



Article www.geminterest.com :
Site Internet dédié à la gemmologie et à
l'étude des pierres.

Les opales mexicaines: gemmologie et cristallographie. Premières données sur l'évaluation quantitative de la couleur de diffraction.

Mikhail Ostrooumov¹

Résumé.

Ce travail présente la première étude de la couleur de diffraction des opales volcaniques. Deux types de spectres de diffraction des opales ont été obtenus avec l'aide du spectromètre portable (Hyperfine Analytical Network): les spectres de mélange des couleurs ou les spectres de couleur pure. La dépendance de la longueur d'onde de la lumière diffractée a été étudiée comme la fonction du diamètre des lépisphères ou agrégats de nanoparticules de silice qui forment ces opales. La caractérisation spectrale des opales nobles requiert l'obtention des spectres et les calculs colorimétriques nécessaires. Cela permet d'obtenir ainsi la description objective de couleurs de diffraction qui ont été produits par des opales naturelles et volcaniques.

Abstract.

This paper presents the first study of the diffraction colors of volcanic opals. Two types of diffraction spectra were obtained from colors diffracted by volcanic "fire" opals by the Hyperfine Analytical Network portable spectrometer: spectra due to a mixture of diffracted colors, and spectra of pure diffracted colors. The wavelengths of diffracted colors were studied as a function of the diameter of the lepispheres or aggregates of silica nanoparticles that form these opals. To characterize the spectra of volcanic opals, their spectra must be accurately recorded and their colorimetric parameters calculated. It is then possible to obtain a precise objective description of the diffracted colors produced by natural and volcanic opals.

Introduction :

Ce travail est le résultat des recherches du projet ECOS NORD « Spectrométrie et microstructure de l'opale noble et commune » entre l'Université de Nantes (France) et l'Université de l'état de Michoacan (Mexique). Le but de ce projet scientifique a été de mieux comprendre certains aspects spectrométriques et microstructuraux encore inexplorés des opales nobles et communes des gisements volcaniques du Mexique.

Il y a relativement peu d'études sur les opales communes et gemmes du Mexique. A l'occasion d'une collaboration internationale (France-Mexique), nous avons débuté divers travaux dont le but est:

1. La substitution de l'utilisation de la diffraction de rayons X par la diffusion Raman, méthode non destructive, comme sonde de la structure des opales.
2. L'étude microstructurale.
3. L'interprétation du processus de la stabilité/instabilité.
4. Les recherches de l'origine de la couleur dans la masse et des couleurs de diffraction et leur évaluation quantitative.

Nous avons fait des progrès significatifs dans la compréhension et le développement des deux premiers thèmes de recherches (Ostrooumov et al., 1999 ; Fritsch et al., 2002), mais jusqu'au présent il n'y a pas aucune publication sérieuse ou s'explique, par exemple, les différences entre les opales stables et instables (Fritsch et al., 1999). En même temps, nous avons démontré que d'une façon général, la couleur dans la masse des opales due à des inclusions (Fritsch et al., 2002). D'autre part, des problèmes de l'évaluation quantitative de la couleur des opales, autant en masse que de diffraction, sont rarement cités dans la littérature gemmologique.

Généralités :

La caractéristique gemmologique principale des opales nobles est un jeu de couleur dû à la diffraction de la lumière sur le réseau tridimensionnel régulier des billes de silice (Sanders, 1964 ; Caseiro, Gauthier, 1995). C'est la couleur pseudochromatique. Celle-ci change avec la direction de la lumière ou avec l'angle d'observation de l'échantillon. Les particularités spécifiques de cette couleur (la clarté, la forme du dessin de la couleur et sa distribution sur la surface) déterminent le prix et l'utilisation des opales en joaillerie. Dans la bibliographie minéralogique et gemmologique, il y a peu de critères objectifs qui permettent de décrire exactement toute la diversité des couleurs des opales nobles. En particulier on ne nous donne pas les caractéristiques quantitatives de la couleur de diffraction des opales (Deniskina et al., 1985). De plus, on peut dire que les différentes descriptions et explications subjectives compliquent la généralisation et l'analyse des données sur les couleurs des opales nobles.

Pourtant, on sait bien que la couleur des minéraux se mesure simplement à l'aide de méthodes colorimétriques (Ostrooumov et al., 1987a ; Langer et al., 1995). Pour calculer les caractéristiques colorimétriques de la couleur, il faut obtenir les spectres visibles d'absorption ou de réflexion des minéraux. Il est alors simple d'enregistrer et d'interpréter les spectres de jeu de couleurs des opales. C'est l'objet de ce travail.

Echantillonnage :

Nous avons enregistré les spectres de diffraction pour 50 échantillons d'opales nobles. Ces opales ont été extraites de gisements mexicains, principalement de plusieurs régions de l'Etat du Queretaro (Esperanza, Iris, Trinidad, Yerbabuena gisements - Figure1).



Figure 1 : Bruts d'opale. Mine Iris. Etat Queretaro. Mexique

Les opales se présentent sous forme de masses nodulaires et de fragments au sein de roches volcaniques acides : rhyolites, andésites et trachytes. Les opales nobles de Queretaro ont des couleurs où prédominent le rouge, le jaune flamboyant et l'orange (Gübelin, 1986). Plus rarement on trouve des opales transparentes avec une coloration aqueuse ou laiteuse. Ces variétés d'opales nobles montrent souvent différents jeux de couleurs : rouge, orange, jaune, vert. Enfin parfois, on peut rencontrer le bleu et le violet dans les couleurs de diffraction.

Obtention des spectres :

Des spectres visibles de la couleur de diffraction des opales ont pu être obtenus sur un instrument spectrométrique portable : Hyperfine Analytical Network (Han Atalay, 1995). Ce spectromètre permet une caractérisation non destructive des matériaux grâce à des analyses par spectromètre polyvalent Raman, transmission et émission. Cet instrument est mis à notre disposition au Laboratoire de Physique Cristalline de l'Institut des Matériaux de Nantes (France). Les conditions d'enregistrement ont été les suivantes (Figure 2) : une source de lumière polychromatique QTH 3100 K éclaire l'opale à analyser. Les rayons diffractés par l'opale sont recueillis par une sonde qui émet simultanément une lumière polychromatique afin d'éliminer l'image d'ombre (ghost image) qui modifie le phénomène de diffraction (Fraden, 1996). Cette sonde transmet la lumière diffractée au spectromètre par une fibre optique.

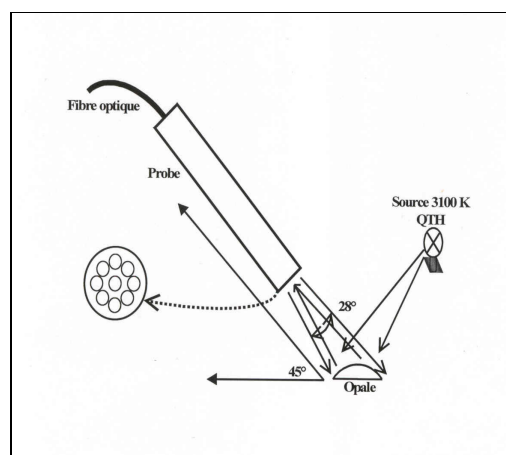


Figure 2 : Schéma d'obtention des spectres de diffraction des opales.

Application à l'évaluation de la différence de couleur :

Le système de mesure de couleur de la Commission Internationale d'Eclairage (CIE), fondé sur la perception physiologique de couleur, a été utilisé pour décrire les caractéristiques des couleurs des minéraux (Ostrooumov et al., 1987 ; Langer et al., 1995). La couleur d'un minéral est assignée des coordonnées dans le diagramme de couleur CIE (Figure 3).

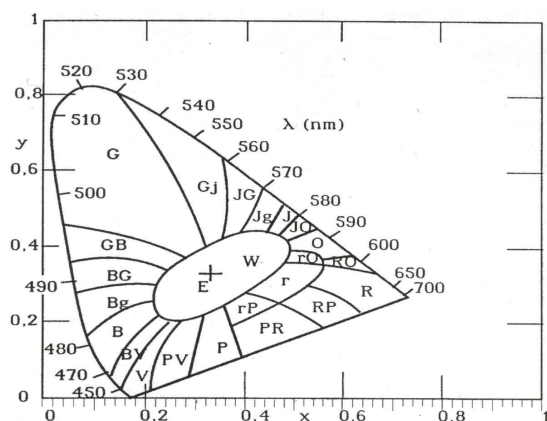


Figure 3 : Tonalités principales dans le système XYZ (Desvignes, 1991) : B - bleu ; BV - bleu-violet ; BG - bleu-vert ; GB - vert-bleu ; G - vert ; Gj - vert jaunâtre ; Jg - jaune-vertâtre ; JG - jaune-vert ; J - jaune ; JO - jaune-orangé ; O - orangé ; rO - rose-orangé ; RO - rouge-orangé ; r - rose ; R - rouge ; rp - rose-pourpre ; RP - rouge-pourpre ; P - pourpre ; PV - pourpre-violet ; V - violet ; W - blanc ; E - lumière.

Des logiciels spécifiques sont utilisés pour calculer les paramètres de la couleur du minéral directement à partir des spectres d'absorption optiques ou de réflexion. Les paramètres de couleur sont les caractéristiques objectives de la couleur du minéral qui expriment leurs particularités cristallographiques. Des méthodes colorimétriques sont largement répandues pour l'évaluation de couleur des pierres gemmes (Platonov et al., 1984). Récemment, les spectres visibles d'absorption ou de réflexion ont été employés pour aider à mesurer la couleur de

différentes pierres gemmes (Ostrooumov et al., 1987 a,b ; Projor, Ostrooumov, 1992).

Lorsqu'on demande à un observateur placé dans un environnement lumineux constant de définir la teinte d'un stimulus, sans passer par une mesure colorimétrique, puis qu'on détermine les coordonnées x , y de ce stimulus, on constate qu'à chaque teinte reconnue correspond un domaine dans le diagramme de chromaticité (Fig. 3). Il est remarquable que les parties des contours de ces domaines qui correspondent à une frontière de longueur dominante (par exemple, entre bleu-vert et bleu-vertâtre) ne relient pas nécessairement la sensation à l'information psychophysique donnée par la colorimétrie. Il existe de nombreuses méthodes de description d'une couleur, ayant pour caractéristique commune d'utiliser trois informations reprises pour définir un espace de représentation spécifique à trois dimensions (Judd, Vichetzky, 1978 ; Desvignes, 1991). Dans la vision des couleurs, la sensation visuelle interprète l'impression colorée selon la nuance (hue) ou tonalité, la saturation (chroma) ou niveau de coloration et la clarté.

Nuance (hue)

La nuance ou tonalité chromatique est l'attribut de la sensation visuelle qui suscite les dénominations de couleur telles que bleu, verte, jaune, rouge, pourpre, etc. C'est le correspondant psychosensoriel approximatif de la « longueur d'onde dominante ».

Saturation (chroma)

La saturation permet, dans la sensation visuelle, d'estimer la proportion de couleur chromatiquement pure (monochromatique) contenue dans la sensation totale. Au plan psychosensoriel la saturation définit subjectivement le caractère plus ou moins coloré, « plus ou moins vif », d'une source ou d'une surface par opposition au blanc (achromatique).

Clarté (lightness)

La clarté est l'attribut de la sensation visuelle selon lequel un corps paraît transmettre ou réfléchir par diffusion une fraction plus ou moins grande de lumière, c'est-à-dire s'il apparaît clair ou foncé. Sa variation, linéaire, est indépendante de la nuance et de la saturation. Chaque couleur peut être caractérisée par ces trois valeurs, et trois valeurs repèrent une seule couleur.

Résultats expérimentaux :

Spectrométrie.

En premier lieu, il faut donner la caractéristique visuelle des couleurs de diffraction des échantillons typiques d'opales nobles (Tableau 1).

On peut dire que la valorisation visuelle est très subjective et peut difficilement caractériser exactement les couleurs d'opales. C'est pourquoi nous allons considérer les spectres de diffraction.

Tableau 1 : Caractéristique visuelle des couleurs de diffraction des échantillons typiques d'opales nobles

N Ech.	Couleur visuelle	Couleur de diffraction
12	Rouge	Toutes les couleurs, mais les rouges et les rouge-oranges prédominent.
37	Orange	Les couleurs rouges prédominent, dans certaines parties - vertes et faible bleue
38	Jaune	Verte - orange avec une très faible bleue.
40	Jaune clair	Toutes les couleurs, les plus intenses sont la verte et la bleue.
9	Laiteuse	S'observent les couleurs rouges, vertes et le mélange de ces couleurs.
45	Aqueuse	Verte très intense moiré, couleur rouge séparée moins intense.

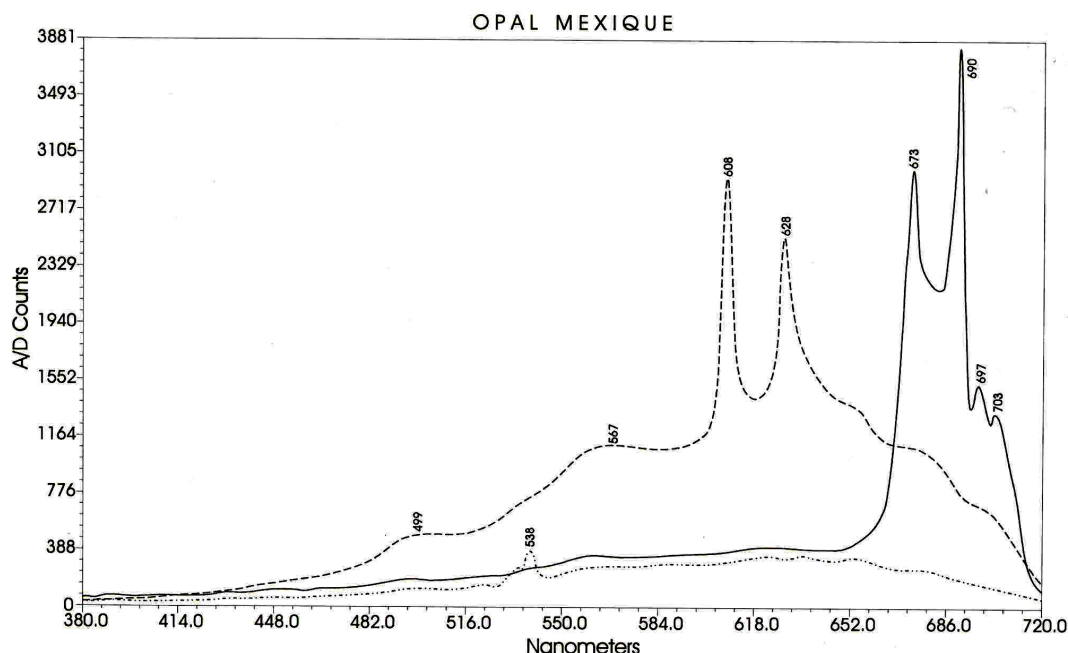


Figure 4a : Spectres de diffractions des opales rouges.

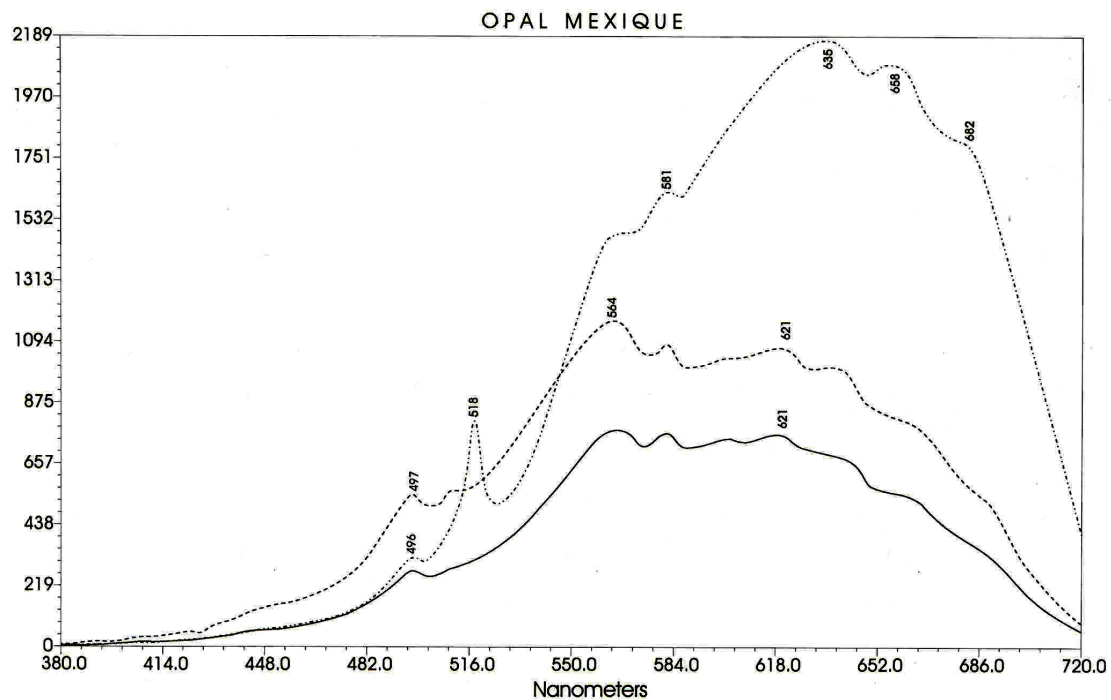


Figure 4b : Spectres de diffractions des opales oranges.

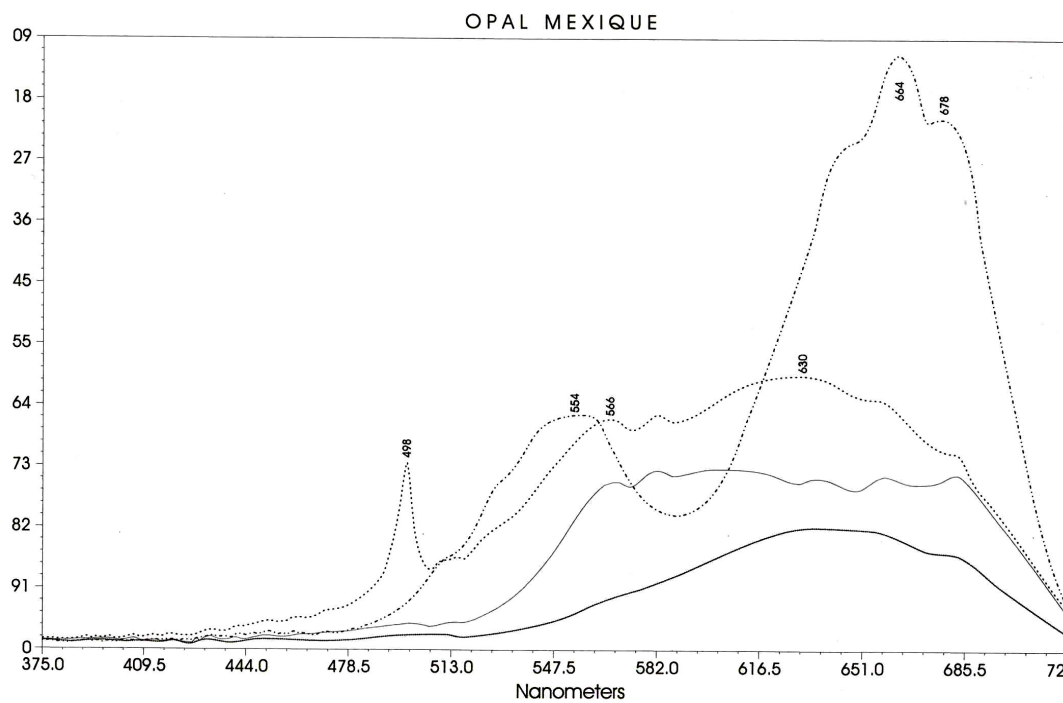


Figure 4c : Spectres de diffractions des opales jaunes.

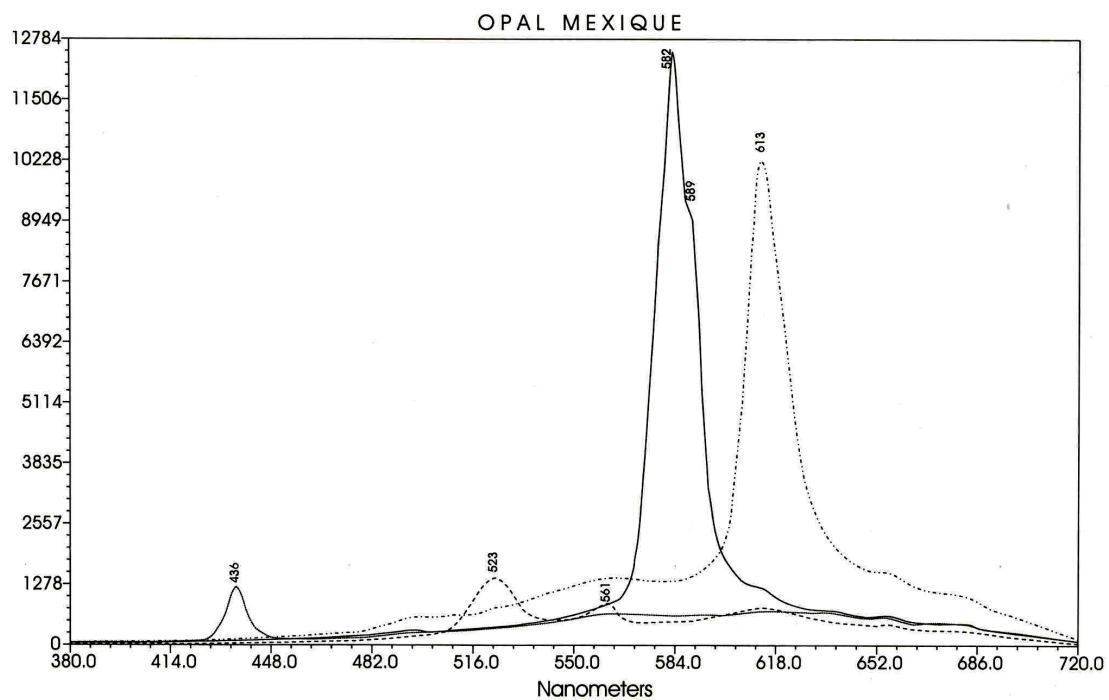


Figure 4d : Spectres de diffractions des opales jaunes clairs.

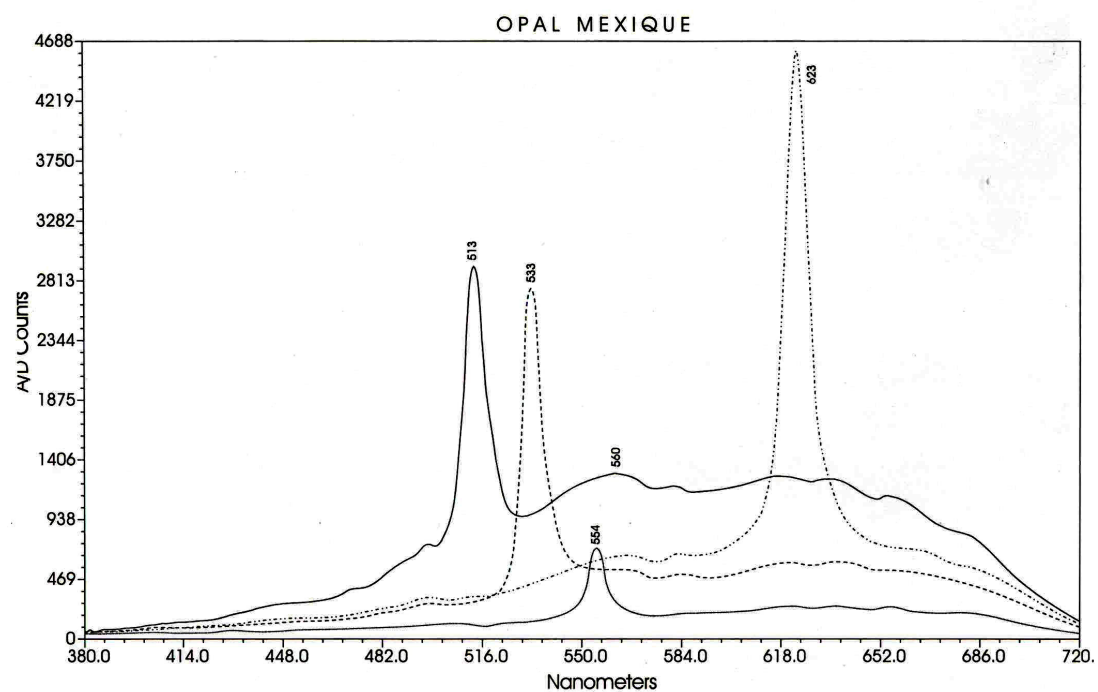


Figure 4e : Spectres de diffractions des opales laiteuses.

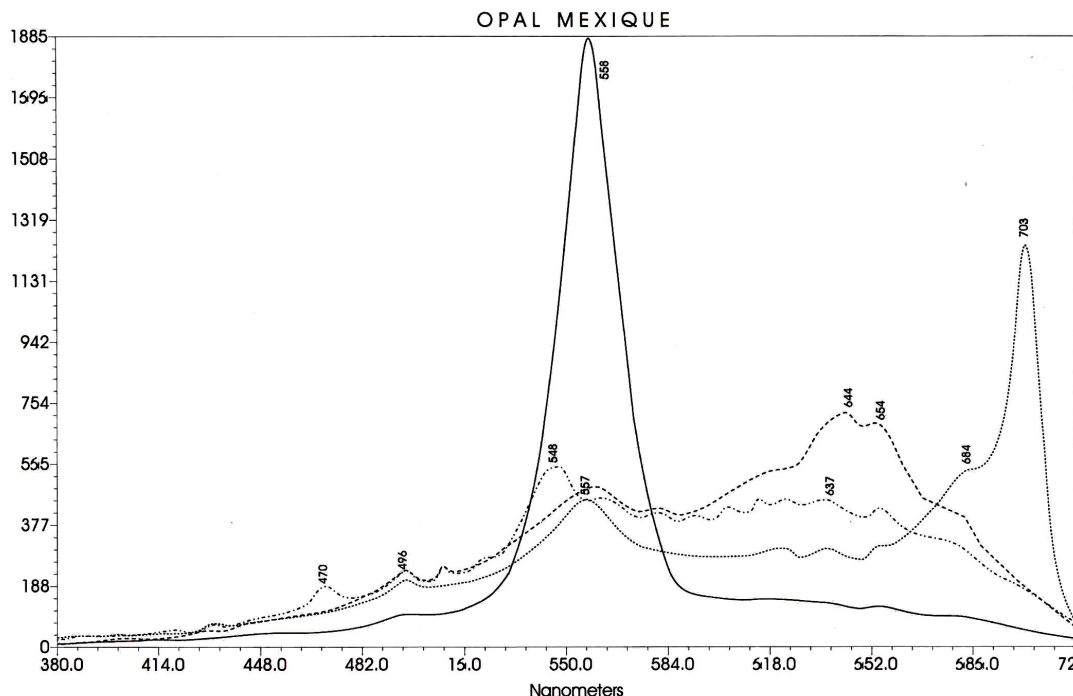


Figure 4f : Spectres de diffractions des opales aqueuses.

Tout d'abord il faut montrer les particularités des spectres d'opales de feu nobles (Tableau 2). Ainsi, les opales rouges (Figure 4a) se caractérisent par des spectres de diffraction très spécifiques: on observe deux bandes dans le domaine orange, rouge moyen et rouge extrême des longueurs d'onde les plus longues du spectre visible ($\lambda=608$ et 630 nm ou $\lambda=676$ et 696 nm). Ces bandes sont symétriques, intenses et étroites. La largeur maximum sur la bande à $\frac{1}{2}$ d'intensité est 3-6 nm. Il y a aussi deux bandes très faibles et larges dans le domaine vert-jaune ($\lambda=560$ nm) et vert-bleu ($\lambda=498$ -500 nm).

Les spectres de diffraction des opales orange ont des bandes larges (Figure 4b). La largeur atteint 80 nm dans les domaines bleu-vert et vert-jaune ($\lambda=517$ et 564 nm), orange-rouge et rouge moyen ($\lambda=632$ et 655 nm). Les derniers prédominent toujours par leur intensité. En général, l'intensité de la couleur de diffraction de ces opales est moindre que pour les opales rouges. On observe aussi l'apparition d'une bande faible dans le domaine bleu-vert ($\lambda=498$ nm).

Dans un échantillon jaune on observe deux types de spectres (Figure 4c).

Le premier type a seulement une bande dans les différents domaines du spectre visible : violet moyen et violet bleu ($\lambda=436$ nm) et jaune-orange ($\lambda=583$ nm). Ces bandes sont symétriques, intenses et étroites, la largeur est de 10-16 nm. Le deuxième type se caractérise par la présence d'une bande intense dans le domaine vert moyen et vert jaune ($\lambda=524$ nm) ou rouge moyen et rouge extrême ($\lambda=610$ nm) avec certaines bandes d'intensité très faible (Tableau 2).

Dans cette série d'opales de feu en comparaison avec les variétés d'opales rouges et orange, les spectres d'opales jaunes se caractérisent par une position différente des bandes principales (Figure 4d). Elles se placent à des longueurs d'onde plus courtes : bleu-vert et vert moyen ($\lambda=499$ et 554 nm). Il faut noter que ces spectres montrent une bande plus intense dans le domaine bleu-vert. On observe aussi un autre type de spectre avec deux bandes dans les domaines vert moyen ($\lambda=554$ nm) et rouge ($\lambda=665$ nm) qui sont plus symétriques et plus étroites que les autres bandes de ces spectres, avec une largeur de 30-60 nm.

Les opales de couleur laiteuse (Figure 4e) ont des spectres caractérisés par une ou deux bandes dans les domaines vert moyen ($\lambda=558-560$ nm) et orange-rouge ($\lambda=653-700$ nm). S'il y a deux pics, leurs intensités relatives sont variables. Ces bandes sont très larges, d'une largeur de 10-25 nm, de plus

faible intensité que les autres bandes de spectres.

Les spectres d'opales aqueuses (Figure 4f) ont seulement une bande intense et étroite. Sa largeur est de 6-9 nm dans le domaine vert moyen ($\lambda=510$; $\lambda=533$; $\lambda=555$ nm) ou orange-rouge ($\lambda=625$ nm).

Tableau 2 : Observation. Intensité relative des bandes : p-puissant, m-moyen, f-faible.

N° Ech.	Couleur visuelle	Bandes de diffraction, nm			
		400	500	600	700
12	Rouge - Pourpre	499f	567f	608p 628p 673p 690p 697f	703f
37	Orange	497f	518m 564f 581f	621f 635p 658f	
38	Jaune	498m	554m 566f	630f 641f 664p 678f	
40	Jaune clair	436m 498f	523m 561f 582p	613p	
9	Laiteuse	470f 496f	548f 558p	644f 654f 684f	703p
45	Aqueuse		513p 533p 554m 560f	623p	

Ainsi peut-on noter deux types de spectres de diffraction des opales: les spectres de mélange de couleurs, par exemple, rouge-verte ou les spectres de couleur presque pure rouge, orange, verte, bleue, etc. Les spectres de mélange ont des bandes plus larges et moins intenses que les spectres de couleur presque pure. Dans ces spectres, on peut observer d'autres bandes très faibles

avec des bandes intenses et étroites. Ces dernières sont aussi plus symétriques. Les bandes dans le domaine d'ondes plus longues (orange-rouge) sont systématiquement plus étroites et symétriques que les bandes avec des longueurs d'ondes plus courtes (dans le domaine vert-bleu).

Discussion et conclusion :

On sait bien que la large gamme des couleurs de diffraction des opales naturelles dépend du diamètre des sphères de silice et d'une orientation organisée de leur réseau périodique (Caseiro, Gauthier, 1995). La formule pour calculer les couleurs monochromatiques des opales est : $\lambda_{\max} = 2.37D$, où D est le diamètre des sphères de silice (Sanders, 1964). D'autre part, la longueur d'onde minimum qui peut diffracter se trouve par la formule :

$$\lambda_{\min} = \lambda_{\max} \sqrt{1 - 1/\mu^2} = 0.72\lambda_{\max}.$$

On sait que les opales nobles d'origine sédimentaire (Australie, Brésil) sont constituées de sphères de silice homogènes par leur taille, d'un diamètre de 150 à 320 nm. Ce dernier paramètre détermine la couleur ou la diversité de la coloration diffractée. Par la formule de J. Sanders (1964) on peut dire que de petites sphères de silice D=150-180 nm déterminent la couleur violette-bleue. La couleur verte est typique d'opales caractérisées par des sphères d'un plus grand diamètre D=200-236 nm. Enfin, les plus grandes sphères de silice D=240-316 nm déterminent l'apparition des couleurs dans le domaine jaune-orange-rouge. Les opales qui sont constituées de plus grandes particules D>320 nm n'ont pas de couleur de diffraction.

Ainsi, dans le cas spécial des opales sédimentaires (Australie, Brésil) la longueur d'onde de la lumière diffractée dépend du diamètre des sphères de silice: c'est la dépendance directe. C'est pourquoi les opales avec des petites sphères de silice ont en général un jeu de couleurs violet tandis que les opales avec de grandes sphères de silice se caractérisent par un jeu de couleurs rouge. On peut donc, par le spectre de diffraction, déterminer la constitution des opales et le diamètre des billes de silice.

La couleur de diffraction des opales volcaniques du Mexique est due à leur nanostructure spécial (Fritsch et al., 2002). L'unité élémentaire constituant ces opales est un grain pseudosphérique d'environ 20 à 40 nm de diamètre. Dans l'opale noble ils sont regroupés en pseudosphères ou lèpisphères, régulièrement ordonnées et de taille appropriée à la diffraction de la lumière, cimentées par des grains non ordonnés. Dans les spectres de diffraction des opales volcaniques, les bandes correspondent à la présence de pseudosphères de silice de différentes tailles. Si dans l'échantillon on observe différents types de spectres, la taille des pseudosphères change dans l'intervalle déterminé. S'il n'y a pas de variations spectrométriques, la constitution des opales est assez homogène. Ce dernier cas est typique pour les opales ayant des spectres avec des bandes intenses, symétriques et étroites. Au contraire, les spectres ayant des bandes larges, asymétriques et faibles sont typiques d'opales hétérogènes.

La couleur de diffraction a une intensité plus ou moins forte pour toutes les variétés d'opales volcaniques, mais les opales de feu rouge, orange et jaune se caractérisent par une plus grande intensité de la couleur de diffraction. Les calculs préliminaires montrent que toutes les couleurs de diffraction ont une assez grande pureté (P=65-90%). Donc elles sont presque monochromatiques, comme attendu. La couleur de diffraction rouge, orange et verte ($\lambda=550-630$ nm) est plus typique pour les opales mexicaines. La couleur de diffraction bleue et violette ($\lambda=450-480$ nm) est plus rare.



Figure 5 : Opales de Magdalena. Mine San Martín. Etat Jalisco. Mexique

La plupart des opales volcaniques mexicaines (Fig. 5) se caractérisent par des couleurs de diffraction ayant des bandes dans les domaines rouge-orange et vert-jaune. Les directions de recherche futures soulevées par ce premier travail sont multiples: Quelle est la relation entre l'intensité des couleurs diffractées et la structure de l'opale ? Les couleurs diffractées sont-elles vraiment à relier à la couleur dans la masse (a priori indépendante

car due aux inclusions) ou à certaines caractéristiques de la microstructure (par exemple la régularité du réseau) ? Pourquoi les zones diffractant la lumière occupent-elles apparemment un petit volume seulement dans les opales volcaniques mexicaines ? Autant d'interrogations auxquelles on pourra répondre par une étude combinée des couleurs de diffraction et de la structure de l'opale mexicaine.

Références :

- Caseiro, J., Gauthier, J.P., (1995) : Microscopie électronique et gemmologie. *Analisis*, v.24, 18-25.
- Desvignes, F. (1991) : Rayonnements Optiques. Masson ed., Paris, 310 p.
- Fraden, J. (1996) : Modern Sensors. AIP ed., 556 p.
- Deniskina, N., Kalinin, D., Kasantseva, L., (1985). Gem opals. Nauka ed. 125 p. Novosibirsk (en Russe).
- Fritsch E., Ostrooumov M., Rondeau B., Barreau A., Albertini D., Marie A.-M., Lasnier B., Wery J. 2002. Mexican Gem opals : nano-and microstructure, origin of colour, comparison with other common opals of gemmological significance. *Australian Gemmologist*, 21, 230-233.
- Fritsch E., Rondeau B., Ostrooumov M., Lasnier B., Marie A.-M., Barraut A., Wery J., Connoué J., - Lefrant S. (2002). Découvertes récentes sur l'opale. *Revue de Gemmologie*, n° 138/139, 34-40.
- Gübelin, G., (1986). Les opales mexicaines. *Revue de Gemmologie*, a.f.g., 88, 3-8.
- Han Atalay (1995) : Optical Resonance Cavity Analyser - ORCA. *Analisis*, v.24, 46-48.
- Jadd, D., Vichetsky, G., (1978). Colour in science and technique. Mir ed. Moscow.
- Langer, K., Platonov, A., Rossman, G., (1995). Optical absorption spectroscopy. In book « Advanced Mineralogy », Springer-Verlag ed., Berlin, 109-123.
- Ostrooumov, M.N., Vochmentzev, A., Glazov A., (1987a): Colorimétrie des minéraux. *Nature*, Moscou, N.6, 43-53, (en Russe).
- Ostrooumov, M., Vochmentzev A., Marin, Yu., (1987b). Colorimètre de l'amazonite. *Mémoires de la Société Minéralogique de l'URSS*, 1, 77-84, (en Russe).
- Platonov, A., Taran, M., and Balitsky, V., (1984). Nature de couleur des pierres précieuses. Nedra ed., Moscou (en Russe).
- Projor, S., Ostrooumov, M., (1992). Colorimétrie de la néphrite. *Mineralogicheski Zhurnal*, 4, 48-52 (en Russe).
- Sanders, J. (1964) : Colour of precious opal. *Nature*, London, 204, 1151-1153.

1 : Université Michoacana de San Nicolas de Hidalgo, Institut des Recherches Métallurgiques, Département de Géologie et Minéralogie, Edifice « U », Ville Universitaire, 58000 Morelia, Michoacan, Mexique ; ostroum@zeus.umich.mx