

Gemmologie de laboratoire

L'ANTLÉRITE UNE NOUVELLE ESPÈCE GEMME

Aurélien Delaunay¹, Emmanuel Fritsch², Ingrid Lerouyer³

Abstract

ANTLERITE, A NEW GEM SPECIES - In a batch of variscite, one sample stood out because of its slightly different color and texture. Laboratory analysis showed that it is an antlerite, $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$, a rare mineral that is generally better known in mineralogy than in gemology. This specimen is currently an isolated case. But it suggests that antlerite could be considered a new species of green ornamental gemstone.

Résumé

Dans un lot de variscite, l'un des échantillons semblait quelque peu différent par sa couleur et son aspect. Des analyses en laboratoire montrent qu'il s'agit d'une antlérite, $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$, un minéral rare généralement plus connu en minéralogie qu'en gemmologie. Cet échantillon semble être, actuellement, un cas isolé. Mais il suggère que l'antlérite pourrait être considérée comme une nouvelle espèce de gemme ornementale verte.

¹ Directeur du Laboratoire Français de Gemmologie, 30 rue de la Victoire, 75009 Paris, France

² Professeur des Universités, Nantes Université, CNRS, Institut des Matériaux Jean Rouxel, IMN, F-44322 Nantes, France

³ Formatrice en gemmologie à l'École du Laboratoire Français de Gemmologie, 30 rue de la Victoire, 75009 Paris, France

Image d'illustration de l'article - Figure 6 : Photomicrographie prise par E. Fritsch.

Header image - Figure 6: Microphotography by E. Fritsch.



Figure 1 : Échantillon en forme de poire, de dimensions 36 x 24 x 8 mm : a) Recto ; b) Verso ; c) Texture montrant un dépôt en couches successives (Largeur de champ : 14 mm). Photos : I. Lerouyer.

Figure 1: Pear-shaped sample, dimensions 36 x 24 x 8 mm: a) Top; b) Back; c) Texture showing deposition in successive layers (FoV: 14 mm). Photos: I. Lerouyer.

Dans un lot de cabochons plats de variscite, exposé à Tucson, un échantillon s'est démarqué par son aspect différent des autres, par sa couleur et par sa texture. Cet intrus en forme de poire pèse 70,40 ct et mesure environ 36 x 24 x 8 mm. Il s'agit d'une pierre ornementale, totalement opaque. De couleur inhomogène, elle est constituée de bandes vertes plus ou moins foncées, d'une nuance de vert moins jaune que les variscites qu'elle côtoie. De plus, elle est traversée de veines brunes, contrairement aux autres pierres du même lot.

Ces valeurs ne sont cohérentes avec aucune espèce décrite dans le livre Gemmes de l'AFG (2021), par exemple.

En gemmologie de laboratoire, à l'aide du spectromètre de fluorescence aux rayons X ARL QUANT'X (Thermofisher) du Laboratoire Français de Gemmologie (LFG), une analyse chimique de l'échantillon a pu être réalisée. On s'est efforcé d'analyser les zones vertes, en évitant les zones brunes. On note une très forte présence de cuivre (Cu) et une teneur en soufre (S) importante. On détecte en plus un peu de plomb (Pb) et de phosphore (P) ainsi que d'infimes quantités d'aluminium (Al), de silicium (Si), de potassium (K), de calcium (Ca) et de fer (Fe). Les résultats ont confirmé qu'il ne s'agit pas de

CARACTÉRISTIQUES	RÉSULTATS
Couleur du trait	Vert clair
Dureté	3,5
Densité	3,34
Indice de réfraction	1,76 environ
Magnétisme	Assez fortement attiré
Résistance à l'acide chlorhydrique	Excellente
UV	UVL : inerte (fluorescence jaune pâle modérée au niveau des veines brunes et sur la base)
	UVC : inerte

Tableau 1 : Caractéristiques gemmologiques de l'échantillon.

Table 1: Gemmological characteristics of the sample.

variscite. La variscite est un phosphate d'aluminium hydraté alors que l'échantillon en question s'avère être un composé de cuivre et de soufre avec probablement de l'oxygène. Donc l'analyse chimique qualitative donne des indices et des contraintes, mais ne permet pas à elle seule d'identifier l'espèce gemme.

Un spectre de diffusion Raman de l'échantillon a été obtenu sur un spectromètre Renishaw InVia du LFG, à température ambiante, avec un laser Ar⁺ (DPSS Diode Pumped Solid State) à une longueur d'onde de 514 nm, de puissance 100 mW, en accumulant 100 scans. Le spectre Raman a été comparé à celui de la variscite ainsi qu'aux différents spectres de la banque de données RRUFF. Comme attendu, les pics du spectre de l'échantillon ne coïncident pas avec ceux de la variscite (Figure 2). Par contre, un rapprochement a pu être fait avec le spectre Raman du sulfate de cuivre appelé antlérite (Mennucci *et al.*, 2010).

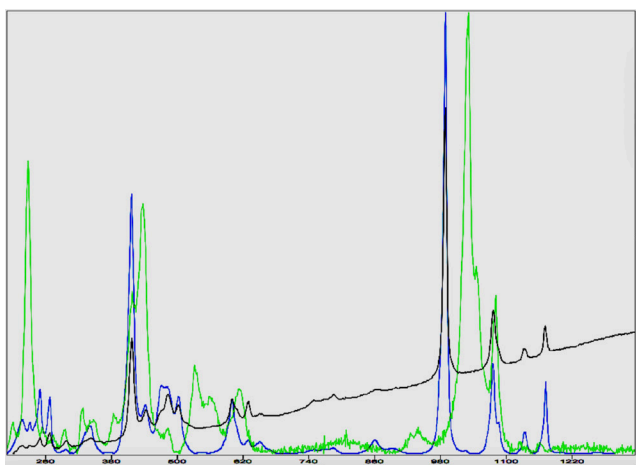


Figure 2 : Spectre Raman de l'échantillon (en noir) comparé à celui de l'antlérite (en bleu) et de la variscite (en vert). Les pics du spectre de l'échantillon (aux environs de 250, 265, 415, 440, 485, 500, 600, 630, 990, 1075, 1130 et 1170 cm⁻¹) coïncident parfaitement avec ceux du spectre de référence de l'antlérite.

Figure 2: Raman spectrum of the sample (in black) compared with the one of antlerite (in blue) and variscite (in green). The peaks in the spectrum of the sample (at around 250, 265, 415, 440, 485, 500, 600, 630, 990, 1075, 1130 and 1170 cm⁻¹) coincide perfectly with those in the reference spectrum of antlerite.

L'antlérite a pour formule chimique Cu₃(SO₄)(OH)₄, formule qui est cohérente avec l'analyse chimique faite en fluorescence X. Les impuretés doivent probablement être attribuées soit à des substitutions (par exemple le phosphore peut provenir de groupements phosphates se substituant aux groupements sulfates), soit à la présence d'autres minéraux en inclusions.

En focalisant le faisceau du spectromètre Raman au niveau de la bordure d'une des fissures de l'échantillon, le spectre a pu mettre en évidence la présence de quartz, ce qui explique sans doute la présence de silicium dans l'analyse chimique. On a également trouvé la présence de polymères (détection de groupements C-H) au niveau des veines, indiquant une imprégnation.

Les propriétés gemmologiques mesurées sont globalement cohérentes avec les valeurs trouvées sur Mindat. L'indice de réfraction mesuré, évalué à 1,76 en lecture cabochon, se trouve bien dans l'intervalle formé par les valeurs de référence np=1,726, nm=1,738, et ng=1,789. La dureté estimée à 3,5 est égale à la valeur de référence. La valeur de masse spécifique mesurée, soit 3,34, est cependant plus faible que la valeur donnée par les tables, 3,88. Toutefois, le matériau n'est pas un monocristal ; il est fibreux et de plus contient des inclusions (veines brunes, quartz) ce qui peut expliquer cette différence non négligeable.

Afin de s'assurer par deux méthodes indépendantes de l'identité de notre échantillon, nous avons décidé d'utiliser la diffraction des rayons X (en plus de l'identification par diffusion Raman). Cette méthode possède une très grande banque de données de matériaux (PDF-2 2004), et donc permet l'identification sans ambiguïté. Un peu de poudre a été prélevée grâce à un outil diamant sur la base de l'échantillon, en prenant soin de n'échantillonner que dans les zones vertes du spécimen. Elle a été introduite dans un capillaire. Le diffractomètre Rigaku Synergy S ("Oxford diffraction") a été utilisé à la longueur d'onde Kα₁ du molybdène (0,709 Å). Le diffractogramme obtenu correspond à celui de l'antlérite (fiche PDF 07-0408 extraite des données publiées par Hawthorne *et al.*, 1989). Les bandes de diffraction assez larges indiquent un matériau mal cristallisé correspondant à des zones cryptocristallines (très petite taille des cristaux).

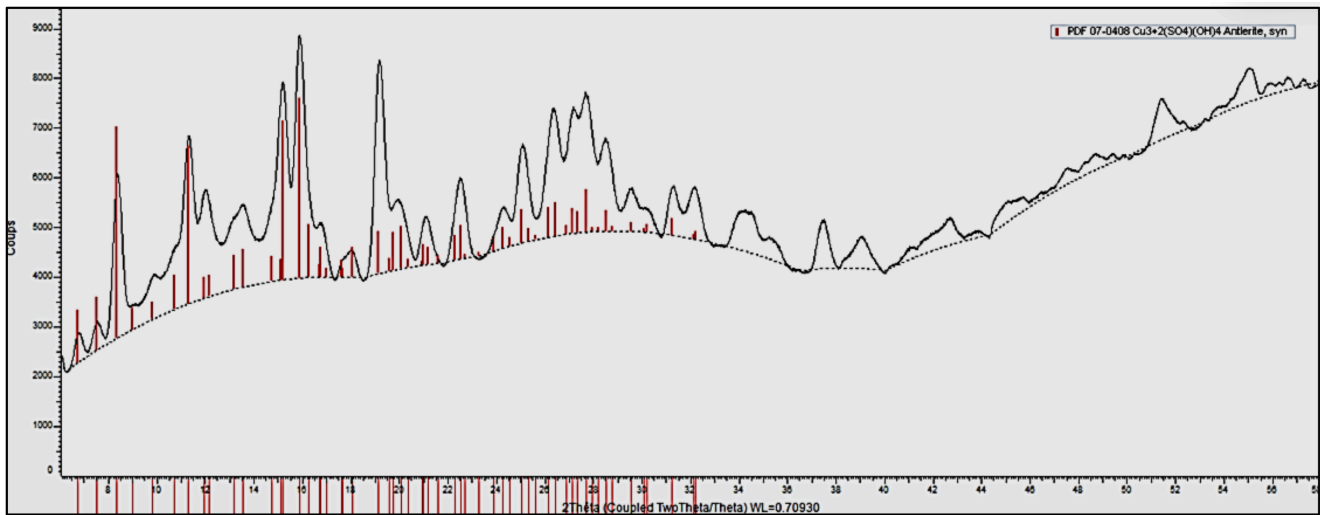


Figure 3 : Saisie d'écran du diffractogramme type obtenu sur un peu de poudre prélevée dans les zones vertes de l'échantillon. Les bandes de diffraction assez larges indiquent un matériau mal cristallisé. La position des pics correspond parfaitement à ceux de l'antlérite de référence. En abscisse : angle 2 theta ; en ordonnées : intensité (en nombre de coups).

Figure 3: Screen capture of the typical diffractogram observed on a small amount of powder taken from the green areas of the sample. The fairly broad diffraction bands indicate a poorly crystallized material. Peak positions correspond perfectly to those expected for antlerite. x-axis: 2 theta angle. y-axis: intensity (number of counts).

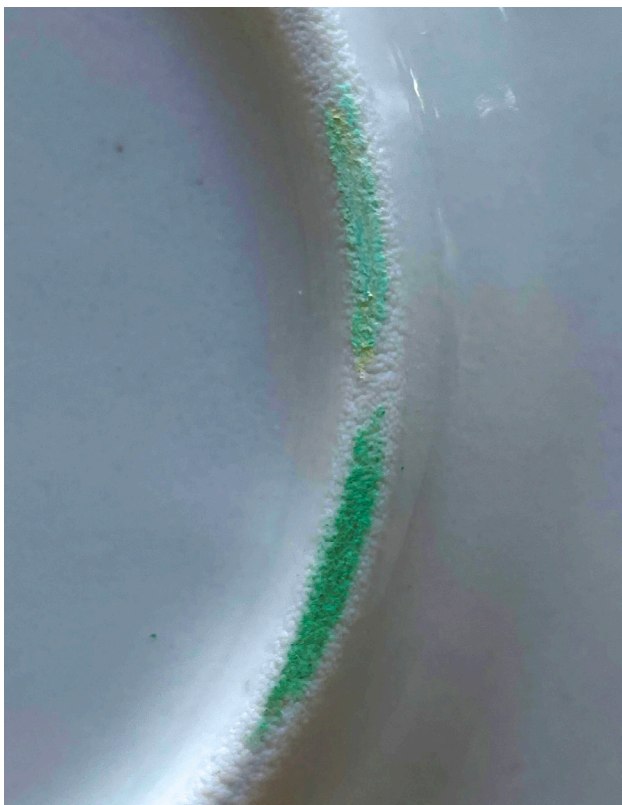


Figure 4 : Test du trait : en haut, le trait vert clair de notre échantillon (antlérite) ; en bas, le trait vert foncé d'un morceau de malachite. Photo : I. Lerouyer.

Figure 4: Streak color: top, the light green streak of our sample (antlerite); bottom, the dark green streak of a piece of malachite. Photo by I. Lerouyer.

Les paramètres obtenus pour la maille cristalline sont : $a=8,2338(2)$ Å, $b=11,9705(4)$ Å, $c=6,0566(2)$ Å, avec une symétrie orthorhombique : groupe d'espace Pnam (N°. 62).

L'antlérite est, avant tout, connue des minéralogistes pour ses cristaux orthorhombiques pouvant mesurer jusqu'à 2 cm (Mindat). Mais avec notre cabochon, nous sommes en présence d'une gemme ornementale qui, par son apparence, imiterait plus facilement une malachite qu'une variscite. D'ailleurs, une appellation commerciale nommerait l'antlérite "*malachite arabe*" ou "*malachite algérienne*" qui, réduite en poudre, servirait de pigment pour sa nuance d'un vert plus clair que celui de la malachite (Kremer Pigmente, 2023). Nous avons pu tester la différence de pigmentation entre ces deux minéraux en frottant chacun d'eux sur une porcelaine dépolie (test du trait). L'antlérite laisse effectivement un trait vert plus clair que celui de la malachite (Figure 4).

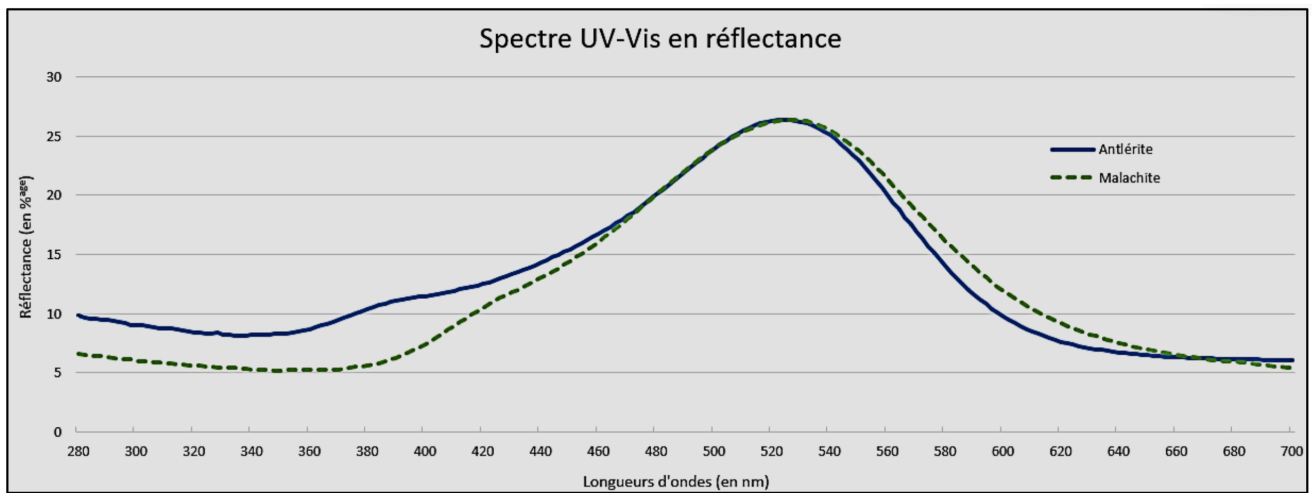


Figure 5 : Spectre UV-Vis en réflectance. La fenêtre de transmission vers 525 nm explique la couleur verte perçue pour l’antlérîte, de même que pour la malachite. Les spectres des deux matériaux sont similaires dans le domaine visible.

Figure 5: UV-Vis reflectance spectrum. The transmission window around 525 nm explains the green color perceived for both antlerite and malachite. The spectra of the two materials are similar in the visible range.

D’après le spectre UV-Vis en réflectance, on observe une fenêtre de transmission vers 525 nm liée à l’ion Cu^{2+} en coordination octaédrique, proche de l’absorption de la malachite (trait pointillé, Figure 5). Cela explique la couleur verte de notre échantillon, le spectre et donc la couleur perçue étant très proches de ceux de la malachite.

Les différences de couleur visibles à l’œil nu (Figure 1c) sont probablement dues uniquement à des différences de texture, comme dans la malachite. Les zones où les fibres sont plus petites diffusent plus fortement la lumière, donnant un aspect plus clair à l’ensemble.

DISCUSSION

L’antlérîte est un minéral secondaire que l’on retrouve dans les zones d’oxydation des gîtes cuprifères en climat aride, tels que les mines d’Arizona (U.S.A.) et de Chuquicamata (Chili) (Ungemach, 1924 ; Audrieth & Martens, 1925). D’ailleurs, le minéral tire son nom de la Mine Antler en Arizona, lieu de sa première découverte (Hillebrand, 1889). L’antlérîte est un matériau d’altération du cuivre formé dans un environnement chargé en composés soufrés qui vont se déposer sous forme de sulfates. C’est ainsi

qu’à New-York, la Statue de la Liberté s’est patinée de vert-de-gris qui n’est autre que de l’antlérîte (Matériauthèque Ensad).

Notre échantillon est fortement attiré par un aimant au néodyme. Le ferromagnétisme est le phénomène magnétique qui donne lieu à l’attraction d’un matériau par un aimant permanent. Si le fer est bien connu pour cette propriété (d’où son nom) d’autres métaux peuvent provoquer cette attraction, dont le nickel, le manganèse et le cuivre, mais uniquement si la structure atomique qui les contient le permet.

Dans la structure de l’antlérîte, les ions Cu^{2+} forment des chaînes infinies d’octaèdres reliées entre elles par les groupements sulfates. Ce sont ces chaînes qui donnent lieu au ferromagnétisme, mais uniquement à basse température (Vilminot *et al.*, 2002). Le magnétisme perçu à température ambiante est donc probablement lié aux minéraux d’altération bruns riches en fer observés dans les veines. Le magnétisme est une méthode pratique supplémentaire pour caractériser des gemmes avec de petits instruments (Pradat & Gauthier, 2011; gemstonemagnetism.com).

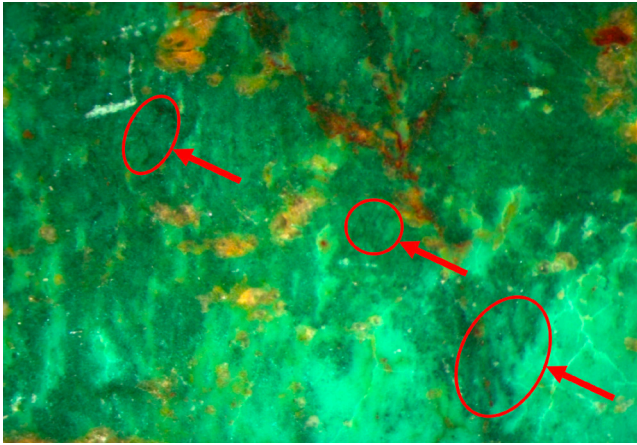


Figure 6 : On devine une structure fibreuse au niveau des filonnets verts foncés entourés et désignés par les flèches rouges. Largeur de champ : 8 mm. Photo : E. Fritsch.

Figure 6: A fibrous structure can be seen in the dark green zones circled in red and marked by red arrows. Field of view: 8 mm. Photo by E. Fritsch.

La localité d'origine de notre échantillon est inconnue. Les photos d'antlérite de la galerie Mindat montrent de nombreux spécimens en petits cristaux. Mais on peut également y voir des échantillons comme le nôtre, massifs, qui proviennent du Chili, d'Arizona, de Slovaquie ou du Portugal. Les spécimens de la mine de Chuquicamata au Chili ressemblent particulièrement à notre échantillon par leur structure litée, leur matrice de la même couleur et un aspect fibreuse par endroits (Figure 6). Même si l'origine géographique de notre cabochon d'antlérite est incertaine, on peut légitimement penser qu'elle pourrait provenir de la mine chilienne de Chuquicamata qui constitue la plus grande mine de cuivre à ciel ouvert du monde et contient à elle seule 13% des réserves mondiales de cuivre (Faux, 2015).

CONCLUSION

Il a déjà été fait référence à l'antlérite dans la littérature gemmologique. Mais il s'agissait d'un cabochon bleu avec quelques zones vertes qui s'est avéré être une roche associant de la lazurite à de l'antlérite, et ce minéral y était minoritaire (Johnson *et al.*, 1995). Notre échantillon, par sa dimension et sa relative pureté, suggère que l'antlérite peut être considérée comme une nouvelle espèce de gemme ornementale verte. Il est curieux qu'un seul échantillon isolé ait été

trouvé sur le marché des gemmes. Il faudra attendre d'en voir plus pour la faire figurer dans les livres de gemmologie.

Nous remercions le Dr. Catherine Guillot, IMN, Nantes, qui a fait les mesures de diffraction des rayons X et les affinements.

BIBLIOGRAPHIE

- Association Française de Gemmologie (2021)** *GEMMES*, 4ème édition, AFG, Paris, 272 p.
- Audrieth L.F., Martens, J. H.C. (1925)** Antlerite from Chuquicamata, Chile. *American Mineralogist*, 10 (7) 161-162.
- Faux F. (09/10/2015)** Chili : crise au fond de la plus grande mine de cuivre du monde. Article en ligne (consulté le 17/03/2024): <https://www.lefigaro.fr/conjoncture/2015/10/09/20002-20151009ARTFIG00234-chili-crise-au-fond-de-la-plus-grande-mine-de-cuivre-du-monde.php>
- Hawthorne F.C., Groat L.E., Eby R.K. (1989)** Antlerite, $Cu_3(SO_4)(OH)_4$, a heteropolyhedral wallpaper structure. *Canadian Mineralogist*, 27, 205-209.
- Hillebrand W.F. (1889)** Mineralogical Notes. 6. A basic cupric sulphate. *Bulletin of the United States Geological Survey*, 55, 48-55.
- Johnson M.L., McClure S.F., DeGhionno D. (1995)** Azurite and antlerite rock. *Gems & Gemology*, 31(2) 120-127.
- Matériauthèque Ensad (2020)** Du cuivré au vert-de-gris. *Infos Matériauthèque de novembre 2020*, <https://www.ensad.fr/sites/default/files/cuivre-vert-de-gris-nov2020.pdf>.
- Mennucci M.M., Aoki I., Bernard M.-C., Joiret S. (2010)** Étude électrochimique de la stabilité d'une patine de cuivre à l'aide de la microélectrode à cavité. *22ème Forum sur les impédances électrochimiques à Paris*, <https://www.researchgate.net/publication/325464779>.
- Mindat (2023)** Antlerite, <https://www.mindat.org/min-268.html>. Consulté en juin 2023.
- Pradat T., Gauthier J.-P. (2011)** Test visuel sur l'attraction magnétique des matières gemmes. *Revue de Gemmologie AFG*, 175, 14-18.
- Kremer Pigmente (2023)** <https://www.kremer-pigmente.com/fr/shop/pigments/103700-malachite-arabe-antlerite.html>. Consulté le 20/09/2023.
- Ungemach H. (1924)** Sur l'antlérite. *Bulletin de la Société Française de Minéralogie*, 47(5-6) 124-129, doi.org/10.3406/bulmi.1924.3939.
- Vilminot S., Richard-Plouet M., André G., Świerczyński D., Bourée-Vigneron F., Marino E., Guillot M. (2002)** Synthesis, structure and magnetic properties of copper hydrosulfates. *Crystal Engineering*, 5, 177-186, [doi.org/10.1016/S1463-0184\(02\)00027-8](https://doi.org/10.1016/S1463-0184(02)00027-8).