



Gemmologie de laboratoire

UNE REMARQUABLE TOURMALINE ELBAÏTE NON CUPRIFÈRE

Franck Notari^{1,2}, Féodor Blumentritt², Yolchanok Srinaka¹, Natthawut Saenkuntha¹

Abstract

The popularity of Paraíba-type tourmalines is mainly due to their remarkable color, often described as "neon" blue. Many tourmalines with this color are traded under the label Paraíba, but sometimes mistakenly. Today, gemological laboratories devote particular attention to the detection of copper, an element whose presence is necessary to identify the stone as a Paraíba-type. This article presents the analysis of a remarkable tourmaline with a color that is characteristic of Paraíba-type tourmalines, but not copper-bearing.

Résumé

La popularité des tourmalines de type Paraíba est principalement due à leur remarquable couleur souvent décrite comme bleu "néon". De nombreuses tourmalines ayant cette couleur sont commercialisées sous l'appellation Paraíba mais parfois de façon erronée. Les laboratoires de gemmologie sont aujourd'hui particulièrement attentifs à la détection du cuivre, un élément dont la présence est nécessaire pour identifier la pierre comme type Paraíba. Cet article présente l'analyse d'une remarquable tourmaline présentant une couleur caractéristique des tourmalines type Paraíba mais non cuprifère.

¹ AIGS Gemmological Laboratory, 919/539 Silom Rd., Jewelry Trade Center, 10500 Bangkok, Thaïlande

² GGTL Laboratories Switzerland, 4bis route des Jeunes, 1227 Geneva, Suisse

Image d'illustration de l'article - Figure 1 : Tourmaline elbaïte non cuprifère (46,25 ct). Photo F. Notari.

Header image - Figure 1: Non copper-bearing elbaite tourmaline (46.25 ct). Photo F. Notari

Le laboratoire AIGS de Bangkok a récemment reçu à l'examen une gemme facettée (ovale) de 46,25 carats, mesurant L=24,95, l=18,37, e=14,39 mm (Figure 1), présumée être une tourmaline type Paraíba par son propriétaire. Cette tourmaline présentait une exceptionnelle couleur, similaire à celle des tourmalines elbaïtes ou F-liddicoatites (Darrell *et al.*, 2011) cuprifères originellement extraites du gisement de Paraíba (Mina da Batalha), État du Mato Grosso, au Brésil. Plus tard, des quantités limitées ont été extraites à Mulungu et Alto dos Quintos dans l'État du Rio Grande do Norte. Depuis, des tourmalines elbaïtes ou F-liddicoatites du même type ont été découvertes au Mozambique (région d'Alto Ligonha) et au Nigeria (État d'Ibadan) (Fritsch *et al.*, 1990 ; Shigley *et al.*, 2001 ; Abduriyim *et al.*, 2006 ; Pezzotta & Laurs, 2011). Il est généralement admis que la majorité des tourmalines de type Paraíba appartiennent à l'espèce elbaïte, toutes provenances confondues, sans que les auteurs aient pu trouver des données fiables sur le rapport elbaïte/F-liddicoatite type Paraíba.

La gradation de la couleur positionne la pierre analysée en *Intense blue green* 5BG tone 6, saturation 10 (World of Color) et 84-05+G1 (Color Codex), des grades de couleur habituels des tourmalines de type Paraíba, couleurs qui sont grossièrement définies par LMHC (Laboratory Manual Harmonisation Committee) comme: bleu (bleu électrique, bleu "néon", bleu violet), vert bleuté à bleu verdâtre, vert ou vert jaunâtre, de saturation et de tonalité moyennes à élevées (LMHC, 2023). Ce à quoi on peut ajouter violet à violet bleuté (lorsqu'elles ne sont pas chauffées ; Laurs *et al.*, 2008).

Les analyses de routine (spectre infrarouge - FTIR), analyse chimique (EDXRF "energy dispersive X-ray fluorescence"), spectrométrie de luminescence (DFI) ont permis d'identifier formellement cette gemme comme tourmaline de l'espèce elbaïte. À cela s'ajoutent des éléments de gemmologie classique : pas d'inclusions observables au microscope (x160), observation aux "UVL" et "UVC", respectivement faible vert-bleu et inerte.

Oxyde ou élément Oxide or element	Concentration (% masse) Concentration (weight %)
Na ₂ O	2,72 ± 0,05
MgO	0,91 ± 0,03
Al ₂ O ₃	42,59 ± 0,06
SiO ₂	35,03 ± 0,05
CaO	0,493 ± 0,003
TiO ₂	n.d.
MnO	0,667 ± 0,004
FeO	1,103 ± 0,004
CuO	n.d.
ZnO	0,0502 ± 0,0007
Ga ₂ O ₃	0,0182 ± 0,0007
PbO	0,0220 ± 0,0005
Bi ₂ O ₃	n.d.
B ₂ O ₃	10,25 (fixe)
Li ₂ O	1,8 (fixe)
H ₂ O	2,9 (fixe)
F	1,45 (fixe)

Tableau 1 : Résultats de l'analyse chimique EDXRF. Pour l'analyse des tourmalines, certains éléments non détectables par EDXRF ont un pourcentage arbitrairement fixé à une valeur moyenne. n.d. signifie non détecté. Analyse N. Saenkuntha.

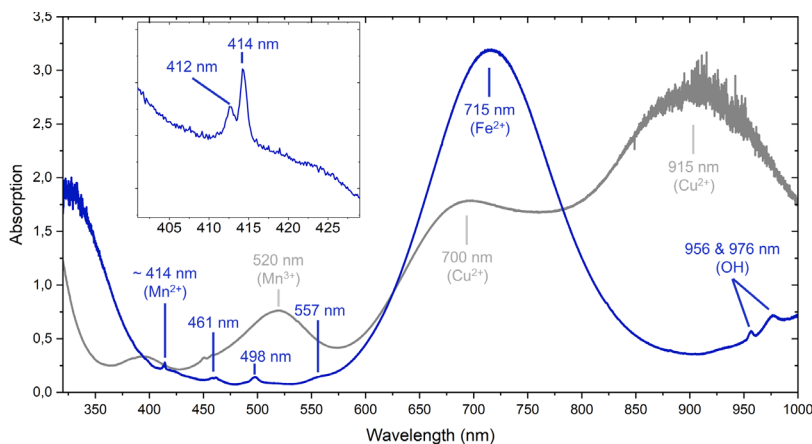
Table 1: EDXRF chemical analysis results. For analysis of tourmalines, some elements are not measurable with EDXRF and are thus arbitrary fixed to mean values. n.d. stands for not detected. Analyse by N. Saenkuntha.

En ce qui concerne l'analyse chimique en EDXRF (ici un ThermoFisher Scientific Quant'X), notons que cette méthode d'analyse est usuellement peu adaptée à la détection du sodium (seuil de détection ≈ 1000 ppm dans une matrice d'oxydes) et donc peu adaptée à l'identification des tourmalines elbaïtes. Cependant, l'analyse du calcium permettant de caractériser les F-liddicoatites est plus précise que celle du sodium avec un seuil de détection d'environ 10 ppm dans une

matrice d'oxydes. Ainsi, la quantification du sodium et du calcium, tenant compte de la différence de sensibilité pour chacun, nous permet dans la majorité des cas de séparer les deux espèces (Tableau 1 ; Hennebois *et al.*, 2022; Fialova *et al.*, 2013 ; Kynický *et al.*, 2019 ; Katsurada & Sun, 2017 ; Karampelas & Klemm, 2010 ; Dirlam *et al.*, 2002 ; Dunn *et al.*, 1977). À cela s'ajoute une faible teneur en plomb: 0,0220 % masse ($\pm 0,0005$) (Katsurada & Sun, 2017). Et enfin, la spectrométrie de photoluminescence (DFI; RT, laser 405 nm) qui met en évidence les terres rares (*i.e.* Nd³⁺, Sm³⁺, etc.) généralement présentes dans les F-liddicoatites et largement absentes des elbaïtes. Par cette méthode, ces terres rares sont détectables même en faibles quantités (Bortnikov *et al.*, 2008 ; Bersani *et al.*, 2012 ; Milisenda & Müller, 2017).

Malgré sa couleur approchant le bleu dit "néon" des tourmalines type Paraiba, l'analyse chimique (EDXRF) de cet échantillon indique une concentration en cuivre inférieure à la limite de détection (*ici* ≈ 3 ppm dans une matrice d'oxydes ; Tableau 1).

La présence de cuivre comme agent chromogène principal - le fer participant aussi souvent à la teinte des elbaïtes type Paraiba (Krzemnicki & Wang, 2022) - dans une tourmaline est cependant nécessaire pour lui donner l'appellation type Paraiba (Laurs *et al.*, 2008). Le spectre d'absorption UV-Vis-NIR non polarisé (faisceau \parallel à *c*) de cette tourmaline est comparé avec un spectre similaire de tourmaline type Paraiba en Figure 2.



Ce spectre d'absorption conforte les analyses chimiques car il ne présente pas de bandes typiques d'absorption du Cu²⁺ centrées à environ 700 et 915 nm (Merkel & Breeding, 2009).

Il révèle par ailleurs que la couleur est principalement due à une bande d'absorption centrée autour de 715 nm, cette bande est attribuée à la présence du Fe²⁺ (Mattson & Rossman, 1987). On note également sur le spectre d'absorption de cette gemme un doublet autour de 414 nm et des bandes respectivement centrées à 461, 498, 557, 956 et 976 nm.

Les deux absorptions du doublet à ~ 414 nm sont respectivement attribuées à la présence de Mn²⁺ (Pezzotta & Laurs, 2011) et à un possible transfert de charge entre Fe et Ti (Laurs *et al.*, 2008). Cependant, le Ti n'ayant pas été détecté lors de l'analyse chimique, cette seconde attribution reste hypothétique. Concernant le Mn²⁺, sa présence pourrait être un indicateur de traitement thermique puisque potentiellement issue de la réduction de Mn³⁺ (Fritsch, 1990).

Cette réduction $Mn^{3+} + e^- \rightarrow Mn^{2+}$ permet de s'affranchir de la bande d'absorption de Mn³⁺, centrée autour de 515-520 nm et plus large que celle de Mn²⁺ (spectre gris sur la Figure 2). L'absorption de Mn³⁺ a donc plus d'influence sur la couleur de la gemme et sa suppression entraîne celle des sous teintes violette-pourpre pour laisser une fenêtre de transmission plus large donnant cette couleur caractéristique bleue dit "néon" aux tourmalines type Paraiba. Dans notre cas de tourmaline non cuprifère, l'absorption de Mn²⁺ a déjà été observée dans des tourmalines elbaïtes non traitées (Reinitz & Rossman, 1988) et cet ion peut donc être présent de façon naturelle dans l'échantillon.

Figure 2 : Spectres d'absorption UV-Vis-NIR de la tourmaline non cuprifère (trace bleue) et d'une tourmaline type Paraiba (trace grise). Spectres de Y. Srinaka.

Figure 2: UV-Vis-NIR absorption spectra of the non-copper bearing tourmaline (blue trace) and of a Paraiba-type tourmaline (grey trace). Spectra by Y. Srinaka.

Les bandes à 461, 498 et 557 nm ont été mesurées dans un échantillon similaire de tourmaline colorée uniquement par du fer mais sans attribution formelle (Krzemnicki & Wang, 2022).

Les deux bandes d'absorption dans le proche infrarouge sont assignées à la présence de groupements hydroxyyles (OH) possiblement sous forme de molécules d'eau dans la structure (Rossman & Mattson, 1986).

Il arrive parfois que certaines elbaïtes (*stricto sensu*) d'une teinte dans la gamme des bleu-vert aient une couleur apparente relativement proche de celles des types Paraíba, induite par le fer, mais pour un gemmologue très expérimenté il y a souvent, à l'œil nu, une différence ténue qui laisse penser qu'il ne s'agit que d'une elbaïte. Mais dans le cas qui nous occupe, cette elbaïte colorée uniquement par du fer est remarquable par sa masse, sa transparence et particulièrement sa couleur se situant dans le registre des Paraíba-types principalement colorées par du cuivre (Fritsch *et al.*, 1990).

BIBLIOGRAPHIE

- Abduriyim A., Kitawaki H., Furuya M., Schwarz D. (2006)** "Paraíba"-type copper-bearing tourmaline from Brazil, Nigeria, and Mozambique: Chemical fingerprinting by LA-ICP-MS. *Gems & Gemology*, 42(1), 4–21, [doi:10.5741/GEMS.42.1.4](https://doi.org/10.5741/GEMS.42.1.4)
- Bersani D., Petriglieri J.R., Andò S., Lottici P.P. (2012, June)** Identification of impurities in gemological materials by means of photoluminescence using micro-Raman apparatus. In *GeoRaman Xth Meeting : Nancy*, 11–14 June, . pp. 263–264. [Lien article](#).
- Bortnikov N.S., Gorelikova N.V., Korostelev P.G., Gonevchuk V.G. (2008)** Rare earth elements in tourmaline and chlorite from tin-bearing assemblages: Factors controlling fractionation of REE in hydrothermal systems. *Geology of Ore Deposits*, 50(6), 445–461, [doi:10.1134/S1075701508060032](https://doi.org/10.1134/S1075701508060032)
- Darrell J.H., Novák M., Hawthorne F., Erti A., Dutrow B., Uher P., Pezzotta F. (2011)** Nomenclature of the tourmaline-super group minerals. *American Mineralogist*, 96(5/6), 895–913, [doi:10.2138/am.2011.3636](https://doi.org/10.2138/am.2011.3636).
- Dirlam D.M., Laurs B.M., Pezzotta F., Simmons W.B.S. (2002)** F-liddicoatite tourmaline from Anjanaboïna, Madagascar. *Gems & Gemology*, 38(1), 28–53, [doi:10.5741/GEMS.38.1.28](https://doi.org/10.5741/GEMS.38.1.28).
- Dunn P.J., Appleman D.E., Nelen J.E. (1977)** F-liddicoatite, a new calcium end-member of the tourmaline group. *American Mineralogist*, 62(11/12), 1121–1124. http://www.minsocam.org/ammin/AM62/AM62_1121.pdf
- Fialova D., Kremplova M., Hynek D., Konecna M., Kaiser J., Malina R., Kynicky J., Krystofova O., Kizek R., Adam V. (2013)** Sosedka Pegmatite Metal Ions Composition Determined by Voltammetry. *International Journal of Electrochemical Science*, 8(6), 7853–7867, [doi:10.1016/S1452-3981\(23\)12852-5](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)12852-5).
- Fritsch E., Shigley J.E., Rossman G.R., Mercer M.E., Muhlmeister S.M., Moon M. (1990)** Gem-quality cuprian-elbaïte tourmalines from São José Da Batalha, Paraíba, Brazil. *Gems & Gemology*, 26(3), 189–205. doi.org/10.5741/GEMS.26.3.189
- Hennebois U., Delaunay A., Karampelas, S. (2022)** Separating Elbaïte from F-liddicoatite Paraíba-type Tourmaline. *The Journal of Gemmology*, 38(4), 317–319, [doi:10.15506/JoG.2022.38](https://doi.org/10.15506/JoG.2022.38).
- Karampelas S., Klemm L. (2010)** "Neon" blue-to-green Cu- and Mn-bearing F-liddicoatite tourmaline. *Gems & Gemology*, 46(4), 323–325.
- Katsurada Y., Sun Z. (2017)** Cuprian F-liddicoatite tourmaline. *Gems & Gemology*, 53(1), 34–41, [doi:10.5741/GEMS.53.1.34](https://doi.org/10.5741/GEMS.53.1.34).
- Kynický J., Lees B., Wenlei S., Krejčí K (2019)** The Malkhan Pegmatite District. *Mineralogical Record*, 50(3), 245–324. [Link](#).
- Krzemnicki M.S., Wang H.A.O. (2022)** Paraíba or not? Cu-bearing tourmaline with distinct Fe concentration. *The Journal of Gemmology*, 38(1), 20–22, [doi:10.15506/JoG.2022.38.1.20](https://doi.org/10.15506/JoG.2022.38.1.20).
- Laurs B.M., Zwann H.J.C., Breeding C.M., Simmons W.B., Beaton D., Rijdsdijk K.F., Befi R., Falster A.U. (2008)** Copper-bearing (Paraíba-type) tourmaline from Mozambique. *Gems & Gemology*, 44(1), 294–320. doi.org/10.5741/GEMS.44.1.4
- LMHC (2023)** Paraíba Tourmaline, Definition, Report wording. Information Sheet # 6, version 8; February. 2 p.
- Mattson S.M., Rossman G.R. (1987)** Fe²⁺-Fe³⁺ interaction in tourmaline. *Physics & Chemistry of Minerals*, 14, 163–171, [doi:10.1007/BF00308220](https://doi.org/10.1007/BF00308220).
- Merkel P.B., Breeding, C.M. (2009)** Spectral Differentiation Between Copper and Iron Colorants in Gem Tourmalines. *Gems & Gemology*, 45(2), 112–119. <https://www.gia.edu/gems-gemmology/summer-2009-tourmalines-copper-merkel>
- Milisenda C.C., Müller S. (2017)** REE photoluminescence in Paraíba type tourmaline from Mozambique. *35th International Gemmological Conference*, Windhoek, Namibia, 11–15 October, 71–73. doi.org/10.5741/GEMS.45.2.112.
- Pezzotta F., Laur B.M. (2011)** Tourmaline: The kaleidoscopic gemstone. *Elements*, 7(5), 333–338. doi.org/10.2113/gselements.7.5.333.
- Reinitz I.M., Rossman G.R. (1988)** Role of natural radiation in tourmaline coloration. *American Mineralogist*, 73(7/8), 822–847. http://www.minsocam.org/ammin/AM73/AM73_822.pdf
- Rossman, G.R., Mattson S.M. (1986)** Yellow, Mn-rich elbaïte with Mn-Ti intervalence charge transfer. *American Mineralogist*, 71(3/4), 599–602. <http://ammin.geoscienceworld.org/content/71/3-4/599.citation>
- Shigley J.E., Cook B.C., Laurs B.M., Bernardes M.O. (2001)** An update on "Paraíba" tourmaline from Brazil. *Gems & Gemology*, 37(4), 260–276. <https://www.gia.edu/gems-gemmology/winter-2001-paraiba-tourmaline-brazil-shigley>