

ANNEE 2014-2015

DIPLÔME D'UNIVERSITÉ DE GEMMOLOGIE

**présenté
devant l'Université de Nantes
U.F.R. des Sciences et des Techniques
par**

Mr Ugo HENNEBOIS

LA LUMINESCENCE DES OPALES

**soutenu publiquement le 05 Mai 2017
au Département des Sciences de la Terre et de l'Univers
devant la commission d'examen composée de :**

**M. E. FRITSCH
M. B. RONDEAU
M. F. NOTARI
M. C. EWELS
Mme. C. GUIVEL
M. S. KARAMELAS
M. B. LASNIER**

**Professeur
Maître de Conférences
Directeur, GGTL
Chargé de Recherches
Maître de Conférences
Directeur de Recherche, DANAT
Professeur Emérite**

**Président
Vice-Président
Examineur
Examineur
Examineur
Examineur
Invité**

PLAN

REMERCIEMENTS ;	p3
INTRODUCTION ;	p4
I) ETAT DES LIEUX ;	p5
A) Luminescence;	p5
1) Définition ;	p6
2) Ultraviolets ;	p6
3) Interaction UV/matière ;	p6
B) Opale ;	p8
1) Généralités ;	p8
2) Luminescence de l'opale ;	p9
II) ECHANTILLONS ET METHODES ;	p14
A) Echantillons ;	p14
B) Méthodes ;	p15
1) Gemmologie classique ;	p15
2) FT Raman ;	p16
3) Spectrofluorimètre ;	p17
4) UV-Vis ;	p18
III) RESULTATS ;	p18
A) Gemmologie classique ;	p18
B) Gemmologie de laboratoire ;	p23
1) FT-Raman ;	p23
2) Spectrofluorimètre ;	p26
2a) Fluorescence Bleue ;	p26
2b) Fluorescence Orange ;	p29
2c) Fluorescence Verte ;	p30
3) UV-Vis ;	p36
IV) DISCUSSION ;	p37
CONCLUSION ;	p43
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES ;	p45
ANNEXES	P50

REMERCIEMENTS :

- _ Mr Emmanuel FRITSCH, professeur à l'Université de Nantes, pour son enseignement, sa disponibilité, le prêt d'échantillons et la réalisation d'un des spectres ;
- _ Mr Benjamin RONDEAU, professeur à l'Université de Nantes, pour son enseignement, ses conseils et sa disponibilité;
- _ Mr et Mme Caminade, mes employeurs, pour accepter mes absences de l'entreprise lors des sessions de cours à Nantes, et pour leur soutien ;
- _ Mr Christophe LAMIRAUD, professeur de gemmologie au CFA de Saumur, pour m'avoir formé à la gemmologie classique et donné l'envie de faire le DUG ;
- _ Mme Blanca MOCQUET, professeur de gemmologie au CFA de Saumur, pour m'avoir formé à la gemmologie classique et donné l'envie de faire le DUG ;
- _ Mr Michel BOUDART (ancien DUG), pour le don d'un des échantillons utilisé ;
- _ Jessica Groussard, camarade de la promo, pour la prise de certaines des photos des échantillons sous UV;
- _ Le reste de la promo de DUG pour la bonne humeur ;
- _ Les ingénieurs de l'IMN pour leur disponibilité et leur professionnalisme, en particulier Mr Florian MASSUYEAU, ingénieur sur le fluorimètre ;
- _ Mr Cédric Noizat, du Musée de Minéralogie d'Ambazac (87), pour ses informations sur les minéraux uranifères ;

INTRODUCTION.

Ce travail a été réalisé dans le cadre du Diplôme Universitaire de Gemmologie de Nantes. La curiosité que je nourris pour la luminescence des opales est essentiellement due à l'intérêt que je porte à ce matériau. Cette étude s'inscrit comme complément d'un travail de compilation des données existantes sur l'opale, réalisé au cours de mon Brevet Professionnel de Gemmologue passé au CFA de Saumur. De plus, l'opale est le seul matériau que je possède en quantités et variétés suffisantes pour pouvoir en tirer une étude acceptable dans le cadre d'un DUG. Enfin, la luminescence de ce matériau a été relativement peu étudiée comparé à la structure interne ou à la gîtologie.

L'opale et ses propriétés sont des sujets régulièrement étudiés à Nantes et depuis de nombreuses années et ceux de manière approfondie, que se soit par le biais de thèses, de DUG ou de publications dans diverses revues. Il en va de même pour la luminescence des gemmes, programme d'étude lancé par le professeur Emmanuel Fritsch il y a maintenant quelques années (Fritsch *et al.*, 2010, 2011). Ici, il s'agira seulement de l'étude de quelques échantillons. Si plusieurs causes de la luminescence ont déjà été proposées, les objectifs ici seront de comparer les résultats obtenus avec ceux acquis au cours des précédentes recherches afin de voir dans quels matériaux se manifeste quelle cause, de conforter ou d'infirmer certaines idées, de voir si on peut en trouver d'autres et éventuellement de proposer de nouvelles pistes de recherche.

De même, ces objectifs ne se limiteront pas à la seule luminescence, puisque pour étudier cette dernière il faut aussi étudier le matériau plus largement.

L'opale est un matériau rarement inerte (il l'est pour les variétés aux couleurs sombres) et montre une luminescence qui peut se manifester de plusieurs façons : fluorescence (bleue, verte ou jaune-verte, orange parfois) et occasionnellement fluorescence suivie d'une phosphorescence.

La luminescence est utilisée par les mineurs sur certains gisements, la fluorescence facilitant le repérage de ce minéral dans l'obscurité des galeries des mines (Smallwood, 1999).

I) ETAT DES LIEUX.

A) Luminescence.

1) Définition.

Luminescence : « Emission par la matière d'un rayonnement électromagnétique dont l'intensité, pour certaines longueurs d'ondes, est plus forte que celle du rayonnement thermique de cette matière à la même température » (Dictionnaire *Larousse*). La luminescence est donc l'émission de lumière sans incandescence. Il s'agit d'une lumière dite « froide » (comme l'émission de lumière par les vers luisants par bioluminescence...) par opposition aux sources de lumières dites « chaudes » (soleil, ampoule à incandescence, braise dans un feu...). La luminescence ne se produit cependant que grâce à une excitation, mais *autre que calorique*.

Aussi, on peut différencier deux phases de luminescences :

- _ la fluorescence (qui doit son nom à la fluorite, qui est souvent fluorescente) : luminescence pendant l'excitation ;
- _ la phosphorescence : l'émission de lumière perdure après l'arrêt de l'excitation, de quelques secondes à plusieurs minutes (notamment le phosphore blanc, bien qu'il s'agisse dans ce cas d'une chimiluminescence, en raison d'oxydation ; (Daiton & Bevington, 1946)).

La luminescence est un phénomène qui peut concerner aussi bien les solides, les liquides ou les gaz, qu'ils soient organiques ou inorganiques, cristallisés ou amorphes. La luminescence peut être décrite comme étant le résultat visible du retour à l'état fondamental d'un électron excité. Si dans l'opale il s'agit de photoluminescence (car l'excitation est due à un photon), la luminescence peut avoir d'autres origines :

Electroluminescence (émission de lumière par certaines substances soumises à un champ électrique (Rey-Debove et Rey (1993) *Le Petit Robert*) (ex : rétroéclairage d'un écran à cristaux liquides)):

- _ cathodoluminescence : excitation par des électrons accélérés ;
- _ radioluminescence : excitation par un rayonnement X, gamma, ou par des particules alpha ou bêta ;

Chimiluminescence (lumière produite par une réaction chimique,) (*Le Petit Robert*):

- _ bioluminescence : production de lumière par un être vivant, due à une réaction biochimique (ex : les vers luisants, les lucioles, certaines plantes ou champignons) (*Le Petit Robert*);
- _ électrochimiluminescence : excitation par une réaction électrochimique (Forster et *al.*, 2009);

Mécanoluminescence (excitation par une action mécanique) :

- _ triboluminescence : propriété des corps qui deviennent lumineux par frottement, écrasement ou rupture des cristaux (*Le Petit Robert*) (ex : quartz);
- _ sonoluminescence : excitation produite par des ultrasons ;
- _ cristalloluminescence : luminescence qui accompagne certaines cristallisations (ex : solidification de l'argent);
- _ fractoluminescence : excitation par un stress qui conduit à la formation de fractures ;
- _ piezoluminescence : émission observée lorsque certains solides sont soumis à un changement de pression;

Thermoluminescence (luminescence provoquée par l'élévation de la température d'une substance préalablement excitée par irradiation (*Le Petit Robert*) (ex : certaines fluorites, les topazes...)).

Ici, les sources excitatrices seront des rayonnements ultraviolets ayant pour longueurs d'ondes 365 nm et 254 nm.

Dans tous les cas, ce qui est directement responsable de la luminescence peut avoir plusieurs termes : « activateur », « centre luminescent », « phosphore » ou encore « fluorophore ». Cette luminescence peut être intrinsèque ou extrinsèque :

_ lorsqu'elle est intrinsèque, il s'agit d'une propriété propre du matériau dont font partie intégrante les activateurs.

_ lorsqu'elle est extrinsèque, les activateurs sont étrangers au matériau. Et ces centres luminescents peuvent être eux-mêmes intrinsèques (défaut structural entraînant une luminescence) ou extrinsèques (impureté chimique).

2) Ultraviolets.

Le domaine spectral du rayonnement ultraviolet s'étale de 380/400 nm à 10 nm. D'une longueur d'onde inférieure à la lumière visible, les UV ne peuvent être perçus qu'indirectement, soit grâce à la luminescence, soit grâce à des détecteurs appropriés.

On trouve trois sortes d'UV, classés ainsi par la Commission Internationale de l'Eclairage (Tailler *et al.*, 2013):

- _ UVA : 400-315 nm ;
- _ UVB : 315-280 nm ;
- _ UVC : 280-230 nm.

Les UV dont il sera question ici se situent à 365 nm (UVA) et 254 nm (UVC)

3) Interaction rayonnement UV/matière.

La luminescence se produit parfois lorsque l'énergie des photons provenant d'une source lumineuse d'excitation est absorbée par un électron du **fluorophore** (molécule ayant la capacité d'absorber de l'énergie lumineuse et de la restituer rapidement sous forme de lumière fluorescente) qui passe ainsi de l'**état fondamental-et stable**-à l'**état excité-mais instable** et d'une durée de vie de l'ordre de 10^{-7} à 10^{-9} s -, et retourne à l'état fondamental, en émettant de la lumière. Cette dernière « étape » est appelée **désexcitation**. A noter que pour que les photons d'excitation soient absorbés, il faut que leur énergie soit supérieure ou égale à la différence d'énergie entre l'état fondamental et l'état excité (www.arpege.cnrs.fr).

Cependant, les photons émis par le fluorophore au cours du processus de **relaxation** (vibrations des atomes de la molécule s'il s'agit d'une molécule, et/ou dégagement de chaleur, au niveau de l'état excité ; cela dure en moyenne 10^{-12} s) ou « **conversion interne** » auront une énergie inférieure à celle apportée par les photons de la source excitatrice, et donc une longueur d'onde supérieure. Ceci est dû à la dissipation d'une partie de l'énergie par relaxation vibrationnelle. C'est pour cette raison que l'émission de lumière se fait dans le visible et est perceptible par l'œil humain alors que celui-ci ne peut percevoir les UV. Cette différence de longueur d'ondes séparant leur maximum est parfois appelé « **déplacement de Stokes** » (www.arpege.cnrs.fr, 2016).

Le fluorophore possédant plusieurs niveaux excités, il peut absorber des photons de diverses intensités énergétiques et donc de différentes longueurs d'onde. Chaque fluorophore a donc un spectre d'absorption qui lui est propre.

Au cours de la désexcitation, les photons émis n'ont pas tous la même énergie et donc pas tous la même longueur d'onde. Leur énergie est fonction du niveau vibrationnel de l'état fondamental dans lequel se trouve le fluorophore après sa désexcitation. L'émission est donc propre à chaque fluorophore.

Enfin, dans certains cas en présence d'un second fluorophore, le processus de désexcitation peut passer par un transfert d'énergie non radiatif (c'est-à-dire sans émission de lumière) au second fluorophore, et non par l'émission direct d'un photon de fluorescence. On parle de **conversion intersystème**, puisqu'il y a deux fluorophores et non un seul. Le second fluorophore absorbe donc cette énergie et se retrouve à l'état excité dit **triplet** (par opposition à l'état dit **singulet**, qui concerne le phénomène précédent). Ce second fluorophore va ensuite retourner à l'état fondamental en émettant un photon, dont la longueur d'onde sera encore plus grande que s'il avait été émis par le précédent fluorophore (puisque'il y a eu une deuxième relaxation). Le processus général étant plus long, l'émission de lumière dure plus longtemps, et se traduit par une phosphorescence*. L'ensemble est résumé dans le diagramme de Perrin-Jablonski (Figure 2).

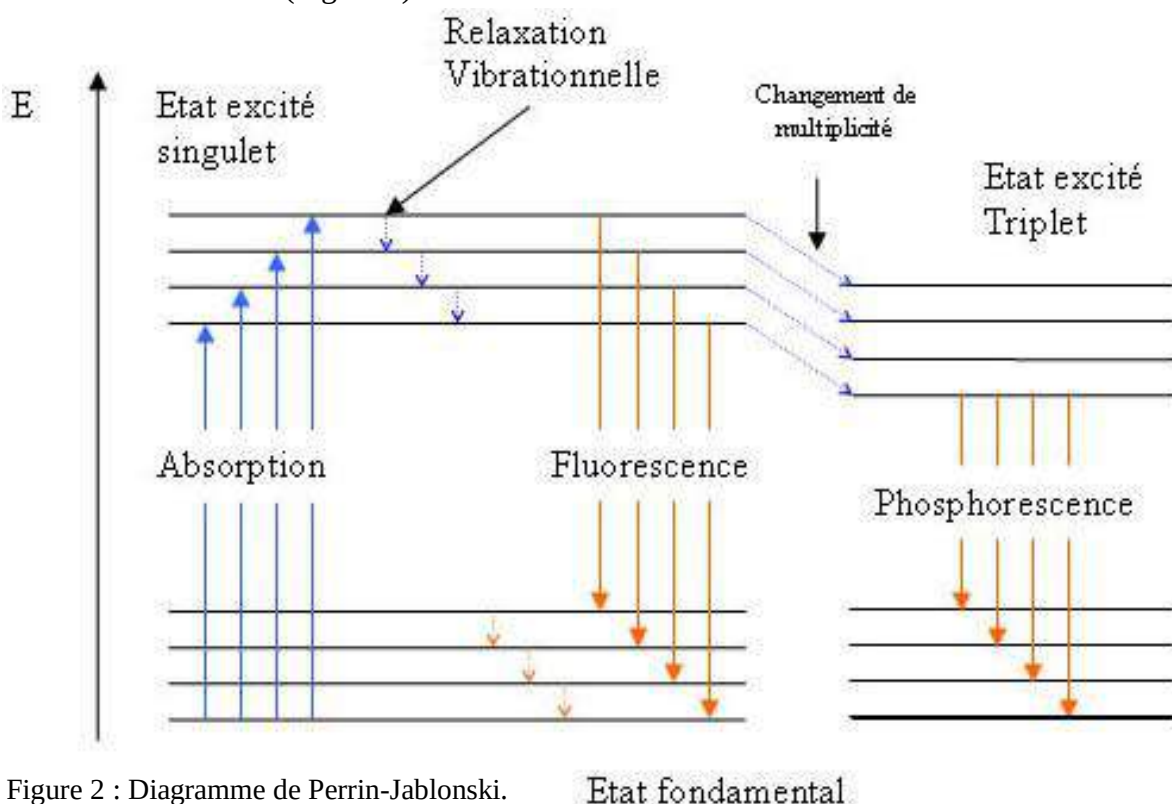


Figure 2 : Diagramme de Perrin-Jablonski.

Source :

www.lachimie.fr

Donc, pour connaître la cause de la luminescence d'un matériau, on effectue en premier lieu un spectre d'émission. Puis on effectue un spectre d'excitation en fonction de cette émission, afin de connaître l'excitation responsable du maximum de l'émission. Ce spectre d'excitation

est ensuite comparé à un spectre d'absorption. Si ces deux spectres correspondent, cela signifie que l'absorption de l'excitation permet l'émission, et en est donc la cause.

* :

- Le retour de l'électron à l'état fondamental dure entre 10^{-12} et 10^{-6} s dans le cas de la fluorescence (luminescence rapide) (Turro, 1965);
- Ce retour dure au moins 10^{-6} s dans le cas de la phosphorescence (luminescence lente). Aussi, par simplification, on désignera ici par « phosphorescence » une phosphorescence perceptible par l'œil (Turro, 1965).

B) Opale.

1) Généralités.

L'opale est un minéral secondaire d'altération des roches, composé de silice (Si), d'oxygène (O) et d'eau (H₂O) de formule SiO₂.nH₂O. Elle s'est formée dans des environnements géologiques acides (roches volcaniques et ou volcano-sédimentaires – Frondel, 1962), il y a 10 à 20 millions d'années selon les gisements. Les principaux pays producteurs sont l'Australie (Leechmann, 1982 ; Wise, 1993 ; Horton, 2002 ; Pewkliang *et al.*, 2004), l'Ethiopie (Johnson *et al.*, 1996 ; Mazzero, 2003 ; Gauthier *et al.* 2004 ; Rondeau *et al.*, 2010), le Mexique (Koivula *et al.*, 1983 ; Gübelin, 1986 ; Spencer *et al.*, 1992) et le Brésil (Cassedanne ; 1968), bien que l'opale se trouve dans de nombreux autres pays.

Ce matériau connaît deux types de classifications : une commerciale (différenciation entre les opales dites « nobles », qui ont des jeux de couleurs – Figure 1a – , de celles dites « communes », qui en sont dépourvues - Leechman, 1982 ; Smallwood, 1997) – Figure 1b –, et une minéralogique, où la structure atomique est privilégiée (opale A (A comme amorphe) pour celles dont les tétraèdres SiO₄ n'ont aucun arrangement, opale CT pour celles dont l'arrangement des tétraèdres rappelle la cristobalite et la tridymite, et opale C lorsque l'arrangement des tétraèdres est similaire à l'arrangement dans la cristobalite – Jones & Segnit, 1971).



Figure 1a : Opale noble d'Ethiopie de 14,87 ct. Rondeau *et al.* (2010).



Figure 1b : Opale commune, Mexique. Gaillou (2006).

La structure interne de l'opale, à l'échelle microscopique, se compose de sphères pour les opales A (Jones *et al.*, 1964 ; Sanders, 1964 ; Sanders & Darragh, 1971) ou des lèpisphères (opale CT – Flörke *et al.*, 1975), même si des organisations intermédiaires sont également possibles (Fritsch *et al.*, 1999, 2002). Lorsque la structure remplit certaines conditions bien précises, à savoir un diamètre identique des sphères et un empilement régulier (Leechman, 1982), les lacunes entre ces sphères peuvent former un réseau diffractant, origine des jeux de couleurs observés dans les opales nobles (Sanders & Darragh, 1971). La couleur dans la

masse des opales, elle, est le plus souvent due à des inclusions micro à nanoscopiques (Fritsch *et al.*, 1999), ou parfois à des phénomènes de diffusion de la lumière, sur des inclusions ou sur des lacunes (Rondeau, 1998, 2003).

La dureté de l'opale est comprise entre 5,5 et 6,5, l'indice de réfraction oscille généralement entre 1,44 et 1,45 et la densité est en règle générale comprise entre 2,1 et 2,2.

Enfin, certaines opales montrent une luminescence, qui se traduit sous forme de fluorescence et parfois de phosphorescence généralement suite à une excitation aux ultraviolets (UV) longs (UVL) à 365 nm ou courts (UVC) à 254 nm. Cet aspect semble aléatoire puisque non systématique.

2) Luminescence de l'opale.

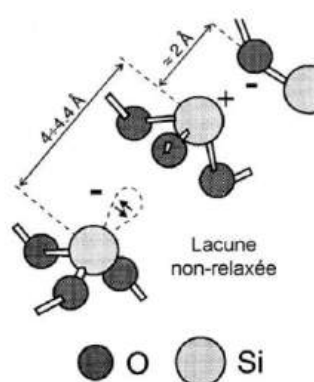
L'opale est un matériau parfois luminescent, voire phosphorescent. Les opales luminescentes peuvent être classées en trois catégories, indifféremment de leur aspect noble/commun, de leur nature A/CT ou de leur phosphorescence:

- _ opales à luminescence bleue, plus intense aux UVL qu'aux UVC ;
- _ opales à luminescence jaune/vert, plus intense aux UVC qu'aux UVL ;
- _ opales à luminescence orange (uniquement pour les opales roses), plus intense aux UVL qu'aux UVC.

• La luminescence bleue a été étudiée la première fois par Smallwood (1999), sur des opales australiennes. Cette luminescence est en effet très répandue sur les gisements australiens, quelle que soit la couleur dans la masse de l'opale (blanche à noire). Gaillou (2006) relève que la luminescence bleue peut être un (des) critère(s) pour identifier les opales australiennes, mais qu'il faut toutefois rester prudent ; l'Australie n'ayant cependant pas le monopole de la luminescence bleue, puisqu'elle a aussi été observée au Mexique (Jonhson & Koivula, 1997, Coenraads & Rosas Zenil, 2006), ainsi qu'en Oregon (Smith, 1988), en Slovaquie (Costantini, 2005), en Ethiopie (Rondeau *et al.*, 2010)...

Cette émission bleue est attribuée à un défaut lié à l'oxygène (Skuja, 1998 ; voir Figure 3), couplé à la structure poreuse de l'opale aux échelles micro et nanoscopiques (« OPS » ou « Oxydized Porous Silicon », Fritsch *et al.*, 2001). Très semblable à celle visible dans des nanofils de silice (Chen *et al.*, 2005 ; Kar & Chaudhuri, 2005), qui possèdent deux pics d'émission vers 414 nm et 460 nm, l'émission bleue de l'opale présente en général une bande large qui, si elle est décomposée, est également composée de ces deux bandes d'émission (Gaillou, 2006 ; voir Fig. 4).

La bande à 460 nm est attribuée à un **défaut d'oxygène non-pontant** (c'est-à-dire ne reliant pas deux tétraèdres de silice) - également appelé oxygen-deficiency-center (ODC) par Skuja (1998), et plus précisément un **ODC(II)**, car correspondant à la configuration non-relaxée de la lacune neutre d'oxygène. En somme, du fait de l'agencement des tétraèdres SiO₄ dans la



silice amorphe, certains tétraèdres voient un de leur sommet non relié par un atome d'oxygène au tétraèdre suivant. La lacune ainsi formée entre un atome d'oxygène (chargé négativement) et un atome de silicium (chargé positivement) entraîne une configuration non relaxée par interaction électrostatique.

La bande à 414 nm (dans les nanofils de silice) est attribuée à des **défauts diamagnétiques** (c'est-à-dire la création d'un très faible champ magnétique opposé au champ magnétique ambiant) intrinsèques à la silice (Yu *et al.*, 1998 ; Kar & Chaudhuri,

Figure 3 : Modélisation d'un ODC(II), par Skuja (1998).

Source : Thèse Gaillou (2006), p 235.

2005), comme celui correspondant à un atome de Si en coordination 2 avec une paire d'électrons libre (diamagnétisme de Landau) ; **O-Si-O**. Gaillou (2006) relève toutefois que d'après les résultats de Skuja (1998), cette émission à 414 nm pourrait aussi correspondre à un **ODC(II)**, mais situé sur le germanium (Ge), ce dernier pouvant facilement se substituer au silicium.

La luminescence bleue étant dans tous les cas engendrée par des éléments constitutifs de l'opale et par sa nanostructure offrant de nombreuses surfaces permettant ces ODC, elle est donc intrinsèque à l'opale (Fritsch *et al.*, 2001).

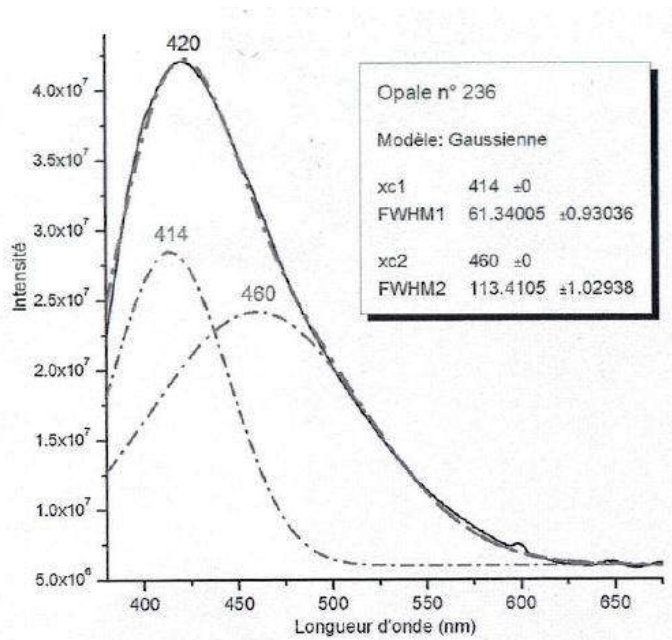


Figure 4 : Spectre d'émission typique de la luminescence bleue de l'opale, avec sous-jacentes les bandes vers 414 nm et 460 nm (Gaillou, 2011).

- La luminescence jaune-verte, souvent attribuée aux opales CT (Smallwood, 1999) est due à des ions uranyles (UO_2^{2+}) (Waychunas, 1988 ; Robbins 1994, Fritsch *et al.*, 2001), en coordination phosphatée (un atome d'uranium « coïncé » entre deux atomes d'oxygène).

Le spectre typique présente trois bandes, vers 504 nm, 525 nm (la principale), 545 nm et un épaulement vers 570 nm (Fritsch *et al.*, 2001 ; voir Fig. 5).

Une concentration de 1 partie par million (ppm) suffit à générer de la luminescence (Gaillou *et al.*, 2008).

Enfin, certaines opales « uranifères » montrent un taux d'uranyles tellement élevé que ces derniers génèrent de la fluorescence lorsqu'on les excite à la lumière visible (Fritsch *et al.*, 2015). Les uranyles n'entrant pas dans la composition chimique de l'opale, cette luminescence est extrinsèque ;

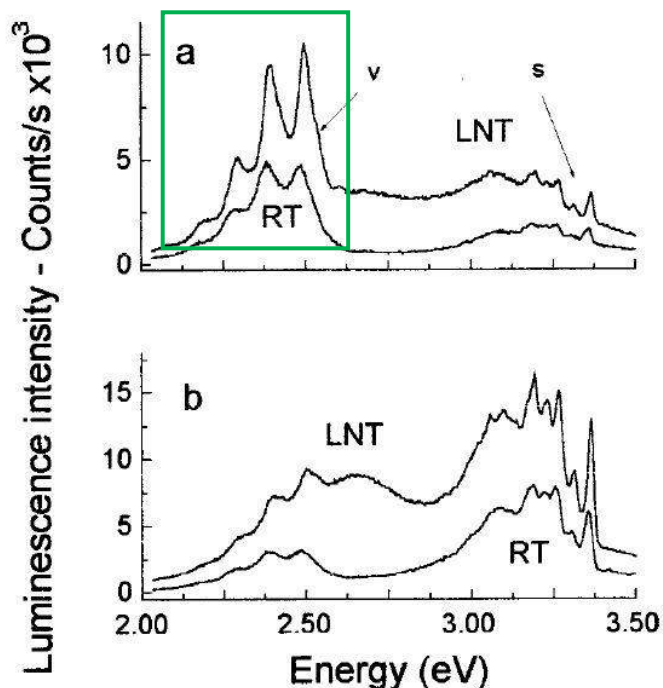


Figure 5 : Spectre d'émission typique de la luminescence verte de l'opale, due aux uranyles (Fritsch *et al.*, 2001). RT = Room Temperature ; LNT = Liquid Nitrogen Temperature. **a** : 274 nm ; **b** : 340 nm. Ajout du cadre vert. Source : Fritsch *et al.*, 2001.

- La luminescence orange est provoquée par des quinones (Mathey & Lukins, 1998, Fig. 6, Gaillou, Fig. 7), un élément organique également responsable de la coloration rose dans ces mêmes opales, car absorbée par de la sépiolite (un phyllosilicate) en inclusion (Lacroix, 1896 ; Louis *et al.*, 1968 ; Watts *et al.*, 1975, Prowse *et al.*, 1991) dans l'opale rose. Un spectre d'absorption UV-Vis de quinones est d'ailleurs présenté en figure 8. Si le terme « quincyte » désigne le minéral en inclusion dans l'opale (qui prend alors une coloration rose), le terme « quincyite » désigne la variété d'opale elle-même.

Dans la quincyite, cette émission orange dans l'opale est accompagnée d'une émission plus faible dans le vert (la forme du spectre ne correspond pas aux uranyles) et dans le bleu (qui à première vue n'est pas sans rappeler la luminescence intrinsèque de l'opale, Figure 7). Cette émission bleue correspondrait aux pérylènes, un hydrocarbure aromatique (Donaldson *et al.*, 1953). Cependant, moins intense, elle n'est pas perceptible par l'œil. De même pour l'émission verte.

De plus, il a été constaté dans ce matériau que l'émission de fluorescence orange se fait suivant la zonation de couleur : la quinone étant responsable *et* de la coloration dans la masse, *et* de la fluorescence (voir Figures 19a et b, Chapitre III). Ainsi, une pierre à la couleur plus foncée montrera *en principe* une fluorescence plus forte.

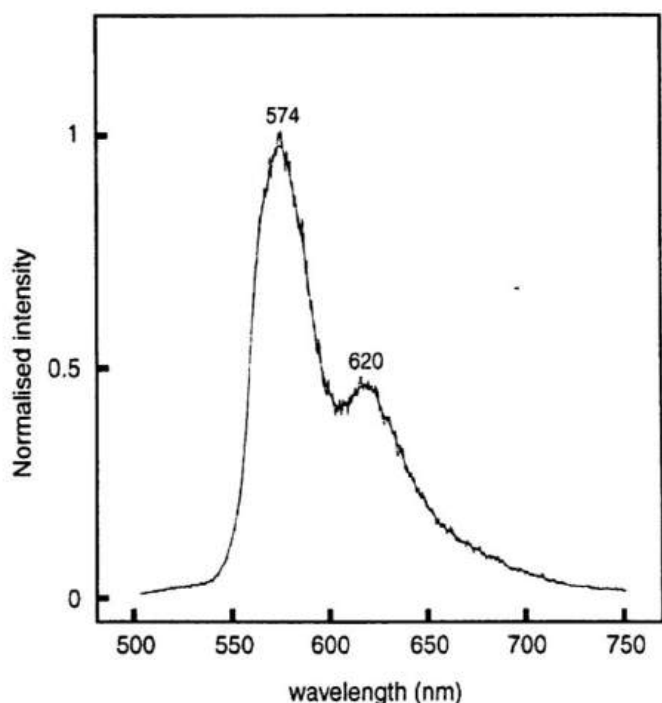


Figure 6 : Spectre d'émission des quinones dans la quincyte obtenu par Mathey & Lukins (1998) pour une excitation à 488 nm. L'émission comporte une bande vers 574 nm et une autre, moins intense, vers 620 nm.

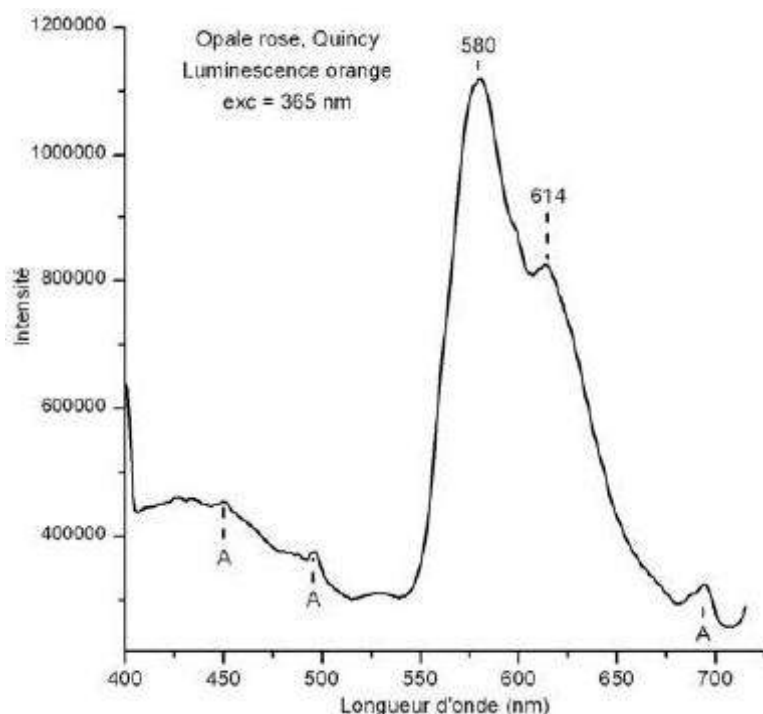


Figure 7 : Spectre d'émission obtenu par Gaillou (2006, échantillon n°120 de sa thèse).

L'émission comporte une bande à 580 nm et une autre, moins intense, à 614 nm. On notera la présence d'une bande large d'émission vers 430 nm, et d'une autre vers 530 nm.

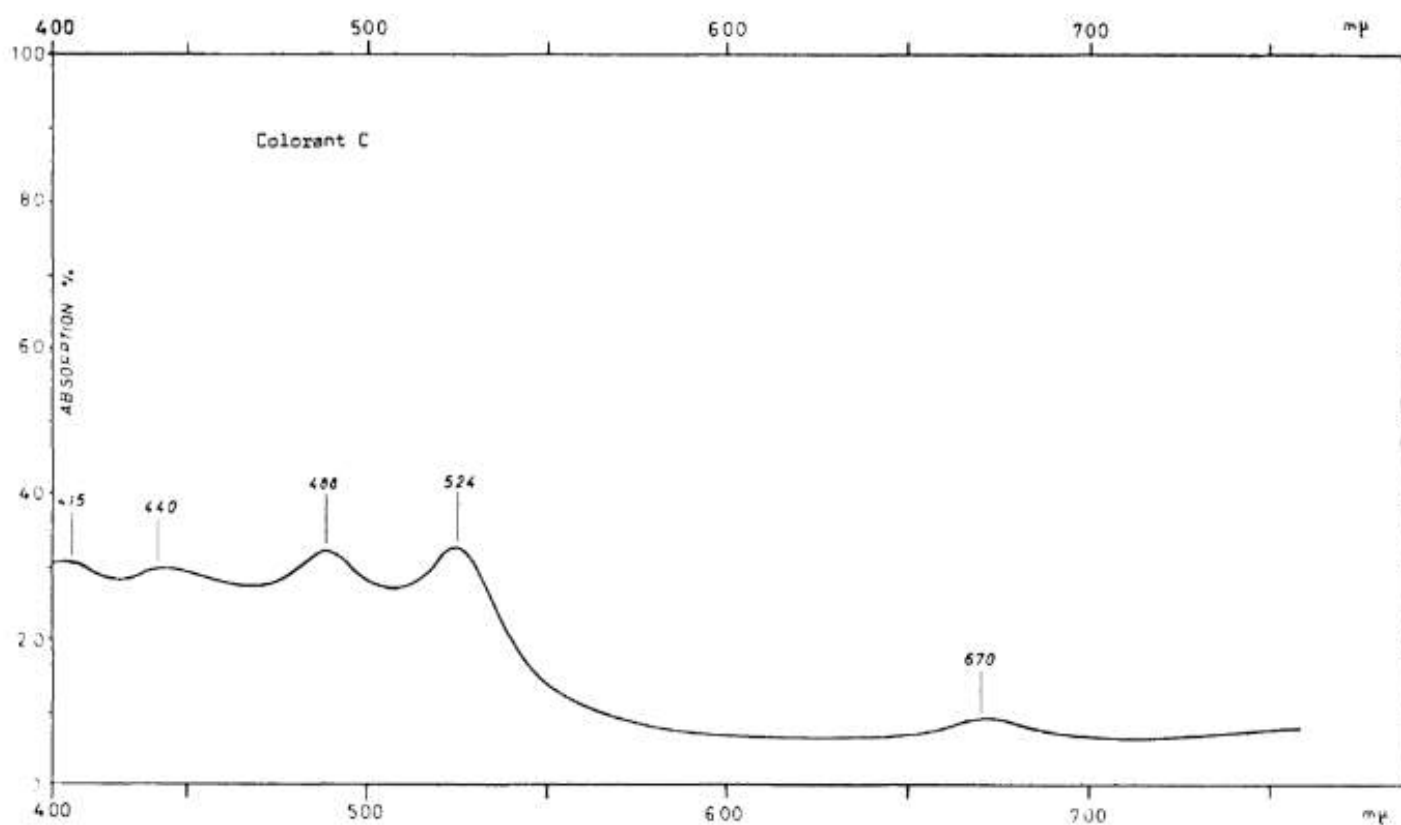


Figure 8 : Spectre d'absorption des quinones dans la quincyte obtenu par Louis *et al.* (1968). L'absorption se compose de quatre bandes principales (vers 415, 440, 488 et 524 nm) et d'une autre plus discrète vers 670 nm.

Des opales roses d'autres localités doivent également leur coloration à de la quinone absorbée par des phyllosilicates (Mexique, Pérou), mais comme elles possèdent une forte luminescence verte, les spectres de fluorescence orange ne sont pas forcément exploitables (Gaillou, 2006).

Quelle que soit sa couleur, la luminescence peut ne pas être visible dans tous les cas. Plusieurs critères peuvent déterminer la perception par l'œil d'une luminescence :

- _ La luminescence verte sera visible lorsque la teneur en fer (Fe^{3+}) sera inférieure à 3000 ppm, et dès qu'il y aura 1 ppm d'uranium ;
- _ La luminescence intrinsèque bleue sera visible si les teneurs en uranium et en Fe^{3+} sont respectivement inférieures à 1ppm et à 1000 ppm (Fritsch *et al.*, 1999);
- _ Aucune luminescence ne sera perceptible si la teneur en Fe^{3+} excède 3000 ppm (raison pour laquelle les opale jaunes-orangées-type « opale de feu »- qui doivent leur coloration à du Fe^{3+} (Fritsch *et al.*, 1999) sont généralement inertes aux UV, ou faiblement réactives).

Une luminescence peut en masquer une autre : par exemple une luminescence verte cache en général la luminescence bleue (Fritsch *et al.*, 1999). A cela s'ajoutent des phénomènes de diffusion ou de transparence qui peuvent l'amplifier (donc elle peut ne pas être visible sans l'aide d'une diffusion ou d'une transparence du matériau ; Fritsch *et al.*, 2015). De plus, il faut qu'il y ait une teneur en fluorophores suffisante pour qu'il y ait luminescence, mais pas trop non plus car on obtient alors un phénomène dit « d'auto absorption » (Fritsch &

Waychunas, 1993), les molécules fluorescentes absorbant alors la luminescence émise par leurs voisines. Enfin, certaines couleurs perçues par l'œil peuvent en fait résulter du mélange de plusieurs émissions ; une luminescence combinant du bleu et du jaune donnant par exemple une émission blanche.

Des cas de phosphorescence se rencontrent parfois, dans les opales à luminescence bleue (Smallwood, 1999), jaune-verte (Jonhson et al., 1996). Dans tous les cas la phosphorescence est jaune-vert à blanc, et peut durer plus de 20s. On notera qu'on parlera ici de phosphorescence visible à l'œil, la « vraie » phosphorescence débutant normalement au-delà de 10^{-6} s (il est impossible de différencier dans ce cas la fluorescence de la phosphorescence à l'œil).

Les couleurs que prend la luminescence sont d'ordre additives et non soustractives, puisqu'il s'agit d'émissions et non d'absorptions (Figure 9).

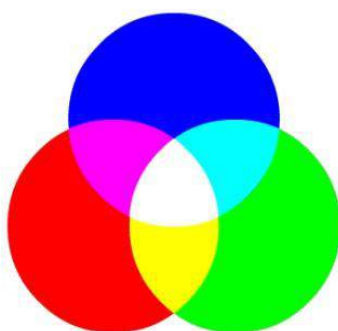


Figure 9 : Mélanges additifs.
Source : astrosurf.com

Quant au domaine spectral des couleurs, il s'étend du violet au rouge de 380 nm à 740 nm en moyenne :

Violet : 380-450 nm ; Bleu : 450-495 nm ; Vert : 495-570 nm ; Jaune : 570-590 nm ; Orange : 590-610 nm ; Rouge : 610-740 nm.

II) ECHANTILLONS ET METHODES

A) Echantillons.

Echantillon	Dimensions (mm)	Masse (ct)	Jeux de couleur	Couleur dans la masse, répartition de la couleur, transparence.	Origine supposée, propriété.
HU01 	9 x 7	1,64	Oui	Gris, homogène, transparente	Australie, échantillon personnel.
HU02 	14 x 18	1,34	Oui	Blanc, homogène, opaque et poreuse	Australie (doute sur provenance), échantillon personnel.
HU03 	14 x 7	2,10	Oui	Blanc, homogène, opaque	Australie, échantillon personnel.
HU04 	10 x 7	0,80	Oui	Blanc, homogène, opaque	Australie, échantillon personnel.
HU05 	21 x 17	8,55	Oui	Blanc, homogène, opaque	Australie, échantillon personnel.
HU06 	18 x 10	11.2	Oui	Blanc, homogène, opaque	Australie, échantillon personnel.
HU07 	7	1,06	Oui	Blanc, homogène, translucide	Ethiopie, échantillon personnel.

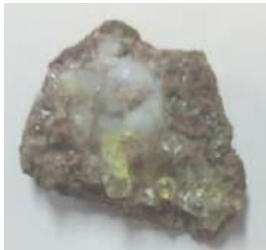
HU08 	11 x 7	1,41	Oui	Jaune, homogène, transparente	Ethiopie, échantillon personnel.
UH09 	6 x 5	0,42	Non	Rose, hétérogène, opaque	France (prêt E. Fritsch)
HU10 	1,2	1,31	Non	Rose, hétérogène, opaque et poreuse ; nombreux microcristaux de calcite (?) dans des anfractuosités	France, échantillon personnel, don de Mr M. Boudard.
HU11 	2	Bloc brut avec gangue	Non	Incolore, transparente, sur gangue	Hongrie, échantillon personnel.
HU12 	6 x 4,5	Bloc brut avec gangue	Non	Deux parties, sur gangue : _ jaune-verte, homogène, transparente, aspect très légèrement turbide ; _ blanc, homogène, translucide	Mexique, Etat de Zacatecas (prêt E. Fritsch - réf n° 2537)
HU13 	8 x 5	0.83 ct	Non	Jaune, homogène, transparente, très légèrement turbide	Mexique, Etat de Zacatecas (prêt E. Fritsch – réf n° 2542)

Tableau 1 : Présentation des échantillons et description.

B) Méthodes.

1) Gemmologie classique.

Les instruments de gemmologie classique utilisés sont un polariscope, un réfractomètre Topcon, un spectroscope OPL, une balance hydrostatique « maison », une autre de la marque

Mettler Toledo (modèle JS 1203C) et une lampe dotée de deux tubes fluorescents émettant à 365 nm (UVL) et 254 nm (UVC), de 15 Watts (Figure 10).



Figure 10: Lampe UV (source: E. Fritsch).

Pour la prise de photos sous UV, un rubis synthétique Verneuil à la fluorescence rouge forte a été utilisé comme étalon pour l'intensité de l'émission (luminescence forte en rouge pour les UVL et modérée en rouge pour les UVC). La lampe est placée à 5 cm des échantillons. Le temps d'ouverture de l'objectif sous les UV est de 1s. Certaines photos ont été prises par Jessica Groussard, également étudiante en DUG (Figures 14, 15, 16, 17, 18 et 19).

2) FT-Raman.

Le Raman à Transformée de Fourier (ou « FT-Raman ») permet de connaître la structure cristalline des matériaux. L'appareil mesure les vibrations inter moléculaires par diffusion d'un laser à infra rouge ; chaque vibration est caractéristique d'une molécule. Les vibrations sont converties en un signal avec des pics et des bandes. Les mesures ont pour abscisses les longueurs d'ondes (en cm^{-1}) et pour ordonnées l'intensité du signal.

Cet appareil est donc indispensable pour connaître la nature A ou CT d'une opale (Smallwood *et al.*, 1997 ; Ostrooumov *et al.*, 1999, Aguilar-Reyes, 2004 ; Rondeau *et al.*, 2004). On cherche alors la bande principale, dont la position est caractéristique de la nature de l'opale.

Opale	Bande Raman (en cm^{-1})
A	375-420 (en général 408 +/- 13)
CT	300-340 (en général 335 +/- 9)

L'appareil utilisé ici est un spectromètre FT-Raman MultiRam Bruker (Figure 11) doté d'une résolution de 4 cm^{-1} . Ici, le logiciel utilisé pour son utilisation est Opus. Une autre méthode, la diffraction des rayons X, aurait permis d'obtenir des résultats équivalents. Cependant, la spectrométrie Raman a pour avantages sa simplicité de mise en œuvre (pas de préparation particulière de l'échantillon) et son aspect non destructif (sauf exceptions). Le nombre de scans nécessaires pour une opale est en revanche élevé (1 000 scans), et chaque spectre prend près de 25 min (l'opale étant un matériau qui « ramanise » très mal). La

longueur d'onde du laser d'excitation est de 1064 nm. Le FT Raman a été privilégié au Raman dispersif car il n'est pas nécessaire ici de viser un point précis, et la prise en série de plusieurs spectres à la suite est plus simple sur cet appareil.



Figure 11: FT Raman MultiRam Bruker.

3) Spectrofluorimètre.

La spectroscopie de luminescence permet de mesurer les émissions et les excitations, et donc d'en déduire les agents qui en sont à la base. De plus, il permet de mesurer la durée de la luminescence, car si la fluorescence semble s'arrêter immédiatement après l'arrêt de l'excitation, elle perdure pourtant quelques nanosecondes.

Deux « types » de spectres peuvent être mesurés avec cet appareil : le spectre d'émission et le spectre d'excitation :

_ **spectre d'émission** : on mesure la composition spectrale de l'émission mais avec une seule longueur d'onde excitatrice donnée.

_ **spectre d'excitation** : on fait varier la longueur d'onde excitatrice mais on ne mesure que l'intensité de la plus forte longueur d'onde d'émission, donnée par le spectre d'émission réalisé précédemment (en somme : pour quelle excitation l'émission de luminescence est-elle la plus forte ?) ;

Principal instrument utilisé au cours de cette étude, l'appareil est un Fluorolog 3 du constructeur Horiba Jobin-Yvon (Figure 12). Le logiciel d'exploitation est Fluor-Essence. La machine dispose d'un détecteur CCD (permettant de faire des spectres d'émission) couplé à un spectromètre d'imagerie iHR320 (permettant de réaliser des spectres 3D) et d'un Photo-Multiplicateur (PM) permettant lui d'effectuer des spectres d'émission mais aussi des spectres d'excitation.

Les longueurs d'ondes utilisées pour réaliser les spectres d'émission et d'excitation sont 365 nm et 254 nm (c'est-à-dire les longueurs d'ondes des lampes UV classiques). Cependant, le recours à des excitations décalées de 230 nm ou 350 nm a parfois été nécessaire, le pied de l'excitation « mangeant » parfois le spectre d'émission, le masquant partiellement.

Pour HU07, HU08, HU10 et HU13, le détecteur PM a été privilégié, car donnant un spectre plus net pour ces échantillons.



Figure 12 : Fluorolog 3.

4) UV-Vis-NIR.

Les spectromètres UV-Vis-NIR permettent de détecter les absorptions au sein d'un matériau, qu'il soit transparent (spectre réalisé alors par transmission) ou opaque (spectre alors réalisé par réflexion), à l'aide d'un faisceau polychromatique.

L'appareil utilisé est un Cary 5G (Figure 13). Il a été utilisé pour les spectres en transmittance des échantillons transparents (HU08 et HU13). Son domaine spectral s'étend de 175 à 3300 nm, sa bande passante spectrale varie de 0,4 à 5 nm, sa vitesse de défilement va de 0,004 à 2000 nm/min, et son temps d'accumulation est de 0,033 à 1000 s/point. Pour HU08, les paramètres ont été réglés ici pour un domaine de 250 nm à 1200 nm, une bande spectrale passante de 1 nm, un temps d'intégration de 0,9 s/scan, et de même pour HU13 avec cependant une vitesse de défilement de 120 nm/min, et un temps d'accumulation de 0,5 s/point.

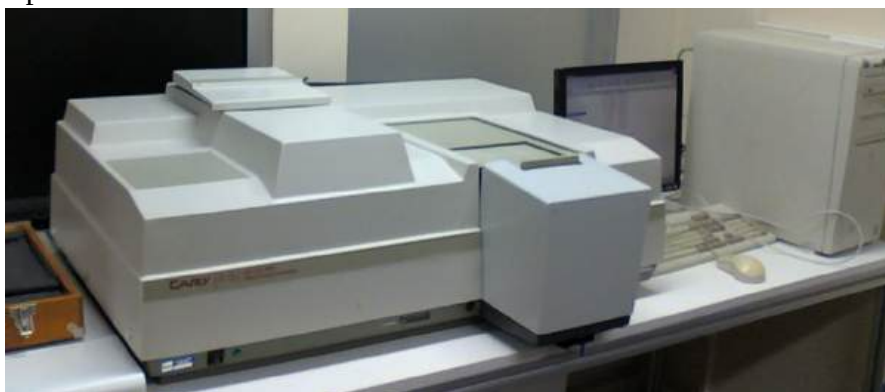


Figure 12 : Spectromètre Cary 5G.

III) RESULTATS ;

A) Gemmologie classique.

Echantillon	Indice de réfraction	Densité	Polariscope
HU01 	1,43	2,11	Rétablit tous les ¼ de tour.

HU02		Trop poreuse	Masse : A sec : 1,41 Mouillée : 1,74	Ne rétablit pas.
HU03		1,445	2,12	Rétablit constamment.
HU04		1,430	2,11	Ne rétablit pas.
HU05		1,43	2,11	Rétablit constamment
HU06		1,43	2.11	Rétablit constamment.
HU07		1,41	1,70	Ne rétablit pas.
HU08		1,41	1,88	Ne rétablit pas.
HU09		Non effectué	2,06	Opaque.
HU10		Trop poreuse	2,50 (aléatoire car très poreuse)	Opaque
HU11		Illisible	Impossible ; pierre avec gangue	Rétablit constamment avec couleurs d'interférences sur la surface.

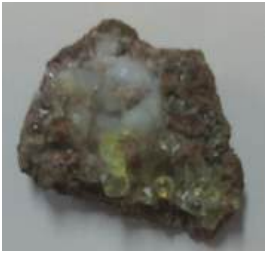
HU12		Illisible	Impossible ; pierre avec gangue	Impossible
HU13		1,42	2,138	Rétablit constamment avec couleurs d'interférences sur la surface.

Tableau 2 : Résultats de la
gemmologie classique.

Pour ne pas altérer l'échantillon HU09, la prise d'indice de réfraction n'a pas été faite. De même, et pour des raisons plus techniques, elle n'a pas non plus été réalisée avec les échantillons HU10 (trop poreux), HU11, HU12.

La mesure de la densité de l'échantillon HU10 a été rendue compliquée en raison de sa porosité, et s'est avérée impossible en raison de la présence de la gangue (en grande quantité) sur les pièces HU11 et HU12 (voir Tableau 2). Enfin, aucun spectre n'a été observé au spectroscopie à main.

Luminescence.



Figure 14: Echantillons
en lumière blanche.



Figure 15 : Echantillons
aux UVL.

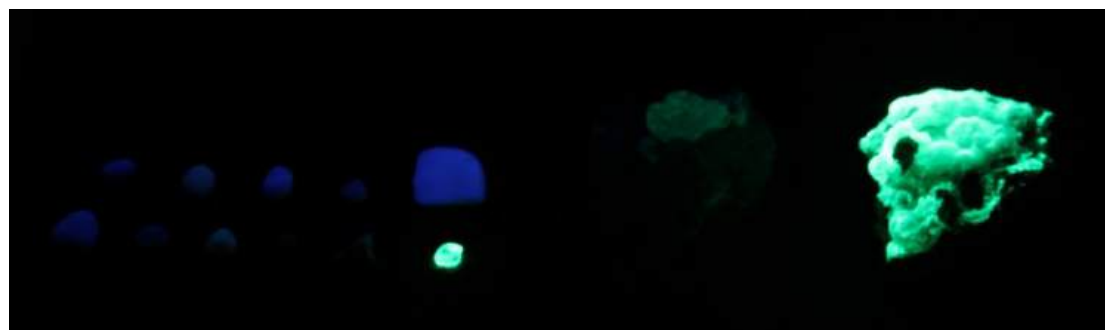


Figure 16 : Echantillons
aux UVC.

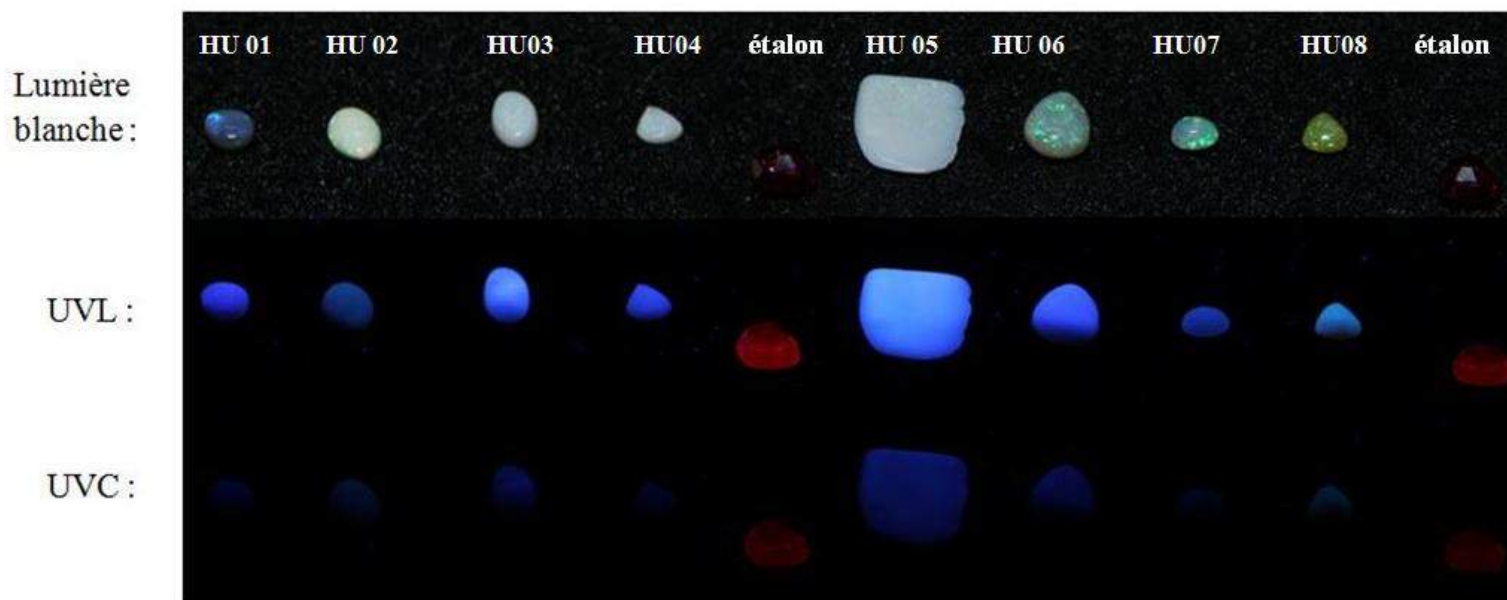


Figure 17.

Note : Etalon rouge fort en UVL et rouge modéré en UVC.

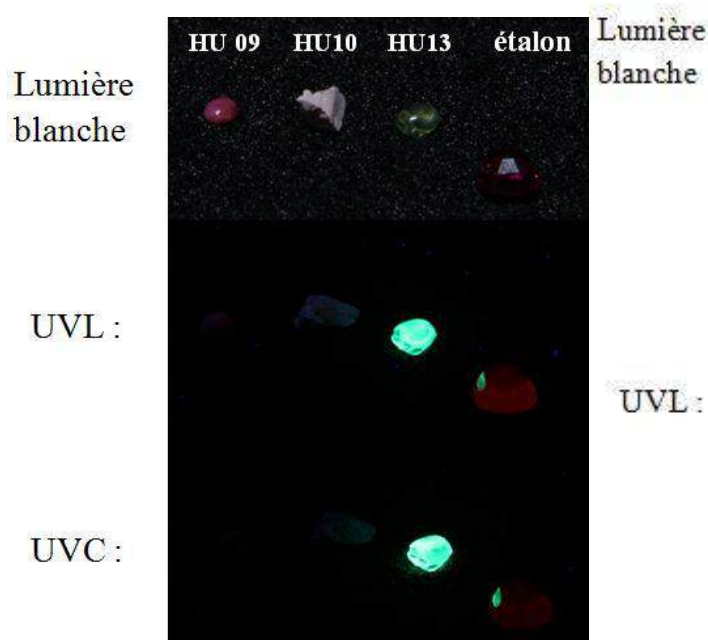


Figure 18 : Les échantillons HU09 et HU10 montrent une luminescence orange, faible pour HU09 et très légèrement plus forte semble-t-il pour UH10 (aux UVL). Ils sont tous deux inertes aux UVC.

L'échantillon HU13 est lui intense, aux UVL comme aux UVC (sa luminescence occulte celle des autres). Il fluoresce également faiblement en jaune-vert en lumière blanche (aspect turbide).

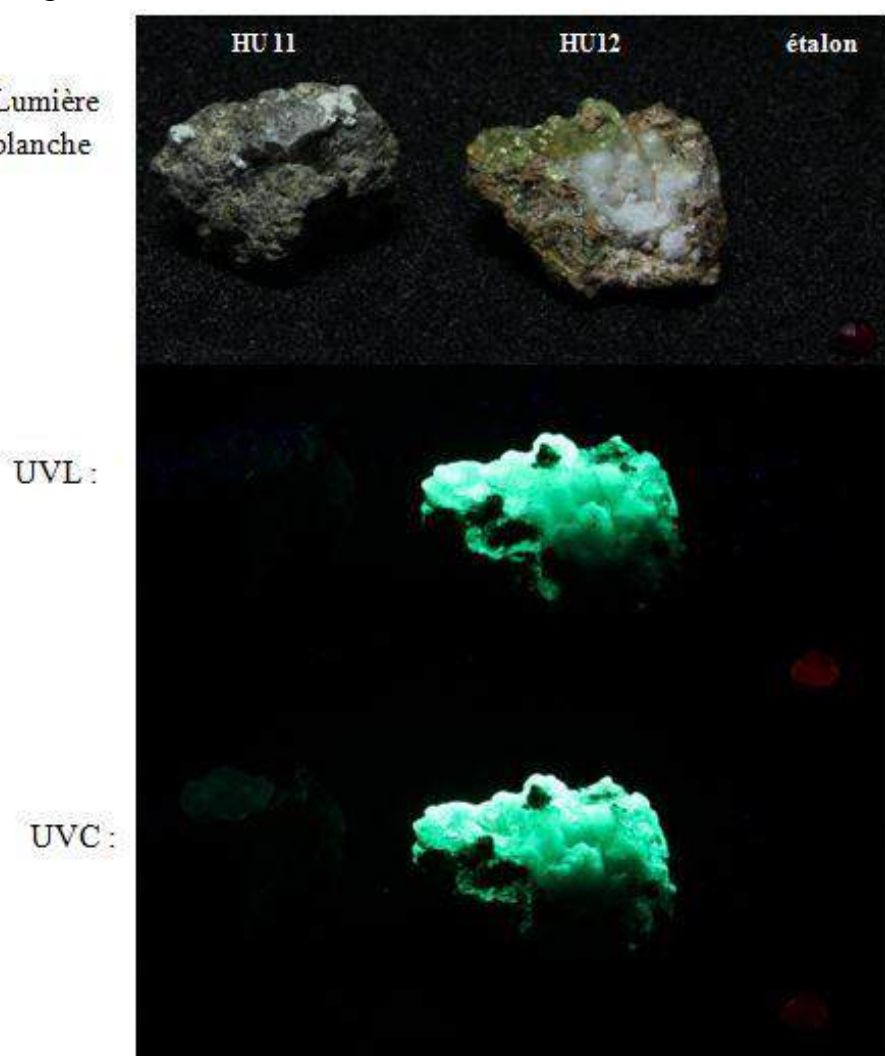


Figure 19 : HU12 réagit intensément aux UVL et UVC. HU11 ne fluoresce que modérément, et uniquement aux UVC.

HU12 a la particularité d'avoir un côté « blanc » et un côté « jaune-vert ». Ce dernier semble fluorescer en jaune-vert en lumière blanche. Aux UVL, les deux côtés montrent une luminescence intense en vert ; de même lors d'une



Figure 20a (gauche) et 20b (droite) : UH10 en lumière blanche et aux UVL, détail. Répartition de la luminescence en fonction de la répartition de la couleur. Largeur de l'image : 1,2 cm.



Figure 21a (gauche) : UH12, détail de la partie jaune-verte excitée par un laser à 405 nm (violet donc), à gauche. Il en va de même pour HU13. Largeur de l'image : 5 cm.
Figure 21b (droite) : émission bleue dans la partie blanche. Largeur de l'image : 3 cm.

Lors de la première observation de l'échantillonnage, on constate que la majorité fluoresce en bleu, aux UVL comme aux UVC (sept sur treize, Fig. 15 et 16). Deux fluorescent en orange (non visible sur l'image, car très difficile à photographier), un en vert avec une seconde teinte bleu/jaune (difficile à définir), et trois en vert. Les pierres n°12 et 13 sont clairement celles qui montrent la plus forte réaction aux UV, qu'ils soient longs ou courts.

Les échantillons HU01, 02, 03, 04, 05, 06 et 07 montrent tous une luminescence bleue, de modérée à forte aux UVL, et de faible à modérée aux UVC (Fig. 17). On peut aussi remarquer une corrélation entre ces intensités aux UVL et UVC (l'émission est toujours plus forte ici aux UVL qu'aux UVC). L'émission est presque toujours homogène, sauf dans le cas de HU02. Enfin, sur les sept échantillons qui émettent en bleu, seuls deux ne présentent pas de phosphorescence. Lorsque phosphorescence il y a, cette dernière dure quelques secondes (jusqu'à 50 s pour HU03 et HU05) et est d'une couleur presque indéfinissable, mais vraisemblablement blanc-jaune. Elle a été impossible à clairement photographier, même pour HU03 et HU05.

L'échantillon n° 08 montre lui une fluorescence jaune-verte (avec dominance verte et une touche de bleu), bien que la couleur ai été au début difficile à cerner.

Les opales roses possèdent une faible fluorescence orange, et uniquement aux UVL. Pour HU10, la fluorescence est hétérogène, et sa répartition correspond à la répartition de la coloration rose de cette opale (Fig. 20a et 20b). On note que cette dernière montre une phosphorescence de quelques secondes, sans toute fois qu'il ai put être déterminé si cette phosphorescence suivait elle aussi la répartition de couleur.

Enfin, les opales n° 11, 12 et 13 montrent une luminescence verte mais d'inégale intensité (Fig. 18 et 19). Ainsi, si HU11 ne réagit qu'aux UVC et de manière modérée et homogène

(Fig. 19), HU12 et HU13 ont elles une fluorescence intense, aussi bien aux UVC qu'aux UVL.

Pour finir, la quasi-totalité des échantillons réagissent lorsqu'excités par un laser à 405 nm (dans le domaine du visible donc), exceptés HU09 et HU11. Cela est particulièrement vrai pour HU12 et HU13 ; elles émettent une fluorescence intense (Fig. 21a). Il faut toutefois faire attention, un laser étant un rayon de lumière particulièrement puissant et concentré, sans comparaison possible avec un tube fluorescent. HU12, lorsque soumis à un tel rayon, fluoresce en bleu dans sa partie blanche (Fig 21b)

Le tableau 3 récapitule les observations faites précédemment :

Echantillon	Excitation						Remarques	
	Lumière du jour		UVL (365 nm)		UVC (254 nm)			
	Emission		Emission		Emission			
	Intensité	Couleur	Intensité	Couleur	Intensité	Couleur	Distribution	Phosphorescence
HU01	Inerte(*)		Modéré	Bleu	Faible	Bleu	Homogène	qq secondes, bleu
HU02	Inerte		Modéré	Bleu	Faible	Bleu	Hétérogène	
HU03	Inerte(*)		Fort	Bleu	Modéré	Bleu	Homogène	50 s, bleu
HU04	Inerte(*)		Modéré	Bleu	Faible	Bleu	Homogène	qq secondes, bleu
HU05	Inerte(*)		Fort	Bleu	Modéré	Bleu	Homogène	50 s, bleu
HU06	Inerte(*)		Modéré	Bleu	Faible	Bleu	Homogène	qq secondes, bleu
HU07	Inerte(*)		Modéré	Bleu	Faible	Bleu	Homogène	
HU08	Inerte(*)		Modéré	Jaune-vert	Faible	Jaune-vert	Homogène	
HU09	Inerte		Faible	Orange	Inerte		Hétérogène	
HU10	Inerte(*)		Faible	Orange	Inerte		Hétérogène	qq secondes
HU11	Inerte		Inerte		Modéré	Vert	Homogène	
HU12	Faible	Jaune-vert	Intense	Vert	Intense	Vert	Hétérogène	
HU13	Faible	Jaune-vert	Intense	Vert	Intense	Vert	Homogène	
Etalon	Inerte		Fort	Rouge	Modéré	Rouge	Homogène	

Tableau 3

* : Fluorescence visible lorsque excité avec un laser à 405 nm, et de même couleur qu'aux UVL.

B) Gemmologie de laboratoire.

1) FT-Raman.

Protocole expérimental :

- _ Puissance laser : 964 mW (sauf pour les échantillons HU09 et HU10) ;
- _ Nombre de scans : 1000

L'analyse au FT-Raman a permis de distinguer les opales A des opales CT, donc de savoir si le type d'opale a une incidence, et, avant tout, de s'assurer de la nature même des échantillons.

Les échantillons HU09 et HU10 (Figure 22) ont vu leur signal Raman pollué par des inclusions, surtout de quartz et probablement de sépiolite, un phyllosilicate du groupe de la palygorskite. Cela est tout à fait logique (et rassurant), car d'après la littérature, ces opales sont fortement incluses de palygorskite (Lacroix, 1896 ; Louis *et al.*, 1968) et de quartz (Louis *et al.*, 1968). HU11 voit son spectre pollué essentiellement par des pics vers 155, 283, 713, 1087, 1436 et 1748 cm^{-1} , trahissant ainsi la présence de calcite (Urmos *et al.*, 1991). Quant aux quinones que l'on est censé retrouver dans ces opales (puisqu'elles sont à l'origine de la couleur rose, et qu'elles sont absorbées par la sépiolite- Louis *et al.*, 1968 ; Watts *et al.*, 1975 ; Prowse *et al.*, 1991), leur signal est noyé par le bruit pour l'échantillon HU09. Deux explications permettent de comprendre le fait que le signal des quinones ne ressorte pas plus : le faisceau utilisé par le FT-Raman utilisé ne permet pas de cibler efficacement une zone qui serait riche en coloration rose (et donc en quinone), et le temps de comptage, de 1000 scans, est insuffisant. Gaillou (2006) par exemple, dans le cadre de sa thèse, avait accumulé près de 5000 scans pour améliorer le rapport signal/bruit.

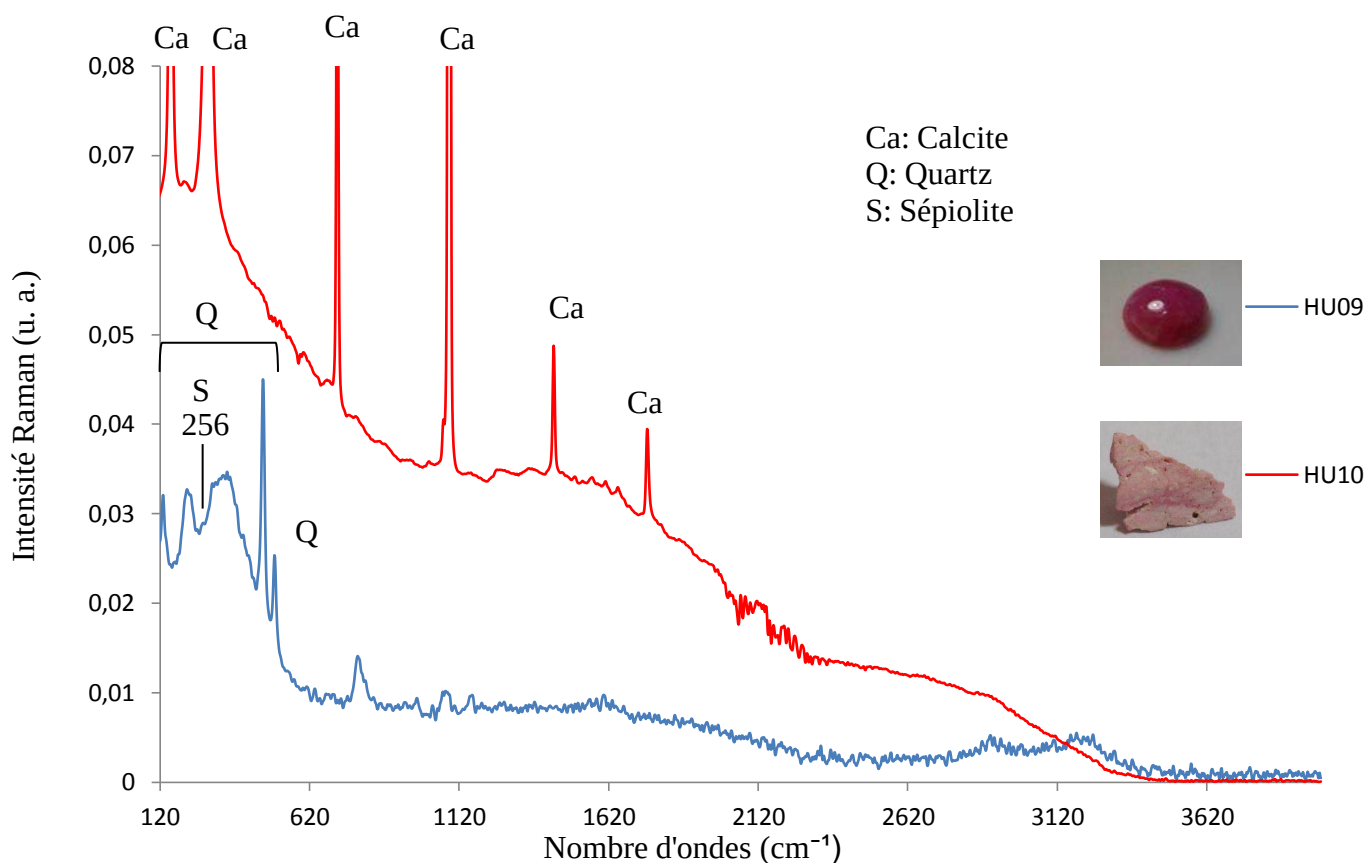


Figure 22 : Spectres Raman de HU09 et HU10, pollués par le signal du quartz.

Les échantillons HU09 et HU10 n'ont pas pu suivre le même protocole que les autres échantillons. La puissance du laser a dû être abaissée à 300 mW. La prise de spectre a en effet été impossible avec la puissance de départ. Cela a peut-être un rapport avec les quinones, qui sont des composés organiques (altération possible avec une telle puissance).

Quelques spectres Raman d'opales A et CT sont présentés pour comparaison dans la figure 23. Les résultats concernant la position de la bande principale de chaque opale sont présentés dans le Tableau 4, et les spectres des hyalites HU11, HU12 et HU13 dans la figure 24.

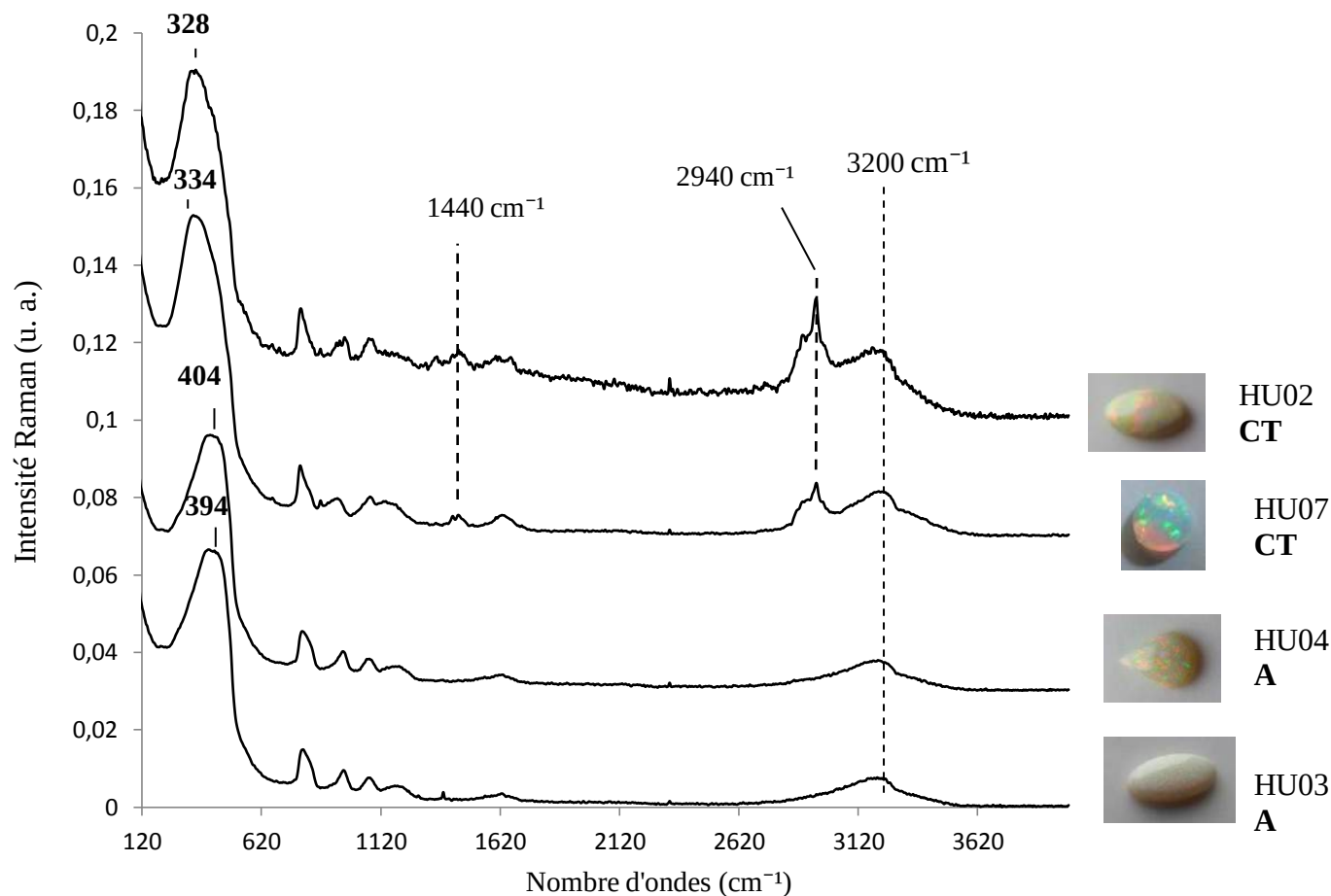


Figure 23 : Comparaison des spectres Raman des opales HU02, HU03, HU04 et HU07, avec des bandes à environ 1440, 2940 et 3200 cm^{-1} . On peut noter l'absence de la bande à 1440 cm^{-1} dans les spécimens n'ayant pas celle à 2940 cm^{-1} (opales A).

Tableau 4 : Comparaison de la nature des échantillons (déterminée ici par la position de la bande principale).

Echantillon	Bande principale (cm^{-1})	Type d'opale
HU01	396	A
HU02	328	CT
HU03	394	A
HU04	404	A
HU05	406	A
HU06	410	A
HU07	334	CT
HU08	331	CT
HU09	344	CT
HU10	+/- 360 (bandes du quartz)	CT
HU11	433	A
HU12	412	A
HU13	412	A

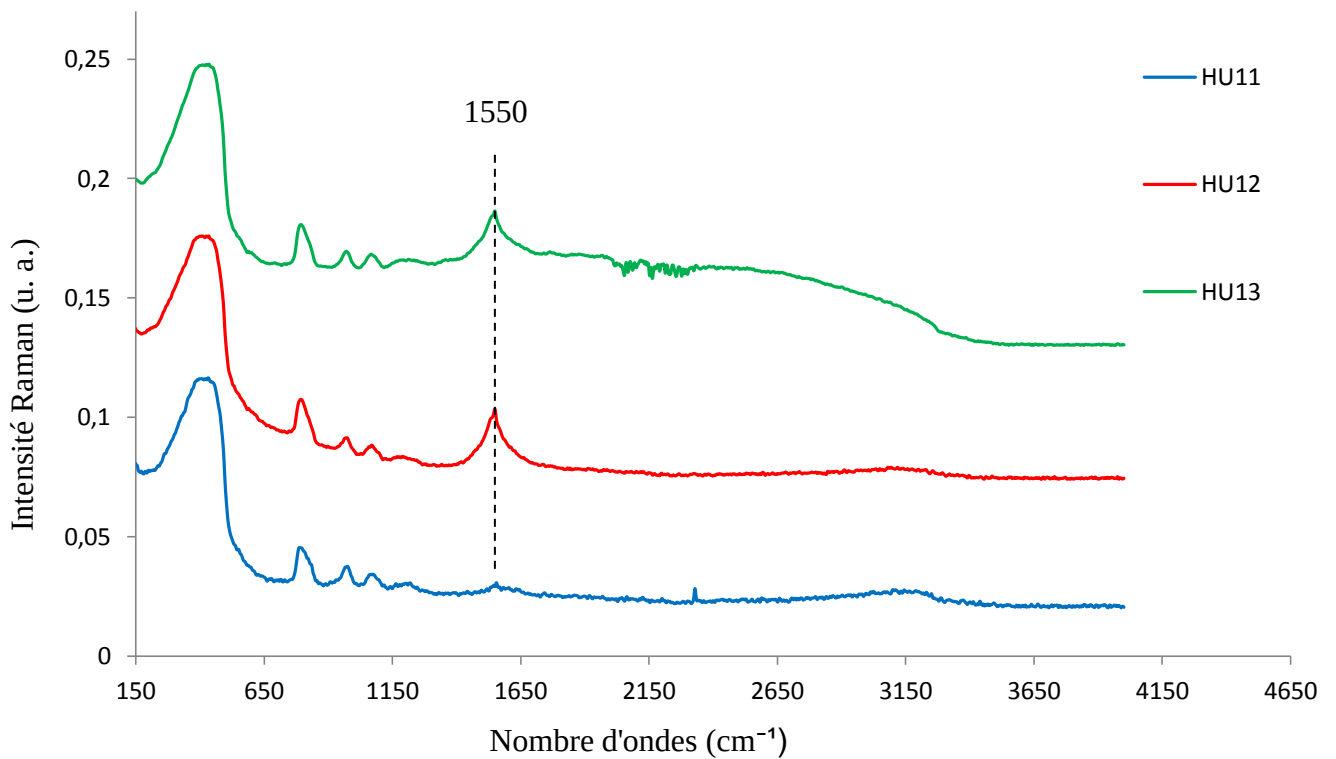


Figure 24 : Comparaison des spectres Raman des opales HU11, HU12 et HU13. On constate la présence d'un pic à environ 1550 cm^{-1} . Ce pic a également été observé dans d'autres hyalites par Fritsch *et al.* (2015).

2) Fluorimètre.

Ici, les émissions « signalées » seront uniquement celles visibles par l'œil, ce qui n'est donc pas le cas des émissions plus faibles qui peuvent apparaître au fluorimètre.

Les spectres d'excitations ont tous été réalisés avec le PM.

Cependant, en raison de faiblesse de la luminescence pour certaines pierres, certains spectres présentent un signal/bruit important, malgré plusieurs tentatives et l'utilisation des deux détecteurs. De plus, l'existence de nombreux artefacts (en particulier liés aux reflets de la source excitatrice sur le porte-échantillon, ou l'artefact au double de la longueur d'onde de l'excitatrice) ne facilitent en rien la prise des spectres (voir le paramétrage des spectres présentés ici plus en détail dans en annexes). Aussi, plusieurs d'entre eux se sont avérés quasiment inexploitable.

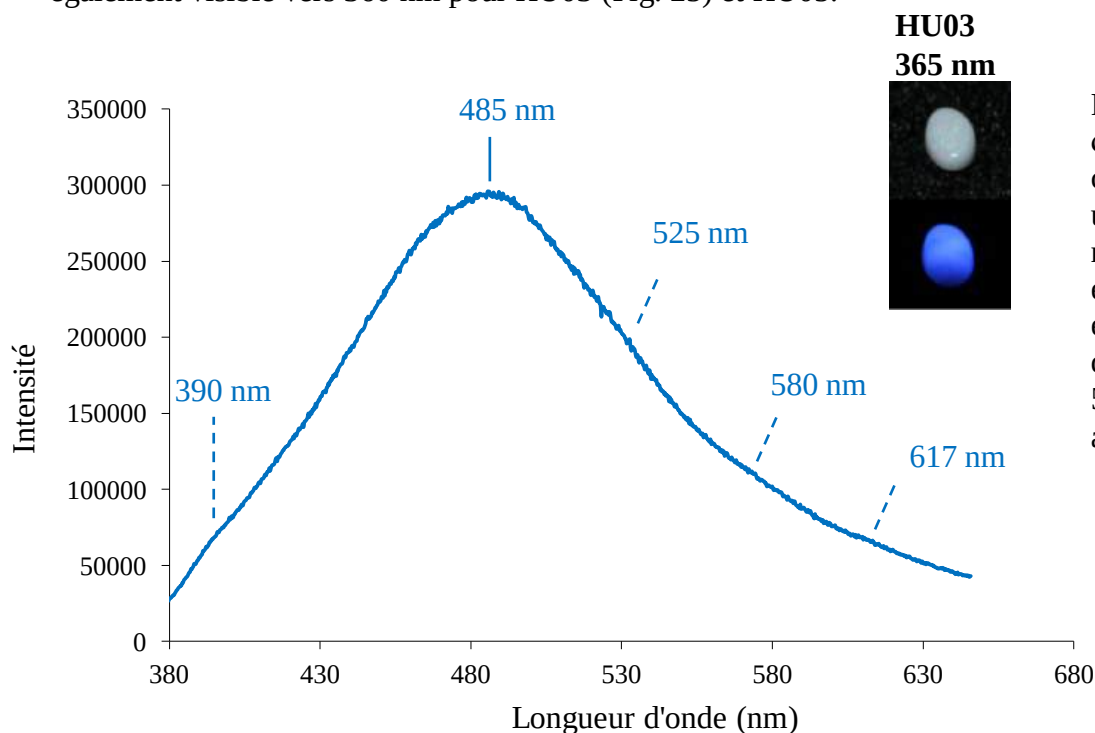
Quant aux spectres d'excitation présentés, ce sont à chaque fois ceux correspondant à la plus forte émission, le plus souvent aux UVL.

2a) Fluorescence bleue.

• Emissions.

Les échantillons HU01 à HU07 présentent tous des spectres d'émission similaires, globalement symétriques avec quelques variantes. Ainsi, la plupart des spectres voient leur bande d'émission principale centrée vers 480 nm, même si sa position varie de 480 nm à 490 nm environ. L'échantillon HU01 voit lui sa bande large centrée à environ 455 nm, et les échantillons HU04 et HU07 ont la leur vers respectivement 445 nm et 460 nm. On remarque cependant que pour les échantillons HU02, HU03, HU05 et HU06, une série d'épaulements plus ou moins discrets sont perceptibles vers 525, 580 et 617 nm environ (± 5 nm). Le

spectre de HU03 est présenté en Figure 25 à titre d'exemple. Un autre épaulement est également visible vers 360 nm pour HU03 (Fig. 25) et HU05.



Ces épaulements sont beaucoup plus marqués pour HU06 (voir Fig 26). De pareilles constatations ne sont pas conformes à la littérature car ces épaulements n'ont pour l'heure jamais été décrits dans des opales.

Concernant HU06, la couleur observée reste le bleu, alors qu'on pourrait en toute logique s'attendre à un bleu tirant sur le vert à la lecture d'un tel spectre.

Dans tous les cas, les spectres d'émission bleue ont été pris pour la fluorescence aux UVL, plus net qu'avec les UVC.

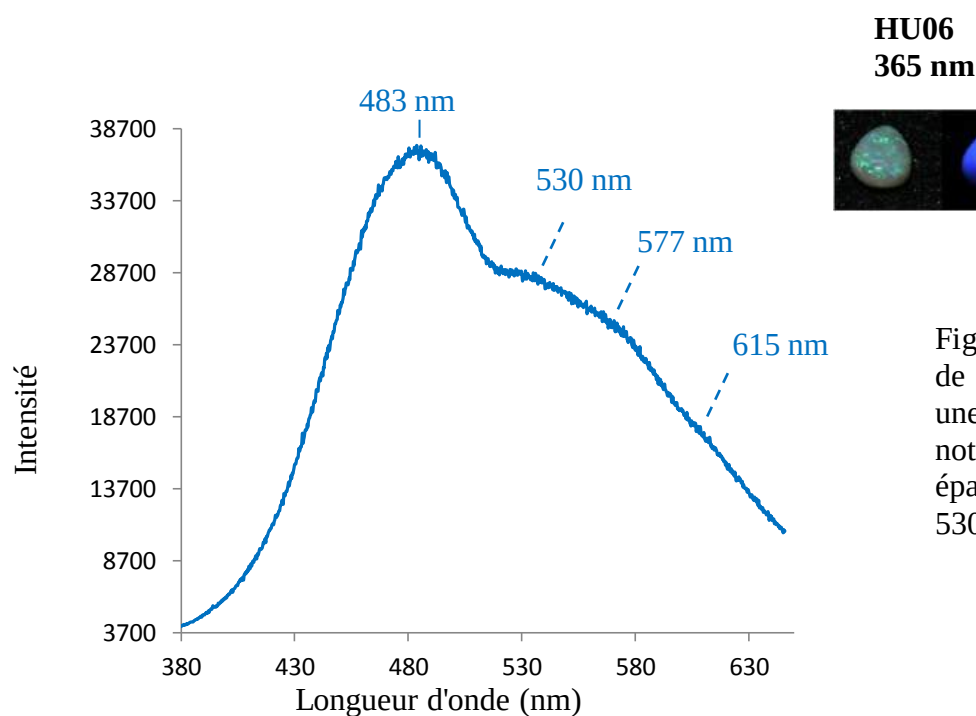


Figure 26 : Spectre d'émission de HU06, montrant, avec la bande vers 483 nm et un large épaulement qui semble en réalité se composer de trois bandes (vers 530, 577 et 615 nm).

Quelques spectres aux UVC ont également été effectués pour certains échantillons à fluorescence bleue. Le spectre UVC de HU03 est présenté à titre d'exemple en figure 27.

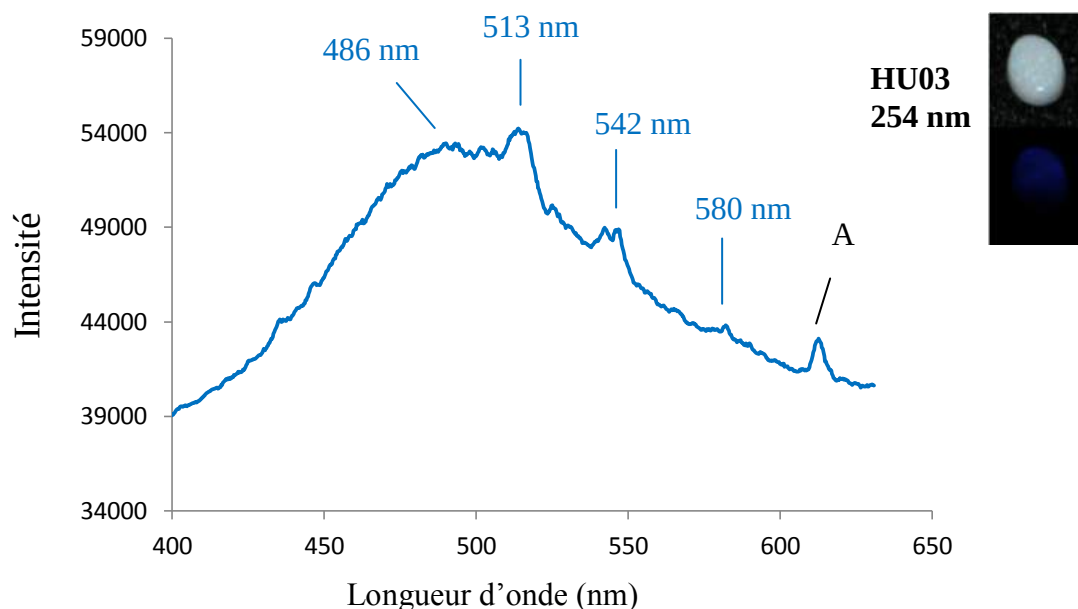


Figure 27: Spectre d'émission de HU03 aux UVC. On note qu'il y a toujours la bande à environ 486 nm, mais qu'il y a également des bandes vers 513, 542 et 580 nm.

Le spectre d'émission de HU03 aux UVC révèle la présence d'une émission secondaire dans le vert, comme pour HU06 aux UVL. Mais si dans HU06 cette émission ne correspond pas à l'émission des uranyles (Voir Figure 5), dans HU03 elle correspond en revanche parfaitement à ces dernières, de part la forme et la position des bandes d'émission. Cette observation des uranyles est « logiquement » observée aux UVC, les uranyles ayant une fluorescence plus fortes aux UVC qu'aux UVL. Mais comme dans HU06, la couleur observée reste le bleu.

• Excitations.

Les spectres d'excitation présentent tous le même aspect, à savoir une bande large centrée vers 370 nm et dont la position varie de 366 à environ 380 nm. Le spectre d'excitation de HU03 est présenté à titre d'exemple en Figure 28. Une exception est celui de HU06, centré vers 390 nm (voir Fig. 29).

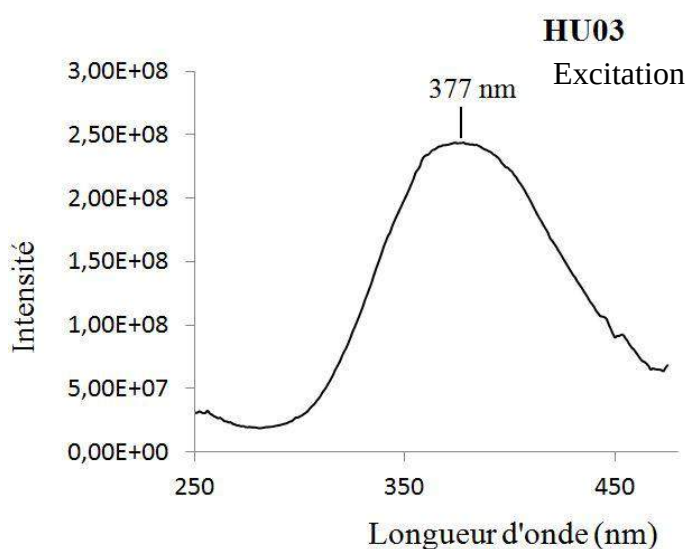


Figure 28 : Spectre d'excitation de HU03.

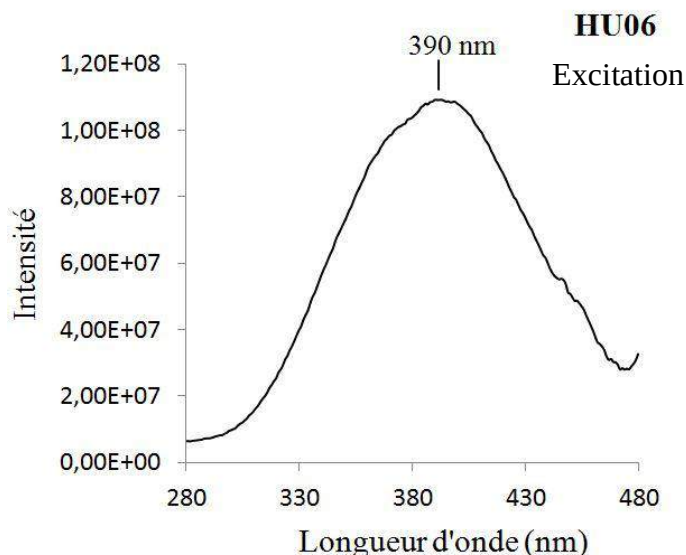


Figure 29 : Spectre d'excitation de HU06.

2b) Fluorescence orange.

• Emissions.

Les échantillons à luminescence orange, HU09 et HU10, présentent tous des spectres d'émission similaires avec une bande principale composée de deux bandes, l'une aux alentours de 580 nm, l'autre aux alentours de 616 nm, de différente intensité. On constate cependant un inversement des maxima d'émission pour ces deux bandes entre HU09 et HU10. Ainsi, HU09 voit son maximum d'émission vers 617 nm, alors que HU10 voit le sien vers 577 nm. Les deux spectres sont superposés en figure 30.

Cette émission orange s'accompagne également d'une émission dans le bleu sous la forme de deux bandes, vers 462 nm et 486 nm. De même, il y a une émission (encore plus faible) dans le vert, aux alentours de 529 nm. Malgré tout, ces émissions ne sont pas perceptibles par l'œil car moins intenses que l'émission orange.

Enfin, une phosphorescence de moins de 5s a été observée sur HU10. Cette phosphorescence, dont la couleur est indéfinissable car d'une durée trop brève, est peut-être plus le fait de l'opale elle-même que de la quinone, mais aucune documentation n'a été trouvée sur ce sujet.

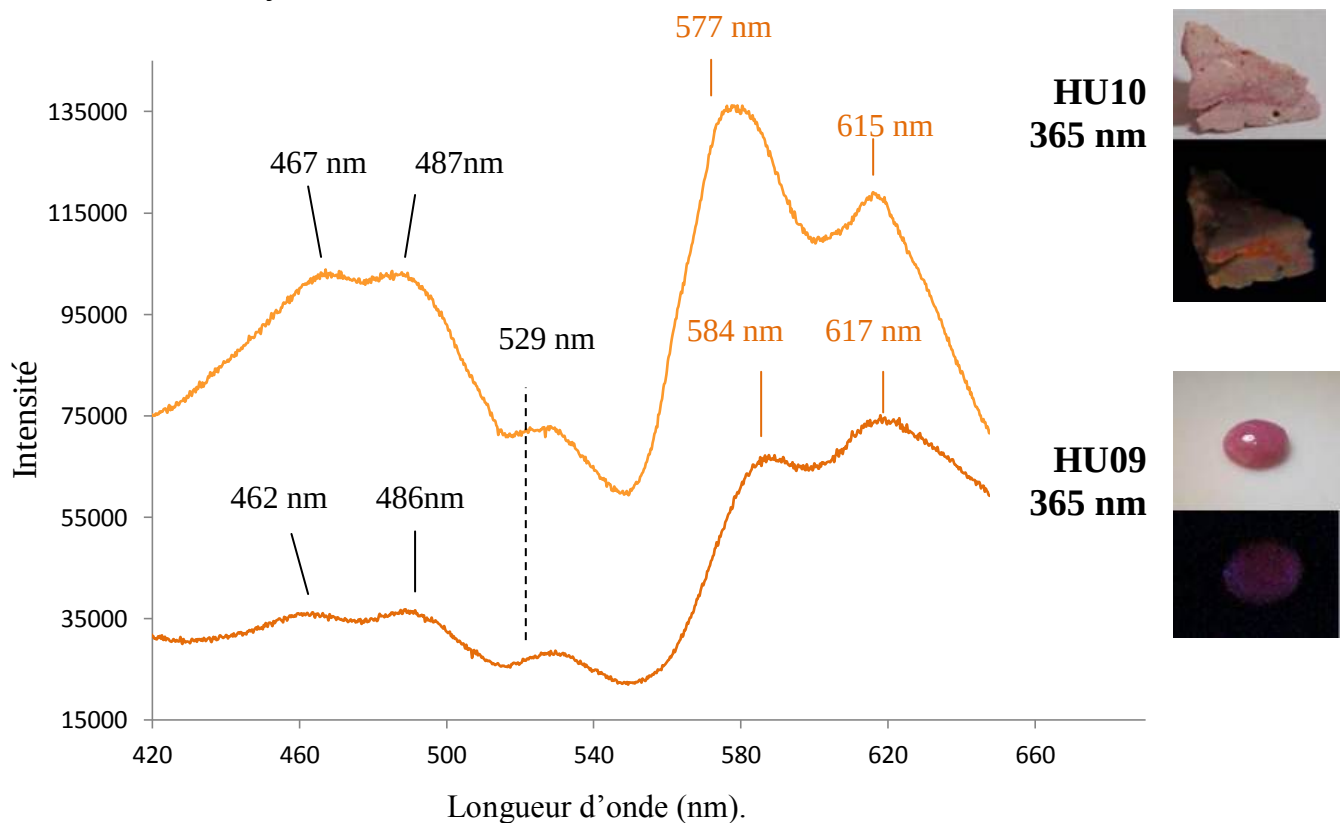


Figure 30 : Comparaison des spectres d'émission de HU09 et HU10 aux UVL.

• Excitations.

Les spectres d'excitations de HU09 et HU10 ont le même aspect (HU09 montre plus de d'artefacts), à savoir un spectre en dents de scie. On distingue une bande vers 377 nm, puis trois bandes vers 476, 514 et 558 nm, avec une variation de plus ou moins 3 nm selon les échantillons (voire le spectre d'excitation de HU10 en Figure 31).

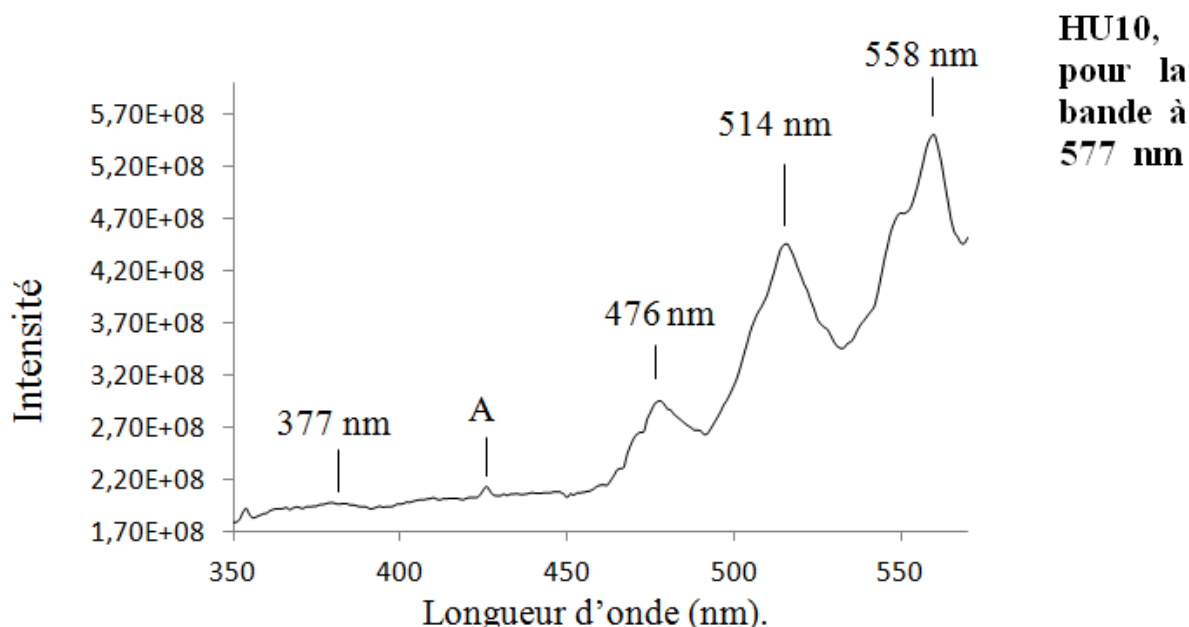


Figure 31 : Spectre d'excitation de HU10.

2c) Fluorescence verte.

• Emissions.

Les échantillons HU11 à HU13 présentent tous des spectres d'émission semblables, avec quelques variantes. Ainsi, les spectres sont composés d'un massif doté de bandes à environ 504 nm (± 1 nm), 524 nm (527 pour HU13) qui est la bande principale, 546 nm (± 2 nm), et de deux épaulements, vers environ 571 nm (570 à 574 pour être exact) et vers 602 nm pour HU12 et 604 nm pour HU13. Pour HU12, qui comporte une zone à fluorescence verte (dans sa partie jaune) et une autre à luminescence bleue lorsqu'excitée par un laser à 405 nm (dans sa partie blanche, Figure 21b), les spectres d'émission des deux parties sont similaires, à savoir une forte émission dans le vert. On notera cependant que pour les opales n°12 et 13, les spectres sont identiques, que ce soit aux UVC ou aux UVL. Les spectres de HU12 (spectres de la partie jaune et de la partie blanche) aux UVL sont d'ailleurs présentés en Figure 32 à titre d'exemple. Quant à l'échantillon HU08, son spectre est composé d'une bande centrée vers 545 nm, et d'une largeur d'une centaine de nanomètres, chevauchant ainsi le domaine spectral du vert et du jaune (Fig. 33), ce qui n'a pas encore été documenté.

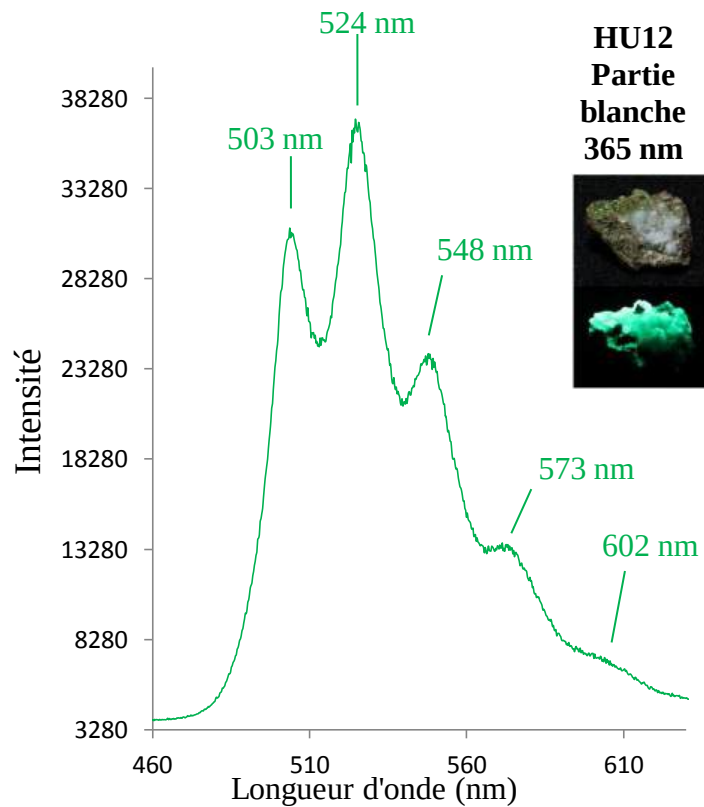
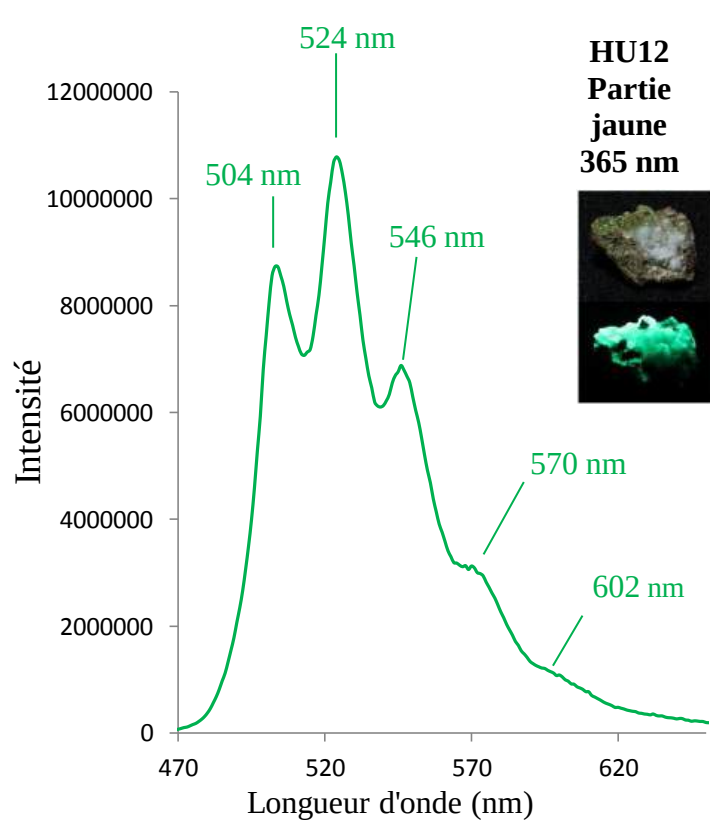


Figure 32 : Spectres d'émission dans la partie jaune et blanche de HU12.

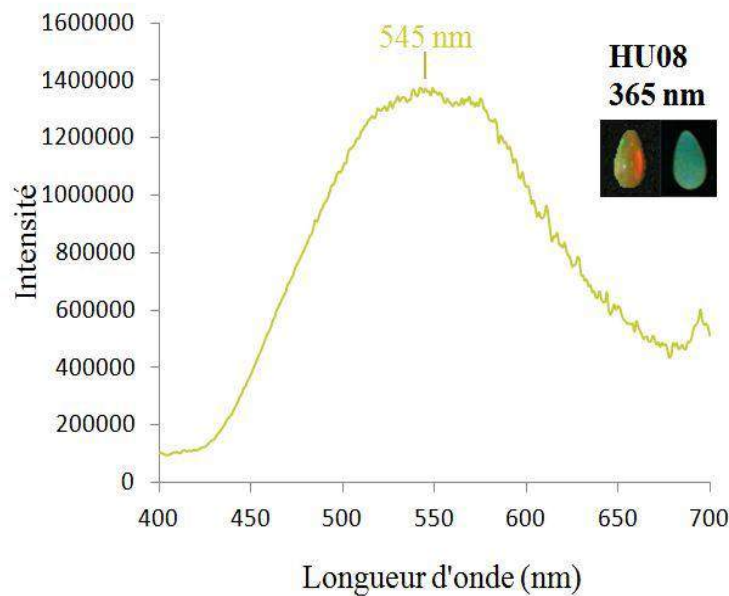


Figure 33 : Spectre d'émission de HU08.

- Excitations.

Les spectres d'excitation de HU12 et HU13 sont sensiblement les mêmes. Pour l'émission principale vers 524 nm, les spectres se composent de deux massifs. Le premier est composé de deux bandes larges vers 280 et 316 nm, le second, presque aussi fort en intensité, est lui composé de quatre bandes, vers 400, 410, 419 et 430 nm (variation de +/- 1 nm pour les bandes à 400 et 410 nm selon les spectres). Le spectre d'excitation de HU12 est présenté comme exemple en Figure 34.

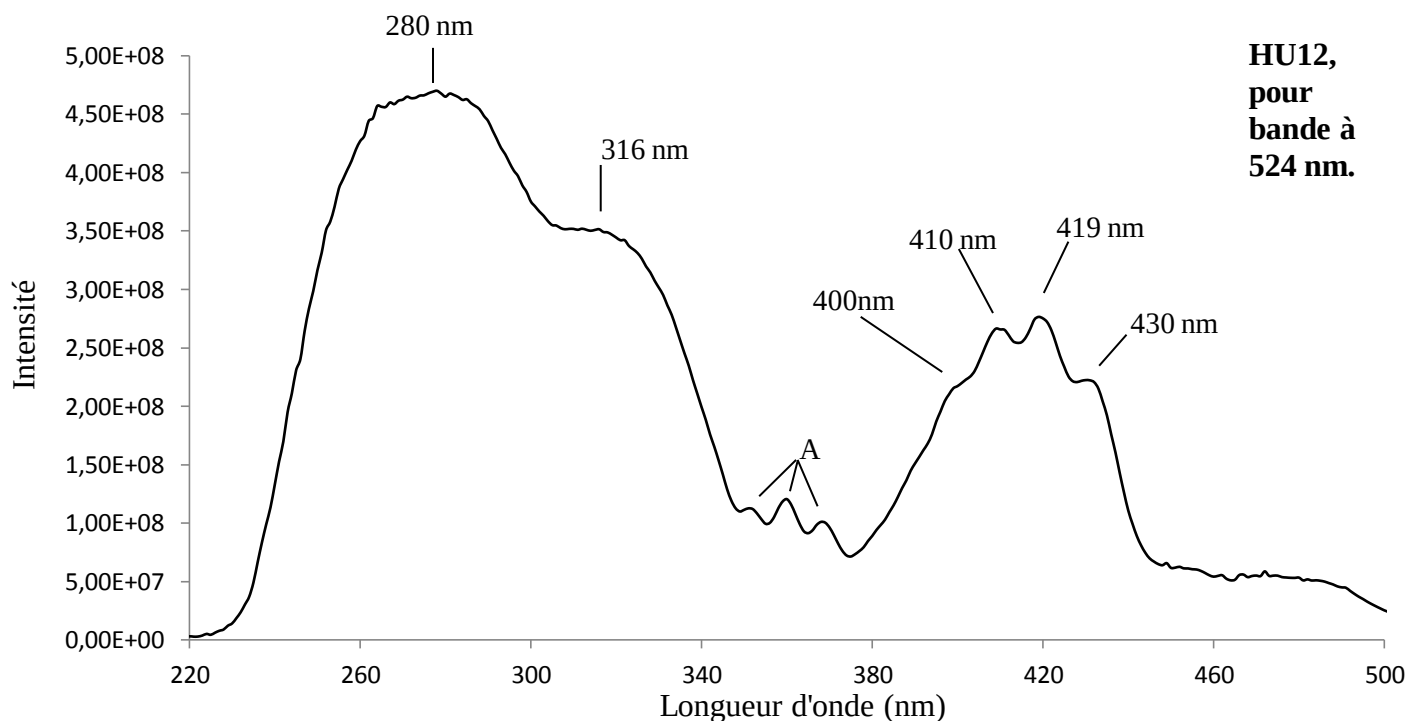


Figure 34 : Spectre d'excitation de HU12, pour la bande d'émission à 524 nm.

Le spectre d'excitation de HU11 montre lui quelques différences. Ainsi, le premier massif est bien plus intense que le second, sa première bande est située à environ 244 nm et sa seconde est masquée par l'artefact (voir Figure 35a). Ensuite, le second massif comporte une cinquième bande vers 386 nm (voir Figure 35b), alors que cette même bande n'apparaît que sous la forme d'un épaulement à peine visible pour HU12 et HU13.

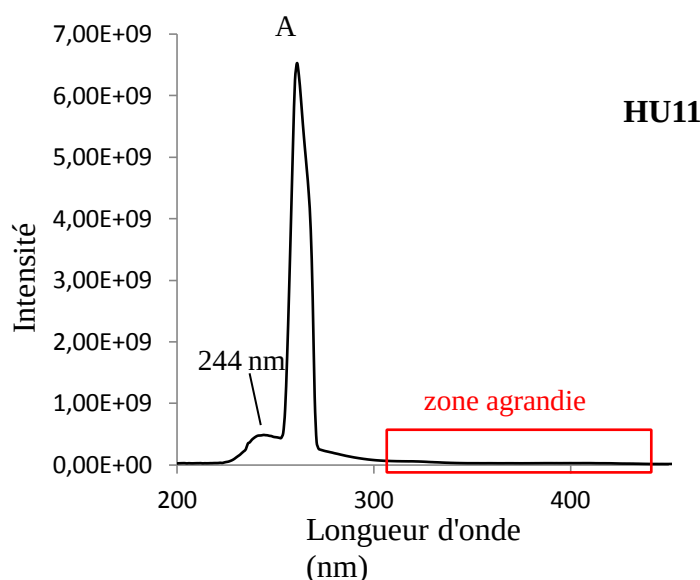


Figure 35a : Spectre d'excitation de HU11, pour la bande d'émission à 524 nm.

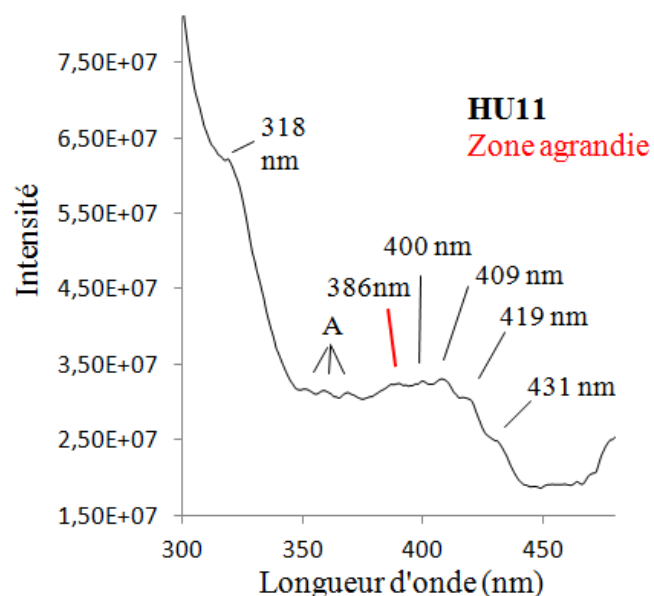


Figure 35b : Spectre d'excitation de HU11, pour la bande d'émission à 524 nm, détail du second massif avec la bande à environ 386 nm.

Suite à ce constat, et aucun précédent n'ayant apparemment été observé et cité dans la littérature, des spectres d'excitation ont été réalisés pour les bandes à 503 et 545 nm sur HU11

(voir Fig. 36), ainsi que sur HU12 (voir Fig. 37) et sur un autre échantillon non compris dans l'échantillonnage de départ (échantillon nommé FR01, voir Fig. 36b). Ce dernier montre une luminescence forte aux UVC et faible aux UVL, de sorte qu'il semble être un intermédiaire entre HU11 et HU13 en terme de fluorescence observée à l'œil. Il présente un spectre d'émission aux UVC comparable à HU11 et présenté en Figure 36a. A noter que le spectre Raman *n'a pas été effectué* sur cette opale (on suppose donc, de par son aspect, qu'il s'agit bien d'une opale, de type hyalite). *Chaque spectre a été refait trois fois et est donc reproductible.*

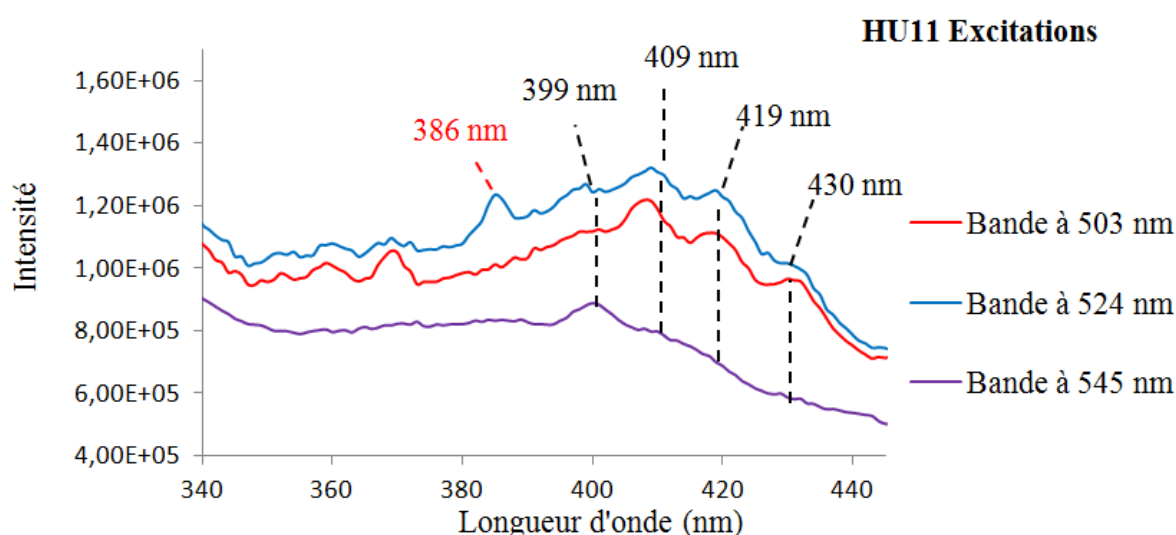


Figure 36 : Spectres d'excitation de HU11, pour les bandes d'émission à environ 503, 524 et 545 nm. On constate la présence de la bande à 386 nm, absente pour les émissions de 503 et 545 nm.

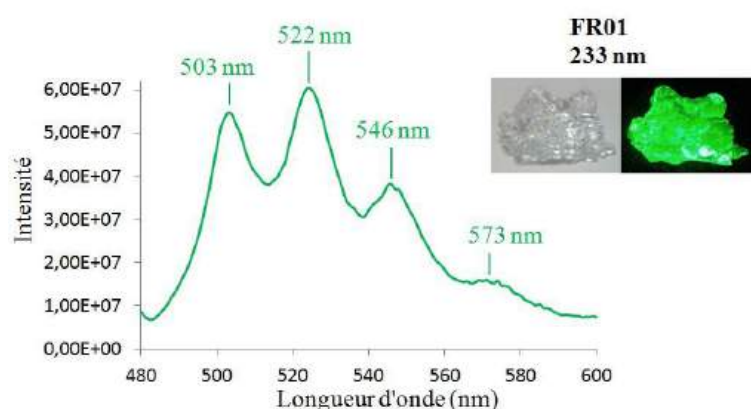


Figure 36a : Spectre d'émission de FR01 aux UVC. Le spectre présente 3 bandes (environ 503, 522 et 546 nm) ainsi qu'un épaulement vers 573 nm.

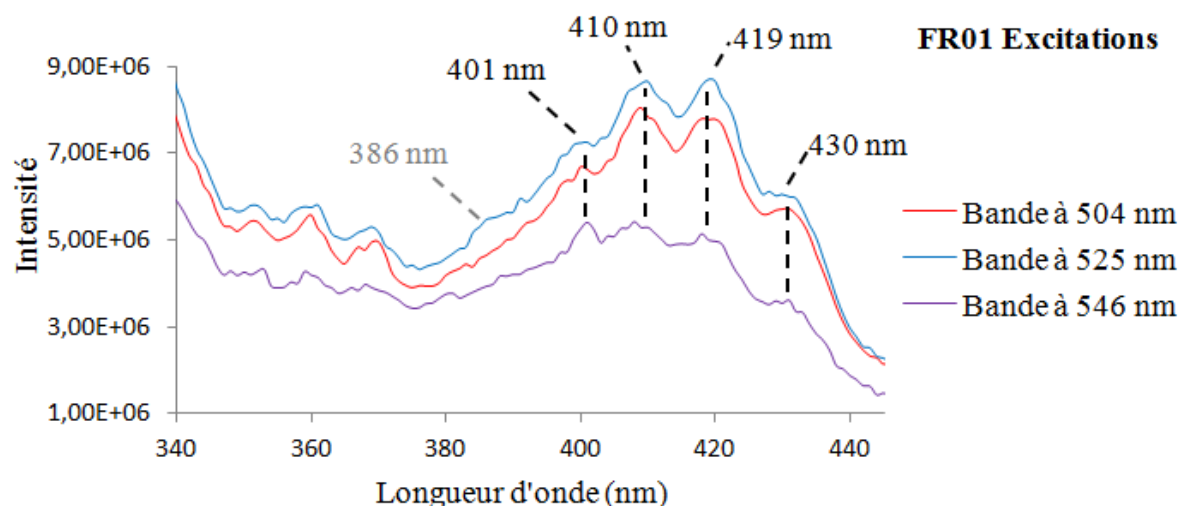


Figure 36b : Spectre d'excitation de FR01 pour les bandes vers 504, 525 et 546 nm. La bande à 386 ne se présente plus que comme un épaulement à peine décelable au milieu du bruit.

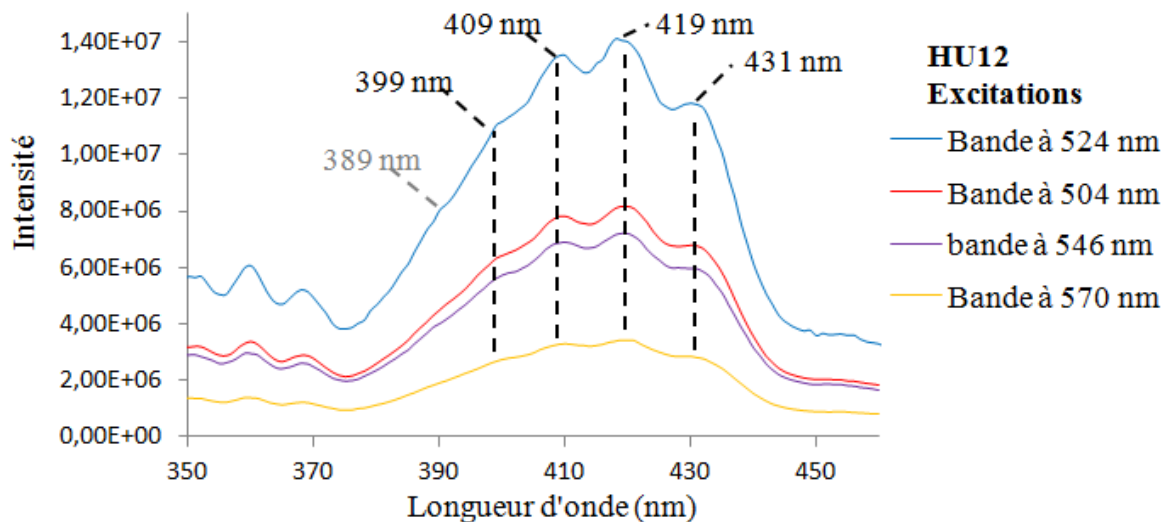


Figure 37 : Spectre d'excitation du second massif de HU12 pour les bandes vers 504, 524 et 546 et 570 nm. La bande à environ 389 nm (correspondant à la bande vers 386 nm dans HU11) ne ressort pas.

Si le nombre d'échantillons testés pour cette bande (ou « bosse ») reste faible (trois), les spectres d'excitation nous montrent que les bandes à environ 409, 419 et 431 nm tendent à être beaucoup plus importantes dans le spécimen fortement fluorescent (HU12, Fig. 37) que dans la hyalite présentant la plus faible fluorescence (HU11) – où ces mêmes tendent à s'aplatir à tel point qu'on ne les voit plus pour les excitations de la bande à 545 nm par exemple (Fig. 36)- ; l'échantillon FR01, à la fluorescence intense aux UVC mais faible aux UVL, semblant être un cas de figure intermédiaire logique (Fig. 36b). Ainsi, si l'intensité des bandes vers 400 nm et 430 nm est à peu près équivalentes dans HU12 en terme d'intensité (*la bande vers 431 nm est en réalité un peu plus intense que celle vers 399 nm*), la première (400 nm) est nettement plus intense que la seconde (430 nm) pour HU11 et FR01.

Quant à la bosse à environ 390 nm de HU11, elle est absente sur tous les spectres d'excitation réalisés sur FR01 et sur HU12, ou alors peu concluante. Il aurait été intéressant de tenter l'expérience avec une autre hyalite présentant une même luminescence, à savoir une luminescence (verte) modérée à faible, et uniquement aux UVC. Cela permettrait peut-être de voir si la teneur en uranyles joue un rôle quant à l'intensité de cette bosse à 390 nm.

La lecture du spectre d'excitation présenté en Figure 34 confirme les observations faites en Figure 19 et Tableau 3, notamment pour la luminescence en lumière du jour. Le phénomène est surtout visible pour les hyalites uranifères (HU12 et HU13). Pour ces dernières, on a vu une émission de lumière verte à l'œil et au fluorimètre, aux UVC et UVL, y compris dans la partie blanche pour HU12 (Figures 19 et 32 – le spectre a le même aspect). L'étude du spectre d'excitation de ces opales montre une forte excitation dans le massif correspondant aux uranyles, *donc dans le visible*, mais l'intensité de cette excitation - *par rapport à l'intensité de l'excitation engendrée par les UV* - est beaucoup plus importante dans HU12 et HU13 que dans HU11. L'observation à l'œil de la luminescence de ces deux hyalites donne raison aux spectres d'excitation : l'émission de lumière excitée par le domaine du violet est visible à l'œil nu pour les hyalites uranifères, et pas pour le spécimen de Hongrie. Certes, cette fluorescence n'est pas aussi intense que sous les UV (mais on ne peut comparer l'intensité visuelle d'une fluorescence observée dans le noir avec une autre observée au grand jour), mais

elle reste fortement visible. Un spectre 3D a permis de donner une image plus précise de ces émissions provoquées par la lumière visible (Figure 38) pour HU13.

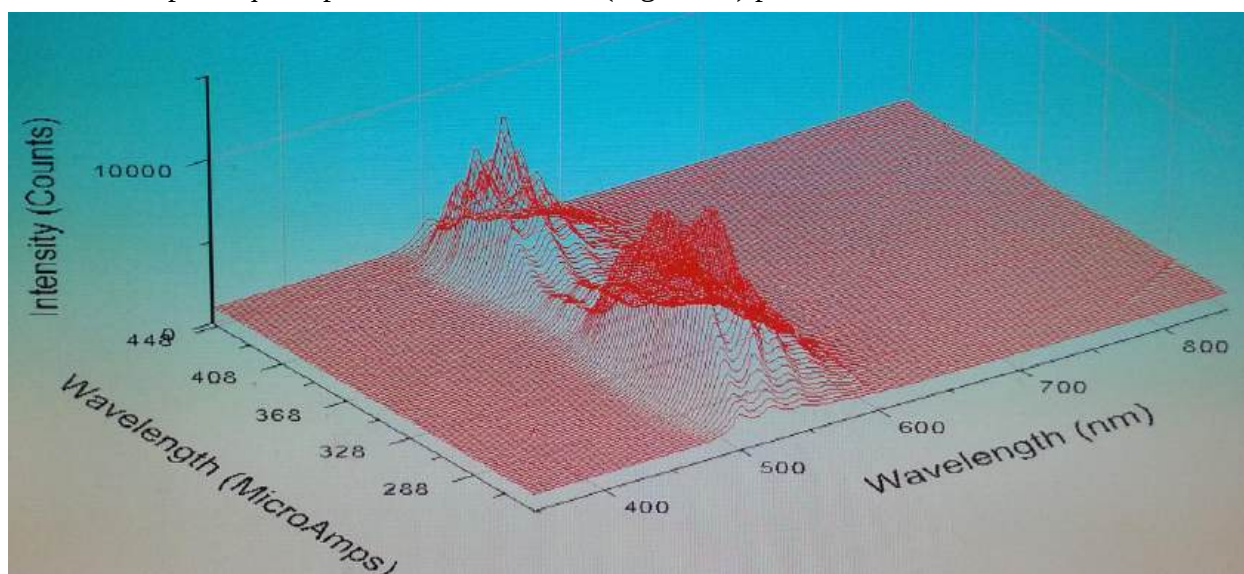


Figure 38 : Spectres 3D de HU13. On voit nettement que l'intensité de la fluorescence est comparable pour une excitation aux UV (au « premier plan ») qu'en lumière visible (massif des uranyles, au « second plan »).

Le spectre d'excitation de HU08 a lui une forme inhabituelle (Fig. 39). En effet, il montre un maximum d'excitation vers 471 nm (dans le bleu) et un autre, plus faible vers 406 nm, dans le visible, dans le violet. L'excitation dans le domaine des UV est bien plus faible (45 fois plus faible au maximum). A la lecture du spectre, on devrait observer une fluorescence en lumière du jour ; or ce n'est pas le cas. Une fois de plus, ce spectre n'a pas de précédent connu.

Note : pour une raison inconnue, il n'a pas été possible d'obtenir un domaine spectral en-deçà de 300nm ; cependant, l'observation sous tubes fluorescents nous a montré que la fluorescence est plus forte sous UVL que sous UVC (voir Tableau 3).

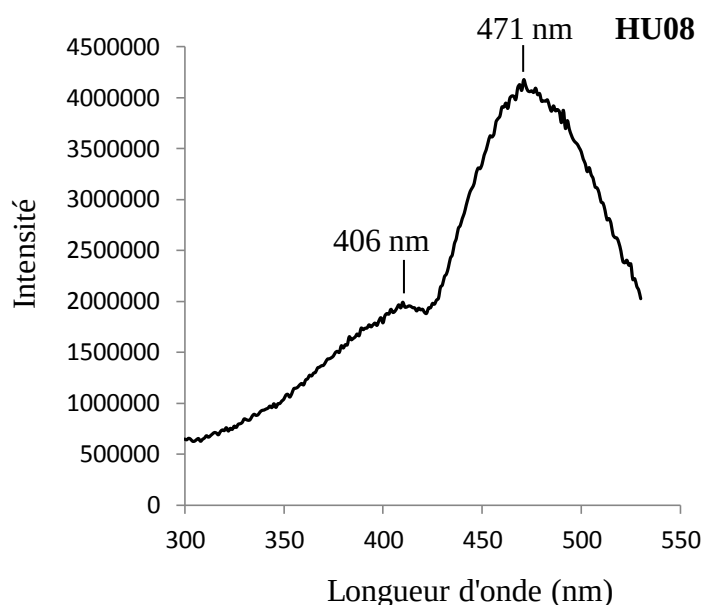
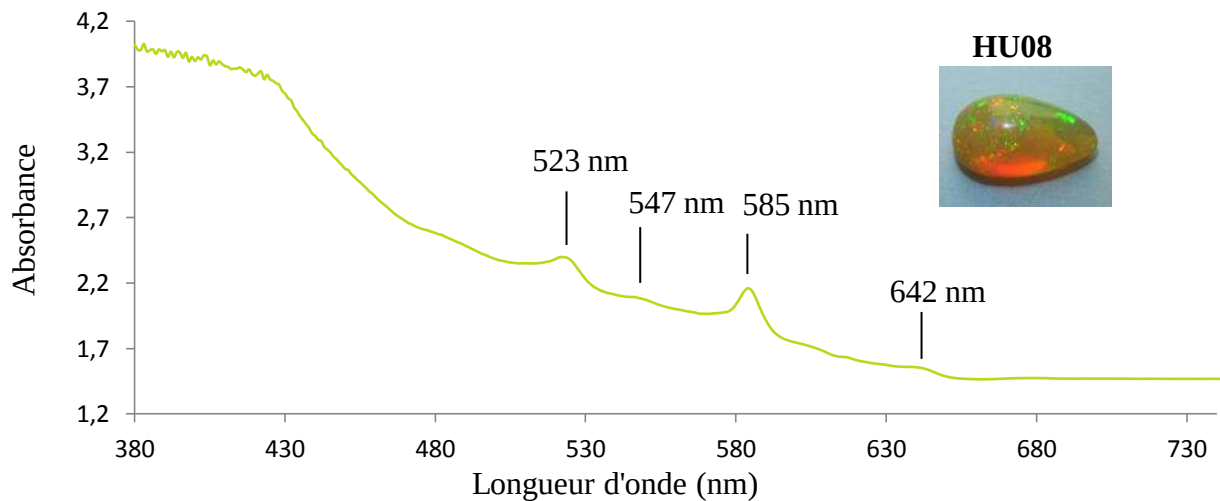


Figure 39 : Spectre d'excitation de HU08. L'excitation est semble-t-il maximale dans le visible vers 471 nm.

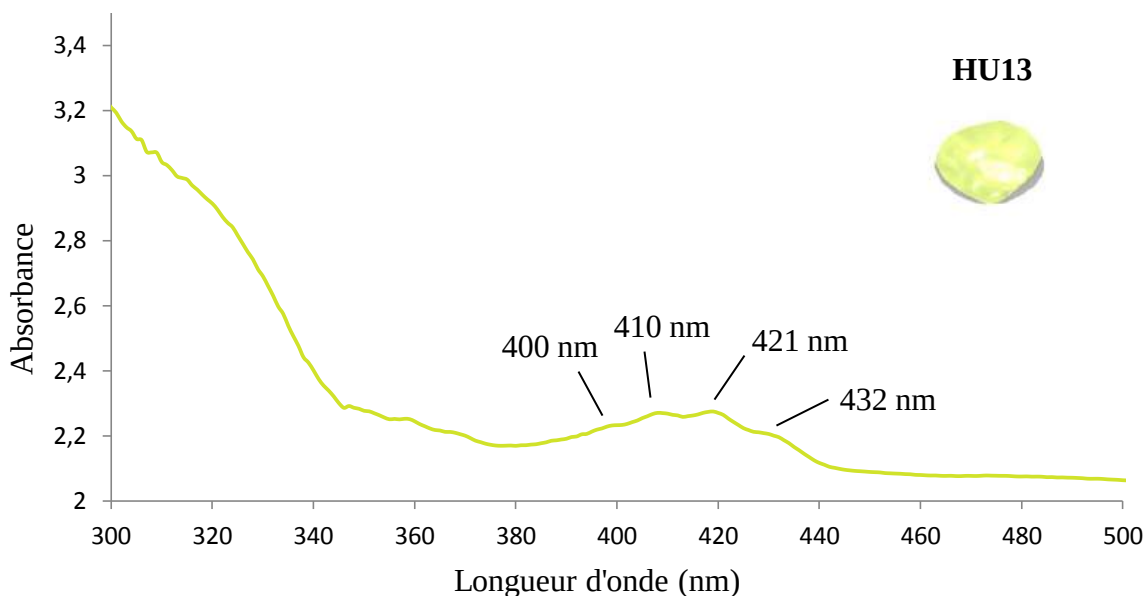
3) UV-Vis-NIR.

Les échantillons présentant un intérêt pour l'UV-Vis sont ceux qui présentent une couleur dans la masse autre que blanche ou grise. Il s'agit donc des échantillons HU08 (Figure 40), HU09 (Figure 41), HU10, HU12 et HU13 (Figure 42). Toutefois, HU10 et HU12 n'ont pu être testés pour des raisons pratiques. Sur HU09 le spectre a été fait par réflectance - avec une sphère d'intégration - car l'échantillon est opaque ; sur les autres ils ont pu être faits en transmittance.



Concernant les quincyites, l'échantillon HU10, du fait de la distribution de la couleur trop hétérogène, n'est pas passé au spectromètre ; de même pour HU09.

Le spectre de l'échantillon HU13 (Figure 41) a été réalisé avec le spectromètre Cary 5-G. La forme de l'opale, mi-brut mi-cabochon, a facilité la manipulation.



Le spectre UV-Vis de HU13 montre un massif d'absorption composé de quatre bandes, vers 400, 410, 421 et 432 nm. L'origine de la couleur de cet échantillon, jaune, est donc dûe à cette absorption du violet.

Le spectre ne montre pas d'absorption au-delà de 500 nm.

IV) DISCUSSION :

Au travers de l'étude réalisée, on peut constater plusieurs choses.

Remise en question de l'origine géographique :

L'étude spectroscopique au Raman a réservé quelques surprises. En effet, l'échantillon HU02, censé provenir d'Australie, montre le spectre d'une opale CT avec une bande principale aux alentours de 328 cm^{-1} (Fig. 23). Or, les opales Australiennes sont majoritairement de type A (Jones *et al.*, 1964). De même, le caractère hydrophane de cette pierre (bien que l'on trouve des hydrophanes en Australie – Leechmann, 1982), associé à ces jeux de couleurs et à sa nature CT, rend plus probable une origine éthiopienne (Rondeau *et al.*, 2010) ou mexicaine, bien que nous ne puissions en être certains (Jonhson *et al.*, 1996 ; Rondeau *et al.*, 2010). Autre surprise : un pic vers 2942 cm^{-1} accompagné d'un pic vers 1442 cm^{-1} . Selon Aguilar-Reyes *et al* (2005), une bande aux alentours des 2900 cm^{-1} correspondrait à de l'eau « cristobalitique », et se rencontrerait surtout dans les opales déstabilisées (blanchiment). Toujours selon ces auteurs, cette bande s'accompagne parfois d'une autre bande, moins prononcée, vers 1445 cm^{-1} , ce qui semble être le cas ici, ainsi qu'avec HU07 (Figure 23).

De même, concernant la phosphorescence, cet échantillon en est dépourvu. C'est également le cas de HU07, provenant d'Ethiopie. Tous les autres échantillons à fluorescence bleue possèdent une phosphorescence et proviennent d'Australie. Si des cas de phosphorescence ont déjà été observés sur des opales Ethiopiennes (Rondeau *et al.*, 2010), la probabilité que ce soit une opale d'Australie est très faible.

Autre :

Le FT Raman a révélé la présence de calcite dans la quincyite HU10, minéral qui n'a pas été trouvé dans la littérature dédiée à cette variété d'opale. Sa présence n'a pourtant rien de surprenant, la roche hôte de ces opales étant très calcaire (Gaillou, 2006).

Les spectres Raman des hyalites (HU11, HU12 et HU13) correspondent en tous points à ceux de la littérature, en particulier pour HU13 (Fritsch *et al.*, 2015). En revanche, les uranyles, qui peuvent être perçus au Raman sur divers minéraux uranifères (Driscoll *et al.*, 2014), n'ont pas pu être décelés (contrairement à Salván, 2014), car cela nécessite un paramétrage et un calibrage spécifique du Raman. La teneur en uranium (estimée à 1000 ppm par Salván sur son échantillon) n'a là non plus pas été mesurée.

Fritsch *et al.* (2015) relèvent un pic prononcé vers 1550 cm^{-1} dans des hyalites (uranifères) du Mexique. Les échantillons HU12 et HU13 présentent eux-aussi ce pic (Figure 24),

confortant les observations des précédents auteurs. Il est d'ailleurs précisé dans l'article de Fritsch *et al.* (2015) que ce pic n'a été documenté pour aucun autre type d'opale. Il se trouve que l'échantillon HU11, qui est également une hyalite, présente lui-aussi un pic – vers 1555 cm^{-1} – bien que plus discret (Figure 24).

Spectrométrie de luminescence.

Luminescence bleue :

Les résultats sont globalement conformes à ceux de la littérature. Ainsi, les spectres d'émission ont pour la plupart le même aspect que ceux obtenus par Gaillou (2006) sur des opales australiennes. On peut cependant remarquer que sur l'échantillonnage utilisé pour ce DUG, les maxima apparents d'émission sont plus centrés vers 480 nm que sur l'échantillonnage présenté par Gaillou dans sa thèse (Voir Fig. 42). En effet, les spectres présentés dans son étude ont un maximum apparent qui se situe plutôt entre 420 et 440 nm pour une excitation à 365 nm, et de 440 à 460 nm (pour les cas les plus extrêmes) pour une excitatrice à 400 nm. Or, il semblerait que ce décalage ne dépende pas de la prise des spectres ou de l'appareil, mais bien de l'échantillon lui-même.

Pour une excitatrice à 365 nm, Gaillou avait constaté grâce à la décomposition des spectres (qui n'a pas été effectuée ici) que l'émission bleue de l'opale (pour celles dont l'émission se trouvait vers 420 nm) était en réalité composée de deux bandes, situées vers 414 (manifestement un ODC(II)) et 460 nm. Pour les échantillons testés ici à 365 nm, le maximum apparent d'émission va de 455 nm (HU01) à 494 nm environ (HU05), avec une moyenne vers 480 nm. Excepté pour HU04, qui montre une bande à 430 nm (donc relativement proche du maximum à 420 nm) et une autre à 460 nm (correspondant parfaitement à la bande à 460 nm issue de la décomposition), on est donc bien au-delà des valeurs obtenues par Gaillou. Il s'agit pourtant d'opales provenant d'Australie, tout comme ses échantillons. De plus, les épaulements des spectres UVL de HU02, HU03, HU05 et HU06 laissent à penser la possible existence trois bandes sous-jacentes supplémentaires (vers 525, 580 et 617 nm environ), qui n'ont jusque là pas été référencées (Fig 42). L'épaulement vers 390 nm est quant à lui peut-être le fait de la bande vers 414 nm.

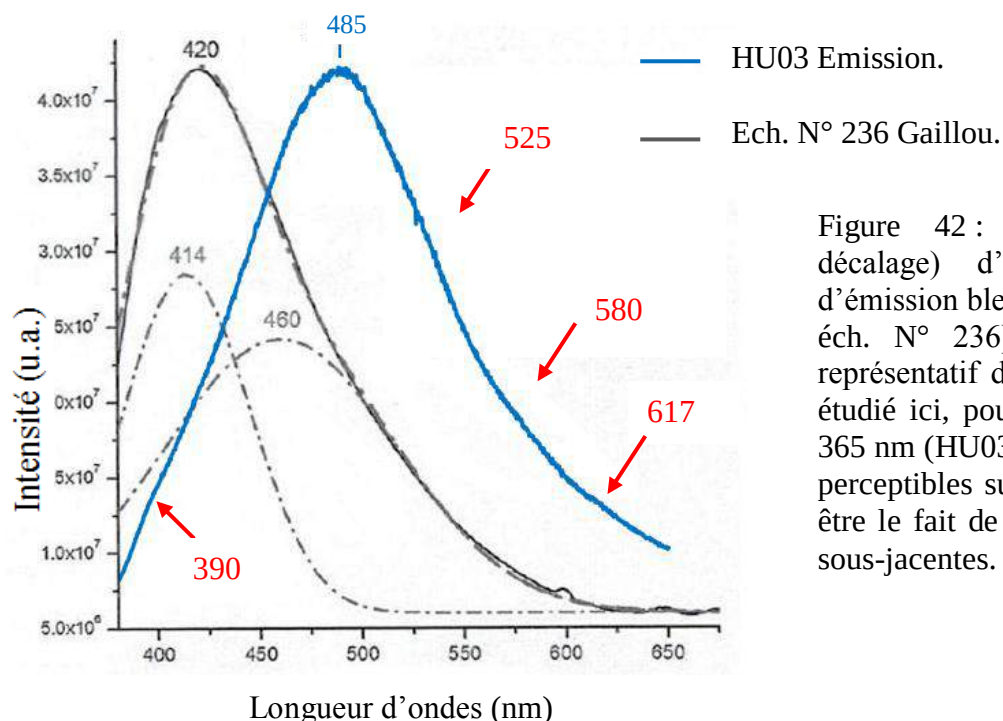


Figure 42 : Comparaison (et décalage) d'un des spectres d'émission bleue de Gaillou (2011, éch. N° 236) et d'un spectre représentatif de l'échantillonnage étudié ici, pour une excitatrice à 365 nm (HU03). Les épaulements perceptibles sur HU03 sont peut-être le fait de (nouvelles) bandes sous-jacentes.

Si, après une observation attentive, les spectres obtenus sont assez éloignés de ceux obtenus par Gaillou, ils sont en revanche plus proches de ceux obtenus par Smallwood (1999) et Fritsch *et al.* (2001), tout du moins pour ce qui est de la bande large, centrée vers 468 nm d'après leurs travaux.

Pour les échantillons n° 01, 02, 03, 04, 05 et 07, les spectres obtenus sont cohérents avec l'observation.

En revanche, l'échantillon HU06 (voir Fig. 26) présente un spectre avec un maximum d'émission vers 483 nm, mais aussi un large épaulement vers 570 nm. Bien qu'il y ait une légère hausse du bruit vers 525, 547, 578 et 602 nm et que ces longueurs d'ondes correspondent à l'émission des uranyles, la forme de cette bande, elle, ne correspond pas du tout à l'émission des uranyles. Malgré cette composante verte, la couleur perçue est le bleu, et en aucun cas un bleu-vert. Ici, il y a une incohérence entre le spectre et la couleur perçue. Il en va de même pour l'échantillon HU03 (qui lui montre par contre dans sa composition spectrale la présence d'uranyles aux UVC, voir Fig. 27). Il est intéressant de noter que dans l'étude de Gaillou (2006), on trouve aussi une telle incohérence entre couleur perçue et couleur « annoncée », les opales à fluorescence dite « bleue » ayant des spectres situées en fait dans le violet (entre 420 et 440 nm, comme vu plus haut). C'est une erreur toute fois commune ; les lasers dit « bleus » étant par exemple violets (puisque émettant à 405 nm)...

En ce qui concerne les spectres d'excitation, les décompositions spectrales effectuées par Gaillou (2006) n'ont certes pas non plus été réalisées, mais l'interprétation des spectres obtenus pour les émissions bleues nous permettent quand même de constater une certaine corrélation avec les ODC(II) de Skuja (1998). Bien que certains écarts soient importants (mais peut-être dus à des paramétrages différents d'avec les études de Skuja, de Fritsch et de Gaillou), les résultats sont en effet plus proches des ODC(II) que des ODC(II) avec germanium ou que des défauts diamagnétiques O-Si-O. Les résultats obtenus par Gaillou sont présentés dans le tableau 5a, en comparaison aux résultats obtenus ici (Tableau 5b).

Luminescence bleue	O - Si - O ou Ge ODC(II)	Si ODC(II)
Maximum d'émission	≈ 414 nm (3,0 eV)	≈ 460 nm (2,7 eV)
Maximum d'excitation	≤ 355 nm (≥ 3,5 eV)	≈ 394 nm (3,15 eV)

Tableau 5a : Récapitulatif des spectres d'émission et d'excitation obtenus pour la luminescence bleue, et leur interprétation.
Gaillou (2006), p 239.

Echantillon	Maximum d'émission	Maximum d'excitation
HU01	455 nm	367 nm
HU02	485 nm	366 nm
HU03	485 nm	377 nm
HU04	430/460 nm	373/380 nm
HU05	494 nm	378 nm
HU06	483 nm	390 nm
HU07	460 nm	367 nm

Tableau 5b : Récapitulatif des spectres d'émission et d'excitation obtenus pour les échantillons à luminescence bleue.

Luminescence orange.

Les opales HU09 et HU10 à luminescence orange ont un spectre différent au niveau de la bande d'émission principale (HU09 a été analysée avec le détecteur CCD ; il a été impossible d'obtenir un spectre exploitable avec HU10 avec le CCD ; ce dernier a été réalisé avec le PM). En effet, pour HU09, la bande d'émission comporte deux sommets, un vers 584 nm et l'autre, plus intense, vers 617 nm (voir Fig. 30). Le spectre de HU10, lui, voit sa bande d'émission dans le orange composée également de deux sommets, un à 577 nm (le plus intense), et l'autre à 615 nm (voir Fig. 32a). Ce spectre d'émission, qui est celui des quincyites (plus précisément du 2,8-di-isopropyl-peri-xanthenoxanthene-4, 10-quinone, (Prowse *et al.*, 1991)), est plus proche de celui obtenu par Mathey et Lukins (1998 ; Figure 6), tant dans sa forme que dans la position de ses émissions.

Le spectre obtenu par Mathey et Lukins voit ses maxima d'émission légèrement sortir du domaine spectral du orange (590-610 nm), ce qui est également le cas pour les échantillons HU09 et HU10. Gaillou (2006) avait obtenu des résultats comparables (Figure 7).

Concernant le spectre d'excitation effectué pour HU10 (Fig 31), ce dernier a globalement le même aspect que le spectre d'absorption obtenu par Louis *et al.* (1968). Les deux spectres peuvent être superposés (Figure 43). Il en va de même pour le spectre d'absorption :

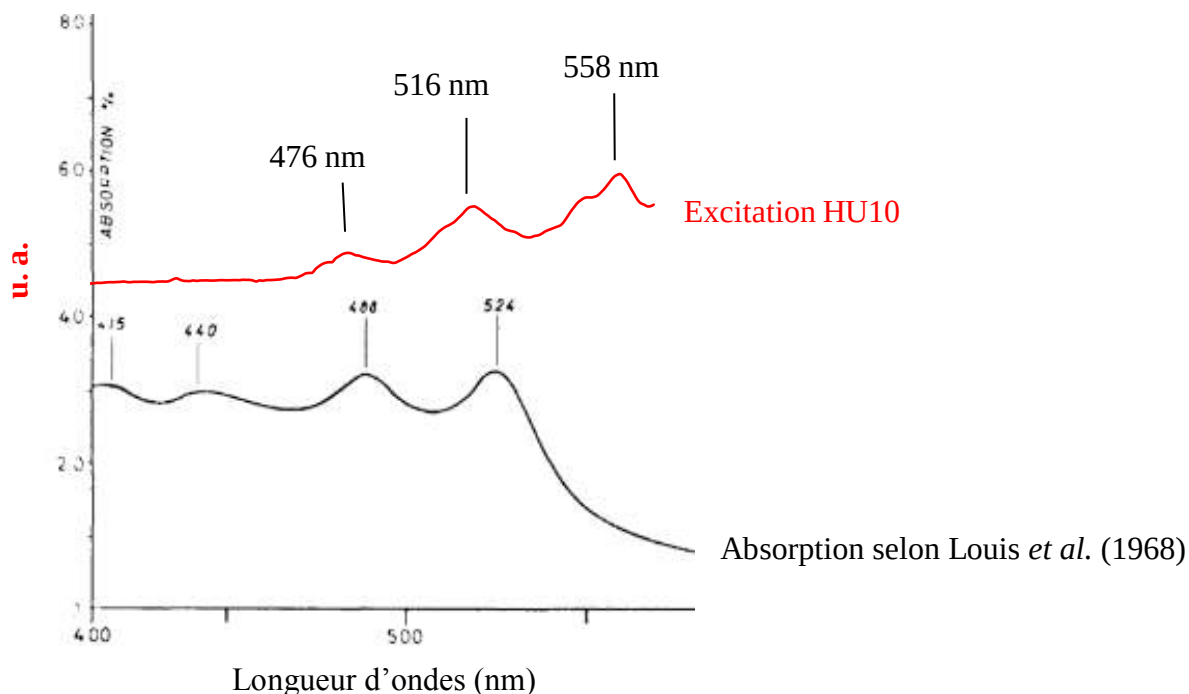


Figure 43 : Comparaison du spectre d'absorption obtenu par Louis *et al.* (1968) et le spectre d'excitation de HU10. Malgré la bande à 558 nm, la corrélation entre les deux spectres est nette.

On constate toutefois qu'une bande supplémentaire apparaît sur le spectre d'excitation, vers 558 nm. Aucune explication n'a été trouvée, excepté qu'il y a probablement un défaut qui génère de l'absorption vers 558 nm. Une telle bande a également été trouvée dans HU09.

L'émission dans le bleu pourrait passer pour la luminescence intrinsèque de l'opale, si elle était toutefois composée d'une seule bande et non de deux. Il pourrait s'agir de pérylènes, selon Mathey & Luckins (1998) (Fig. 44).

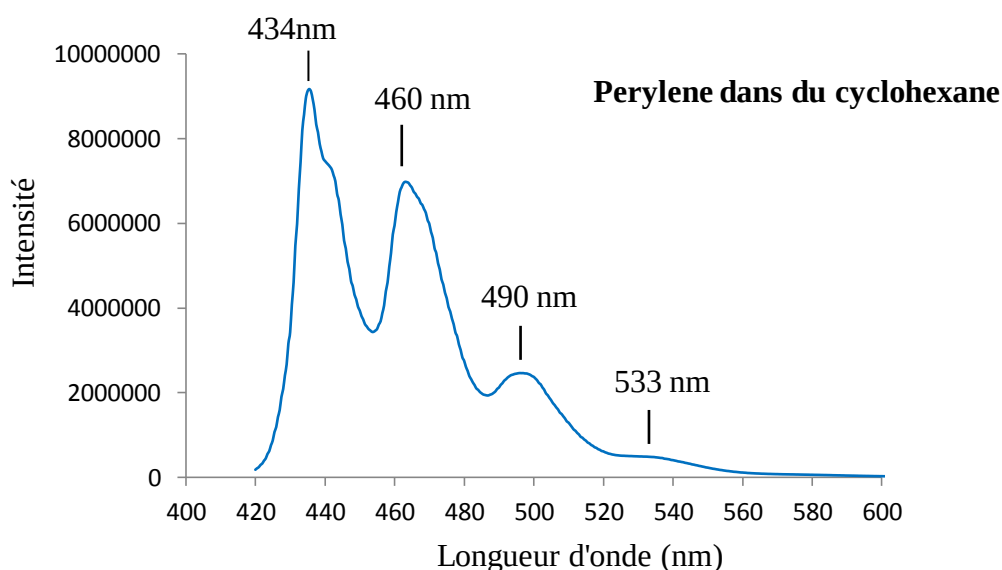


Figure 44: Reproduction du spectre d'émission des pérylènes dans du cyclohexane, d'après les données obtenues par Pralh S. (2012), du Oregon Medical Laser Center. Noter les émissions vers 464 et 530 nm, que l'on retrouve dans les quincyites.
Source : omlc.org/spectra/PhotochemCAD/html/023.html

Le spectre d'émission des pérylènes (sous cette forme) montre quelques similitudes avec l'émission bleue observée au fluorimètre sur les quincyites : des bandes à environ 460 nm, 490 nm et 533 nm (Figure 44).

Ainsi, la luminescence intrinsèque de l'opale est probablement masquée par cette émission.

Il est intéressant de constater que la fluorescence de HU09, plus colorée, est plus difficilement observable à l'œil que pour HU10, pourtant moins colorée. Il peut y avoir plusieurs explications à cela : tout d'abord, HU10 est beaucoup plus poreuse (elle colle à la langue) que HU09. La fluorescence peut ainsi être diffusée sur une plus grande surface. La pierre est également plus hétérogène en lumière blanche ainsi qu'aux UV. Ainsi, le contraste fluorescence orange sur fond plus clair rend peut-être plus visible la fluorescence. A cela peut peut-être s'ajouter un phénomène d'auto-absorption dans HU09, mais on ne peut en être certain.

Luminescence verte.

Les spectres d'émission verts sont conformes en tous points à ceux des uranyles. Pour ce qui est des spectres d'excitation, il y a par contre quelques différences, vues plus haut. Il n'y a pour l'instant pas d'explication à ce phénomène, nous pouvons juste formuler des hypothèses. La teneur en uranyles est sensiblement différente entre HU11 et les spécimens HU12 et HU13. Il serait facile d'en conclure que la teneur en uranyles a une incidence sur la forme générale du spectre d'excitation, mais peut-être est-ce tout simplement dû à la prise du spectre elle-même, plus facile lorsque l'émission est intense que lorsqu'elle est faible (par exemple, la prise des spectres d'émission aux UVC a été bien plus efficace sur HU12 et HU13, qui montrent une fluorescence intense, que sur HU11, qui montre une fluorescence plus faible).

Les spectres des hyalites uranifères sont quant à eux en tous points conformes à ceux obtenus par Fritsch *et al.* (2015) (Fig. 30 et 32).

Pour ce qui est de la fluorescence bleue observée sur la partie blanche de HU12 (voir Figure 21b), le spectre d'émission présenté en Figure 32 nous ayant montré l'absence d'une telle fluorescence, il pourrait en fait s'agir d'un phénomène de diffusion du laser dans le matériau et rien de plus.

Ces constats confortent l'étude menée par Fritsch *et al.* (2015).

Enfin, on peut s'étonner que les opales uranifères étudiées ici présentent une luminescence visible en lumière blanche, notamment en plein jour, alors que ce n'est pas le cas pour HU08, qui, selon son spectre d'excitation, devrait présenter une fluorescence plus forte en lumière blanche qu'aux UV (Figure 39). Aussi, il est important de comprendre que les conditions expérimentales rencontrées par l'opale dans le compartiment à échantillons du fluorimètre ne sont pas les mêmes que celles rencontrées en extérieur, elles-mêmes différentes de celles rencontrées lors de l'observation sous tubes fluorescents (en général dans l'obscurité). Il y a ainsi un gap entre les conditions d'observation à l'oeil nu et celles du détecteur. L'intensité lumineuse reçue par l'échantillon en extérieur (lumière du jour), et notamment en longueurs d'ondes violettes et bleues (environ 406 nm et 471 nm) n'est pas comparable aux 15 Watts des tubes fluorescents, donc la fluorescence non plus. De plus, concernant HU08, il est fort probable que la couleur due à la fluorescence se confonde avec la couleur due à l'absorption, et ne soit donc pas visible de jour. Enfin, la forme du spectre d'émission et surtout de son spectre d'excitation sont inédites.

Relations entre absorptions et émissions :

Enfin, dans l'article de Fritsch *et al.* (2015), les hyalites « uranifères » du Mexique doivent leur couleur dans la masse à une absorption ; hots cette dernière est parfois combinée à de la fluorescence, donnant une teinte un peu plus verte au matériau. Dans le cas de l'échantillon HU13, les spectres d'excitation et d'absorption ont été comparés, comme dans Fritsch *et al.* (voir Figure 45).

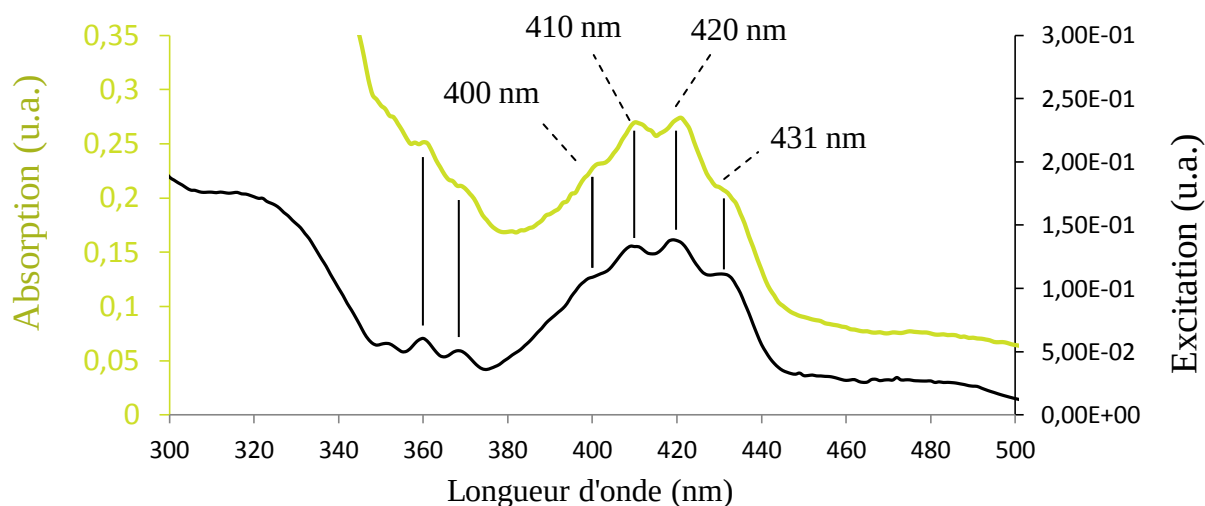


Figure 45 : Juxtaposition des spectres d'excitation et d'absorption de HU13. On constate que les deux spectres se superposent, la position des bandes étant la même.

Les spectres d'excitation et d'absorption de HU13 se superposant, avec le massif de bandes vers 400, 410, 420 et 431 nm (Figure 45), on peut en conclure que l'absorption observée en UV-Vis sur HU13 est responsable de l'émission de fluorescence. Selon les études menées jusque là, l'absorption de l'uranyle engendrant la luminescence de cette dernière, on peut donc en conclure que l'absorption est l'excitation, et que tous ces phénomènes (absorption et émission) se produisent dans le groupement des uranyles. Ce résultat conforte donc l'étude de Fritsch *et al.* (2015).

Cependant, cette règle, qui fonctionne donc pour les quinones mais aussi pour les uranyles, ne permet pas d'expliquer toutes les émissions. Ainsi, si on compare le spectre UV-VIS de HU08 avec son spectre d'excitation, on s'aperçoit qu'on ne peut pas les superposer. Aussi, la couleur dans la masse de HU08 est essentiellement due au continuum d'absorption dans le violet ; continuum qui ne correspond pas aux uranyles. L'absorption et la luminescence n'ont donc pas systématiquement la même origine au sein d'une pierre.

CONCLUSION.

Les divers objectifs fixés au début de ce travail ont globalement été atteints. Ainsi, commencer l'étude par la gemmologie classique et par des aspects autres que la fluorescence a réservé quelques surprises. Il a par exemple été démontré l'utilité du recours à la spectroscopie Raman, même lorsqu'il s'agit de fluorescence. Cette technique reste en effet incontournable pour bien classer le matériau qui va être étudié, notamment lorsqu'il s'agit

d'opale. Dans le cas présent, le Raman a permis de rectifier l'origine géographique supposée d'un des échantillons, ou tout au moins d'en avoir une idée.

De plus, grâce au Raman, il a ici été confirmé l'existence d'un pic spécifique à environ 1555 cm⁻¹ (+/-5 cm⁻¹) dans une hyalite (hongroise en l'occurrence). De même, de la calcite a été trouvée en grande quantité dans de la quincyite (observation au microscope confirmée par le Raman). Si du quartz ou de la sépiolite ont souvent été décelés dans ce type de matériau, c'est semble-t-il la première fois que de la calcite est découverte.

Comme l'avait déjà noté Gaillou, la différenciation entre la luminescence bleu/verte suivant la variété noble/commune de l'opale est sans fondement. De même pour l'origine géographique : si il y a quelques années la probabilité d'avoir une opale à fluorescence bleue en provenance d'Australie était grande, cela est (encore) moins vrai aujourd'hui comme l'attestent certains des échantillons étudiés.

Concernant la luminescence du matériau opale, cette étude conforte les connaissances déjà acquises sur le sujet, malgré quelques divergences d'émission pour la luminescence bleue. Cependant, si l'origine de la fluorescence de l'opale est déjà connue, on peut encore avoir des surprises quant aux émissions.

Ainsi, on a observé ici une certaine cohérence entre les fluorescences bleues observées et l'aspect des spectres d'émission correspondant, ce qui n'était pas forcément le cas de Gaillou (2006). Mais il a aussi été montré l'inverse : ainsi, au moins deux des échantillons avaient dans leur spectre d'émission bleue une importante composante verte qui était pourtant imperceptible par l'oeil. De plus, il a été montré la présence d'uranyles dans une opale à fluorescence bleue, et uniquement décelable par le fluorimètre uniquement aux UVC. Cette donnée n'est pas nouvelle, elle conforte donc certaines observations faites par Gaillou (2006), et montre une fois de plus l'intérêt de la spectroscopie de fluorescence. Enfin, il a été suspecté pour au moins quatre des échantillons à luminescence bleue la présence de trois nouvelles bandes d'émission (dissimulées par le maximum apparent d'émission), non décrites jusque là et dont l'existence reste à confirmer. Des décompositions spectrales mériteraient d'être effectuées sur ces échantillons.

Pour ce qui est de la luminescence orange des quincyites, il y a eu ici un spectre totalement cohérent avec ceux habituellement proposés dans la littérature. En revanche, il semblerait que la phosphorescence vu ici n'ait pas encore été observée par les quelques auteurs qui les ont étudiés, peut-être en raison du caractère peu courant de cette opale. D'autres observations devraient être effectuées. D'autre part, certains des spectres tendent à montrer la complexité des phénomènes entrant en jeux dans le processus de luminescence.

Concernant la fluorescence verte, la bande à 390 nm trouvée sur des spectres d'excitation sur une hyalite de Hongrie est une première, car il n'est fait nulle part mention de cette bande dans la littérature. Une telle bande n'ayant pas été retrouvée dans les autres hyalites, y compris uranifères, il serait intéressant d'analyser d'autres hyalites en provenance de Hongrie (et d'autres pays) afin de vérifier si le phénomène reste anecdotique ou récurrent pour les opales de cette région, et s'il peut se trouver dans des hyalites de pays autres que le Mexique ou la Hongrie. Enfin, une opale à fluorescence jaune-verte a présenté des spectres d'émission et d'excitation inédits et inexpliqués.

Une hyalite à luminescence verte intense (aux UVL et UVC) en provenance du Congo et montrant une phosphorescence de quelques secondes a été observé mais non étudié, faute de temps.

Bien qu'aucune analyse chimique n'ait été effectuée, elle reste tout de même possible pour les opales à luminescence verte et éventuellement orange (les composants organiques peuvent néanmoins être sensibles à certaines conditions expérimentales).

Si l'intensité de la luminescence peut donner une idée de la teneur plus ou moins forte d'un fluorophore, d'autres paramètres doivent être pris en compte, telles l'opacité ou la

transparence du matériau, sa porosité et l'éventuelle présence de fer. Toujours est-il que l'utilisation du fluorimètre s'avère indispensable pour connaître la composition spectrale détaillée d'une émission et notamment les émissions « secondaires » et donc imperceptibles.

L'étude dans le cadre d'un DUG de la fluorescence de l'opale pourrait encore être approfondie mais seulement sur l'une de ces fluorescences, pas sur les trois types de fluorescence à la fois.

L'attrait que suscite aujourd'hui la fluorescence des opales, notamment depuis la découverte des opales uranifères du Mexique, ne se limite pas aux seules collections minéralogiques. L'explosion de l'utilisation des LED et la recherche et développement qu'elle entraîne, pourrait bien voir dans un avenir proche un réel intérêt pour la luminescence bleue, intrinsèque à la silice, ainsi qu'aux pérylènes. De même, la capacité aujourd'hui à « synthétiser » ce matériau sous diverses formes (opale directe et inverse) élargit encore les champs d'applications possibles pour l'opale, au-delà même de la luminescence. Et la découverte récente des opales uranifères de Zacatecas nous prouve bien que des découvertes sont encore à faire.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.

Aguilar-Reyes B. O., Ostrooumov M., Fritsch E. (2005) Estudio mineralogio de la destabilizacion de los opalos mexicanos. *Revista Mexicana de Ciencias Geologicas*, **22**, 3, pp. 391-400.

Barmarin G. (2003) L'histoire condensée de la luminescence et de ses applications en minéralogie-gemmologie, *Gemforum* **14**, [http:// users.skynet.be/bs935067/fluo.htm](http://users.skynet.be/bs935067/fluo.htm) (forum de l'Association Gemmologique de Belgique, Consulté le 10/11/2014 ;

Cassedanne J. P. (1968) L'opale du Brésil. *Bulletin de l'a.f.g.*, **16**, pp. 12-24.

Chen Z., Wang Y., He H., Zou Y., Wang J. & Li Y. (2005) Mechanism of intense blue photoluminescence in silica wires. *Solid State Communications*, **135**, pp 247-250.

Coenraads R. R., Rosas Zenil A. (2006) Leopard Opal: Play-Of-Color Opal in Vesicular Balast From Zimapán, Hidalgo State, Mexico. *Gems & Gemology*, **42**, 4, pp. 236-246.

Costantini L. (2005) The Slovak Opal. A rediscovery of the “Queen of Gems”. Vivit, Kežmarok, Slovakia.

Daiton F. S., Bevington J. C. (1946) The oxidation and inflammation of yellow phosphorus. *Trans. Faraday Soc.*, **42**, pp 377-388;

Driscoll R. J. P., Wolverson D., Mitchells J. M., Skelton J. M., Parker S. C., Molirani M., Khan I., Geeson D., Allen G. C. (2014) A Raman spectroscopic study of uranyl minerals from Cornwall, UK. *The Royal Society of Chemistry Advances*, **4**, 59137-59149.

Donaldson D. M., Robertson J. M., White J. G. (1953) The crystal and molecular structure of perylene. *Proceedings of the Royal Society (Series A)* **220** (1142), pp. 311-321.

Flörke O. W., Jones J. B., Segnit E. R. (1975) Opal-CT crystals. *Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte*, pp. 369-377.

Forster R. J., Bertoncello P., Keyes T. E. (2009) Electrogenerated Chemiluminescence. *Annual Review of Analytical Chemistry*, **2** ; pp 359-85.

Fritsch E., Waychungas G., (1993) Chapter 15: Gemstones. In M. Robbins, Ed., *Fluorescence: Gems and Mineral Under Ultraviolet Light*, Geoscience Press, Phoenix, Arizona, 374 p, 149-174.

Fritsch E., Rondeau B., Ostrooumov M., Lasnier B., Marie A. M., Barrault A., Wery J., Connoué J., Lafrant S. (1999) Découvertes récentes sur l’opale. *Revue de gemmologie a.f.g.*, **138/139**, pp. 34-40.

Fritsch E., Mihut L., Baibarac M., Baltog I., Ostrooumov M., Lefrant S. Wery J. (2001) Luminescence of oxidized porous silicon: surface induced emissions from disordered silica micro- to nanotextures. *Journal of Applied Physics*, **90**, 4777-4782.

Fritsch E., Ostrooumov M., Rondeau B., Barrault A., Albertini D., Marie A. M., Lasnier B., Wery J. (2002) Mexican gem opal: nano- and micro-structure, origin of colour and comparison with other common opals of gemological significance. *The Australian Gemmologist*, **21**, 6, pp 230-233.

Fritsch E., Wery J., Jonusauskas G., Faulques E. (2003) Transient photoluminescence from highly disordered silica-rich natural phases with and without nanostructures. *Physics and Chemistry of Minerals*, **30**, 393-400.

FrondeL C. (1962) The System of Mineralogy of James Dwight Dana and Edward Salisbury Dana, Yale University 1837-1892, 7th edition, *Volume III: Silica Minerals*. Jones Wiley & Sons, New York, pp 334.

Gaillou (2006) Relations entre nanostructure, propriétés physiques et mode de formation des opales A et CT. Thèse de doctorat, Université de Nantes, Faculté des Sciences et des Techniques, 312 p.

Gaillou E., Delaunay A., Rondeau B., Bouhnik-Le Coz M., Fritsch E., Cornen G., Monnier C. (2008) The geochemistry of opals as evidence of their origin. *Ore Geology Reviews*, **34**, pp113-126.

Gaillou E., Fritsch E., Massuyeau F. (2011) Luminescence of gems opals : a review of intrinsic and extrinsic emission. *The Australian Gemmologist*, Fourth Quarter 2011, vol 24, **8**, pp 200-201.

Gaponik N., Eychmüller A., Rogach A. L., Solovyev V. G., Sotomayor Torres C. M., Romanov S. G. (2004) Structure-related optical properties of luminescent hetero-opals. *Journal of Applied Physics*, **95**, 1029-1035.

Gauthier J. P., Mazzero F., Mandaba Y., Fritsch E. (2004) L'opale d'Ethiopie : gemmologie ordinaire et caractéristiques exceptionnelles, *Revue de gemmologie a.f.g.*, **149**, p. 15-23.

Gübelin E. (1986) Les opales mexicaines. *Revue de Gemmologie a.f.g.*, **88**, pp 3-6.

Horton D. (2002) Australian sedimentary opal: why Australia is unique? *The Australian Gemmologist*, **21**, p 8.

Johnson M. L., Kammerling R. C., DeGhionno D. G., Koivula J. I. (1996) Opal from Shewa Province, Ethiopia, *Gems & Gemology*, **32**, 2, pp. 112-120.

Johnson M. L., Koivula J. I. (1997) Gem News: "Leopard Opal" from Mexico. *Gem & Gemology*, **32**, 1, pp 54-55.

Jones J.B., Sanders J. V., Segnit E. R. (1964) Structure of opal. *Nature*, **204**, 4962, pp. 990-991.

Jones J. B., Segnit E. R. (1971) The nature of opal. Part 1: Nomenclature and constituent phases. *Journal of the Geological Society of Australia*, **18**, 1, pp 57-68.

Kar S., Chaudhuri S. (2005) Catalytic and non-catalytic growth of amorphous silica nanowires and their photoluminescence properties. *Solid State Communications*, **133**, pp 151-155.

Koivula J. I., Fryer C. W., Keller C. P., (1983) Opal from Querétaro, occurrence and inclusions. *Gems & Gemology*, **19**, 2, pp. 87-96.

Lacroix A. (1896) Minéralogie de la France (réédité en 1962 chez A. Blanchard, Paris), tome II, p 446, tome III, pp 316-337.

Leechman F. (1982) The opal Book: A complete guide to the famous gemstone. Lansdowne Press, Sydney (1ere edition: 1961), 264 p.

Louis M., Guillemin C. J., Goni J. C. & Ragot J. P. (1968) Coloration rose-carmin d'une sépiolite Eocène, la quincyte, par des pigments organiques. *Advances in Organic Geochemistry*, pp 553-566.

- Mathey A. & Luckins P. (1998) Spatial distribution of perylenequinones in lichens and quincyte (rock) using confocal fluorescence microscopy. *Focus on microscopy 1998*, abstract 48.
- Mazzero F. (2003), A la découverte des gisements d'opale du Shewa, relation de voyage en Ethiopie, *Revue de gemmologie a.f.g*, 148, p 32-35.
- Ostrooumov M., Fritsch E., Lasnier B., Lafrant S. (1999) Spectres Raman des opales: aspect diagnostique et aide à la classification, *European Journal of Mineralogy*, **11**, pp. 899-908.
- Pewklian B. Pring A. & Brugger J. (2004) Opalisation of fossil bone and wood: clues to the formation of precious opal. *Regolith*, pp. 264-268.
- Prowse W. G., Arnot K. I., Recka J. A., Thomson R. H., Maxwell J. R. (1991) The quincyte pigments: quinones in an Eocene clay mineral, *Tetrahedron*, vol. 47, **6**, pp 1095-1108.
- Rey-Debove J., Rey A. (1993) Le Petit Robert, (nouvelle édition 2016) ISBN 978-2-32100-648-0, Dictionnaires Le Robert, Paris, pp 257, 422, 834, 2250, 2619.
- Rondeau B. (1998) Structure et origine de la couleur dans les opales communes. Diplôme d'Université de Gemmologie, Université de Nantes, UFR des Sciences et Techniques, 62 p.
- Rondeau B. (2003) Matériaux gemmes de référence du Muséum National D'Histoire Naturelle: exemples de valorisation scientifique d'une collection de minéralogie et gemmologie. Thèse de doctorat, Muséum National d'Histoire Naturelle, pp 127.
- Rondeau B., Fritsch E., Mazzero F., Gauthier J. P., Cenki-Tok B., Bekele E., Gaillou E. (2010) Play-of-Color Opal from Wegel Tena, Wollo Province, Ethiopia *Gems & Gemology*, **46**, 2, pp 90-105.
- Salván C. M. (2014) Summary of study of fluorescent hyalite opal. <http://www.mineral-forum.com/message-board/viewtopic.php?p=37432#37432> GeoSpectra Scientific Consulting, Guadalajara, Spain (Consulté le 12/10/2014);
- Sanders J. V. (1964) Colour of precious opal. *Nature*, **204**, 4964, pp. 1151-1153.
- Sanders V. J., Darragh P. J. (1971) The Microstructure of precious opal. *The Mineralogical Record*, **2**, 6, pp. 261-268.
- Skuja L. (1998) Optically-active oxygene-deficiency-related centres in amorphous silicon dioxide. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 239, pp 16-48.
- Smallwood A. (1997) A new area for opal nomenclature. *Australian Gemologist*, **19**, pp. 486-496.
- Smallwood A. G., Thomas P. S., Ray A. S. (1997) Characterisation of sedimentary opals by Fourier Transform Raman spectroscopy. *Spectrochimica Acta, Part A*, 53, pp. 2341-2345.
- Smallwood A. G. (1999) Chemical and physical evaluation of Australian precious opal. Degree of Master of Science, Australia.

Smith K. L. (1988) Opals from Opal Butte, Oregon. *Gems and Gemology*, **24**, 4, pp 229-236.

Spencer R. J., Levinson A. A., Koivula J. I. (1992) Opal from Querétaro, Mexico : Fluid Inclusion Study, *Gems & Gemology*, **28**, 1, pp. 28-34.

Taillet R., Villain L., Febvre P. (2013) *Dictionnaire de physique*, éd. De Boeck, Bruxelles, p 672, pp 634-635 ;

Turro N. (1965) *Molecular Photochemistry*, éd W.A. Benjamin Inc., New York;

Urmos J., Sharma S. K., Mackenzie F. T. (1991) Characterization of some biogenic carbonates with Raman spectroscopy. *American Mineralogist*, **76**, pp 641-646;

Watts C. D., Simoneit B. R., Maxwell J. R., Ragot J. P. (1975) The quincyte pigments. A novel series of fossil “Dyes” from an Eocene sediment. 7th *International Meeting of Organic Geochemistry* (1975, Madrid), pp.223-235.

Waychunas, G.A. (1988) Luminescence, X-ray emission and new spectroscopies. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **18** (1), Mineral Society of America, pp 639-698.

Wise R.W. (1993) Queensland Boulder Opal. *Gems & Gemology*, **29**, 1 pp 4-15.

Yu D. P., Hang Q. L., Ding Y., Zhang H. Z., Bai Z. G., Wang J. J., Zou Y. H. (1998) Amorphous silica nanowires: intense blue light emitter. *Applied Physics Letters*, **73**, 21, pp 3076-3078.

Sites Web :

<http://www.mineral-forum.com/message-board/viewtopic.php?p=37432#37432> Consulté le 11/12/2015

http://www.arpege.cnrs.fr/wp-content/uploads/2016/01/Molecules_luminescentes_RET.pdf Consulté le 05/02 2016.

ANNEXES :

Paramétrage du fluorimètre pour les spectres présentés (et les plus représentatifs de l'étude) :

Spectres d'émission :

Echantillon	Décteur	Excitation 1		iHR 320 (Synapse)			Int. Time
		Wavelength Peak (nm)	Slit (nm)	Start (nm)	End (nm)	Slit (nm)	(s)
HU03	CCD	365	1	400	700	2	0,01
HU03	CCD	254	3	400	700	3	1
HU06	CCD	365	3	400	700	3	0.1
HU08	PM	365	2	400	700	3	1
HU09	CCD	365	3	400	650	3	1
HU10	PM	365	3	400	650	2	0,3
HU12	CCD	365	2	400	650	2	0,1
HU13	CCD	365	2	400	650	2	0,1
FR01	PM	233	4	400	600	2, inc. 1	2

Spectres d'excitation :

Echantillon	Excitation 1 (nm)				Emission (nm)		Detector (s)
	Start	End	Inc	Slit	Pic	Slit	Int. Time
HU03	220	510	1	1	515	3	1
HU06	220	510	1	1	515	3	1
HU08	300	530	1	1	548	3	1
HU10	250	560	1	1	577	3	1
HU11	230	460	1	2	503	4	1
	230	460	1	7	524	4	2
	230	460	1	5	545	4	2
HU12	230	460	1	2	504	4	1
	230	460	1	2	524	4	1
	230	460	1	2	546	4	1
	230	460	1	2	570	4	1
HU13	254	450	2	2	524	4	1
FR01	220	450	1	1	504	3	0,3
	220	450	1	1	525	3	0,3
	220	450	1	1	546	3	0,3

Spectre 3D :

Echantillon	Excitation 1 (nm)				iHR 320 (nm)			Detector (s)
	Start	End	Inc	Slit	Start	End	Slit	Int. Time
HU13	254	450	2	2	350	700	2	1