05				0,02		
GD 01-017/Site 1	moyenne	0,18	0,03	0,01	0,01		0,19		
GD 01-017/Site 1	écart-type	0,06	0,01	0,01	0,01		0,00		
GD 01-017/Site 2	moyenne	0,19	0,18	0,02	0,02		0,22		
GD 01-017/Site 2	écart-type	0,04	0,06	0,01	0,01		0,02		
GD 09-001/Site 1	moyenne	0,24	0,07	0,01			0,28		
GD 09-001/Site 1	écart-type	0,03	0,01	0,01			0,02		
GD 09-001/Site 3	moyenne	0,63	0,10	0,01			0,29		
GD 09-001/Site 3	écart-type	0,30	0,08	0,02			0,11		

Tableau 5. Composition chimique mesurée au MEB-EDS, pour différents sites sur chaque artefact archéologique. Les compositions sont en % atomique, ramenées à une proportion anionique de 66,667%.

		O+OH	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe
Tous échantillons archéos	moyenne	66,67	0,13	6,99	13,50	11,68	0,33	0,12	0,45
	écart-type	0,00	0,09	0,99	0,67	1,47	0,27	0,12	0,43
Chimie théorique		66,67		7,40	14,80	11,11			
moyenne (Bailey & Lister 1989)		66,85	0,27	6,71	14,14	11,57	0,08	0,17	0,46
écart-type biblio (Bailey & Lister 1989)		0,37	0,25	1,25	0,96	0,59	0,16	0,22	0,44
moyenne (RuizCruz&DeGaldeano 2005)		66,70	0,17	6,67	14,14	11,47	0,11		0,92
écart-type (RuizCruz&DeGaldeano 2005)		0,26	0,30	0,61	0,13	0,35	0,10		0,14

Tableau 6. Composition chimique moyenne de l'ensemble des échantillons archéologique, comparée à la composition chimique théorique de la sudoite et aux données expérimentales issues de la littérature.

Site de mesure	Spectre	O+OH	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	Ba
GD 02-028/Site 2	06	66,67	0,23	2,65	14,19	12,60	2,90	0,16	0,32	0,21
GD 02-028/Site 2	07	66,67	0,23	3,16	14,09	12,39	2,70	0,16	0,35	0,18
GD 09-001/Site 4	42	66,67	0,08	3,89	12,96	13,98	2,06	0,07	0,18	0,00
GD 09-001/Site 4	43	66,67	0,07	3,55	12,89	14,33	2,22	0,05	0,14	0,00

moyenne illite (RuizCruz&DeGaldeano 2005)	64,11	0,687	0,506	14,17	17,44	3,439		0,334	
écart-type (RuizCruz&DeGaldeano 2005)	0,644	1,0214	0,3914	0,9406	0,6275	1,0026		0,1644	

Tableau 7. Composition des feuillets plus clairs sur l'image en électrons rétrodiffusés, comparés aux compositions de feuillets d'illite mesurées par Ruiz Cruz & de Galdeano (2005).

La séance d'observation et d'analyse au MEB avait également pour but la recherche de la phase natrolite, identifiée en diffraction X dans certains échantillons. Cependant, aucune observation de minéraux à la forme ou à la chimie (via l'image en électrons rétrodiffusés) n'a pu clairement confirmer cela. En effet, quelques grains non feuilletés ont été analysés, révélant une chimie légèrement différente, plus riche en sodium et silicium, et moins riche en magnésium et aluminium, sans pour autant aller jusqu'à une chimie de natrolite. La poire d'analyse, avec les paramètres utilisés, étant malheureusement plus grande que les grains eux-mêmes, il est toutefois possible que ces grains représentent tout de même la natrolite, mais ils sont très peu nombreux dans les artefacts et ne semblent pas pouvoir expliquer les pics de diffraction très importants pour cette phase minérale lorsqu'elle est présente (Figure 9). Par manque de temps machine disponible, et au vu de la problématique principale qui consistait en une confirmation de la composition chimique et de la microstructure de ces artefacts, il est toutefois envisageable qu'un examen plus approfondi des objets présentant de la natrolite en DRX puisse remettre en cause le résultat de cette seule séance (observation plus poussée, paramètres spécifiques de mesure pour très petits grains, analyses dans des endroits non feuilletés plus nombreuses etc.).

Origine de la couleur et de la luminescence aux UV

Au vu des spécificités des échantillons étudiés, la spectroscopie UV-Vis-NIR a été réalisée avec deux appareillages distincts. Le premier, le Gemmosphère, a permis une mesure simple et rapide de tous les échantillons, en les posant tout simplement au fond de la sphère intégratrice. Pour ce qui est du

spectromètre Perkin Elmer, il a fallu par contre positionner précisément les échantillons avec la partie la plus fine devant la fenêtre, le faisceau parfaitement collimaté et le banc optique bien aligné pour obtenir un maximum de lumière, et la sphère intégratrice positionnée en aval de l'échantillon sur le chemin optique.

Les résultats issus du Gemmosphère montrent un continuum d'absorption dans le violet et le bleu, une bande de transmission très large dans le vert, et une absorption dans le orange et le rouge dépendant des échantillons mais régulièrement plus importante que dans le vert, expliquant ainsi la couleur observée de ces objets (Figure 15A). La bande à 375 nm (26666 cm^{-1}) pourrait être attribuée à des transitions ${}^4E(D)$ interdites par le spin de Fe^{3+} isolés (Krebs et Maisch, 1971 ; Palanza *et al.*, 2010). Les bandes larges situées autour de 440 et 660 nm varient de concert, et sont les plus importantes pour les échantillons contenant le plus de vanadium. En effet ces bandes sont les plus visibles pour l'échantillon GD-01-017 qui est le seul dont l'analyse EDS ait révélé du vanadium (Tableau 5). On peut également noter que ces bandes sont décroissantes en intensité suivant l'ordre d'intensité décroissante du pic de vanadium en XRF (Figure 14). Si les transitions $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$ auraient pu également être un bon candidat, la variation d'intensité des bandes larges d'absorption n'est pas corrélée aux teneurs en cet élément, et leur position n'est pas similaire à la bande indiquée dans la littérature autour de 710 nm (14100 cm^{-1}) pour la chlorite (Mattson et Rossman, 1987). Toutefois, ces auteurs indiquent également que la position des bandes d'absorption dues aux transferts de charge $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$ est très variable, et il n'est pas aisé de statuer sur la cause leur présence. Il est intéressant de noter que la valeur de 710 nm correspondrait par contre très bien aux bandes larges du clinocllore et de la chamosite. La bande large dans le proche infra-rouge, autour de 830-850 nm, pourrait quant à elle être attribuée à du Fe^{2+} en position octaédrique (Spinolo, Fontana et Galli, 2007), son intensité se corrélant à la teneur en fer telle qu'observée en XRF (Figure 14) et en EDS (Tableau 5). Enfin, les vibrations de l'eau expliquent la bande à 958 nm, tout comme les absorptions à 1424 et 1474 nm (Figure 15B), tandis que ce sont les élongations des liaisons O-H qui expliquent celle à 1401 nm (Bishop *et al.*, 2008 ; Clark, 1999 ; Clark *et al.*, 1990 ; Hunt, 1977).

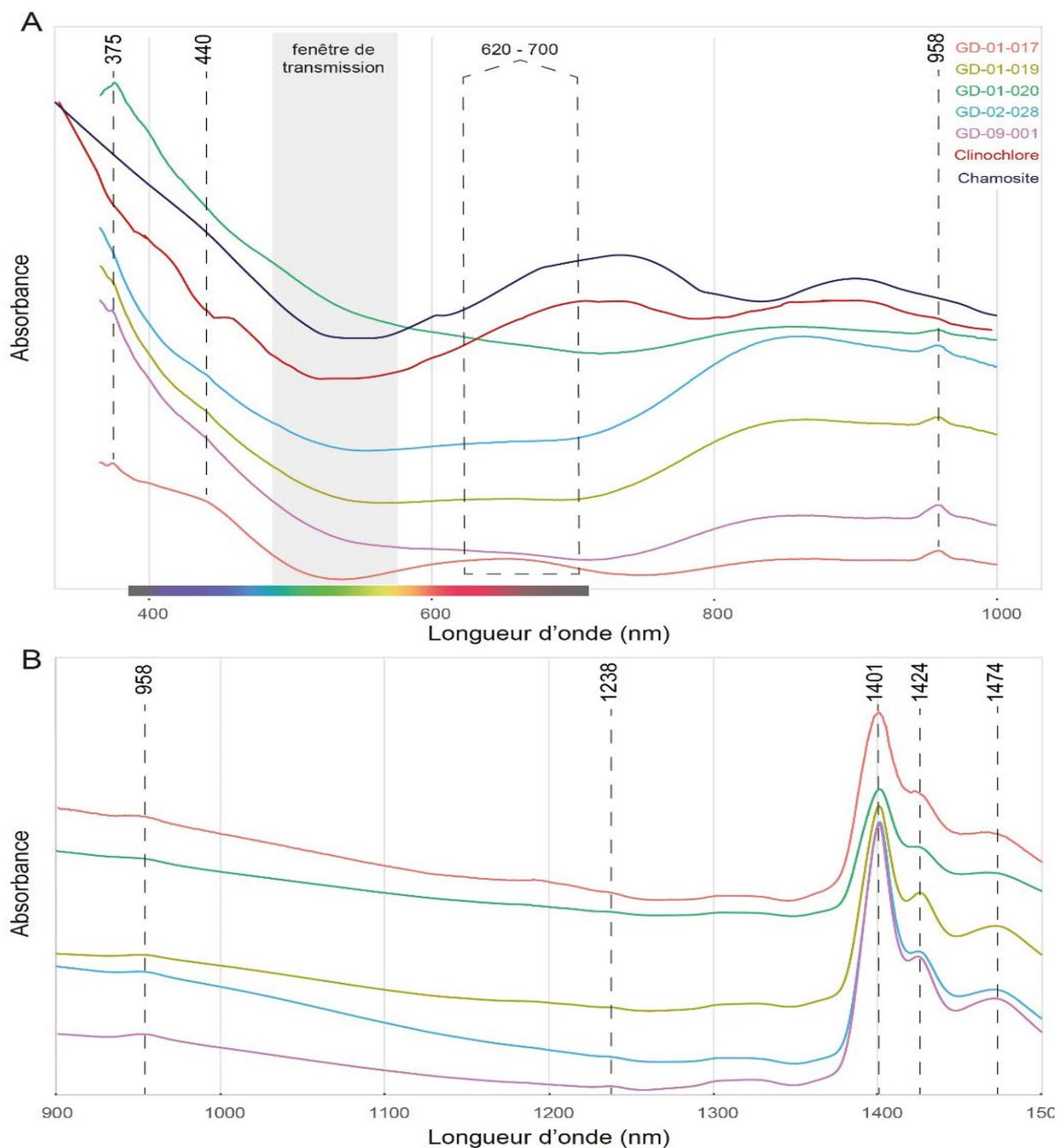


Figure 15. Spectres UV-Vis-NIR obtenus sur les échantillons archéologiques avec le GemmoSphere (A) et le Perkin Elmer avec accessoire 3D et sphère intégratrice(B). Les spectres de clinoclure et de chamosite ont été retracés d'après Bishop et al. (2008 fig. 6) et ne sont pas à l'échelle.

La luminescence observée aux UV longs étant observée pour les échantillons GD-09-001 et GD-01-017 (Figure 5), ces deux artefacts ont fait l'objet de mesures de fluorimétrie (Figure 16). On notera que ce sont bien les deux échantillons les plus pauvre en fer qui montrent cette luminescence, comme cela est souvent le cas. On remarque tout d'abord un spectre d'émission de fluorescence, lorsqu'excité par une lumière à 420 nm, très similaire entre les deux artefacts (attention aux échelles en longueur d'onde qui ne sont pas les mêmes sur les deux spectres). Cette luminescence a donc probablement une origine commune pour ces deux objets. Le spectre est asymétrique, très large et complexe. La luminescence émet donc dans une grande partie du spectre visible, donnant une luminescence blanchâtre. La sensibilité de l'œil humain plus importante aux longueurs d'onde vertes que bleues, associée à la couleur de l'objet lui-même que l'on voit peut-être à travers la luminescence, rendent

une couleur de luminescence observée vert-jaune. Le bloc 3D obtenu sur l'objet le plus luminescent, GD-09-001, indique que la luminescence augmente vers les basses longueurs d'onde de l'excitatrice, avec ici un maxima à 435 nm. Des longueurs d'onde plus basses que 420 nm n'ont pas pu être testées car le signal de l'excitatrice finit par rentrer dans le spectre d'émission mesuré, malgré l'utilisation de filtres adéquats. Le même bloc 3D a été obtenu pour GD-01-017, mais il n'est pas présenté ici, n'apportant pas d'information supplémentaire.

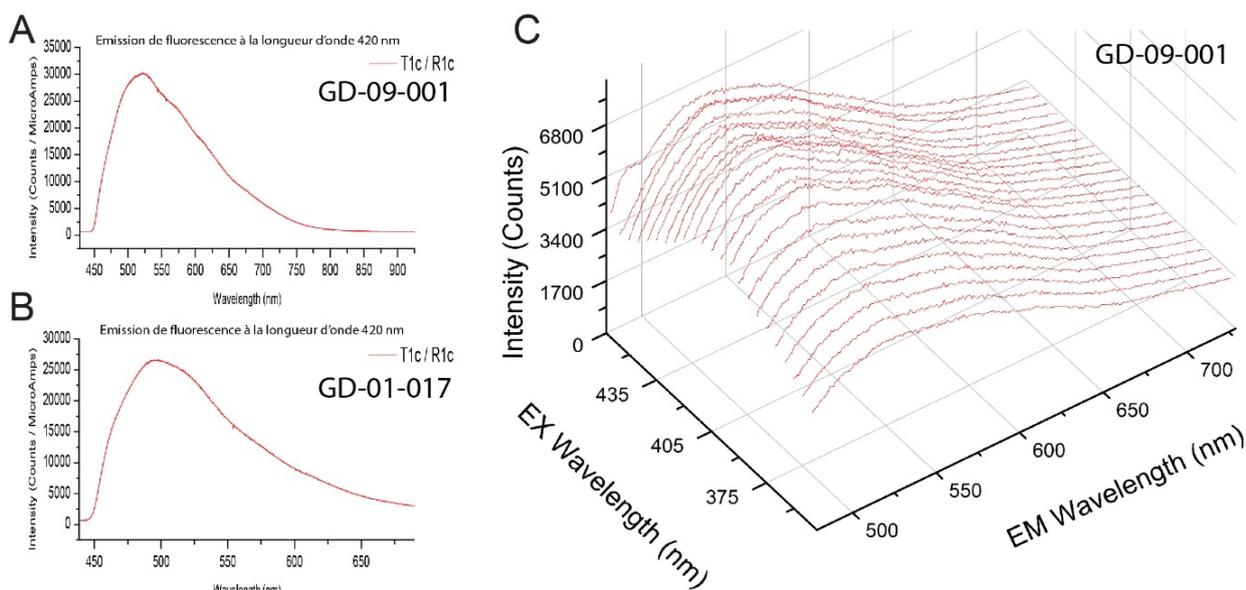


Figure 16. Spectres d'émission de fluorescence à la longueur d'onde 420 nm de l'artefact GD-09-001 (A) et GD-01-017 (B). Spectres d'émission de fluorescence en fonction de la longueur d'onde de l'excitatrice pour GD-09-001 (C).

Discussion

Identification minéralogique

L'analyse systématique des objets de parure amérindiens de la période Céramique dans les Antilles françaises, et surtout du début du Saladoïde, a mis en évidence l'utilisation d'un minéral rare et encore inconnu en tant que gemme. Nous avons en effet pu confirmer qu'un spectre de diffusion Raman identique était obtenu sur plusieurs échantillons, et ce, en tous points de l'échantillon (Figure 6). Bien que la correspondance avec un minéral de la base de données RRUFF ait été impossible, cela nous a déjà permis de mettre le doigt sur une bizarrerie. Cette récurrence nous a également permis d'écarter la possibilité d'un mélange de phases minérales, difficile à identifier avec les méthodes classiques de reconnaissance de spectres Raman, qui n'aurait pas pu être aussi homogène entre les différents points de l'objet ni entre les différents objets. La bande située à 563 cm^{-1} en particulier est très caractéristique, et nous a obligé à poursuivre nos investigations au-delà de la spectroscopie Raman, car elle n'était correctement expliquée par aucun spectre concluant de la base de données RRUFF (la sudoïte est d'ailleurs listée dans les minéraux manquants sur le site de RRUFF). C'est donc la diffraction X qui nous a permis d'identifier le minéral (Figure 9) comme étant un minéral du groupe des chlorites, grâce aux bases de données encore plus complètes qui existent pour cette méthode ancienne et très développée en géologie. Cette caractérisation de l'échantillon en faisceau rasant ou en transmission, en analysant un volume important de l'échantillon, a également permis d'identifier la natrolite comme un minéral accessoire présent dans trois échantillons, en proportions qu'il est difficile d'estimer sans un affinement Rietveld, lui-même difficile à appliquer sur des analyses non destructives telles qu'opérées dans ce cas d'objets archéologiques. Le clinochlore et la sudoïte, comme les autres chlorites, ont des diffractogrammes très similaires, et il est bien difficile de les distinguer,

surtout dans les conditions de mesures déjà énumérées ci-dessus. Au contraire, le spectre Raman de sudoite de Reynard et al. (2015) correspond parfaitement, à l'inverse des autres chlorites, et la combinaison de deux méthodes a donc permis de confirmer la détermination minéralogique de ces artefacts : il s'agit de sudoite, une chlorite di-trioctaédrique de formule $Mg_2Al_3Si_3AlO_{10}(OH)$ (Tableau 1). Les bandes originaires de vibrations des liaisons Al-OH et (Mg,Fe)-OH, situées respectivement entre 3300 et 3600 cm^{-1} et 3600-3800 cm^{-1} (Reynard et al. 2015) sont caractéristiques, et l'ensemble du spectre permet clairement de distinguer la sudoite des autres minéraux du groupe des chlorites (Wang, Freeman et Jolliff, 2015). Les analyses chimiques confirment également la nature de ce matériau, en particulier les analyses réalisées en microscopie électronique, sous vide dégradé, qui sont très proches des analyses issues de la littérature (Tableau 6). Elles indiquent également une forte homogénéité entre les échantillons, que l'on observe également via les autres analyses, et ce malgré des différences visuellement assez fortes, entre matériau opaque, translucide, et de teinte verte plus ou moins saturée. Une dernière confirmation analytique du minéral constituant ces objets est venue de la spectroscopie infra-rouge, en particulier dans le domaine des élongations des liaisons hydroxyles. Elle confirme la nature dioctaédrique de la partie hydroxylée du minéral, écartant ainsi les autres chlorites purement trioctaédriques, bien qu'elle soit en partie trioctaédrique. La partie du spectre aux bas nombres d'onde, par contre, diffère des spectres de sudoite de la littérature, sans que nous n'en ayons trouvé d'explication. Les analyses infra-rouge dans la littérature sont en effet très concordantes entre elles (Figure 8 et Billault et al. 2002, tabl. 4), nos mesures sur les quatre échantillons également, et la bande à 831 cm^{-1} est identique entre les deux groupes d'analyses. Toutefois, un décalage de l'ensemble des autres bandes est observable, systématiquement vers des nombres d'onde plus bas de 20 à 40 cm^{-1} , pour les mesures sur les objets archéologiques.

Les observations de gemmologie classique ne permettent d'obtenir que peu de résultats concluants sur ce matériau, et ne permettraient sans doute pas de conclure à l'identification de chlorite. Toutefois, les résultats obtenus sont concordants avec la littérature, et l'on peut en outre pousser l'interprétation grâce aux analyses de laboratoire. En particulier, concernant l'indice de réfraction, et bien qu'il soit très difficile à mesurer au vu de la forme et du degré de polissage des objets, les résultats sont cohérents avec ce qui est connu pour les minéraux du groupe des chlorites. Les valeurs observées au réfractomètre, proches de 1,55, pouvant aller jusque 1,60 (Tableau 3), sont en effet en adéquation avec les valeurs données par (Albee, 1962) qui indique des valeurs comprises entre 1,56 et 1,68. Il précise également qu'une baisse relative de l'indice de réfraction est attendue lorsque le taux de remplissage des sites octaédriques diminue et que le taux de magnésium augmente relativement à celui du fer. Or ici, en présence d'un membre di-trioctaédrique, ne contenant presque que du magnésium, il est donc logique d'observer des valeurs basses dans la fourchette annoncée. L'observation de la couleur, vert pale, est également confirmée par la littérature (Fransolet et Bourguignon, 1978), bien que celle-ci soit très fruste sur la couleur de la sudoite. Cette couleur verte est confirmée par le spectre d'absorption mesuré, présentant une très large bande de transmission dans le vert (Figure 15). Ce spectre est par ailleurs assez proche des spectres d'autres chlorites analysées dans la littérature (Bishop *et al.*, 2008), bien qu'il ne soit pas évident que les transferts de charge $Fe^{2+} - Fe^{3+}$ soit en cause dans les bandes délimitant la fenêtre de transmission. Le vanadium pourrait être à l'origine de cette absorption, l'intensité des bandes étant corrélée à la teneur observée en XRF, et la position des bandes pouvant correspondre à celles du vanadium (Johnston, 1965, fig. 1), bien que cette expérience ait été réalisée avec du verre dopée au vanadium et non dans un minéral du groupe de la chlorite. Les mesures en spectroscopie UV-Vis-NIR indiquent conformément à ce qui est attendu des vibrations de l'eau et des liaisons hydroxyles. Au-delà des hydroxyles attendus dans un minéral du groupe des chlorites, l'eau observée peut être soit adsorbée sur le minéral, ou dans les

infractuosités, on note également la présence d'une bande modérée à 1640 cm^{-1} en spectroscopie infrarouge, interprétée par Fransolet & Bourguignon (1978) comme de l'eau adsorbée entre les feuillets. Il est également possible que ces bandes d'absorption soit celles de l'eau de la natrolite. En effet, les spectres d'absorption ressemblent fortement à ceux de ce minéral (Clark *et al.*, 1990), et les absorptions entre 1400 et 1500 sont les plus intenses, par rapport au continuum, pour les échantillons GD-01-019, GD-02-028 et GD-09-001, qui sont les trois échantillons montrant le plus de natrolite en diffraction X. Enfin, concernant la luminescence aux UV, les résultats restent préliminaires. Si l'on observe bien une luminescence pour les deux échantillons présentant le moins de fer dans leur composition (Tableau 5, Figure 14), la luminescence, présentant une bande large autour de 500 nm la plus intense avec une excitatrice à 435 nm, reste à expliquer (Figure 16). Ce maximum d'émission à 435 nm est très similaire à l'absorption observée vers 440 nm en spectroscopie UV-Vis-NIR potentiellement attribuée au vanadium. Ce sont donc les échantillons les plus riches en vanadium, qui montrent les bandes d'absorption les plus marquées à 440 et 850 nm, et qui montrent cette luminescence. Ces trois observations sont donc peut-être liées, une analyse plus poussée du spectre de luminescence pourrait apporter des informations complémentaires.

Gîtologie

La sudoite a été identifiée dans différents contextes géologiques, sédimentaire, métamorphique et hydrothermal, habituellement sous forme d'argile fine (Billault *et al.*, 2002 ; Lauf, 2010). On trouve toutefois mentions de petites rosettes allant jusqu'à 1 mm de diamètre peuvent se former (tous petites rosettes visibles figure 10c de Beaufort *et al.* 2015) ou encore des films écailleux (Gaines *et al.*, 1997 cité par Lauf, 2010). En outre, il existe de très rares formes massives (Lauf, 2010, figure 15).

En contexte sédimentaire, outre dans des roches triasiques pour lesquelles il n'a pas été possible de se procurer la publication (Schultz, 1963 in Billault *et al.*, 2002), il proviendrait d'une transformation de la kaolinite dans les dernières étapes de la diagenèse, au-delà de 200°C (Daniels *et al.*, 1990). Si l'on exclut la diagenèse au-delà de 200°C du métamorphisme, il faut donc considérer cette occurrence comme sédimentaire. Cependant, il est important de noter qu'il s'agit bien tout de même d'un minéral authigénique, et non d'une minéralisation syn-sédimentaire de sudoite. Les roches en question ont en effet subi cette diagenèse poussée ainsi que de probables modifications hydrothermales (Daniels *et al.*, 1990).

La sudoite est plus couramment identifiée en contexte de métamorphisme basse température / haute pression dans un contexte de subduction (Fransolet et Bourguignon, 1978 ; Goffé *et al.*, 1988 ; Ruiz Cruz et de Galdeano, 2005). Dans ce contexte, elle peut provenir d'un stade intermédiaire de métamorphisme entre un assemblage à dickite et un assemblage à chlorite + paragonite + chloritoïde, dans lequel on la trouvera associée à la pyrophyllite (Ruiz Cruz et de Galdeano, 2005). Elle peut également provenir d'une rétrogradation, comme cela est proposé en Oman, avec une diminution de la pression synchrone d'une légère augmentation de température (Goffé *et al.*, 1988). Le champ de stabilité de ce minéral se situe entre 240 et 380°C , et entre 4 et 8 kbar (Figure 17). Ce minéral est enfin fréquemment rencontré en contexte hydrothermal, à une température de plus de 200°C (Beaufort *et al.*, 2015).

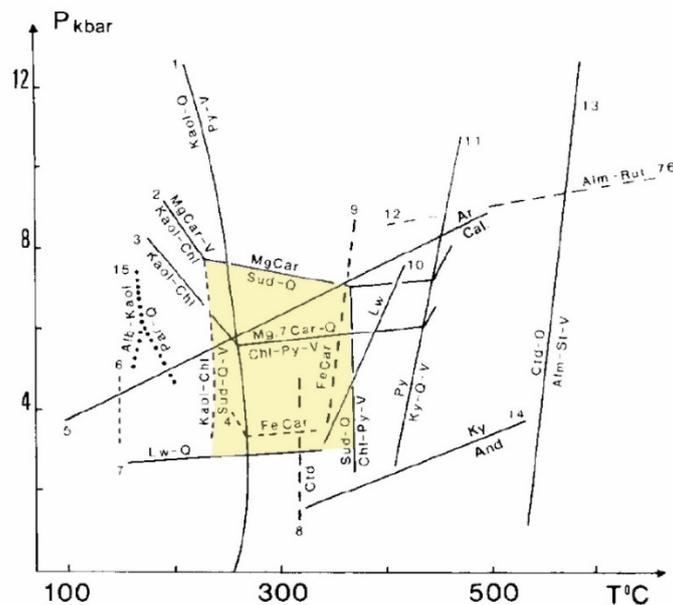


Figure 17. Graphique de stabilité d'une sélection de minéraux métamorphiques d'intérêt pour l'évolution d'une métapélite. La zone de stabilité de la sudoite est colorée en jaune. Chl – chlorite ; Kaol. – kaolinite ; MgCar – Mg-carpholite ; Py – pyrophyllite ; Q – quartz ; Sud – sudoite ; V – H₂O. Modifié d'après Goffé et al. 1988.

Une seule occurrence de concentration centimétrique de sudoite en un fragment de roche suffisamment grand qui aurait pu faire l'objet d'une exploitation artistique a pu être retrouvée dans la littérature que nous avons pu nous procurer (Lauf, 2010), démontrant probablement la rareté de tels échantillons. Contact a été pris avec l'auteur de cet article, sans résultat, tandis que Beaufort, écrivant en 2015 que « The only type of hydrothermal system in which sudoite has been reported in large amounts and in large volumes of altered rocks are unconformity-related uranium deposits (Percival & Kodama, 1989; Billault et al., 2002; Beaufort et al., 2005) », nous a confirmé que « Pour ce qui concerne [...] les occurrences de sudoite dans les bassins Paléoproterozoïques du Canada et d'Australie, la notion de massive ne peut être appliquée qu'à une échelle microscopique, car à l'échelle macroscopique ce minéral est toujours associé à d'autres minéraux argileux tels que l'illite et la kaolinite ou la dickite. A ma connaissance, il n'existe pas de sudoite gemme dans ce type de contexte géologique. » (comm. pers. 2019). De rares échantillons, visibles sur internet, permettraient, s'il s'agit réellement de sudoite, d'observer des cristallisations conséquentes, sous forme d'agglomérats de structures radiales, et dont la couleur et la transparence semblent s'approcher des échantillons étudiés (Figure 18). Cet échantillon est malheureusement dans une collection privée, mais il ressemble fortement à celui étudié par Jige et collaborateurs (2003, figure 2) dont la photographie est malheureusement d'assez mauvaise qualité mais dont la nature de sudoite est avérée. Ces agglomérats font également penser aux structures observées au microscope électronique sur l'échantillon GD-01-020 (Figure 13).

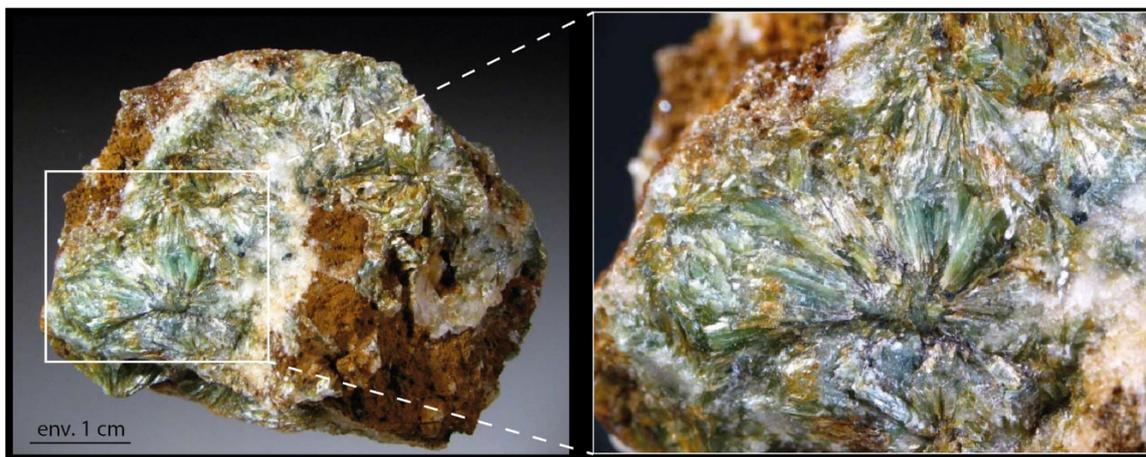


Figure 17. A. Photographie et microphotographie d'un échantillon commercialisé montrant l'existence de nodules fibroradiés plurimillimétriques de sudoite (modifié d'après www.dakotamatrix.com).

Provenance des objets archéologiques

Concernant les échantillons qui nous intéressent plus spécifiquement dans ce cas d'étude, à savoir quelques objets de parure retrouvés dans des sites archéologiques du Céramique Ancien (première moitié du premier millénaire), dans les Petites Antilles, quels sont alors les éléments dont nous disposons, à la suite de cette étude, pour tenter d'en déduire la provenance ?

Nous avons tout d'abord un contexte régional où le métamorphisme BT-HP ne manque pas, dans un contexte tectonique présentant de nombreuses zones de subduction (García-Casco et al., 2011 et Figure 19). Ces zones de subduction ont également développé, à leur suture, des formations ophiolitiques (García-Casco *et al.*, 2006 ; Lewis *et al.*, 2006), pouvant être le lieu de cristallisation de sudoite, comme c'est le cas en Oman (Goffé *et al.*, 1988). Si la cristallisation d'un minéral aussi riche en aluminium peut surprendre, à partir d'un protolithe basique comme une croûte océanique, il ne faut cependant pas oublier que les ophiolites contiennent également des métapélites (roches métamorphiques issues de la transformation de sédiment fin issu de l'altération de croûte continentale). Ces métapélites, soumises à un métamorphisme de faciès schiste bleu de faible intensité, peuvent alors donner naissance à des roches contenant des chlorites magnésiennes et en particulier de la sudoite (Goffé *et al.*, 1988 ; Schreyer, 1988 ; Theye, Seidel et Vidal, 1992). Ce type de faciès métamorphique, courant dans les Antilles, et cohérent avec la présence de natrolite dans certains échantillons, serait donc un excellent candidat pour la provenance de cette roche. On notera également que la morphologie de la sudoite observée au microscope électronique diffère grandement entre les cristallisations hydrothermales canadiennes (Billault et al., 2002, figure 2) et ce que nous avons pu observer. Ce critère pourrait également indiquer qu'il faut plus probablement se tourner vers du métamorphisme BT-HP plutôt que vers l'hydrothermalisme.

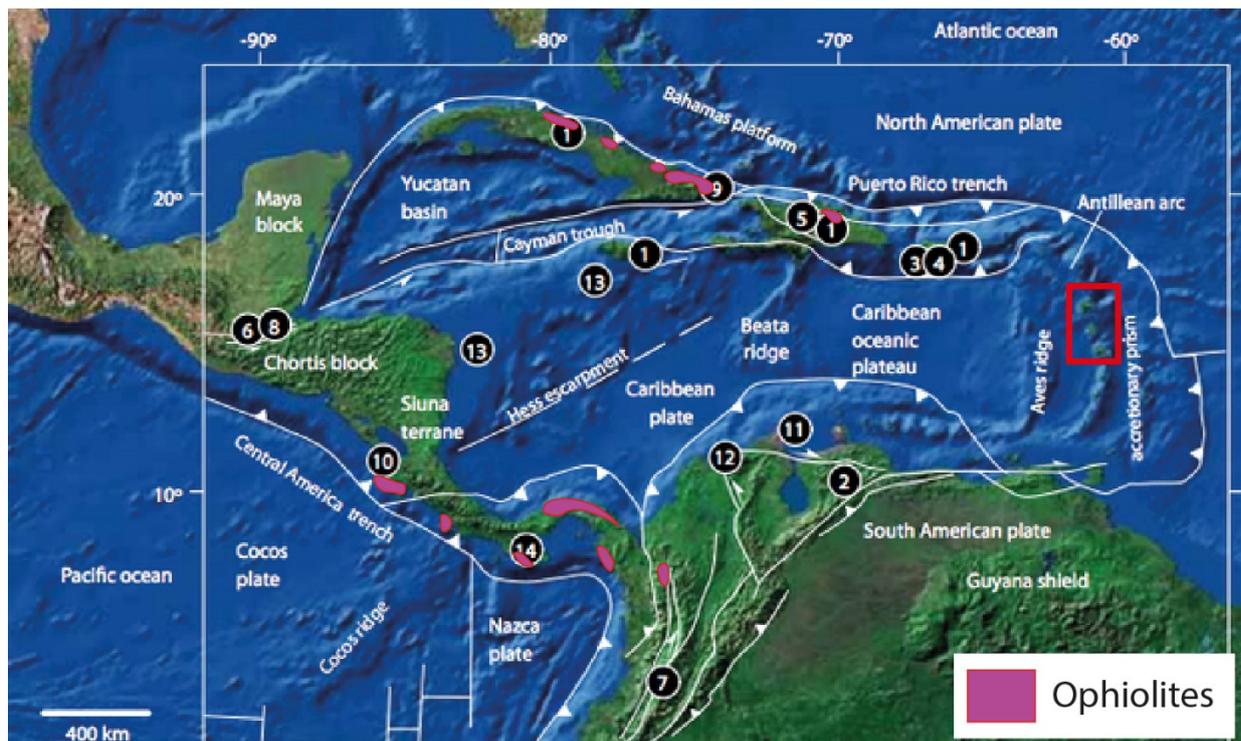


Figure 18. Configuration de la tectonique des plaques et autres faits géologiques majeurs dans la région caribéenne (les numéros se rapportent aux cas d'étude de l'article source) (modifié d'après Garcia-Gasco et al. 2006, 2011). Le cadre rouge indique la localisation des Antilles françaises.

De plus, nous avons un faisceau d'indices concordants au niveau de la minéralogie des matériaux gemmes utilisés dans l'art lapidaire amérindien des Antilles qui indique des transports sur de longues distances de matière première. Ces matières premières, si aucune d'entre elles n'est encore « sourcée » de façon précise, proviennent de roches inexistantes dans les Petites Antilles et doivent donc provenir du continent sud-américains et/ou des Grandes Antilles (Cody, 1993 ; Murphy *et al.*, 2000 ; Queffelec *et al.*, 2018 ; Queffelec, Fouéré, Bellot-Gurlet et Bérard, 2020). Des études sur les roches tenaces utilisées pour la fabrication de haches polies vont dans le même sens à la suite de découvertes récentes de jadéite dans les Grandes Antilles (e.g. Garcia-Casco et al., 2013; Harlow et al., 2006; Schertl et al., 2019). Ce matériau vert et translucide qu'est la sudoite, aurait donc pu faire partie du lot de roches colorées et exotiques rapportées dans les Petites Antilles au sein du réseau d'échange pan-caribéen décrit pour cette période (e.g. Hofman et al., 2007; Rodriguez, 1993; Rodriguez Ramos, 2010). Notons également qu'une source de néphrite, un matériau retrouvé fréquemment dans les collections d'objets de parure de cette même période, a été découverte il y a peu au nord de la Colombie (Acevedo Gómez *et al.*, 2018), donc très proche des ophiolites panaméennes ou costaricaines.

Conclusion

L'identification d'un minéral aussi rare, et inconnu jusqu'à présent en tant que matériau massif pouvant servir à la fabrication d'objets de parure, mérite un certain déploiement technologique en vue de confirmer sans aucune ambiguïté sa nature minéralogique. Dans ce but, plusieurs types d'analyse ont été croisés afin de fournir un niveau de preuve conséquent. Un minéral plus courant, dont les caractéristiques pourraient être très proches et donc se confondre avec la sudoite, est le clinochlore, un autre minéral du groupe des chlorites. En particulier, son spectre de diffraction X est très similaire à celui de la sudoite, et il aurait été très difficile de distinguer l'un de l'autre, en particulier dans des conditions de mesures particulières liées au mode de mesure sur objet avec faces non planes, non parallèles etc. Toutefois il a été possible d'écarter le clinochlore grâce aux résultats des spectroscopies vibrationnelles et UV-Vis. L'analyse chimique, quant à elle, indique une composition tout à fait compatible avec celle de la sudoite telle qu'indiquée dans la littérature.

En tant que matériau gemme, d'aucun pourrait également être intéressé par sa caractérisation par des moyens plus classiques de gemmologie. Malheureusement, la nature polyminérale, le poli limité, la forme et la taille des objets, et l'absence de matériau non archéologique de référence, ont limité les possibilités de cette approche (masse spécifique assez variable, indice de réfraction très difficile à mesurer etc.). La couleur verte pourrait être liée à des bandes d'absorption liées au vanadium, laissant une fenêtre de transmission dans le vert. La luminescence du matériau aux UV, pour deux échantillons, a pu être étudiée, permettant de proposer également le vanadium comme source, mais une étude plus poussée serait nécessaire.

Enfin, l'archéologue sera, lui, intéressé par les informations qu'un tel matériau peut offrir sur les réseaux d'échange de matériau, à la période considérée. Ici, la rareté du matériau et de la littérature à son sujet, ainsi que l'inexistence de mention de sa forme gemme, limitent la précision de l'approche. Une approche géologique, fondée sur les connaissances disponibles sur ce matériel dans la littérature de géologie métamorphique, permet d'envisager sa présence dans les formations ophiolitiques situées aux sutures des collisions entre la plaque Caraïbe d'une part, et les plaques nord-américaine et de Cocos d'autre part. Ces zones particulières se retrouvent donc principalement dans le nord de Cuba, au Panama et au Costa Rica. Si des matériaux sont reconnus dans les Petites Antilles pour provenir potentiellement de Cuba aux périodes amérindiennes, le Panama et le Costa Rica n'ont jusqu'à présent pas indiqué de telles possibilités. Ce nouveau matériau gemme archéologique peut donc avoir fait partie du lot des roches vertes employées par l'artisanat lapidaire amérindien, dans les Petites Antilles, en provenance probable des Grandes Antilles ou du continent, comme les autres matériaux.

Bibliographie

- ACEVEDO GOMEZ N., SCHARFF M.W., GARCIA-CASCO A., SAENZ-SAMPER J. (2018) – Placas aladas de las sociedades Nahuange y Tairona (100–1600 DC), Sierra Nevada de Santa Marta, Colombia: materia prima y areas de procedencia, *Latin American Antiquity*, 29, 4, p. 774-792.
- ALBEE A.L. (1962) – Relationships between the mineral association, chemical composition and physical properties of the chlorite series, *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, 47, 7-8, p. 851–870.
- AREM J.E. (1987) – *Color encyclopedia of gemstones*, 2^e édition, New York, Van Nostrand Reinhold Company Inc, 248 p.
- BAILEY S.W., LISTER J.S. (1989) – Structures, compositions, and X-ray diffraction identification of dioctahedral chlorites, *Clays and Clay Minerals*, 37, 3, p. 193–202.
- BEAUFORT D., RIGAULT C., BILLON S., BILLAULT V., INOUE A., INOUE S., PATRIER P. (2015) – Chlorite and chloritization processes through mixed-layer mineral series in low-temperature geological systems—a review, *Clay Minerals*, 50, 4, p. 497–523.
- BÉRARD B. (2013) – The Saladoid, dans *The Oxford Handbook of Caribbean Archaeology*, Oxford University Press, W. Keegan, C. Hofman & R. Rodriguez Ramos, p. 184-197.
- BÉRARD B. (2019) – About Boxes and Labels: A Periodization of the Amerindian Occupation of the West Indies, *Journal of Caribbean Archaeology*, 19, p. 17.
- BILLAULT V., BEAUFORT D., PATRIER P., PETIT S. (2002) – Crystal Chemistry of Fe-sudoites from Uranium Deposits in the Athabasca Basin (Saskatchewan, Canada), *Clays and Clay Minerals*, 50, 1, p. 70–81.
- BISHOP J.L., LANE M.D., DYAR M.D., BROWN A.J. (2008) – Reflectance and emission spectroscopy study of four groups of phyllosilicates: smectites, kaolinite-serpentines, chlorites and micas, *Clay minerals*, 43, 1, p. 35–54.
- BUKANOV V.V. (2006) – *Russian gemstones*, Prague, Granit, 472 p.
- CANER L. (2011) – *Phyllosilicates des sols : de l'identification à la quantification*, HDR Thesis, Université de Poitiers, 146 p.
- CLARK R.N. (1999) – Spectroscopy of rocks and minerals, and principles of spectroscopy, *Manual of remote sensing*, 3, p. 3–58.
- CLARK R.N., KING T.V., KLEJWA M., SWAYZE G.A., VERGO N. (1990) – High spectral resolution reflectance spectroscopy of minerals, *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 95, B8, p. 12653–12680.
- CODY A. (1993) – Distribution of exotic stone artifacts through the Lesser Antilles : their implications for prehistoric interaction and exchange, *Proceedings of the 14th International Congress for Caribbean Archaeology*, p. 204-226.
- DANIELS E.J., ALTANER S.P., MARSHAK S., EGGLESTON J.R. (1990) – Hydrothermal alteration in anthracite from eastern Pennsylvania: Implications for mechanisms of anthracite formation, *Geology*, 18, 3, p. 247–250.
- DESAUTELS P.E. (1973) – *L'univers des pierres précieuses*, Paris, Arthaud, 252 p.
- DUDA R., RELJ L. (1999) – *Les pierres précieuses*, Paris, Gründ, 407 p.

- ENGELHARDT W. V., MÜLLER G., KROMER H. (1962) – Dioktaedrischer Chlorit (« Sudoit ») in Sedimenten des Mittleren Keupers von Plochingen (Württ.), *The Science of Nature*, 49, 9, p. 205-206.
- FALCI C.G., KNAF A.C.S., GIJN A. VAN, DAVIES G.R., HOFMAN C.L. (2020) – Lapidary production in the eastern Caribbean: a typo-technological and microwear study of ornaments from the site of Pearls, Grenada, *Archaeological and Anthropological Sciences*, 12, 2, p. 53.
- FARMER V.C. (1974) – The layer silicates, dans FARMER V.C. (dir.), *The Infrared spectra of minerals*, London, Mineralogical Society, p. 331–363.
- FRANSOLET A.-M., BOURGUIGNON P. (1978) – Di/trioctahedral chlorite in quartz veins from the Ardenne, Belgium, *The Canadian Mineralogist*, 16, 3, p. 365–373.
- GARCIA-CASCO A., KNIPPENBERG S., RAMOS R.R., HARLOW G.E., HOFMAN C., POMO J.C., BLANCO-QUINTERO I.F. (2013) – Pre-Columbian jadeitite artifacts from the Golden Rock Site, St. Eustatius, Lesser Antilles, with special reference to jadeitite artifacts from Elliot's, Antigua: Implications for potential source regions and long-distance exchange networks in the Greater Caribbean, *Journal of Archaeological Science*, 40, 8, p. 3153–3169.
- GARCÍA-CASCO A., PROENZA J.A., ITURRALDE-VINENT M.A. (2011) – Subduction Zones of the Caribbean: the sedimentary, magmatic, metamorphic and ore-deposit records., *Geologica Acta: an international earth science journal*, 9, 3-4.
- GARCÍA-CASCO A., TORRES-ROLDÁN R.L., ITURRALDE-VINENT M.A., MILLÁN G., CAMBRA K.N., LÁZARO C., VEGA A.R. (2006) – High pressure metamorphism of ophiolites in Cuba, *Geologica Acta: an international earth science journal*, 4, 1, p. 63–88.
- GOFFÉ B., MICHARD A., KIENAST J.R., LE MER O. (1988) – A case of obduction-related high-pressure, low-temperature metamorphism in upper crustal nappes, Arabian continental margin, Oman: P-T paths and kinematic interpretation, *Tectonophysics*, 151, 1, p. 363-386.
- HARLOW G.E., MURPHY A.R., HOZJAN D.J., MILLE C.N. DE, LEVINSON A.A. (2006) – Pre-Columbian jadeite axes from Antigua, West Indies: Description and possible sources, *The Canadian Mineralogist*, 44, 2, p. 305–321.
- HOFMAN C.L., BRIGHT A.J., BOOMERT A., KNIPPENBERG S. (2007) – Island Rhythms: The Web of Social Relationships and Interaction Networks in the Lesser Antillean Archipelago between 400 B.C. and A.D. 1492, *Latin American Antiquity*, 18, 3, p. 243.
- HUNT G.R. (1977) – Spectral signatures of particulate minerals in the visible and near infrared, *Geophysics*, 42, 3, p. 501–513.
- JIGE M., KITAGAWA R., ZAYKOV V.V., SINYAKOVSKAYA I. (2003) – Surface microtopography of sudoite, *Clay Minerals*, 38, 3, p. 375–382.
- JOHNSTON W.D. (1965) – Optical Spectra of the Various Valence States of Vanadium in Na₂O.2SiO₂ Glass, *Journal of the American Ceramic Society*, 48, 12, p. 608-611.
- KOHYAMA N. (2000) – In memory of Prof. Toshio Sudo, *Clay Science*, 11, 2, p. 103–105.
- KREBS J.J., MAISCH W.G. (1971) – Exchange Effects in the Optical-Absorption Spectrum of Fe³⁺ in Al₂O₃, *Physical Review B*, 4, 3, p. 757-769.

LAFUENTE B., DOWNS R.T., YANG H., STONE N. (2016) – The power of databases: the RRUFF project, dans *Highlights in Mineralogical Crystallography*, W. De Gruyter, Berlin, T. Armbruster & R. M. Danisi, p. 1-30.

LAUF R.J. (2010) – Collector's Guide to the Chlorite Group, *Rocks & Minerals*, 85, 4, p. 318-325.

LEWIS J.F., DRAPER G., PROENZA FERNÁNDEZ J.A., ESPAILLAT J., JIMÉNEZ J. (2006) – Ophiolite-related ultramafic rocks (Serpentinites) in the Caribbean region: a review of their occurrence, composition, origin, emplacements and Ni-Laterite soil formation, *Geologica Acta*, 4, 1-2, p. 237-263.

MANUTCHEHR-DANAI M. (2005) – *Dictionary of gems and gemology*, 2^e édition, Berlin, Springer, 879 p.

MATTSON S.M., ROSSMAN G.R. (1987) – Identifying characteristics of charge transfer transitions in minerals, *Physics and Chemistry of Minerals*, 14, 1, p. 94–99.

MURPHY A.R., HOZIAN D.J., MILLE C.N. DE, LEVINSON A.A. (2000) – Pre-Columbian gems and ornamental materials from Antigua, West Indies, *Gems and Gemology*, 36, 2, p. 234–245.

O'DONOGHUE M. (2006) – *Gems*, 6th edition, Oxford; Burlington, MA, 904 p.

PALANZA V., GALLI A., LORENZI R., MORETTI F., MOZZATI M.C., PALEARI A., SPINOLO G. (2010) – Luminescence study of transition metal ions in natural magmatic and metamorphic yellow sapphires, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 15.

QUEFFELEC A., FOUÉRE P., BELLOT-GURLET L., BÉRARD B. (2020) – Stone ornaments from Guadeloupe and Martinique Early Ceramic period sites (200 BC – AD 400), detailed analysis and comparison with a Late Ceramic period site (AD 750 – 1000), *Journal of Caribbean Archaeology*, 20.

QUEFFELEC A., FOUERE P., BELLOT-GURLET L., BERARD B., ROUSSEAU L., VILLENEUVE J. (2020) – Parures amérindiennes en matériaux lithiques dans les Antilles Françaises : minéralogie, sources géologiques et fabrication, Rapport de Projet Collectif de Recherche, Basse-Terre, Guadeloupe, Service Régional de l'Archéologie.

QUEFFELEC A., FOUERE P., BELLOT-GURLET L., LEDEVIN R., STOUVENOT C., BERARD B., ROUSSEAU L., GUILLIEN L., PARIS C. (2019) – Parures amérindiennes en matériaux lithiques dans les Antilles Françaises : minéralogie, sources géologiques et fabrication, Rapport de PCR, Basse-Terre, Guadeloupe, Service Régional de l'Archéologie.

QUEFFELEC A., FOUÉRE P., PARIS C., STOUVENOT C., BELLOT-GURLET L. (2018) – Local production and long-distance procurement of beads and pendants with high mineralogical diversity in an early Saladoid settlement of Guadeloupe (French West Indies), *Journal of Archaeological Science: Reports*, 21, p. 275-288.

RODRIGUEZ M. (1993) – Early trade networks in the Caribbean, *Proceedings of the 14th International Congress for Caribbean Archaeology*, p. 306-314.

RODRIGUEZ RAMOS R. (2010) – What is the Caribbean? An archaeological perspective, *Journal of Caribbean Archaeology*, 3, p. 19-51.

ROUSE I. (1992) – *The Tainos: rise & decline of the people who greeted Columbus*, Yale University Press, 224 p.

RUIZ CRUZ M.D., GALDEANO C.S. DE (2005) – Compositional and structural variation of sudoite from the Betic Cordillera (Spain): a TEM/AEM study, *Clays and Clay Minerals*, 53, 6, p. 639-652.

SCHERTL H.-P., MARESCH W.V., KNIPPENBERG S., HERTWIG A., BELANDO A.L., RAMOS R.R., SPEICH L., HOFMAN C.L. (2019) – Petrography, mineralogy and geochemistry of jadeite-rich artefacts from the Playa Grande excavation site, northern Hispaniola: evaluation of local provenance from the Río San Juan Complex, *Geological Society, London, Special Publications*, 474, 1, p. 231-253.

SCHREYER W. (1988) – Experimental studies on metamorphism of crustal rocks under mantle pressures, *Mineralogical Magazine*, 52, 364, p. 1–26.

SCHULTZ L.G. (1963) – Clay minerals in Triassic rocks of the Colorado Plateau, Geological Survey Bulletin, 1147-C, Washington, U.S. Atomic Energy Commission.

SPINOLO G., FONTANA I., GALLI A. (2007) – Optical absorption spectra of Fe²⁺ and Fe³⁺ in beryl crystals, *Physica status solidi (b)*, 244, 12, p. 4660–4668.

THEYE T., SEIDEL E., VIDAL O. (1992) – Carpholite, sudoite, and chloritoid in low-grade high-pressure metapelites from Crete and the Peloponnese, Greece, *European Journal of Mineralogy*, p. 487-508.

WANG A., FREEMAN J.J., JOLLIFF B.L. (2015) – Understanding the Raman spectral features of phyllosilicates, *Journal of Raman Spectroscopy*, 46, 10, p. 829-845.

WILSON S.M. (2007) – *Archaeology of the Caribbean*, Cambridge University Press, New-York (Cambridge World Archaeology), 205 p.