



Gemmologie de laboratoire

NOUVELLES CONSIDÉRATIONS SUR LA SODALITE-HACKMANITE DE LA RÉGION DE MOGOK, MYANMAR

Emmanuel Fritsch¹, Nicolas Hébert², Feodor Blumentritt^{1,3}, Cassandre Moinard¹,

Abstract

New considerations on sodalite hackmanite from the Mogok area, Myanmar

A parcel of 13 kg of hackmanite from the Mogok area, Myanmar triggered some surprising observations that contribute to the knowledge of hackmanite, the photochromic variety of sodalite. Firstly, we point out that nearly 350 samples reach exactly the same color under UV-rich natural sunlight (Figure 1). This suggests there is an upper limit to coloration. This in turn indicates a maximum concentration of chlorine vacancies responsible for the color, never pointed out before. Also, we observe that some purple sodalite does not fade to colorless (Figure 2). This means that a proportion of electrons are constantly trapped in chlorine vacancies.

Two observations explore the relation between hackmanite and radioactivity. First, bright orange fluorescence haloes are seen in longwave ultraviolet light around black naturally radioactive inclusions (probably urano-thorianite). These are explained by the strong uranium radioactivity which strips the S_2^{2-} ion of an electron, creating the orange-fluorescing ion S_2^- . Conversely, it depletes this zone of electrons, thus limiting the purple coloration (Figure 3). Second, hackmanite is darker when close to potassium (K) bearing minerals, such as orthoclase or phlogopite (Figure 5). This is explained by K radioactivity, which enhances the number of chlorine vacancies, hence the color.

Résumé

Un lot de 13 kg d'hackmanite de la région de Mogok a donné lieu à quelques observations surprenantes qui contribuent à une meilleure connaissance de l'hackmanite, la variété photochrome de la sodalite. Tout d'abord, environ 350 échantillons atteignent exactement la même saturation et luminosité de couleur pourpre foncé lorsqu'ils sont exposés à une lumière du jour riche en UV (Figure 1). Ceci suggère l'existence d'une limite supérieure à cette coloration. Il existe donc une concentration maximum de lacunes de chlore (élément indispensable à la transition électronique causant la couleur pourpre) ce qui n'avait jamais été proposé. De plus, nous avons observé que certaines sodalites pourpres ne deviennent jamais incolores (Figure 2). Donc une partie des lacunes de chlore est constamment remplie par des électrons, sans action des UV.

Deux autres observations explorent la relation entre hackmanite et radioactivité. Tout d'abord, des halos de luminescence orange aux UV longs se forment autour d'inclusions noires radioactives (probablement de l'urano-thorianite). Cela s'expliquerait par la très forte radioactivité de l'uranium qui arrache un électron à l'ion S_2^{2-} , produisant l'ion S_2^- responsable de la luminescence orange. Par voie de conséquence, la radioactivité enlève des électrons de cette zone, y limitant ainsi la concentration en donneurs d'électrons et donc la coloration pourpre (Figure 3). Autre constatation, l'hackmanite acquiert une couleur pourpre plus foncée au contact de minéraux contenant du potassium (K), comme l'orthose ou la phlogopite (Figure 5). La cause en est la radioactivité du potassium, qui accroît le nombre de lacunes de chlore, et donc le nombre de transitions électroniques responsables de la couleur.

¹ Nantes Université, CNRS, Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel, IMN, F-44000 Nantes, France - 2 rue de la Houssinière BP 32229, F-44000 Nantes, France, emmanuel.fritsch@cnrs-imn.fr

² Université de Lorraine, École Nationale Supérieure de Géologie, 2 Rue du doyen Marcel Roubault, 54518 Vandœuvre-lès-Nancy, France

³ Laboratoires GGTL Suisse, 2bis route des Jeunes, 1227 Genève, Suisse

Image d'illustration de l'article : Exemples d'échantillons de sodalite-hackmanite de la vallée de Mogok, Myanmar avant (à gauche) et après (droite) illumination aux UVC pendant quelques minutes. Le cabochon le plus à gauche du groupe (2,44 ct) garde constamment sa couleur pourpre qui fonce après exposition aux UVC. Photo Féodor Blumentritt

Leadshot: Some samples of sodalite-hackmanite from Mogok, Myanmar before (left) and after (right) exposure to SWUV for a few minutes. The cabochon at the left of the group (2.44 ct) remains constantly purple and only darkens after exposure to SWUV. Photo Féodor Blumentritt

INTRODUCTION

Le comportement photochromique de la sodalite-hackmanite (voir leadshot) provenant de diverses localités et de ses équivalents synthétiques a été largement étudié (Kondo & Beaton, 2009 ; Agamah *et al.*, 2020). La sodalite possède une structure cristallographique atypique formée par un empilement de cuboctaèdres tronqués (ou β -cages) laissant des espaces importants en leurs centres. Nominale, les β -cages sont remplies par quatre atomes de sodium et un atome de chlore (Figure 2). Il est maintenant établi que la couleur est due à une transition électronique entre une lacune de chlore et un donneur d'électrons, le soufre pouvant jouer le rôle de donneur d'électron (Blumentritt, 2021). Nous proposons ici des observations sur un grand lot de 13 kg d'hackmanite acheté à Mogok (Myanmar) en décembre 2020 par l'un d'entre nous (NH). L'étude de ce lot a permis de découvrir plusieurs aspects liés à l'hackmanite qui à notre connaissance n'ont pas été décrits auparavant. Deux observations ci-dessous font un lien clair et direct entre création de la couleur hackmanite et l'irradiation, alors que la création de la lacune est classiquement attribuée au soufre, avec un mécanisme impliquant l'ion S^{2-} qui n'est toujours pas prouvé (Blumentritt, 2021). Les deux autres questionnent les limites de l'intensité et la stabilité de la couleur de l'hackmanite.

MATÉRIAUX ET MÉTHODES

Le lot étudié contient environ 350 échantillons illustrés Figure 1. La plupart contiennent à la fois une gangue blanche et de l'hackmanite. Pour tous sauf une demi-douzaine, la couleur change après exposition aux UV d'une lampe ou de la lumière du jour, et redevient de couleur plus pâle ou incolore lorsque laissés dans des conditions d'éclairage moins intense. La dimension de la plupart des blocs contenant l'hackmanite est pluricentimétrique. Trois contiennent des inclusions noires entourées d'un halo de fluorescence orange sous ultraviolets longs (UVL).



Figure 1 : Lot de 13 kg d'échantillons d'hackmanite provenant de Mogok. Photo Nicolas Hébert

Figure 1: 13 kg parcel of hackmanite-bearing samples from Mogok. Photo Nicolas Hébert

Les observations microscopiques ont été faites avec un microscope binoculaire Leica MZ6 qui permet de monter jusqu'à un grossissement de $\times 60$. Pour les observations de photochromisme et de luminescence, une lampe ultraviolet (UV) Vilber-Lourmat VL-215-LC a été utilisée, d'une puissance totale de 30 W, distribuée entre deux tubes d'environ 30 cm de long de 15 W chacun, un pour les UV longs (365 nm) et un pour les UV courts (254 nm). Certaines ont été menées avec une lampe Way Too Cool 9SL-UP - Dual UV Lamp, avec deux longueurs d'ondes, UV longs (368 nm) et UV courts (254 nm).

Un microscope électronique à balayage (MEB) JEOL-5800LV a permis des observations à plus forts grossissements. Ce MEB est équipé d'un détecteur à dispersion d'énergie SanX SDD, d'une surface active de 10 mm². Le MEB opère avec une tension d'accélération de 15 kV et un courant de 0,5 nA. La pièce polaire est située à 15 mm de la surface de l'échantillon analysé. Il nous a permis une analyse élémentaire qualitative, suffisante dans notre cas.

L'identification des espèces est effectuée avec un spectromètre de diffusion Raman à transformée de Fourier (modèle Multiram, Bruker). La matière est excitée par un laser Nd:YAG de longueur d'onde

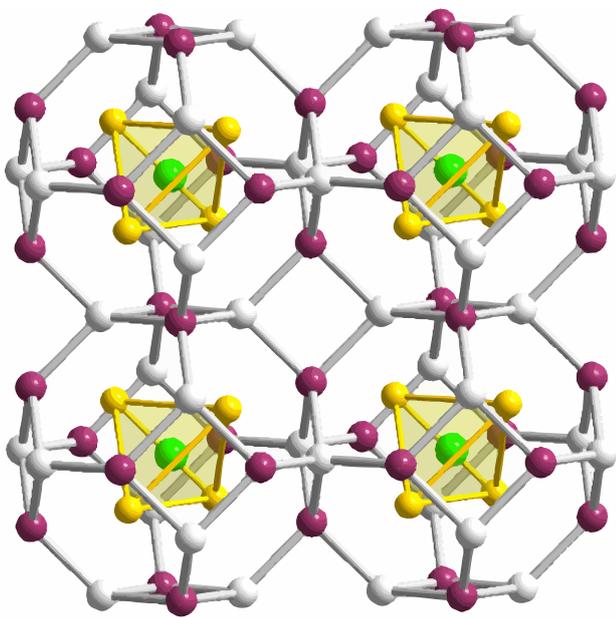


Figure 2 : Représentation simplifiée de la structure de la sodalite montrant l'empilement de β -cages contenant les 4 atomes de sodium et l'atome de chlore au centre de la cage. Les oxygènes formant des tétraèdres autour des atomes de silicium et d'aluminium ont été masqués pour plus de lisibilité

Figure 2: Simplified representation of the structure of sodalite showing the stacking of β -cages containing the 4 sodium atoms and the chlorine atom in the center of the cage. The oxygens forming tetrahedrons around the silicon and aluminum atoms have been masked for readability

1064 nm, pour une puissance pouvant aller jusqu'à 2000 mW avec une résolution spectrale de 2 à 4 cm^{-1} . L'identification de la phase se fait par comparaison avec les spectres de la base de données RRUFF, via le logiciel CrystalSleuth.

RÉSULTATS

Une limite à la coloration maximale

Lorsque ces quelque 350 échantillons contenant de l'hackmanite sont réunis sous le même éclairage (lumière du jour à Perth, Australie), ils semblent tous avoir -exactement- la même couleur pourpre foncé (Figure 1). Moins d'une dizaine sont plus clairs, et peuvent être classés en deux groupes, les « pourpre bleuté », et les « rose ». Aucun échantillon n'est plus foncé que ce maximum apparent. En particulier, on pourrait s'attendre à ce que certains échantillons apparaissent si sombres qu'ils seraient considérés comme noirs, si la concentration de l'absorbeur est élevée. Mais ce n'est pas le cas ici. L'hackmanite se comporte donc comme s'il y avait un maximum

d'absorption possible autorisé par la structure de la sodalite. Cela implique qu'il y a une limite à la concentration possible de lacunes de chlore. Ceci n'est pas déraisonnable du point de vue de la chimie de l'état solide, pour des échantillons tous formés de la même manière, à la même température et avec la même concentration de soufre dans notre cas. Presque tous les échantillons ont atteint cette limite, peut-être à cause d'une irradiation naturelle relativement intense, qui peut créer des lacunes (voir ci-dessous).

Sodalite pourpre stable

Une autre observation rarement discutée est que certains échantillons passent du presque incolore au pourpre foncé, alors que d'autres ne passent que du pourpre moyen au pourpre foncé (Figure 3). Ainsi, une partie de la couleur pourpre de certaines



Figure 3 : Sodalite pourpre stable à la lumière du jour (en haut), et en bas après une exposition aux ultraviolets à ondes courtes, montrant la contribution de couleur supplémentaire de la véritable hackmanite. Champ de vision 14,8 mm. Photo Cassandre Moinard

Figure 3: Stable purple sodalite in natural daylight (up) and after shortwave ultraviolet exposure (right), showing extra colour contribution from truly hackmanite. Field of view 14.8 mm. Photo Cassandre Moinard

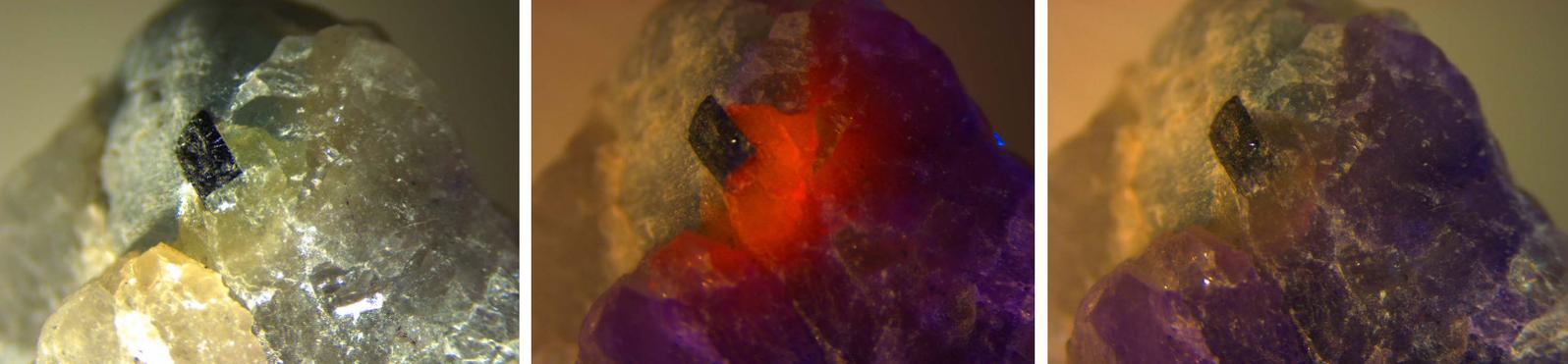


Figure 4 : L'inclusion noire centrale, d'environ deux millimètres dans la plus grande dimension, est entourée d'un halo fluorescent orange (UVL) au sein de la sodalite-hackmanite, d'un diamètre d'environ cinq millimètres. Juste après exposition aux UV, on discerne que le halo luminescent est moins coloré que le reste de l'hackmanite. Après exposition à la lumière du jour, l'hackmanite est redevenue incolore. Champ de vision 14,8 mm. Photos Cassandre Moinard

Figure 4: The central black inclusion, about two millimetres in longest dimension, is surrounded by an orange LWUV fluorescent halo within the sodalite-hackmanite, of a diameter of approximately five millimetres. Just after UV irradiation, the luminescent halo is less colored than the surrounding hackmanite. After exposure to normal daylight, hackmanite is back to colorless. Field of view 14.8 mm. Photos Cassandre Moinard

hackmanites n'est pas photogénérée par la réaction photochrome. La bande d'absorption est la même entre la forme stable et la forme photogénérée, et donc la couleur est identique. Cela signifie que pour la forme stable pourpre de la sodalite, il y aurait autour de la lacune de chlore un réservoir électronique suffisant pour y maintenir constamment un électron. Dans ce cas, un rayonnement ultraviolet n'est pas nécessaire pour induire le transfert électronique responsable de la couleur et la réaction photochrome n'a plus lieu d'être. Ainsi, dans le même échantillon, il est possible qu'il y ait un mélange de sodalite pourpre (couleur stable) et d'hackmanite (couleur photogénérée) selon l'environnement proche de la lacune de chlore.

Halos luminescents autour de cristaux noirs

Un aspect assez spectaculaire de trois pièces brutes est la présence de cristaux noirs généralement cubiques à parallélépipédiques, submillimétriques à millimétriques. L'exposition au rayonnement ultraviolet long (UVL) provoque une fluorescence plus vive de la sodalite entourant ces cristaux que dans le reste de l'échantillon (Figure 4 ; Hebert, 2022). Le « spot » de luminescence ainsi créé a un diamètre d'environ cinq à huit millimètres. Cela suggère que les inclusions influencent leur environnement.

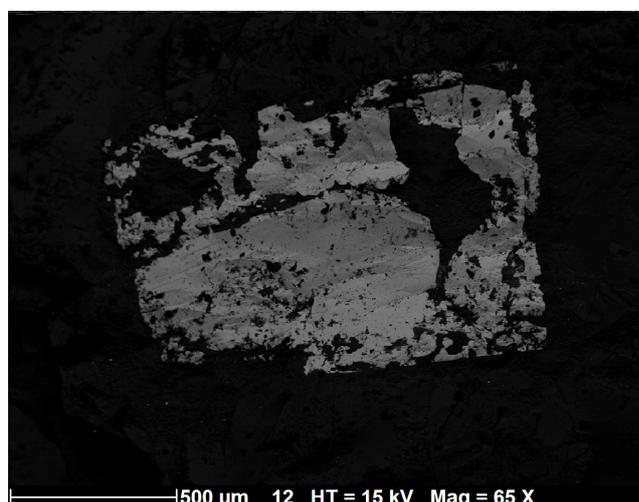
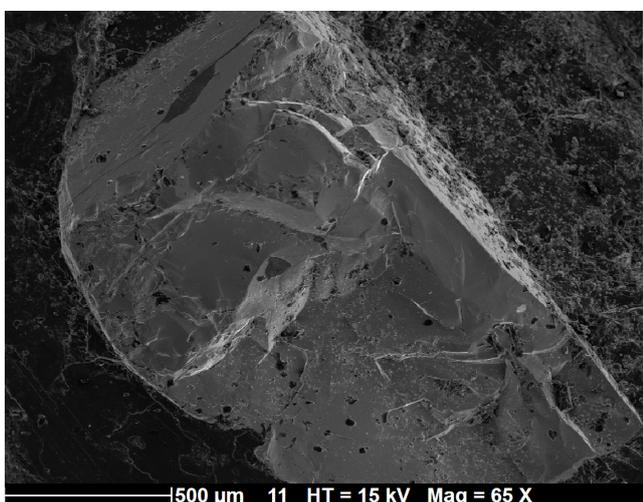


Figure 5 : Deux des inclusions noires d'urano-thorianite trouvées au centre de halos fluorescents dans la hackmanite. La photo de gauche est prise en électrons secondaires (topographie) alors que celle de droite est obtenue avec des électrons rétrodiffusés ; la couleur claire de l'inclusion prouve qu'elle a un numéro atomique moyen beaucoup plus élevé que sa matrice. Photos Emmanuel Fritsch

Figure 5: Two of the black urano-thorianite inclusions found in the centre of fluorescent haloes in hackmanite. The left picture is taken in secondary electrons (topography) while the right one is obtained with backscattered electrons; the light colour of the inclusion proves that it has a much higher average atomic number than its matrix. Photos Emmanuel Fritsch

Trois de ces inclusions noires ont été extraites de leur matrice et analysées in-situ au microscope électronique à balayage (Figure 5). Il s'est avéré que le minéral noir contient de l'uranium (U) avec un peu de thorium (Th) et de l'oxygène. Il s'agit probablement d'uraninite (oxyde d'uranium cubique) ou d'un intermédiaire entre l'uraninite et la thorianite («urano-thorianite»). Une détermination précise de la proportion d'uranium et de thorium nécessiterait un processus de calibration qui n'est pas disponible sur notre instrument.

Les séries radioactives de l'uranium et du thorium sont bien connues pour leurs émissions de particules alpha très énergétiques d'environ 4 MeV. Cependant, ces particules lourdes et chargées ont une pénétration limitée dans les matériaux, généralement de l'ordre du micromètre. Les taches luminescentes d'un demi-centimètre de diamètre doivent donc avoir une autre origine. Les séries U et Th produisent en abondance des rayons gamma dont l'énergie varie de quelques keV à plus de 1000 keV. Ceux-ci peuvent pénétrer de plusieurs millimètres dans la sodalite, car ce sont des rayonnements sans masse et sans charge, contrairement aux rayonnements alpha mentionnés plus haut. Ils expliqueraient facilement le diamètre des halos d'irradiation observés.

Ces rayons gamma sont des radiations ionisantes qui semblent, en première approche, responsables de l'augmentation de l'intensité de la luminescence locale. Il est généralement admis que la luminescence de la sodalite est due au polyanion sulfuré S_2^- (Sidike *et al.*, 2007). Comme l'irradiation enlève généralement des électrons aux atomes ou aux molécules, on peut en déduire que le rayonnement gamma a probablement favorisé la réaction ci-dessous :



Cette réaction explique pourquoi la luminescence se concentre aux abords des minéraux radioactifs, là où l'ion luminescent, S_2^- , est créé.

Les halos ayant la luminescence orange la plus forte présentent la coloration pourpre photogénérée la plus

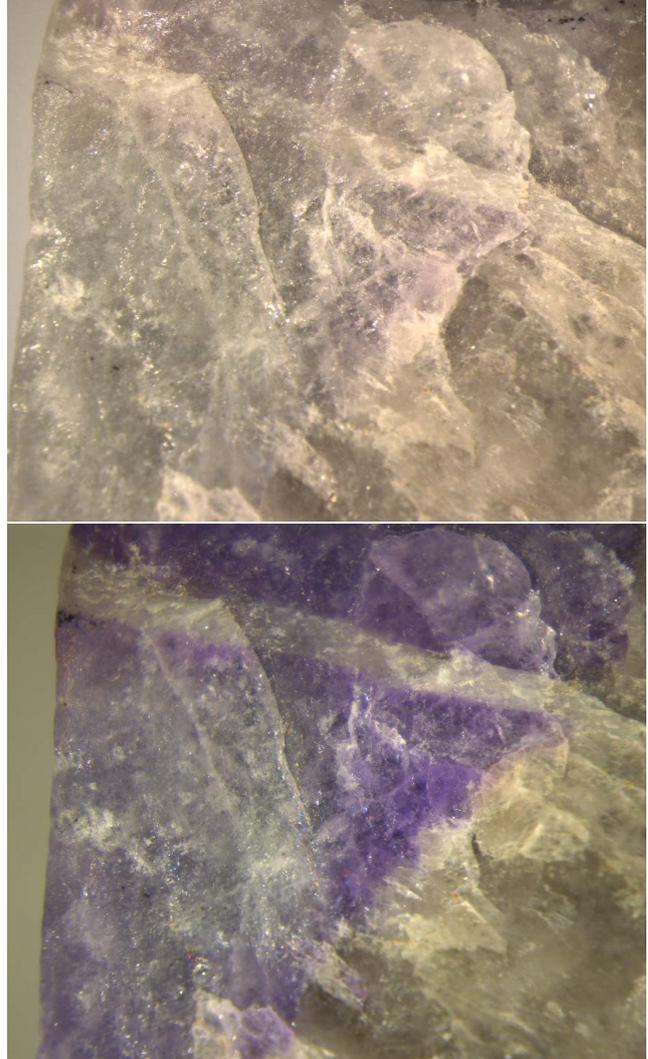


Figure 6 : Orthose à côté de l'hackmanite (bordure immédiate et veine blanche) avant (haut) et après (bas) l'exposition aux ondes courtes. Champ de vision 14,8 mm. Photo Cassandre Moinard

Figure 6: Orthoclase next to hackmanite (immediate border and white vein) before (top) and after (bottom) short wave exposure. Field of view 14.8 mm. Photos Cassandre Moinard

faible lors de l'activation sous UVL et sont parfois presque incolores (Figure 4). En supposant que la forme (S_2^{2-}) est appauvrie autour de ces inclusions à cause de l'irradiation gamma, on peut expliquer le manque d'électrons pouvant être transférés dans les lacunes de chlore situées dans le halo, d'où l'absence de teinte pourpre foncée à proximité de la phase U-Th. Ce manque de saturation causé par la radioactivité s'oppose au renforcement de la saturation, aussi dû à la radioactivité, tout près des minéraux potassiques (voir ci-dessous). La différence peut sans doute s'expliquer par la différence d'énergie des deux types de radioactivité, relativement douce pour le potassium, beaucoup plus énergétique pour l'uranium.

Hackmanite ou sodalite pourpre au contact d'un minéral contenant du potassium

L'hackmanite se trouve parfois en contact direct avec l'orthose (Figures 6 et 8) ou la phlogopite (Figures 3 et 8). Ces deux minéraux ont été identifiés par spectroscopie FT-Raman.

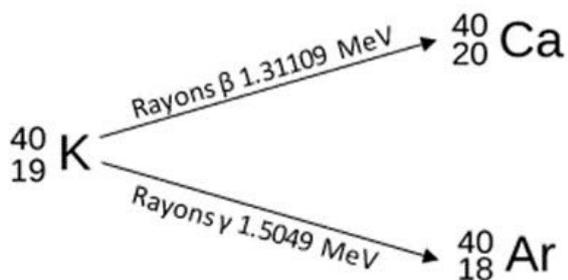


Figure 7 : Décomposition du potassium 40, qui constitue 0,012 % du potassium naturel. Elle produit deux rayonnements ionisants de haute énergie, une particule bêta (électron) et un rayon gamma, qui peuvent induire le centre coloré de l'hackmanite

Figure 7: Decay of potassium 40, which constitutes 0.012 % of natural potassium. It delivers two high-energy ionizing radiations, a beta particle (electron) and a gamma ray, which may induce the hackmanite colour centre

Les deux minéraux contiennent du potassium dans leur formule structurale (orthose : $\text{K(AlSi}_3\text{O}_8)$; phlogopite : $\text{KMg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$).

C'est un élément radioactif bien connu, dont la désintégration radioactive est simple (Figure 7). Il a environ 89 % de chances de se transformer en calcium avec émission d'une particule bêta (électron) contre un peu moins de 11 % de chances de se transformer en argon avec émission d'un rayon gamma et d'un neutrino lors de cette désintégration (Wikipedia, 2023).

Dans les deux cas, des rayonnements ionisants sont émis, qui peuvent créer des lacunes de chlore, ou/et déplacer des électrons. Il est donc tentant d'expliquer la frange de couleur observée à proximité de ces minéraux potassiques par l'irradiation permanente qu'ils imposent sur la sodalite/hackmanite. La profondeur de pénétration constatée (2 à 4 mm) est cohérente avec l'énergie des électrons émis, environ 2 mm dans les

silicates (Anonyme, 2022). Des rayons gamma moins abondants mais plus pénétrants (pénétration d'environ 2 cm) ne feraient qu'accroître cet effet, en faisant l'essentiel de leurs dégâts dans les premiers millimètres.

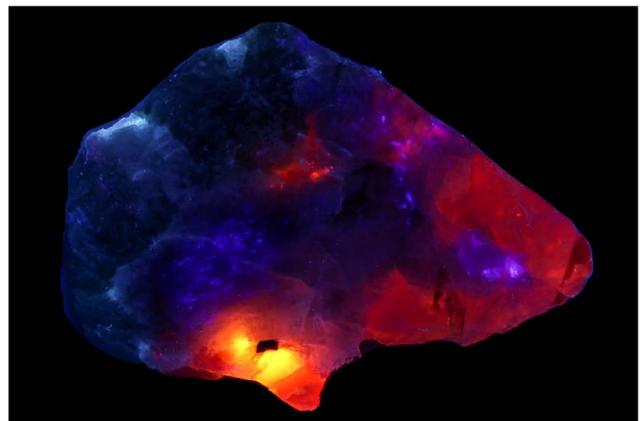


Figure 8 : Fragment de roche polie, comprenant de l'orthose, de la phlogopite, de l'hackmanite et de l'urano-thorianite sous différentes conditions d'éclairage (Way Too Cool 9SL-UP - Lampe UV double). Plus grande dimension : 87 mm. Photos Nicolas Hébert

Figure 8: Petrological assemblage including orthoclase, phlogopite, hackmanite and urano-thorianite under different lighting conditions (Way Too Cool 9SL-UP - Dual UV Lamp). Largest dimension: 87 mm. Photos Nicolas Hébert

L'exposition aux UVC du spécimen de la Figure 8 met en évidence une frange blanc bleuté située au contact du feldspath potassique (à droite), décrite comme une luminescence persistante (voir Blumentritt *et al.*, 2021). Plusieurs possibilités existent pour expliquer cette émission, l'une d'entre elles impliquant des lacunes d'oxygène (Agamah *et al.*, 2020), qui pourraient être créées par une irradiation induite par le potassium contenu dans le feldspath.

CONCLUSION

Nous avons proposé quatre observations intrigantes et nouvelles concernant la sodalite-hackmanite. Sur un lot de 13 kg comportant plus de 350 pièces, il est surprenant que sous les UV intenses, quasi toutes les pièces d'hackmanite atteignent la même saturation et luminosité de pourpre foncé, et qu'il y ait si peu de variation de couleur d'un échantillon à l'autre. Ceci semble indiquer une limite supérieure de la coloration, et donc de concentration de lacunes de chlore. On associe l'hackmanite au photochromisme, mais on constate que certaines hackmanites ne deviennent jamais incolores et qu'une partie des centres colorés est stable (donc c'est de la sodalite pourpre). L'explication de la différence entre les deux formes stable et photogénérée reste à trouver. Un halo de luminescence orange plus fort est formé autour d'inclusions noires fortement radioactives (uranothorianite). Autre lien avec la radioactivité, la coloration de l'hackmanite est plus intense au contact immédiat de minéraux de gangue modérément radioactifs, contenant du potassium : l'orthose ou la phlogopite. Ceci démontre que la coloration de l'hackmanite est, au moins dans certains cas, liée à l'irradiation, qui contribue à créer des lacunes de chlore, à l'origine de la couleur. Ces observations soulèvent de nouvelles questions, qui mériteraient d'être étudiées dans le cadre d'une recherche plus approfondie. L'hackmanite, et le photochromisme des gemmes en général, n'ont pas encore livré tous leurs secrets.

BIBLIOGRAPHIE

- Harvard Natural Science Lecture Demonstration (2022)** α , β , γ Penetration and Shielding. <https://sciencedemonstrations.fas.harvard.edu/presentations/%CE%B1-%CE%B2-%CE%B3-penetration-and-shielding>. Consulté le 01 mai 2022.
- Agamah C., Vuori S., Colinet P., Norrbo I., de Carvalho J.M., Okada Nakamura L.K., Lindblom J., van Goethem L. et al. (2020)** Hackmanite: The natural glow-in-the-dark material. *Chemistry of Materials*, 32(20) 8895–8905, doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c02554
- Blumentritt F. (2021)** Matériaux à propriétés ciblées par minéralomimétisme : Le photochromisme de la sodalite et de la scapolite (Properties of materials targeted by mineralomimeticism: The photochromism of sodalite and scapolite). Thèse de doctorat, Université de Nantes, France, 248 pp.
- Blumentritt F., Vigier M., Fritsch E. (2021)** Blue persistent luminescence (phosphorescence) of sodalite. *Journal of Gemmology*, 37(6) 571–574.
- Curutchet A., Le Bahers T. (2017)** Modelling the photochromism of S-doped sodalites using DFT, TD-DFT, and SAC-CI methods. *Inorganic Chemistry*, 56(1) 414–423, doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b02323
- Hébert N. (2022)** Orange fluorescent minerals from Mogok: from scapolite/feldspathoid-bearing marbles to hackmanite. *40th Tucson Mineral Symposium*.
- Kondo D., Beaton D. (2009)** Hackmanite/Sodalite from Myanmar and Afghanistan. *Gems & Gemology*, 45(1) 38–43.
- Sidike A., Sawuti A., Wang X.-M., Zhu H.J., Kobayashi S., Kusachi I., Yamashita N. (2007)** Fine structure in photoluminescence spectrum of S_2^- center in sodalite. *Physics and Chemistry of Minerals*, 34, 477–484.
- Wikipedia (2022)** Potassium. <https://fr.wikipedia.org/wiki/Potassium>. Consulté le 06/03/2022.