

1998

DIPLOME D'UNIVERSITE DE GEMMOLOGIE

présenté

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

par

Benjamin RONDEAU

ORIGINE DE LA COULEUR ET  
STRUCTURE DES OPALES COMMUNES

soutenu publiquement le 26 octobre 1998

au département de Géologie

devant la commission d'examen composée de:

M. B. LASNIER	Professeur	Président
M. E. FRITSCH	Professeur	Vice-Président
M. S. LEFRANT	Professeur	Examineur
M. J. GIRARDEAU	Professeur	"
M. J-P. GAUTHIER	Professeur	"
M. M. SPIESSER	Maître de Conférences	"
M. Ph. MAITRALLET	Directeur du Service Public du Contrôle des Diamants, Perles, Pierres Précieuses et Fines de la CCI de Paris	"

# SOMMAIRE

Remerciements	2
I-INTRODUCTION	3
II-GENERALITES SUR L'OPALE COMMUNE	5
III-MATERIAUX ET METHODES	6
A-Description macroscopique des opales étudiées	6
1°) Opale mauve de Madagascar	6
2°) Opale verte des Andes (Pérou)	6
3°) Opale verte de Biot	6
4°) Opale jaune	7
5°) Opale de feu	7
6°) Opale rose de Quincy (France)	8
7°) Opale rose de Mapimi (Mexique)	8
8°) Opale rose du Montana (USA)	8
9°) Opale incolore "Satin Flash" (Milford, Utah)	8
10°) Opale ocre de Kerfouleu (Saint-Gildas, Côtes d'Armor)	9
B-Méthode traditionnelle d'identification de l'opale	9
C-Méthodes de laboratoire	10
IV-RESULTATS	14
A-Propriétés gemmologiques des opales	14
B-Etude de l'origine de la couleur	14
1°) Opale mauve de Madagascar	14
2°) Opale verte des Andes (Pérou)	21
3°) Opale jaune	24
4°) Opale de feu	26
5°) Opale rose de Quincy (France)	36
6°) Opale rose du Montana (USA)	39
<i>Résultats préliminaires sur quelques autres opales</i>	41
* Opale rose de Mapimi (Mexique)	41
* Opale verte de Biot	42
* Opale brune de Kerfouleu (Saint-Gildas, Côtes d'Armor)	43
<i>quelques opales communes référencées dans la littérature</i>	44
C-Etude de la structure	45
1°) Opale mauve de Madagascar	45
2°) Opale verte des Andes (Pérou)	45
3°) Opale verte de Biot	45
4°) Opale jaune	45
5°) Opale de feu	46
6°) Opale rose de Quincy (France)	46
7°) Opale rose de Mapimi (Mexique)	46
8°) Opale rose du Montana (USA)	46
9°) Opale incolore "Satin Flash" (Milford, Utah)	46
V-DISCUSSION-CONCLUSION	54
VI-BIBLIOGRAPHIE	56
ANNEXES	58

## REMERCIEMENTS

La réalisation de ce travail a débuté en septembre 1996 quand les professeurs Bernard Lasnier et Emmanuel Fritsch m'ont proposé ce sujet de recherche sur les opales communes. Je salue ici leur soutien remarquable, tant sur le plan humain que scientifique, car ce travail m'a permis de me familiariser avec de nombreuses techniques de laboratoire, et l'encadrement que j'ai reçu m'a permis d'apprendre les règles de base de la recherche scientifique. Je remercie de même Christophe Lamiraud, enseignant la gemmologie au CFA de Saumur, pour m'avoir fait plus amplement découvrir la gemmologie.

Notons qu'une grande partie des références bibliographiques sur l'opale commune m'ont été fournies par le professeur Jean-Pierre Gauthier, de l'Université de Lyon.

La réalisation de ce travail fut également conditionnée par le concours de nombreuses personnes: chercheurs et personnels de l'Institut des Matériaux de Nantes comme Alain Barreau, Yves Moëlo, Guy Michel, Yves Piffard, Michel Spiesser, Françoise Guillet, Anne-Marie Marie et d'autres, ainsi que par l'équipe du laboratoire de Géodynamique et Planétologie, parmi lesquelles Alain Cossard, Eric Boeuf et le vaillant retraité Roland Derval.

Nombreuses sont les personnes qui m'ont fourni des échantillons à étudier, les voici vivement remerciées pour leur aide: John Koivula, J. Roubinet, Marie Levailant, Luc Génot, Yves Lulzac, Jean-Marie Autissier, Paul Cario, Yves Moëlo, Sylvie Kneppert...

Enfin, je remercie les membres du jury d'accepter de juger ce travail.

## I-INTRODUCTION

L'étude présentée ici a été menée dans le cadre de la préparation au Diplôme d'Université de Gemmologie (DUG) de l'université de Nantes. Les résultats reprennent et complètent le mémoire intitulé " Etude de quelques opales communes colorées " que j'ai réalisé dans le cadre du module Travaux d'Etudes et de Recherche de la Maîtrise des Sciences de la Terre de l'Université de Nantes (travail soutenu le 28 mai 1997). Ce travail a été dirigé par les professeurs Bernard Lasnier, directeur du laboratoire de Gemmologie, et Emmanuel Fritsch de l'Institut des Matériaux de Nantes, tous deux à l'université de Nantes.

L'opale n'est pas un minéral rare, et les gisements d'opale commune sont, comme son nom l'indique, fort communs. L'étude présentée ici ne prétend pas synthétiser toutes les connaissances sur l'opale commune en tant que minéral, mais s'attache à étudier quelques variétés intéressantes en gemmologie.

L'objectif premier de ce travail est de mettre en place une méthode permettant de déterminer l'origine de la couleur dans les opales communes (donc à l'exclusion des opales nobles). L'opale noble et l'opale commune sont un même minéral mais des gemmes bien différentes: l'opale noble montre des jeux de couleurs spectrales pures, très changeantes; alors que chaque opale commune a sa couleur intrinsèque. Peu d'études importantes ont été réalisées sur les opales communes, au contraire de l'opale noble qui a beaucoup été étudiée. L'autre aspect de ce travail concerne la structure de l'opale commune: on trouve dans la littérature des articles traitant de la structure de l'opale en général (Jones & Segnit, 1971), mais peu sur celle de l'opale commune en particulier. Il sera donc intéressant de détailler la structure des opales étudiées. On trouve également quelques renseignements concernant la couleur des opales communes, mais ce sont essentiellement des hypothèses émises sans qu'en soient apportées leurs preuves. Voici, à titre d'exemple, quelques unes des opales communes décrites dans la littérature consultée:

\*Lacroix, dès 1896, signale à Saint-Nectaire (Puy-de-Dôme) une opale jaune colorée par de l'orpiment, et à Madagascar une opale verte colorée par du cuivre et " accompagnée par de la chrysocolle de même couleur ". De même, une opale bleu-vert est connue au Pérou, et est réputée être colorée par des inclusions de chrysocolle (Fritsch, 1991).

\*Une opale verte de Tanzanie (" Chrysopale ") a été décrite et étudiée (Koivula & Fryer, 1984). Cette opale est colorée en vert sombre par une argile nickelifère.

\*Deux types d'opale verte sont décrits au Brésil, Etat de Bahia: l'une est colorée par de l'antigorite fibreuse (Henn, 1998), l'autre par l'intermédiaire de fer<sup>II</sup> (Cassedanne & Cassedanne, 1975).

\*L'opale rose de Quincy-sur-Cher (Cher) est signalée dans la notice de la carte géologique de Bourges comme étant colorée par des pigments organiques (Debrand-Passard, 1976), en référence à des études détaillées de chimie organique (Watts *et al.*, 1975). L'origine organique de cette opale était déjà évoquée par Berthier, en 1825 (voir détails dans le chapitre Résultats). Or bien peu de gemmes (sinon aucune) d'origine purement minérale sont colorées par des pigments organiques: cette étonnante coloration mérite donc d'être confirmée.

\*L'opale de feu est réputée être colorée en orange par des oxy-hydroxydes de fer (Fritsch & Rossman, 1988).

D'autres opales communes n'ont jamais été mentionnées dans la littérature consultée: on voit donc que les connaissances solides sur le sujet sont assez maigres. Ces données ont cependant constitué une base de travail pour une recherche plus poussée. Les opales étudiées sont décrites au chapitre trois, dans l'ordre des couleurs du spectre solaire (violet à rouge puis rose).

Deux grandes catégories d'appareils ont servi à cette étude:

\*Les outils traditionnels du gemmologue ont permis de déterminer les propriétés gemmologiques des échantillons, et par conséquent de vérifier que l'on avait bien affaire à des opales. Ces outils sont décrits au chapitre trois B.

\*Les appareils "de pointe" de laboratoire ont été utilisés pour explorer la structure des échantillons et déterminer des paramètres physiques non mesurables avec les méthodes traditionnelles. Ces appareils sont décrits au chapitre trois C.

Les résultats obtenus à partir de tous ces appareils sont exposés au chapitre quatre: une première partie traite de l'origine de la couleur (échantillons étudiés, résultats partiels, données bibliographiques), et une seconde partie traite de la structure des opales communes.

## II-GENERALITES SUR L'OPALE COMMUNE

Selon Webster (1970) et Anderson (1975), l'opale est un minéral non cristallin (amorphe) constitué d'un gel siliceux consolidé. Sa formule chimique,  $\text{SiO}_2, n\text{H}_2\text{O}$  indique que ce gel est hydraté: la teneur en eau (n) varie de 1 à 21%. La silice se présente sous forme de billes de quelques centaines de nanomètres prises dans un gel hydraté. L'agencement des billes en réseau régulier (pseudo-cristal) est responsable des jeux de couleurs (irridescence) de l'opale noble (Jones, Sanders & Segnit, 1964; Gauthier, 1986).

Dans l'opale, la silice amorphe a tendance à cristalliser sous les formes thermodynamiquement instables à basse température: tridymite et cristobalite. On trouve effectivement trace de ces phases cristallisées dans les diagrammes de diffraction X. Jones & Segnit (1971) proposent une classification des opales basée sur la présence de ces phases cristallisées.

L'opale se trouve sous forme de nodules, veines, masses botryoïdales ou stalactiformes, mais sans formes automorphes. Sa dureté est de 5,5 à 6,5, sa cassure irrégulière à conchoïdale. Son indice de réfraction varie de 1,44 à 1,46, sa densité de 1,96 à 2,20 (de 1,25 à 2,23 selon le Gem Reference Guide).

L'opale se forme dans les roches sédimentaires riches en silice, par circulation d'eau météorique en milieu désertique à tropical. On la trouve également dans des roches volcaniques siliceuses (Koivula et al., 1983): rhyolites, trachytes... ou roches volcano-sédimentaires (tuf). Enfin, l'opale se forme dans les carapaces d'altération de corps ultrabasiques (Cassedanne & Cassedanne, 1975), et dans des filons hydrothermaux basse température liés à la mise en place de plutons granitiques.

Les opales les plus prisées (Webster, 1970) sont les opales à caractère noble (c'est-à-dire iridescentes) parmi lesquelles l'opale blanche, l'opale noire, l'opale de feu et l'opale d'eau. Parmi les opales communes, l'opale de feu est donc la plus prisée et la plus souvent taillée. Cependant, beaucoup d'autres opales communes sont taillées épisodiquement, parfois en abondance. L'intérêt gemmologique de l'opale commune est donc non négligeable.

### III-MATERIAUX ET METHODES

#### A-DESCRIPTION MACROSCOPIQUE DES OPALES ETUDIEES

Les échantillons, brut et taillés, sont illustrés en annexes 1 et 2, en fin de volume.

##### 1°) Opale mauve de Madagascar

Il s'agit d'une pierre bicolore, blanche et mauve. On voit de larges plages (plusieurs centimètres) d'opale mauve aux contours nets mais tortueux, prises dans de l'opale blanche et du quartz. Ces deux couleurs sont presque opaques. La pierre est localement traversée de filonnets de quartz.

Cette pierre est réputée provenir du Sud de Madagascar (voir figure 1), de la petite province de l'Androy (Cario, comm. pers. 1996).

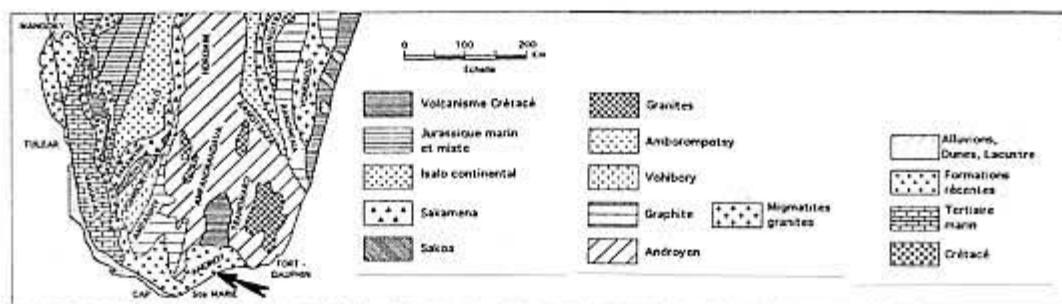


fig.1: carte géologique schématique du sud de Madagascar.

##### 2°) Opale verte des Andes (Pérou)

Cette opale est translucide, de couleur bleu-vert, homogène dans sa partie gemme mais gainée d'opale brune. Elle est non poreuse, et fracturée parallèlement à ses bords bruns. Une toute petite inclusion verte (de la même couleur que l'opale elle-même) y a été repérée.

La provenance exacte de cette opale péruvienne n'est pas précisée.

##### 3°) Opale verte de Biot (France)

L'opale de Biot (village du sud-est de la France) est une pierre bicolore, vert translucide et noire presque opaque. La couleur y est assez mal distribuée, les zones vertes étant piquetées de noir. Cette variété n'est pas poreuse du tout. Les échantillons ont été fournis par Sylvie Kneppert.

#### **4°) Opale jaune**

Cette opale jaune vif, opaque, très poreuse, est connue au village de Saint-Nectaire (Puy-de-Dôme) (Lacroix, 1896) en filon hydrothermal de basse température dans un granite (Y. Moelo, comm. pers. 1996). Lacroix mentionne une opale jaune tout à fait semblable en Styrie (sud-est de l'Autriche), nommée Forchtérite. Une autre pierre semblable, connue sous le nom de "Lace opal", proviendrait des Etats-Unis (P. Entremont, comm. pers. 1996).

Les échantillons étudiés ici, de provenance non confirmée (probablement Saint-Nectaire), sont très poreux, opaques, jaune vif dans l'ensemble mais la couleur en est assez inhomogène: on voit des points très vivement colorés en jaune à orange, dans une masse jaune plus pâle mais toujours opaque.

#### **5°) Opale de Feu (Mexique, Kazakhstan)**

L'opale de feu est l'opale commune la plus réputée parmi celles étudiées ici: en effet il s'agit de l'une des quatre opales les plus prisées (Webster, 1970).

Elle est généralement orange (d'où son nom) et transparente, mais ses couleurs peuvent s'étendre du jaune presque incolore au rouge très foncé presque opaque. Elle peut montrer les jeux de couleurs typiques de l'opale noble.

Les plus beaux gisements se trouvent au Mexique, dans des cavités de laves acides: rhyolites à Querétaro, porphyres trachytiques à Zimapan, Hidalgo (Koivula et al., 1983; Spencer et al., 1992; Webster, 1970). D'autres gisements sont connus au Kazakhstan.

L'opale de feu utilisée ici provient essentiellement du Mexique. Elle est jaune à orange, transparente, et ne présente pas de feux. Les échantillons sont de petits morceaux émoussés et polis, choisis de façon à disposer d'une large gamme de couleurs: on a ainsi des échantillons presque incolores et d'autres orange-brun très foncés.

D'autres échantillons proviennent du Kazakhstan, fournis par J. Roubinet. Ce sont des chutes de sciage, orange soutenu, homogènes mais assez fracturées.

Des échantillons fournis par J. Koivula ont permis d'observer des distributions de couleur assez exceptionnelles: en particulier, un échantillon d'opale orange présente quelques sphères noires millimétriques qui semblent se "diluer" dans la matrice d'opale, la couleur étant de plus en plus rouge vers la sphère (figure 23). Un autre échantillon montre une sorte d'injection de matière orange, figée dans la matrice d'opale claire (figure 22). Ces échantillons portent à croire que la couleur de l'opale est due à la présence dans l'opale d'un autre composé.

### **6° Opale rose de Quincy (France)**

Le terme de quincyite (ou quincyte) est employé dans deux sens selon les sources:

\*La quincyite est une variété de sépiolite rose colorée par des agents organiques (Debrand-Passard, 1976; Déribéré, 1961). On la trouve en France dans les calcaires lacustres du Berry (Ludien-Stampien) aux environs de Quincy-sur-Cher, Méhun-sur-Yèvre...

\*La quincyite est également connue comme opale rose, et provenant du même bassin. Il est donc raisonnable de penser que cette opale est colorée par l'intermédiaire de la sépiolite.

Le minéral étudié ici est bien sûr l'opale, dont quelques échantillons ont été fournis par J.M. Autissier. Elle est connue depuis fort longtemps, on trouve par exemple des "échantillons" dans les murs du château de Méhun-sur-Yèvre. L'annexe 2 montre comment la quincyite fut utilisée dans des œuvres de marqueterie (conservées au Palais de l'Elysée). On trouve la quincyite dans différentes roches: calcaire siliceux, calcédoine, opale... où la teinte rose est plus ou moins foncée.

Dans les échantillons d'opale disponibles, la couleur est rose très vif, mais n'est pas homogène: on observe des taches roses plus ou moins intenses, dans une matrice d'opale blanche translucide à opaque. La couleur rose est parfois masquée par des taches brunes.

### **7° Opale rose de Mapimi (Mexique)**

L'échantillon utilisé montre une succession de couches parallèles de couleurs variées: la plupart sont roses plus ou moins teintées de brun, quelques-unes sont blanches. Les échantillons-test taillés sont tous presque opaques. Le rose de cette opale ressemble fortement à celui de la quincyite.

### **8° Opale rose de Havre, Montana (USA).**

Des échantillons de cette opale, très semblable d'aspect à la quincyite, ont été fournis par Y. Lulzac: la couleur se distribue en filonnets ou en taches roses à rouges dans une matrice d'opale blanche translucide à opaque. Cette opale est censée (à juste titre) être colorée par des inclusions de cinabre.

### **9° Opale incolore "Satin Flash" (Milford, Utah, USA)**

Cette opale, décrite dans les "Gem News" de Gems & Gemology (vol.33 n°1, 1997) est parfaitement incolore et transparente. Elle présente néanmoins des surfaces internes botryoïdales qui réfléchissent la lumière, ce qui donne ce nom à cette opale. Elle montre également de fins canaux de dissolution, connectés entre eux, qui forment une sorte de maille laiteuse dans la masse incolore. Cette opale est bien sûr ici étudiée pour sa structure.

## 10°) Opale ocre de Kerfouleu (commune de Saint-Gildas, Côtes d'Armor)

Cette opale a été mise au jour par des travaux de reconnaissance du BRGM, et prélevée à titre de curiosité par Y. Lulzac, qui est de ce fait le fournisseur exclusif de cette opale bretonne. Elle se trouve dans une fracture argileuse dans le granite de Quintin, qui jalonne la Zone Broyée Nord-Armoricaine. L'histoire géologique de ce gisement peut être la suivante: 1-Intrusion granitique; 2-Développement d'un stockwerk quartzeux (à wolframite et cassitérite) à l'apex du granite (épisode pneumatolytique, haute température); 3-Développement de fractures argileuses à silice, dont opale (épisode hydrothermal basse température).

Cette opale est ocre, opaque et très finement zonée, les couches parallèles étant plus ou moins colorées. La cassure est lisse, parfois conchoïdale, le matériel n'est pas poreux.

### **B-METHODES TRADITIONNELLES D'IDENTIFICATION DE L'OPALE**

La détermination de l'opale se fait aisément à partir des paramètres physiques fournis par les outils de base du gemmologue. Ceux qui ont servi à cette étude sont ici succinctement décrits:

\***Le réfractomètre** (modèle Topcon) fournit l'indice de réfraction de la surface polie mesurée. Des surfaces polies ont donc été taillées dans chaque opale. Pour les pierres multicolores, une surface polie a été taillée dans chaque partie uniformément colorée.

\***La densité** des échantillons a été mesurée par deux méthodes:

1-Par pycnométrie : on compare le poids de l'échantillon dans l'air puis dans l'eau.

2-Par l'ACCUPYC 1330, appareil qui mesure le volume de l'échantillon dans une chambre à hélium de quelques millimètres-cubes. Puis il rapporte la masse de l'échantillon à ce volume. Cet appareil est adapté aux matériaux poreux comme certaines opales (Prieur, 1998).

Les échantillons mesurés, de quelques millimètres-cubes, sont le plus homogène possible. Des mesures pour chaque couleur ont été faites pour les pierres de plusieurs couleurs.

\***La porosité** des échantillons est simplement évaluée par sa capacité à "happer à la langue".

\***Le filtre de Chelsea** est un filtre qui arrête toute la lumière verte. Il permet donc de détecter, pour une pierre verte (ou bleue), une éventuelle lumière rouge masquée par la lumière verte ou bleue (une transmission le plus souvent) beaucoup plus intense.

\***Le spectroscope** permet d'observer le spectre d'absorption du minéral, par réflexion ou par transmission. Certains minéraux présentent des raies d'absorption bien caractéristiques. Le spectre d'absorption d'une opale commune dépend des inclusions colorées qu'elle contient. Cette observation permet également de préparer l'utilisation du spectromètre d'absorption dans le visible.

\*Une pierre exposée à un **rayonnement ultraviolet** peut émettre une luminescence dans le visible, suivie parfois d'une phosphorescence. Ces observations ne permettent pas de caractériser l'opale au sens strict, mais elles sont importantes à noter. Deux lampes à rayonnement ultraviolet ont été utilisées: une lampe à ondes longues (365 nanomètres) et une à ondes courtes (254 nanomètres).

## C-METHODES DE LABORATOIRE

\*L'étude de **lames minces** n'est certes pas une méthode usuelle en gemmologie (c'est une technique destructive), mais elle est très utile dans la mesure où les échantillons le permettent (échantillons voués à l'étude, non à la conservation). La réalisation de ces lames minces (25 à 30 microns d'épaisseur, la lame de roche étant découverte et polie) dans les échantillons a deux objectifs:

1-Observer au microscope optique la structure des pierres, jusqu'à un grossissement de cinq cent fois. Des inclusions minérales peuvent alors être décelées.

2-Préparer une surface plane à l'analyse chimique ponctuelle (via le Microscope Electronique à Balayage), en particulier à l'analyse des inclusions affleurantes observées au microscope optique.

Les appareils décrits ci-dessous sont des appareils d'analyse de routine dans les laboratoires de recherche, et perçus par les gemmologues comme des instruments de pointe d'investigation de la matière. Ces appareils font des mesures, qui sont indépendantes de l'opérateur (aux conditions d'expérimentation près), alors que beaucoup d'outils utilisés en gemmologie fournissent des observations, qui peuvent varier d'un observateur à l'autre.

### 1°) LE MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB).

Ce microscope permet d'observer les échantillons jusqu'à une échelle très petite (grossissements de plusieurs dizaines de milliers de fois) avec une définition excellente.

Dans une chambre sous vide, on envoie sur l'échantillon un très mince faisceau d'électrons. La plupart de ces électrons sont évacués par la surface métallique très fine que l'on a déposée au préalable sur l'échantillon. Une petite partie des électrons rebondit sur la surface observée (électrons rétrodiffusés), et permet de reconstituer l'image de l'échantillon. D'autres électrons sont réémis par l'échantillon sous l'effet du bombardement (électrons secondaires), et sont également utilisés pour reconstituer une autre image (dite en composition) de l'échantillon.

L'échantillon bombardé d'électrons émet également des rayons X, dont l'énergie caractérise les atomes percutés. Ces rayons X sont mesurés et fournissent une analyse chimique ponctuelle (éventuellement quantitative, dans les conditions requises) des éléments chimiques plus lourds que le bore (les éléments plus légers émettant des rayons X de trop faible énergie, donc arrêtés par la métallisation et la fenêtre en béryllium).

Deux MEB ont été utilisés: le JEOL 6400 fournit des images de très bonne qualité (grossissement jusqu'à 50000 fois), mais sans analyse chimique. Il a donc été utilisé pour étudier la structure des opales. Le JEOL 5800 ne permet pas une observation aussi fine (elle reste cependant fort appréciable), on l'utilise surtout pour l'analyse chimique qualitative ou quantitative.

Les échantillons observés ici ont été préparés de deux façons:

1-Examen d'une surface polie: lame mince ou lame épaisse.

Ces surfaces sont préalablement observées au microscope optique pour repérer d'éventuelles inclusions colorées. On peut alors les retrouver sur le MEB après repérage, les observer et les analyser.

2-Examen après une attaque chimique ménagée.

Une attaque chimique ménagée consiste à attaquer superficiellement l'opale par une solution qui dissout la silice (solution d'acide fluorhydrique ou carbonate de sodium plus ou moins concentrés) pendant un temps donné. Ces attaques ont deux objectifs:

\*Observer la structure de l'opale: le produit dissout préférentiellement le gel siliceux de l'opale et fait nettement ressortir les billes de silice. De bons résultats ont été obtenus sur l'opale noble qui a montré un pseudo-réseau de billes de silice prises dans un gel hydraté (Sanders, 1964; Webster, 1970; Gauthier, 1985). On peut alors tenter de reproduire le procédé sur les opales communes.

\*Tenter de dégager des inclusions minérales, participant peut-être à la coloration, noyées dans l'opale.

Ce procédé a permis de déterminer l'origine de la couleur dans le quartz rose (Applin & Hicks, 1987) : une attaque ménagée à l'acide fluorhydrique sur du quartz rose a dégagé des baguettes de dumortière microscopiques, qui n'auraient pas pu être observées sans cette attaque du quartz encaissant. Après ce succès sur le quartz rose, il est tentant d'essayer de reproduire l'opération sur des opales où l'on soupçonne la présence d'inclusions colorées.

2°) MICROSCOPE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION (MET)

Le principe du MET est proche de celui du MEB, à ceci près que l'échantillon observé doit être préparé de la façon suivante: une pastille de 3mm de diamètre sur l'épaisseur d'une lame mince (30 microns) est amincie en son centre par un bombardement d'ions, jusqu'à ce qu'il soit percé: on dispose ainsi d'épaisseurs de matériau extrêmement faibles. L'échantillon ainsi préparé est observé par un faisceau d'électrons qui le traversent, et qui donnent directement une image du réseau

cristallin traversé. Les angles de diffraction que subissent les électrons lors de la traversée peuvent être mesurés et ainsi caractériser la structure de l'échantillon.

Ce microscope livre donc deux types d'informations:

- des images à très forts grossissements, supérieurs à ceux du MEB;
- des spectres de diffraction électronique, qui caractérisent la structure cristalline du matériau ausculté.

### **3°) ANALYSE CHIMIQUE PAR FLUORESCENCE X.**

La fluorescence X est un procédé qui donne l'analyse chimique qualitative (ou quantitative après calibration) d'un petit volume d'échantillon. Ce volume est cependant suffisamment grand pour donner une idée de la composition chimique moyenne de l'échantillon. La sensibilité de cette technique est de l'ordre de quelques ppm.

Le spectre de composition chimique obtenu doit impérativement être superposé à un spectre fait "à blanc" (c'est-à-dire une analyse du porte-échantillon *sans* échantillon) pour distinguer les artefacts dus à l'appareil des réelles traces chimiques dans la pierre.

Cette analyse permet de contourner "l'effet pépite" lié aux inclusions minérales: si elles sont suffisamment dispersées dans l'opale, le faisceau électronique du MEB n'a statistiquement aucune chance de tomber dessus, alors que la fluorescence X, qui utilise un faisceau beaucoup plus large, les prendra en compte.

Les analyses ont été effectuées à l'Ecole des Mines de Nantes, sur un appareil de type OXFORD ED 2000.

### **4°) SPECTROMETRIE D'ABSORPTION Ultraviolet-Visible-Infra Rouge.**

Les spectromètres d'absorption mesurent l'absorbance de l'échantillon, par transmission, en fonction de la longueur d'onde de la lumière incidente. Les "pics", "bosses", et "plages d'absorption" caractérisent les matériaux auscultés. Différents appareils ont été utilisés, pour couvrir une large plage de longueurs d'onde: appareils type CARY 2300 et UNICAM UV4.

Les spectres sont mesurés, pour les opales assez opaques, sur une lame suffisamment mince pour laisser passer la lumière mais suffisamment épaisse pour être colorée. Les spectres sont interprétés en les comparant à des spectres de minéraux dont on connaît l'origine de la couleur.

## **5°) SPECTROMETRIE RAMAN**

L'effet Raman est une diffusion très faible en réponse à une excitatrice de lumière visible (laser). Cette diffusion est due à des vibrations moléculaires sous l'effet d'un rayonnement laser: le signal Raman caractérise donc la matière excitée, qu'elle soit liquide, solide ou gazeuse. L'appareil fournit un spectre, caractéristique du point d'impact du rayon laser, qui représente les énergies des différentes vibrations moléculaires. On l'utilise ici en le comparant à une banque de données de spectres de minéraux connus. L'appareil utilisé est de type Brucker RFS 100.

## **6°) DIAGRAMMES DE DIFFRACTION X:**

Les réseaux cristallins ont la propriété de diffracter les rayons X, selon des angles propres à chaque espèce cristalline. Cette propriété est mise à profit pour identifier les minéraux. La méthode utilisée ici est la méthode des poudres: on broie l'échantillon en une poudre très fine, puis on la soumet à un faisceau de rayons X (on utilise la raie  $K\alpha$  du cuivre). On fait lentement tourner l'échantillon pour mesurer tous ses angles de diffraction X. Le diagramme de poudre obtenu est comparé à une banque de données pour identifier les phases cristallisées dans l'échantillon.

Les diagrammes de poudre ont été mesurés sur un diffractomètre Siemens D5000.

Quelques autres diagrammes ont été enregistrés à l'aide d'un détecteur courbe de type INEL (radiation  $K\alpha_1$  du cuivre,  $\lambda = 1,54056\text{\AA}$ ). Ce type d'appareil permet l'acquisition simultanée des raies de diffraction de l'échantillon grâce à un détecteur comportant 4096 cellules réparties sur un arc de cercle de  $120^\circ$  (analyse dite multicanale).

## **7°) RPE (résonance paramagnétique électronique):**

La Résonance Paramagnétique Electronique consiste à induire des transitions entre deux niveaux d'énergie électronique. Ce sont des transitions dipolaires magnétiques dues à l'interaction entre la composante magnétique du rayonnement électromagnétique et les moments magnétiques du système. Cette technique permet donc de caractériser des espèces chimiques possédant des électrons non appariés (éléments paramagnétiques) dont le fer trivalent fait partie.

## **8°) SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER:**

La spectroscopie Mössbauer est fondée sur la comparaison entre l'énergie d'un rayonnement émis par des noyaux d'un matériau de référence ("source") et celle du rayonnement absorbé par ces mêmes noyaux dans le composé étudié ("absorbant"). Les interactions, dites hyperfines, entre le noyau, les électrons et le réseau cristallin modifient les énergies de transition nucléaire. La mesure de ces variations d'énergie peut donc fournir des informations sur la structure même du noyau, et sur la répartition électronique environnante.

## IV-RESULTATS SUR LES OPALES ETUDIEES

### A-PROPRIETES GEMMOLOGIQUES DES OPALES

L'étude des **propriétés gemmologiques** des échantillons est résumée dans le tableau page suivante. Les résultats obtenus sont dans l'ensemble tout à fait compatibles avec l'opale. On note cependant quelques anomalies qui seront expliquées plus loin: la densité de l'opale mauve de Madagascar est anormalement élevée, de même que sa luminescence aux UV longs est anormale.

### B-ETUDE DE L'ORIGINE DE LA COULEUR

#### 1°) Opale mauve de Madagascar

La lame mince taillée dans un échantillon bicolore a permis de localiser l'opale dans la roche. On observe que:

\*Les zones non limpides en lumière naturelle correspondent à du quartz cryptocristallin.

\*Les zones limpides :

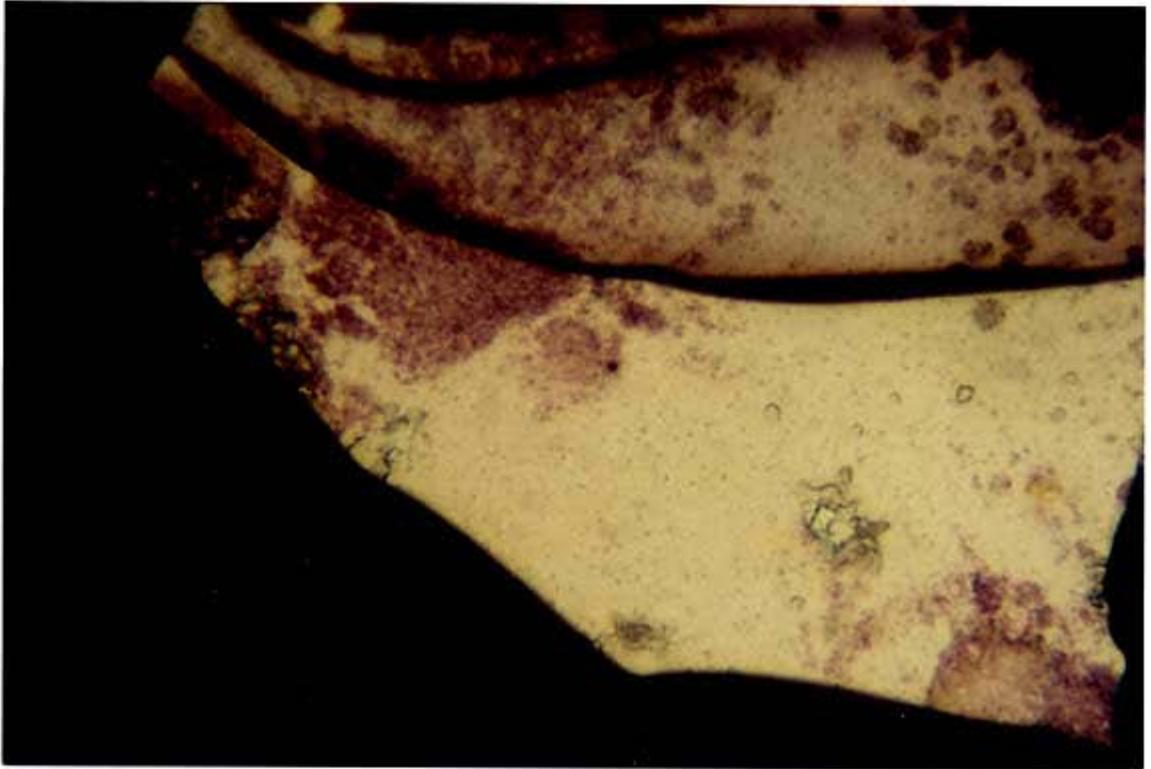
-colorées en violet correspondent à de l'opale.

-incolores correspondent à du quartz ou à de l'opale.

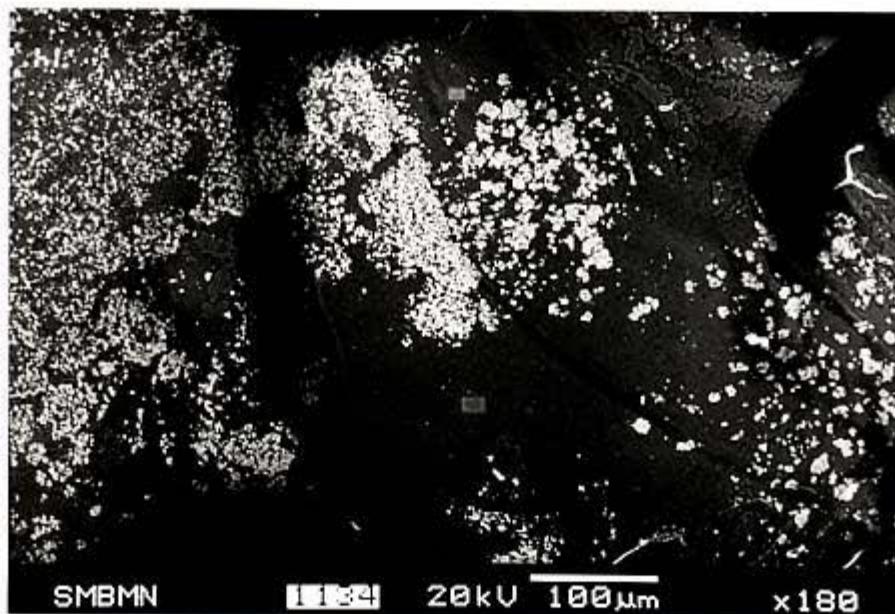
La coloration violette est donc propre à l'opale mais toute l'opale n'est pas colorée.

Toute la roche est criblée de globules incolores à fort relief en lumière naturelle et à teintes de polarisation basses: c'est du quartz, dont la réfringence est forte par rapport à l'opale. La coloration violette semble, par endroits, liée à un piquetage plus ou moins dense de points violets.

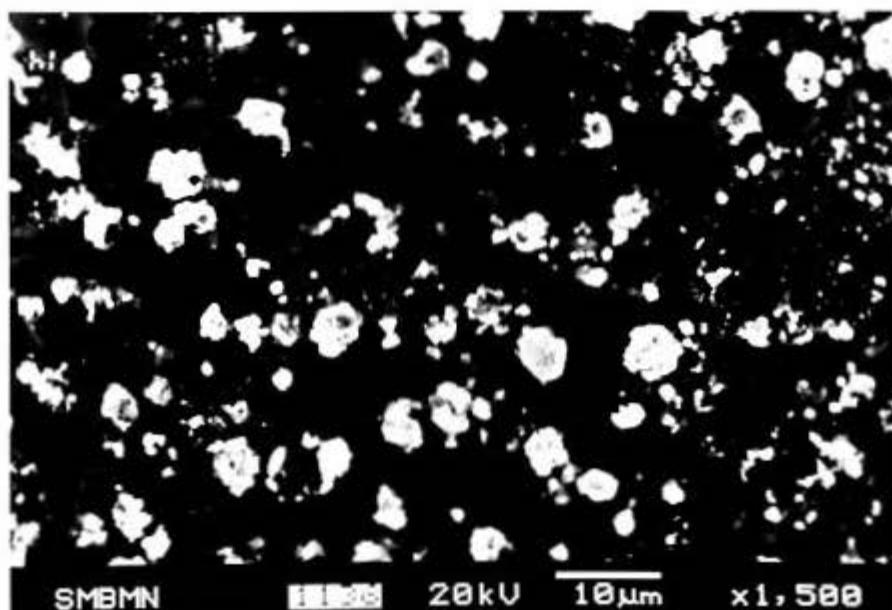
On a sélectionné au feutre une petite zone où la coloration est intense. Cette zone a été photographiée au microscope optique (figure 2) avant d'être observée au MEB (figure 3). On voit alors par comparaison que la ponctuation violette, floue au microscope optique, correspond à des myriades d'inclusions apparaissant blanches au MEB en électrons secondaires. Ces inclusions claires mesurent quelques microns de diamètres (figure 4). Elles ont des formes géométriques: on peut penser qu'elles sont cristallisées et automorphes. L'analyse de la matrice foncée indique silicium et oxygène, ce qui est compatible avec de l'opale. Les inclusions claires, au contraire, montrent majoritairement calcium et fluor, avec un peu de magnésium, aluminium, silicium: il est donc probable que ces inclusions soient de la fluorine ( $\text{CaF}_2$ ) microscopique.



*Fig.2: photo au microscope optique (500\*, lumière polarisée non analysée) de l'opale mauve de Madagascar. La bande noire est une marque au feutre.*



*Fig.3: Même plage que sur la figure 2, photographiée au MEB en électrons secondaires: les zones violettes en optique correspondent à la ponctuation blanche au MEB.*



*Fig.4: Ponctuation blanche de la figure 3 vue de plus près. Ces inclusions blanches sont géométriques et composées majoritairement de Ca et F.*

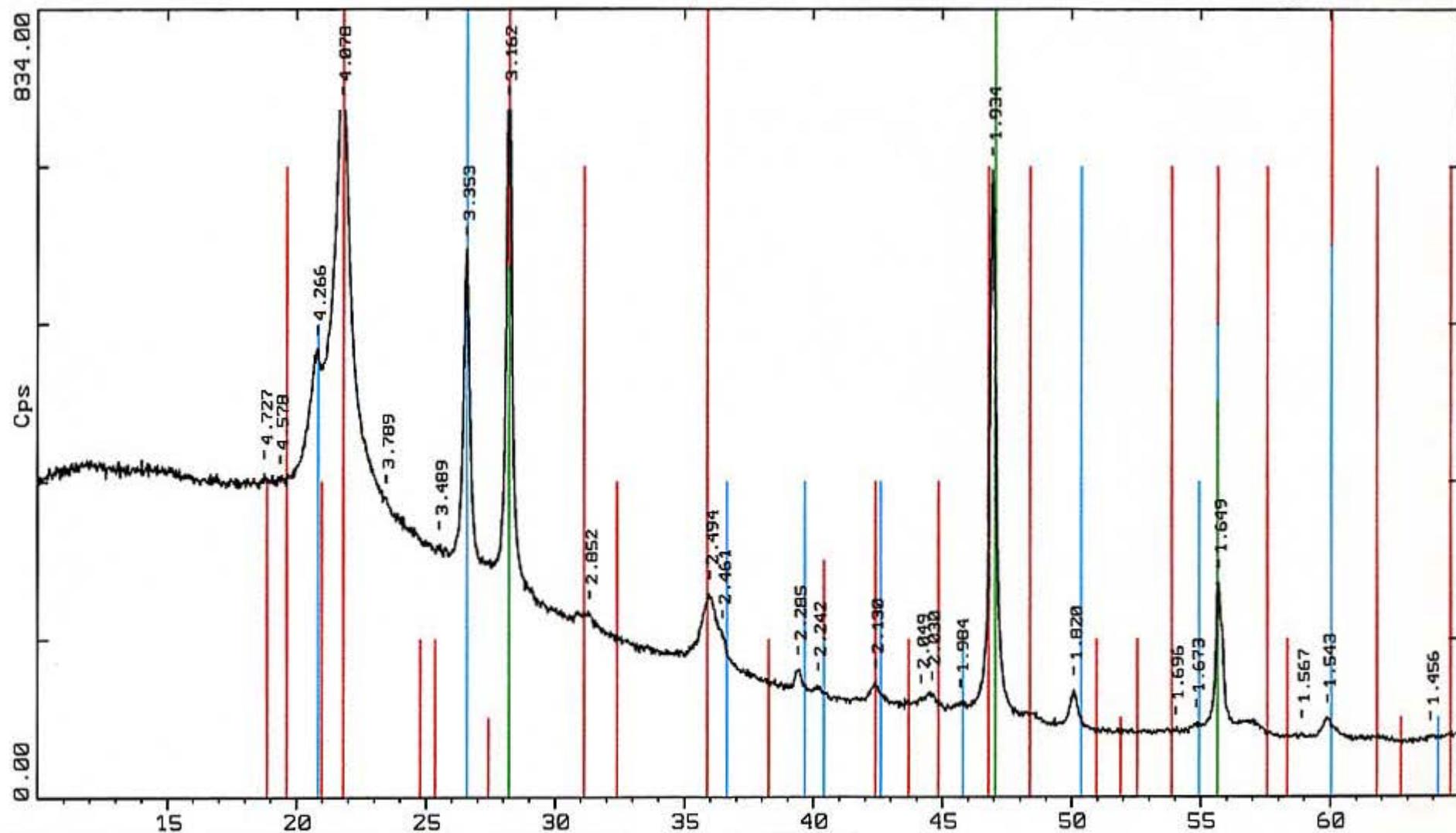
\*Une analyse par fluorescence X d'un échantillon très foncé indique Ca, Si, et O comme éléments majeurs: ce résultat est cohérent avec celui du MEB et indique que les inclusions calciques sont abondantes. Le fluor n'est pas détectable dans les conditions expérimentales de l'analyse.

\*Un diagramme de poudre sur un échantillon également très foncé (figure 5) montre une phase très bien cristallisée: ces raies correspondent à la fluorine. Il n'y a donc plus de doute quand à la nature de l'inclusion colorante dans cette opale.

\*Le spectre d'absorption de cette opale (mesuré sur une lame mince, figure 6) montre une bosse d'absorption autour de 580 nanomètres ce qui est compatible avec le spectre d'absorption de la fluorine violette (figure 6), inclusion colorante de cette opale.

\*Le spectre Raman d'un échantillon très coloré (figure 7) ne montre que des pics du quartz (à 129, 209 et 464  $\text{cm}^{-1}$ ) et de l'opale pure (bosse entre 100 et 500, à 798 et 1160  $\text{cm}^{-1}$ ) illustrés figure 8. Or on sait que la fluorine est un composé qui "ramanise" très mal: ce résultat n'est donc pas étonnant, et cohérent avec les précédents.

*fig. 5, page suivante: diagramme de poudre de l'opale mauve de Madagascar montrant les raies de la fluorine, du quartz et de la cristobalite.*



A:\MABENJ.RAW MABENJ (CT: 30.0s, SS:0.029dg, WL: 1.5406Ao)  
 1-1274 D CaF2 Fluorite(WL: 1.5406Ao)  
 3-0427 D SiO2  $\alpha$ -Quartz(WL: 1.5406Ao)  
 3-0267 D SiO2 Cristobalite(WL: 1.5406Ao)

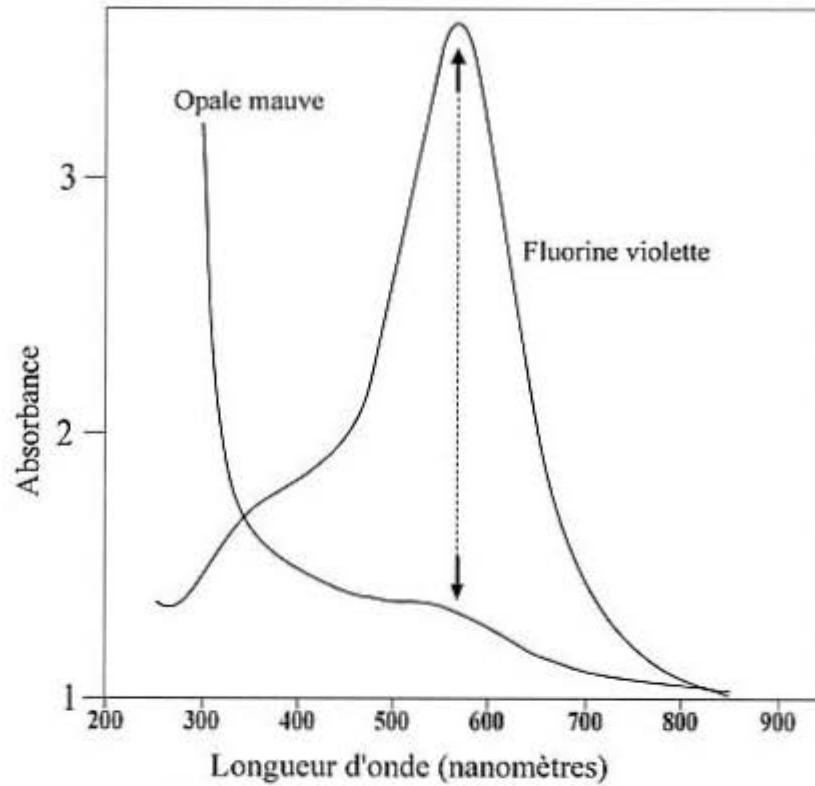


Fig. 6: spectre d'absorption de l'opale mauve de Madagascar et de fluorine violette: les bosses d'absorption sont compatibles.

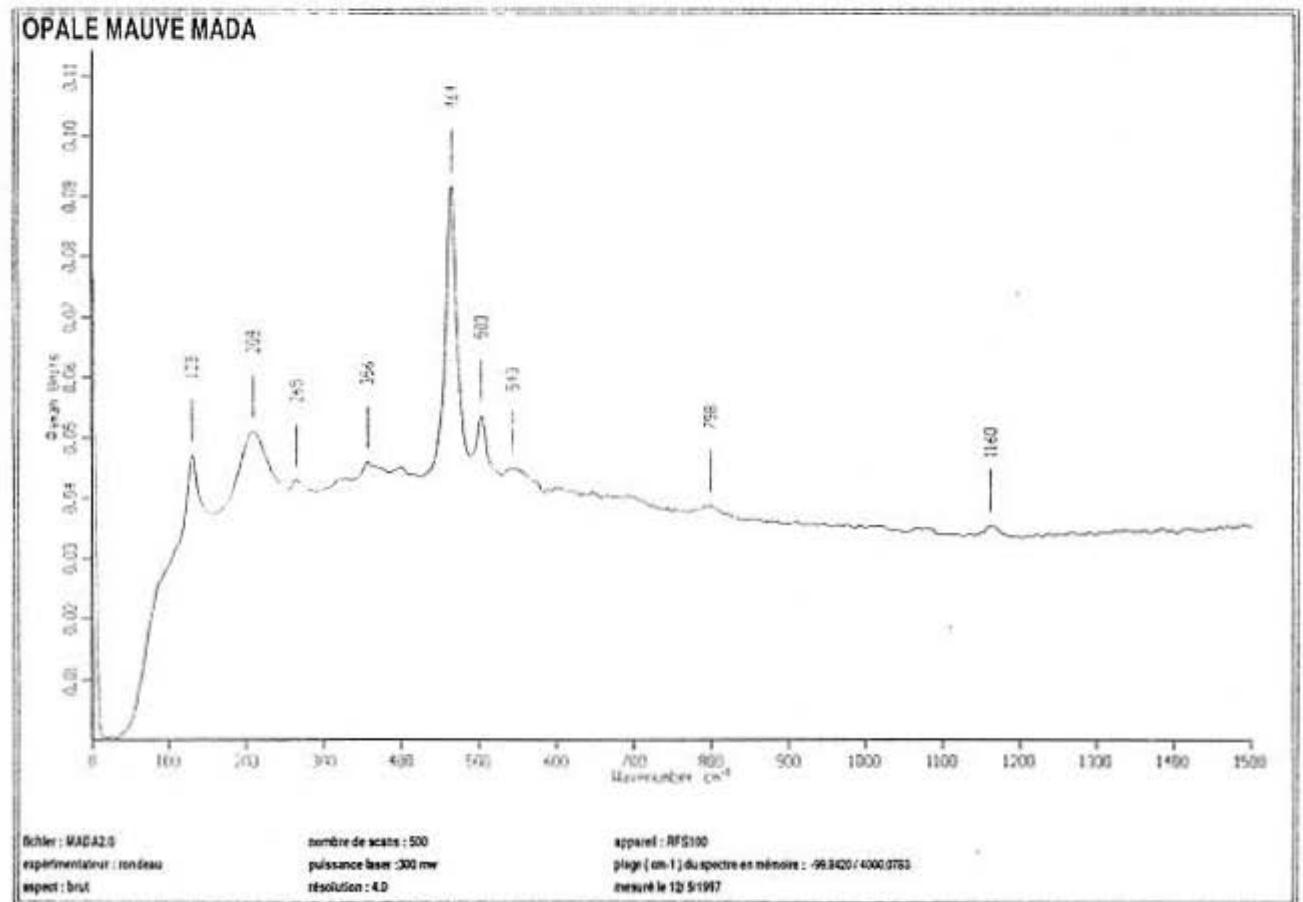
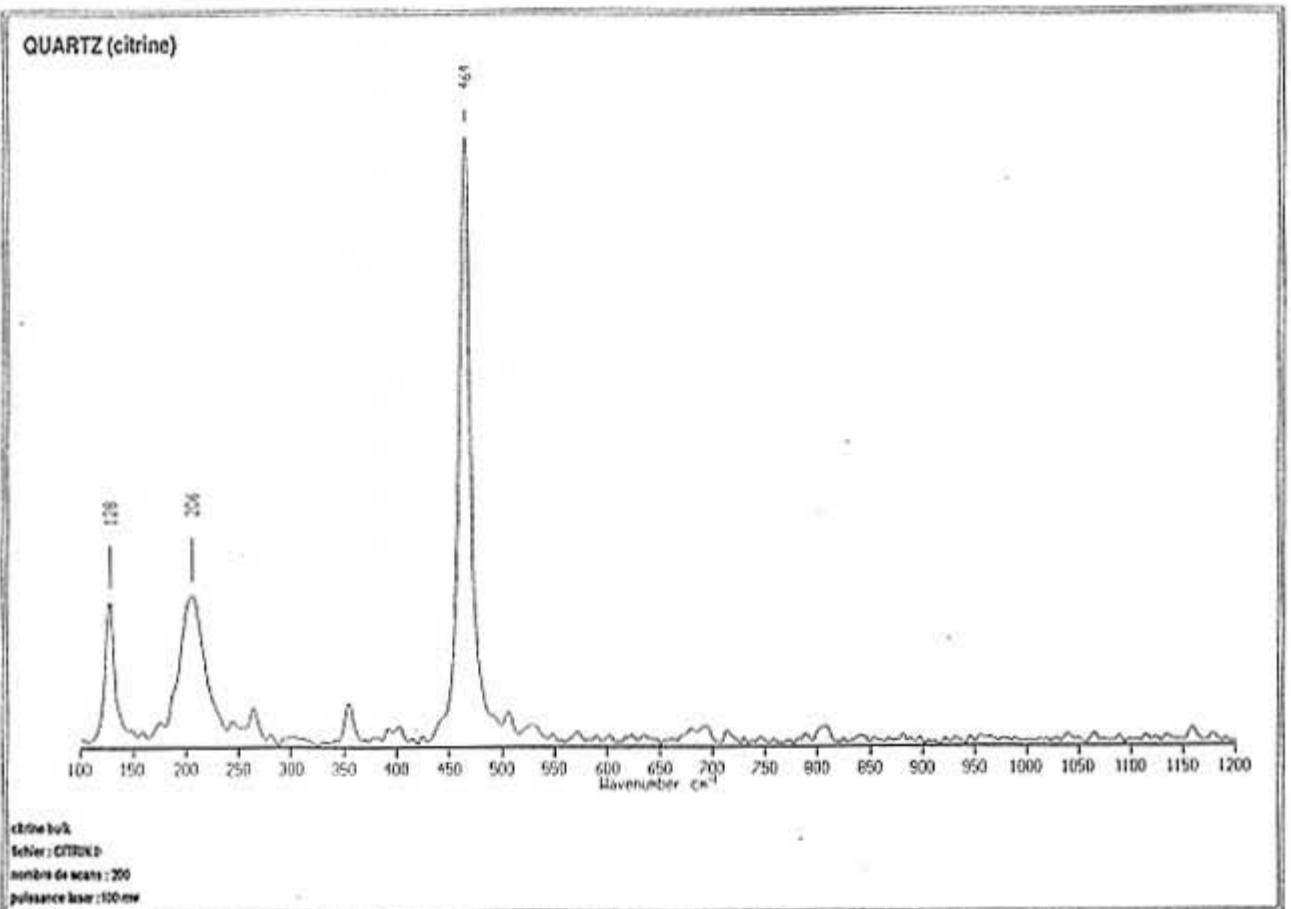
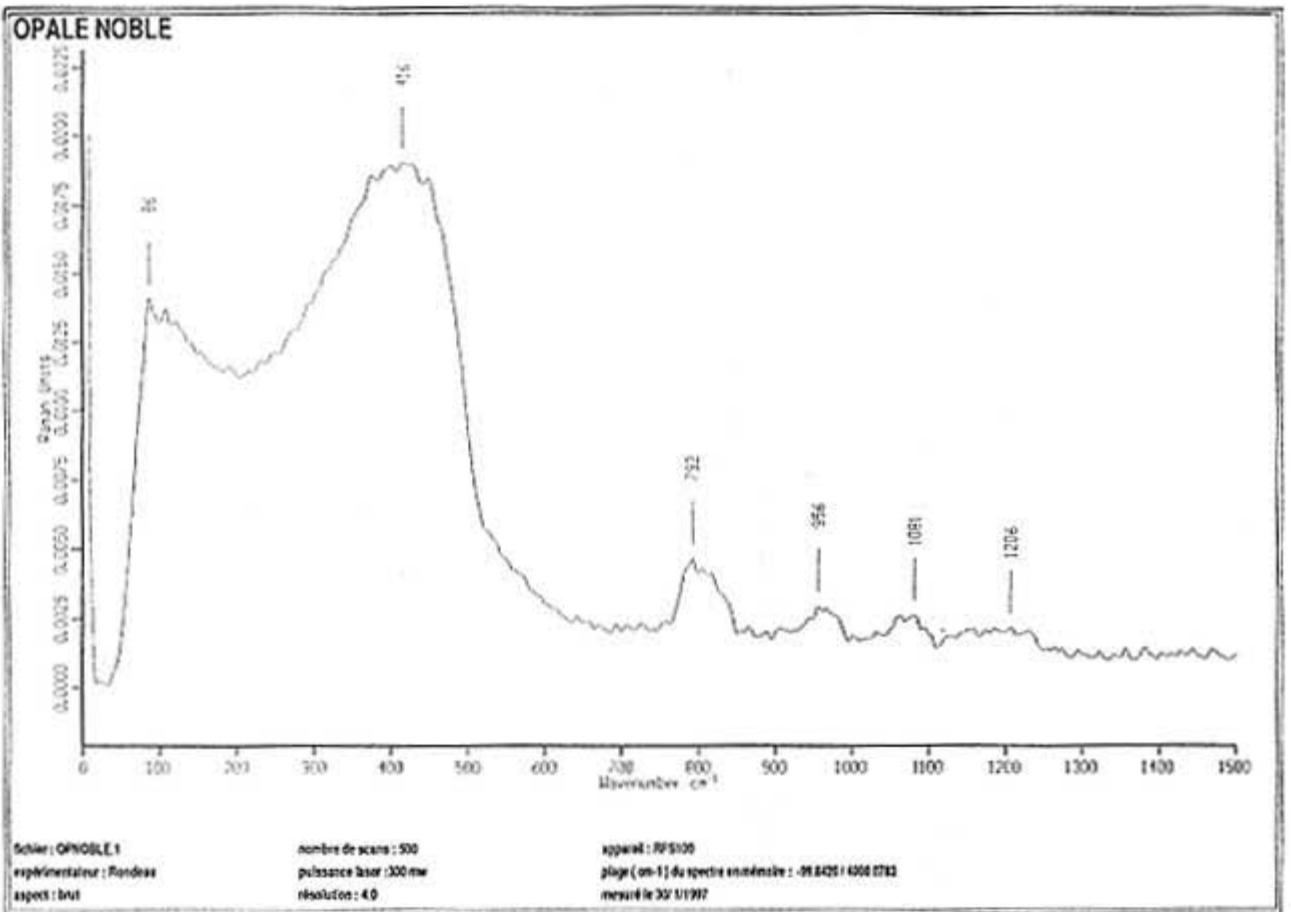


Fig. 7 spectre Raman d'un échantillon mauve foncé.



*Fig.8 spectres Raman d'une opale noble (blanche) et de quartz.*

\*Une question essentielle reste à poser: l'opale est certes colorée par des myriades d'inclusions de fluorine. Mais pourquoi cette fluorine est-elle violette? Ce sujet a été étudié par Bill & Calas (1978), et par Braithwaite et al.(1973): on y voit que la coloration violette des fluorines (qui est due à une diffusion de type Mie) est due à la présence dans la fluorine de cristallites de calcium résultant de la décomposition partielle du cristal sous l'effet de la radioactivité naturelle. L'opale mauve de Madagascar s'est donc formée dans un milieu assez fortement radioactif. Ceci est cohérent avec la forte luminescence jaune observée sur les échantillons blancs: elle peut être due à des traces d'uranium dans la roche (Webster 1983).

\*On a vu (figures 2 et 3) que la fluorine est assez abondante en volume dans les échantillons normalement colorés: cette abondance explique la densité anormalement élevée mesurée sur cette opale. En effet la densité de l'opale est de l'ordre de 2,0 à 2,2, et celle de la fluorine de 3,18. La densité de cette opale foncée est intermédiaire entre les deux (2,48 à 2,58), et peut être expliquée par la présence de quelques dizaines de pour-cents de fluorine dans l'opale, selon la simple formule suivante:

$$D_{\text{totale}} = (D_{\text{opale}} * V_{\text{opale}} + D_{\text{fluorine}} * V_{\text{fluorine}}) / V_{\text{total}} \quad (V: \text{volume}; D: \text{densité}).$$

Après calcul, on peut estimer la teneur en fluorine entre 30 et 50% pour les échantillons les plus foncés, ce qui est cohérent avec les images observées au MEB (figure 4).

## 2°) Opale verte des Andes (Pérou)

L'opale verte du Pérou est translucide, et colorée assez intensément en bleu-vert (couleur turquoise). Une analyse d'un échantillon de ce type par fluorescence X indique quelques ppm de cuivre, qui *a priori* suffisent à colorer cette pierre. L'analyse chimique ponctuelle au MEB a permis de détecter des traces de cuivre (mais il subsiste toujours un doute lié au fait que le porte-échantillon est en laiton), mais toujours en quantité très faible, même après des attaques chimiques variées.

On a cependant trouvé dans cette opale une petite inclusion opaque très vivement colorée, beaucoup plus que la pierre elle-même, mais de la même teinte (Figure 9). Cette inclusion millimétrique a pu être observée et analysée au MEB (Figure 10). On voit alors qu'il s'agit d'une phase minérale différente de l'opale car sa réponse aux électrons est différente. L'analyse semi-quantitative de cette inclusion indique 43% de cuivre (soit beaucoup plus que dans l'échantillon moyen, qui n'en contient que quelques ppm), et le reste de silice, à l'exclusion d'autres éléments. La mesure boucle à 92%, ce qui est peut-être dû à la présence d'eau. Parmi les minéraux constitués uniquement de cuivre, silice et hydratés, on connaît la chrysocolle, le diopside, la planchéite... Seul la chrysocolle est assez courante. Sa formule est  $\text{CuSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , sa masse molaire 157,5 g/Mol donc son taux de cuivre est de 40,3% poids (notons que le diopside montre la même formule chimique que la chrysocolle, donc le même taux de cuivre). La mesure effectuée, 43% en masse de cuivre, est donc tout à fait compatible avec une inclusion de chrysocolle (l'erreur sur la mesure est peut-être important car l'échantillon est assez mal poli).

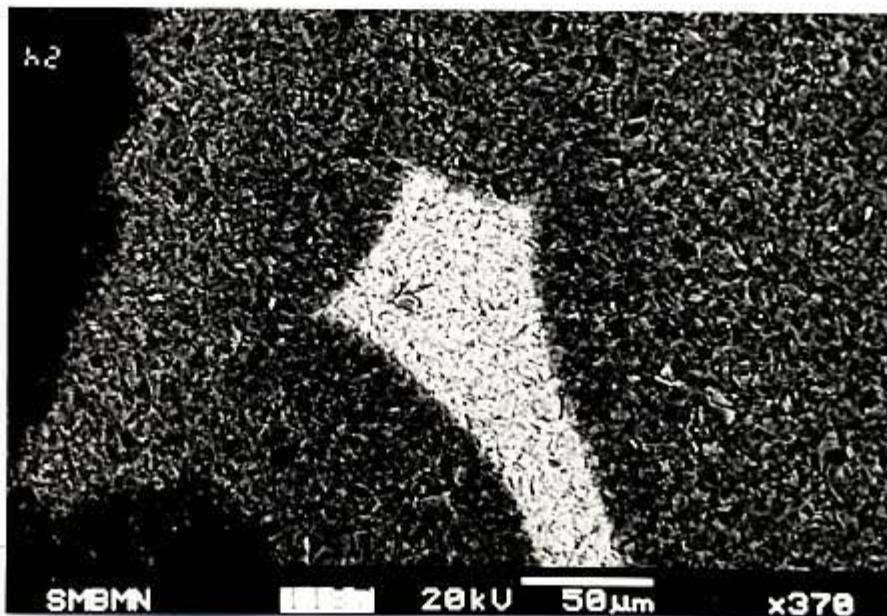
\*Le spectre d'absorption de cette opale (mesuré sur une lame épaisse d'un millimètre) montre une bosse d'absorption vers 780 nanomètres (ce spectre, figure 11, est corrigé de l'effet de la diffusion Rayleigh qui incline le spectre). Il eut été raisonnable de comparer ce spectre avec celui de la chrysocolle. Malheureusement, il m'a été très difficile de me procurer un échantillon de chrysocolle pure: ceux que j'ai trouvés ne présentaient que très peu de cuivre. Cependant, étant donné que le spectre présenté figure 11 montre une bosse autour de 780 nanomètres typique d'une absorption due au  $\text{Cu}^{\text{II}}$  en environnement octaédrique (on observe une absorption similaire dans l'azurite, malachite, turquoise, tourmaline de Paraíba...toutes colorées par du  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ), on peut penser que l'opale est colorée par du  $\text{Cu}^{\text{II}}$  même si on ne peut établir l'identité rigoureuse avec le spectre de la chrysocolle.

\*Le spectre Raman de cette opale (figure 12) montre des raies propres à l'opale et au quartz (figure 8), ce qui n'est pas incompatible avec une opale à inclusions de chrysocolle, car les spectres raman des échantillons de chrysocolle que nous nous sommes procurés sont identiques à celui du quartz (en effet, il s'agissait de calcédoine à inclusion de chrysocolle).

On a donc vu que l'opale verte des Andes présente une grosse inclusion, probablement de chrysocolle, de même couleur que la pierre: on peut alors penser que toute la pierre est colorée par des inclusions de chrysocolle, suffisamment microscopiques et dispersées pour ne pas être facilement détectées au microscope optique et au MEB.



*fig. 9: vue à la loupe binoculaire de l'inclusion bleu-verte affleurant dans l'opale des Andes.*



*fig.10: inclusion de la figure 9 observée au MEB en électrons rétrodiffusés.*

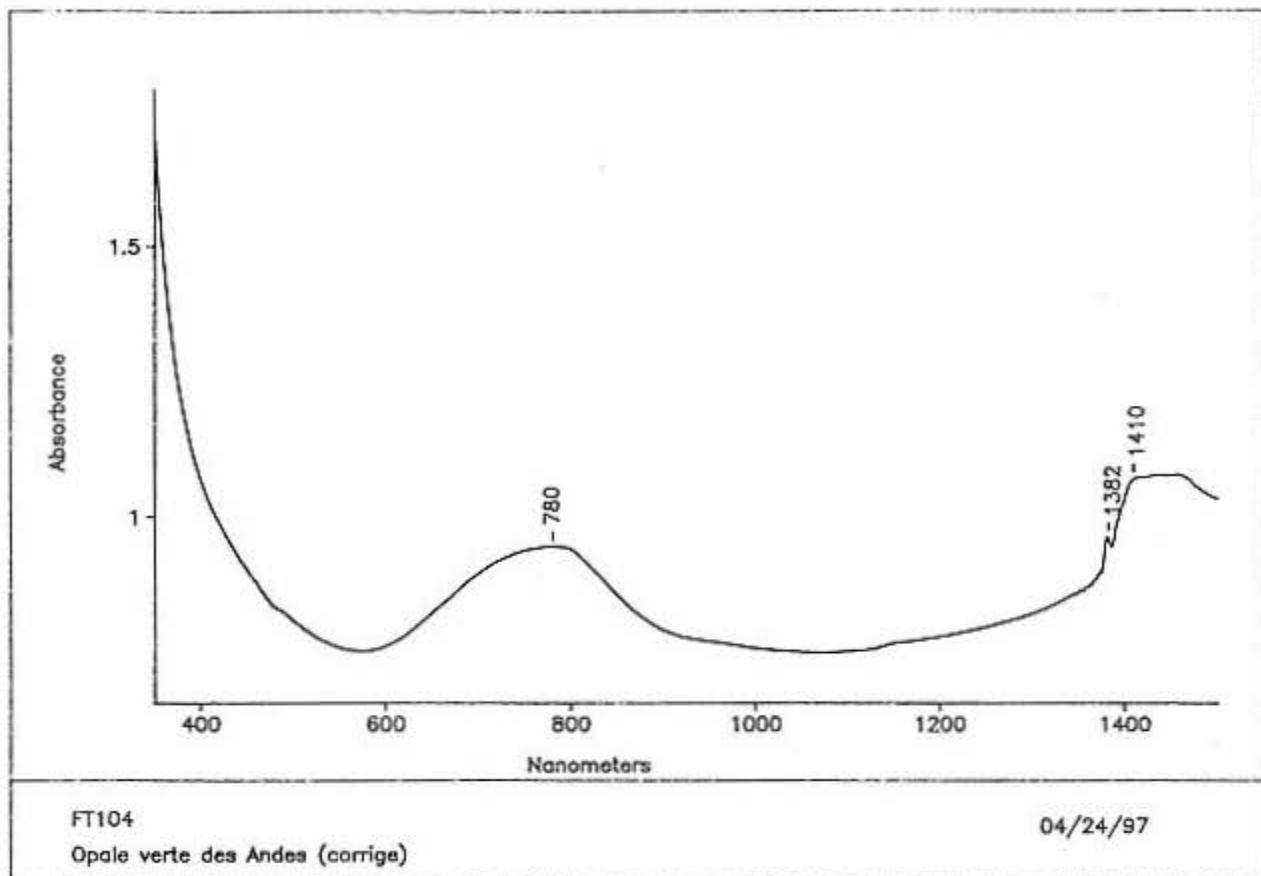


fig. 11: spectre d'absorption (corrige de la diffusion Rayleigh) de l'opale verte des Andes.

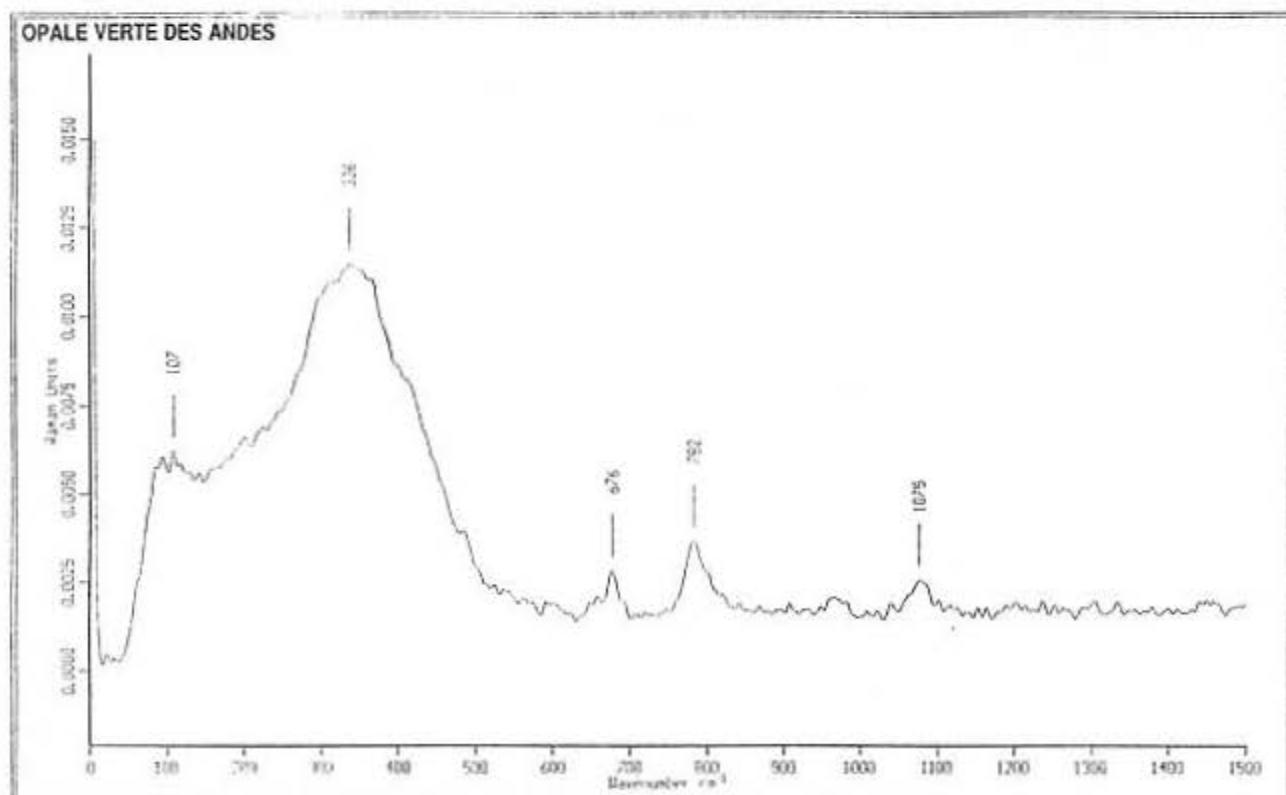


fig. 12: spectre Raman de l'opale verte des Andes.

### 3°) Opale jaune

Une lame mince observée au microscope optique nous montre que l'opale est ici presque pure, incolore, avec des inclusions jaune-orange de taille variable (au plus un millimètre). Ces inclusions sont donc responsables de la coloration de cette opale. Elles sont opaques, et ne polarisent pas: elles sont donc soit amorphes soit cryptocristallines. Une d'entre elles a été étudiée en détail: on voit figure 14 la comparaison de cette inclusion au microscope optique et au MEB. Une analyse dans la partie noire de la photo 1272 (figure 14) indique silicium et oxygène, composition compatible avec de l'opale. La partie blanche, qui correspond à l'inclusion jaune, montre majoritairement arsenic et soufre, et un peu de silice qui vient probablement de l'opale. Il s'agit donc très probablement d'un sulfure d'arsenic: les deux les plus courants sont l'orpiment, jaune-orange, et le réalgar, rouge vif. Il s'agirait donc ici d'orpiment. Notons qu'Yves Moelo a abouti au même résultat quand il a étudié l'opale de Saint-Nectaire il y a quelques années (comm. pers. 1997). Ce résultat rejoint également l'information proposée par Lacroix en 1896.

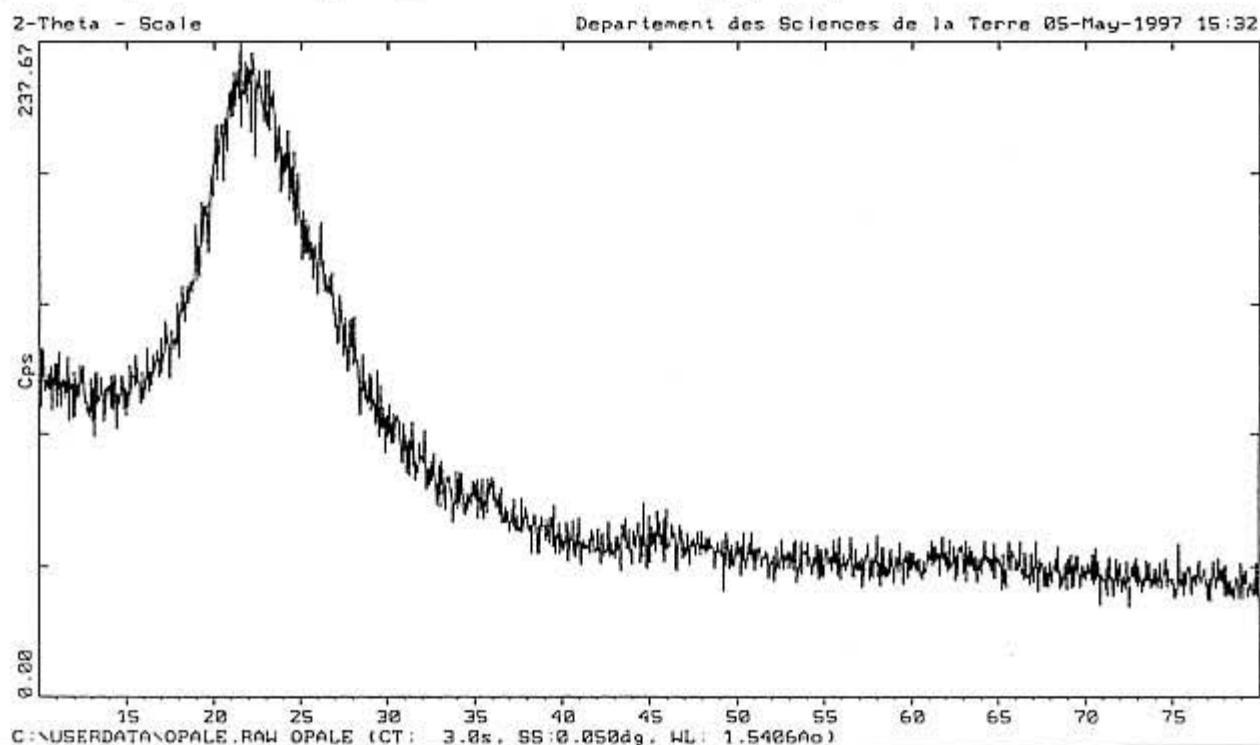
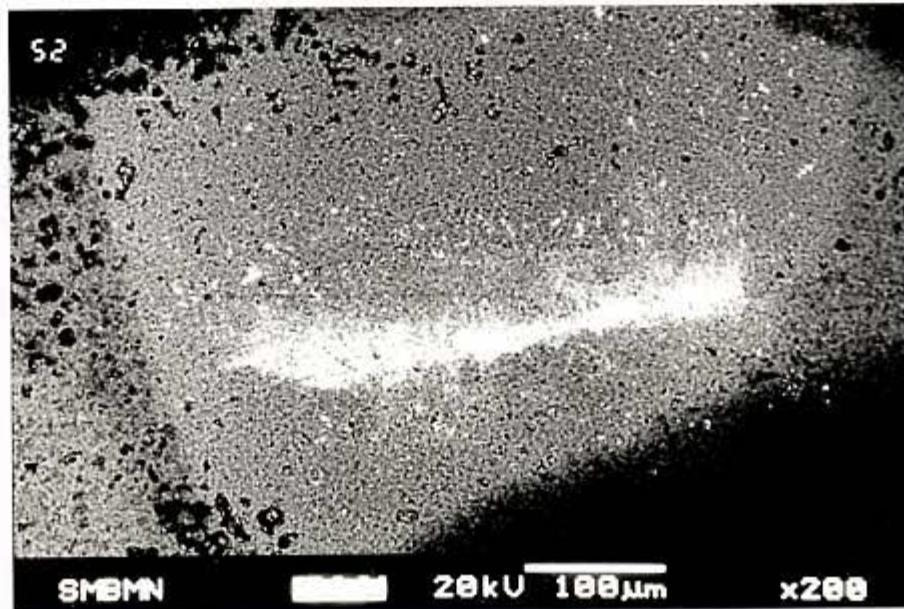
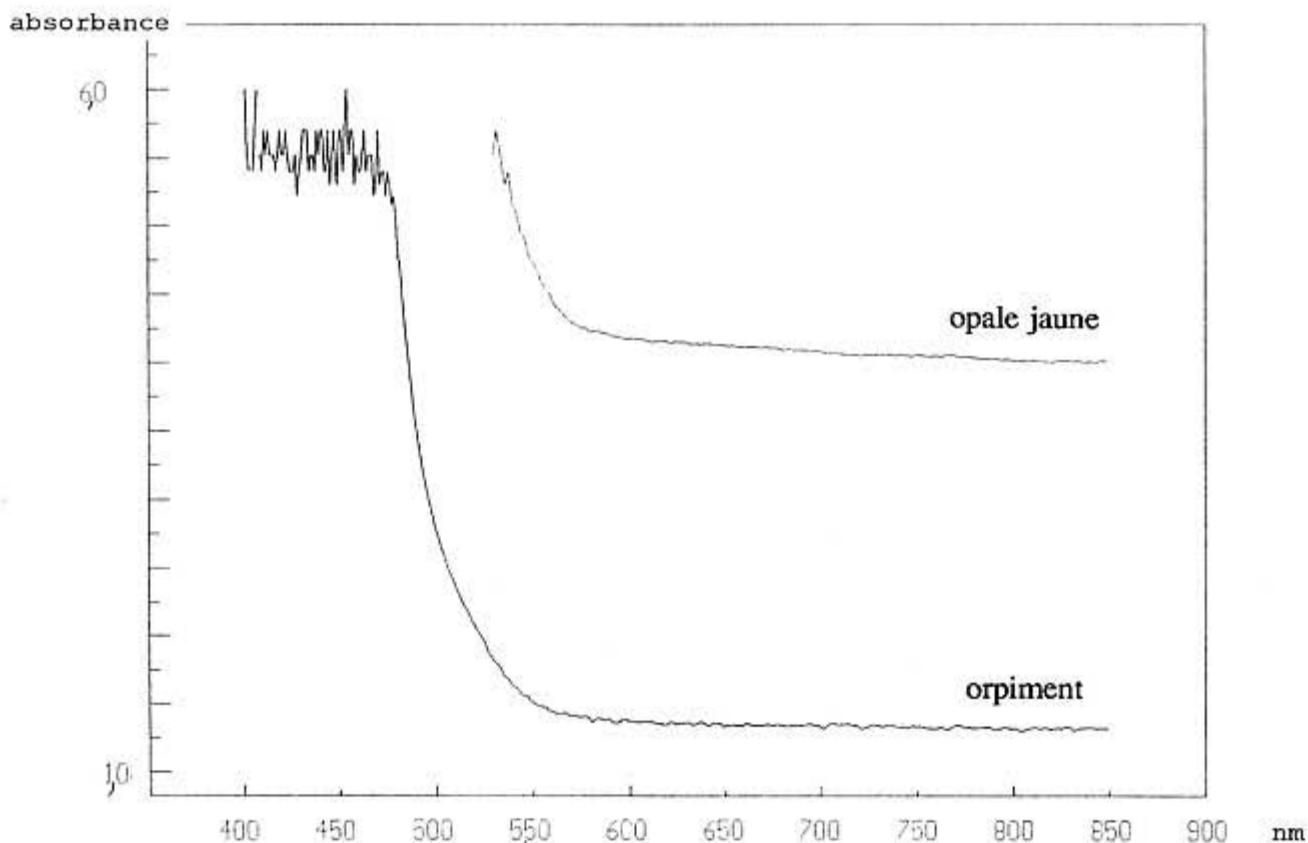


Fig. 13: diagramme de poudre de l'opale jaune de Saint Nectaire: noter le bruit de fond important, d'où peu de raies ne sortent.

\*Le diagramme de poudre de cette opale (figure 13) ne montre pas de raies de diffraction bien définies mais une bosse autour de  $2\theta=22^\circ$ . Cela signifie que l'opale ne contient aucune phase cristallisée en quantité détectable (qui est de 5% au moins). En particulier l'orpiment est très mal cristallisé: or on a vu au microscope optique que les inclusions jaunes ne polarisaient pas. Ces deux résultats sont donc cohérents.



*Fig. 14: Vues au microscope optique (en haut ) et au MEB (en bas) en électrons rétrodiffusés d'une inclusion jaune responsable de la coloration de l'opale de Saint-Nectaire. La bande noire est une marque au feutre pour repérer l'inclusion.*



*fig. 15: spectre d'absorption (entre 300 et 800 nm) de l'opale jaune de Saint-Nectaire*

\*Le spectre d'absorption de cette opale (figure 15) est relativement plat entre 550 et 800 nanomètres, et l'absorbance est totale en deçà de 550 nanomètres. Ce genre de spectre est typique des semi-conducteurs à bande interdite moyenne (absorbance totale sur seulement une partie du spectre visible), dont l'orpiment fait partie. De fait, le spectre de l'orpiment (figure 15) est bien superposable au spectre mesuré. Ce spectre est donc cohérent avec les observations précédentes.

\*Le spectre Raman de cette opale (figure 16) montre des pics propres à l'opale (figure 8). Les autres pics pourraient être attribués à l'orpiment (figure 17) mais seul le plus important, à  $355\text{ cm}^{-1}$ , coïncide entre les deux spectres. Les autres pics ne correspondent pas: donc soit il y a dans l'opale jaune une phase minérale non identifiée, soit l'orpiment peut montrer un spectre Raman variable en fonction de la direction du cristal mesuré. En effet, le spectre de référence (figure 17) a été mesuré sur un plan de clivage, et on ignore l'orientation de l'orpiment dans l'opale.

OPALE JAUNE ST NECTAIRE

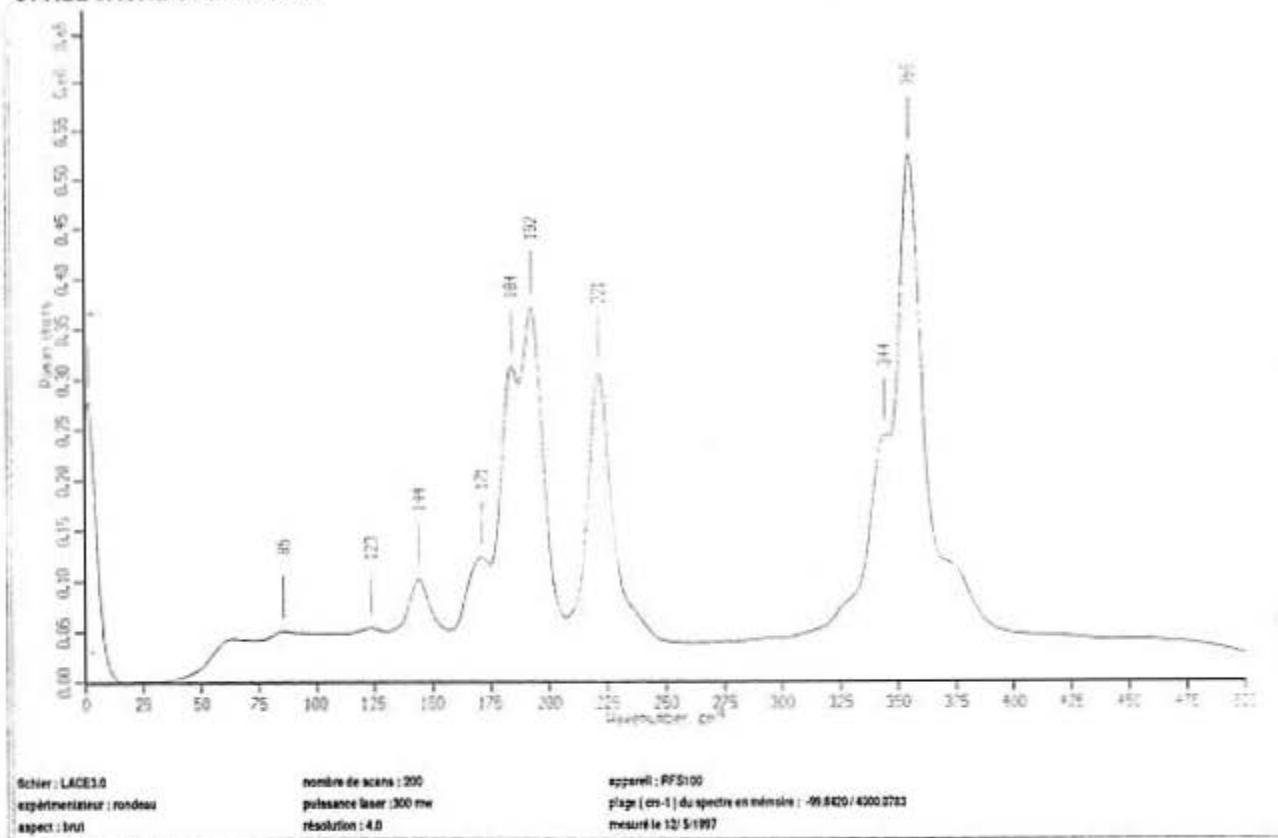


Fig. 16: spectre Raman de l'opale jaune.

Orpiment

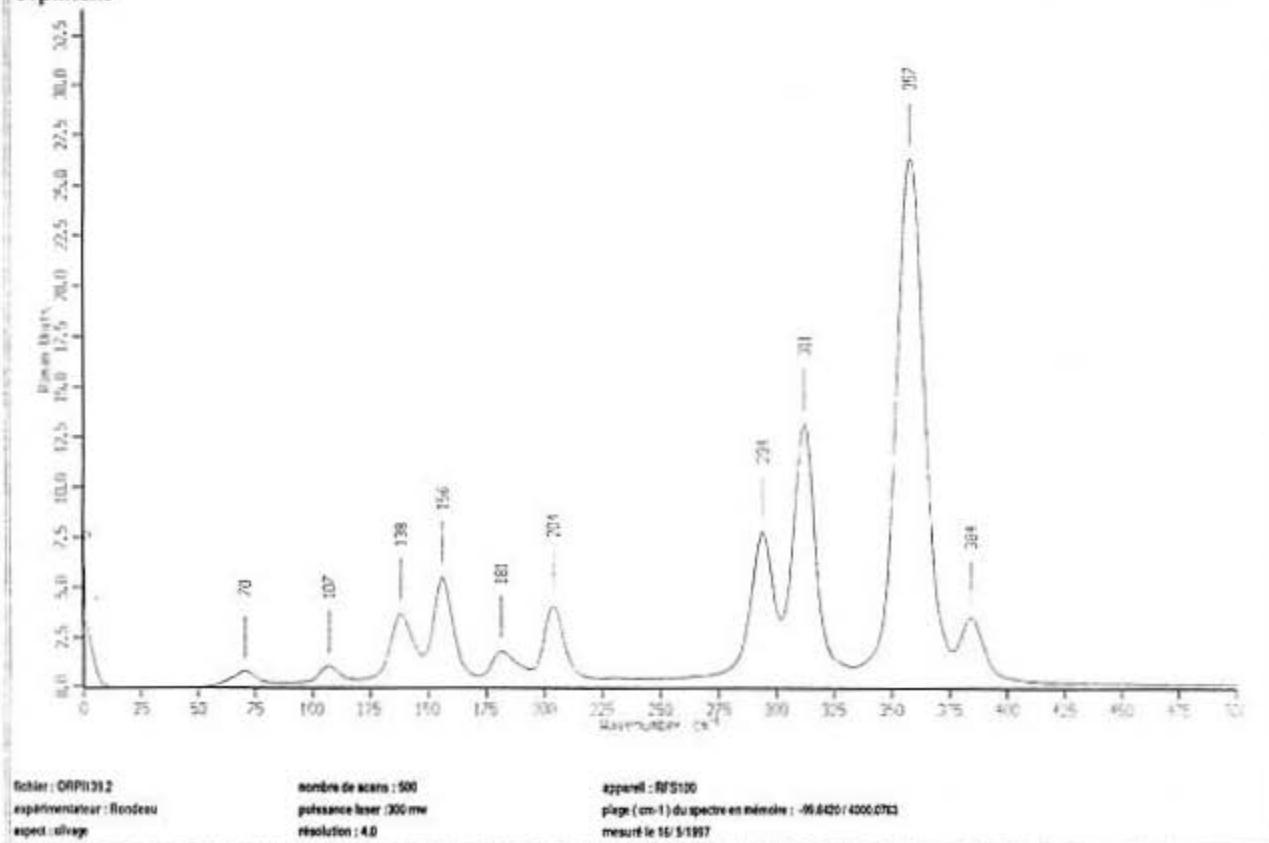


Fig. 17: spectre Raman d'un clivage d'orpiment.

#### 4°) Opale de feu

On a vu (chapitre 2) que la coloration de l'opale de feu est peut-être due à la présence d'inclusions microscopiques d'oxy-hydroxydes de fer. C'est une hypothèse qu'il va falloir argumenter ou infirmer.

Il convient d'abord de se demander si toutes les opales de feu, les plus claires comme les plus foncées, sont colorées par le même processus. Pour y répondre, les spectres d'absorption de différents échantillons (des plus clairs aux plus foncés), entre 200 et 900 nanomètres (lumière UV et visible) ont été mesurés. On voit figure 18 une série de spectres comparables entre eux: tous ces spectres montrent un fond continu plat (une absorption constante et faible) entre 900 et 600 nanomètres, et une augmentation de l'absorption en deçà de 600 nanomètres. Cette augmentation est plus ou moins brusque en fonction de la couleur de l'opale: pour une opale très colorée, elle est rapide et devient totale vers 480 nanomètres ("Cut off"). Pour une opale orange clair, l'augmentation d'absorption est plus progressive, elle ne devient totale que vers 220 nanomètres. Tous ces échantillons montrent un seul type de spectres d'absorption donc un même processus de coloration.

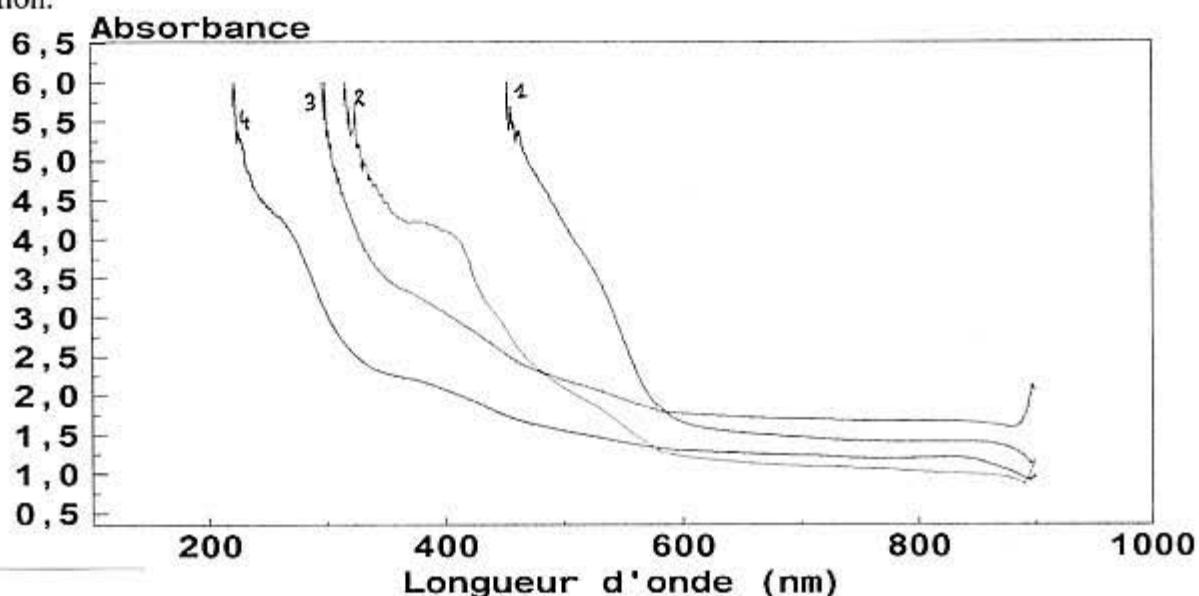
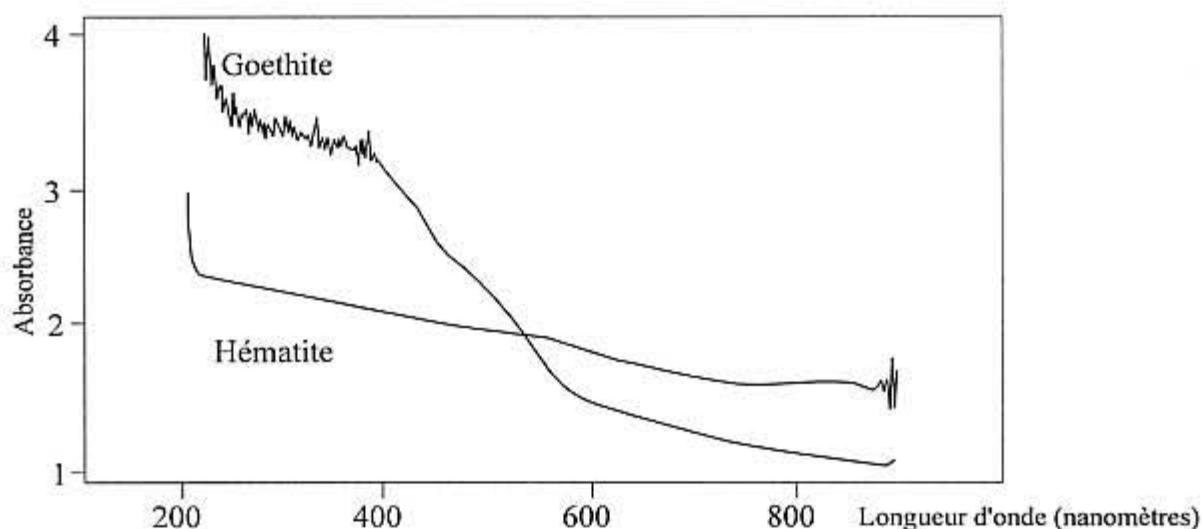


fig. 18: spectres d'absorption de quatre opales de feu: 1-rouge-orangé (ft80) 2-orange soutenu (ft123) 3-orange vif (ft73) 4-orange pâle (ft74).

Quand on compare ces spectres avec ceux de l'hématite et de la goethite (figure 19), on note que:

- Certains échantillons présentent de faibles bosses d'absorption proches de celles de la goethite, à 420 et 550 nanomètres. Cependant, il n'y a pas de corrélation entre l'intensité de ces bosses d'absorption dans l'opale et la coloration de l'opale.

- Les spectres de goethite et hématite ne présentent pas de rupture de pente à 600 nm, et un "cut off" en deçà de 200 nm. En première approximation, il semble exclu que l'opale de feu soit colorée par des inclusions de goethite ou d'hématite, leurs spectres d'absorption révélant des processus de coloration différents.



*fig.19: spectres d'absorption d'une poudre de goethite et d'une poudre d'hématite.*

On peut maintenant chercher à déterminer l'origine de la couleur dans l'opale de feu en suivant la méthode employée pour les trois opales précédentes: on recherche par les moyens optiques (loupe binoculaire ou microscope) des inclusions minérales de la même couleur que l'opale. Une fois repérées, on analyse ces inclusions au MEB. Les autres méthodes de laboratoire permettent de confirmer les hypothèses quant à la nature probable des inclusions minérales ainsi détectées.

Dans le cas de l'opale de feu, une analyse chimique par fluorescence X révèle des traces de fer (moins de 0,1%) dans un échantillon orange foncé: il est donc raisonnable de penser qu'il y a un lien entre la couleur et la présence du fer. Cependant, une lame mince taillée dans un échantillon très foncé ne permet pas d'observer d'inclusions: la couleur est très homogène, on ne note aucune ponctuation colorée. La méthode à utiliser va donc être différente de celle employée pour les opales précédentes. Mais un concours de circonstances malheureux fait que l'origine de la couleur de l'opale de feu est difficile à mettre en évidence: l'utilisation de nombreuses techniques d'analyse s'est révélée infructueuse. Ainsi:

\*Le spectre Raman de l'opale de feu (figure 20) ne révèle pas de pics autres que ceux propres à la silice (illustrés figure 8). La spectrométrie Raman ne met donc pas en évidence la présence de phases minérales en inclusion dans l'opale de feu. Ce résultat est cohérent avec l'hypothèse de départ (coloration par des oxy-hydroxydes de fer) dans la mesure où les oxydes de fer sont des composés qui ne ramanisent presque pas.

### OPALE DE FEU FT78

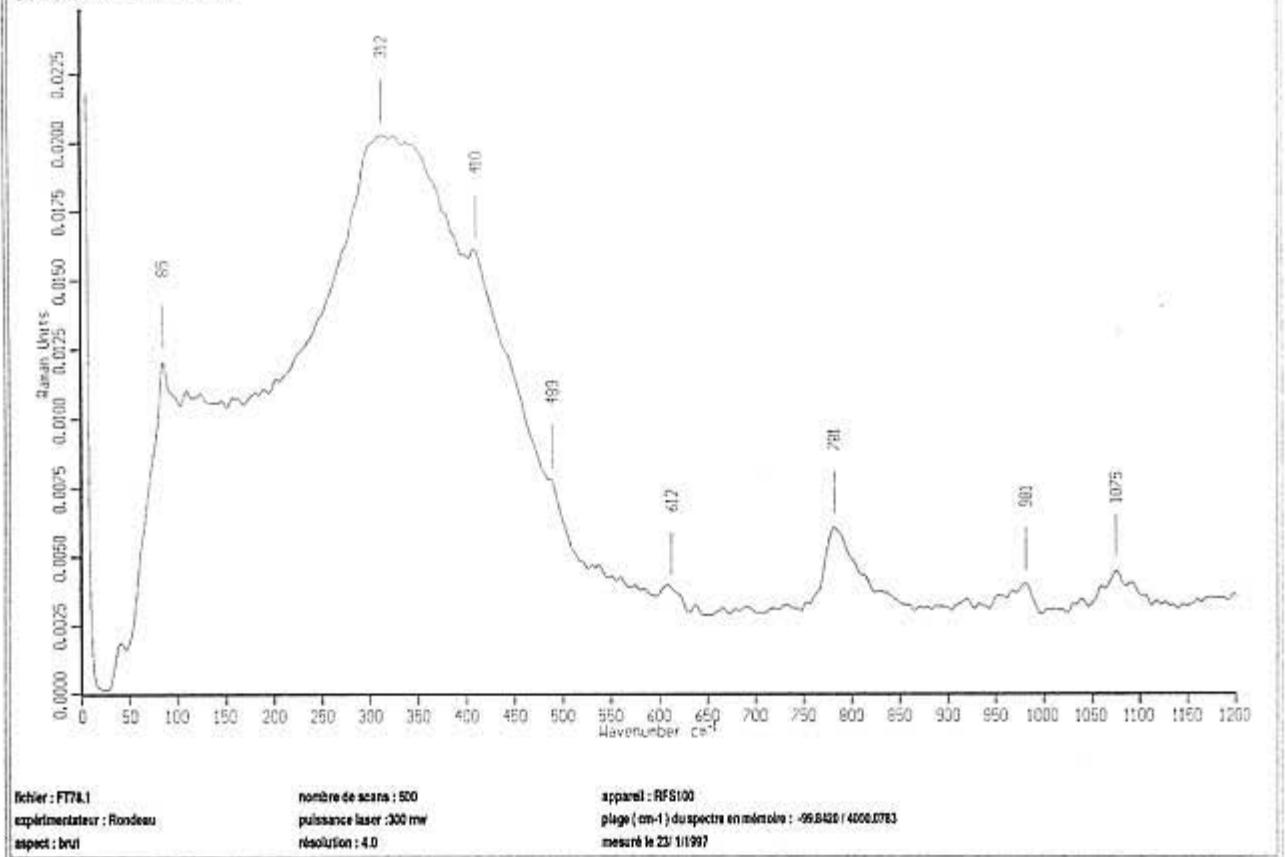


fig.20: spectre Raman de l'opale de feu. Tous les pics sont attribuables à des composés de silice.

\*Le MEB est un microscope qui peut faire apparaître des contrastes entre les différentes phases minérales, soit en électrons secondaires soit en électrons rétrodiffusés. Cette propriété a permis d'observer au MEB les inclusions colorantes dans d'autres opales. Une expérience a consisté à observer au MEB voué à l'imagerie (JEOL 6400) un éclat d'opale de feu à côté d'une poudre de goethite et d'une poudre d'hématite. Il se trouve qu'il n'y a aucun contraste entre ces trois composés, ni en électrons rétrodiffusés ni en électrons secondaires. Il est donc vain d'essayer de visualiser d'éventuelles inclusions d'oxy-hydroxides ferriques par cette méthode. De fait, les plus forts grossissements (jusqu'à 100000 fois et plus) ne révèlent aucune inclusion à contraste différent. Ce résultat, certes négatif, ne remet donc pas en cause l'hypothèse de départ.

\*Le MEB voué à l'analyse (JEOL 5800) permet une analyse chimique ponctuelle de surface de l'échantillon observé. Or on ne connaît pas *a priori* l'abondance relative des éventuelles inclusions colorantes dans l'opale de feu. On peut penser que ces inclusions peuvent être très dispersées: L'étude de la coloration du chrysoprase a montré que le nickel se trouvait dans des argiles (Manceau, 1984), mais ces argiles nickelifères sont tellement dispersées dans la matrice de calcédoine qu'il faudrait observer des milliers d'échantillons au MEB pour espérer en voir une. Le même problème peut se poser ici avec l'opale de feu: si les inclusions ferriques sont très dispersées dans l'opale (même dans le cas d'opale très foncée), le faisceau électronique d'analyse a de très

faibles chances de tomber dessus. Cette hypothèse permettrait d'expliquer pourquoi on ne détecte quasiment jamais de fer à l'analyse chimique ponctuelle. Une autre raison est que la sonde utilisée ne détecte que les éléments relativement abondants, supérieurs à 0,1% en masse.

\*La Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) est une technique permettant de montrer la présence dans l'échantillon d'ions paramagnétiques comme le fer<sup>III</sup>. Les signaux obtenus sur les trois opales auscultées montrent une combinaison entre un signal de Mn<sup>II</sup>, intense, et un signal de Fe<sup>III</sup>, plus faible (voir figure 21). L'intensité d'un signal est proportionnelle à la concentration de l'élément correspondant. Ici, on voit qu'il n'y a pas de relation entre la teneur en manganèse<sup>II</sup> et la couleur de l'opale, alors que la teneur en fer<sup>III</sup> est proportionnelle à l'intensité de la coloration: plus l'opale est foncée, plus elle est riche en fer<sup>III</sup>. Le fer<sup>III</sup> peut donc être responsable de la couleur de l'opale de feu. Il reste à déterminer sous quelle forme il se trouve dans l'opale.

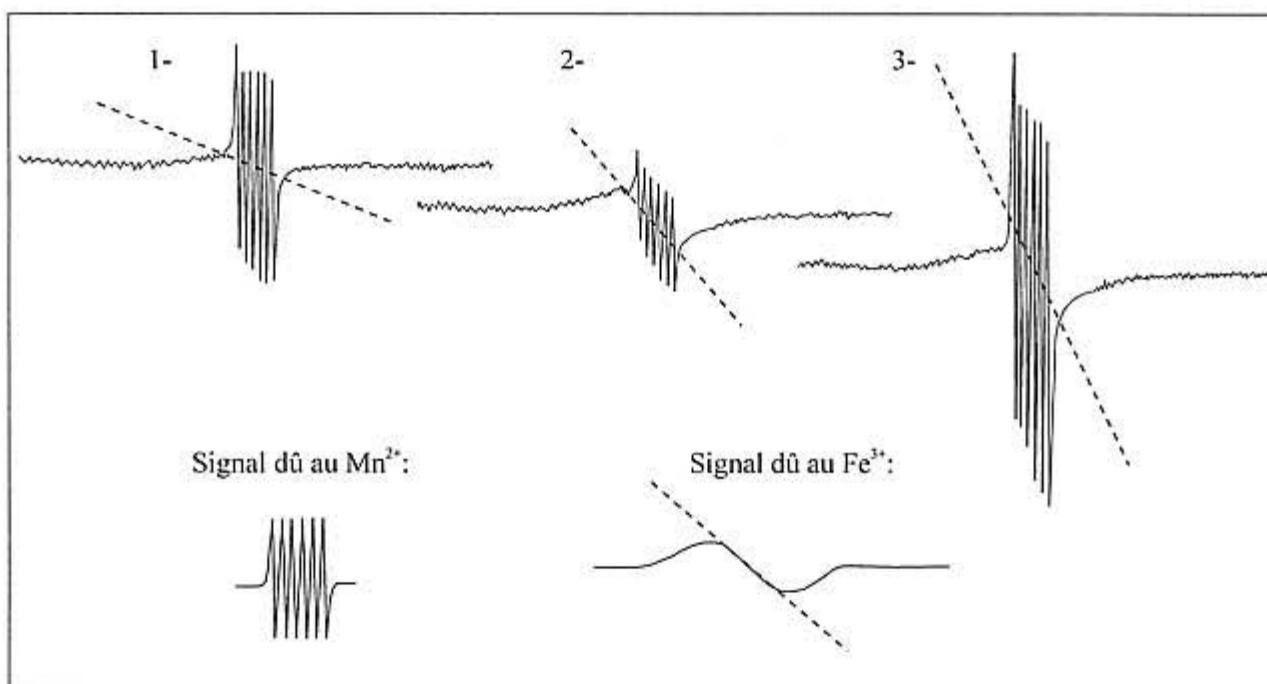


fig.21: spectres RPE d'opale de feu. 1-opale orange pâle (fi74); 2-opale orange vif (fi75); 3-opale très foncée (fi77). Les spectres montrent un fort signal de Mn<sup>II</sup>, non corrélé à la coloration, qui masque un signal de Fe<sup>III</sup> qui est d'autant plus fort que l'opale est foncée. La pente de la droite pointillée marque l'intensité du signal dû au Fe<sup>III</sup>. Ces signaux ne signifient pas qu'il y ait dans l'opale plus de Mn<sup>II</sup> que de Fe<sup>III</sup>.

\* La spectrométrie Mössbauer est utilisée pour caractériser certains composés contenant en particulier du fer, elle est donc bien adaptée à ce problème. L'expérience réalisée s'est révélée singulièrement infructueuse: le signal Mössbauer a été mesuré pour 10 millions de coups, soit quinze jours d'acquisition. Le spectre obtenu ne montre que du bruit d'où ne sort aucun signal cohérent. La faible concentration des composants ferriques dans la matrice d'opale, malgré le choix d'échantillons très foncés occupant un volume maximum dans le porte échantillon, peut expliquer ce résultat négatif.

Les échantillons fournis par John Koivula (voir chapitre 3B) sont accompagnés de diapositives de leurs inclusions intéressantes. Ainsi, on voit sur la figure 22 que la couleur orange de l'opale est concentrée autour d'une inclusion opaque, qui semble se "dissoudre" dans l'opale. Cette figure rappelle des échantillons d'améthyste, où la coloration violette est concentrée autour d'inclusions de lépidocrocite: la couleur de l'améthyste est due à la présence de fer<sup>IV</sup> dans la charpente cristallisée du quartz, le fer étant apporté dans ce cas par des inclusions de lépidocrocite (le fer devenant tétravalent par irradiation). Dans le cas de l'opale de feu, le halo coloré autour de la grosse inclusion pourrait correspondre à la présence de minuscules inclusions de même nature que la grosse inclusion sphérique opaque. Une de ces sphères a été analysée aux RX par la méthode du cristal tournant (sur un appareil de type INEL). Les raies obtenues correspondent aux composés siliceux habituels dans l'opale (tridymite, +/- cristobalite, +/- quartz), mais aucune raie ne correspond à un quelconque composé ferrique cristallisé sous forme d'oxyde, hydroxyde ou autre.

Cette sphère a cependant été examinée au MEB (voir figure 22): la composition chimique est relativement constante, avec environ 10 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour 3 SiO<sub>2</sub>. Il reste indéterminé si la silice vient de l'opale ou si elle fait réellement partie du composé. Il faut surtout noter que le halo très foncé visible en optique autour de la sphère est invisible au microscope électronique. On voit ici encore que le fer est très peu abondant dans l'opale, même très foncée.



*fig. 22: inclusion sphérique noire (0,1 mm de diamètre) qui semble se diluer dans l'opale hôte. En haut: loupe binoculaire (photo J. Koivula); en bas: photo au MEB en électrons rétrodiffusés.*



*fig. 23: panache de matière colorée dans une opale de feu pâle. La matière semble "sortir" de la roche matrice ferrifère. Photo: J. Koivula.*

---



*fig.24: inclusions ferriques observées au MET (g\*300000), en forme de bâtonnets de 100 nm par 10 nm qui semblent cristallisés.*

---

Une autre inclusion dans l'opale de feu est illustrée sur la figure 23: il s'agit d'une sorte de "jet d'encre orange" dans une opale incolore, qui fait là encore penser que la coloration dans l'opale de feu est due à la présence de micro-inclusions plus ou moins dispersées dans l'opale.

Ce même échantillon a fourni des inclusions rouges qui, elles, ne "diluent" pas de coloration dans l'opale. Ces inclusions ont clairement été identifiées par diffraction de RX comme étant de l'hématite. Aucune trace d'autre composé ferrifère n'a été trouvée. Ceci indique que l'hématite est un composé ferrique stable dans l'opale.

La Microscopie Electronique à Transmission est la technique qui apporte le plus d'information sur l'opale de feu: en effet, elle a permis d'y observer des inclusions ferrifères, en forme de bâtonnets de 140 nm de long sur 10 nm de large, visibles sur la figure 24. Ces inclusions sont abondantes dans un échantillon orange foncé, rares dans un échantillon orange vif, et apparemment absentes dans un échantillon jaune. Il semble donc y avoir un lien direct entre la coloration de l'opale de feu et la présence de ces inclusions microscopiques ferrifères. Le spectre de diffraction électronique de ces bâtonnets serait une mesure essentielle pour en déterminer la nature. Les problèmes techniques suivants font que cette mesure de diffraction électronique n'a pas pu être réalisée dans les temps impartis:

- ces bâtonnets sont "englués" dans leur matrice d'opale, qui diffracte elle aussi les électrons, signal qui s'ajoute à celui des inclusions ferrifères.

- Les matériaux auscultés au MET (qui utilise un faisceau d'électrons de grande énergie) sont susceptibles de s'amorphiser sous le faisceau, et donc de ne plus fournir de spectre lisible. Il faut donc multiplier les mesures pour obtenir une donnée valable.

Néanmoins, le résultat essentiel de cette observation au MET est que le fer<sup>III</sup>, qui est l'élément colorant de cette opale, se trouve (au moins en partie) sous forme d'inclusions minérales microscopiques cristallisées dont la concentration semble liée à la couleur de l'échantillon. Il reste cependant encore à en déterminer la nature, ce qui nécessitera à l'avenir quelques séances de Microscopie Electronique à Transmission.

## 5°) Quincyte

La coloration rose de cette opale a déjà été étudiée par quelques auteurs: une origine organique à cette coloration était déjà envisagée par M.P. Berthier en 1825. Plus tard, une étude de fluorescence au rayons UV a conduit Déribéré (1961) à attribuer la coloration rose à la présence de porphyrines. La notice de la carte géologique de Bourges signale la quincyte, et l'étudie en tant que sépiolite, et non d'opale. L'opale est donc colorée, d'après ces auteurs, par cette sépiolite. Pour confirmer cette coloration, on observe dans une lame mince d'opale rose de Quinçy que la distribution de la coloration rose est liée à celle d'inclusions phylliteuses: ce sont donc bien les phyllites qui sont roses, et non l'opale à proprement parler. De nombreuses analyses chimiques ponctuelles n'ont jamais révélé la présence d'un quelconque élément de transition susceptible de colorer l'opale en rose. Une analyse aux rayons X ne permet pas d'identifier ces phyllites, qui sont, dans cet échantillon, trop peu abondantes dans la matrice d'opale: on pourra donc se fier aux études de Debrand-Passard (1976) qui les a identifiées comme sépiolites aux RX et au MET.

Parallèlement, une étude de chimie organique ayant pour but de caractériser la coloration rose a été réalisée à l'IFP à la demande du BRGM et a donné les résultats suivants (Debrand-Passard, 1976):

"-La couleur rose est due à plusieurs composés. Ce ne sont pas des porphyrines. L'acide O-phthalique a été reconnu." L'étude complémentaire menée par l'Organic Geochemistry Unit de Bristol (Watts *et al.*, 1975) a permis de séparer trois pigments différents, en plus d'une "huile jaune" composée d'acides. Ces pigments possèdent tous le même chromophore. Une structure atomique est proposée pour l'un d'entre eux, elle est proche du perylène (voir figure 25).

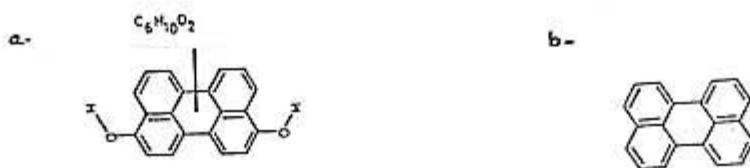


fig. 25: a-structure d'un composé organique colorant (proche du perylène, en b) identifié dans la quincyte (Watts *et al.* 1975).

Le spectre d'absorption de ce composé est malheureusement modifié par les différents traitements d'extraction qu'il peut subir, comme le montre la figure 26: il n'est donc pas possible de comparer directement le spectre d'absorption de la quincyte avec celui des composés identifiés. On explique ainsi que les bosses d'absorption observées dans la quincyte (figure 27) ne correspondent pas à celles de ce composé isolé. Cependant, on note que les pics d'absorption se trouvent dans une même plage de longueurs d'onde dans les deux cas (455, 470, 520nm pour le composé seul, 477,514,559nm pour l'opale). Le "cut off" observé sur le spectre de la quincyte ne se retrouve pas sur celui du composé seul: il doit donc être attribué à un autre composé, peut-être les "huiles jaunes" ou la sépiolite, ou même l'opale. Watts *et al.* (1975) notent que ces huiles jaunes ne semblent pas d'origine organique: elles ont alors pu être formées au cours de la diagenèse de la roche, à partir d'autres composés organiques.

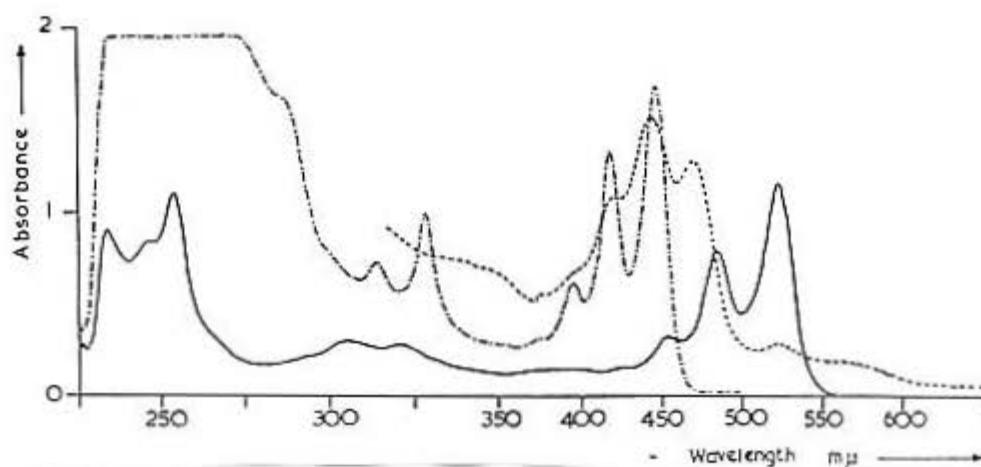


fig.26: spectres d'absorption du principal composé organique colorant dans la quincyte, dans différents solvants: trait plein, pur; pointillé, dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; alterné, dans le diacétate (d'après Watts et al. 1975).

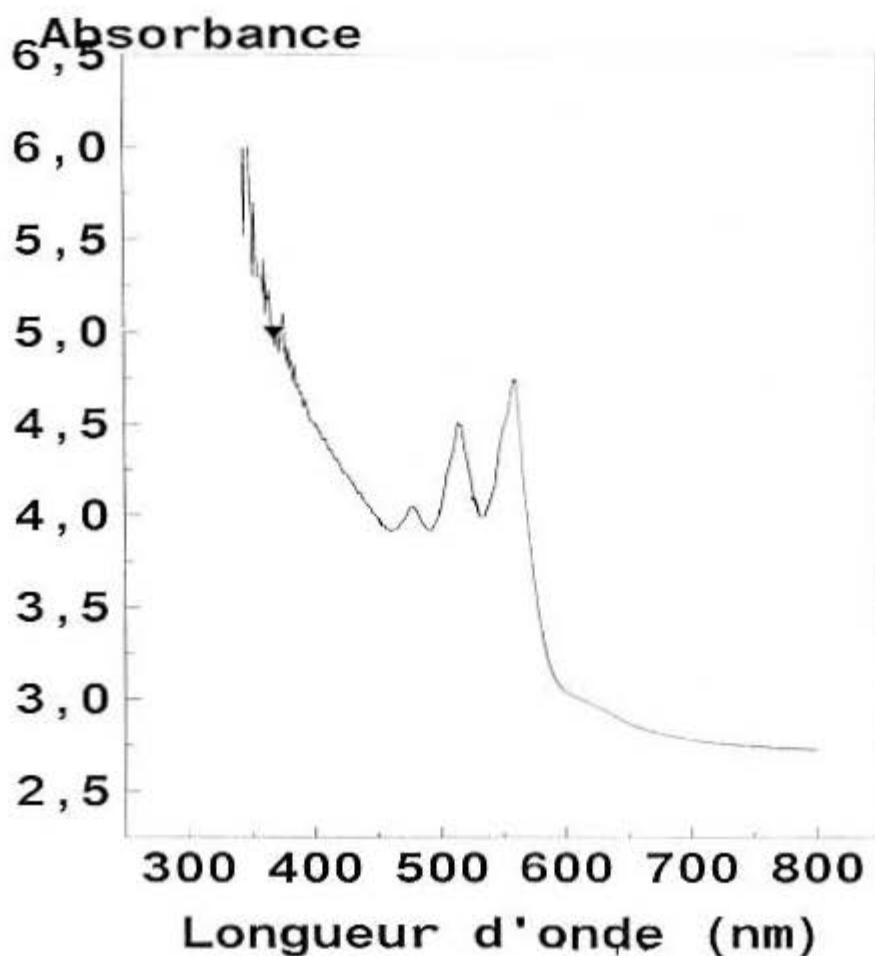


fig.27: spectre d'absorption de l'opale ("quincyte") mesuré sur une lame épaisse.

Le spectre Raman de cette opale (figure 28) ne montre que des pics et bosses attribuables aux composés de silice (opale et quartz, voir figure 8). On peut alors penser que les composés organiques identifiés ne sont pas détectables par spectrométrie Raman.

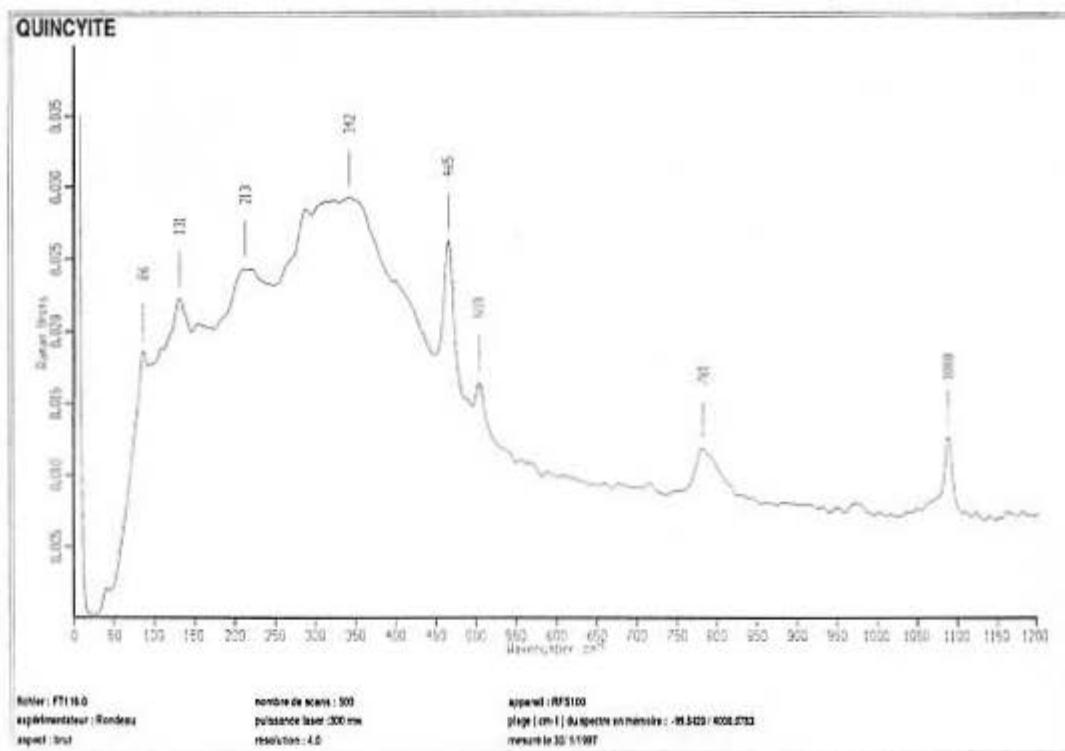


fig.28: spectre Raman de l'opale rose (quincyte) montrant les pics propres à l'opale et au quartz.

Enfin, notons que la structure de la sépiolite (argile à charpente de type amphibole) ménage des canaux de 13,5 Å, espace suffisant pour accueillir les perylène-quinones qui mesurent 12Å par 6Å (Watts *et al.*, 1975).

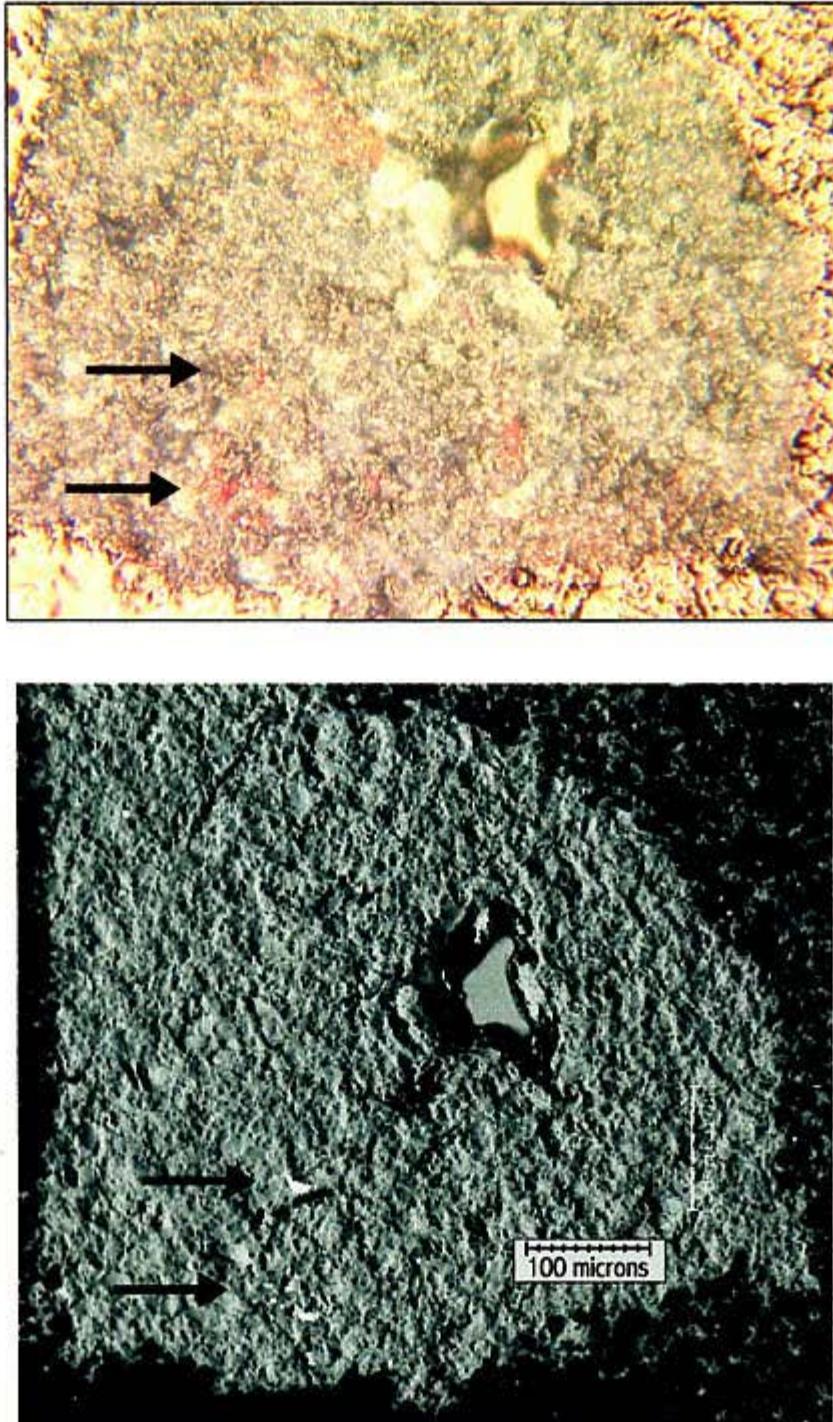
Deux résultats essentiels ressortent de ces observations:

- L'opale rose de Quincy est colorée par des inclusions phylliteuses roses.
- Cette coloration est due à des composés organiques, des quinones.

L'opale de Quincy est donc une des rares gemmes minérales (sinon la seule) colorée par l'intermédiaire d'un composé organique.

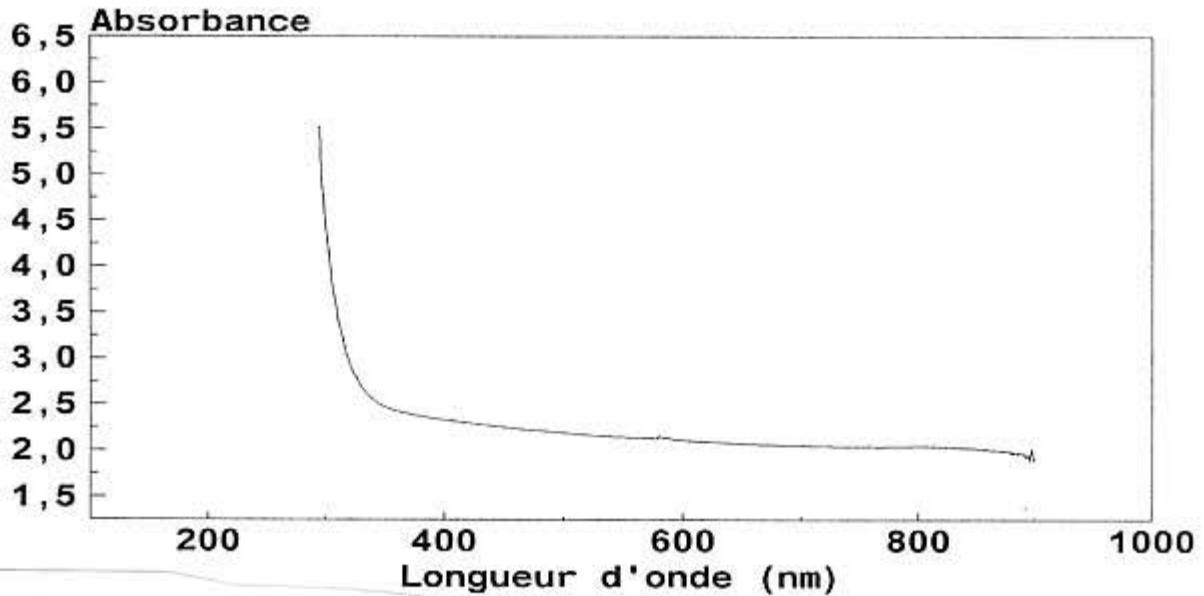
## 6°) Opale rose du Montana

L'observation à la loupe binoculaire d'une lame mince de cette opale permet de repérer (en lumière réfléchi) des inclusions rose vif, responsables de la coloration. Ces inclusions ont été analysées au MEB, elles ont une composition non ambiguë: Hg et S, il s'agit donc de cinabre, ce qui confirme l'hypothèse de départ. La figure 29, ci-dessous, permet de comparer une même plage de cette opale observée en optique et au MEB.



*fig.29: les inclusions rouges de cinabre observées au microscope en lumière réfléchi (flèches, en haut) apparaissent au MEB en ponctuation blanche (flèches, en bas).  
La plage choisie est entourée d'une marque au feutre.*

Le spectre d'absorption de cette opale (figure 30) montre une absorption totale en deçà de 320 nm, et une absorption faible et constante entre 320 et 900 nm. On n'observe donc aucune absorption dans les longueurs d'onde visibles: l'échantillon utilisé, une lame mince, est trop peu coloré pour se prêter à cette mesure. L'absorption observée dans l'ultraviolet est due à la lame mince elle-même, ainsi qu'à la colle utilisée. Le spectre d'absorption de cette opale devra être mesuré en réflectance sur une partie vivement colorée.



*fig.30: spectre d'absorption de l'opale rose du Montana: l'absorption est totale en deçà de 320nm, mais on n'observe aucune absorption dans le visible .*

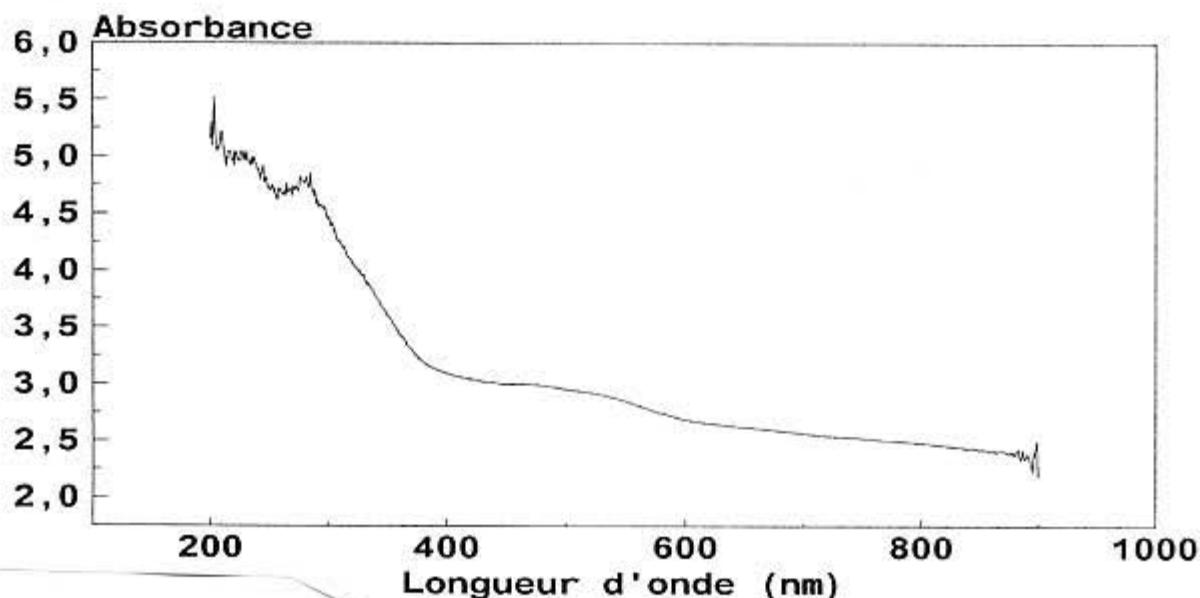
Il conviendra également à l'avenir de mesurer le spectre Raman de cette opale, ainsi que son diagramme de diffraction X. Il est cependant acquis que cette opale est colorée en rose par des micro-inclusions de cinabre.

### Résultats préliminaires sur quelques autres opales:

Les résultats ci-après présentés ne permettent pas de déterminer définitivement l'origine de la couleur dans les échantillons concernés. Ils peuvent cependant servir de base à une étude ultérieure.

#### \*Opale rose de Mapimi

Les nombreuses analyses chimiques ponctuelles n'ont jamais permis de détecter d'élément de transition dans cette opale, même dans les dendrites noires qui traversent la pierre dans certains niveaux. Le spectre d'absorption de cette opale (figure 31) montre, en plus d'une diffusion Rayleigh, une bosse d'absorption autour de 500 nm, éventuellement due à du  $Fe^{III}$ , et deux bosses (bruitées) entre 200 et 300 nm. Aucune hypothèse sur la coloration de cette opale n'est proposée à ce jour: une coloration d'origine organique n'étant pas exclue, il conviendrait, de même que pour la quinciyte, de mener une étude de chimie organique sur cette opale.

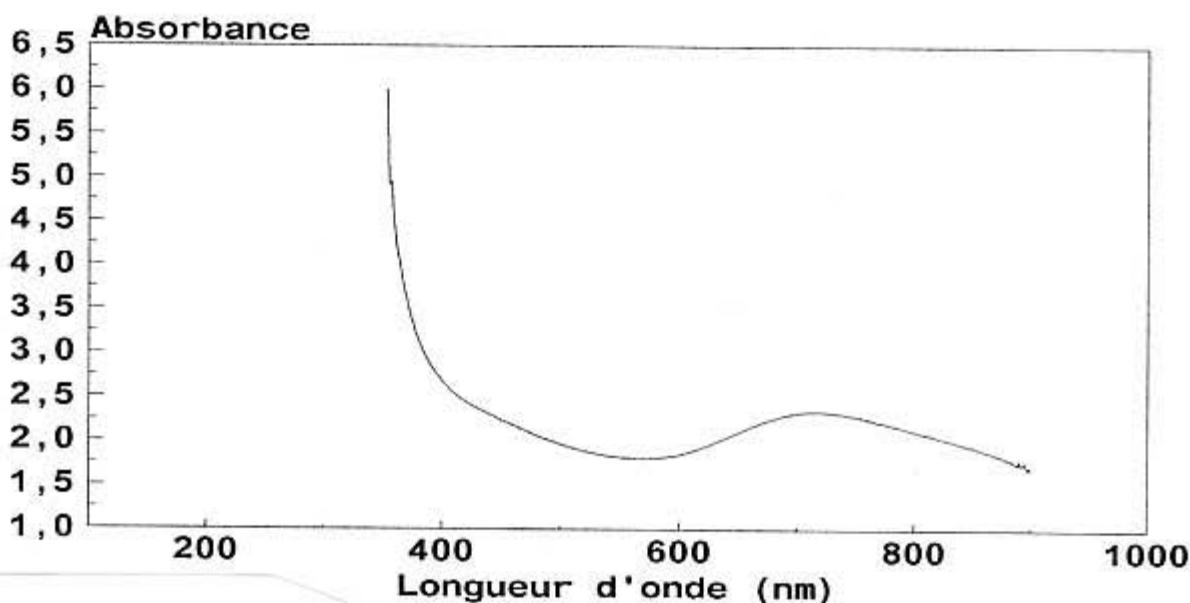


*fig.31: spectre d'absorption de l'opale rose de Mapimi.*

### \* Opale verte de Biot

Une lame épaisse (1 millimètre) dans un échantillon noir d'un côté et vert de l'autre ne permet pas d'isoler d'inclusion verte dans cette opale. Par contre, de nombreuses inclusions noires viennent "polluer" la partie verte. Les analyses chimiques ponctuelles au MEB révèlent systématiquement du cuivre (en plus de Si et O) dans les parties vertes, associé à du manganèse dans les parties noires. Il n'a pas été possible de déterminer sous quelle forme se trouve le cuivre dans cette opale, mais le spectre d'absorption de cette opale verte (figure 32) montre une bosse autour de 710 nanomètres: cette bosse peut être attribuée à du  $\text{Cu}^{\text{II}}$  en environnement octaédrique, par comparaison avec les spectres d'absorption de minéraux colorés par du  $\text{Cu}^{\text{II}}$  en environnement octaédrique (malachite, azurite, tourmaline de Paraïba, turquoise...).

Pour déterminer sous quelle forme se trouve le cuivre dans cette opale, on peut envisager d'examiner plusieurs lames minces au microscope optique pour déceler des inclusions susceptibles de colorer l'opale.



*fig.32: spectre d'absorption de l'opale verte de Biot.*

### \*Opale brune de Kerfouleu

Les échantillons de cette opale sont entourés d'une petite gangue ferrugineuse, qui semble "alimenter" la couleur de l'opale, qui est de plus en plus foncée vers la gangue. Le spectre d'absorption de cette opale est présenté sur la figure 33, et comparé à celui de la goéthite: on voit que les spectres ont une allure commune, et on retrouve les bosses d'absorption propres à la goéthite dans cette opale, et ces bosses sont d'autant plus marquées que l'opale est teintée: on peut donc proposer que cette opale est colorée par des inclusions de goéthite. Il conviendra de vérifier cette hypothèse par un diagramme de diffraction X sur un échantillon très foncé.

Cette coloration est particulièrement intéressante car elle confirme que l'opale de feu ne peut pas être colorée par des inclusions de goéthite: la couleur de cette opale, brune, est radicalement différente de celle de l'opale de feu, orange.

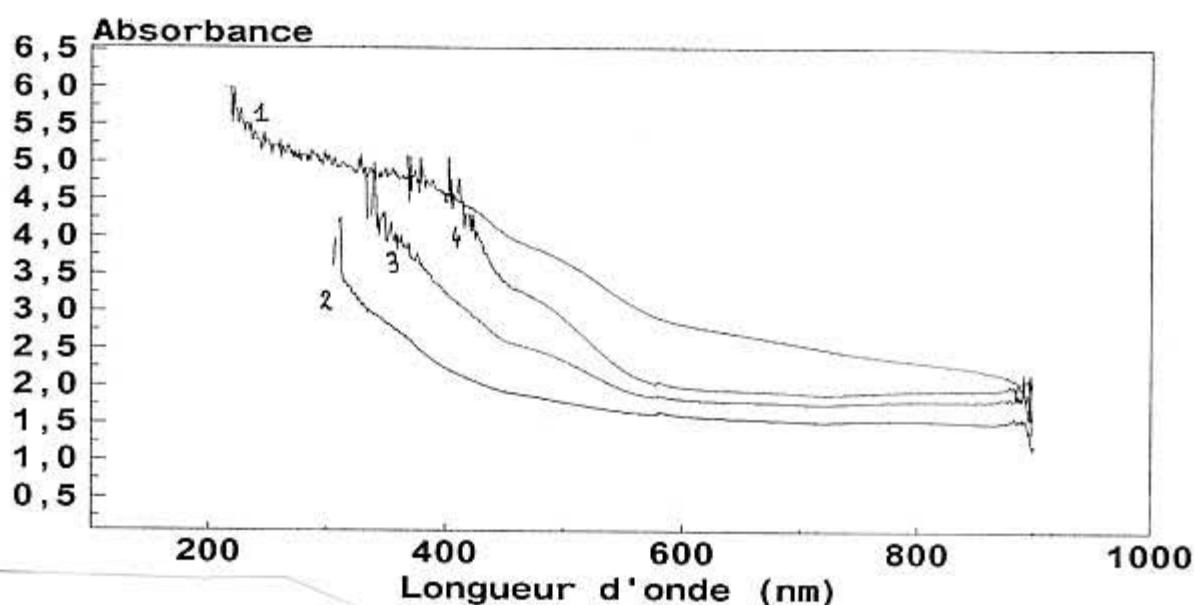


fig. 33: spectres d'absorption de goéthite (1) et d'opale brune de Kerfouleu (2: brun clair; 3: brun; 4: brun foncé).

### **Opales communes colorées référencées dans la littérature:**

Quelques travaux sur d'autres opales communes ont été publiés, voici les données concernant la coloration et structure :

#### **\* Opale Oeil-de-chat:**

Cette opale est connue et exploitée au Brésil (Bahia du Nord) et en Tanzanie (Tunduru-Songea) (Henn, 1998). La couleur couleur brun-jaune à vert, de même que la chatoyance de ces opales, sont dues à la présence d'inclusions fibreuses microscopiques dans la matrice d'opale. Dans le cas de l'opale Brésilienne, ces inclusions sont du chrysotile.

#### **\* Opale verte du Brésil:**

On trouve également au Brésil (Bahia du Sud) un indice d'opale vert-jaune à vert péridot, parfois vert pomme (Cassedanne & Cassedanne, 1975). Quand on la chauffe, la couleur passe au beige-marron porcelané, ce qui fait dire aux auteurs que la coloration verte est due à des ions  $Fe^{2+}$ , également mis en évidence par des tests microchimiques. Il n'est cependant pas précisé sous quelle forme se trouve le fer dans la matrice d'opale.

#### **\* Chrysopale:**

Un gisement d'opale verte en Tanzanie a été décrit par Koivula & Fryer (1984). La coloration verte est ici due à la présence d'inclusions d'argile nickélique, en très petite quantité.

## C-ETUDE DE LA STRUCTURE

Ce chapitre rassemble les images qui ont été prises au MEB sur les opales étudiées. Les structures observées sont souvent révélées par attaque chimique ménagée. Le mode opératoire est précisé pour chaque échantillon.

### **1° Opale mauve de Madagascar**

Un échantillon soumis à une attaque chimique ménagée à l'acide fluorhydrique concentré (48%) permet d'observer au MEB un amas de billes de silice plus ou moins sphériques assez petites (figure 34). Ces billes ne s'organisent pas en réseau, mais leur diamètre semble assez constant: de l'ordre de 50 nanomètres.

Le diagramme de diffraction X (figure 5) montre les raies de la cristobalite et du quartz: il s'agit donc d'une opale C dans la classification de Jones & Segnit (1971).

### **2° Opale verte des Andes**

L'observation d'un échantillon attaqué à HF 10% pendant 1 minute 30 à chaud permet d'observer des billes de silice dont le diamètre semble assez régulier (de l'ordre de 50 nanomètres), mais ces billes ne semblent pas organisées entre elles (figure 35).

### **3° Opale verte de Biot**

Cette opale est très riche en structures attribuables au monde vivant (microfossiles silicifiés, figure 36), ce qui en soit n'a rien d'étonnant dans une opale sédimentaire. Ces figures sont à la disposition de qui pourra les interpréter. Des micro-billes de silice sont parfois observées.

### **4° Opale jaune**

L'examen au MEB d'une cassure de cette opale montre des boules de silice étonnamment grosses (figure 37), déjà discernables au microscope optique. Quand elles sont cassées et attaquées à HF 10% pendant 30 secondes à froid, ces billes montrent une structure interne zonée (figure 37, n°5): on voit des couches concentriques marquant la croissance des billes. Il peut s'agir de couches d'opale successives de compositions légèrement différentes.

Une vue plus rapprochée de ces grosses billes d'une dizaine de microns non attaquées chimiquement montre (figure 37, n° 0041 et 0042) qu'elles sont constituées d'un amoncellement de toutes petites billes dont le diamètre est d'environ 30 nanomètres. Là encore le diamètre de ces billes semble assez constant. Il faut noter que ces billes sont très peu cimentées, car il n'est pas besoin d'attaque ménagée pour les observer.

### **5°) Opale de feu**

Rappelons que les échantillons utilisés ici ne présentent pas le jeu de couleurs caractérisant l'opale noble, pour laquelle la structure cristalline a déjà été étudiée (Sanders, 1964).

Différentes attaques chimiques ménagées permettent d'observer que cette opale est constituée d'un amas non organisé de granules de silice dont le diamètre varie entre 30 et 70 nanomètres (voir figure 38: n°2 et 4, attaque à l'acide fluorhydrique concentré pendant 10 secondes à froid. n° 22, attaque à HF dilué pendant 1 min. 30 à chaud). Aucun agencement particulier de billes n'a été observé.

### **6°) Quincyite**

Une surface granuleuse, visible figure 39, est mise en évidence par attaque chimique ménagée (HF 48%, 10 secondes). Ces "granules", qui ressemblent aux billes de silice observées dans les autres opales, semblent s'agencer en fibres, et leur diamètre est inférieur à 50 nm.

### **7°) Opale rose de Mapimi**

Les billes de silices qui constituent cette opale sont observées après attaque ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 1 minute, à froid), et s'agencent localement en fibres enchevêtrées. Là encore, les billes mesurent une cinquantaine de nm en moyenne, et atteignent très rarement 200 nm de diamètre. Ces structures sont illustrées sur la figure 40.

### **8°) Opale rose du Montana**

A la différence de toutes les autres opales, on ne trouve pas ici de billes de silice dans un gel siliceux, mais une structure qui est beaucoup plus cristallisée: la figure 41 montre des structures géométriques révélées par attaque chimique à l'acide fluorhydrique. L'examen attentif de ces structures permet d'observer que leur surface est granuleuse, les granules mesurant quelques dizaines de nanomètres: sont-ce les billes de silice constituant l'opale? L'observation est beaucoup trop ponctuelle pour l'affirmer, il est nécessaire de réaliser d'autres attaques ménagées pour répéter l'observation.

### **9°) Opale "Satin Flash"**

A la loupe binoculaire, on observe dans la masse incolore de cette opale des sortes de "filaments" translucides, qui sont en fait des canaux de dissolution qui se sont propagés à la faveur de plans de faiblesse dans l'opale, comme des fractures (figure 42A) ou des interfaces de croissance (figure 42B). Une attaque chimique ménagée révèle la structure très finement zonée de cette opale (voir figure 42B: les couches marquent la croissance de l'opale). Là encore, l'opale est constituée de billes de silice de diamètre inférieur à 50 nm. (figure 42C).

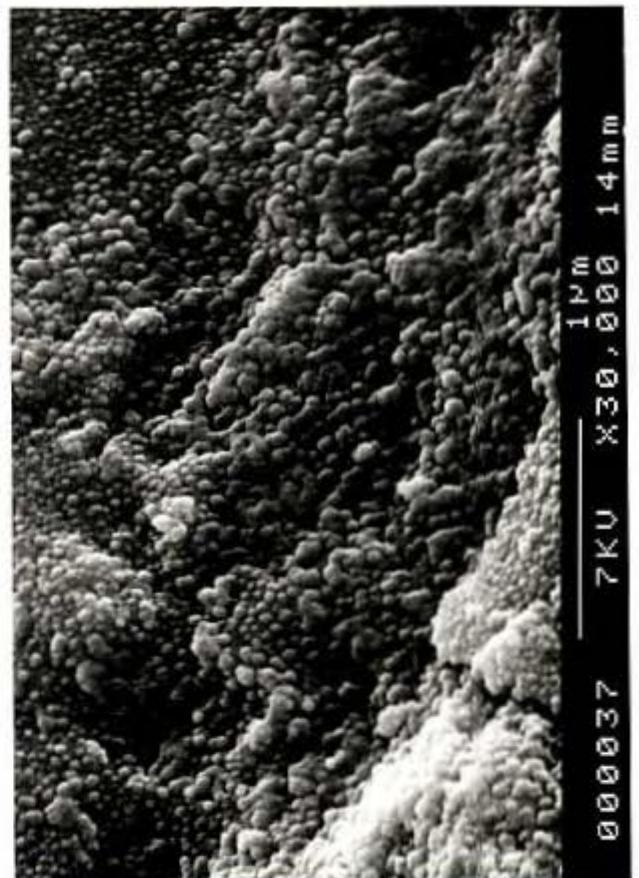
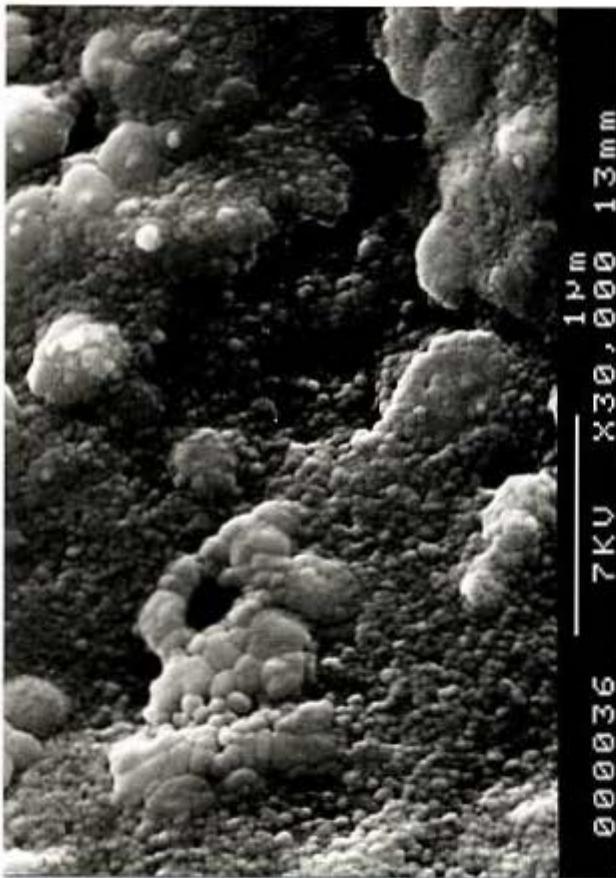


fig. 34: structure de l'opale mauve de Madagascar. Les billes ne dépassent pas 50nm de diamètre.

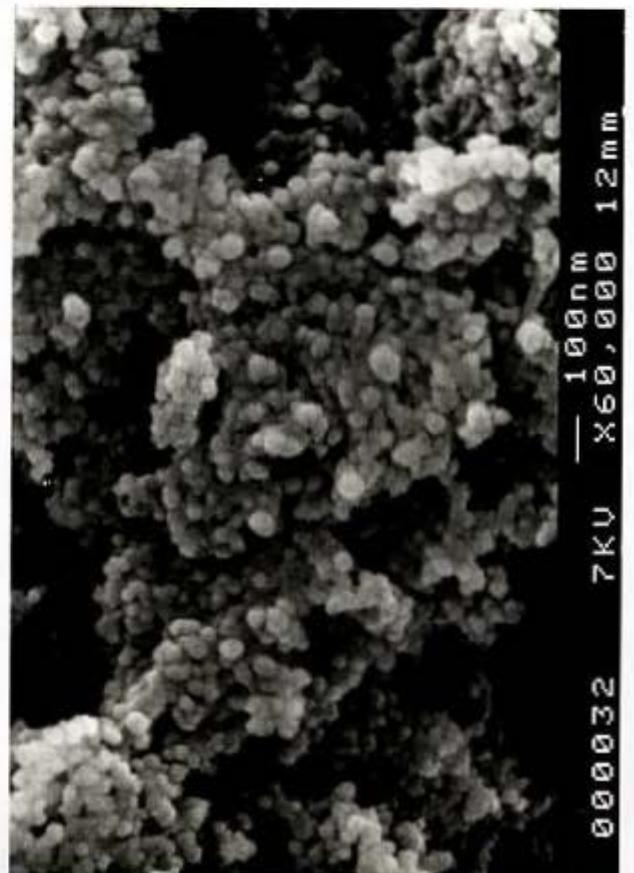
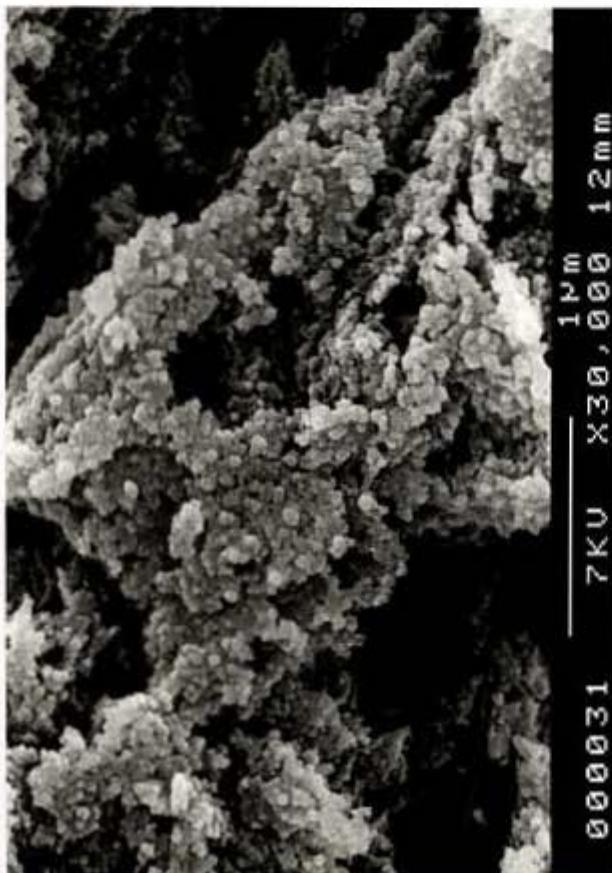
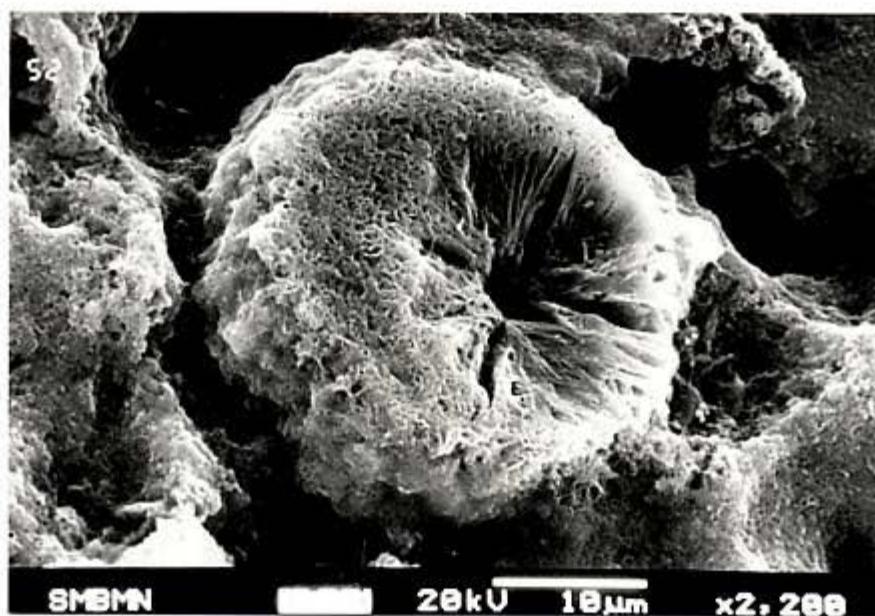
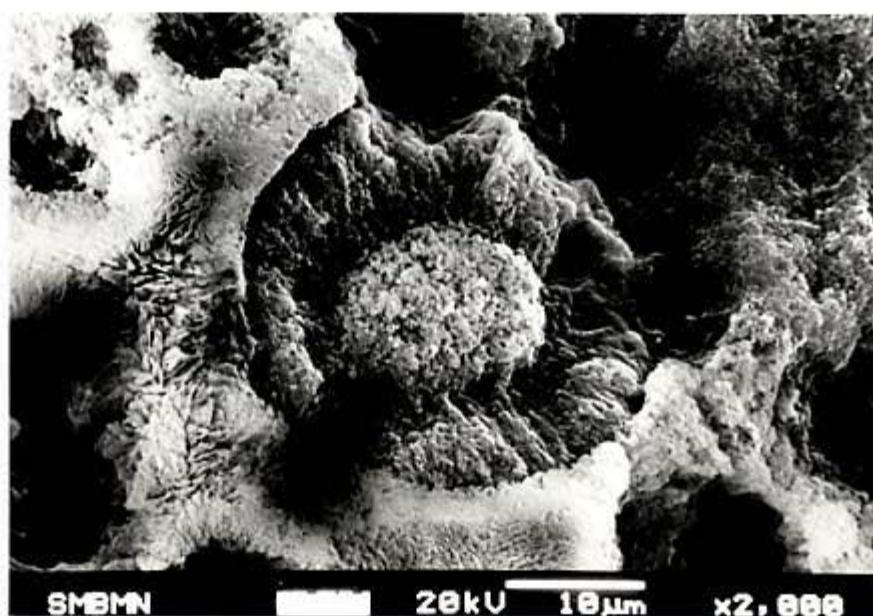


fig.35: structure de l'opale verte des Andes. Diamètre des billes: 50nm.

A



B



C

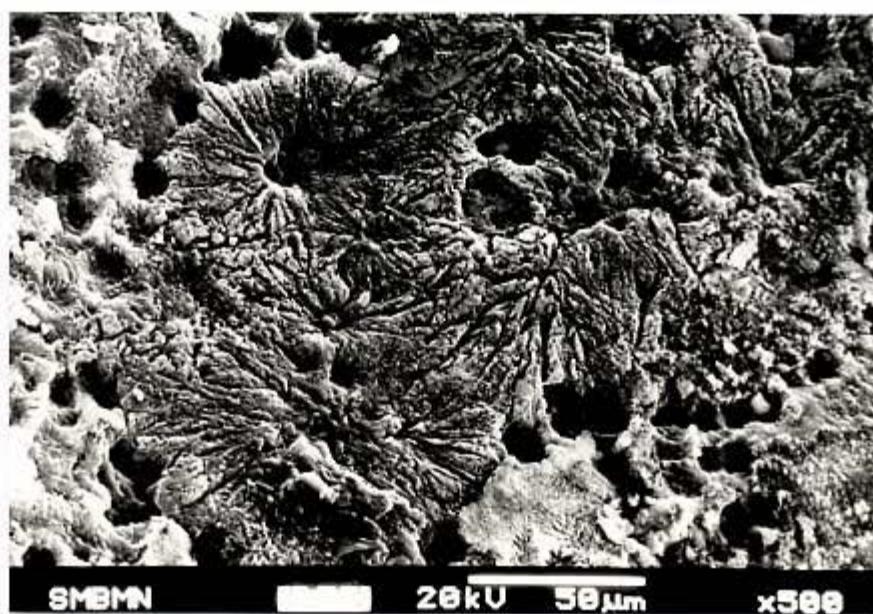


fig. 36: organismes fossiles dans l'opale de Biot. L'image B montre des micro-billes de silice.

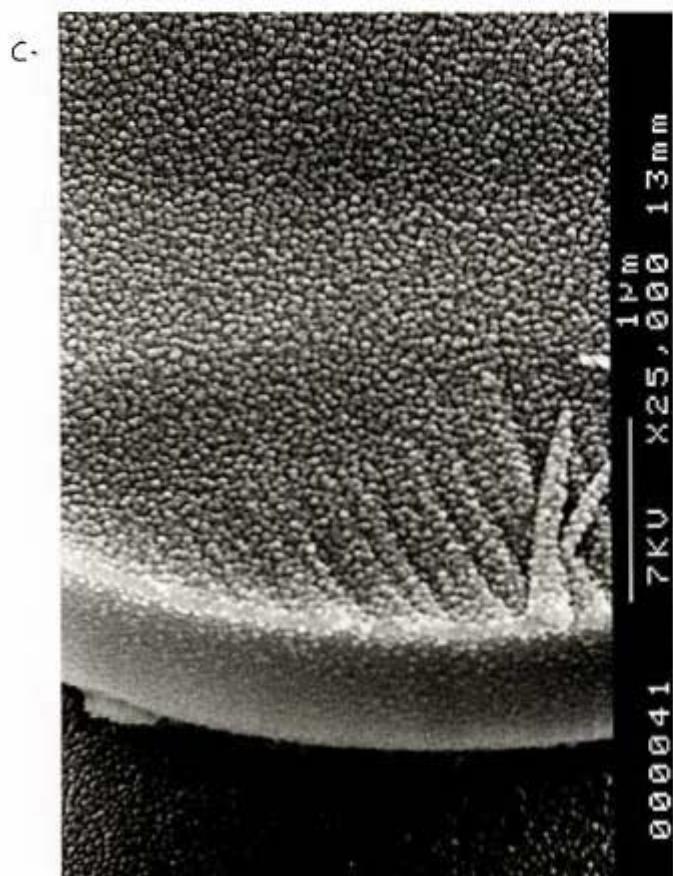
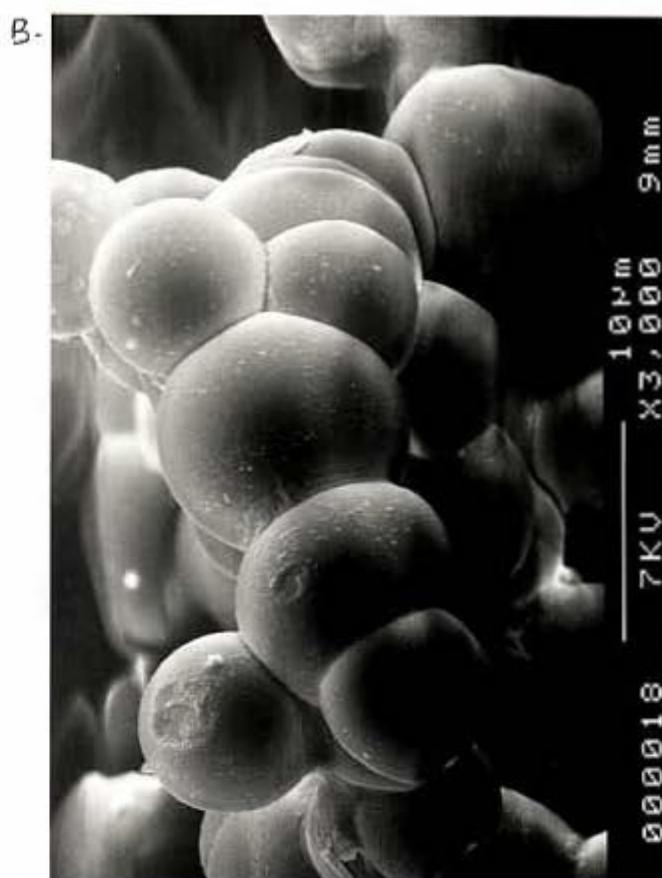


fig. 37: structure de l'opale jaune de Saint-Nectaire: les micro-billes de silice de 30nm (D) s'agencent en grosses boules de 10 microns (B et C) zonées (A).

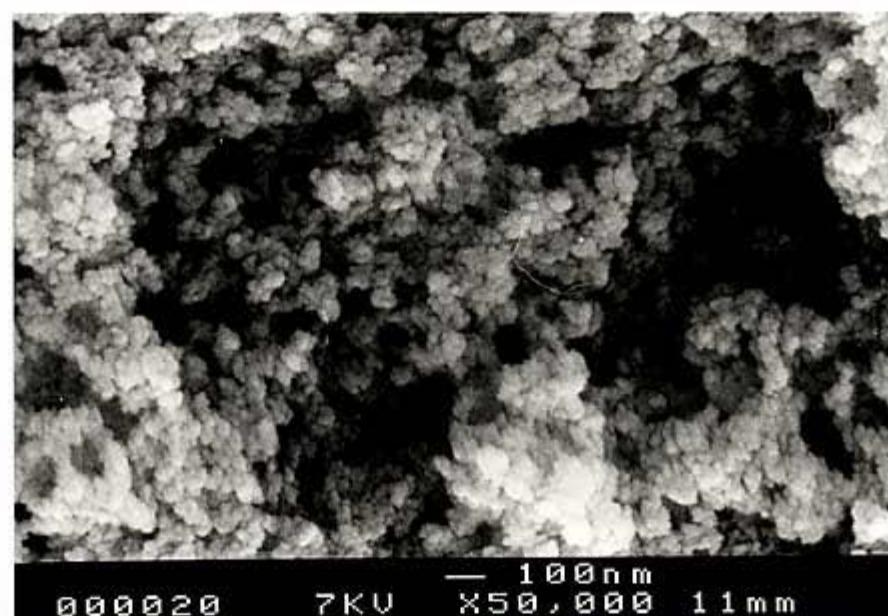
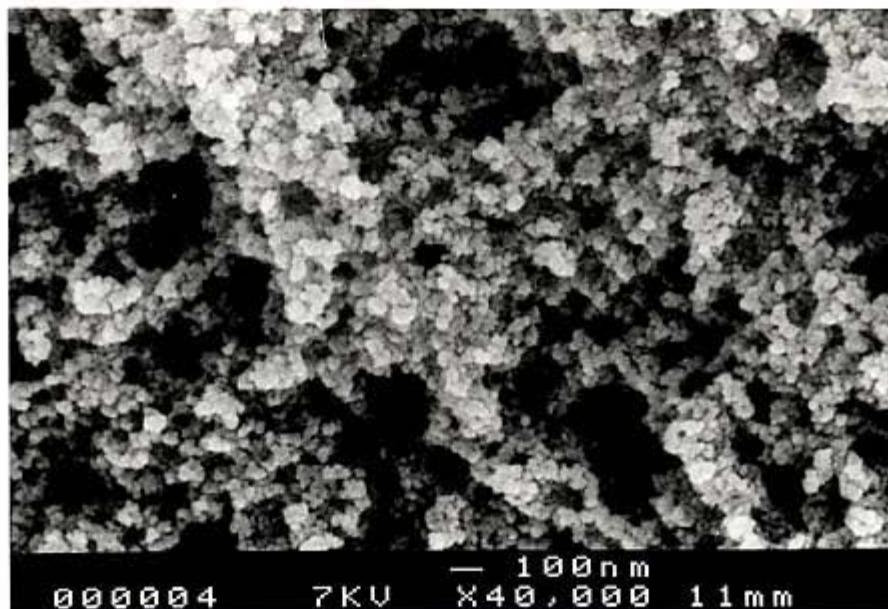
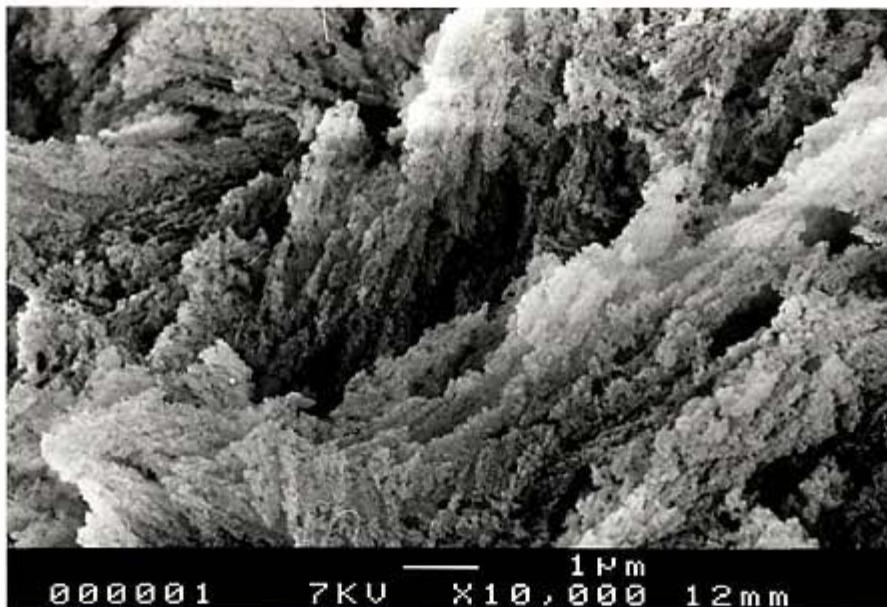
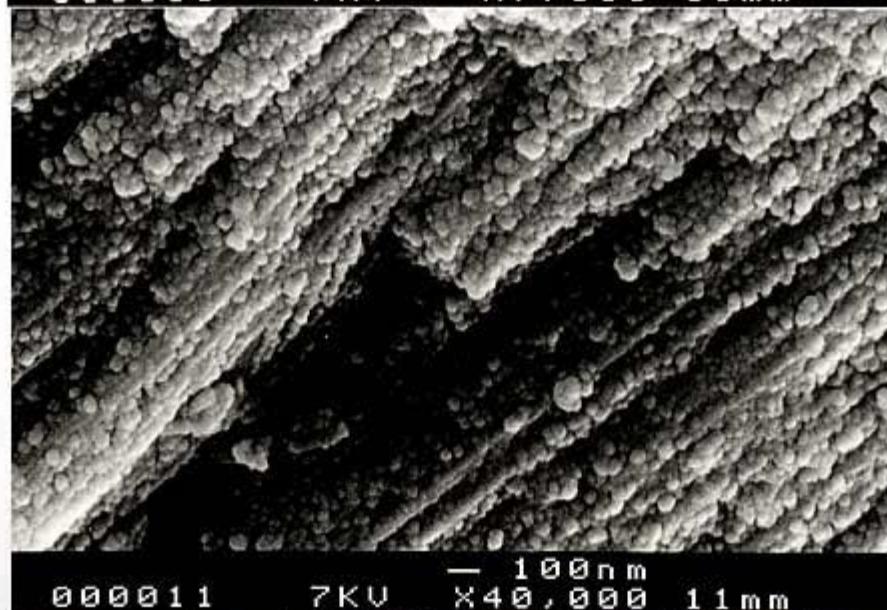


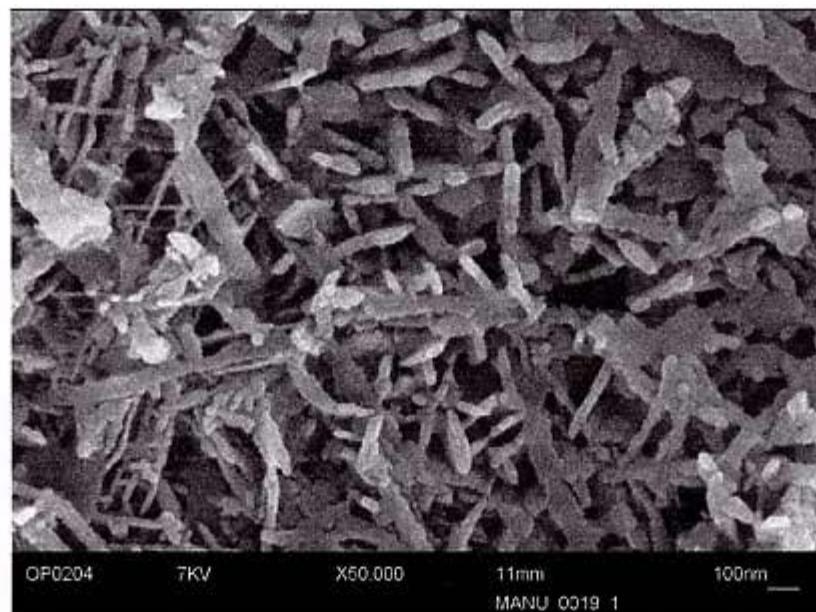
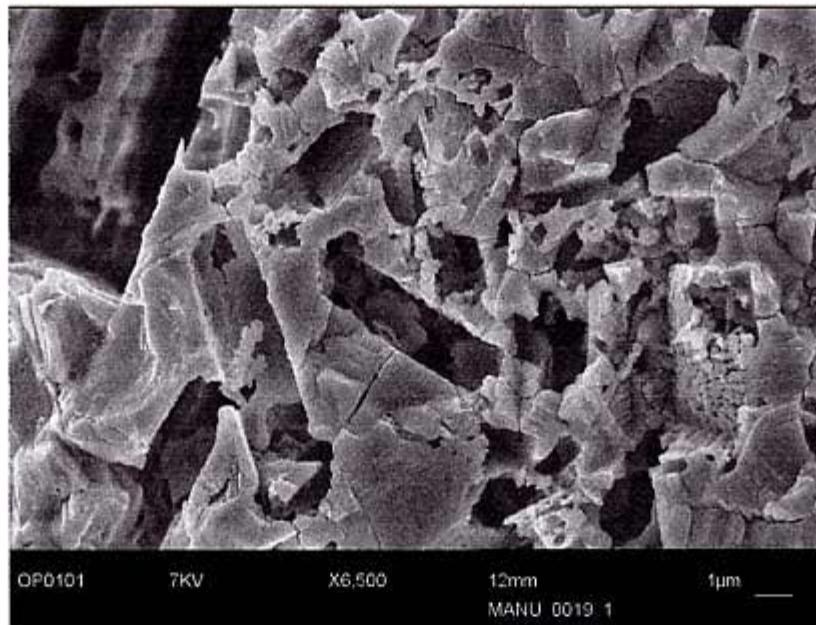
fig.38: billes de silice constituant l'opale de feu. Diamètre: 30 à 50 nm.



*fig. 39: structure granuleuse observée dans l'opale rose de Quincy.*

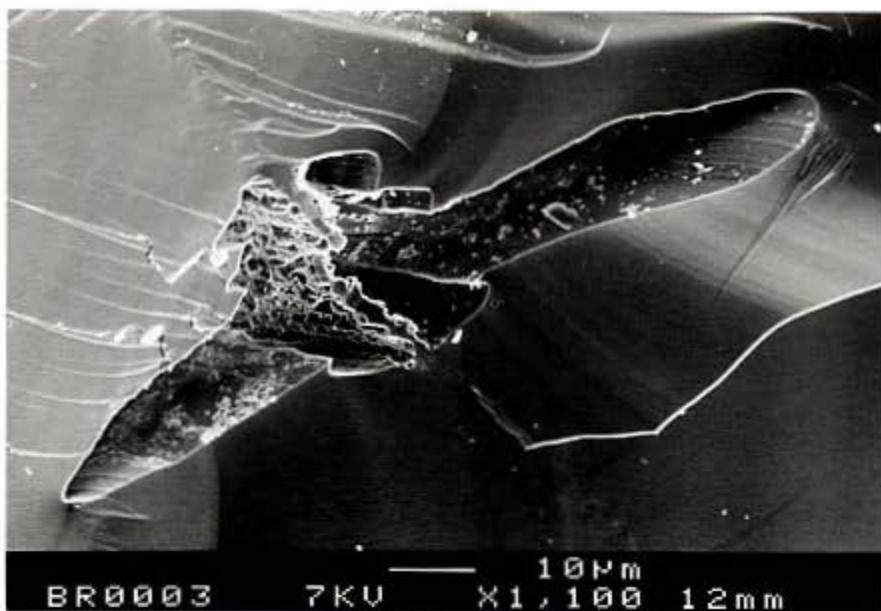


*fig. 40: structure de l'opale rose de Mapimi: les billes de silice (50 nm) s'alignent et forment des fibres. Localement, les billes atteignent 200nm de diamètre.*

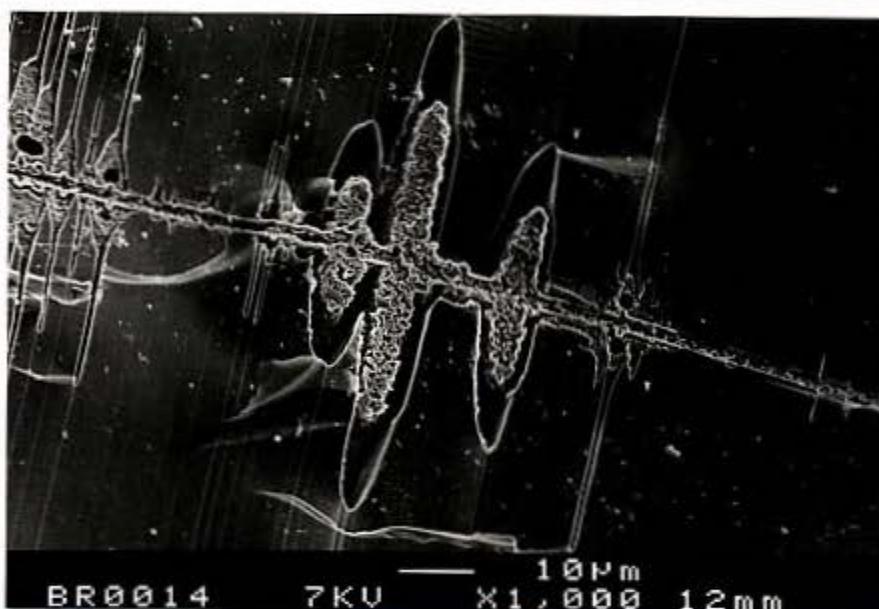


*fig.41: l'opale rose du Montana montre, après attaque ménagée, des cristallites de silice de diverses tailles, mais pas de billes.*

A.



B.



C.

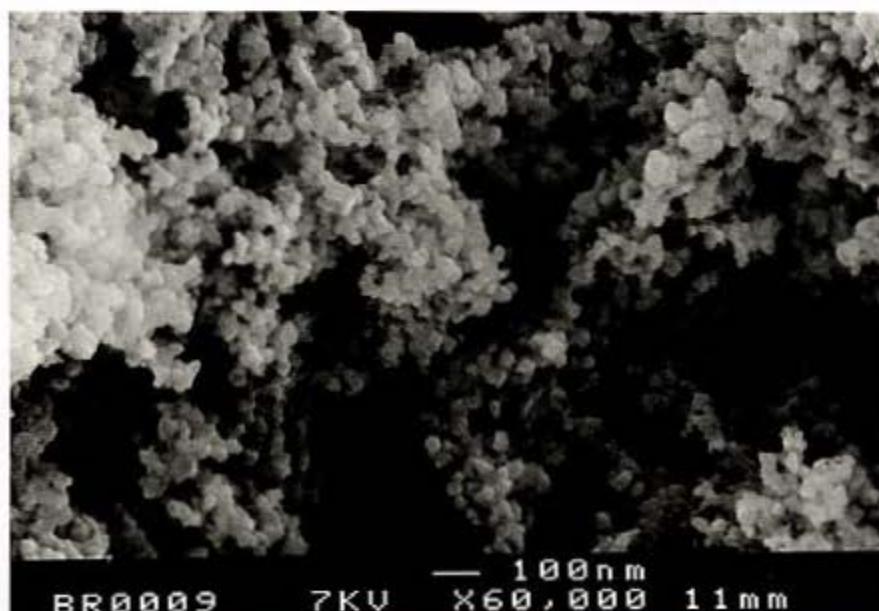


fig. 42: l'opale Satin Flash montre des canaux de dissolution (A, B) développés à la faveur de fractures et de la structure zonée. Des billes de silice (50nm) s'observent localement.

## V-DISCUSSION-CONCLUSION

De l'étude de ces opales communes d'origines géographiques radicalement différentes, on retiendra deux types de résultats: les premiers concernent la coloration, les seconds la structure de l'opale commune.

\*L'opale mauve de Madagascar est colorée par des inclusions de microcristaux (quelques microns) de fluorine violette. Cette fluorine peut constituer plusieurs dizaines de pour-cents du volume de la pierre.

\*L'opale verte des Andes est colorée par des micro-inclusions de chrysocolle.

\*L'opale jaune de Saint-Nectaire est colorée par des inclusions infra-millimétriques de sulfure d'arsenic mal cristallisé, sans doute d'orpiment.

\*L'opale rose du Montana est colorée par des inclusions de cinabre.

\*La quincyite est colorée en rose par l'intermédiaire d'inclusions phylliteuses imprégnées de colorants organiques, dont la structure est proche des pérylène-quinones.

\*L'opale de feu est colorée par des micro-inclusions ferriques.

On voit donc que la couleur des opales communes est systématiquement due à la présence d'inclusions minérales colorées microscopiques, de taille variable. Une méthode simple pour étudier la coloration d'une opale commune est donc de repérer par les moyens optiques (microscope ou loupe binoculaire) des inclusions colorées, de les repérer et les analyser au MEB. D'autres mesures permettent ensuite de confirmer la nature de ces inclusions: spectrométries d'absorption et Raman, rayons X...

Si cette méthode échoue, il faut faire preuve de plus d'imagination pour trouver une méthode adaptée à l'échantillon étudié: ainsi, la coloration de l'opale de feu a été étudiée en utilisant spécifiquement les techniques adaptées à la caractérisation du  $\text{Fe}^{\text{III}}$  (cependant, c'est le MET qui a fourni les arguments décisifs). De même, la coloration de l'opale de Quincy a été étudiée par des méthodes de chimie organique; l'opale rose de Mapimi devra également subir de telles analyses, car les résultats préliminaires nous conduisent à envisager une coloration par des composés organiques.

Il est capital, lors d'une étude de ce type, de mesurer le spectre d'absorption dans le visible de l'échantillon, car c'est là la véritable signature de sa coloration. Les hypothèses émises devront impérativement concorder avec cette information majeure.

\*Un résultat important de cette étude concerne la structure de ces opales: toutes les opales étudiées montrent des caractères communs, qui peuvent donc être considérés comme règle générale.

La structure typique de l'opale commune est un amas plus ou moins organisé de billes de silice de diamètre variable. Les billes sont rarement organisées, mais s'agencent parfois en fibres parallèles (opale rose de Mapimi) ou en grosses boules concrétionnées (opale jaune de Saint-Nectaire). En revanche, la taille des billes élémentaires de silice est relativement constante (quelque soit le type ou la provenance de l'opale), avec des diamètres entre 30 et 50 nanomètres, et localement quelques variations. Ces billes élémentaires sont donc ici systématiquement plus petites que celles de l'opale noble, qui montre des billes de 100 à 200 nanomètres de diamètre.

Seule l'opale rose du Montana échappe à cette règle, elle semble beaucoup plus "cristallisée" que les autres. Pour confirmer cette exception, il sera nécessaire d'observer d'autres échantillons au MEB, afin de déterminer si les cristallites observés sont abondants dans cette opale.

Observer l'opale c'est observer la transformation entre un gel siliceux, instable, et des composés de silice stables comme le quartz, en passant par la tridymite et la cristobalite, avec des densités de plus en plus élevées. L'agencement des billes de silice en structures plus ou moins organisées traduit cette transformation. On a vu qu'elle peut prendre de nombreux visages: réseau tridimensionnel (opale noble), fibres ténues (opale rose de Mapimi), sphères (opale jaune de Saint-Nectaire)...

Il existe sûrement à travers le monde d'autres opales communes dont la coloration et la structure seraient intéressantes à étudier. En particulier, existe-t-il d'autres opales colorées par des composés organiques, comme la quincyite? Existe-t-il des opales colorées par le biais du réseau des phases de silice cristallisées (tridymite et cristobalite), et non pas par des inclusion colorées? Quels sont les processus physiques permettant la formation de billes à partir d'un gel siliceux, puis comment ces billes s'organisent-elles en structure plus importante?

Ces quelques questions montrent que la voie de recherche que constituent les opales en général est riche en perspectives, tant en cristallographie qu'en gemmologie.

## VI-BIBLIOGRAPHIE

- \*ANDERSON B.W.(1975) Identification des pierres précieuses, BUCHSER S.A. ed., à Londres, UK, pp. 195 et 294-299.
- \*APPLIN K.R., HICKS B.D. (1987) Fibers of Dumortierite in Quartz. American Mineralogist, vol. 72, pp. 170-172.
- \*CASSEDANNE J.P. & CASSEDANNE J.O. (1975) L'opale verte de la Fazenda Brejinho (Brésil). Revue de gemmologie, a.f.g., n°45, pp. 6-7.
- \*BILL H., CALAS G. (1978) Color Centers, associated Rare-Earth Ions and the Origin of Coloration in Natural Fluorites. Physics & Chemistry of Minerals, vol. 3, pp. 117-131.
- \*BRAITHWAITE R.S.W., FLOWERS W.T., HAZELDINE R.N., RUSSEL M. (1973) The origin of the colour of Blue John and other Purple Fluorites. Mineralogical Magazine, vol. 39, pp. 401-411.
- \*DEBRAND-PASSARD S.(1976) Notice de la carte géologique de Bourges au 1/50000, ed. BRGM Orléans, p. 16.
- \*DERIBERE M. (1961) La fluorescence des porphyrines concentrées dans les éléments d'origine biologique. Bulletin de la Société Française de Minéralogie et de Cristallographie, tome 84, pp. 94-95.
- \*FRITSCH E., ROSSMAN G.R. (1988) An Update on Color in Gems. Part 3: Colors caused by Bands Gaps and Physical Phenomena. Gems & Gemology, vol. 24, n° 2, pp. 81-102.
- \*GAUTHIER J.P. (1985) Observation directe par Microscopie Electronique à Transmission de diverses variétés d'opale. Journal de Microscopie et Spectroscopie Electroniques, n°10, pp. 117-128.
- \*GAUTHIER J.P. (1986) L'opale noble au microscope électronique. Revue de gemmologie a.f.g., n°86, pp. 21-26.
- \*Gem News (1991): Fine greenish-blue opal. Gems & Gemology, vol. 27, n° 2, pp. 120-121.
- \*Gem News (1997): Botryoidal white opal from Milford, Utah. Gems & Gemology, vol. 33, n° 1, pp. 63-64.
- \*Gem Reference Guide for the GIA Colored Stones Gem Identification and Colored Stones Grading Courses. GIA, Santa Monica, USA.
- \*HENN U. (1998) Opal-Katzenaugen. Zeit. Dt. Gemmol. Ges., vol.47, n°2, pp100-103.
- \*JONES J.B., SANDERS J.V. & SEGNET E.R. (1964) Structure of opal. Nature, vol. 204, pp. 990-991.

- \*JONES J.B., SEGNET E.R. (1971) The nature of opal. Part 1: Nomenclature and constituent phases. Journal of the Geological Society of Australia, vol. 18 n° 1: pp. 57-68.
- \*KOIVULA J.I., FRYER C.W., KELLER C.P. (1983) Opal from Queretaro, occurrence and inclusions. Gems & Gemology, vol. 19, n° 2, pp. 87-98.
- \*KOIVULA J.I. & FRYER C.W. (1984) Green opal from East Africa. Gems & Gemology, vol. 20, n° 4, pp. 226-227.
- \*LACROIX A. (1896) Minéralogie de la France. réédition de 1962, A. Blanchard, Paris, tome II, p 446, tome III pp. 316-337.
- \*MANCEAU A. (1984) Localisation du Nickel dans les phyllosilicates: conséquences sur les conditions de formation des minerais de Nickel de Nouvelle-Calédonie. Thèse de spécialité, Université de Paris VII.
- \*PRIEUR J. (1998) Détermination de la densité des gemmes: méthodes traditionnelles, méthode de l'Accupyc. Mémoire de D.U.G., univ. Nantes, 35p.
- \*SANDERS J.V. (1964) Color of precious opal. Nature, vol.204, pp. 1151-1153.
- \*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. Advances in organic geochemistry 1975: actas del 7th congreso Internacional de Geoquímica Organica, Septiembre 16-19, 1975, Madrid, Espana. pp. 223-235.
- \*WEBSTER R. (1983) Gems, Their sources, Description and Identification, révisé par B.W.ANDERSON, 4<sup>ème</sup> édition, Butterworth, Londres, UK.

## ANNEXES

1- Illustration des échantillons étudiés.

2-Utilisation de l'opale rose de Quincy en marqueterie. En haut, constitue les grandes fleurs roses. En bas, utilisée dans le coeur de la fleur. Ces ouvrages, photographiés par P. Bariand, sont conservés au Palais de l'Elysée (Paris).

## Résumé:

L'opale commune, au contraire de l'opale noble, est peu étudiée en gemmologie. Cette étude s'intéresse à quelques variétés d'opale commune : opale de feu (Mexique), opale mauve (Madagascar), opale verte des Andes (Pérou), opale verte de Biot (Var, France), opale jaune de Saint-Nectaire (France), opale rose de Quincy (Cher, France), opale rose de Mapimi (Mexique), opale rose du Montana (USA), opale brune de Kerfouleu (Côtes d'Armor, Bretagne), opale Satin Flash (USA), et tente de déterminer pour chacune d'elles l'origine de la coloration. Pour ce faire, une méthode d'étude a été définie: elle est basée sur l'utilisation du MEB et de la spectrométrie d'absorption dans l'UV-visible. Elle a permis d'aboutir aux résultats suivant:

1°) la couleur des opales communes est systématiquement due à la présence d'inclusions minérales colorées dans la matrice d'opale : inclusions ferriques (opale de feu), fluorine violette (opale mauve), chrysocolle (opale verte des Andes), orpiment (opale jaune de Saint-Nectaire), sépiolite à colorant organique rose (opale rose de Quincy), cinabre (opale rose du Montana), limonite (opale brune de Kerfouleu).

2°) la matrice d'opale est constituée de billes de silice amassées, de diamètre remarquablement constant: entre 30 et 50 nm (alors que l'opale noble montre des billes d'environ 200 nm de diamètre). Ce diamètre se retrouve dans tous les échantillons, à l'exception de l'opale rose du Montana (peut-être cryptocrystalline). Ces billes peuvent s'agencer en structures de plus grande taille, comme des boules (opale jaune de Saint-Nectaire) ou des fibres (opale rose de Mapimi).

## Abstract:

*Common opal, unlike play-of-color opal, is little studied in gemmology. This work focuses on some interesting varieties of common opal : fire opal (Mexico), purple opal (Madagascar), green opal from the Andes (Peru), green opal from Biot (Var, France), yellow opal from Saint-Nectaire (Puy-de-Dôme, France), pink opal from Quincy (Cher, France), pink opal from Mapimi (Mexico), pink opal from Montana (USA), brownish opal from Kerfouleu (Brittany, France) and satin flash opal from Utah (USA). Our aim is to determine for each variety the origin of color. In this way, a systematic approach has been taken, using SEM and UV-visible absorption spectrometry. The following results have been obtained:*

*1°) color in common opal is systematically due to colored mineral inclusions in the opal matrix : ferrous inclusions (fire opal), purple fluorite (purple opal), chrysocolla (green opal from the Andes), orpiment (yellow opal from Saint-Nectaire), organic-colored pink sepiolite (pink opal from Quincy), cinnabar (pink opal from Montana), limonite (brownish opal from Kerfouleu).*

*2°) With the exception of pink opal from Montana (maybe cryptocrystalline), all opals we studied are constituted of a mass of silica nanospheres of remarkably constant diameter, around 30 to 50 nanometers (against about 200 nanometers in play-of-color opal). Nanospheres can constitute larger scale structures, such as microspheres (yellow opal from Saint-Nectaire), or microfibers (pink opal from Mapimi).*



Echantillons d'opales communes taillées. De gauche à droite et de haut en bas: opale verte de Biot, opale Satin Flash, opale de feu (x2), opale rose de Mapimi, opale mauve de Madagascar, opale verte des Andes.



Echantillons d'opales communes brut. De gauche à droite et de haut en bas: opale jaune de Saint-Nectaire, opale de feu, opale mauve de Madagascar, opale brune de Kerfouleu, opale verte de Biot, opale verte des Andes, opale rose de Mapimi, opale rose du Montana, opale rose de Quincy.

