

Université de Nantes
U.F.R. Sciences et techniques
Pr. Fritsch
Dr. Rondeau

Diplôme d'Université de Gemmologie
2017-2018

MEMOIRE EXPERIMENTAL

L'OPALE VIOLETTE D'ARGENTINE

Pauline GOOTS

Table des matières

Introduction	2
1 Présentation des échantillons	3
2 Méthodes expérimentales	4
2.1 Analyses gemmologiques classiques	4
2.2 Spectroscopie	4
2.2.1 UV-Vis-Nir	4
2.2.2 FTIR	5
2.2.3 Raman	5
2.2.4 FT-Raman	6
2.3 Analyses chimiques	6
2.3.1 EDXRF	6
2.3.2 MEB	6
3 Résultats	7
3.1 Analyses gemmologiques classiques	7
3.2 Spectroscopie	10
3.2.1 UV-Vis-Nir	10
3.2.2 FTIR	12
3.2.3 Raman	14
3.2.4 FT-Raman	16

3.3	Analyses chimiques	18
3.3.1	EDXRF	18
3.3.2	MEB	19
4	Discussion	24
4.1	Analyses gemmologiques classiques	24
4.2	Spectroscopie	24
4.2.1	UV-Vis-Nir	24
4.2.2	FTIR	25
4.2.3	Raman	25
4.2.4	FT-Raman	28
4.3	Analyses chimiques	28
4.3.1	EDXRF	28
4.3.2	MEB	28
	Conclusion	30
	Remerciements	31
	Bibliographie	32

Introduction

Ce sujet m'a été proposé par un de mes professeurs de l'Université de Nantes, M. Benjamin Rondeau, lui-même auteur de beaucoup d'articles et travaux sur l'opale. Cette proposition fut très intéressante car, à ma connaissance, l'intérêt des opales est en général porté sur les opales précieuses. Il m'a ensuite été remis un échantillon brut d'opale violette d'Argentine, transformé en petits échantillons et une lame mince issue de ce même brut.

Tout au long de ce mémoire, les tests et résultats réalisés sur ces échantillons seront présentés. Les idées principales sont de comprendre l'origine de la couleur, analyser toutes les inclusions et éléments surprenants de la surface. Pourquoi la lame mince translucide possède-t-elle une couleur différente du brut opaque ? Les inclusions causent-elles la couleur violette ? Cela vient-il des conditions de formation ? L'origine géographique est-elle importante ? Se révèle-t-elle dans les résultats d'analyses ? Toutes ces questions seront la ligne conductrice de ce mémoire.

Pour commencer, quelques renseignements sur les opales sont indispensables. La grande majorité des informations glanées concernent les opales précieuses et les articles concernant les opales communes sont généralement dirigés vers des gisements autres que l'Argentine.

Tout d'abord, l'opale est une silice hydratée (formule $\text{SiO}_2, n\text{H}_2\text{O}$) partiellement cristallisée ou amorphe. Sa teneur en eau est très variable : de 4 à 10%, pouvant atteindre environ 20% pour certaines. Elle peut se former dans un milieu sédimentaire ou volcanique. Bien souvent, elle présente un jeu de couleur (opale précieuse) dû à la diffraction sur un empilement de sphérules de silice. Les opales communes n'ont aucun jeu de couleur et présentent une large gamme de couleur. Cette espèce d'opale sera le sujet de mon étude.

Les gemmologues parlent d'opales précieuses et communes, alors que les minéralogistes préfèrent la classification structurale de Jones & Segnit qui sépare les opales en 3 catégories :

- Les opales C, qui possèdent de la cristobalite bien ordonnée et la présence d'un peu de tridymite
- Les opales CT, qui possèdent de la cristobalite désordonnée et de la tridymite
- Les opales A, qui sont extrêmement désordonnées, presque amorphe.

En reprenant les mots du site « GemNantes » dans la rubrique « Opales », les principales impuretés des opales sont : Al, Ca, Fe, K, Na, et Mg. En plus petites quantités se présentent aussi : Ba, Zr, Sr, Rb, U, et Pb. Concernant l'origine de la couleur, de grandes concentrations en fer peuvent induire des couleurs plus foncées (de jaune à chocolat).

Pour les opales communes mauves et violettes (site gemmo.eu), on nous parle d'inclusions de cinabre pour les opales du Montana (Fritsch et Al., 2002 ; Rondeau ,1998).

En vous souhaitant de l'intérêt pour ce travail et une bonne lecture !

Chapitre 1

Présentation des échantillons

L'ensemble de ces échantillons, d'opale d'Argentine, a été fourni par le professeur Benjamin Rondeau, et toutes ces opales proviennent d'un seul et même brut.

Lame mince (parfois appelée "slice")	PG 02	PG 03
		
Dim. : ~ 40,67x25,11 mm	Dim. : ~ 6,22x4,90x2,48 mm	Dim. : ~ 5,44x2,95x1,43 mm
Poids : 26,15 ct	Poids : 0,31 ct	Poids : 0,7 ct
PG 03	PG 04	PG 05
		
Dim. : ~ 6,35,4,59x2,88 mm	Dim. : ~ 5,77x4,99x2,17mm	Dim. : ~ 8,24x5,54x0,78 mm
Poids : 0,19 ct	Poids : 0,16 ct	Poids : 0,14 ct

Chapitre 2

Méthodes expérimentales

2.1 Analyses gemmologiques classiques

Pour ces analyses classiques, les instruments suivants ont été utilisés :

- Binoculaire Leica M165C
- Loupe 10x
- Une boîte à ultra-violet (UV courts à 254 nm et UV longs à 365 nm)
- Un spectroscope à main
- Un dichroscope de Londres
- Un filtre Chelsea
- Un réfractomètre RD56
- Un polariscope

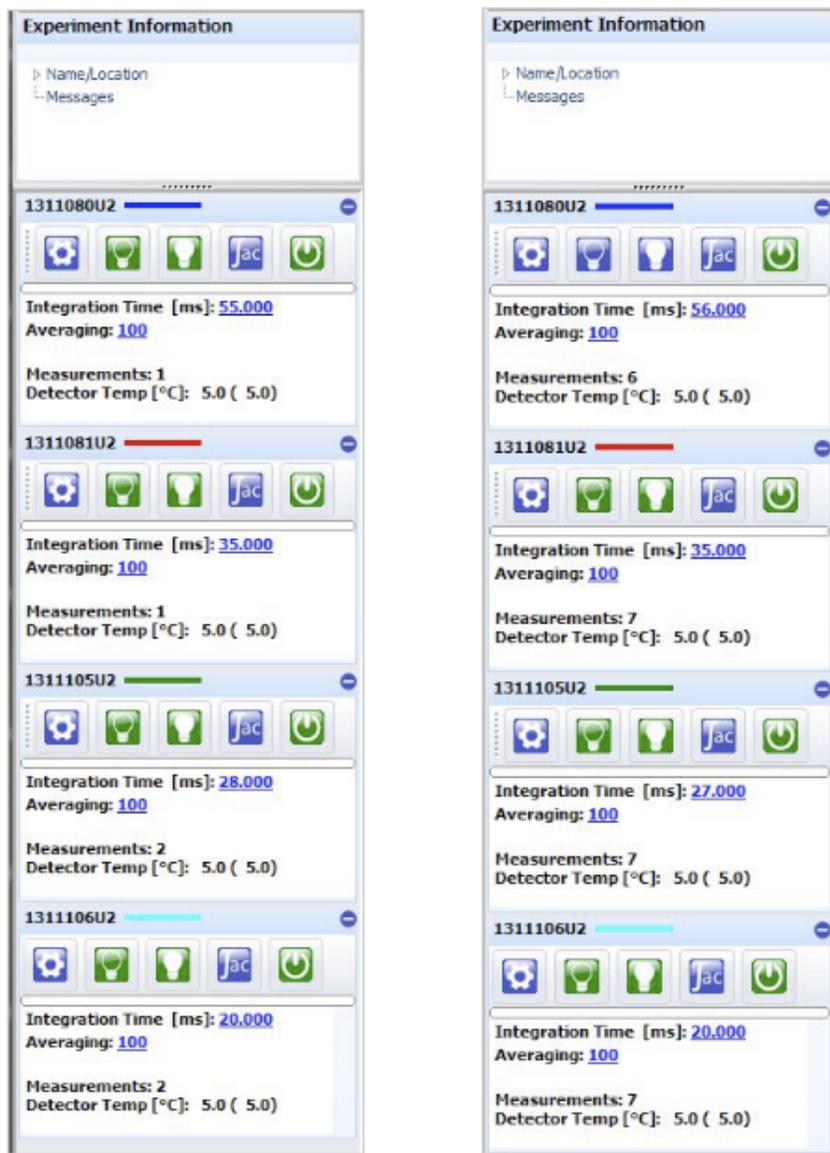
2.2 Spectroscopie

2.2.1 UV-Vis-Nir

Référence de l'UV-Vis-Nir : GGTL Uv-Vis-Nir système.

Ce test a été réalisé dans le but de cerner l'origine de la couleur des échantillons d'opales.

Ci-dessous, les conditions d'absorbance (à gauche) et de transmittance (à droite) en room temperature.



2.2.2 FTIR

Référence de l'instrument : Thermonicolet/FT-IR Nexus. Réflectance spéculaire/Scans :20/Ré-
solution : 4.

2.2.3 Raman

Quatre spectres ont été pris, chaque fois en visant une inclusion précise dans le schéma de
l'opale.

Référence du Raman : HoribaLabRam 300.

Longueur d'onde : 514 nm laser vert / Puissance 100 mv / Analyse de 15 secondes.

2.2.4 FT-Raman

Référence du FT-Raman : BrukerMultiRAM.

Résolution : 4. / Scans : 1000. /Technique : Macro.

2.3 Analyses chimiques

2.3.1 EDXRF

Référence de l'instrument : ThermoNORAN modèle QUANT'X EC,

Tests réalisés avec vacuum et spinner.

But : Relever chaque élément de la composition de l'opale. C'est pourquoi, chaque filtre a été utilisé, afin de ne passer à côté d'aucun élément. En annexe, se trouve le tableau périodique des éléments, montrant quel filtre révèle quel élément.

Voltage par filtre :

Filtre LowZa :20	Filtre MidZa :40	Filtre HighZa :50
Filtre LowZb :24	Filtre MidZb :40	Filtre HighZb :50
	Filtre MidZc :50	

2.3.2 MEB

Référence du MEB : JEOL JSM-5800-LV. Les échantillons ont été préalablement métallisés avec une couche de carbone.

Tension d'accélération):	15.0
Courant du faisceau (pA):	500.0
Grandissement:	230
Temps de comptage (s):	30
Temps prévu (s)	30
Nb canaux	4096
Ev / Canal	5
Offset (keV)	0
Largeur (keV)	20

FIGURE 2.1 – Conditions de l'analyse

Chapitre 3

Résultats

3.1 Analyses gemmologiques classiques

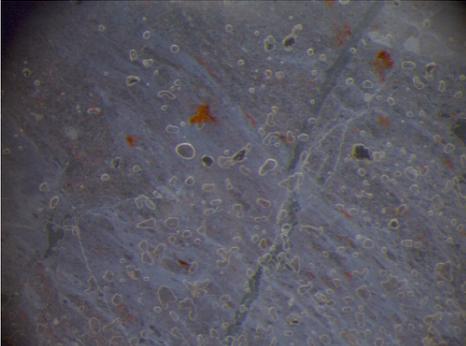
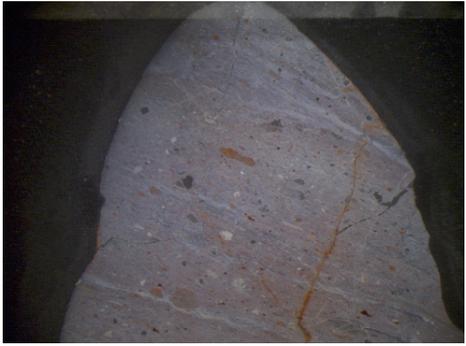
Loupe 10x

A la loupe 10x, nous observons beaucoup de petites taches et veines pourpres et oranges dans les échantillons. Ces veines semblent être des plans de fragilité qui peuvent mener à des cassures, car ces veines se retrouvent à certains endroits en surface du brut d'opale. Il y a également quelques petites bulles incolores sur la lame mince, qui pourraient venir de la colle utilisée pour fixer la lame au verre.

Plusieurs zones de couleurs différentes sont présentes : vieux rose, parme clair, blanc, incolore et crème. Le détail de ces observations est visible en photos dans la partie ci-dessous, intitulée « binoculaire ».

Ce test est moins intéressant pour une pierre transparente à translucide, car l'observation ne permet pas d'apercevoir les inclusions mais seulement d'observer des aspects de surface.

Binoculaire

<p>Lame mince : veine orangée, tâches oranges et pourpres, zones allant du rose/mauve au blanc et incolore</p>	<p>Lame mince : bulles de colle</p>
	
<p>Vue du haut de la lame mince</p>	<p>Vue du bas de la lame mince</p>
	
<p>PG05 : exemple d'inclusions rouges et oranges + veine blanche</p>	<p>PG05 : exemple d'inclusions rouges et oranges + veine blanche</p>
	

Ultra-violet

Pour les échantillons de PG 01 à PG 05 (échantillons opaques), aucune réaction n'a été observée sous les rayons ultra violets. Tous les échantillons sont restés inertes.

Pour la lame mince, une fluorescence légèrement milky violette a été observée en UV long (365 nm). Le verre fluoresce légèrement jaune, ce qui pourrait correspondre à sa propre composition ou même à la colle.

Spectroscope à main

Aucune réaction pour aucun des échantillons, sauf le PG 05. Celui-ci est relativement fin, et a montré une absorbance du rouge au vert.

Dichroscope de Londres

Aucune réaction pour aucun des échantillons.

Filtre Chelsea

Aucune réaction sauf pour l'échantillon PG05, qui a montré une faible couleur rouge.

Réfractomètre

Échantillon PG01 à PG 05 : aucune information car les pierres sont opaques.

Lame mince : Test biaisé car le réfractomètre mesure également la colle et le verre sur lequel la tranche repose.

Polariscope

Aucune réaction pour aucun des échantillons. La lame mince, elle, reste éclairée à 360°.

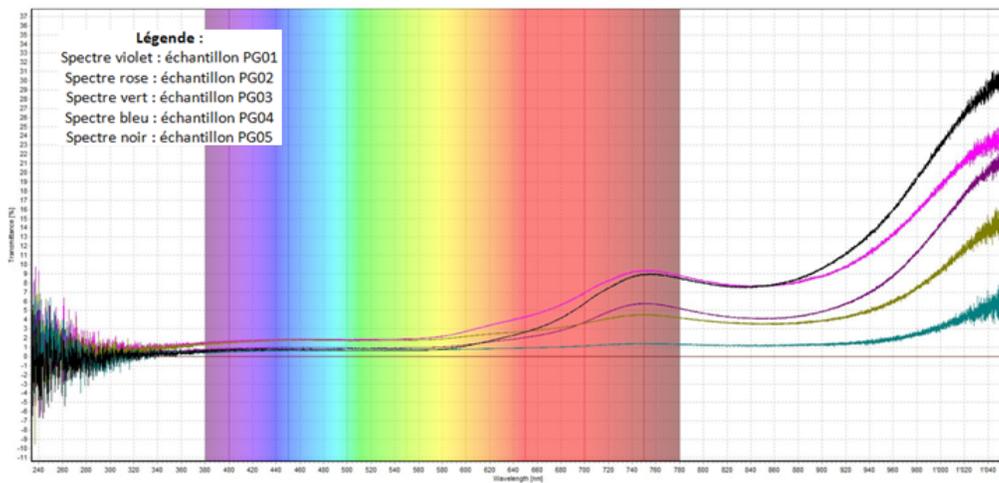
3.2 Spectroscopie

3.2.1 UV-Vis-Nir

Ce test est destiné à mieux comprendre la couleur. Les 5 échantillons opaques (de PG 01 à PG 05) et la lame mince ont été testés dans le mode absorbance et le mode transmittance.

Les analyses en transmittance et en absorbance pour les mêmes échantillons donnent approximativement les mêmes résultats, car au préalable les réglages de l'instrument ont converti les résultats d'absorbance de l'ordonnée en pourcentage de transmittance. Les résultats des deux modes sont alors comparables.

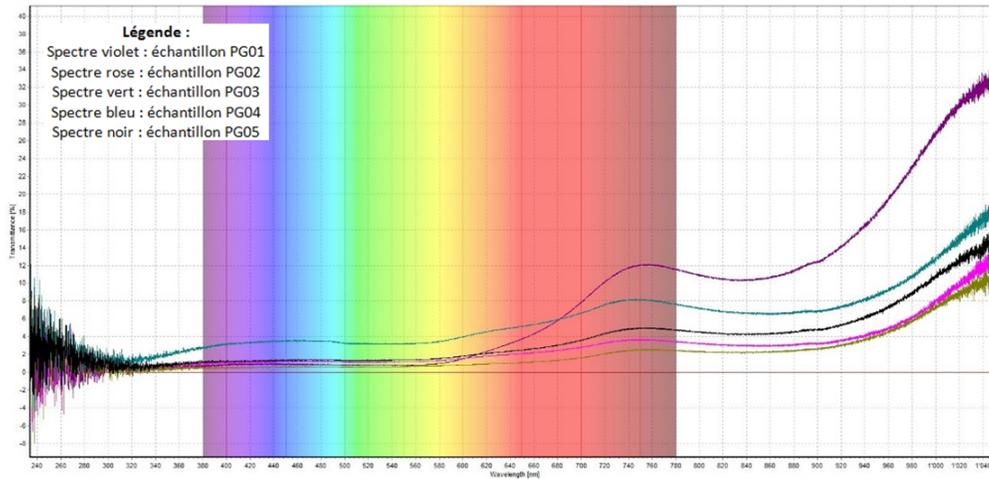
Spectre en absorbance des échantillons PG 01 à PG 05



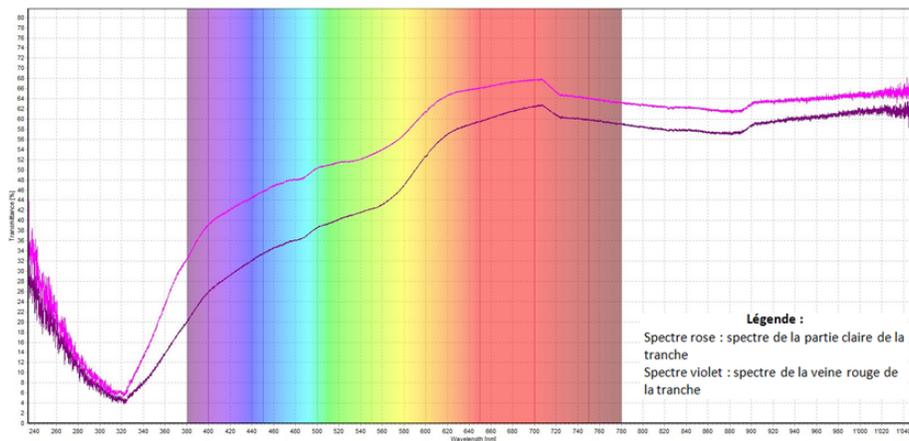
Chaque échantillon a été testé et figure sur l'image, tous avec une couleur de spectre différente. Pour le spectre ci-dessus (absorbance pour les échantillons opaques), le spectre est presque un continuum. Le pic se situe principalement dans le rouge, en commençant dans le jaune (± 600 nm) et augmentant peu à peu jusqu'au rouge. Le spectre de l'échantillon PG0 4 est plat, contrairement aux autres, alors qu'ils proviennent tous du même échantillon brut et qu'ils ont tous la même couleur.

Spectres en transmittance des échantillons PG 01 à PG 05

Les spectres des échantillons opaques en transmittance sont très semblables à ceux en absorbance, avec un pic commençant aux environs de 600nm et augmentant sans cesse jusqu'au rouge. L'échantillon PG 04 a, ici, un pic beaucoup plus haut qu'en absorbance et ressemble aux autres.



Spectre en absorbance de la lame mince



Il existe très peu de différence entre les deux spectres de la lame mince. Deux spectres ont été réalisés pour chaque mode, essayant chaque fois de viser une partie claire (facile) et la veine orange-pourpre. La veine est probablement trop fine pour le laser, car le résultat est très semblable.

Spectre en transmittance de la lame mince

Les pics (assez larges et non bien définis) sont situés dans le jaune-rouge (comme pour les échantillons opaques) et dans le violet-bleu.

De ces examens sur la lame mince, nous pouvons remarquer que les résultats donnent une couleur plus claire pour la lame mince que pour les échantillons opaques.

Suite à cela et à l'aide des données Excel des tests réalisés à Nantes en absorption, nous pouvons établir les spectres en absorbance et confirmer les résultats obtenus précédemment.

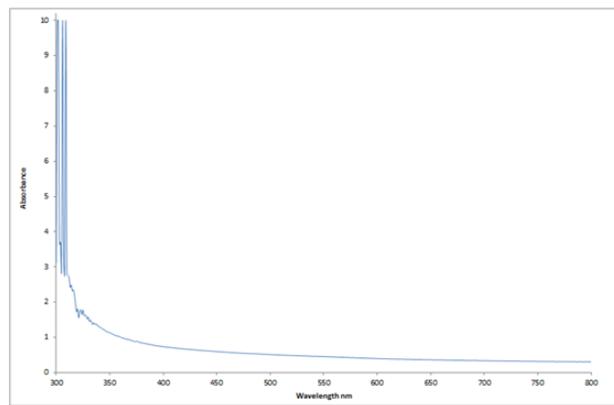
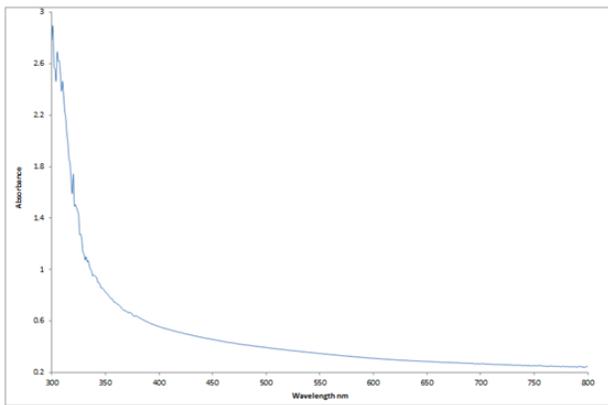
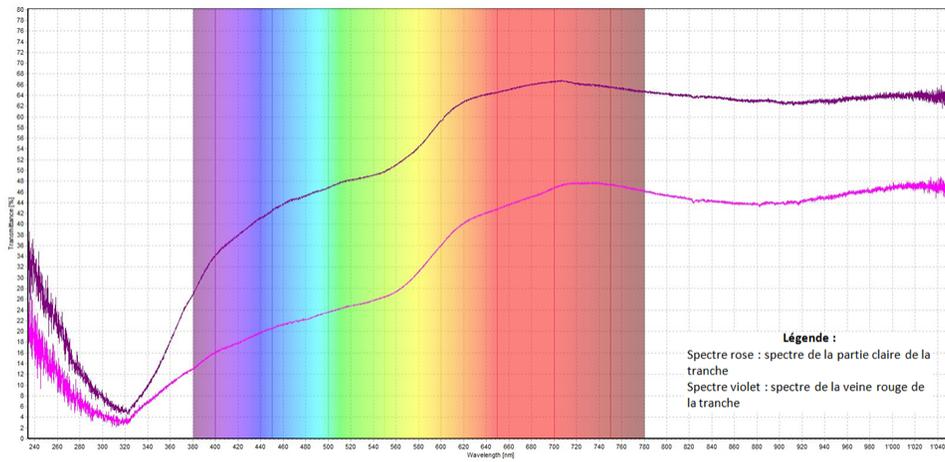
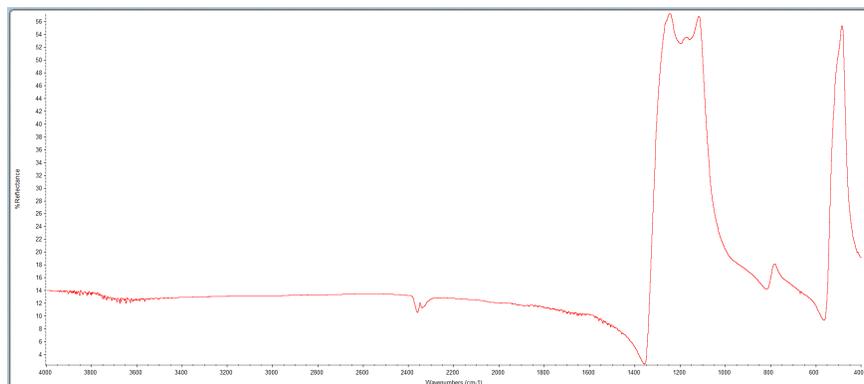


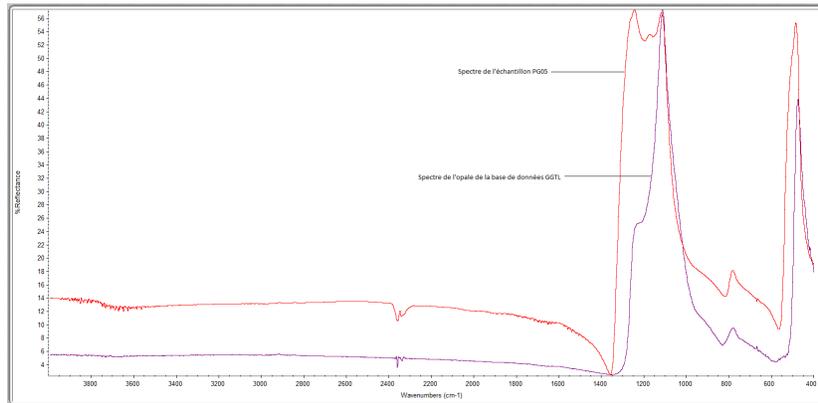
FIGURE 3.1 – Spectres en absorbance réalisés au laboratoire de Nantes

3.2.2 FTIR

Cet examen au FTIR a été réalisé en réflectance spéculaire. Les spectres ci-dessous sont disponibles en annexe afin de mieux distinguer les détails si nécessaire. Le premier spectre est celui de l'échantillon PG 05 seul. Tous les échantillons opaques de PG 01 à PG 05 avaient rigoureusement le même résultat, c'est pourquoi je n'ai pas jugé utile de les faire apparaître ici. Quant à la lame mince, le résultat aurait été biaisé par le verre et la colle, donc le test n'en valait pas la peine.

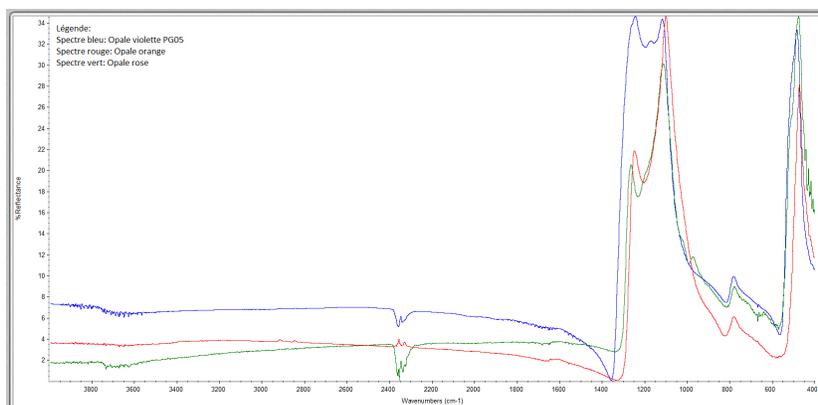


Dans la deuxième fenêtre j'ai comparé le spectre obtenu à un spectre d'opale issu de la base de données du laboratoire GGTL de Genève - utilisé avec l'accord de Thomas Notari, comme tous les autres spectres qui suivront-. Ceci m'a permis de repérer une légère différence aux alentours de $1300-1100\text{ cm}^{-1}$. Mon échantillon présente trois pics successifs alors que l'opale de la base de données n'en présente que deux, et légèrement décalés (voir image ci-dessous). La couleur de cette opale n'étant pas précisée, j'ai décidé d'en comparer d'autres.



L'image ci-dessous fait apparaître deux autres spectres supplémentaires d'opales de couleur rose et orange comparées à l'opale PG 05 étudiée. Cela nous permet de comparer aux résultats d'autres opales de couleur assez proche. Malheureusement nous ne pouvons pas en tirer beaucoup plus d'information, à part confirmer son identité et dire qu'il s'agit effectivement d'une opale. Cependant, nous pouvons apercevoir que le pic à $\pm 1250\text{ cm}^{-1}$ change légèrement selon les couleurs.

Le spectre représenté en bleu est notre l'échantillon d'opale violette. Le spectre rouge est une opale de couleur orange et le spectre vert une opale rose. Ces données ayant été trouvées sans informations supplémentaires, je ne savais pas de quel type d'opale il s'agissait. J'ai donc recherché deux bruts d'opales rose et violette - Provenant de Turquie - dans la collection du laboratoire GGTL.

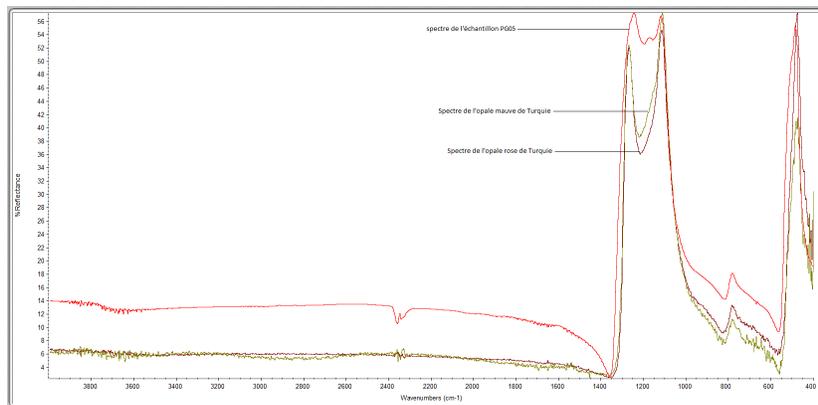


Les images ci-dessous représentent les deux bruts d'opale de Turquie. Ces deux opales testées au FTIR ont la même apparence que mes échantillons d'opale violette d'Argentine. Des zones

plus claires, des veines blanchâtres et quelques petites taches rouges-ocres sont visibles sur ces specimens.



Dans le spectre ci-dessous, on compare l'opale PG 05 à deux opales communes rose et mauve opaques. Les résultats se rapprochent de plus en plus du spectre de l'opale PG05. L'opale mauve est celle qui est la plus fidèle du spectre de l'opale violette PG 05. Cependant les opales de Turquie ne montrent jamais de troisième pic entre 1100 et 1300 cm^{-1} . Cela reste toujours deux pics à ± 1250 et 1150 cm^{-1} .



3.2.3 Raman

Pour ces résultats également, un agrandissement est disponible en annexe. Avec le Raman, seule la lame mince a été testée. Le premier spectre visait une bande plus claire située sur la lame mince, dépourvue d'inclusion. Ensuite, nous avons essayé de tester la grande fracture qui traverse toute la pierre.

Malheureusement, le signal était impossible à trouver car la fracture luminesce trop. Pour tous les spectres, le pic mesuré à ± 70 ou ± 80 est en réalité un artefact auquel il ne faut pas se fier. Les bandes relevées pour le spectre 1 sont approximativement : 150 ; 400 ; 510 ; 640 ; 820 ; 1115 et 1185 cm^{-1} .

Le second spectre a été obtenu dans les mêmes conditions, en visant également une inclusion claire de la lame. Les bandes relevés sont approximativement (mesurés sur papier) : 150 ; 210 ; 390 ; 625 cm^{-1} .

Le troisième spectre visait une inclusion plus sombre et mouchetée. Il nous a révélé plusieurs bandes à : 210 ; 275 ; 375 et 580 cm^{-1} .

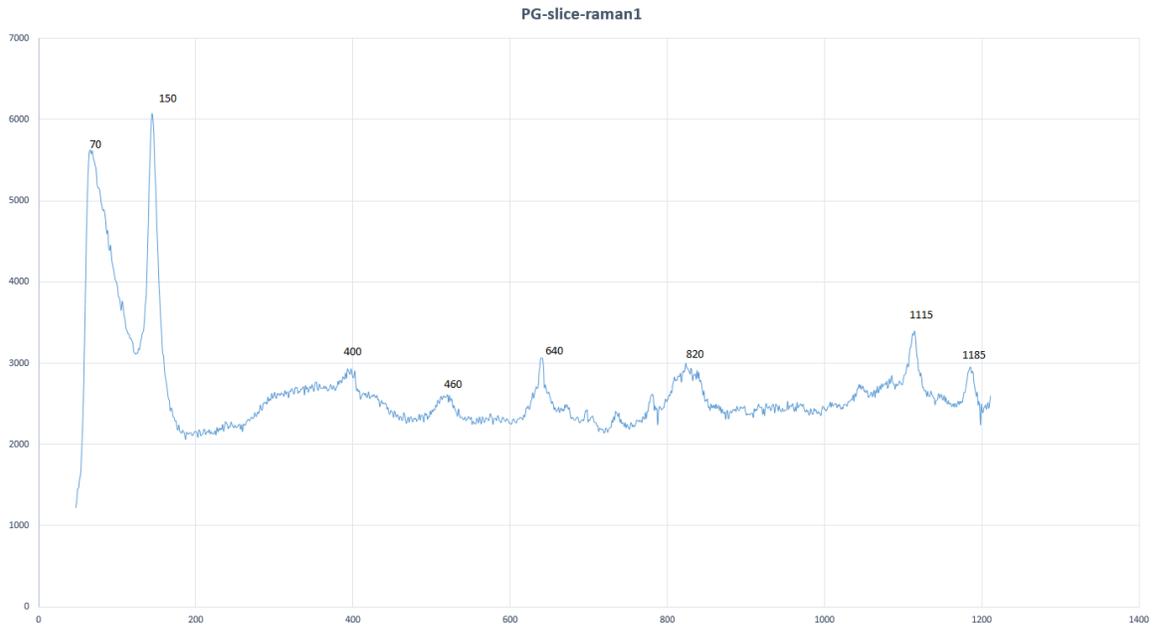


FIGURE 3.2 – Résultats spectre - Inclusion n° 1

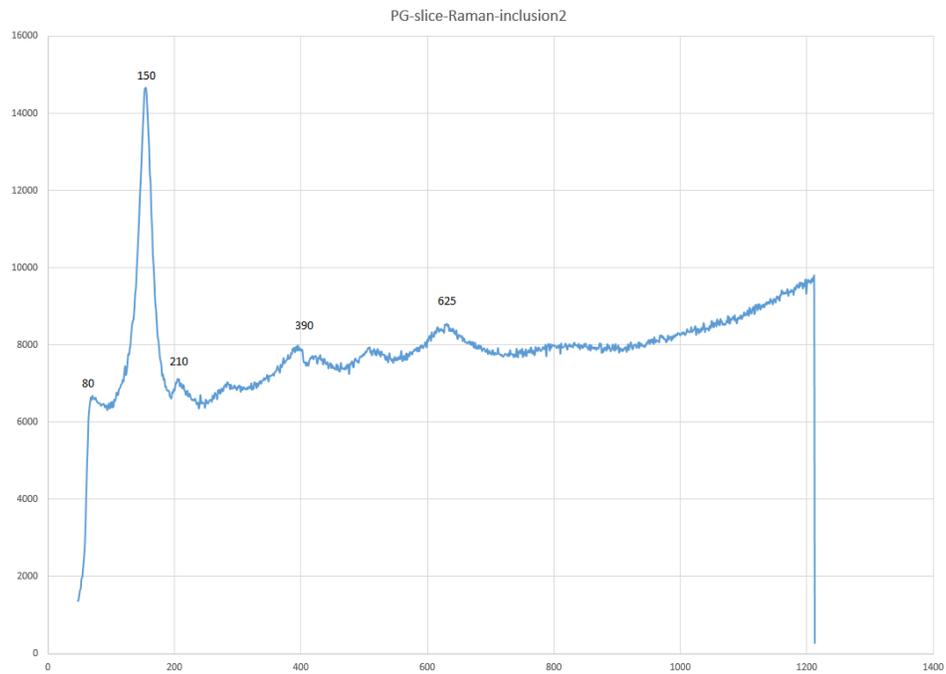


FIGURE 3.3 – Résultats spectre - Inclusion n° 2

Le quatrième et dernier spectre était dirigé vers une zone sombre de la lame, dépourvue d'inclusions mouchetées et brillantes. Ce spectre nous montre des bandes à : ± 350 ; 645 ; 835 ; 1120 et 1180 cm^{-1} .

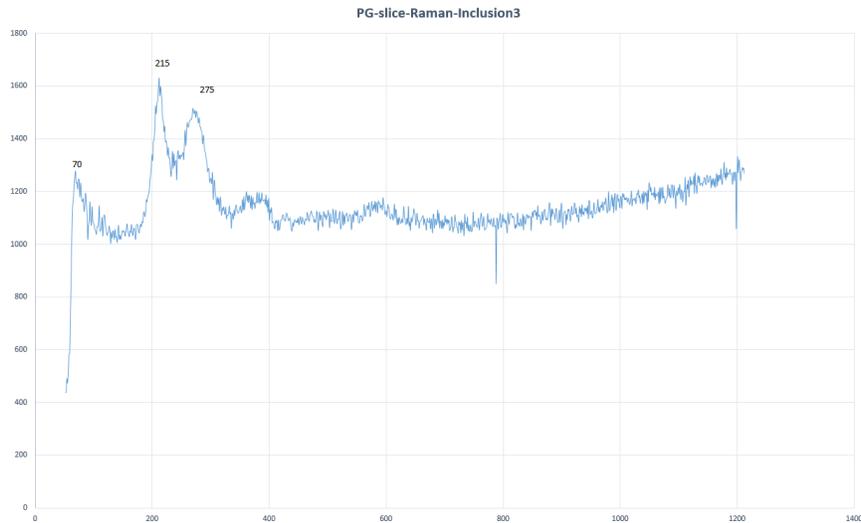


FIGURE 3.4 – Résultats spectre - Inclusion n° 3

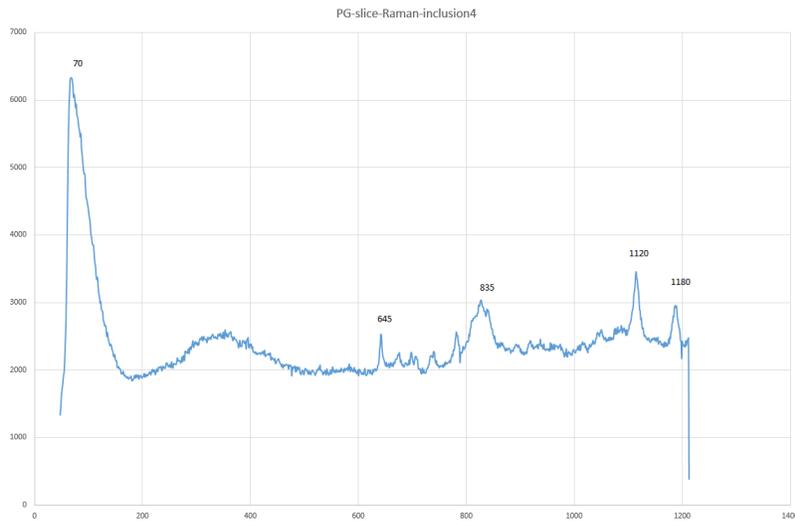


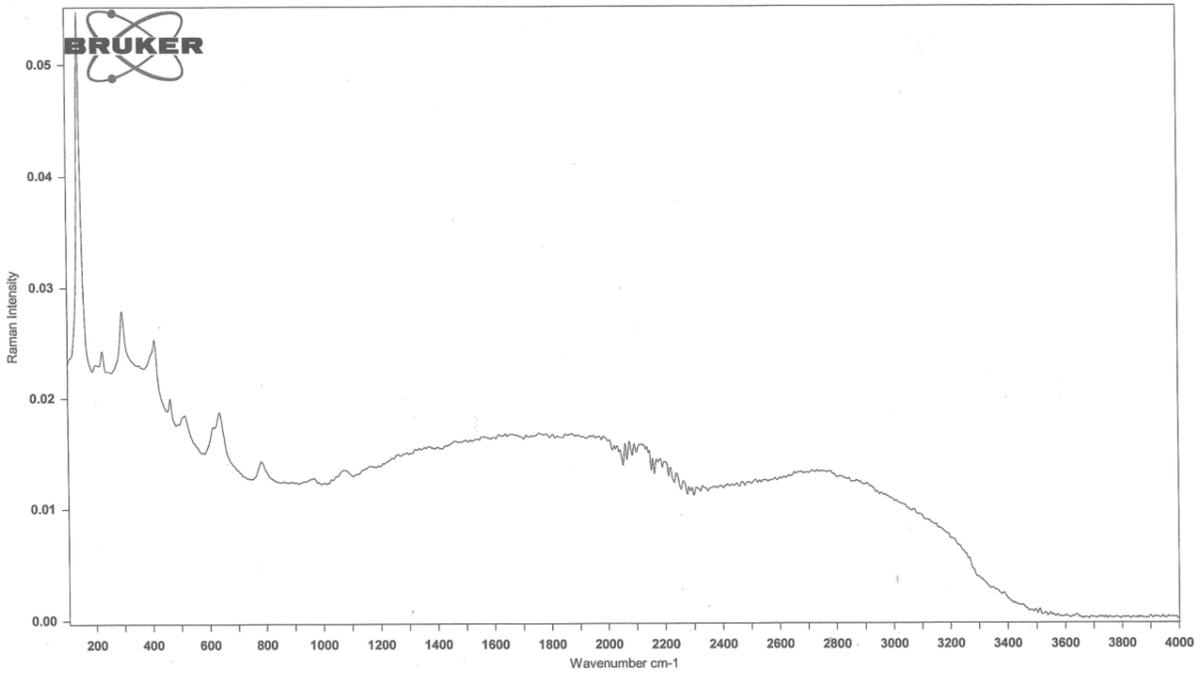
FIGURE 3.5 – Résultats spectre - Inclusion n° 4

3.2.4 FT-Raman

Le premier spectre est celui de l'échantillon PG 05, qui a été le seul à être testé. A environ 2300 cm^{-1} , la présence d'eau est cachée par un artéfact.

Le second est identique, avec un zoom dans la partie qui nous intéresse pour l'opale, à savoir entre 100 et 1300 cm^{-1} .

Les bandes sont les suivantes : 145 ; 201 ; 225 ; 294 ; 355 ; 409 ; 463 ; 515 ; 613 ; 635 ; 782 et 1085 cm^{-1} .



Echantillon: GI2118-PG-Purple Opal Argentina-Jorge-cl

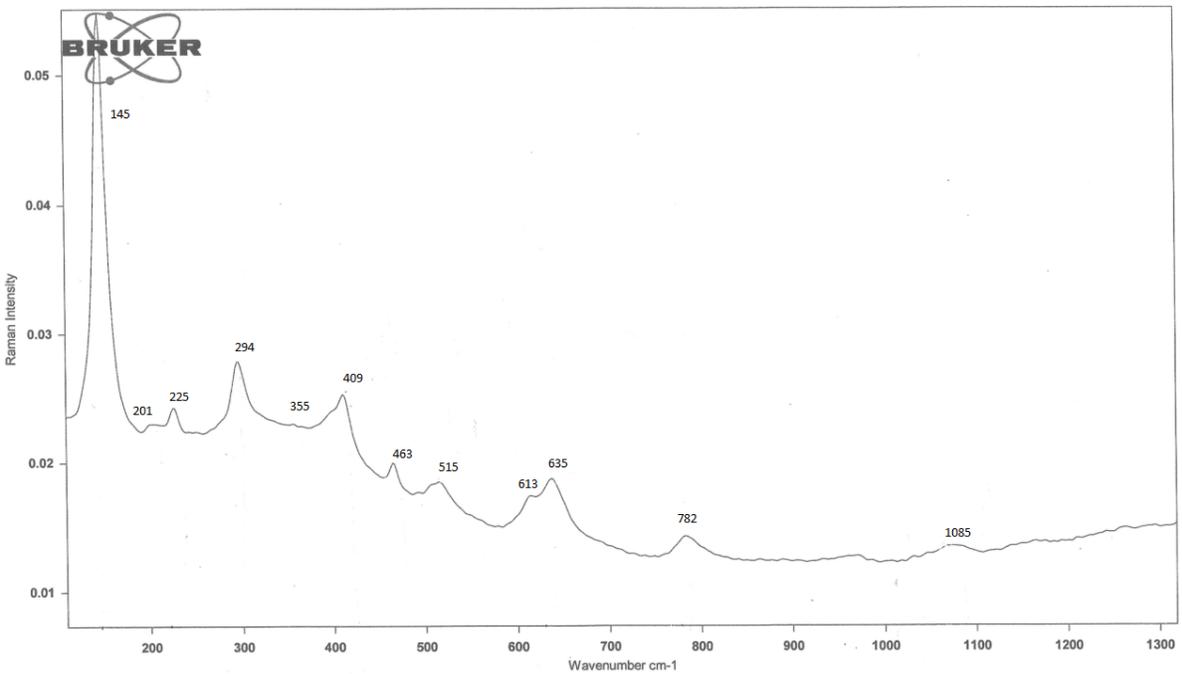
Spectre: PG-GI2118-Opal-FTR.0 (dans C:\RamanUsers\Gemmo\DUG\promo I

Mesuré le 16/11/2017 sur MultiRAM

Technique: macro

Résolution : 4 (1000 Scans)

Opérateur: Administrator



Echantillon: GI2118-PG-Purple Opal Argentina-Jorge-cl

Spectre: PG-GI2118-Opal-FTR.0 (dans C:\RamanUsers\Gemmo\DUG\promo I

Mesuré le 16/11/2017 sur MultiRAM

Technique: macro

Résolution : 4 (1000 Scans)

Opérateur: Administrator

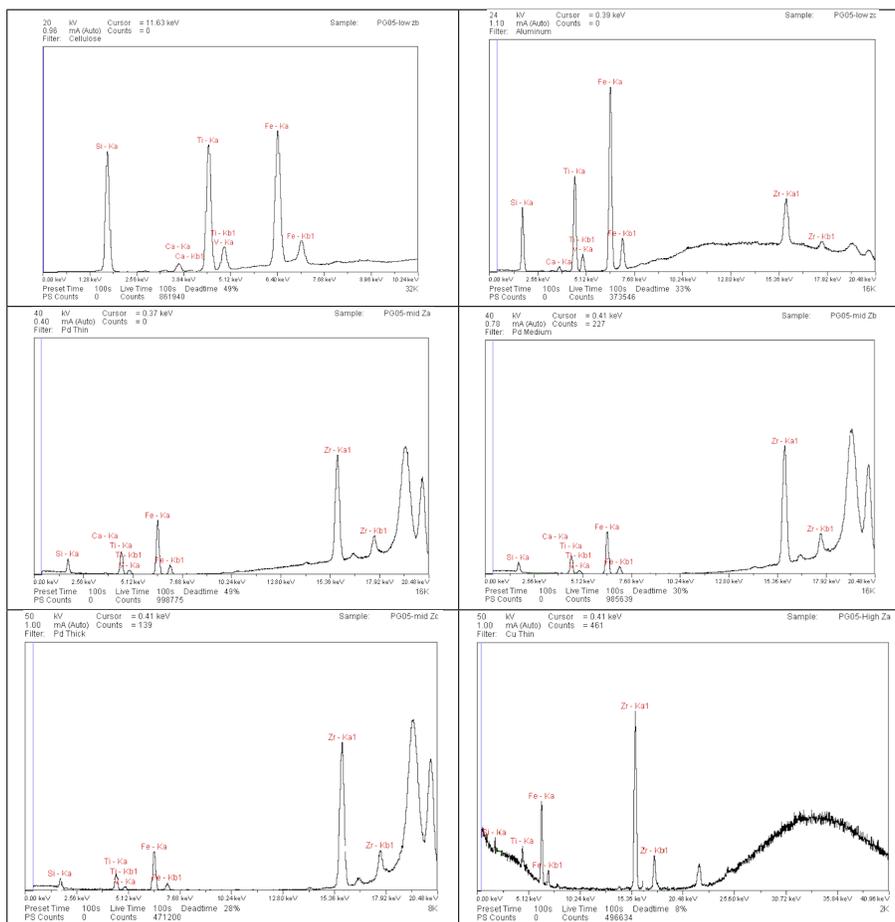
3.3 Analyses chimiques

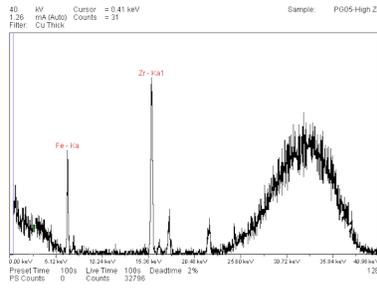
3.3.1 EDRXF

Pour ce test, tous les filtres ont été utilisés afin de ne passer à côté d'aucun élément, car je ne savais pas exactement quel élément chercher. Comme il existe sept filtres, sept spectres sont donc disponibles pour un même échantillon.

Les résultats étaient rigoureusement identiques pour tous les échantillons (ils proviennent d'ailleurs du même brut), c'est pourquoi j'ai choisi de ne montrer les résultats que d'un échantillon. En annexe, figure le tableau périodique des éléments affichant les 7 filtres possibles et les éléments qu'ils révèlent.

Les éléments évidents à observer sont la silice, l'oxygène, le titane, le fer, le zirconium et un peu de calcium. Avec les premiers filtres j'ai cru à la présence de néobium et de Ruthenium, ce qui ne correspondait pas aux résultats des analyses chimiques du MEB. Avec les filtres adaptés, j'ai pu m'assurer qu'il s'agissait d'artefacts.





3.3.2 MEB

Chaque détail de surface qui semblait intéressant a été testé avec le MEB. Cet examen a pour but de pratiquer une analyse chimique très précise, par exemple sur chaque inclusion repérée à la surface de l'échantillon. Pour chaque inclusion figurera chaque fois une capture d'image de l'inclusion suivie de son analyse chimique. Deux tests ont été réalisés pour l'échantillon PG 01.

Pour la lame mince, quatre analyses seront dans ce travail (sans compter les résultats superflus présents dans les annexes). Pour chaque analyse chimique un pic de carbone est présent, il est important que ce pic est dû à la métallisation de l'échantillon. Il ne faut donc pas en tenir compte.

Echantillon PG01 - Inclusion n° 1

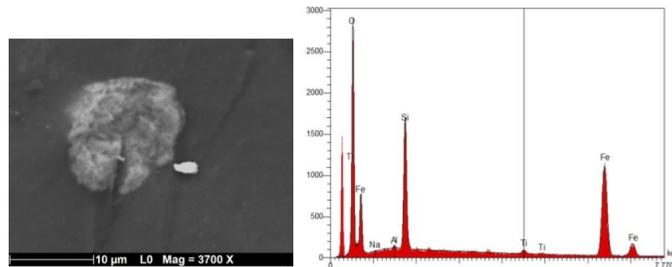


FIGURE 3.6 – Echantillon PG01, Inclusion 1, BSE

Analyse chimique : O :49,17% /Na :0,05 %/Al :0,19%/Si :13,32%/Ti :0,60 %/Fe :13,68 %. Il s'agit d'opale avec des traces de Ti, Na, Al et Fe.

Echantillon PG 01 - Inclusion n° 2

Analyse chimique : O :53.60% Na : 0.08 % Al : 0.14 % Si : 45.98 % Ti : 0.14 % Fe :0.06%. Opale avec trace de Na, Al, Ti et Fe.

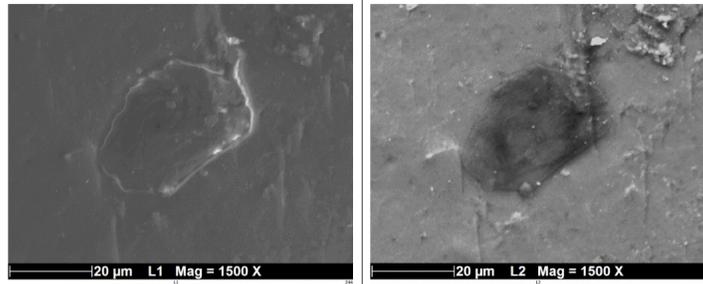
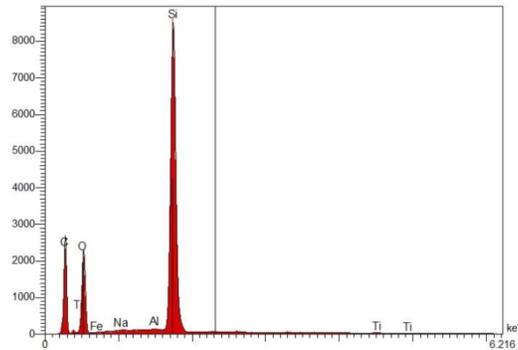


FIGURE 3.7 – Echantillon PG 01 en SE (gauche) et échantillon en BSE (droite)



Lame mince - Inclusions n° 1 et n° 2

Les résultats EDS des inclusions 1 et 2 de la lame mince se ressemblent énormément, à quelques pourcentages près, j'ai choisi de ne monter qu'une chimie :

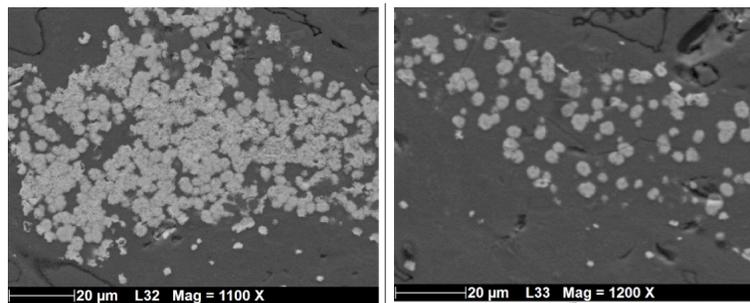
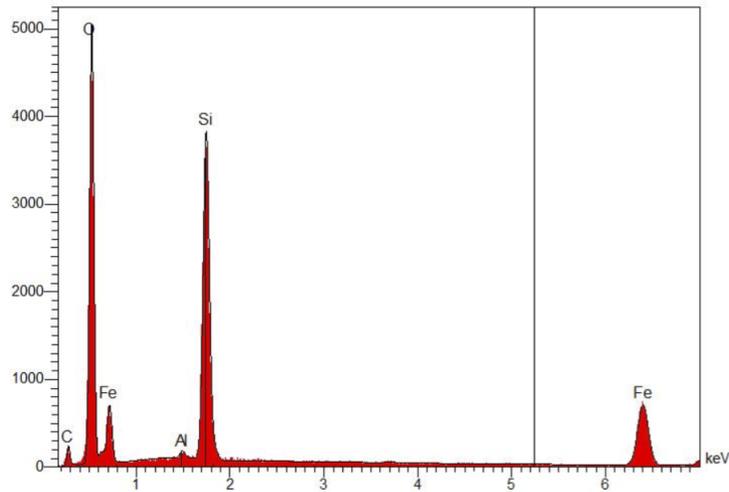


FIGURE 3.8 – A gauche, Inclusion 1 en SE, ensemble de taches blanches (appelée inclusion verre de terre); A droite, Inclusion 2 en SE, taches blanches (appelée Nuage blanc)

Analyse chimique : O :76,33 %, Al :0,12%, Si :23,21%, Ca :0,13%, V :0,06 %, Mn :0,15 %, Fe : ?%.

Pour ces résultats, une erreur s'est produite, sans savoir à quel niveau. L'image annonce la présence évidente de fer, alors que dans les pourcentages d'éléments présents, rien n'y fait mention. Trois pics de fer sont-ils nécessaires pour affirmer sa présence? J'ai pensé que peut-être le fer était passé inaperçu dans l'affichage seulement. Or, les pourcentages additionnés entre eux font bien

100%. Le fer est donc absent. Pourtant, cet élément est présent dans presque toutes les analyses. La raison de son absence n'est pas expliquée.



Lame mince - Inclusion n° 3

L'inclusion 3 est un nid cristallisé. Deux parties seront testées : une partie claire et une partie foncée afin de relever une différence entre elles si elle existe.

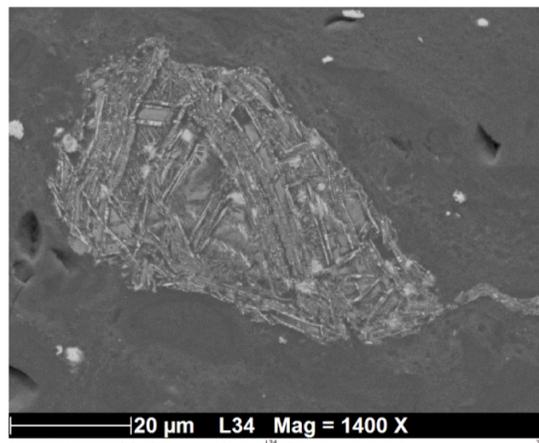


FIGURE 3.9 – Lame mince, Nid cristallisé en BSE

Pour cet examen chimique une erreur s'est produite : les pourcentages des éléments présents ne sont pas disponibles.

Nous pouvons simplement relever les éléments à l'œil : O, Ti, Fe, Al et Si (Voir figure 3.5).

Le « blanc » de l'inclusion est probablement dû au fer. C'est la seule différence observable pour ces deux analyses.

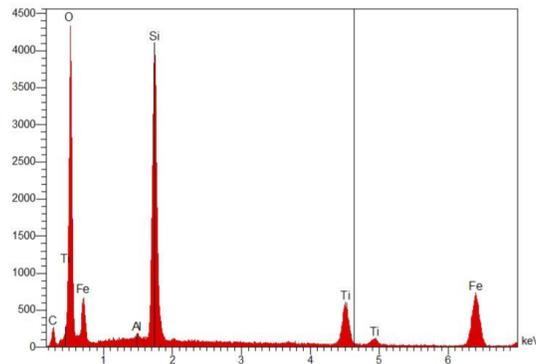


FIGURE 3.10 – Partie claire du nid cristallisé

Eléments présents : O, Si, Al, Ti. Opale avec trace de Ti et Al. Dans la figure 3.11, pas de pic présent correspondant au fer.

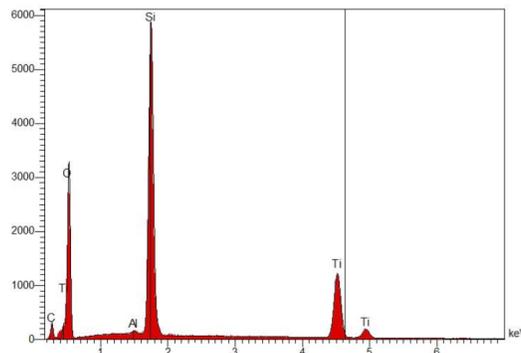


FIGURE 3.11 – Partie foncée du nid cristallisé

Lame mince - Inclusion n° 4 : Carte chimique

Une carte chimique a été réalisée pour cette quatrième inclusion. Ceci a été programmé par l'ingénieur responsable de l'utilisation du MEB. Nous avons choisi une inclusion qui comportait les différents tons de gris observés dans toute la pierre, afin d'en connaître les composants.

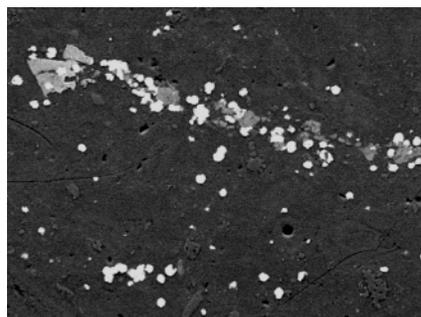
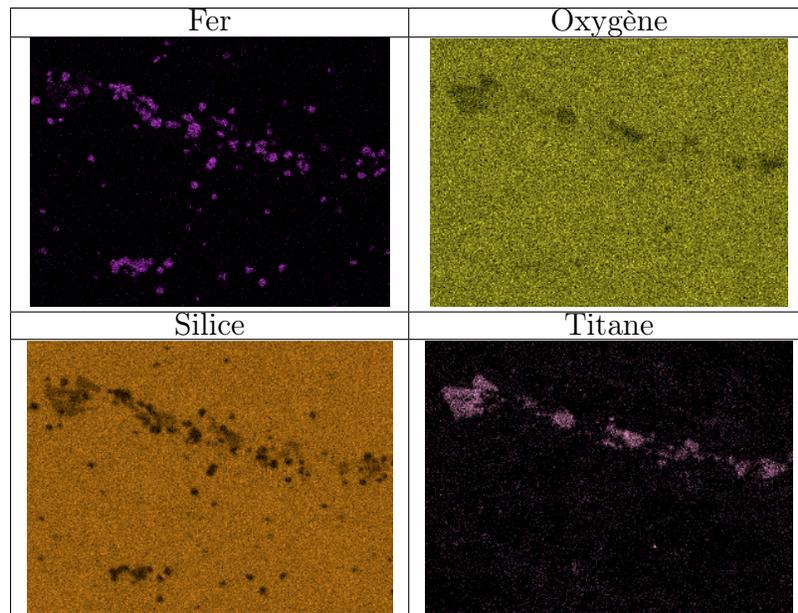


FIGURE 3.12 – Image en BSE de l'inclusion à cartographier

Chaque petit point de ton différent ont été identifié, et nous ont révélé 4 éléments que voici :



Les éléments observés sont les plus courant dans toutes les analyses chimiques : le fer, l'oxygène, la silice et le titane.

Lame mince - Inclusion 5, 6 et 8

Voir en annexe - les résultats sont identiques et n'apportent pas d'informations supplémentaires.

Lame mince - Inclusion 7

Pour cette inclusion, nous avons découvert un zircon. Les éléments habituels ne sont plus présents, et font uniquement place à la silice, l'oxygène et le zirconium.

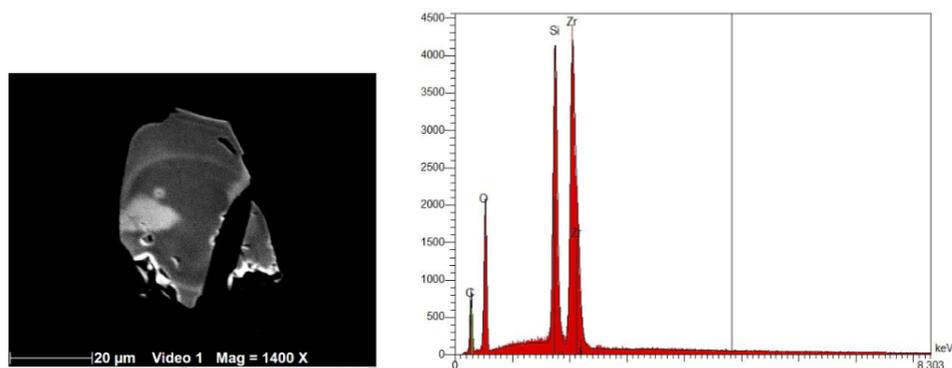


FIGURE 3.13 – A gauche : Zircon en cathodoluminescence, A droite : analyses chimiques du zircon.

Chapitre 4

Discussion

4.1 Analyses gemmologiques classiques

Les analyses de gemmologie classique n'ont pas apporté beaucoup d'information. De part la nature opaque de la pierre, plusieurs tests ont été inutiles, comme le réfractomètre et le polariscope. Les résultats des tests qui avaient le plus de sens étaient les micrographies prises avec la binoculaire.

Même si l'observation à l'œil nu montrait déjà très bien l'état de surface et les inclusions, le zoom a permis de remarquer toutes les nuances de couleur dans la pierre présentes sous forme de veines ou d'inclusions.

4.2 Spectroscopie

4.2.1 UV-Vis-Nir

Les résultats à l'UV-Vis-Nir ont permis de confirmer la couleur de la pierre. Les spectres étant exactement identiques en transmittance et en absorbance pour chaque échantillon, il nous était possible de retrouver la couleur observée de l'opale en regardant les spectres. Ces spectres montrent un pic d'absorbance dans la longueur d'onde du violet ($\pm 300-350$ nm) renvoyant à l'œil un spectre visible avec les couleurs jaunes, vertes et rouges, donnant le violet.

Ce test a également permis d'éloigner toute autre piste concernant la couleur comme par exemple une teinture.

Cependant, les spectres des échantillons opaques et de la lame mince étaient un peu différents, sûrement à cause de leur légère différence de couleur. La lame mince étant très fine, celle-ci n'est

pas violette comme l'était le brut d'origine. La lame est rose très pâle virant très légèrement sur le brun.

4.2.2 FTIR

Les résultats d'examens au FTIR en réflectance spéculaire ont simplement confirmé l'identité de la pierre : il s'agit effectivement d'une opale. Comme le réfractomètre avait été inutile avec ces pierres, il était bon de s'en assurer. Le premier spectre me confirmant l'identité étant légèrement différent du spectre de comparaison. Me laissant emporter par ma curiosité, j'ai donc comparé mon spectre de base à d'autres spectres d'opales rose et orange.

Cette différence à $\pm 1250 \text{ cm}^{-1}$ étant toujours présente, j'ai testé deux opales roses et violettes, venant de Turquie et ayant la même apparence de grosses roches, afin de les comparer. J'ai réussi pour ces deux spécimens supplémentaires à avoir un spectre assez proche, mais une différence subsiste tout de même. J'aurais aimé pousser les examens et la documentation plus loin afin de comprendre d'où vient la succession de 3 pics entre 1300 et 1100 cm^{-1} : la couleur, l'arrangement interne (désordre ou ordre), origine géographique ou géologique ?

4.2.3 Raman

Les résultats des quatre spectres Raman ont été comparés à des spectres figurant dans le livre de l'A.F.G. « la microsonde Raman en gemmologie » et aux spectres disponibles sur le site internet RRUFF. Je savais de source sûre depuis mes tests au FT-Raman faits à Nantes que mes opales contenaient de l'anatase, de la cristobalite et du quartz. J'ai donc cherché les spectres de ces trois minéraux, afin de les comparer aux spectres obtenus. Il est à noter que les pics à 70 et 80 cm^{-1} mesurés sur les spectres dans la partie « résultats » sont en réalité des artefacts, dont il ne faut pas tenir compte. Je les ai longtemps attribué à de la coesite, avant d'être redirigée.

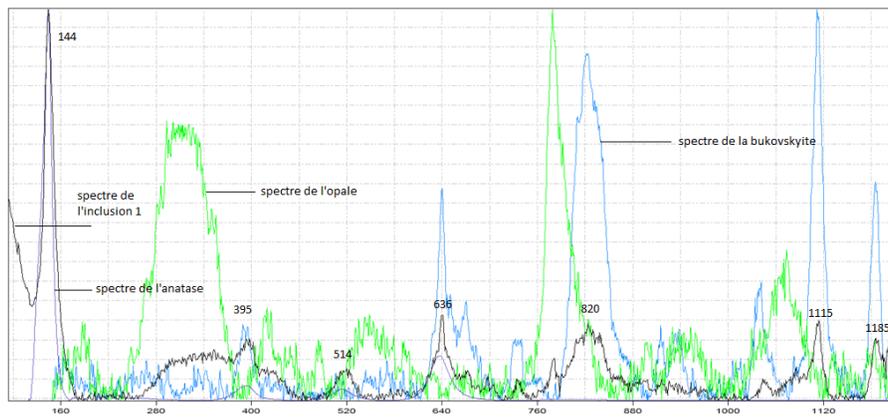
Avec cette méthode de recherche et comparaison, l'anatase a été retenue pour les spectres 1 et 2 car ils avaient les mêmes pics à 144 ; 395 ; 515 et 636 cm^{-1} . Cela correspondait parfaitement au spectre 2, mais les bandes à 820 ; 1115 et 1185 cm^{-1} pour le spectre 1 étaient toujours sans explication. J'ai alors comparé mes spectres avec beaucoup d'option : cristobalite, anatase, brookite, rutile, zircon, quartz, coesite, calcite, anorthite, tridymite, cinabre et opale. Rien de tout cela ne correspondait totalement. J'avais pensé que les bandes à 215 ; 275 et 580 du spectre 3 pouvaient être de l'opale. Les seules certitudes étaient les bandes larges à 780 et 348 cm^{-1} pour le spectre 4, qui représentaient l'opale.

J'ai alors changé ma méthode de recherche : j'ai axé ma recherche sur les éléments chimiques

trouvés lors de mes recherches au MEB. Les résultats de ces comparaisons sont disponibles ci-dessous. Ces spectres sont disponibles en annexe.

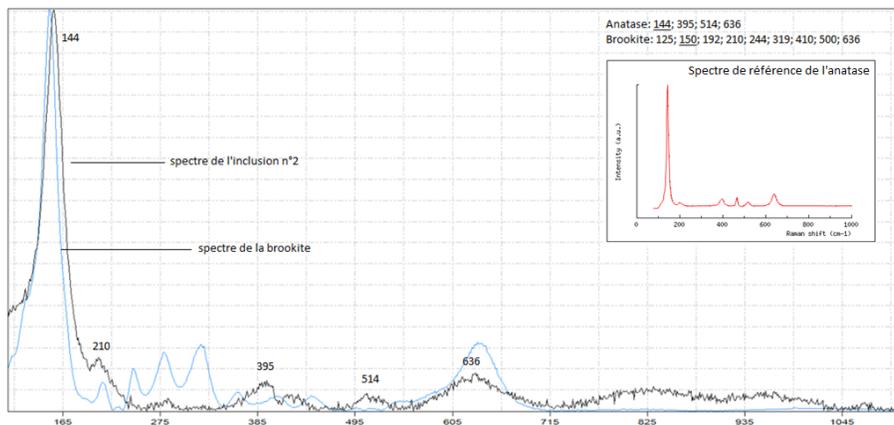
Spectre 1

Les minéraux trouvés : opale (vert), bukovskyite $\text{Fe}^{3+}_2(\text{AsO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (bleu clair) et l'anatase TiO_2 (bleu-violet). Le spectre de référence est dans la couleur bleu nuit. L'inclusion visée est donc bien principalement de l'anatase avec de l'opale et de la bukovskyite.



Spectre 2 : brookite TiO_2 (bleu clair).

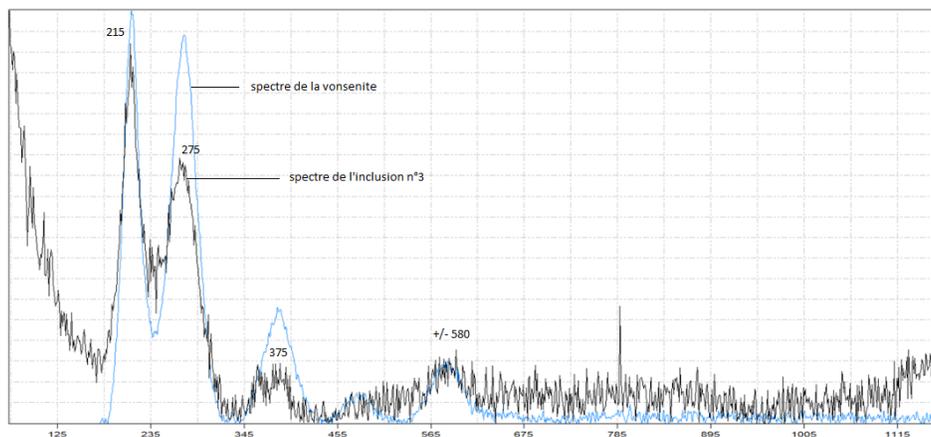
Cette interprétation de la brookite vient du programme crystal sleuth. Selon moi, ce spectre correspond plus à l'anatase ($144; 395; 514$ et 636 cm^{-1}). Sur la comparaison ci-dessous, seuls les bandes à 150 (environ) et à 636 cm^{-1} sont en commun.



Spectre 3

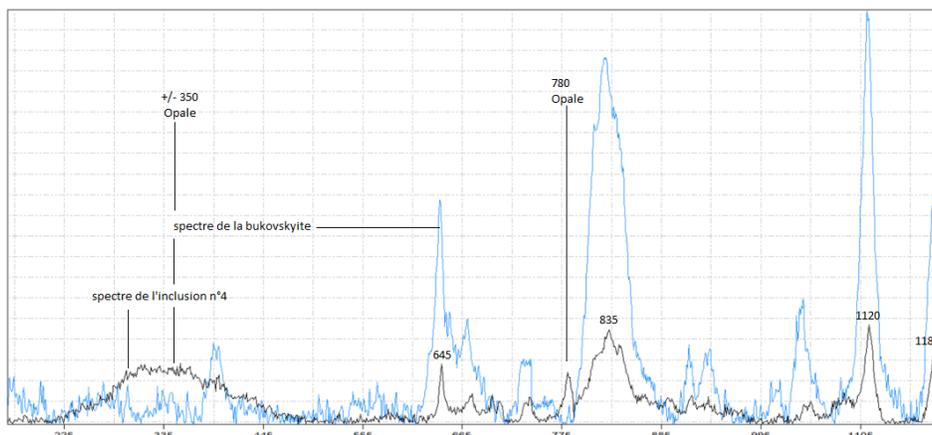
Pour le spectre 3, ci-dessus, le programme nous annonce la présence d'Arzakite $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Br}_2$ ou de Vonsenite $\text{Fe}^{2+}_2 \text{Fe}^{3+}\text{O}_2(\text{BO}_3)$ (spectre bleu clair).

L'arzakite est normalement issue de l'est de la Sibérie et est incolore à jaune, ce qui ne colle pas avec notre opale. Quant à la Vonsenite, elle est parfois associée au quartz, à la cristobalite et à la calcite. D'un point de vue chimique, nous sommes plus proche de la formule de la vonsenite que de l'arzakite. Malgré ces informations du programme, j'ignore à quelle interprétation me fier : celle de l'ordinateur ou la mienne. La mienne étant d'attribuer ces bandes à l'opale, en sachant que la bande à 375 cm^{-1} étant sans explication.



Spectre 4 : bukovskyite $\text{Fe}^{3+}_2(\text{AsO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (bleu clair)

Le programme nous indique ici pour l'inclusion n° 4 de la bukovskyite, comme dans le spectre n° 1. Mes seuls certitudes dans mes comparaison du livre étaient les bandes à 780 et 348 cm^{-1} pour l'opale. Cette interpretation de l'ordinateur éclair tout : les 3 bandes à 835 ; 1120 et 1180 pour le spectre 4 et celles à 820 ; 1115 et 1185 cm^{-1} pour le spectre 1 sont de la bukovskyite.



4.2.4 FT-Raman

Après une recherche sur le site internet ruff.info, grâce au programme « Crystal Sleuth » les pics nous révèlent la présence d'Anatase, de cristobalite, de quartz et bien sûr de silice.

Anatase : 145, 409, 515, 635 cm^{-1} Cristobalite : 225, 1085 cm^{-1}
Quartz : 201, 463 cm^{-1} Opale : 782 cm^{-1}

4.3 Analyses chimiques

4.3.1 EDXRF

Les résultats de cet instrument nous ont permis d'avoir une liste d'éléments qui composent l'opale violette. Tous les filtres ont été appliqués et ont révélé la présence de silice principalement, ce qui est tout à fait logique pour une opale. Ensuite, le test révèle du fer et du titane.

En plus petite proportion, il y a du calcium, du zirconium, du manganèse et du Vanadium. J'ai cru à la présence de ruthénium, d'argent et de neobium un instant, mais en appliquant les filtres adéquats j'ai pu constater qu'il s'agissait en réalité d'artefact. Les résultats au MEB confirme également leur absence.

Tous ces éléments devraient concorder avec les résultats du MEB, mais quelques différences sont à remarquer : le sodium, l'aluminium et l'oxygène ne sont pas détectés. L'oxygène est trop léger tandis que pour les deux autres, il n'y a pas de filtre qui permet de les sélectionner (voir tableau périodique en annexe). Il est possible que les éléments tels que le titane, le fer, le vanadium et le manganèse participe à la coloration de l'opale violette.

4.3.2 MEB

Ces résultats sont supposés correspondre aux éléments trouvés à l'EDXRF. Cependant trois éléments supplémentaires apparaissent dans les résultats : aluminium, sodium et oxygène. Le carbone ne doit pas être pris en compte, car il s'agit en réalité de la couche métallique qui a été appliquée sur l'échantillon afin de rendre le test possible.

Les éléments présents dans les inclusions testées sont les suivants : O, Si, Ti, Fe, Ca, Na, Al, Zr, V et Mn. L'oxygène et la silice sont les principaux composants de l'opale. Le zirconium était clairement en inclusion et n'était pas diffusé dans toute la pierre comme un nuage. Pour les éléments tels que Ca, Na et Al, les proportions étaient tellement faibles que je pense qu'il s'agit simplement d'élément trace n'ayant pas énormément d'impact sur la couleur. En revanche, pour le vanadium,

le manganèse, le titane et le fer, il est probable qu'ils aient un rôle à jouer dans la coloration de la pierre.

Je souhaite également parler d'un problème rencontré lors de mes analyses de résultats MEB. Les pourcentages affichés dans les analyses chimiques n'ont pas toujours été justes. Quelques fois, ils étaient totalement absents et d'autres fois ils ne correspondaient pas aux pics dessinés. Dans le dernier cas décrit, la détection du Fe a posé un problème. Quand le graphique annonçait clairement deux pics de fer, cet élément n'était pas repris dans les pourcentages. Il ne s'agissait pas d'un « oubli » de ligne car l'addition des éléments mesurés arrivait déjà à 100%. Une copie de cette « anomalie » est disponible en annexe. J'ignore si les pics affichés étaient alors des artefacts, une erreur de manipulation ou un bug de l'instrument.

Conclusion

Ce rapport expérimental nous a montré que les éléments présents dans l'opale, en plus de la silice et de l'oxygène, était le titane, le fer, le calcium, le zirconium, le sodium, l'aluminium, le vanadium et le manganèse. Une majorité de ces éléments est souvent présent en trace dans les opales. Les éléments ne faisant pas partie des impuretés habituelles sont le manganèse et le vanadium. Il est possible que le fer, le titane, le vanadium et le manganèse aient un rôle à jouer dans la couleur violette. Cependant, il serait nécessaire de procéder à d'autres tests avec davantage d'échantillons afin de pouvoir l'affirmer.

Concernant la lame mince, elle n'est pas de la même couleur que les autres échantillons. La couleur est donc, en partie, due à l'épaisseur de la pierre. On peut comparer cela à l'effet Usambara de la tourmaline, sauf qu'il n'y a pas de changement de couleur à proprement parlé (par ex. passer du vert au rouge avec l'épaisseur) et pas de présence de chrome. La lame est dans les tons de rose et l'on peut supposer que l'empilement de plusieurs tranches de cette même couleur peut créer le violet observé.

Un plus grand nombre d'échantillons auraient été intéressant pour ce travail : plusieurs échantillons venant du même gisement en Argentine et d'autres échantillons provenant d'ailleurs, afin de comparer et d'apercevoir si des similitudes existent. Sans cela, je ne peux répondre aux questions nées au début de ce travail. D'autre part, d'autres questions se posent dès à présent sur la pertinence des tests et la fiabilité des résultats obtenus.

Remerciements

En premier lieu, je tiens à remercier le laboratoire GGTL Genève et ses employés pour l'utilisation de ses instruments de laboratoire.

Je remercie et témoigne toute ma reconnaissance aux personnes suivantes :

Monsieur Franck Notari, Directeur du laboratoire GGTL Genève, qui m'a offert la possibilité de me former davantage en gemmologie à l'Université de Nantes.

Monsieur Stefanos Sgobba, chef de la section matériaux, métrologie et NDT du département ingénierie au CERN, pour m'avoir offert son aide.

Je remercie tout particulièrement mes professeurs Monsieur Emmanuel Fritsch et Monsieur Benjamin Rondeau pour leurs conseils et leur aide lors de la rédaction de ce travail, mais également lors de la formation à Nantes.

Bibliographie

Livres :

Pinet M., Smith D.C., Lasnier B. (1992) La microsonde raman en gemmologie. Association française de gemmologie, numéro hors série,

Schumann W. (2008) Guide des pierres précieuses, pierres fines et ornementales. Quatorzième édition, Delachaux et Niestlé, Paris, 319 pages.

Paul B. Downing, (2007) Opal : identification and value. Seconde édition, Majestic Press, Inc., Wyoming, USA, 212 pages.

Eyles W.C (1964) The book of opals, First Edition, Charles E. Tuttle Company of Rutland, Vermont & Tokyo, Japan, 224 pages.

Articles :

Ostrooumov M., Fritsch E., Lasnier B., Lefrant S. (1999) Spectres Raman des opales : aide diagnostique à la classification des opales. European journal of mineralogy, Volume 11, Number 5, pp. 899-908.

Rondeau B., Fritsch E., Guiraud M., Renac C. (2004) Opals from Slovakia (« Hungarian » Opals) : a re-assessment of the conditions of formation. European journal of mineralogy, Volume 16, Number 5, pp. 789-799.

Sites internet :

<http://www.geologie-lyon.fr/Raman/> consulté le 21/03/2018

<http://rruff.info/rruff-1.0/reference-search.php> Consulté le 25/03/2018

<http://www.gemnantes.fr/fr/recherche/origine-de-la-couleur> consulté le 18/01/2018

<http://www.gemnantes.fr/fr/recherche/opale> 12/02/2018 consulté le 23/02/2018

<https://www.geminterest.com/inclist.php?gem=Opale> consulté le 23/02/2018

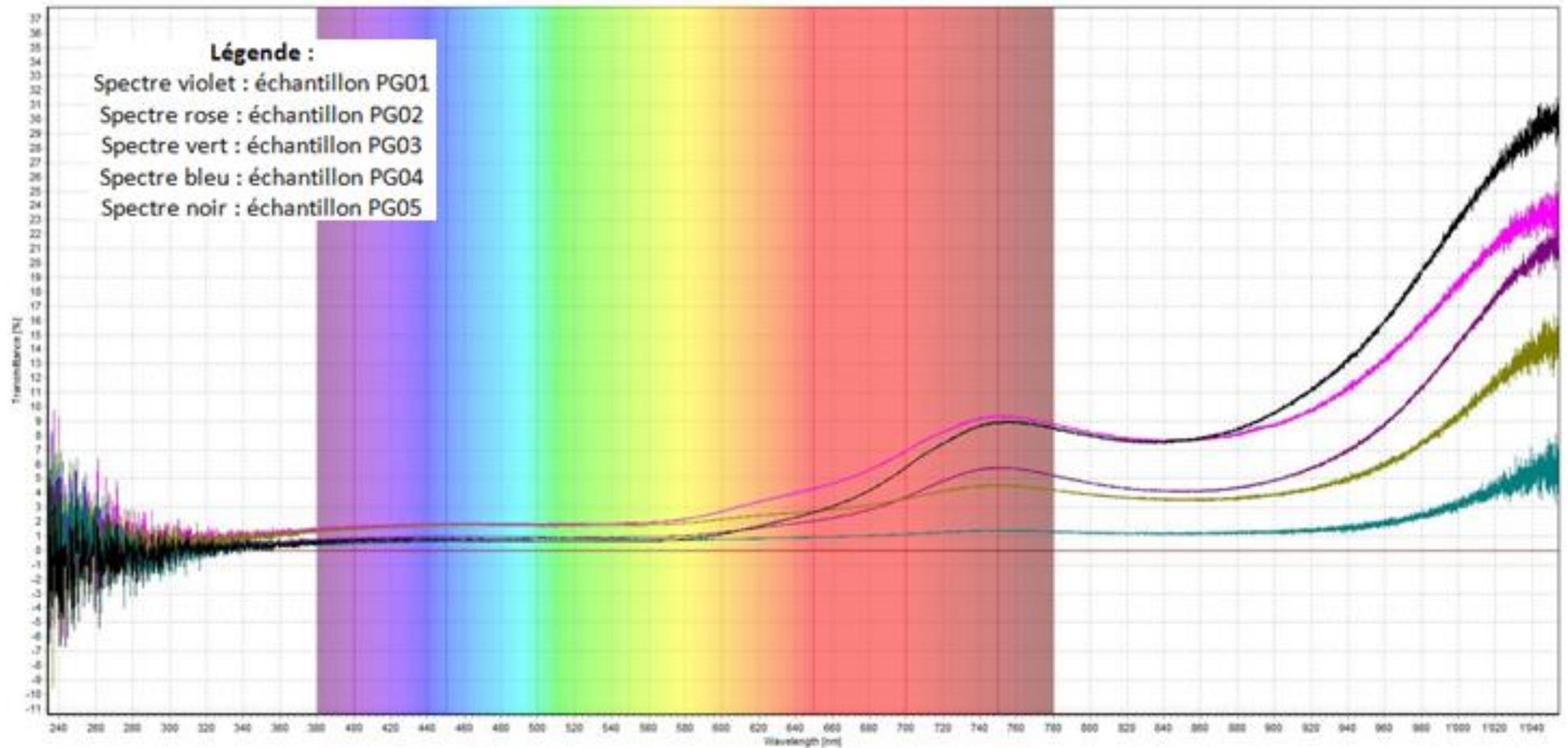
<https://www.gemmo.eu/fr/cause-ou-origine-de-la-couleur-dans-les-pierres-gemmes.php> consulté le 23/02/2018

Programme utilisé :

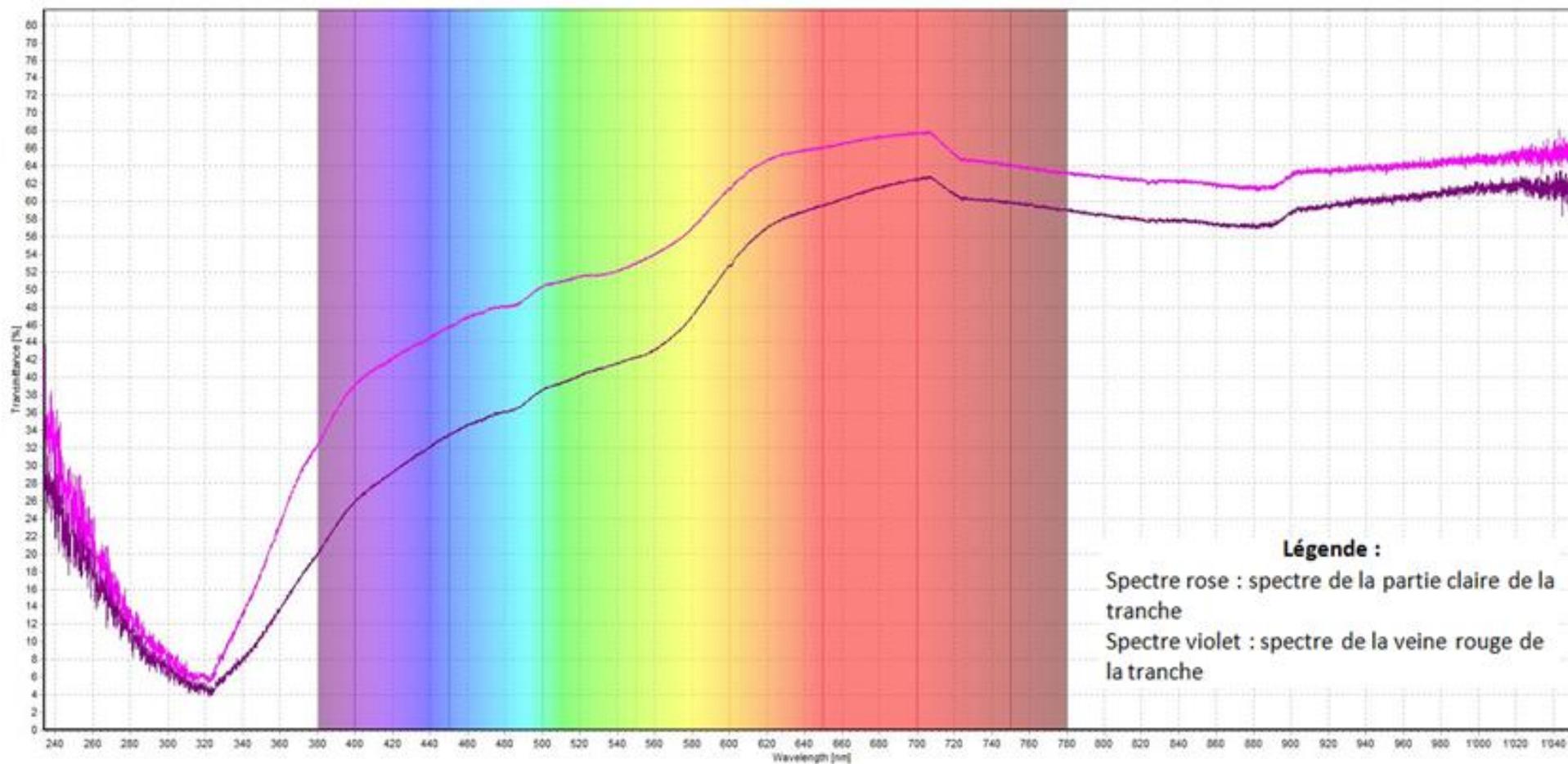
Crystal sleuth pour la comparaison des spectres Raman

Annexes

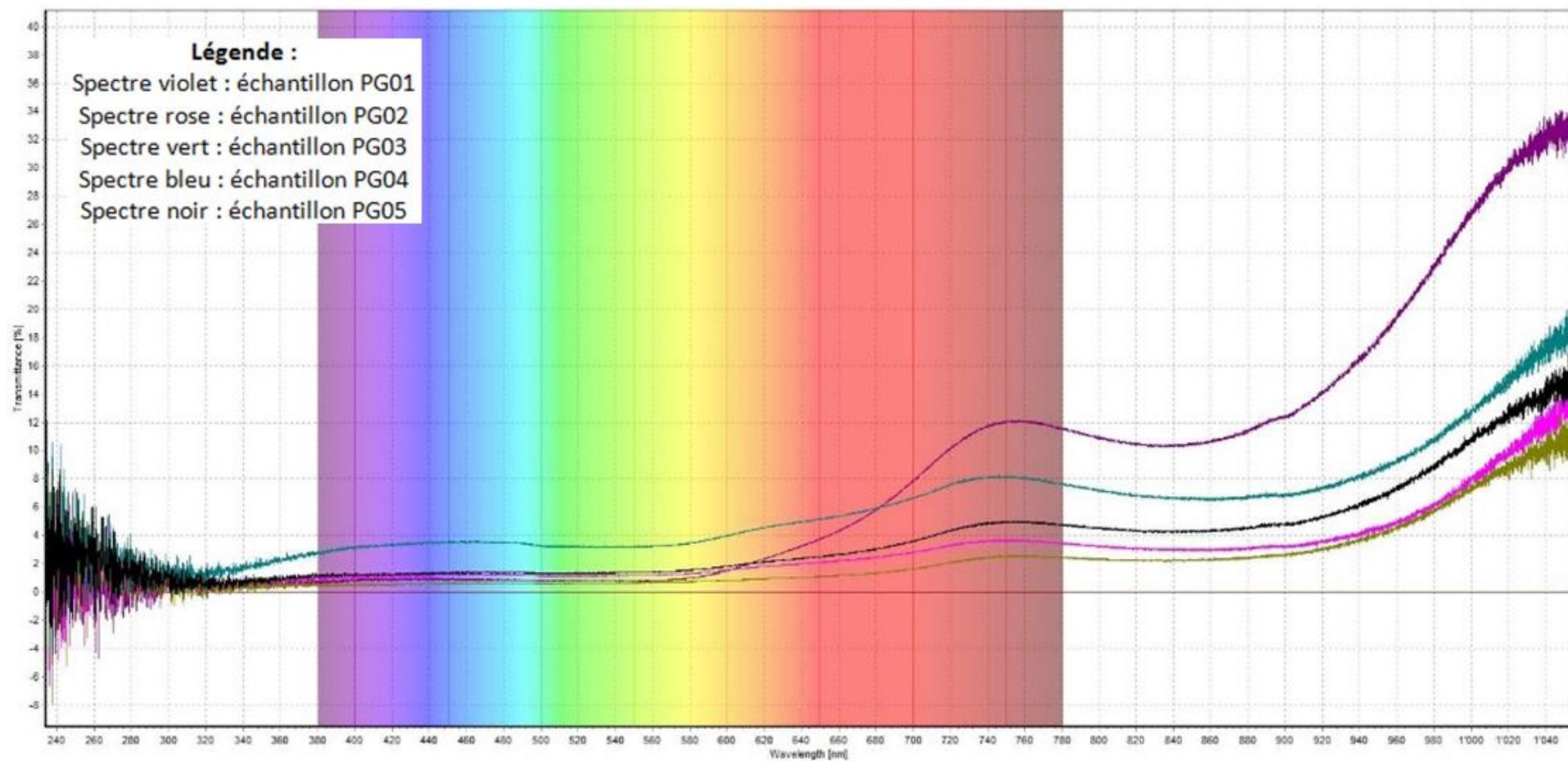
Spectre en absorbance des échantillons PG01 à PG05 :



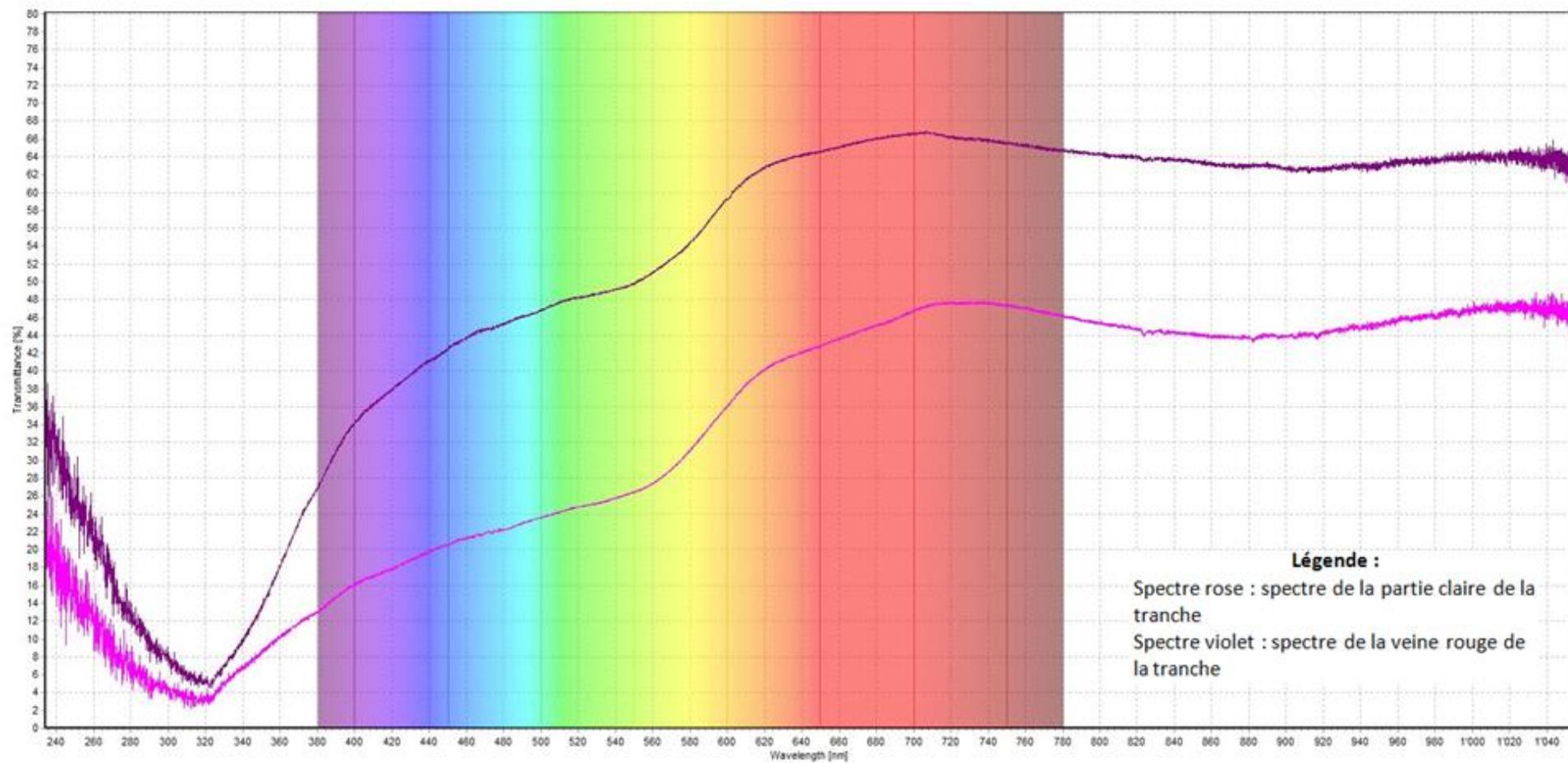
Spectre en absorbance de la lame mince



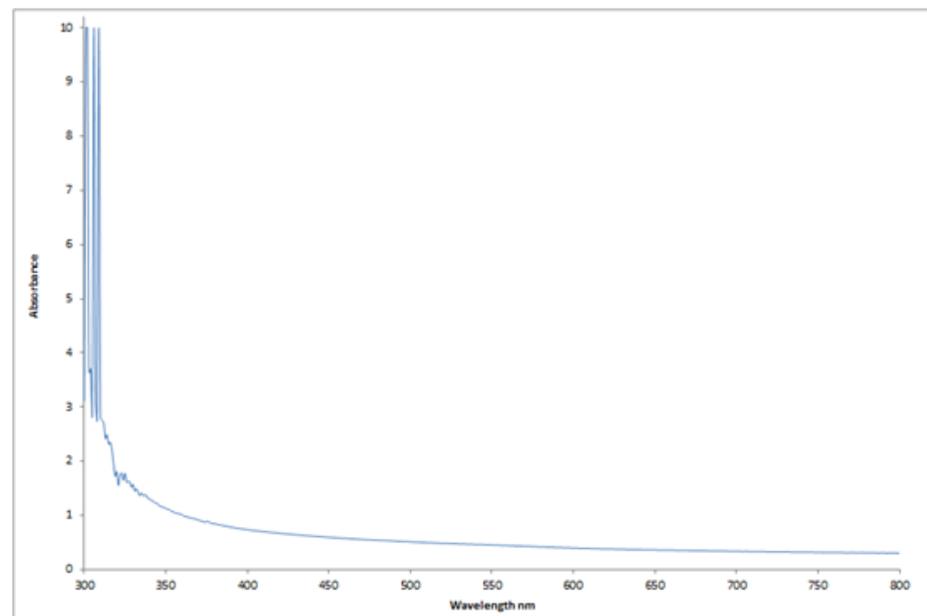
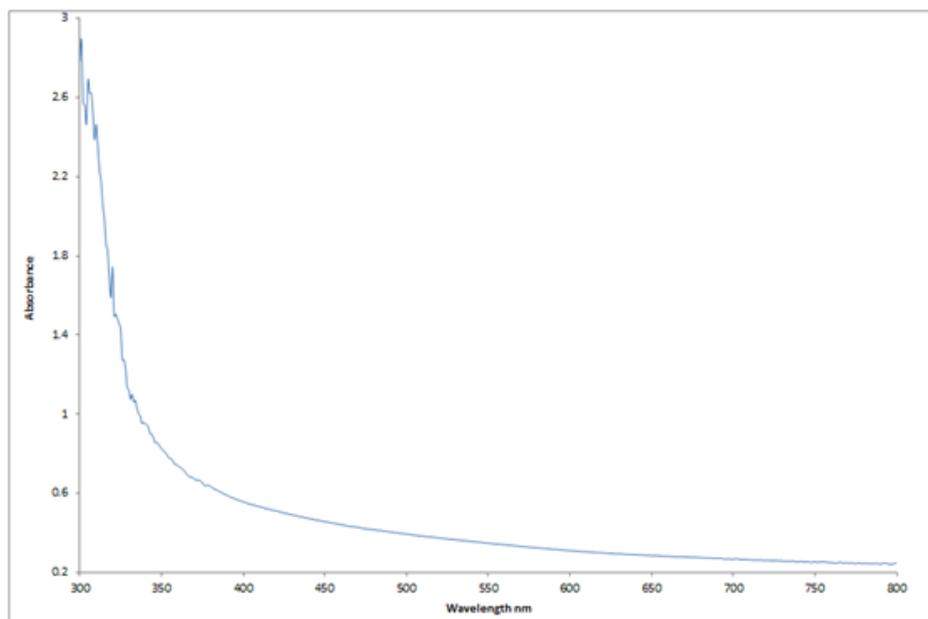
Spectre en transmittance des échantillons PG01 à PG05



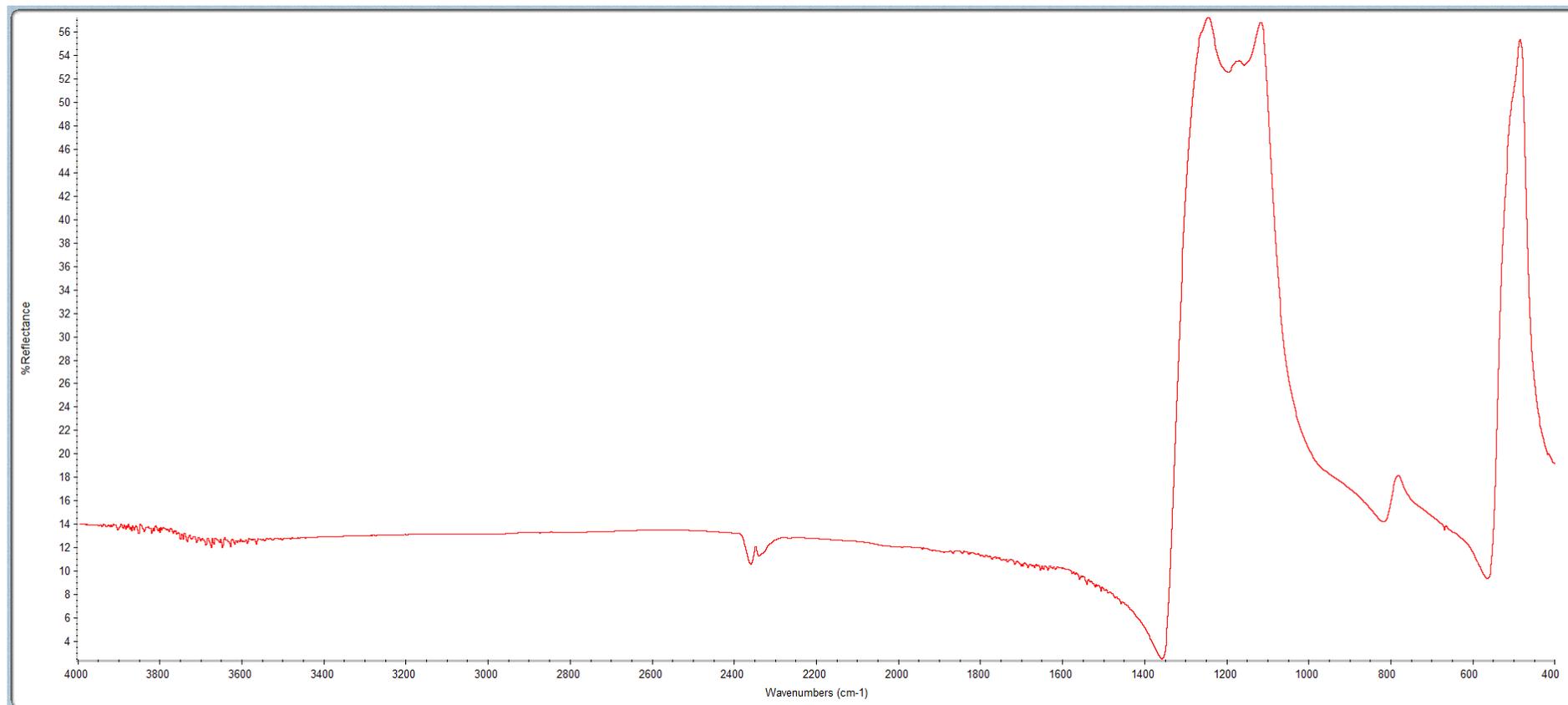
Spectre en transmittance de la lame mince



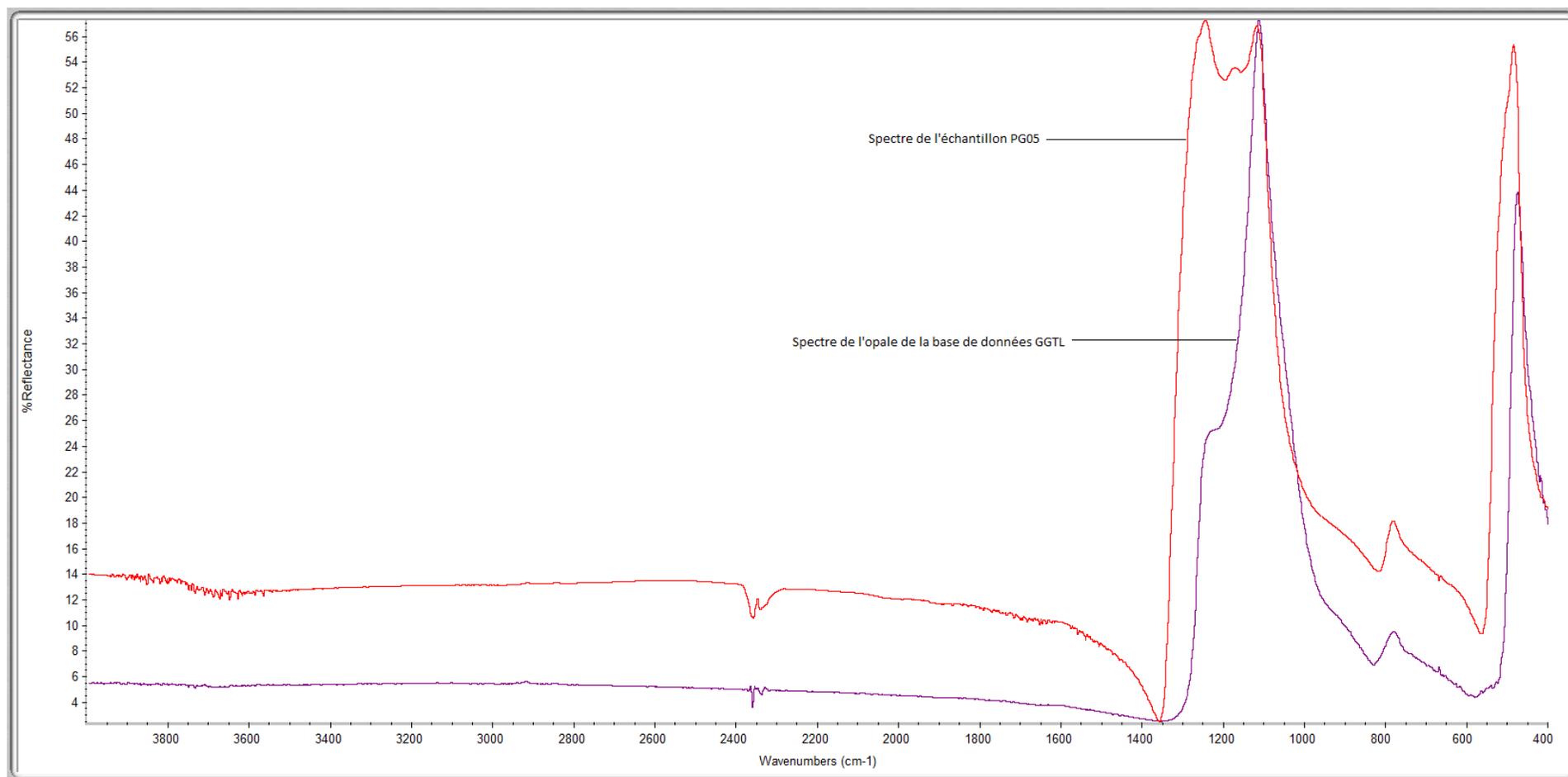
Spectres en absorbance réalisés au laboratoire de l'université de Nantes



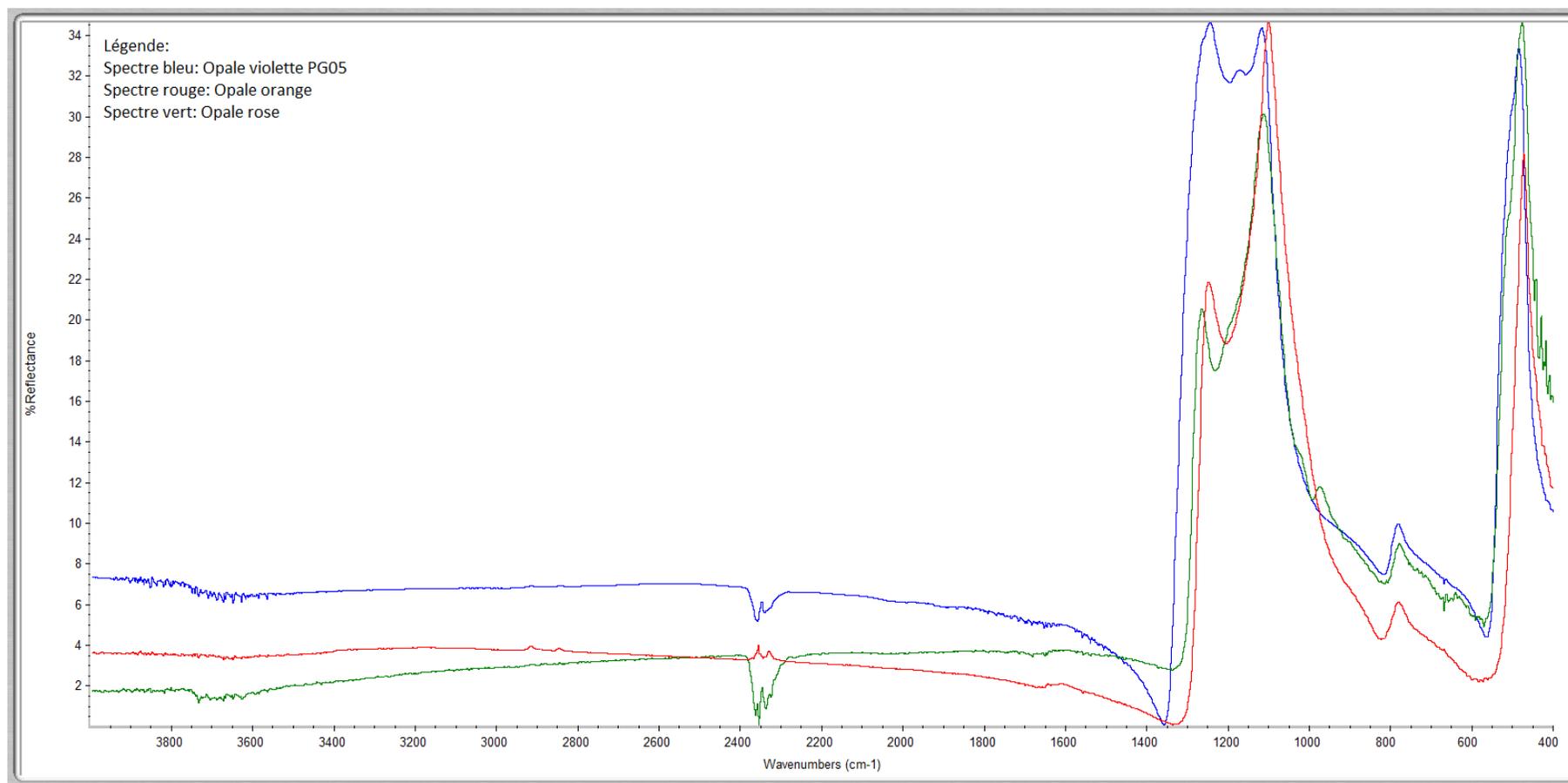
Spectre de l'échantillon PG05 au FTIR



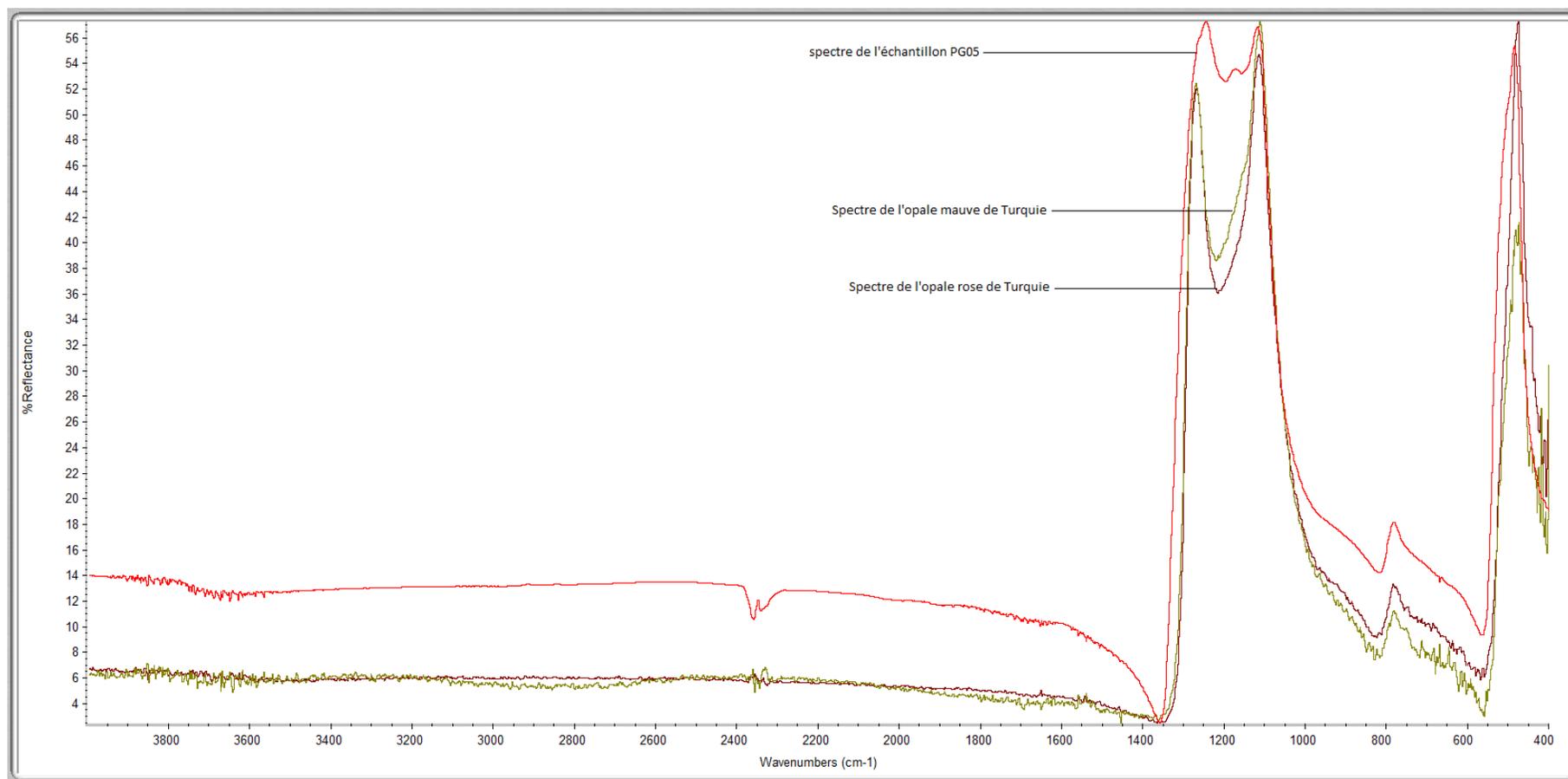
Spectre de l'échantillon PG05 et d'une opale de la base de donnée



Spectre de l'échantillon PG05 avec deux spectres d'opales rose et orange



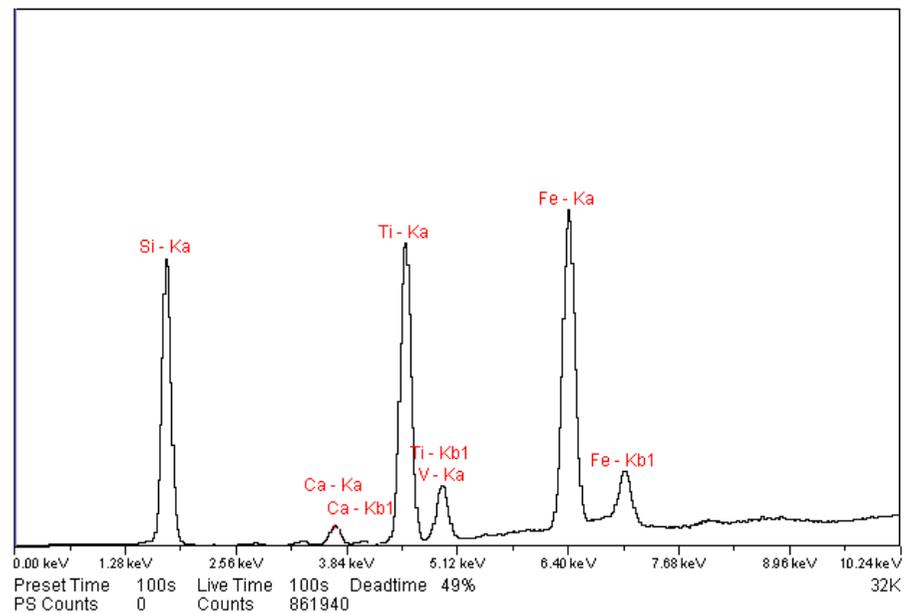
Spectre de l'échantillon PG05 avec deux opales rose et mauve de Turquie



Résultats EDXRF

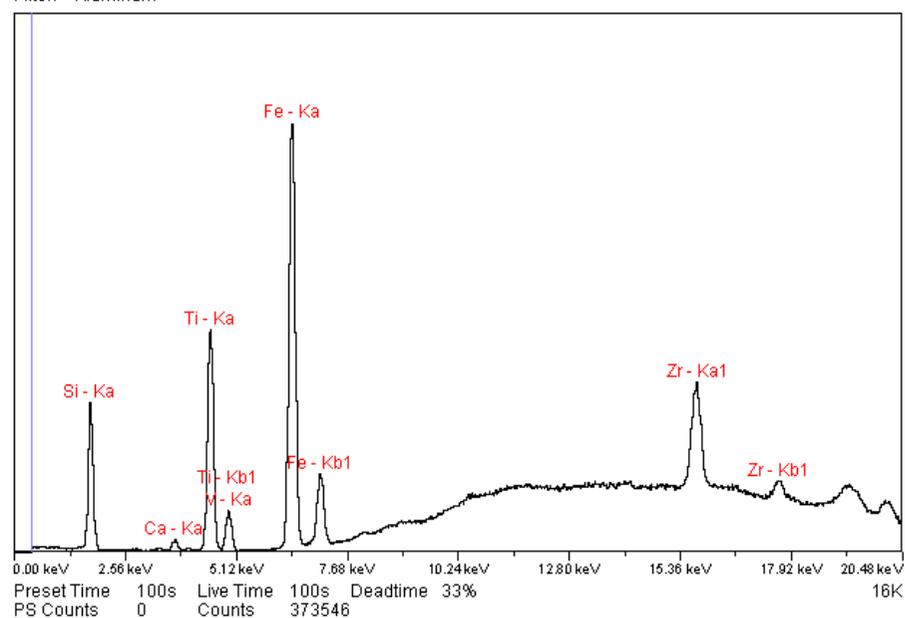
20 kV Cursor = 11.63 keV
0.96 mA (Auto) Counts = 0
Filter: Cellulose

Sample: PG05-low zb



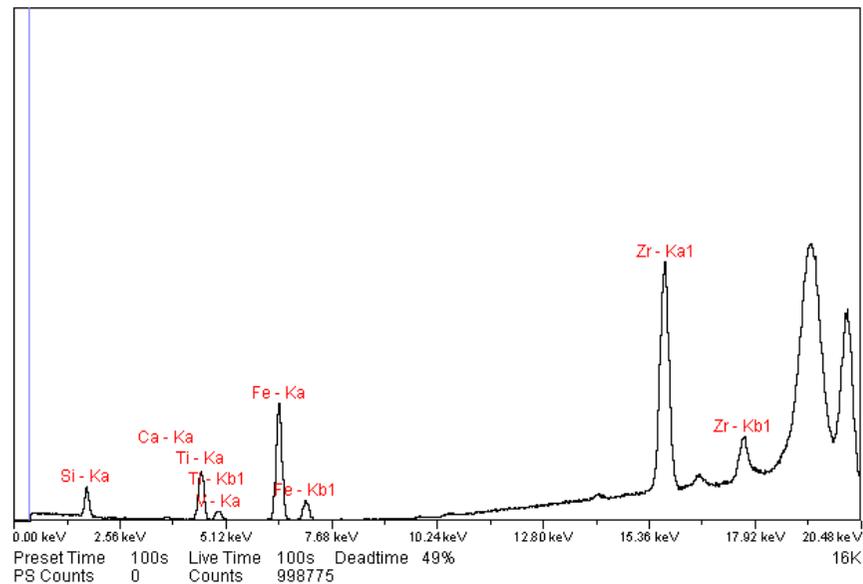
24 kV Cursor = 0.39 keV
1.10 mA (Auto) Counts = 0
Filter: Aluminum

Sample: PG05-low zc



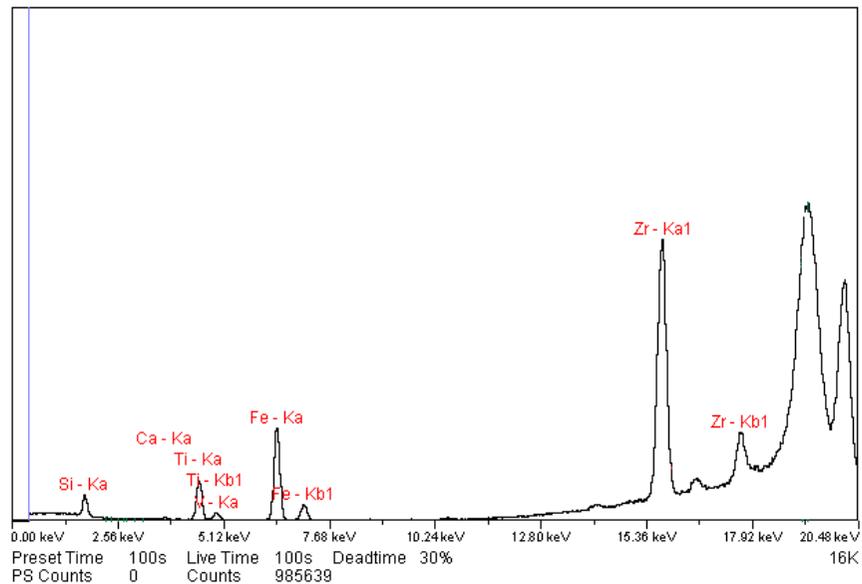
40 kV Cursor = 0.37 keV
0.40 mA (Auto) Counts = 0
Filter: Pd Thin

Sample: PG05-mid Za



40 kV Cursor = 0.41 keV
0.78 mA (Auto) Counts = 227
Filter: Pd Medium

Sample: PG05-mid Zb

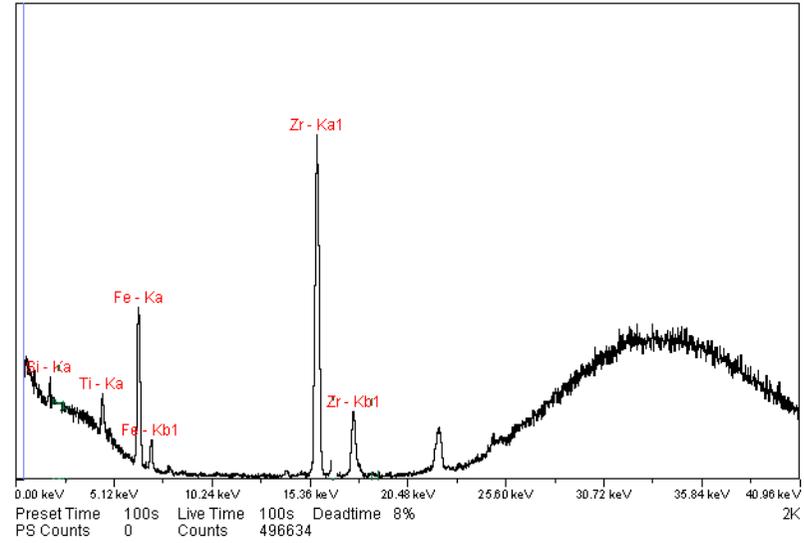
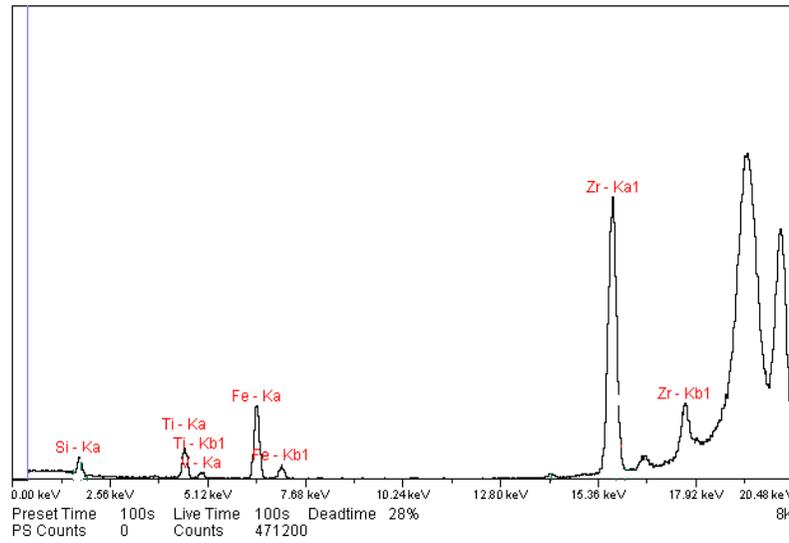


50 kV Cursor = 0.41 keV
1.00 mA (Auto) Counts = 139
Filter: Pd Thick

Sample: PG05-mid Zc

50 kV Cursor = 0.41 keV
1.00 mA (Auto) Counts = 461
Filter: Cu Thin

Sample: PG05-High Za



40 kV Cursor = 0.41 keV
1.26 mA (Auto) Counts = 31
Filter: Cu Thick

Sample: PG05-High Zb

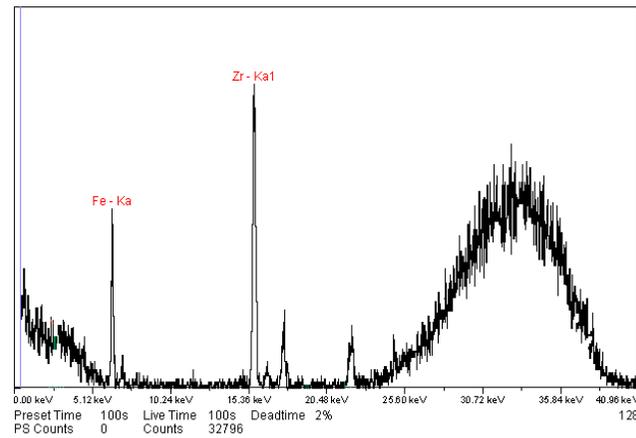
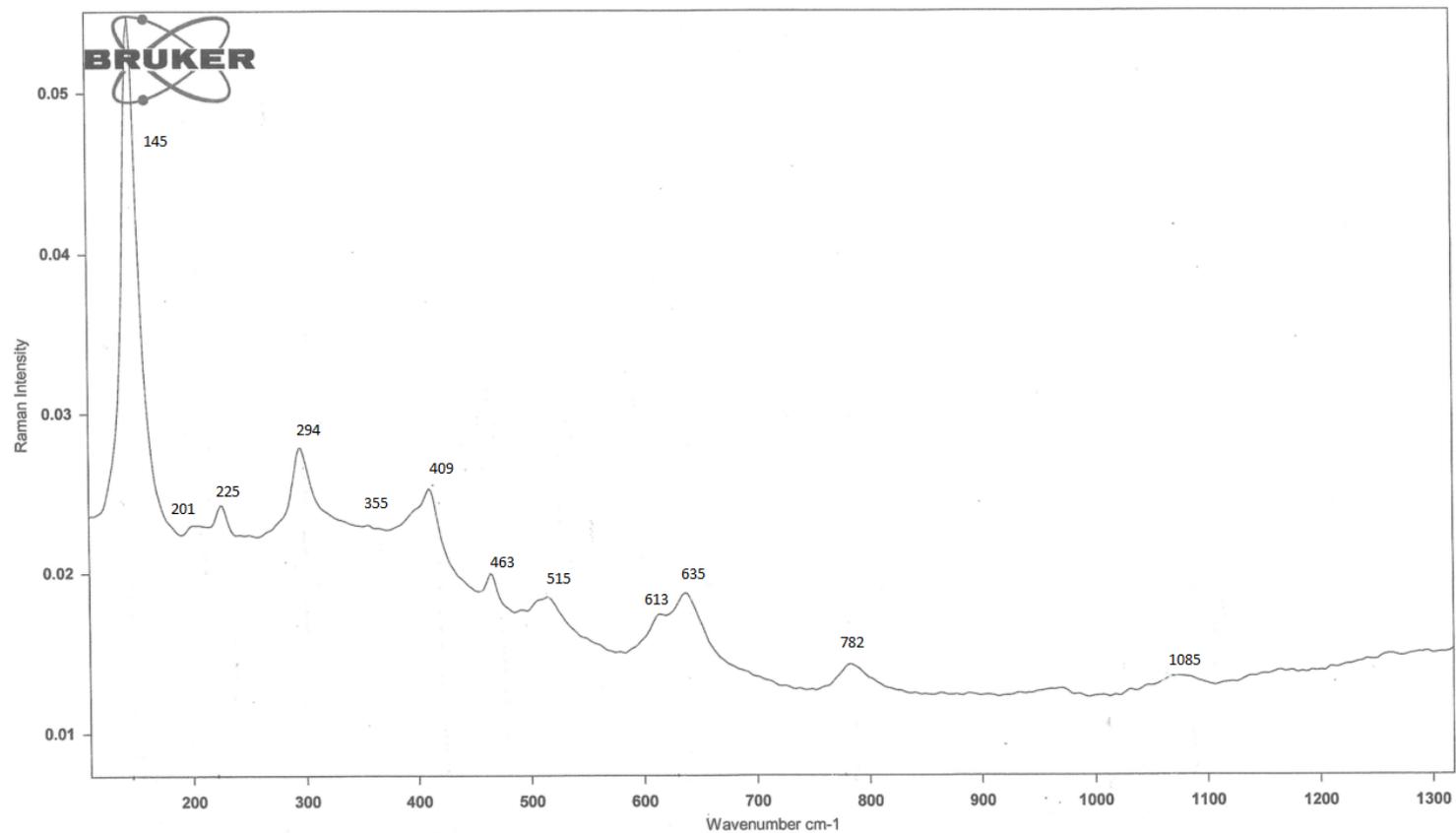


Tableau périodique avec filtres EDXRF

Low Z a - None																															
Low Z b - Graphite																															
Low Z c - Aluminium																															
Mid Z a - Thin Palladium																															
Mid Z b - Med Palladium																															
Mid Z c - Thick Palladium																															
High Z a - Thin Copper																															
High Z b - Thick Copper																															
1 H Hydrogen 1.008																	2 He Helium 4.003														
3 Li Lithium 6.941	4 Be Beryllium 9.012															5 B Boron 10.81	6 C Carbon 12.011	7 N Nitrogen 14.01	8 O Oxygen 16.00	9 F Fluorine 19.00	10 Ne Neon 20.18										
11 Na Sodium 22.99 1.041 1.080	12 Mg Magnesium 24.31 1.254 1.303															13 Al Aluminium 26.98 1.487 1.559	14 Si Silicium 28.09 1.740 1.838	15 P Phosphorus 30.97 3.015 3.142	16 S Sulfur 32.06 2.307 2.468	17 Cl Chlorine 35.45 2.622 2.817 2.819	18 Ar Argon 39.95 2.957 3.191 3.203										
19 K Potassium 39.10 3.312 3.589 3.607	20 Ca Calcium 40.08 3.690 4.012 4.459 4.496	21 Sc Scandium 44.96 4.088 4.931 4.459 4.496	22 Ti Titanium 47.90 4.508 4.931 5.427 4.964	23 V Vanadium 50.94 4.429 5.427 5.947 5.463	24 Cr Chromium 52.00 5.411 6.492 7.059 6.537	25 Mn Manganese 54.94 5.895 6.492 7.059 6.537	26 Fe Iron 55.85 6.400 7.049 7.709	27 Co Cobalt 58.93 6.925 7.472 8.109	28 Ni Nickel 58.70 7.472 8.109	29 Cu Copper 63.55 8.041 8.907 8.983	30 Zn Zinc 65.38 8.631 9.572 9.572 9.572	31 Ga Gallium 69.72 8.243 9.006 10.263 1.122	32 Ge Germanium 72.59 8.976 9.866 10.263 1.122	33 As Arsenic 74.92 10.532 1.292 11.729 1.317	34 Se Selenium 78.96 11.210 1.376 12.501 1.317	35 Br Bromine 79.90 11.907 1.480 13.296 1.526	36 Kr Krypton 83.80 12.630 1.587 14.120 1.638														
37 Rb Rubidium 85.47 13.375 1.694 14.921 1.752	38 Sr Strontium 87.62 14.142 1.809 15.201 1.866	39 Y Yttrium 88.91 14.933 1.922 16.754 1.996	40 Zr Zirconium 91.22 15.746 2.042 17.697 2.124	41 Nb Niobium 92.91 16.554 2.109 18.647 2.257	42 Mo Molybdenum 95.94 17.443 2.293 19.623 2.395	43 Tc Technetium (98) 18.327 2.424 20.647 2.538	44 Ru Ruthenium 101.07 19.236 2.556 21.667 2.683	45 Rh Rhodium 102.91 20.167 2.696 22.759 2.834	46 Pd Palladium 106.4 21.123 2.838 23.809 2.980	47 Ag Silver 107.87 22.104 2.696 24.887 2.834	48 Cd Cadmium 112.41 23.159 3.133 25.972 3.277	49 In Indium 114.82 24.153 3.287 27.962 3.539	50 Sn Tin 118.69 25.193 3.444 29.901 3.662	51 Sb Antimony 121.75 26.274 3.626 30.486 4.381	52 Te Tellurium 127.6 27.380 3.769 31.126 4.029	53 I Iodine 126.90 28.512 3.937 32.437 4.220	54 Xe Xenon 131.3 29.669 4.111 33.164 4.858														
55 Cs Cesium 132.91 30.854 4.286 35.149 4.620	56 Ba Barium 137.33 30.959 5.358 37.410 5.623	57 La Lanthanum 138.91 33.302 4.651 37.866 5.043	58 Ce Cerium 140.12 34.589 4.840 39.453 5.262	59 Pr Praseodymium 140.91 35.864 5.034 40.953 5.489	60 Nd Neodymium 144.24 37.185 5.230 42.484 5.722	61 Pm Promethium (145) 39.914 5.836 45.949 6.206	62 Sm Samarium 150.4 41.323 5.846 48.216 6.059	63 Eu Europium 151.96 42.761 6.059 49.849 6.714	64 Gd Gadolinium 157.25 43.229 6.275 50.229 6.740	65 Tb Terbium 158.93 44.229 6.275 51.998 6.738	66 Dy Dysprosium 162.5 45.728 6.495 53.784 7.249	67 Ho Holmium 164.93 47.257 6.720 55.615 8.920	68 Er Erbium 167.26 48.818 6.948 57.483 9.263	69 Tm Thulium 168.93 50.410 7.181 59.335 9.628	70 Yb Ytterbium 173.04 52.035 7.414 61.303 9.977	71 Lu Lutetium 174.96 53.893 7.654 63.304 10.345	72 Hf Hafnium 178.49 55.382 7.696 63.562 9.021	73 Ta Tantalum 180.95 57.106 8.145 65.556 9.341	74 W Tungsten 183.85 58.964 8.396 67.586 9.670	75 Re Rhenium 186.21 60.655 8.651 69.659 10.008	76 Os Osmium 190.2 62.482 8.910 71.775 10.304	77 Ir Iridium 192.22 64.346 9.173 73.933 10.706	78 Pt Platinum 195.09 66.246 9.441 76.097 12.819	79 Au Gold 196.97 68.185 9.711 78.379 13.268	80 Hg Mercury 200.59 70.186 9.987 80.656 11.823	81 Tl Thallium 204.37 72.178 10.266 82.985 12.210	82 Pb Lead 207.2 74.225 10.549 85.357 12.811	83 Bi Bismuth 208.98 76.321 10.836 88.001 15.207	84 Po Polonium (209) 78.480 80.283 13.441 90.521 15.716	85 At Astatine (210) 79.480 82.083 13.872 93.112 16.244	86 Rn Radon (222) 82.855 11.724 14.316 95.740 16.764
87 Fr Francium (223) 88.114 19.229 87.457 12.338	88 Ra Radium 226.03 87.930 14.770 100.593 15.233	89 Ac Actinium (227) 101.147 17.804 103.827 18.481	90 Th Thorium 232.04 89.790 12.860 103.31 15.712	91 Pa Protactinium 231.04 94.04 13.291 106.91 16.700	92 U Uranium 238.03 95.94 13.701 111.79 17.218	93 Np Neptunium 237.05 96.863 13.946 114.72 17.740	94 Pu Plutonium (244) 102.30 14.279 117.72 1	95 Am Americium (243) 104.86 14.618 121.72 22.262	96 Cm Curium (247) 107.87 14.961 124.88 22.944	97 Bk Berkelium (247) 107.87 14.961 128.09 23.640	98 Cf Californium (251) 110.46 15.309 131.36 24.352	99 Es Einsteinium (254) 113.30 15.661 134.68 25.080	100 Fm Fermium (257) 113.30 15.661 138.68 25.624	101 Md Mendelevium (258) 114.30 15.712 141.30 26.166	102 No Nobelium (259) 115.30 15.763 144.30 26.708	103 Lr Lawrencium (260) 116.30 15.814 147.30 27.250															

FT-RAMAN



Echantillon: GI2118-PG-Purple Opal Argentina-Jorge-cl

Mesuré le 16/11/2017 sur MultiRAM

Résolution : 4 (1000 Scans)

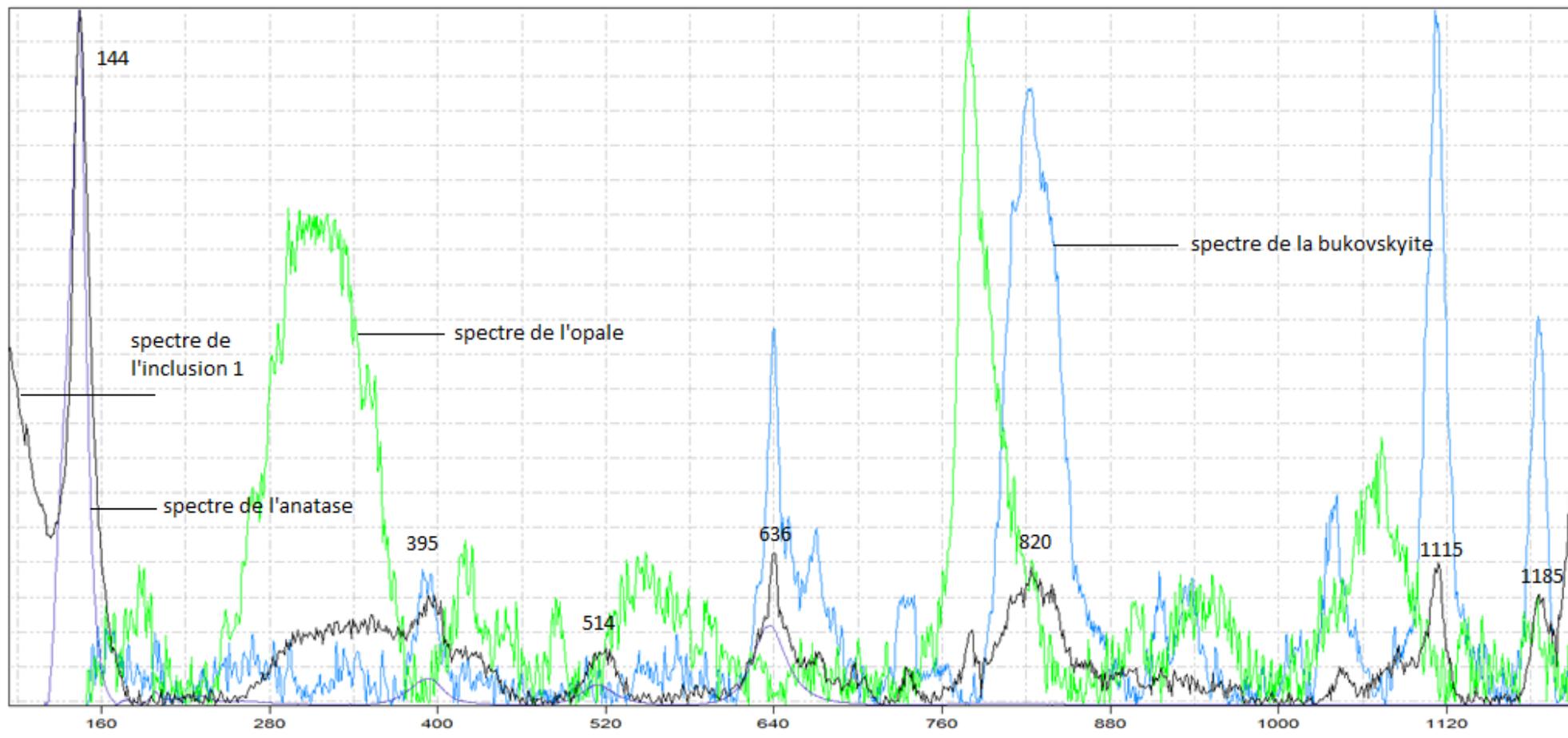
Spectre: PG-GI2118-Opal-FTR.0 (dans C:\RamanUsers\Gemmo\DUG\promo l

Technique: macro

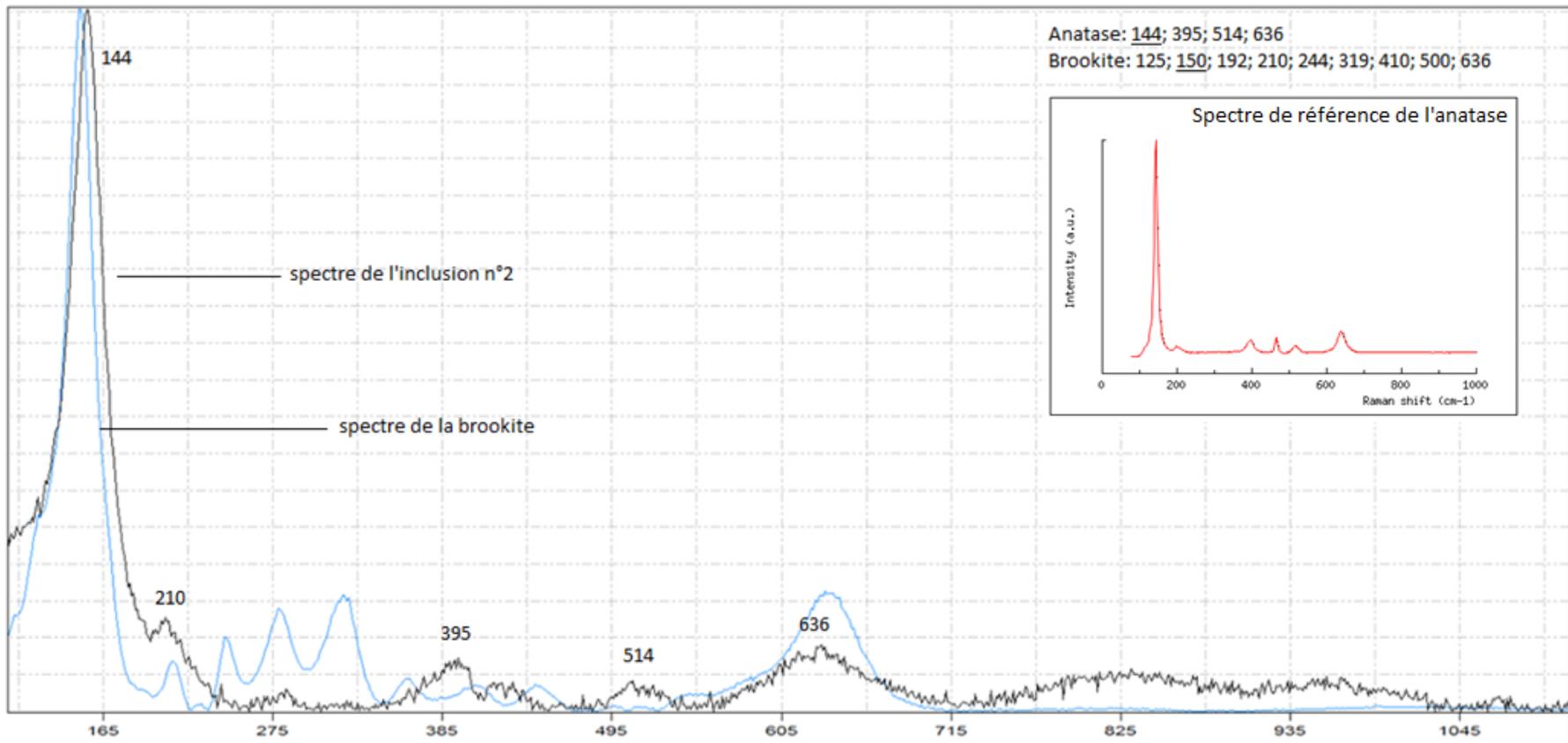
Opérateur: Administrator

Résultats RAMAN avec comparaison

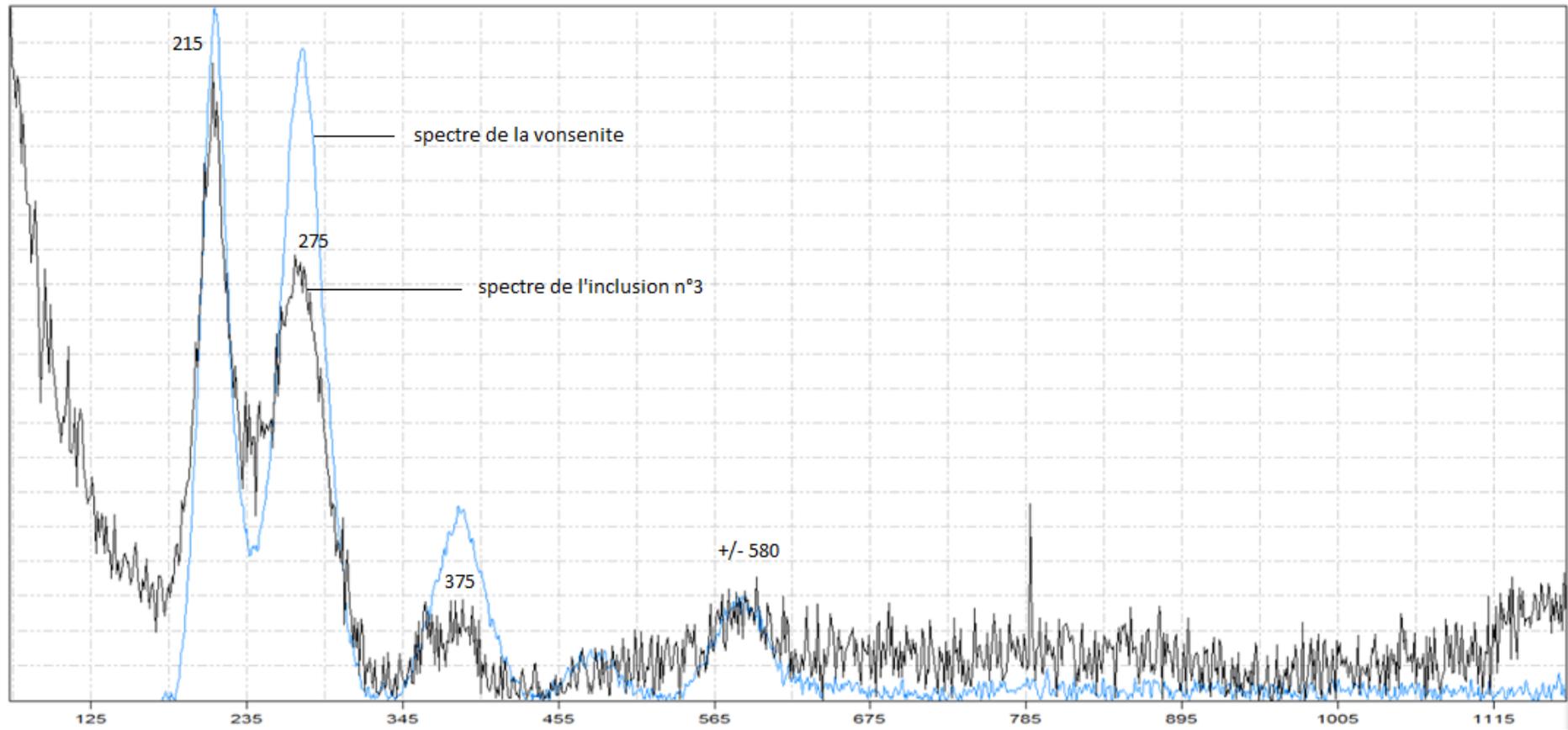
Inclusion 1



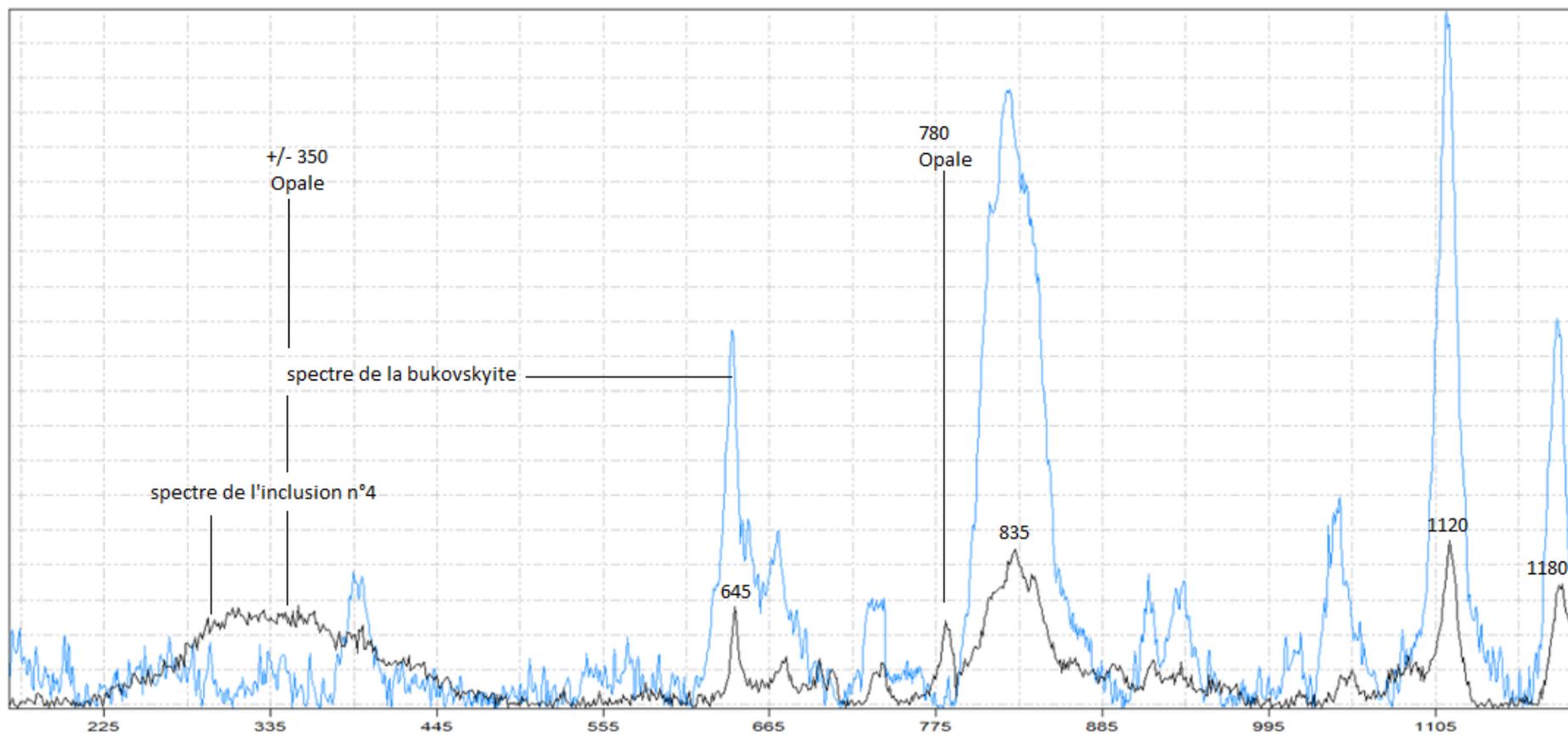
Inclusion 2



Inclusion 3

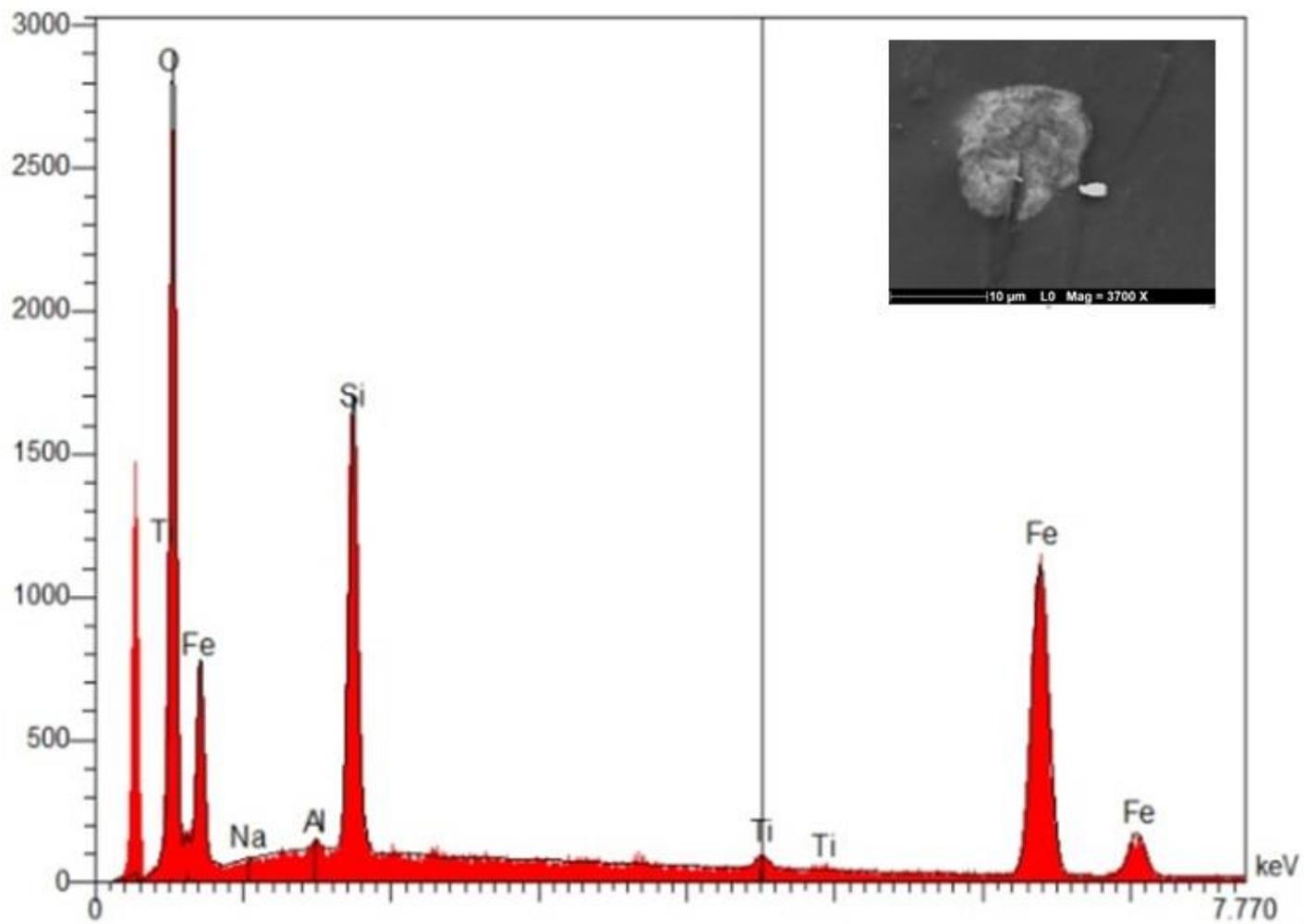


Inclusion 4

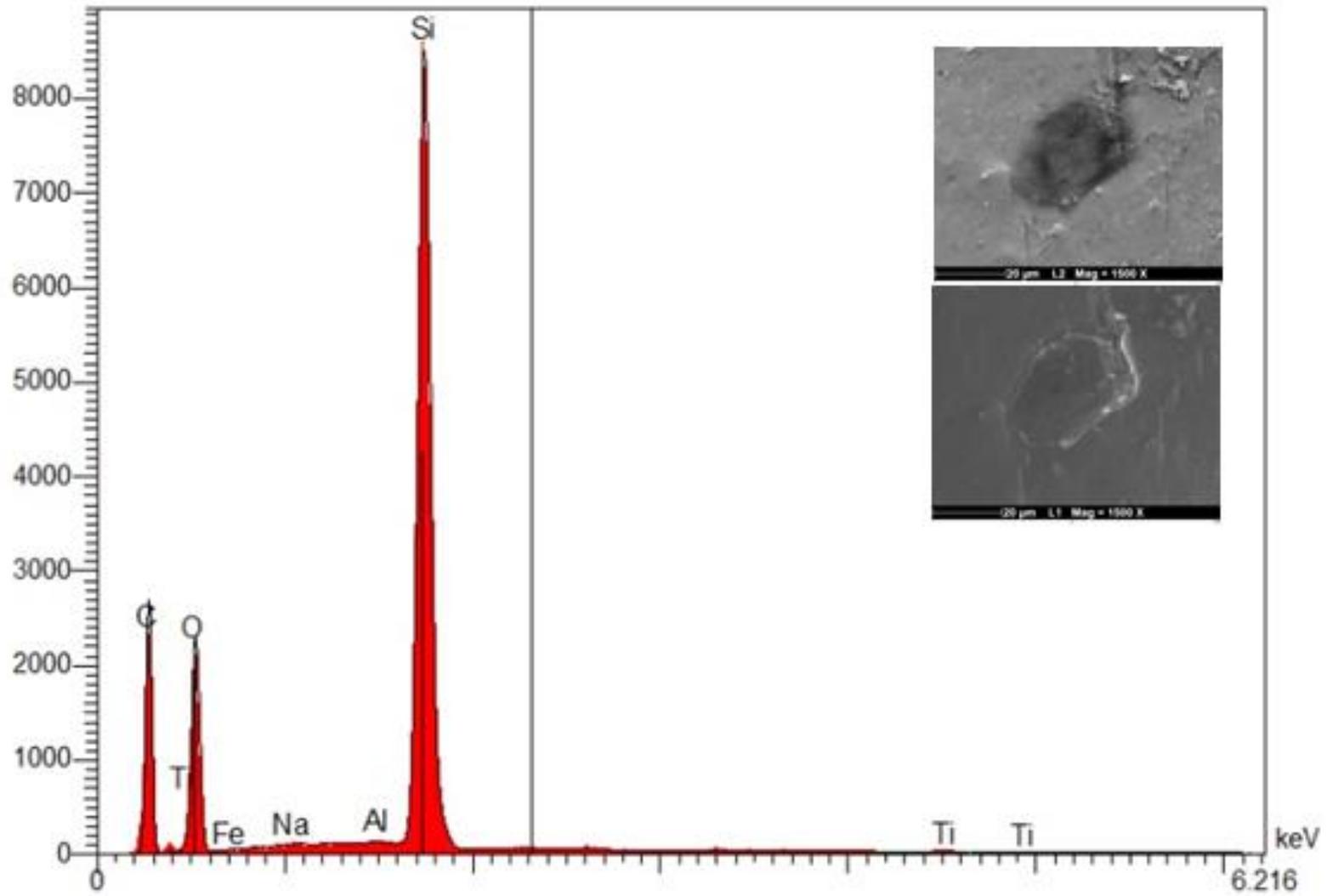


Résultats MEB

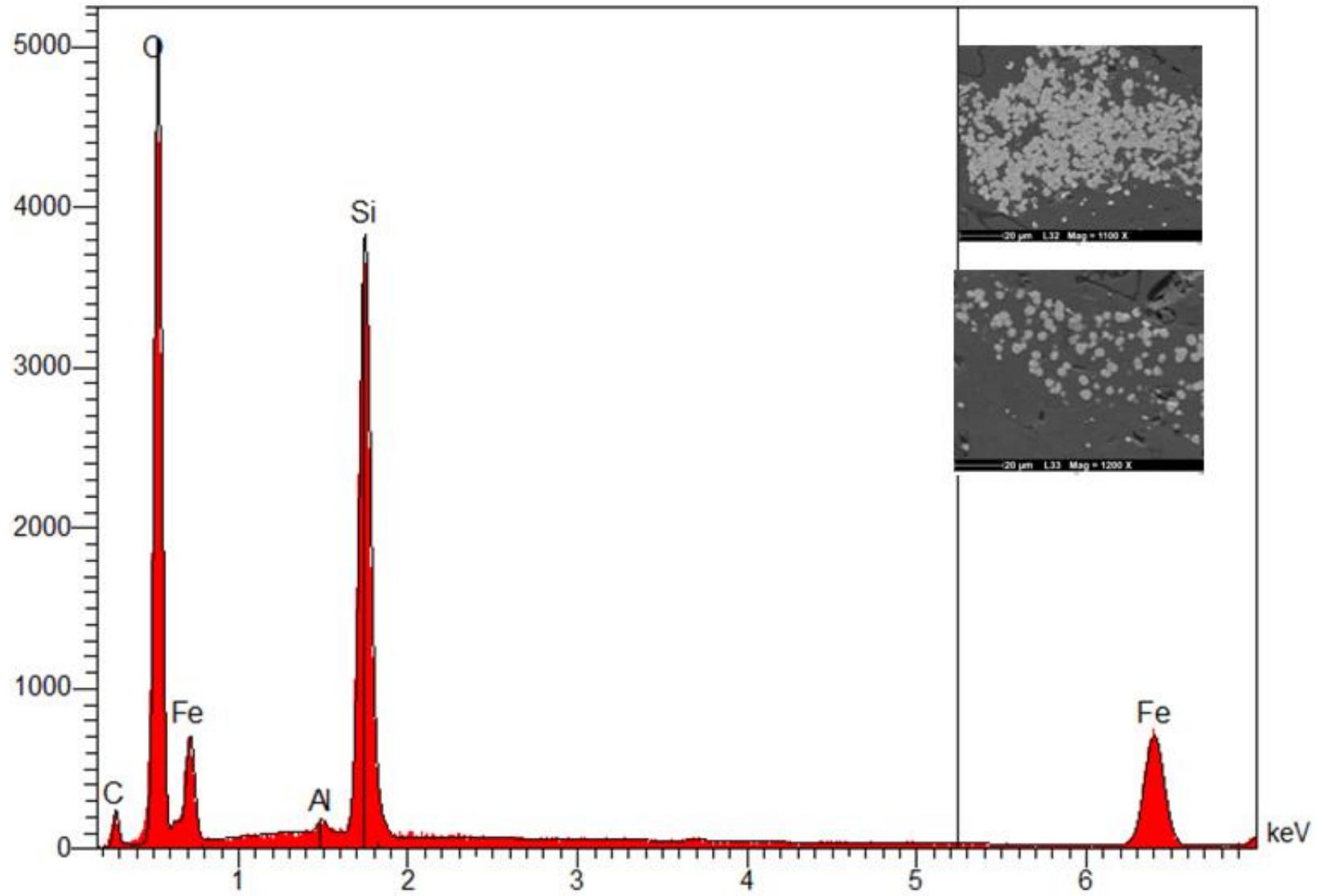
Echantillon PG01 – Inclusion n°1



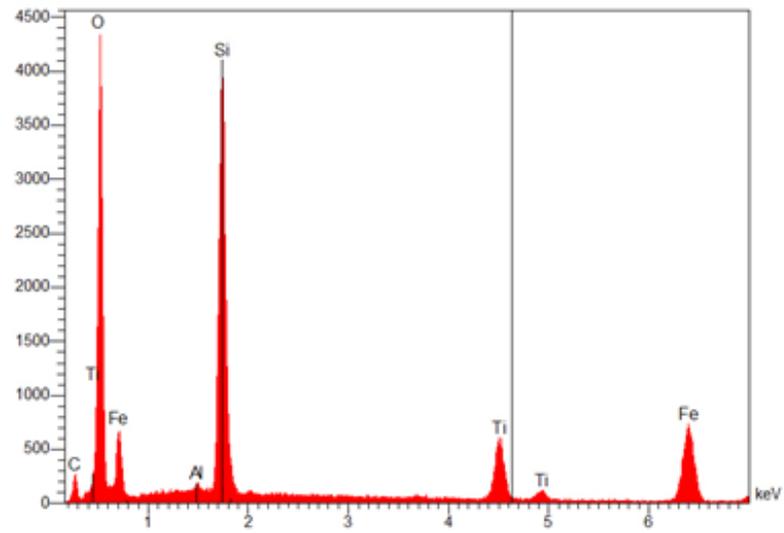
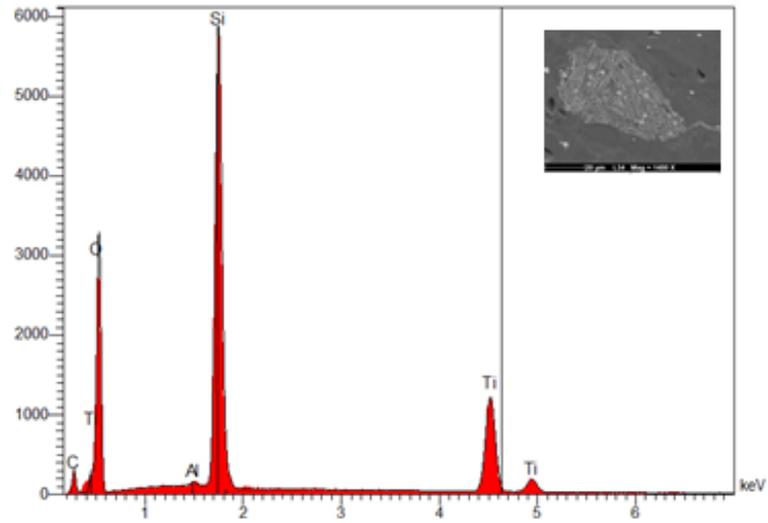
PG01 – Inclusion 2



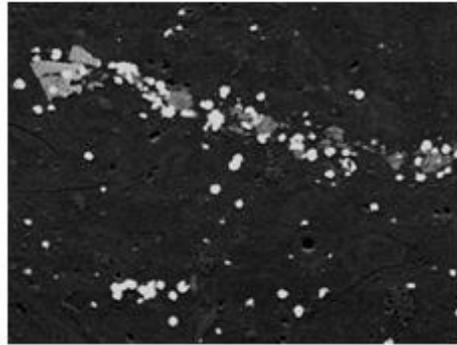
Lame mince – Inclusion 1 et 2

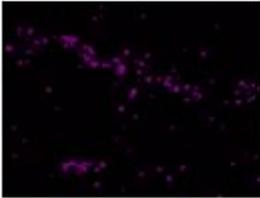
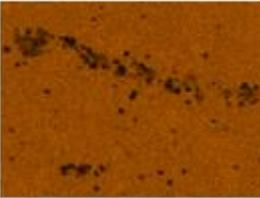


Lame mince – Inclusion 3

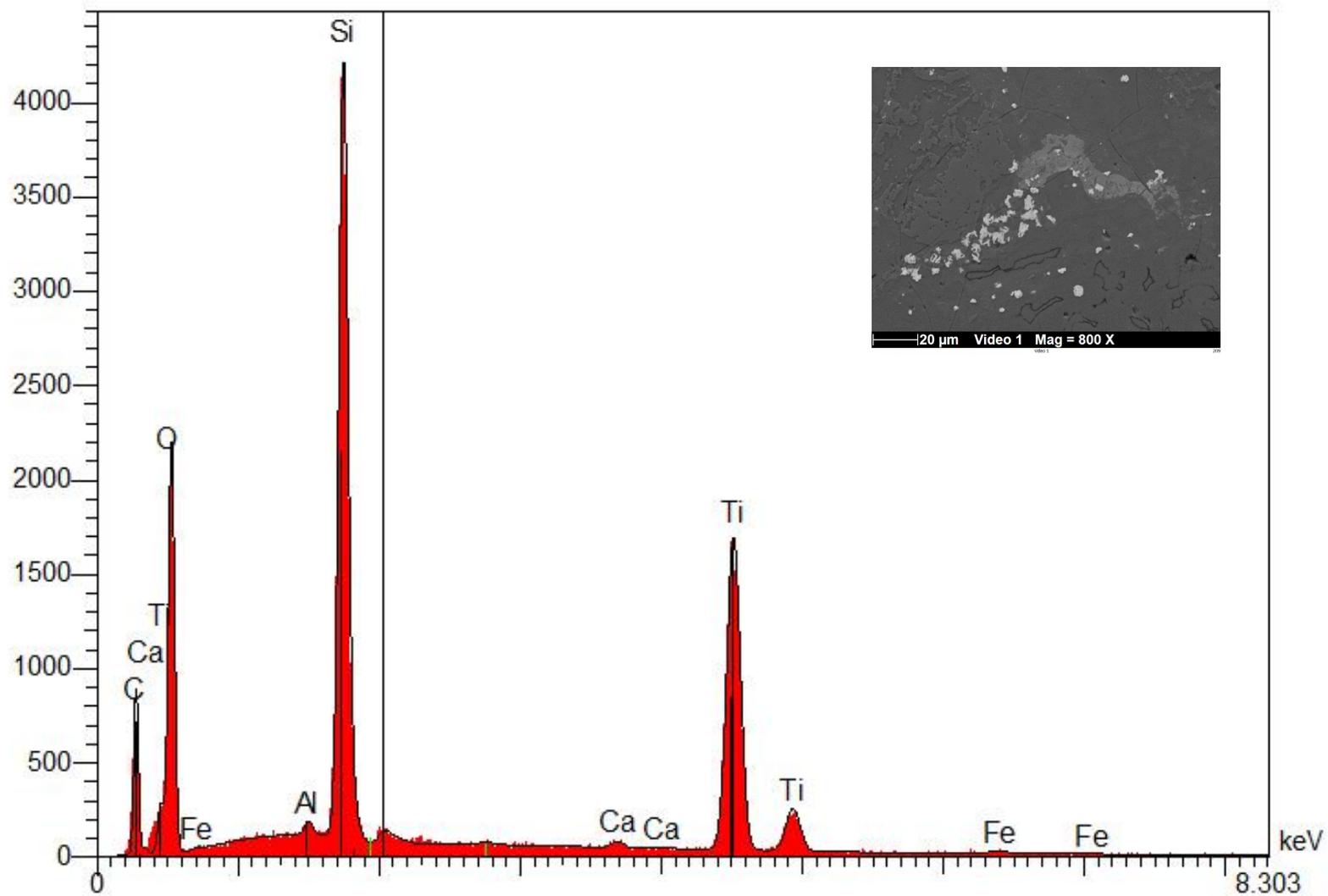


Lame mince – Inclusion 4 – Carte chimique

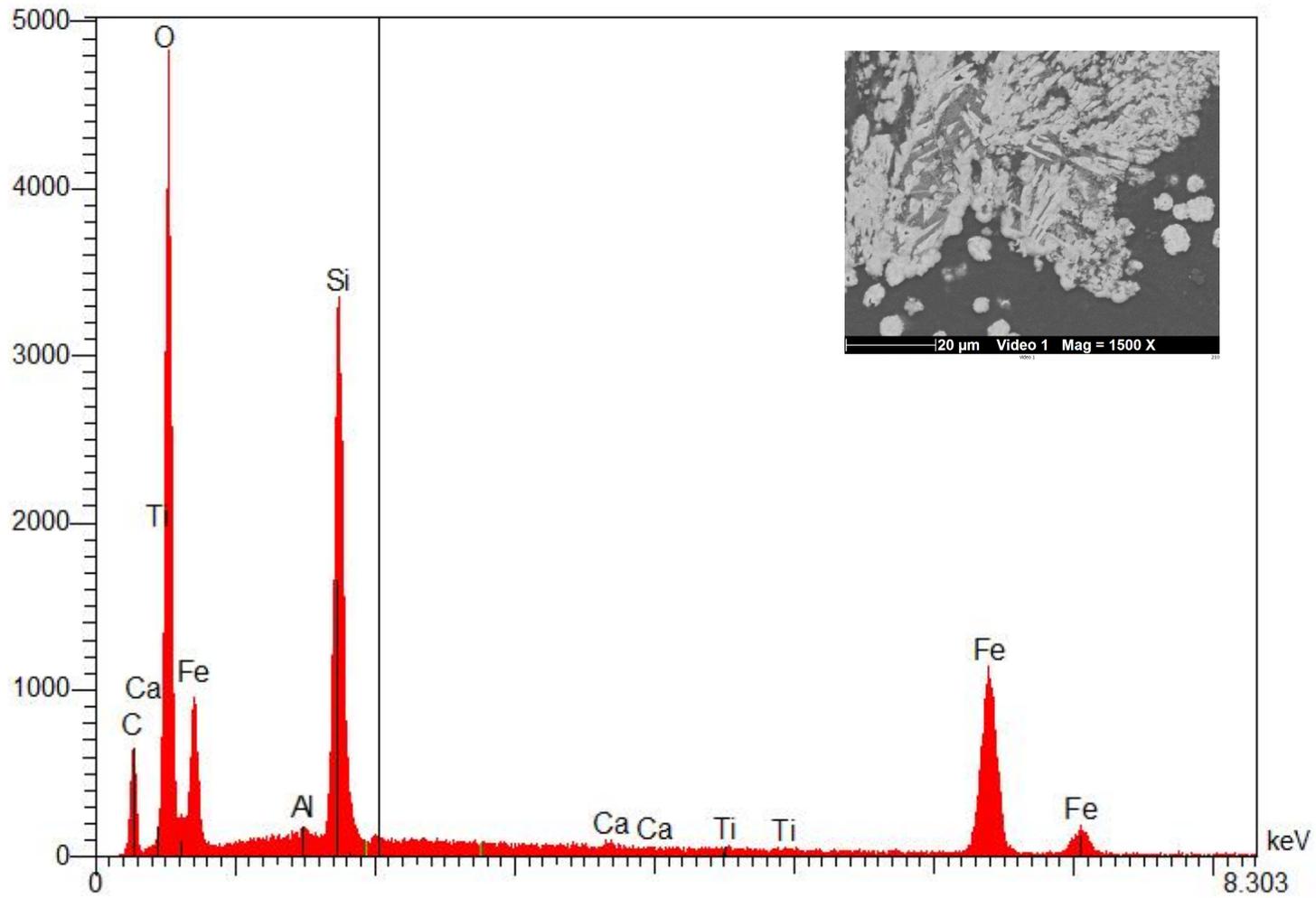


Fe :	Oxygène :
	
Silice :	Titane :
	

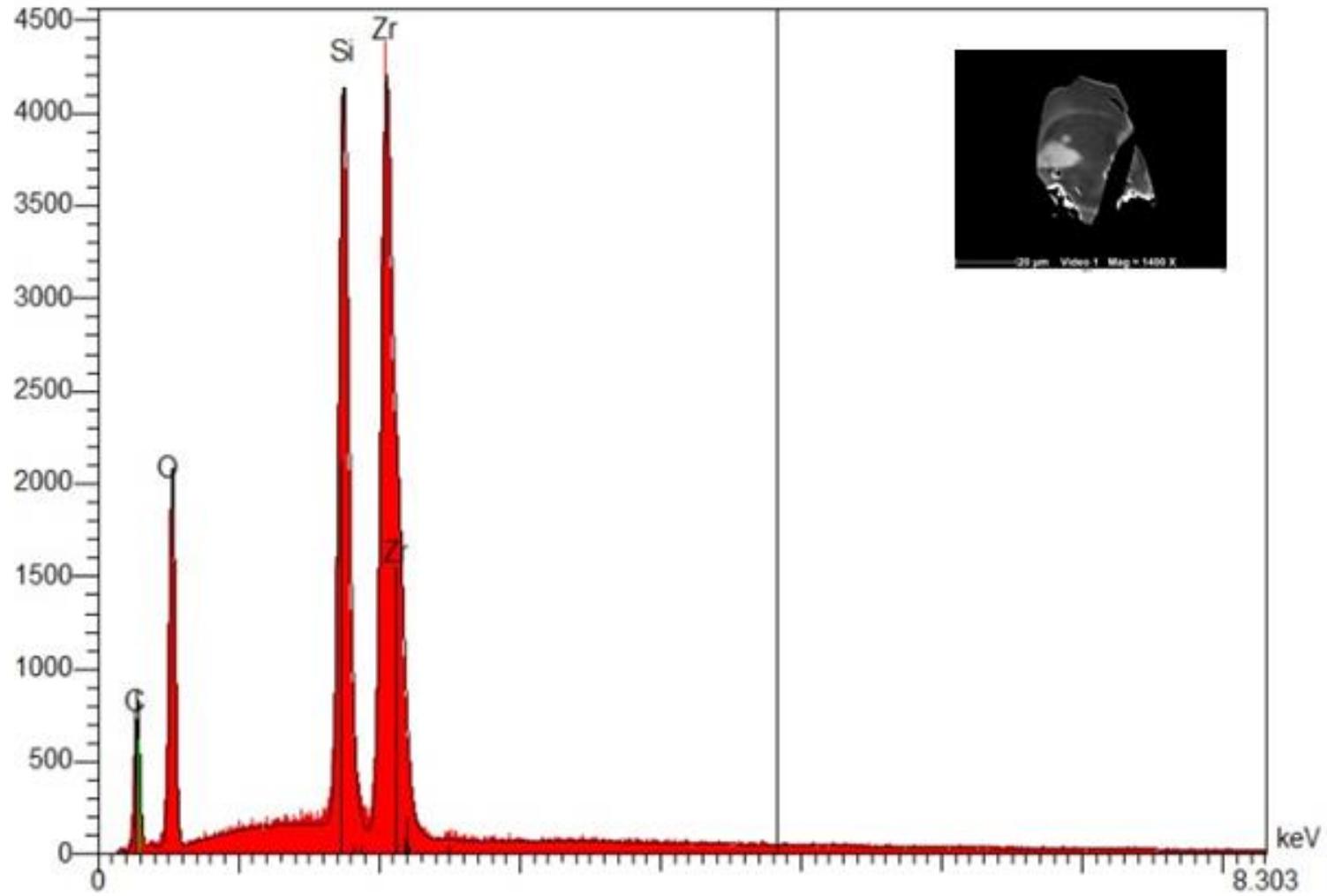
Lame mince – Inclusion 5



Lame mince – Inclusion 6



Lame mince – inclusion 7



Lame mince – Inclusion 8

