

BC

2003

Diplôme d'Université de Gemmologie

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

Par M. Yannick MANDABA

PARTICULARITES
DES OPALES D'ETHIOPIE

Soutenu publiquement le 10 juin 2003
au Département de Géologie
devant la commission d'examen composée de :

M. B. LASNIER	Professeur	Président
M. E. FRITSCH	Professeur	Vice-président
M. J. GIRARDEAU	Professeur	Examineur
M. J-P. GAUTHIER	Professeur	Examineur
M. Ph. MAITRALLET	Laboratoire Français de Gemmologie (CCI de Paris)	Examineur
M. F. NOTARI	GEMTECHLAB	Examineur
F. MAZZERO	Société OPALINDA	Invité

INTRODUCTION

Le groupe de la silice compte beaucoup de variétés. Or l'opale, par sa structure pseudo cristalline et ses autres caractéristiques physiques inhabituelles, est souvent assez mal connue. Pour les scientifiques également, certains mystères planent encore, notamment sur la phase exacte du fer responsable de la coloration de l'opale de feu.

Je n'avais pas eu l'occasion d'observer beaucoup d'opales avant que ces échantillons d'Ethiopie ne me soient proposés par le professeur Emmanuel Fritsch comme base pour un sujet expérimental. Etant venu à Nantes pour étudier les méthodes de laboratoire appliquées aux pierres précieuses, je ne désirais pas travailler sur une base uniquement bibliographique, or je n'avais pas d'échantillons à ma disposition pour le sujet qui m'intéressait. La vue de ces nodules remplis d'opale, entiers ou fracturés, de ces jeux de couleurs, et des effets de l'eau sur ces opales d'Ethiopie, m'a immédiatement séduit.

J'ai découvert par la suite que l'utilisation de la spectroscopie Raman, comme alternative à la diffraction des rayons X pour la classification scientifique des opales, était un sujet d'actualité. Or l'opale d'Ethiopie n'a pas encore fait l'objet de beaucoup d'analyses par la sonde Raman, permettant de la différencier des autres opales. Un article, qui traite des méthodes Raman et diffraction des rayons-X, nous servira de base pour situer l'opale d'Ethiopie par rapport à celles, également volcaniques, du Mexique et celles, sédimentaires, d'Australie (Ostrooumov et al. 1999).

L'accès au microscope électronique à balayage (M.E.B.) nous permettra de faire une analyse chimique et des agrandissements d'inclusions cristallines comparables à celles trouvées par monsieur John Koivula, qui est un spécialiste reconnu en matière de microphotographie. Il n'avait pas pu faire l'analyse chimique de ces inclusions, à cause de leur taille réduite. Par chance, les inclusions similaires que nous avons observées sont de taille suffisante pour être repérées puis isolées sous le faisceau du MEB.

La structure interne, entre autre celle résultant de l'empilement de sphères de silice, sera visible grâce à l'imagerie électronique. Cette méthode devrait aussi permettre de mesurer la taille des sphérules et d'agrandir d'éventuelles inclusions.

D'autre part, lors de ma documentation sur le sujet, j'ai remarqué que certaines caractéristiques spécifiques de l'opale, comme les jeux de couleurs ou la faible densité (liée à la porosité), n'étaient pas toujours décrites ou exprimées de la même façon par tous les spécialistes du sujet :

- La diversité des méthodes de calcul de la masse spécifique rend difficile la comparaison des résultats obtenus dans les diverses publications sur l'opale d'Ethiopie. Nous tenterons de trouver, parmi ces études, la méthode de calcul de la masse spécifique la plus appropriée aux pierres poreuses, celle qui pourrait tenir lieu de convention, afin de rendre possible la comparaison ultérieure des résultats.

- Au sujet des jeux de couleur dus à la diffraction, l'effet dit « à contre jour » (contra-luz) n'est pas toujours très bien décrit dans les articles de revues spécialisées. D'ailleurs cette appellation de « contre jour » prête à confusion quand aux conditions nécessaires à l'apparition de ces jeux de couleurs internes.

- Enfin, nous verrons que la porosité des opales hydrophanes leur confère un aspect opaque, alors que certaines d'entre elles se révèlent être de qualité cristal une fois imbibées d'eau. Ainsi certaines opales « laiteuses » sont en fait transparentes et presque incolores dans l'eau. Certaines opales de feux marron clair et opaques, deviennent orange foncé et transparentes après immersion. Il faudrait donc faire la différence entre une hydrophane réellement opaque (opale commune), et les opales nobles hydrophanes dont la transparence, nécessaire à l'apparition les jeux de couleurs, ne se révèlent parfois qu'après immersion.

Les caractéristiques prêtant à confusion chez certaines opales, sont justement celles qui sortent de l'ordinaire et qui font de l'opale une gemme spéciale. Nous allons donc effectuer les analyses de gemmologie classique et de laboratoire appropriées en détaillant certaines méthodes d'analyse délicates, le but final étant de relever les caractéristiques spécifiques des opales d'Ethiopie et de participer à leur classification Raman.

Table des matières

I.	PRESENTATION GEOGRAPHIQUE	5
II.	LA CLASSIFICATION DES OPALES : TROIS POSSIBILITES	10
1.	CLASSIFICATION «AUSTRALIENNE » DES OPALES	11
2.	CLASSIFICATION MINERALOGIQUE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X.....	13
3.	CLASSIFICATION PAR LA SONDE RAMAN DES OPALES SEDIMENTAIRES ET VOLCANIQUES.	15
III.	PRESENTATION DES ECHANTILLONS.....	20
IV.	METHODES D'ANALYSE	27
1.	MASSE SPECIFIQUE.....	27
a)	Balance hydrostatique et pierres poreuses :	27
b)	Autres méthodes, autres résultats	28
2.	INDICE DE REFRACTION	29
3.	LUMINESCENCE AUX UV	30
4.	SPECTROMETRIE RAMAN	30
5.	DIFFRACTION DES RAYONS X	31
6.	ANALYSE CHIMIQUE.....	32
a)	MEB Jeol 5800L V :.....	32
b)	Fluorescence aux rayons X.....	33
7.	IMAGERIE ELECTRONIQUE (MEB JEOL 6400)	34
8.	MICROSCOPIE OPTIQUE ET INCLUSIONS	34
V.	RESULTATS ET ANALYSES	35
1.	MASSE SPECIFIQUE.....	35
2.	ORTHOSCOPIE	38
3.	LUMINESCENCE AUX ULTRA-VIOLETS	39
4.	SPECTROSCOPIE RAMAN	42
a)	Description des principaux domaines de nombre d'onde.....	42
b)	Remarques concernant les variétés et les caractéristiques physiques.....	48
5.	DIFFRACTION DES RAYONS X.....	49
6.	ANALYSE CHIMIQUE : JEOL 5800	51
7.	FLUORESCENCE AUX RAYONS X.....	58

8.	IMAGERIE ELECTRONIQUE : JEOL 6400	61
a)	Les Opales chocolat nobles et poreuses.....	61
b)	Une opale de feu claire, noble et poreuse (laiteuse)	66
c)	Une opale cristal « girasol », noble.....	67
9.	MICROSCOPIE OPTIQUE	69
a)	Coloration	69
b)	Inclusions.....	72
c)	Porosité et transparence	74
d)	Jeux de couleur	78
	CONCLUSION	85
	BIBLIOGRAPHIE	88

I. PRESENTATION GEOGRAPHIQUE

En 1993 l’Ethiopie fait son entrée sur le marché des pierres précieuses avec son péridot. Quelques lots d’opales éthiopiennes avaient été aperçus à Nairobi la même année mais il faudra attendre 1994 pour qu’elles soient présentées par le Docteur Barot (*Barot 1994, d’après Koivula et al., Sp 1994*).

Le gisement qui nous intéresse met sa production sur le marché en 1995. Il se trouve à **Yita Ridge**, près de la ville de Mezezo, **dans le district de Menz Gishe, dans la province de Shewa**, à 240 km au nord-est de la capitale Addis-Abeba. Cette production est alors commercialisée par la Ethio-American Resource Development Corporation (*Downing et al., 1995*).

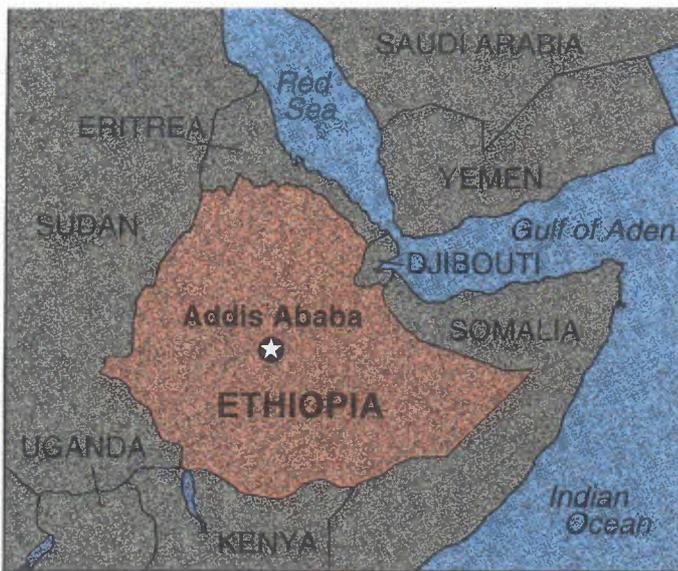
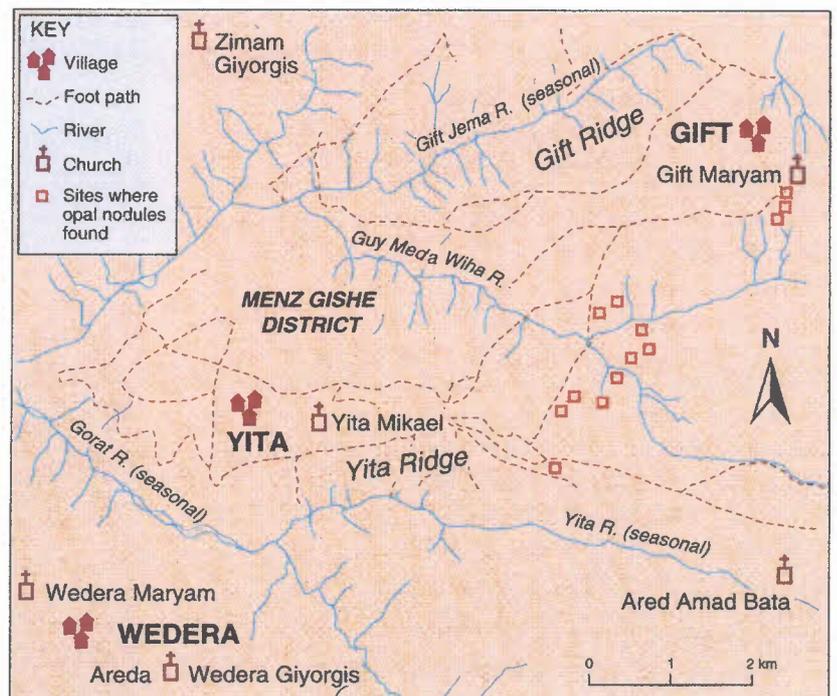
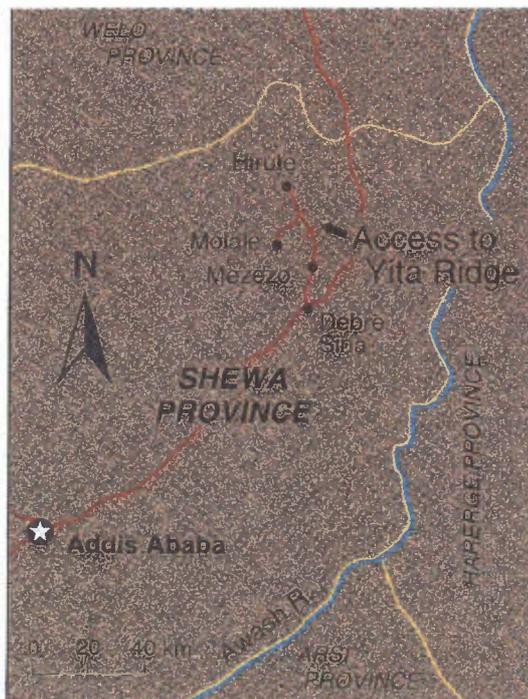


Figure 1. (à gauche), figure 2. et figure 3. (ci-dessous) :

Localisation des opales par Telahun Yohannes, *Tourist Commission map (1992)*

Nous sommes dans une zone volcanique à l’ouest de la Grande Vallée du Rift éthiopien, plus précisément ici la vallée de la rivière Awash. (*Johnson et al., 1996*).



Les opales sont déposées à environ 2000 m d'altitude. En 1995, les seuls moyens d'accès sont l'hélicoptère et le transport à dos de mule. C'est une région de hauts plateaux, très accidentée comptant des montagnes atteignant les 4000 mètres d'altitude (*Hoover et al., 1996*).

La roche mère de l'opale serait ici une ignimbrite coiffant les trapps anciens du plateau. Elle a été datée à 28 Ma et serait un marqueur de la fin du volcanisme de type trapps.

(Com.pers. de Catherine Deniel, C.N.R.S. à Bernard Lasnier, 2001).

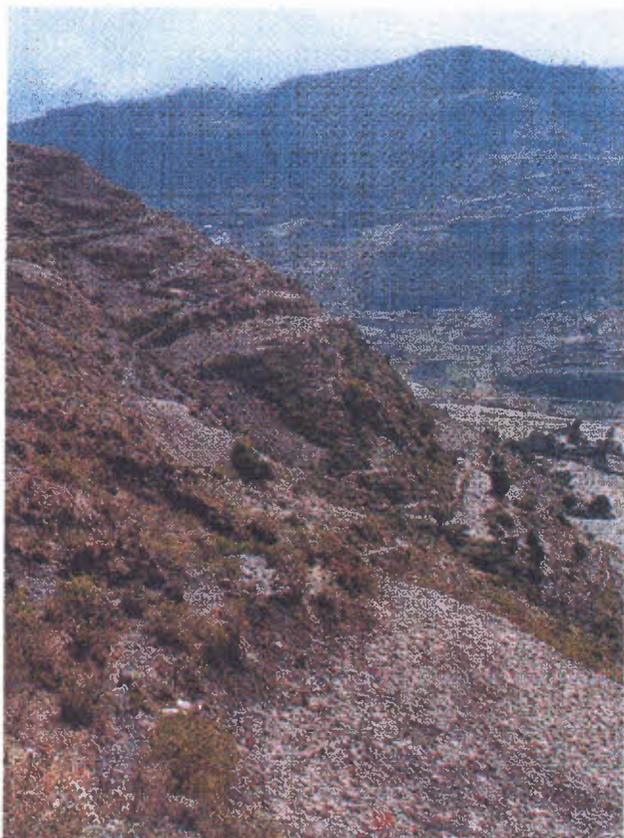


Figure 3. (gauche) La zone de nodules apparaît sous forme de traînées verticales gris foncé (en haut à gauche dans la photo).

Figure 4. (bas) Nodules d'opale abondants dans le tuf rhyolitique.

Figure 5. (ci-dessous) Groupe volcanique Magdala

Photos de Telahun Yohannes (*Hoover et al., 1996*)



La zone s'étend sur plus de 15 km de long, et l'opale se présente sous la forme de nodules ou lithophyses. Ce sont en fait des nodules de tuf rhyolitique remplis d'opale. Le tuf (ou tuff) est une roche poreuse, très légère, constituée de cendres volcaniques agglomérées, il est basaltique dans la majeure partie des montagnes éthiopiennes. Celles-ci étaient d'ailleurs surtout connues pour le péridot. Des nodules semblables ont été trouvés à Opal Butte, dans l'Oregon aux USA (Smith, 1988).

Dans le cas présent, ils mesurent en moyenne 10 cm (jusqu'à 15 cm), les plus petits nodules étant souvent les mieux formés. Ils sont répartis en des couches de 3 m d'épaisseur, légèrement « tiltées » (obliques), qui ont bougé depuis leur formation, mais restent plus ou moins horizontales.

Les proportions d'opales de qualité gemme varient beaucoup selon les nodules en un même lieu, mais la proportion globale est d'environ 15% de qualité gemme, dont 1 % avec jeux de couleur de diffraction (Johnson et al., 1996).

➤ Variétés déjà trouvées en Ethiopie

- incolore
- jaune
- orange verdâtre
- brun-rouge sombre avec beaucoup de jeux de couleur
- bleu très clair avec une légère opalescence
- hydrophanes très poreuses avec beaucoup de jeux de couleur lorsqu'elles sont plongées dans l'eau
- aucune opale noire

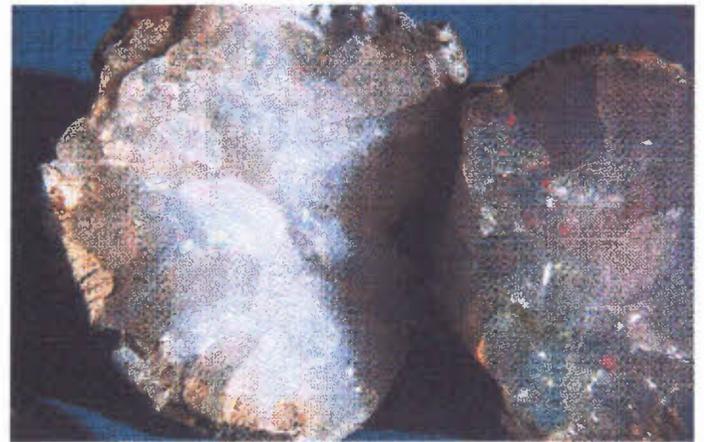
(Downing et al., 1995)

Il s'agit donc en majorité d'opales de feu et nous pouvons remarquer que ces variétés sont semblables à celles des opales mexicaines. Mais nous verrons par la suite que celles d'Ethiopie n'ont pas pour autant les mêmes réactions d'opacification lors du polissage, par exemple. Aussi, un grand nombre d'inclusions très courantes dans les opales du Mexique semblent absentes dans les opales d'Ethiopie (gœthite, kaolinite, limonite, hornblende basaltique)



Figure 7. (ci-dessus)
Exemple d'opales éthiopiennes brutes et taillées, le cabochon d'opale cristal à droite mesure 1,5 cm.
(Hoover et al., 1996)

Figures 8. et 9. (ci-contre)
Un nodule d'opale de feu couleur chocolat et deux nodules d'opales nobles blanches et laiteuses, le plus gros mesure 6 cm.
(Hoover et al., 1996)



➤ Rappel sur la formation de l'opale

L'opale ne se trouve que dans des gîtes primaires, car c'est un matériau fragile qui supporte mal le transport. Les eaux de ruissellement en pénétrant des roches siliceuses vont dissoudre de la silice à hauteur de 100 ppm à 25°C, mais il peut aussi s'agir de phase vapeur éjectée lors d'une activité volcanique. Cette eau, à partir d'une certaine température, va se charger en silice et s'infiltrer dans toutes sortes de cavités. Puis, par évaporation, l'eau se retire laissant précipiter la silice là où elle se trouve, donnant naissance à l'opale mais aussi à des agrégats micro-cristallins comme l'agate, la calcédoine (Pr. Fritsch et Pr. Lasnier comm. pers., 2001).

Dans le cas de l'opale, la silice prend la forme d'un gel de silice hydratée, qui, par évaporation d'eau et refroidissement, va se figer et durcir. Ce gel est constitué de microscopiques billes, composées pour la majorité de silice, dont le diamètre varie d'une vingtaine à plusieurs centaines de nanomètres. Elles peuvent être désordonnées ou rangées et réparties en des couches de taille plus ou moins régulière. De cela dépend l'apparition des jeux de couleurs visibles dans les opales dite « nobles ».

Mais la silice qui les compose peut être présente sous des formes plus ou moins cristallisées selon l'origine de cette opale. C'est pourquoi la classification minéralogique officielle des opales est fondée sur la diffraction X, qui différencie les variétés polymorphes de la silice dans l'opale : cristobalite- α et tridymite- α (Jones et Segnit, 1971). Cette méthode révèle que la silice des opales volcaniques se rapproche de ces deux formes cristallisées (avec l'apparition de quartz- α sous la forme d'impuretés), alors que les opales sédimentaires sont amorphes.

Les régions volcaniques et sédimentaires donnent des opales différentes, souvent au niveau de l'apparence, mais surtout au niveau de la structure, ou encore des caractéristiques physiques comme la dureté ou la résistance aux pressions (exemple des opales mexicaines, *Fritsch et al., 1999*). On distingue donc deux grands types de gisements d'après l'origine sédimentaire ou volcanique de l'opale. Dans le premier cas, l'opale se forme surtout dans des fissures de la roche et dans des cavités, dans le second il peut, de plus, s'agir du remplissage de nodules de tuf rhyolitique issus d'une activité volcanique. C'est a priori le cas pour les opales d'Ethiopie.

Ainsi les principaux pays producteurs d'opales sédimentaires sont :

- l'Australie (le plus grand producteur mondial).
- le Brésil.

Les principaux pays, autres que l'Ethiopie, producteurs d'opales volcaniques :

- le Canada, British Columbia (*Downing, 1993*).
- les Etats-Unis d'Amérique,
 - Opal Butte, Oregon (*Smith, 1988*),
 - Idaho, Virgin Valley, Nevada (*Broughton, 1972*).
- le Honduras (*Connoué 1998*)
- le Mexique, avec de nombreux sites d'exploitation :
 - Querétaro (*Koivula et al., 1983*)
 - Jalisco, Nayarit, Guanajuato, etc.

➤ **Les nodules**

Ces nodules, dont certains se présentent sous la forme de géodes, sont aussi connus sous le nom de « thunder eggs » (œufs de tonnerre). La roche qui les abrite serait de la rhyolite et de la perlite (rhyolite vitrifiée), d'après l'article de *Hoover B. et al. (1996)*. Hoover décrit la perlite comme une roche d'un vert très foncé, presque noir, qui, une fois altérée, prend une teinte plus claire comme de l'argile. Les nodules d'opale se trouvent exclusivement dans les zones où la perlite est ainsi altérée, ce qui pousse Hoover à penser qu'il existe un lien entre l'altération hydrothermale de la perlite et la formation de l'opale.

II. LA CLASSIFICATION DES OPALES : TROIS POSSIBILITES

L'opale est une espèce minérale de la famille de la silice ($\text{SiO}_2 + n\text{H}_2\text{O}$) qui présente de multiples variétés.

Et, contrairement à un monocristal de quartz par exemple, elle est susceptible de se mêler à la roche hôte et à un grand nombre d'impuretés (*Smallwood, 1997*). L'apparence des pierres d'une même variété est donc très changeante par la couleur de fond (avec un accent sur la tonalité). Une opale de feu peut contenir d'autres impuretés que le fer, susceptibles d'influer aussi sur la couleur, les jeux de couleurs, la transparence et la porosité : il s'agit du taux de matrice incorporée dans la pierre.

C'est pourquoi les producteurs australiens, qui extraient (en 1997) 95% de la production mondiale, se sont accordés sur une classification de l'opale : « The Resolutions of the Federal Council of the Gemmological Association of Australia (17 mai 1997) » (*Smallwood, 1997*). Or ce sont avant tout des commerciaux qui s'intéressent à l'apparence, car elle est liée à la valeur commerciale des pierres. On remarquera l'absence de précision sur l'origine volcanique ou sédimentaire dans cette classification. Ceci s'explique par le fait que les Australiens sont de loin les plus gros producteurs mondiaux d'opale, et que leurs gisements sont tous de type sédimentaire.

De leur côté les scientifiques, qui s'attachent à des critères objectifs, utilisent la classification minéralogique officielle de l'opale, fondée sur la diffraction des rayons-X (DRX) qui met en évidence son caractère cristallisé ou amorphe. On distingue trois catégories : l'**opale amorphe (opale A)** et l'opale se rapprochant de **composés cristallisés (opale CT et opale C)**. Ces catégories sont aussi liées à l'origine géologique (sédimentaire ou volcanique) pour la plupart des opales gemmes, ce qui permet une vérification de son origine géographique.

Ces trois catégories désignent aussi des pierres aux caractéristiques physiques différentes, comme par exemple la grande fragilité aux chocs et pression de certaines opales volcaniques mexicaines (discuté plus loin en détail). Ces données devraient intéresser les commerçants, mais, avant l'arrivée de la spectroscopie Raman, la classification scientifique des opales impliquait l'application d'une méthode de préparation destructive pour l'étude aux rayons X.

Ces méthodes de classification sont plutôt complémentaires qu'en opposition :

La **nomenclature «australienne»** permet une bonne description de l'apparence de l'opale, facilitant ainsi la désignation d'une pierre parmi d'autres. Elle souligne aussi certains aspects, comme la transparence, et les jeux de couleurs qui influent sur la valeur à lui attribuer.

La **classification minéralogique officielle par DRX** complétée par la **spectroscopie Raman** donne une idée sur l'origine et la structure.

1. CLASSIFICATION «AUSTRALIENNE » DES OPALES

(Smallwood 1997)

Type

Type 1 :

Il s'agit d'une opale homogène, taillée ou non.

Ici c'est une opale noble australienne, noire, de variété Arlequin. Cette variété est très recherchée et peut atteindre des sommes très élevées.

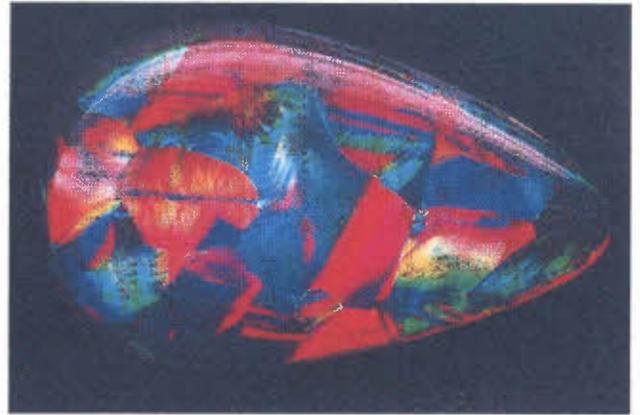


Figure 10. Opale arlequin

Type2 boulder opal

Opale avec un peu de matrice à laquelle

elle reste mêlée, ces pierres souvent issues de filons aux formes torturées.

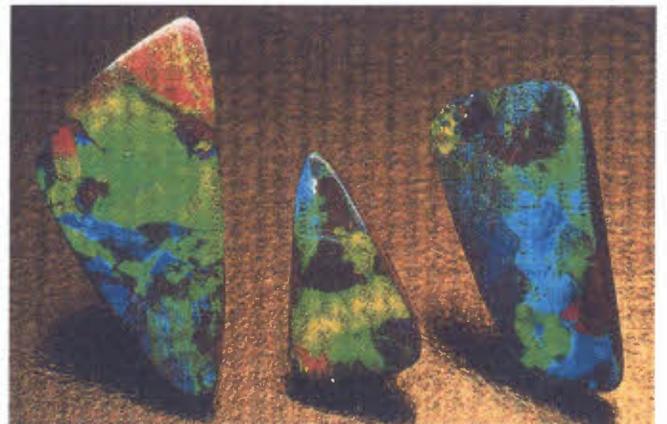


Figure 11. Opale boulder

Type3 matrix opal

Ici la matrice est sillonnée d'opale, celle-ci a rempli des petites cavités et des fissures dans la roche mère. Souvent de faible valeur marchande ces opales peuvent néanmoins s'avérer très décoratives, et parfois assez coûteuses.



Figure 12. Opale matrice

« Variété »

Basée sur la clarté et la teinte de la couleur de fond, elle désigne une opale noire, foncée ou claire avec une tonalité allant de N1 (noire) à N9 (blanche).

L'échelle est donnée à titre purement indicatif, car cette reproduction n'est pas strictement conforme à l'original.

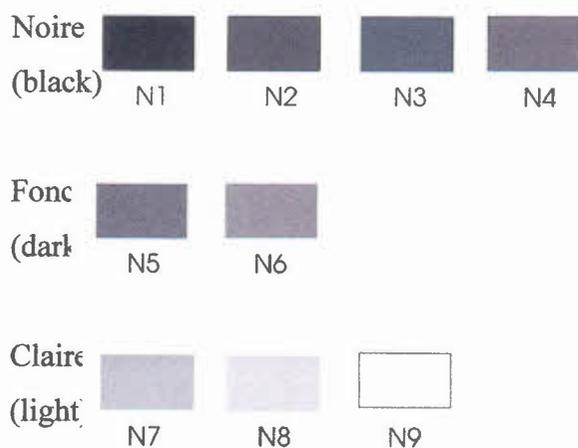


Figure. 13. Opales mexicaines de teintes et de clartés différentes.

(à droite) Light yellow crystal opal
(en haut) Dark orange crystal opal
(en bas) Dark blue crystal opal
(à gauche) Black opal.

(Photographies par R. Weber).

Transparence

Opaque, translucide ou transparente.

On peut remarquer que les Australiens précisent la transparence en utilisant l'adjectif « crystal » même sur des opales colorées, alors qu'en France on ne désigne par l'appellation « opale cristal » que les opales transparentes et incolores.

Origine

Lieu géographique auquel on pourrait ajouter les termes sédimentaire ou volcanique, voire préciser si possible opale A, CT ou C.

Poids et dimensions

*Sont aussi prévues les mentions pour les opales synthétiques et les imitations.

2. CLASSIFICATION MINÉRALOGIQUE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X

La classification minéralogique officielle des opales est fondée sur la diffraction X (*Jones et Segnit, 1971*). C'est une méthode destructive, car la préparation des échantillons implique le broyage de ceux-ci à l'état de poudre. Cette analyse montre que la silice est plus ou moins bien cristallisée à l'intérieur de l'opale, même si elle est décrite comme étant une forme amorphe de la silice. La silice (SiO_2) se présente dans la nature sous diverses variétés polymorphes. Les variétés polymorphes qui nous intéressent à cause de leur relation directe avec la formation et la constitution de l'opale sont la cristobalite- α et la tridymite- α .

- Les opales A sont amorphes, donc sans raie de diffraction.
- Les opales CT montrent des raies de diffraction de la cristobalite- α et de la tridymite- α très élargies, autres formes de la silice. Les opales communes appartiennent souvent à cette catégorie.
- Les opales C montrent les raies de diffraction de la cristobalite- α seulement, et sont peu courantes parmi les gemmes.

(Bittencourt Rosa, 1988 ; d'après Ostrooumov, 1999)

La cristobalite, découverte au Mexique, existe sous deux formes : "cristobalite haute et basse température" :

- la cristobalite haute est stable de 1470°C au point de fusion 1720°C. Sa densité est de 2,20.
- La cristobalite- α (basse) est fragile, dureté 6,5, densité 2 (jusqu'à 2,32), uniaxe négatif (couleur blanche, grise, bleuâtre, grisâtre, jaunâtre translucide à opaque). La cristobalite est un minéral commun des roches volcaniques, souvent associée à la tridymite. L'opale contient de la cristobalite basse.

La tridymite existe sous trois formes : tridymite haute, moyenne et basse température.

- La tridymite haute se présente sous forme métastable.
- La tridymite moyenne.
- La tridymite- α (basse) est rencontrée sous forme de lamelles hexagonales, minces et aplaties, au sein des cavités des roches volcaniques acides. Elle est stable entre 870°C à 1470°C. En-dessous de 870°C, elle se transforme en quartz haut, au-dessus de 1470°C, elle se transforme en cristobalite. Ces transformations sont réversibles et lentes (*Frondele, 1962*). Elles peuvent être accélérées par la présence d'oxydes alcalins ou de tungstate de sodium (*Bittencourt Rosa, 1988*).

Ces diffractogrammes X (Cu K α), ainsi que le tableau de relevés Raman qui suivra, sont tirés de l'article de *Ostrooumov et al., 1999*. Cet article compare les méthodes de diffusion Raman et de diffraction des rayons X pour la classification et l'étude de la structure de l'opale. Il nous servira de base et nous pourrons ainsi situer l'opale volcanique éthiopienne comme proche de celle du Mexique, montrant ainsi leur différence avec les opales sédimentaires d'Australie et du Brésil. Nous tenterons aussi de trouver des critères capables de différencier l'opale éthiopienne de celle du Mexique.

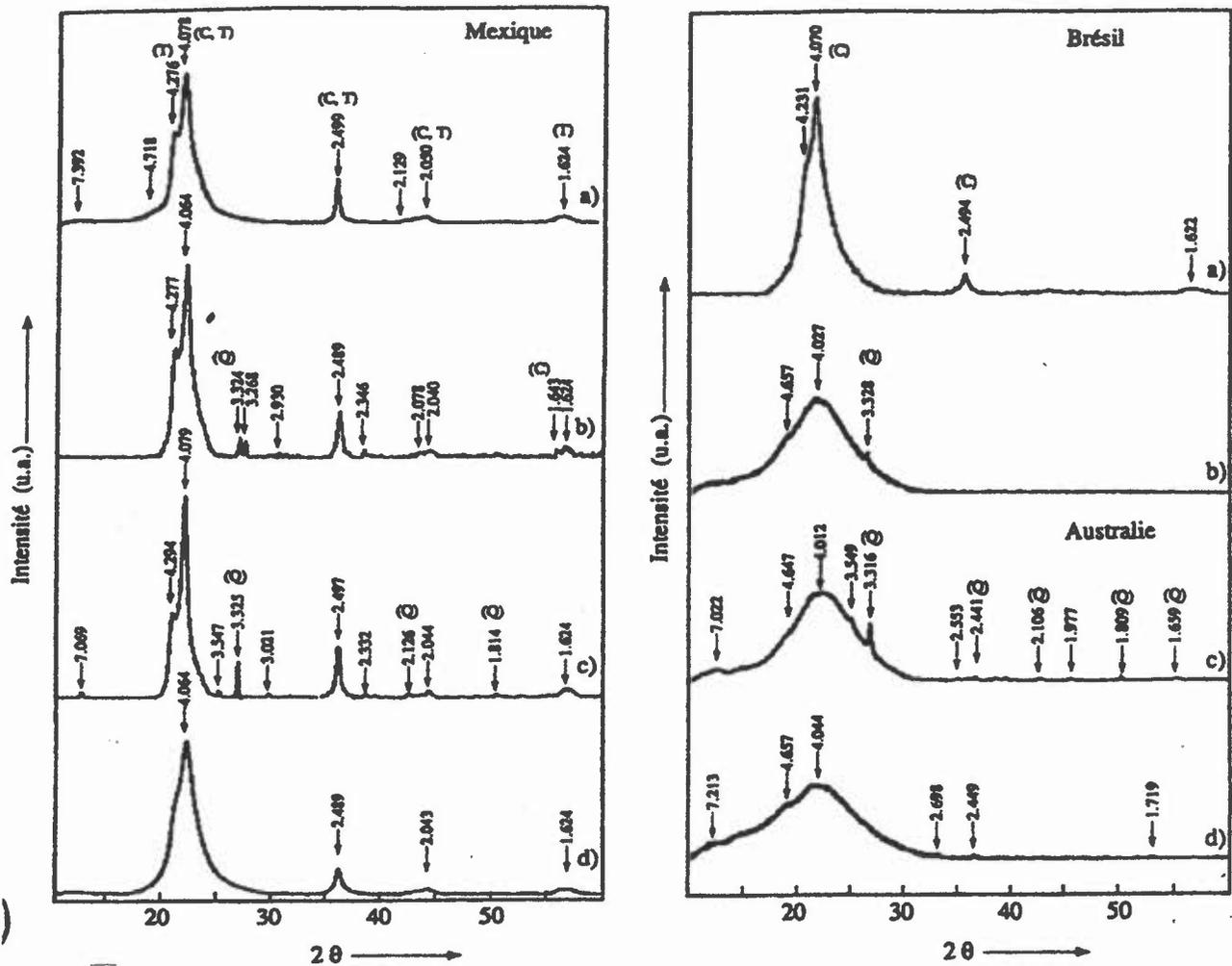


Figure 14. Diffractogrammes types d'opales volcaniques (à gauche) et sédimentaires (à droite) (*Ostrooumov et al., 1999*)

3. CLASSIFICATION PAR LA SONDE RAMAN DES OPALES SEDIMENTAIRES ET VOLCANIQUES.

La spectrométrie Raman confirme que les opales volcaniques sont mieux cristallisées que les sédimentaires. En effet la position du pic de la silice pour les opales varie entre les positions des composés cristallisés de la silice, et celle de la silice amorphe. On retrouve dans les opales volcaniques des valeurs proches de celles obtenues pour ces composés cristallisés : cristobalite- α , tridymite- α et quartz- α (ce dernier étant parfois dans l'opale une inclusion, et non un composant).

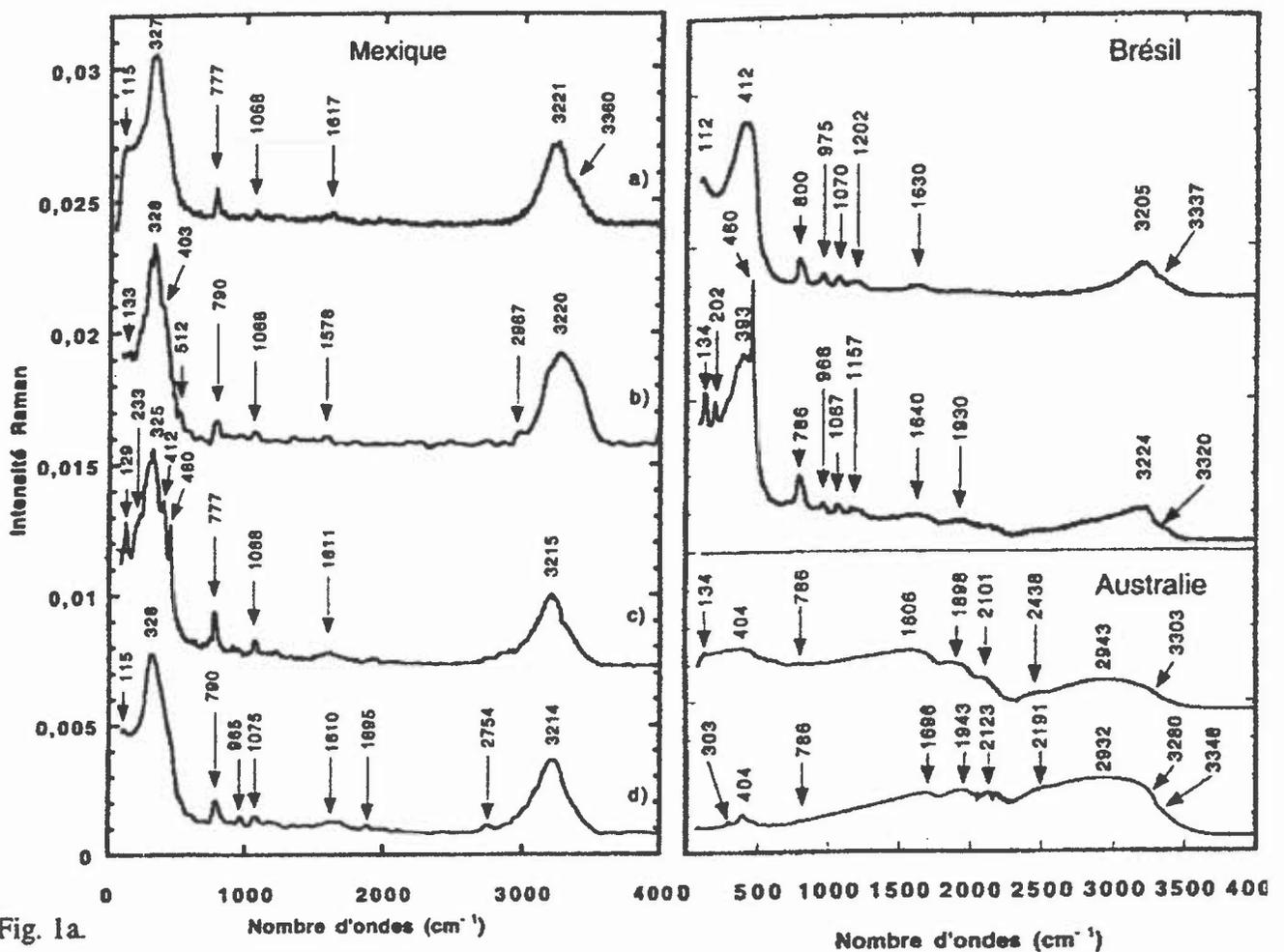


Figure 15. Exemple d'opales volcaniques (à gauche) et sédimentaires (à droite). Graphique extrait de la Revue de l'AFG. (Fritsch et al., 1999).

La bande principale de la silice se situe entre 300 et 340 cm^{-1} pour les opales volcaniques, contre 375 à 420 cm^{-1} pour les opales sédimentaires. Dans ces dernières la bande est parfois très aplatie.

La bande de l'eau est assez faible vers 3250 cm^{-1} dans les opales volcaniques, alors qu'elle est souvent très large centrée à 2950 cm^{-1} environ dans les opales sédimentaires. La largeur de ce pic augmente avec le désordre dans la structure, car ce désordre permet de loger plus d'eau moléculaire et de groupements OH.

(Ostrooumov, 1999).

Cette méthode présente l'avantage d'être non destructive et applicable aux pierres serties. Elle donne aussi des informations sur l'hydratation de l'opale (chose impossible par diffraction des rayons X), ainsi que sur son origine géographique. Enfin, contrairement aux résultats de diffraction des rayons X, les spectres Raman des opales sont parfois spécifiques d'un gîte donné.

➤ Les opales nobles, un effet de diffraction de la lumière

Les jeux de couleurs visibles sur les opales nobles, sont un point de convergence de l'intérêt des commerçants et des scientifiques. Car outre la beauté qu'ils procurent à la pierre, ils sont aussi le reflet d'une structure interne particulièrement régulière. Une donnée importante dans les deux classifications est l'apparition ou non des jeux de couleurs qui caractérisent les opales nobles.

Il est démontré que deux conditions au moins sont indispensables à la présence de diffraction dans les opales nobles : Les petites sphères de silice doivent être de taille uniforme et elles doivent être arrangées en couches ordonnées d'épaisseur régulière.

Lorsqu'un faisceau de lumière blanche traverse une zone dans laquelle chaque plan d'empilement diffracte le même domaine du spectre, il en résulte un phénomène de superposition des rayons réfléchis. Ceci explique la pureté des couleurs réfléchies, sachant qu'une seule couleur est observable, pour un angle donné entre l'observateur et le rayon incident.

Le principe est proche de l'effet de labradorescence présent chez certains feldspaths plagioclases. Mais dans ces derniers, les couches successives sont de natures différentes (indices). Elles sont aussi d'épaisseur différentes dans le cas des feldspaths.

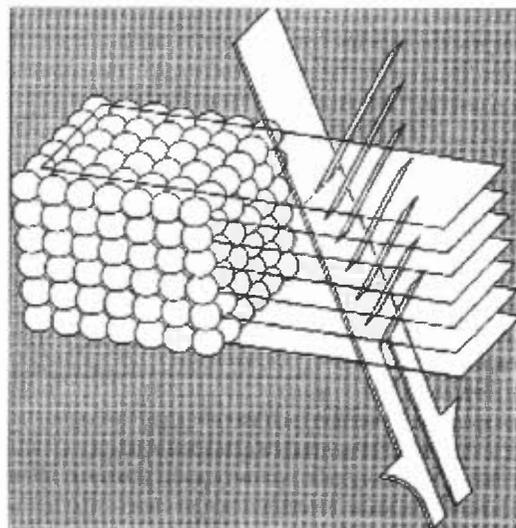


Figure 16. Seule une fenêtre du spectre est réfléchi.
(Fritsch et al., 2001)

Ainsi, on comprend pourquoi l'effet de diffraction visible dans les opales nobles nécessite un peu de transparence pour s'exprimer : une couche assez mince de ces plans de diffraction (avec réflexions partielles), équivaut à une réflexion totale de la longueur d'onde diffractée. Cette longueur d'onde dépend de la dimension des sphères et de l'angle entre l'observateur et le rayon incident (Lehmann, 1978 ; d'après Fritsch et al., 2001).

La formule pour calculer la longueur d'onde λ des couleurs de diffraction est la suivante :

$$\lambda \text{ (maximum)} = 2.37 \times D$$

$$\lambda \text{ (minimum)} = 0.72 \lambda \text{ (maximum)}$$

Où D est la largeur des plans « diffractants » (qui correspondent au diamètre des sphères de silice), et 2.37 est une simplification de la loi de Bragg tenant compte de l'indice des sphérules (Sanders, 1964 ; d'après Ostrooumov et al., 2000). On note un maximum et un minimum car la variation de la couleur se fait en fonction de l'angle entre l'observateur et la pierre.

Il est établi que dans les opales nobles, les sphérules sont rangées en couches régulières, d'une épaisseur comprise entre 150 et 450 nm :

- De 150 à 180 nm, on observe une couleur bleue à violette
- de 200 à 236 nm, la couleur réfléchie est le vert
- de 240 à 316 nm, aux plus grosses sphères correspondent le jaune, l'orange et le rouge.
- Au-dessus de 320 nm elles ne donnent plus d'effet de diffraction dans le domaine visible.

Nous allons vérifier ces chiffres en mesurant les sphères de silice lors de l'examen en imagerie, au microscope électronique à balayage (Jeol 6400). Nous verrons si les couleurs observées concordent avec la taille des sphérules.

➤ L'effet de diffraction en lumière transmise

Cet effet est visible dans les opales nobles transparentes, ainsi que dans les opales nobles hydrophanes une fois qu'elles sont rendues transparentes par l'absorption d'eau. Les opales volcaniques mexicaines semblent nombreuses à produire cet effet aussi appelé « contra-luz ».

Nous verrons plus loin que cette appellation « contre jour » peut paraître mal adaptée pour décrire le phénomène. Car ce phénomène se produit dès que l'on injecte une forte lumière à travers la pierre, et ce quelle que soit la position de l'observateur. Cet effet interne de diffraction ne se révèle donc qu'en lumière transmise, condition nécessaire et suffisante qui sous-entend une transparence de la pierre.

Voici néanmoins (figures 17 et 18 ci-après) quelques belles opales du gisement d'Opal Butte, en Oregon, aux Etats Unis (Smith, 1988), dont les jeux de lumière internes sont légèrement différents de ceux des opales mexicaines et éthiopiennes. Sur ces photographies, les zones de diffraction sont petites et nombreuses; dans nos échantillons ces zones de diffraction sont plutôt étendues avec, sur une même pièce, peu de variations dans les couleurs. C'est notamment le cas pour les échantillons d'opale de feu rouge-marron que nous appellerons la variété « chocolat » : dans cette dernière, les couleurs majoritairement diffractées sont le rouge et le vert.



Figure 17. La plus belle pièce trouvée à Opal Butte en 1988 : c'est une opale cristal, noble, qui pèse 315 ct. Photographie par Stan Thompson (Smith, 1988)



Figure 18. Avant et après immersion.

Effets externes, à gauche.

Puis externes et internes, à droite.

Les jeux de couleurs sont parfois visibles sur des fêlures internes ou sur d'autres lieux de variations de densité comme des voiles d'impuretés.

Photographies par Robert Weldon. (Smith, 1988)

III. PRESENTATION DES ECHANTILLONS

Les échantillons étudiés sont au nombre de 15, ils ont été mis à notre disposition par Monsieur Francisco Mazzero de la société Opalinda.

Ils sont de formes et de tailles très variables, allant du petit éclat jusqu'au quartier de nodule. Deux cabochons d'opales de feu nobles viennent donner un aperçu du rendu final.

L'opale de feu est la plus répandue en Ethiopie, et nous avons ici quatre de ses « sous-variétés » :

- L'opale de feu claire, assez classique.
- Une opale plus foncée presque marron, que nous désignerons sous le terme « d'opale de feu chocolat », très hydrophane.
- Une opale de feu très claire et faiblement laiteuse, à peine trouble et peu absorbante.
- Une opale de feu qui apparaît blanche, mais qui après immersion se révèle être orangée et colorée par du fer. Dans l'échantillon étudié, le fer est aussi présent de manière plus concentrée, sous forme d'inclusions cristallines d'oxyde de fer.

Les autres variétés représentées sont :

- Une opale quasi incolore, légèrement bleutée, connue sous le nom de girasol.
- Une opale cristal (transparente et incolore), qui côtoie de l'opale de feu dans un même nodule.
- Une opale beige, qui constitue parfois en partie certaines gangues des nodules.

Un échantillon en particulier (YM04) met en évidence que le passage d'une variété à l'autre (en terme de couleur) se fait de manière progressive. De plus, il est difficile de dire, au sujet d'une opale d'apparence blanche à sec mais orange clair après immersion (élimination de l'effet diffusant de la porosité), si elle doit être désignée comme une opale blanche, ou comme une opale de feu laiteuse (colorée par du fer).

Les descriptions ci-dessous sont tirées d'une observation à l'œil nu des échantillons, ainsi que d'un test rapide de l'aspect hydrophane, fait du bout de la langue sur différentes zones de chaque pierre.

La plupart de ces photos ayant été obtenues à partir de pierres directement scannées, leur grandissement sera remplacé par les dimensions des échantillons (en guise d'échelle).

Nota : A propos des noms des photos, la mention **scan** signifie pierre scannée, la mention **dx** désigne une diapositive avec son numéro, et la mention **im** signifie que la pierre a subi une longue immersion jusqu'à saturation en eau.

YM01

Nodule

Une couche beige très hydrophane

Une couche gris-brun hydrophane

Une couche de roche noire, vitreuse (peut-être de la perlite, discuté plus loin dans le texte).

Opale noble sombre, de couleur brun foncé, transparente au centre du nodule qui la contient.

Jeux de couleur : Forts, rouges, oranges et verts, localisés dans les parties transparentes.

Figure 20. (3 x 3 cm)
YM01 im scan



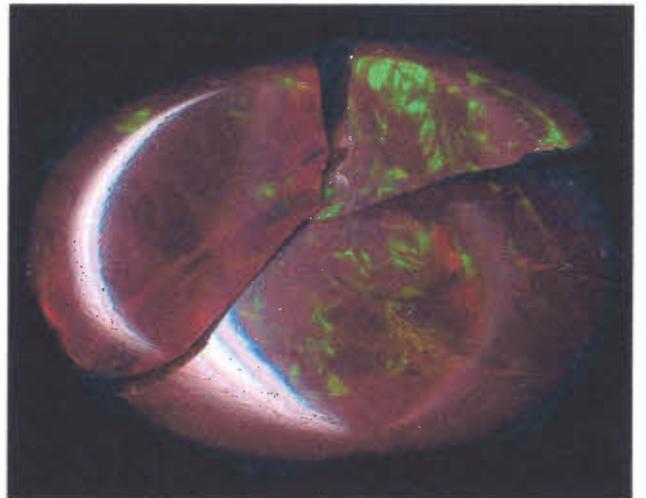
YM02

Cabochon brisé

Opale noble sombre, de couleur brun foncé, transparente

Jeux de couleur : Forts, rouges, oranges et verts, localisés dans les parties transparentes

Figure 21. (1,6 cm x 1 cm)
YM02 scan.



YM03

Nodule

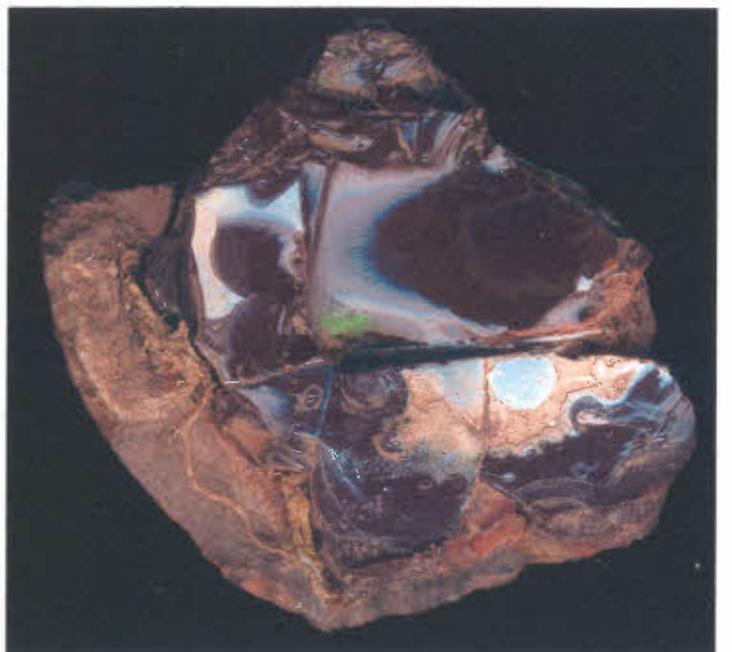
Roche beige très hydrophane

Présence d'une roche noire dans la gangue. Une pellicule blanche de remplissage de fracture est mise à nu.

Opale noble sombre, de couleur brun foncé (fine couche de gemme dans un fragment de nodule).

Jeux de couleur : Forts, verts surtout, un peu de rouge uniquement sur la tranche de la partie gemme.

Figure 22. (4 cm x 3.5 cm)
YM03 scannée.



YM04

Nodule

Couche interne : Roche gris brun.

Couche externe : Opale beige rosâtre, très hydrophane (même nature apparente que YM10)

Opale

Au centre : Opale cristal commune

Couche intermédiaire : Opale de feu commune, transparente à translucide

A l'extérieur : Opale de feu noble (apparence blanche et laiteuse avant immersion) translucide à opaque, fortement hydrophane

Jeux de couleur : Uniquement dans l'opale blanche laiteuse, mais très forts et variés en couleurs.

Opalescence : légère et localisée dans une zone proche de l'opale de feu.

Inclusions : Inclusions noires visibles à la loupe 10x (à l'œil nu si le sujet est averti). Elles sont dispersées dans toute l'opale blanche et laiteuse. Elles diminuent en taille et en nombre au fur et à mesure que l'on approche de l'opale de feu.



Figure 23.
YM04 scannée.
Plus grande
dimension : 3.5 cm

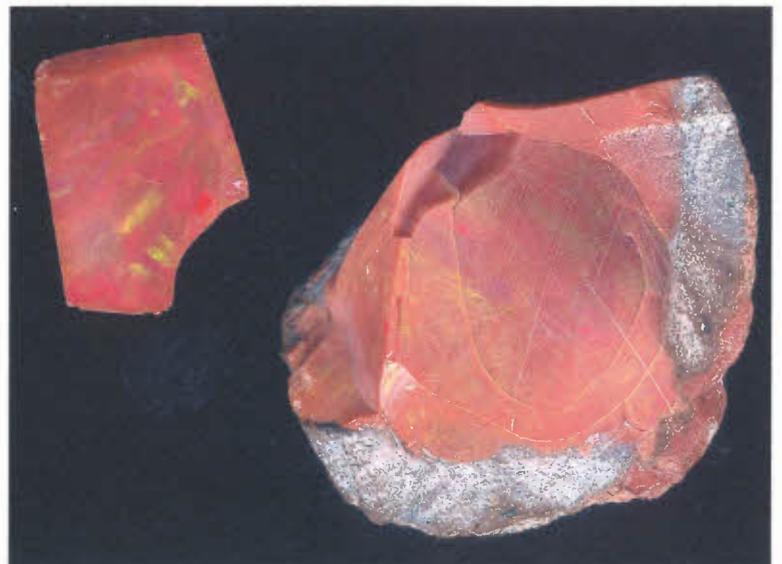
YM05

Nodule dont la gangue est brune à grisâtre.

Opale noble, brun clair (caramel), opaque, très hydrophane. Elle grince sous les doigts, colle si les mains sont moites.

Jeux de couleur : Forts, rouges, orange et verts, localisés dans les zones transparentes.

Figure 24
YM05 scannée.
Plus grande dimension : 2.2 cm



YM06

Opale noble, opaque, couleur chocolat, très hydrophane (fragment).

Jeux de couleur : Forts, rouges, orange et verts, localisés dans les zones transparentes qui apparaissent sous la forme de zones plus foncées.

Figure 25.
YM06 scannée.
Plus grande dimension : 2.5 cm



YM07

Nodule

Intérieur : Roche gris-brun, peu hydrophane

Extérieur : Roche beige très hydrophane

Une fine couche d'opale noble semble « prise » dans la gangue. Cette pellicule affleure par endroit et laisse s'échapper de forts jeux de couleur bleus et violets.

Opale cristal noble

Jeux de couleur : En petites zones très nombreuses, du violet au rouge.

Figure 26. (3.5 cm x 2 cm)
YM07 scannée.



YM08

Nodule

Couche interne : Aspect typique du tuff gris beige, peu hydrophane.

Couche externe : Opale brun clair à rose très hydrophane (semblable à YM10).

Opale cristal noble, légèrement laiteuse (moins transparente que YM07).

Jeux de couleur : En petites zones très nombreuses, du violet au rouge.

Figure 27.
YM08 scannée.
Plus grande dimension 3 cm.



YM09

Eclat de faible épaisseur, laissant présumer qu'une grosse pierre de cette variété serait d'un aspect plus laiteux.

Opale commune transparente, claire, jaune, laiteuse (deux fragments).

Figure 28.
YM09 d14.
Plus grande dimension : 1 cm



YM10

Eclats ayant le même aspect que les gangues hydrophanes entourant certains nodules

Opale commune opaque, beige clair à rose, légèrement hydrophane

Figure 29.
YM10 scannées.
Plus grande dimension : 0.5 cm



YM11

Nodule

Intérieur : Roche gris beige, peu hydrophane

Extérieur : Roche brun clair à rose très hydrophane

Opale de feu commune transparente

Couche intermédiaire : Opale noble blanche translucide et hydrophane

Extérieur : Opale de feu commune et transparente (*après immersion*).

Inclusion : pellicule d'une roche noire vitreuse mise à nu par la fracture du fragment.



Figure 30. YM10 scannée. Plus grande dimension 2 cm

YM12

Nodule Brun foncé, légèrement hydrophane.

Opale de feu commune, transparente.

Coloration inhomogène, avec (à gauche) un voile orange opaque, et (à droite) une couche plus épaisse de coloration orange foncé presque «couleur rouille ».



Figure 31. YM12 scannée.
Rayon apparent de 2 cm.
Epaisseur de 0.5 cm pour le sous-échantillon (à gauche),
2 cm pour la pierre principale, d'où la différence de coloration de la couleur de fond.

YM13

Matrice résiduelle beige.

Opale de feu commune, transparente.

Inclusion de la matrice beige sous forme de nuages dendritiques partant de la surface.



Figure 32. YM13 scannées.
La base triangulaire de la pierre principale mesure 2.5 cm de côté.

YM14

Opale de feu noble, transparente, orange clair à orange foncé vers la gangue, avec de nombreuses fractures. Il semblerait que l'opale soit simplement en cours de déstabilisation. On ne parlera donc pas de décrépitation, sauf peut-être lors de l'aggravation du phénomène sous la chaleur de la lampe d'un microscope, mais il peut encore s'agir d'une simple dilatation. Il faudrait mesurer la perte en eau.
Jeux de couleur : Modérés, rouges et verts.



Figure 33. YM14 scannée.
La pierre principale (à droite) mesure 2.2 cm dans sa plus grande dimension et environ 1 cm d'épaisseur. Le sous-échantillon (à gauche) a été pivoté de 180° pour éviter certains reflets.

YM15

Cabochon d'opale de feu noble, transparente, coloration zonée dans des nuages troubles.
Inclusions : fêlures internes semblables à celles trouvées dans YM14.
Jeux de couleur modérés, verts et rouges.



Figure 34.
YM15 d05.

Cabochon présentant les mêmes fractures conchoïdales que YM14.

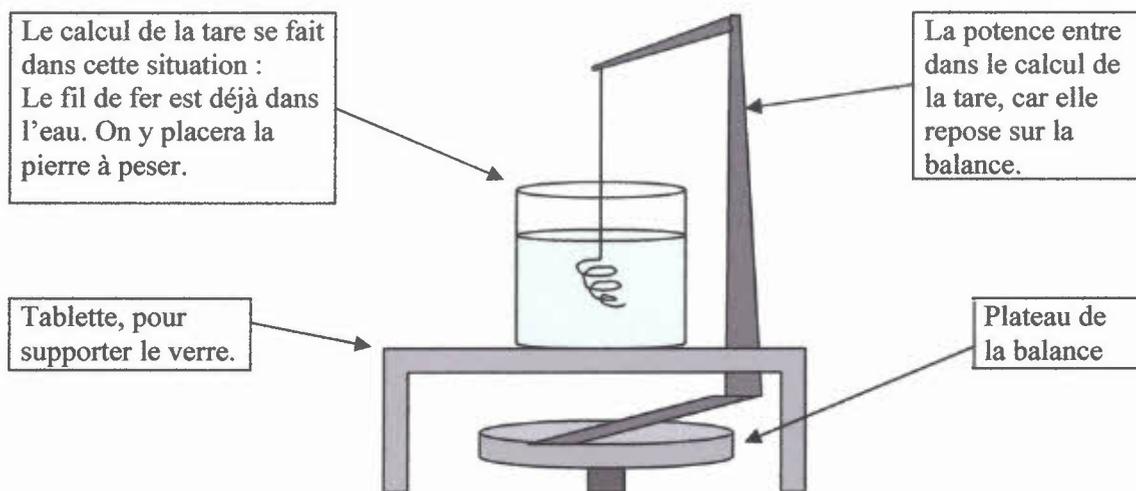
1,6 cm x 2,2 cm.

IV. METHODES D'ANALYSE

1. MASSE SPECIFIQUE

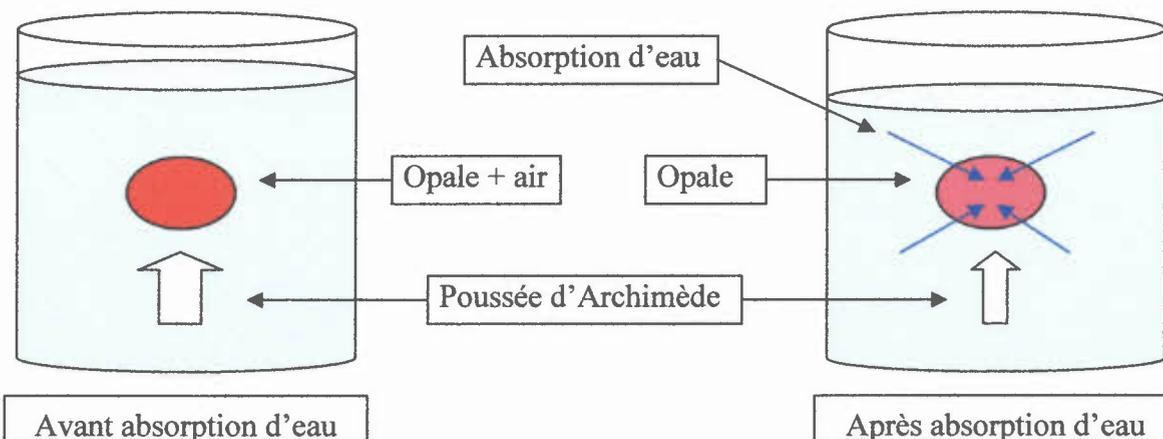
a) Balance hydrostatique et pierres poreuses :

$$\text{Masse spécifique} = \frac{\text{Poids dans l'air}}{\text{Poids dans l'air} - \text{poids dans l'eau}}$$



L'opale étant poreuse, cette méthode peut servir de modèle pour d'autres pierres poreuses, dont le calcul de la densité nécessite certaines précautions si l'on désire procéder par la méthode de la balance hydrostatique. Certaines pierres absorbent de l'eau lorsqu'on les pèse en immersion. L'échantillon YM06 laissait échapper plusieurs filets de bulles de ses fêlures, alors que la plupart des autres pierres moins fissurées mais tout aussi absorbantes voyaient leur surface se couvrir de minuscules bulles qui allaient ensuite grossir jusqu'à se détacher plusieurs minutes plus tard.

Ce qui influe sur la mesure, c'est que des espaces « vides » ou plutôt de faible densité (air) sont disponibles pour l'eau : la quantité d'eau déplacée par l'échantillon sera donc moindre après pénétration de celle-ci dans la pierre. Donc la poussée d'Archimède diminue induisant le calcul d'une densité plus grande (et exacte), cette mesure n'est plus influencée par la porosité de la pierre, une fois cette dernière saturée en eau.



Lorsque l'on pèse une pierre poreuse dans l'air et que les minuscules cavités de la pierre sont remplies d'air, la mesure est correcte. Mais quand on pèse la pierre dans l'eau il faut que ces espaces soient remplis d'eau. Ainsi nous obtenons la masse spécifique de la « matière constituant la structure solide » d'un objet spongieux ou d'aspect squelettique.

La méthode de la balance hydrostatique reste donc adaptée à une pierre poreuse à condition que l'on commence par peser la pierre dans l'air et qu'ensuite, en immersion, on la laisse se saturer en eau avant de procéder à la mesure de « poids humide ». Les quelques mesures effectuées montreront qu'une quinzaine de minutes d'immersion suffisent à obtenir la stabilisation de l'hydratation des opales d'Ethiopie réputées comme étant très absorbantes.

$$\text{Masse spécifique} = \frac{\text{Poids dans l'air}}{\text{Poids dans l'air} - \text{poids dans l'eau (immersion 15 mn)}}$$

Puis, nous exprimerons la porosité de la pierre d'une manière indépendante, en pourcentage d'eau absorbée par rapport au poids initial (à sec). Cette méthode a été adoptée par Hoover (1996). On évite le recours à des méthodes destructives en complétant le calcul de la densité par un calcul de porosité :

Nous l'appellerons Gain en Masse par Hydratation, car il s'agit de la masse d'eau absorbée, par rapport à la masse initiale de la pierre. Ce calcul est exprimé en pourcentage.

$$\text{Gain en masse d'eau} = \frac{(\text{Poids sec} - \text{Poids humide hors de l'eau}) * 100}{\text{Poids sec}} \quad \%$$

L'opale contient aussi de l'eau dans sa formule chimique : $\text{SiO}_2 + n\text{H}_2\text{O}$. Cette eau constitutive est partie intégrante de la partie solide de la pierre : elle est liée physiquement et participe donc au volume solide.

b) Autres méthodes, autres résultats

Dans une recherche de précision, il est possible de mesurer le volume d'opale dans une burette graduée après saturation de la pierre en eau. Ceci élimine le problème du fil de suspension.

$$\text{Masse volumique} = \frac{\text{masse à sec}}{\text{volume d'opale}} \quad \text{g/cm}^3$$

En effet, lors de l'introduction de la pierre dans l'eau le niveau de celle-ci augmente. Une petite section de ce fil, va participer à la poussée d'Archimède et fausser la mesure. La méthode de la burette est plus précise mais les résultats auront une forme différente de celle de la densité habituelle en gemmologie et elle n'indique rien sur la porosité.

Tout dépend de ce que l'on recherche, il est possible, par des méthodes destructives, de donner aux échantillons une forme géométrique pour pouvoir en mesurer le volume. Johnson, dans un article sur l'opale d'Ethiopie en 1997, rapporte des résultats en grammes par centimètre cube, pour exprimer la densité : les quatre pièces sont d'une densité de 0.81, 0.79, 0.68, et 0.67 g/cm³ (inférieures à 1).

Notons que ces densités sont extrêmement faibles pour de l'opale puisque la silice qui la compose est plus dense que l'eau. Ces pierres étaient donc très poreuses et sans doute hydrophanes.

Quoiqu'il en soit, ces résultats expriment la densité globale de l'ensemble (silice + air). Ils devraient être théoriquement comparables (dans un modèle idéal) à ceux que l'on obtient avec la balance hydrostatique si l'on n'attend pas que la pierre absorbe l'eau.

Ce sont des données sur «l'encombrement global» causé par la pierre, non sur la matière constitutive de cette opale : la silice. Ces données expriment bien la porosité de la pierre; par contre elles ne sont pas utilisables de façon simple lors d'une tentative d'identification par exemple. Dans les tables d'identification, l'opale non poreuse est censée avoir une densité de 2 environ.

Unité de la balance :

D'autre part, l'unité de la balance utilisée est le gramme et non le carat. Nous aurions pu convertir chaque mesure en carat, mais le calcul de la densité étant un rapport de carats sur des carats (donc sans unité), nous avons préféré utiliser les résultats bruts, donc les chiffres dans le tableau d'étude de la densité sont en grammes.

2. INDICE DE REFRACTION

L'utilisation du réfractomètre sur les pierres très absorbantes nécessite encore quelques précautions car elles « boivent » le liquide de contact. Puis ce liquide absorbé sèche en surface mais aussi en profondeur, laissant une marque de soufre indélébile à l'eau et à l'alcool. Ce dépôt jaune, dû au soufre faisant partie de la composition du liquide de contact, est très opaque et se concentre dans les fissures et aspérités de surface.

La préparation de sous échantillons homogènes et polis étant longue, nous avons renoncé à utiliser le réfractomètre. Les pertes étant considérables, on risquait de gaspiller ces échantillons préparés qui devaient être utilisés pour d'autres analyses comme la microanalyse au MEB.

D'une manière générale, il est déconseillé d'utiliser le réfractomètre sur les pierres poreuses. Certains établissements possesseurs de collections comme le HRD, déconseillent son utilisation sur les opales (comm. pers. Marc Segers HRD, 2000). Voilà une raison supplémentaire pour soigner particulièrement le calcul de la densité sur ces pierres.

L'indice de réfraction sera donc supposé être égal à celui mesuré dans les articles cités plus haut.

3. LUMINESCENCE AUX UV

L'observation est faite dans une chambre noire, avec une lampe A. Krüss (UV 240) fournissant des ultraviolets longs et courts (365-254 nm). L'opale de feu (et opale chocolat) étant colorées par un composé ferrifère, on s'attend à une absence de luminescence dans ces pierres. Le fer fait partie des éléments dits «poisons», il empêche l'excitation du centre responsable de la luminescence. Cet effet est appelé « effet poison ».

4. SPECTROMETRIE RAMAN

Le spectromètre Raman est un Bruker RFS 100 à transformée de Fourier utilisant un laser d'une longueur d'onde de 1064 nm et d'une puissance de 300 mW. 1000 spectres ont été accumulés pour chaque spectre final, dans un domaine 100 à 3500 cm^{-1} et la résolution est de 4 cm^{-1} .

Cet appareil pouvant être utilisé en mode macro et microscopique, nous avons tenté d'utiliser le microscope pour viser les inclusions de l'échantillon YM04, mais sans grand succès. La cause en est la petitesse de ces inclusions qui ne remplissent pas la zone de visée, qui correspond en fait à la zone d'analyse du laser. Donc si l'inclusion ne remplit pas cette zone, la mesure est faussée par la présence de l'hôte de l'inclusion (ici de l'opale). C'est pourquoi nous avons récolté un spectre identique au spectre macro déjà obtenu sur le même échantillon. Ce spectromètre Raman ne semble pas très adapté aux petites inclusions, car le grossissement optique n'est pas assez fort. La profondeur de champ étant très petite, il est déjà très difficile d'identifier l'inclusion, et de focaliser bien au centre de celle-ci.

Nous nous contenterons donc de spectres macroscopiques, ce qui nous permettra de comparer ces opales avec celles étudiées par Ostrooumov et ses collègues dans leur article de mai 1999.

Les résultats y sont présentés sous la forme d'un tableau faisant apparaître les raies Raman principales pour les opales mexicaines d'un côté, australiennes et brésiliennes de l'autre. On peut voir, en bout de tableau, les spectres référence des composants de silice qui sont à l'origine de ces raies.

Nous nous proposons donc de comparer nos résultats avec ceux-ci, en les présentant sous la même forme. Les spectres seront aussi présentés tels quels car certains détails, propres à certaines variétés dans l'opale éthiopienne, ont rapport avec l'allure générale des courbes.

Mexique	Australie Brésil	Suprasil	Tridymite- α	Cristobalite- α	Quartz- α	H ₂ O - OH
			105	105		
115	112-115		115	113		
129-133	130-135			129	128	
	202		210		208	
233	240-245			233		
272	285-290		280	275		
	300-305		304			
325-328	330-335		353		356	
403					397	
412				416		
	380-420	437	433			
460-464	450-465	490	456		464	
512			514			
	547-552					
604-609	596-611	606				
630-635				634		
777-790	785-800	800		785	800	
958-966	950-975					970
1068-1075	1060-1070	1055		1079		
1196-1223	1155-1205	1200			1161	
1575-1620	1590-1696					1645
1893-1920	1875-1945					
	2100-2125					
	2420-2500					
3210-3225	2910-3225					3225
	3280-3305					
3340-3360	3320-3345					3450

Figure 35. Tableau Raman des opales sédimentaires et volcaniques (*Fritsch E. et al.*)

5. DIFFRACTION DES RAYONS X

Les trois échantillons étudiés ont été choisis de manière à ce que les trois principales variétés en notre possession soient représentées : une opale chocolat (YM01), une opale de feux (YM12) et une opale cristal (YM08). Ce choix fut motivé par le caractère représentatif de leur variété respective par ces échantillons et non pas dans un but de comparaison des résultats de diffraction X avec les spectres Raman. Car pour ce faire il aurait fallu analyser un grand nombre d'échantillons. Le but ici est de se faire une idée sur la cristallinité de ces opales et l'on s'attend à trouver principalement des opales CT.

La méthode de préparation utilisée est celle des poudres et l'appareil est un diffractomètre dont nous ne connaissons pas la nature exacte car ce travail a été confié à un spécialiste en la matière : Mr Yves Piffard à l'Institut des Matériaux de Nantes.

6. ANALYSE CHIMIQUE

Deux types d'appareils ont été utilisés : Un microscope électronique à balayage Jeol 5800 et, pour la fluorescence X, un appareil EDX2000 de l'Ecole des Mines de Nantes.

a) MEB Jeol 5800L V :

Ce microscope électronique à balayage est équipé d'un détecteur à dispersion d'énergie PGT (Princeton Gamma Tech) IMIX-PTS, utilisant un cristal de Ge, et capable de détecter les éléments jusqu'au bore. Il opère avec une tension accélératrice de 20 kV, un courant d'1 nA, et un angle de vue du détecteur de 37°.

Les résultats obtenus dans des conditions « semi quantitatives » sont analysés en proportion par rapport à l'intensité des pics de références. Puis, on corrige les résultats pour tenir compte de la sensibilité variable du MEB aux différents éléments :

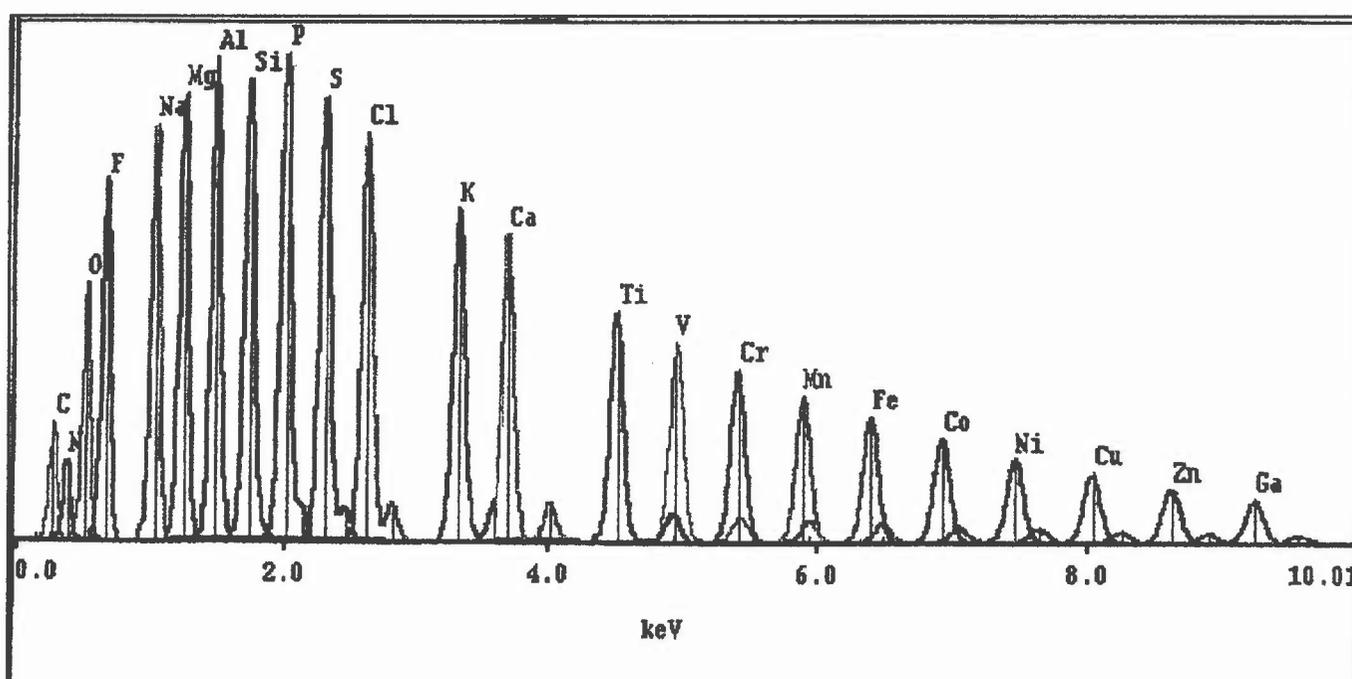


Figure 36. Sensibilité du MEB Jeol 5800 aux différents éléments chimiques

Les pierres, après avoir été métallisées à l'or et palladium (Au, Pd) sont soumises à un vide poussé. Elles ont été légèrement enduites de laque d'argent dont le rôle est d'éviter un effet d'accumulation en évacuant les électrons depuis le sommet de l'échantillon vers le porte-échantillon (masse).

Nous avons tenté une analyse des inclusions de l'échantillon YM04 dans un vide moins poussé, ce qui évite de métalliser l'échantillon, car il est parfois difficile sur ces pierres poreuses d'enlever la métallisation et la laque d'argent.

Les conditions normales d'observation en vide secondaire sont de 10^{-1} Torr de pression. Or à 3.10^{-6} Torr l'échantillon ne se « charge » pas, ce qui signifie que les électrons ne s'accumulent pas sur la surface. (Les surfaces chargées qui apparaissent sur l'écran ont une couleur totalement blanche, ce qui peut rendre l'image illisible).

En fait, les pierres poreuses mettent un certain temps à se vider de leur air, on dit qu'elles « dégagent ». D'après l'ingénieur du M.E.B. Mr Barreau, le gaz s'échappant de la pierre serait ionisé (dans une zone très proche de la surface) sous l'effet du faisceau d'électrons et neutraliserait les charges négatives censées s'accumuler dans de telles conditions. L'échantillon a mis 24 heures pour se vider complètement de son air, c'est pendant ce laps de temps que nous avons localisé les inclusions et obtenu leur analyse chimique. Après quoi l'air cesse de s'échapper et l'échantillon commence à se « charger » jusqu'à ce que l'image devienne illisible. Les photos thermiques de ces inclusions prises dans ces conditions sont de bonne qualité. Alors que l'imagerie électronique, pratiquée dans des conditions expérimentales plus ordinaires (vide poussé et métallisation des échantillons) ne nous a pas permis de les localiser.

Ces conditions d'analyses sous vide peu poussé sont bien adaptées à certaines opales poreuses, et peut-être à d'autres pierres poreuses.

b) Fluorescence aux rayons X

Cette manipulation a été effectuée au Laboratoire de l'Ecole des Mines de Nantes avec un EDX2000 Oxford. Cette analyse ne demande pas de préparation particulière des échantillons mais se pratique sous vide après un refroidissement du détecteur à l'azote liquide. Elle permet une analyse globale d'un échantillon dans lequel les éléments recherchés sont en faible quantité, et répartis de manière homogène. Alors que le M.E.B. ne permet qu'une analyse de surface sur une zone très limitée, la fluorescence X permet une étude sur une profondeur de pénétration un peu plus importante qu'au M.E.B.

7. IMAGERIE ELECTRONIQUE (MEB Jeol 6400)

Le but est ici de mettre en évidence visuellement la structure interne des opales d’Ethiopie, ce qui devrait permettre de mesurer la taille approximative des billes de silice. Les grossissements seront typiquement de 10.000, 30.000 et 50.000 fois, ce qui devrait être suffisant pour voir aussi des inclusions.

Pour augmenter nos chances de faire apparaître les inclusions et la structure, nous allons appliquer deux préparations différentes à chaque échantillon :

Un lot sera constitué de cassures fraîches de ces opales, car les fractures sont censées passer préférentiellement par les inclusions qui sont autant de points de fragilité.

Un second lot fera l’objet d’une attaque acide ménagée pour faire ressortir le « squelette de l’opale », les sphères de silice ou simplement leur empreinte. L’acide fluorhydrique (HF) est dosé à 10% (volume) et chaque échantillon y sera immergé 30 secondes.

8. MICROSCOPIE OPTIQUE ET INCLUSIONS

Toutes les photos sous microscope ont été faites avec un appareil classique de marque Minolta, sur du film diapo spécial lampe tungstène AGFA. L’appareil est monté directement sur la binoculaire, offrant des grossissements de 25 à 40 fois environ. En effet, la molette de réglage ne permet pas une lecture précise du grossissement choisi par l’utilisateur. Il est possible de le calibrer en créant une échelle et un pointeur sur la molette, mais le résultat final est de toute façon modifié par la longueur de l’adaptateur (distance entre l’optique du microscope et la chambre de l’appareil photographique privé de son objectif initial).

Certaines photos macroscopiques, ne pouvaient être faites avec la loupe binoculaire à cause de la taille trop importante des échantillons. Cette taille ne convenait pas non plus à l’appareil numérique prévu pour photos macroscopiques. Finalement les pierres ont été directement scannées sur la vitre d’un scanner AGFA-e50 (1200 dpi). Le résultat est satisfaisant mis à part un excès de contraste dû à la haute définition nécessaire.

Les effets de couleur des opales nobles apparaîtront donc sur certaines photographies comme des taches de couleur très saturées, cachant la texture de l’opale à l’endroit même où elles se trouvent. Le rendu ne correspondra donc pas toujours avec la réalité, mais le but de ces photographies est de montrer que les jeux de couleur n’apparaissent que dans des régions particulières de la pierre.

V. RESULTATS ET ANALYSES

1. MASSE SPECIFIQUE

(voir figure 37 : Tableau de résultats sur la densité)

Si l'on considère la colonne du gain en masse d'eau après 60 heures d'immersion dans le tableau, on remarque que la plupart des opales absorbent moins de 1% de leur masse initiale. Les opales cristal à aspect laiteux sont susceptibles d'être assez absorbantes (de 3 à 12% de gain en masse). Les opales les plus absorbantes sont les opales « chocolat » qui paraissent opaques avant immersion (jusqu'à 50% de gain en masse par hydratation).

D'autre part, il ressort que les pierres les plus absorbantes sont saturées en 15 mn alors que les moins absorbantes ne le seront qu'en une heure. Ces dernières absorbent une quantité inférieure à 1% de leur poids, on peut donc se satisfaire d'une immersion de 15 mn dans les analyses de routine sur les opales éthiopiennes.

En effet, certaines zones d'apparence homogène se révèlent inhomogènes en immersion. Les zones montrant des jeux de couleurs à sec sont en fait des zones de qualité cristal, non poreuses. D'autres zones, souvent contiguës, ne deviennent transparentes qu'après absorption d'eau. Elles sont aussi de qualité cristal, mais un effet de diffusion, dû à leur porosité, les opacifie. Les parties périphériques des nodules ne deviennent pas plus transparentes après immersion car elles ne sont pas de qualité « cristal ».

Donc certains résultats sur l'absorption doivent être considérés en tenant compte de cette inhomogénéité dans l'absorption d'eau. D'où encore une fois l'intérêt d'employer une méthode de calcul de la densité qui soit indépendante de la porosité des pierres.

Les colonnes montrant le « poids humide », avec 15 mn à 60 heures d'immersion, montre que cette méthode est appropriée si l'on veut une densité indépendante de la porosité. En effet, la densité de toutes les pierres est quasiment constante et égale à 2 environ une fois les pierres saturées en eau. Voilà une méthode très utile lorsque l'on cherche à déterminer la nature d'une pierre, car la densité de l'opale est facilement reconnaissable.

La porosité d'une pierre peut ensuite être représentée de manière distincte par le gain en masse par hydratation, exprimé en pourcentage. Cette donnée est aussi plus précise que ne l'est le calcul d'une densité avec immersion courte dont le poids est mesuré « à la volée », la pierre étant en cours d'hydratation.

Ainsi, Johnson et al. (1996) mesurent, avec cette méthode des densités entre 1.35 et 2.03, qui sont comparables avec celles de la colonne **Masse spécifique (immersion courte)**, de notre tableau d'étude de la densité. Dans cette colonne, le poids dans l'eau a été calculé avec une immersion la plus courte possible.

Nous avons utilisé la même méthode que Hoover *et al.* (1996) (pesée après saturation en eau), et avons trouvé les mêmes densités : 1.85 à 2.02. Ces résultats sont ceux de la colonne **Masse spécifique après 60 heures d'immersion.**

Une petite remarque concernant l'échantillon YM06 : il s'est désintégré dans l'eau, après 4 ou 5 immersions suivies de séchages rapides sous la lampe de la binoculaire. La dernière immersion (fatale) a eu lieu au cours du calcul de la densité. La pierre laisse d'abord s'échapper des filets de bulles d'air de ses multiples fissures, puis sur toute sa surface, de petites bulles commencent à croître. Au bout de 3 heures d'immersion (entrecoupées par des manipulations de pesées intermédiaires), la pierre se brise avec des bruits laissant deviner des tensions internes. En définitive, nous obtenons huit morceaux de tailles inégales à partir d'une pierre de 4,4 carats (voir ci après le tableau des résultats sur la densité).

Tableau des résultats sur
la masse spécifique

- Les colonnes bleues témoignent de la quantité d'eau absorbée par chaque échantillon.
- Les cinq colonnes relatives au poids humide montrent la vitesse de cette absorption.
- Les deux colonnes des masses spécifiques mettent en évidence le rôle de la saturation en eau, sachant qu'au bout de 15 mn les pierres les plus absorbantes sont déjà saturées.

Deux catégories se dégagent :

- Les opales non poreuses avec 0 à 0.6% de gain en masse par hydratation
- Les opales poreuses (hydrophanes) avec 5% et plus de gain en masse, 25 et 50% étant des cas extrêmes.

Remarque : Quand elles sont transparentes, cette porosité les opacifie dans l'air, d'où un aspect laiteux dans les opales les plus claires (voir YM04 et YM09 avec des gains en masse d'eau respectifs de 3 et 12%).

	Poids Sec	Poids humide im. courte	Poids humide 15 mn	Poids humide 1 heure	Poids humide 3 heures	Poids humide 60 heures	Poids hors de l'eau 60 heures	Masse spécifique im. courte	Masse spécifique Im.60h	Gain en masse d'eau %
YM01	0,2354	0,1195	0,1195	0,1200	0,1208	0,1200	0,2368	2,0311	2,0399	0,5947
YM02	0,3834	0,1950	0,1960	0,1954	0,1956	0,1954	0,3835	2,0350	2,0394	0,0261
YM04	0,4946	0,2246	0,2378	0,2378	0,2376	0,2381	0,5098	1,8319	1,9283	3,0732
YM05	0,2390	0,0945	0,1190	0,1197	0,1190	0,1200	0,2955	1,6540	2,0084	23,6402
YM06	0,8793	0,2500	0,4018	0,4016	0,4020		1,3195	1,3973	1,8422	50,1200
YM07	0,8749	0,4390	0,4395	0,4395	0,4415	0,4418	0,8770	2,0071	2,0201	0,2400
YM08	0,1734	0,0860	0,0866	0,0881	0,0883	0,0887	0,1736	1,9840	2,0472	0,1153
YM09	0,3172	0,1282	0,1615	0,1618	0,1622	0,1627	0,3557	1,6783	2,0531	12,1375
YM11	0,7725	0,3854	0,3869	0,3885	0,3884	0,3884	0,7755	1,9956	2,0112	0,3883
YM13	0,5030	0,2510	0,2535	0,2548	0,2520	0,2525	0,5058	1,9960	2,0080	0,5567
YM14	1,3272	0,6681	0,6700	0,6704	0,6696	0,6714	1,3293	2,0137	2,0238	0,1582
YM15	0,4252	0,2196	0,2197	0,2197	0,2180	0,2180	0,4255	2,0681	2,0521	0,0706

Figure 37. Tableau des résultats sur la masse spécifique

* Les résultats sont exprimés en grammes.

2. ORTHOSCOPIE

Certains échantillons ne se prêtaient pas tellement à cet examen, à cause de leur épaisseur ou leur opacité. Les opales cristal légèrement laiteuses montrent des zones sombres sur un fond faiblement illuminé (sans extinction). Cela pourrait faire penser à un agrégat de matériel anisotrope mais ce n'est pas assez lumineux.

Certaines fissures et des zones éparses montrent des extinctions et illuminations mais uniquement dans des positions précises, sans rapport avec les angles d'illumination dans un matériel anisotrope. Ce qui fait penser à une simple réflexion de la lumière dans ces fissures.

Par contre, des lignes de tension apparaissent parfois sous la forme de structures filaires plus lumineuses et sans extinction, ressemblant à des mèches de cheveux. Elles sont visibles notamment dans les opales de feu transparentes (YM14 et YM15), celles-là même qui se fissureront d'avantage sous la simple chaleur de la lampe d'une loupe binoculaire. Ces opales semblent contenir une tension interne préexistante, ce qui expliquerait cette forte tendance à se fissurer à la moindre hausse de température. Ces tensions sont peut-être dues au dessèchement provoqué par l'exposition prolongée à une chaleur modérée. Nous avons déjà remarqué, en effet, que l'immersion et le dessèchement répétés des opales les plus absorbantes peuvent suffire à les détruire.

3. LUMINESCENCE AUX ULTRA-VIOLETS

L'article de Fritsch et al. (2001) sur l'origine de la luminescence des oxydes de silicium poreux met en évidence deux causes principales de ces émissions :

- L'une, liée à des effets de surface, se rencontre dans des verres de silice sciés ou dépolis, des gels de silice et dans les opales. Elle donne lieu à une luminescence bleue sous les UV longs (365 nm)
- L'autre cause d'émission lumineuse ne se rencontre que dans les opales communes et provient de la présence d'uranium. Elle provoque une luminescence verte sous les UV longs, celle-ci est accentuée lors d'une excitation aux UV courts (275 nm).

Fluorescence bleue :

Cet article démontre par comparaison que les niveaux d'hydratation ou de cristallisation ne semblent jouer aucun rôle dans la luminescence bleue. De même, les résultats similaires obtenus sur des opales de différentes origines géologiques (sédimentaires et volcaniques) et géographiques montrent que les causes de la luminescence bleue (3.2 eV) sont intrinsèques à l'opale. Elle ne provient pas d'une impureté.

Or SiO_2 est un composé normalement inerte sous les ultraviolets. La luminescence bleue est due à la nanostructure poreuse qui induit une certaine rugosité de la surface à l'échelle microscopique, voire nanoscopique. Ce phénomène d'effets de surface est bien connu de ceux qui travaillent avec des verres de silice : une luminescence bleue apparaît sur les surfaces formées par le sciage, mais pas sur les surfaces polies.

Fluorescence verte :

La comparaison de la luminescence verte des oxydes de silicium poreux avec des phosphates naturels contenant de l'uranium a montré des similitudes. L'ICPMS-LA a ensuite permis de mesurer le taux d'uranium dans les opales nobles et communes : 1 ppm dans les opales nobles contre 50 à 150 ppm dans les opales communes.

La détection de la présence d'uranium a nécessité une méthode lourde ICPMS-LA (inductively coupled plasma mass spectrometry-laser ablation). Il est donc normal que nous n'ayons pu détecter cet uranium avec le MEB ou la fluorescence X.

Tableau de luminescence aux ultra-violets		UVC		UVL	
Zone concernée		Couleur	Intensité	Couleur	Intensité
YM01	Opale chocolat + gangue	Inerte		Inerte	
YM02	Opale chocolat cabochon	Inerte		Inerte	
YM03	Zones blanches périphériques	Vert	Fort	blanc	Faible
	Cassures conchoïdales	Jaune	Fort	Jaune	Moyen
	Partie principale et centrale	Inerte		Inerte	
YM04	Opale laiteuse (périphérique)	Jaune	Faible	Jaune	Très faible
	Opale de feu (entre les deux)	Inerte		Inerte	
	Opale cristal (centrale)	Jaune	Fort	Jaune	Moyen
YM05	Opale chocolat claire + gangue	Inerte		Inerte	
YM06	Opale chocolat foncée	Inerte		Inerte	
YM07	Opale cristal (très transparente)	Vert-Jaune	Fort	Vert-Jaune	Faible
YM08	Opale cristal translucide (homogène)	Vert	Fort	Vert	Faible
YM09	Opale cristal jaunâtre et translucide (homogène)	jaune clair	Moyen	Idem, arêtes blanches	Moyen
YM10	Fragments jaunes et opaques	Inerte		Inerte	
YM11	Partie gemme périphérique	Jaune	faible	Inerte	
	Partie gemme centrale	Jaune	fort	Jaune	Faible
	Zone tricolore extérieure	Inerte		Inerte	
YM12	Opale de feu claire (homogène)	Jaune	Faible	Jaune	Faible (zones peu colorées)
YM13	Zones peu colorées	Jaune	Fort	Jaune	Faible
	Zones très colorées	Jaune	Faible	Inerte	
YM14	Zones peu colorées	Jaune	Moyen	Inerte	
	Zones très colorées	Inerte		Inerte	
YM15	Opale de feu claire (cabochon)	Jaune	Faible	Inerte	

Figure 38.

Nos résultats sont sans grand rapport avec ceux de Fritsch et al. (2001) car les méthodes d'analyse diffèrent :

Soulignons tout d'abord que nos opales sont assez inhomogènes au niveau des jeux de couleur. Elles sont pour la plupart un mélange d'opale noble et d'opale commune. D'autre part l'observation de la luminescence aux UV longs et courts a été faite à l'œil nu, non à l'aide d'un appareil de mesure. Donc la dissociation des couleurs de luminescence est difficile. La fluorescence verte nous est parfois apparue jaune dans les opales de feu.

Comme nous l'avions prévu, les opales de feu très colorées de la variété chocolat se sont montrées inertes sous les ultraviolets long et court. Nous savons que le fer « tue » la fluorescence, or justement c'est le fer qui colore les opales de feu. Donc plus elles sont colorées, moins elles fluorescent. D'ailleurs la fluorescence est absente des zonages de couleurs tels que les nuages oranges sans doute très riches en fer.

Toutes les opales ont montré une forte luminescence verte (ou jaune) sous les UV longs, du moment qu'elles ne contenaient pas beaucoup de fer. Et cette luminescence verte était accentuée presque systématiquement lors de l'excitation aux UV courts (comme mentionné dans l'article).

Peut-être que ces opales volcaniques éthiopiennes (même nobles) contiennent plus d'uranium que les opales sédimentaires australiennes étudiées par Fritsch et al. (2001).

Remarque concernant le calcium :

La présence de calcium, en l'absence de fer, semble liée à une fluorescence jaune à vert (YM04, 08, 09, 11 et 14). L'observation de YM09 sous les UV laisse penser qu'en l'absence de calcium (et de fer) la luminescence reste très faible. Mais le rôle du calcium dans la fluorescence reste peu probable, cette corrélation n'est peut-être que le fruit d'une coïncidence.

Turbidité :

Dans l'ensemble la turbidité, dans les opales laiteuses, sous les ultraviolets est fonction de leur opacité à la lumière blanche. Ceci pourrait laisser penser que le phénomène de diffusion affecte aussi les ultraviolets, donc les cavités poreuses (celles qui induisent cette diffusion) doivent être d'une taille voisine de la longueur d'onde des UV (de 250 à 350 nm). Cette taille voisine de celle des sphères de silice qui composent l'opale est tout à fait plausible, mais ce n'est qu'une hypothèse. Par ailleurs, nous savons que la taille de ces cavités peut aller jusqu'à plusieurs microns.

Phosphorescence : On note l'absence totale de phosphorescence sur tous nos échantillons.

4. SPECTROSCOPIE RAMAN

D'un point de vue global, les opales de la province de Shewa présentent des raies Raman typiques des opales de type volcanique. Dans le détail, il nous faut la comparer avec des opales du même type, mais aussi avec des opales sédimentaires, tout en expliquant l'origine de chaque raie au niveau de la phase de la silice à laquelle elle correspond.

a) Description des principaux domaines de nombre d'onde

Toutes les opales d'Ethiopie montrent un massif très fort dans domaine des petits nombres d'onde (typique des opales volcaniques), cette bande est aussi typiquement large : Elle s'étend de 100 à 600 cm^{-1} environ, sa largeur à mi-hauteur est de l'ordre de 200 cm^{-1} , et le maximum se situe vers 325 cm^{-1} .

Les raies, de l'épaulement du côté des petits nombres d'onde (côté gauche), sont celles de la tridymite- α et de la cristobalite- α , ceci jusqu'à 290 cm^{-1} inclus, qui est un maximum absolu pour les échantillons YM01 et YM06 uniquement (variété chocolat). Pour les autres échantillons le maximum se trouve autour de 328 et 339 cm^{-1} , ce qui est normal pour des opales volcaniques assez bien cristallisées (opales CT). La bande principale de la silice se situe entre 300 et 340 cm^{-1} pour les opales volcaniques, contre 375 à 420 cm^{-1} pour les opales sédimentaires. Plus le maximum de cette bande principale de l'opale se déplace vers les grands nombres d'onde, plus le désordre augmente (il peut atteindre 450 cm^{-1} dans une opale amorphe australienne et 490 cm^{-1} dans du verre de silice).

Puis, de 405 à 490 cm^{-1} , nous trouvons des pics caractéristiques du quartz- α sur l'épaulement situé du côté des grands nombres d'onde. On remarquera toutefois un certain décalage de ces pics avec les pics de référence. D'autre part, le quartz se trouve souvent dans l'opale sous la forme d'inclusions, il n'en est pas un composant, contrairement à la cristobalite- α et à la tridymite- α .

Très typique aussi des opales volcaniques est la zone globalement régulière (plane) et de faible intensité qui s'étend sur tout le domaine moyen jusque vers 1750 cm^{-1} .

Cette zone est toutefois marquée de quelques raies dont certaines sont comparables à celles du Suprasil, qui est un verre industriel totalement absent dans l'opale (Ostrooumov et al., 1999). Les raies à 602 et 640 cm^{-1} ne sont présentes que dans les opales chocolat (YM01, 05 et 06). Puis, vers 777 cm^{-1} , se trouve une raie commune aux phases α de la cristobalite, du quartz et du Suprasil. Elle est présente sur tous les échantillons, et semble être commune aux opales sédimentaires et volcaniques.

De 946 à 968 cm^{-1} nous pouvons trouver, sur tous les spectres (sauf dans YM06, apparemment anhydre), les pics fins de vibration du groupement Si-OH (hydroxyle) dus à la présence d'eau moléculaire (dont la large bande se situe plus loin, de 2800 à 3500 cm^{-1}) (*Mc Millan et al., 1986*).

Vers 1077 cm^{-1} , sur tous les spectres, c'est une raie de la cristobalite, visible très clairement sur le spectre de référence de celle-ci.

Nous avons ensuite successivement du quartz entre 1176 et 1192 cm^{-1} , ainsi qu'à 1220 cm^{-1} , puis, sur l'opale de feu laiteuse YM09, à 1438 cm^{-1} , un pic d'origine inconnue.

Point important, à 1493 cm^{-1} très exactement, un pic bien prononcé mais de largeur quasi nulle peut être observé sur tous les spectres. Il s'agit en fait d'un artéfact (glitch) constitué d'un point isolé que le logiciel relie au reste du spectre (comm. pers., Fritsch, 2002).

Vers 1630 cm^{-1} , on trouve systématiquement une bande faible et large qui se termine par une chute d'intensité. Cette bande serait liée à l'eau : plus il y a d'eau, plus elle est marquée (comm. pers. Fritsch 2002). Cette bande est difficile à interpréter car elle se superpose au début d'un artéfact connu de l'appareil. Cet artéfact s'étend de 1750 à 2250 cm^{-1} environ.

Enfin, le dernier domaine est très typique des opales : la large bande assez forte et dissymétrique, due à l'eau moléculaire, se situe entre 2800 et 3500 cm^{-1} avec un sommet à 3200 cm^{-1} environ.

Puis vers 2860 cm^{-1} , et de 2920 à 2950 cm^{-1} , deux pics de forte intensité, que l'on aurait tendance à attribuer à des traces de doigts, seraient en fait significatifs, selon des travaux récents (comm. pers., Fritsch, 2002). Ces pics forment parfois une bande entre leurs deux positions.

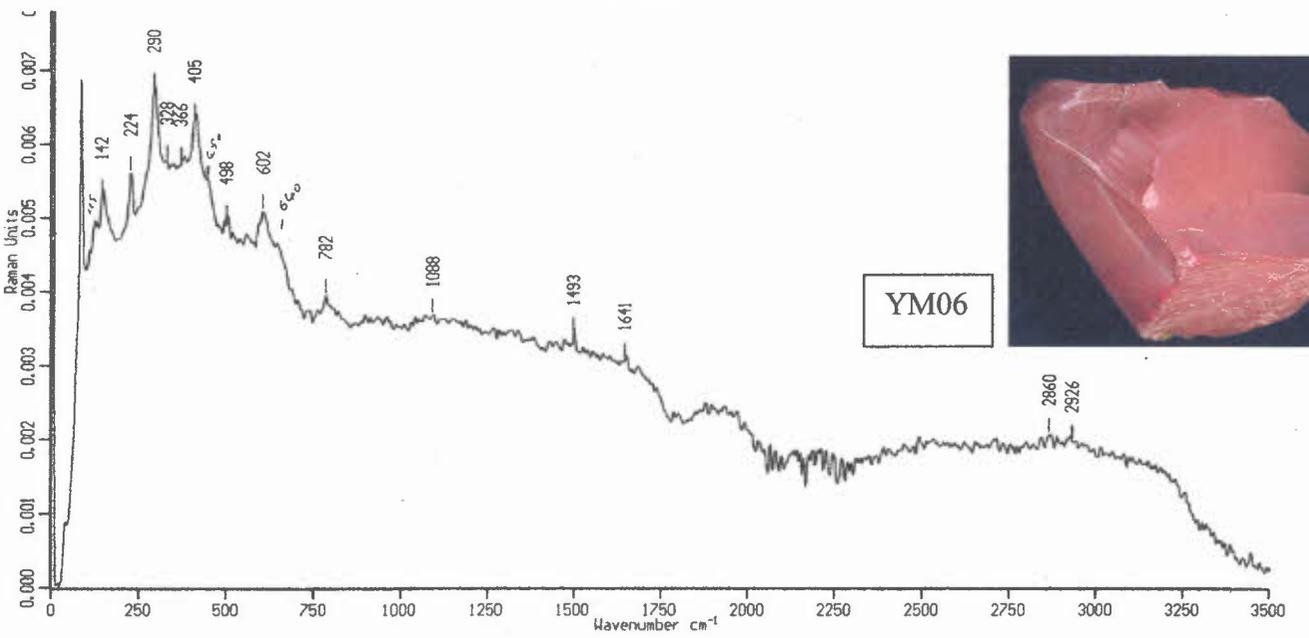
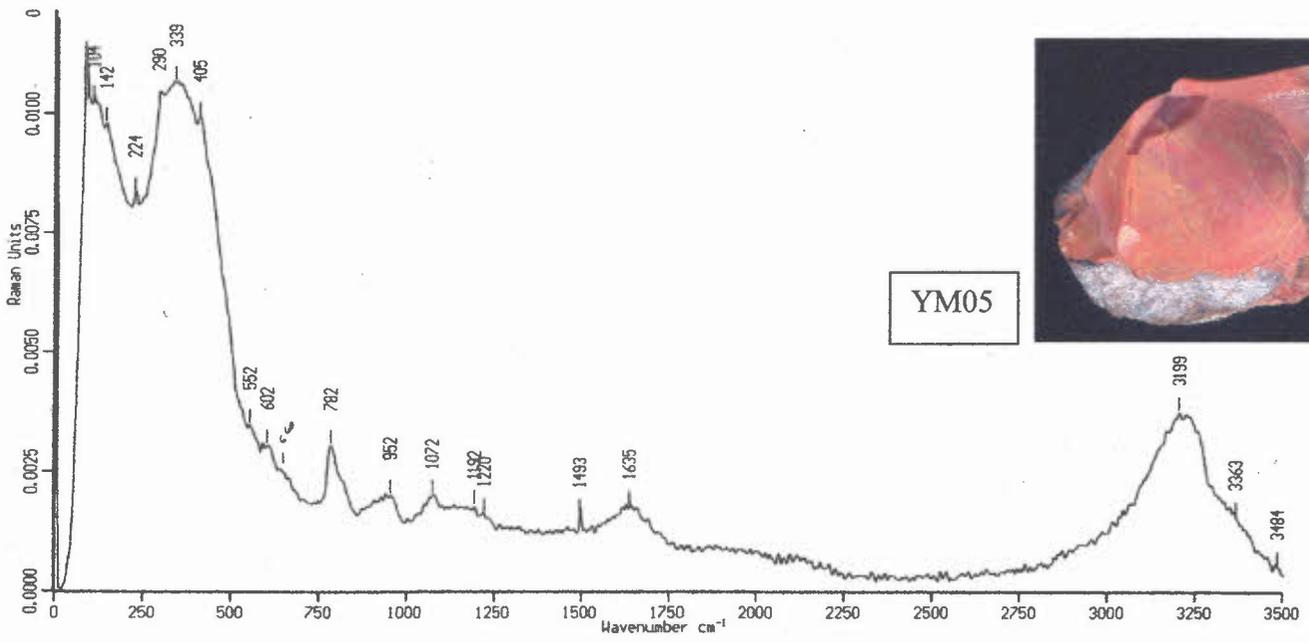
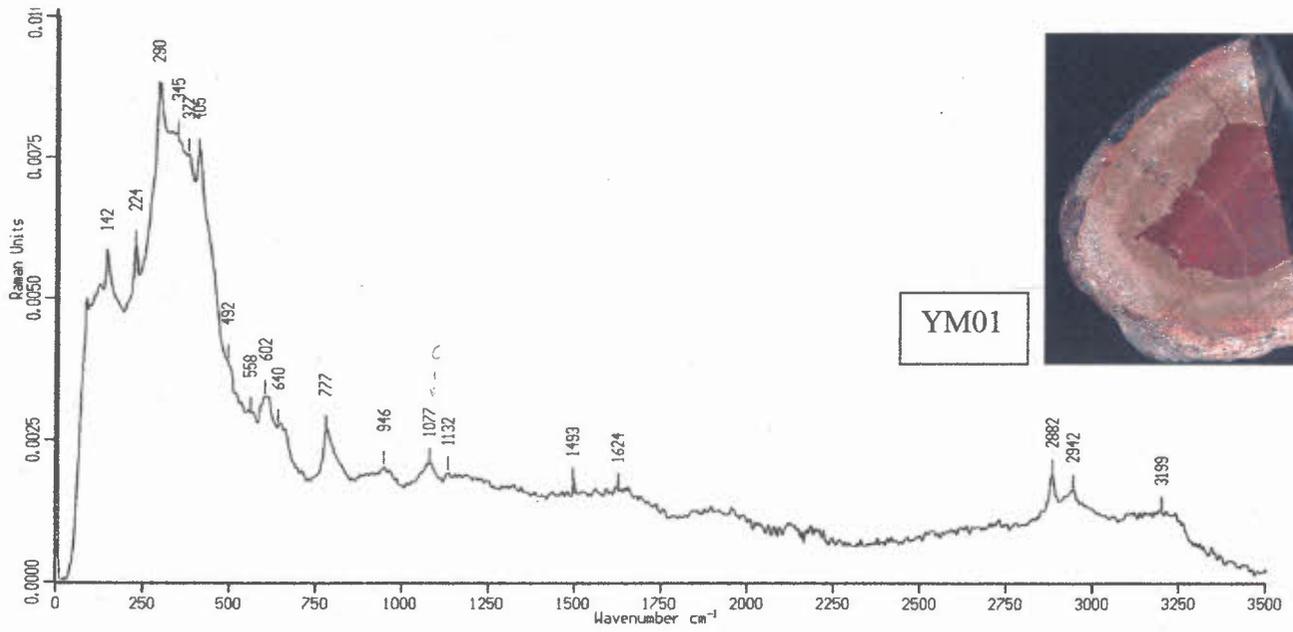
Voici un tableau permettant la comparaison des spectres Raman des opales d'Ethiopie avec ceux des opales du Mexique (volcaniques) et ceux des opales d'Australie (sédimentaires). Ces données sont tirées d'un article (*Ostrooumov et al., 1999*) traitant de la spectrométrie Raman et de la diffraction des rayons X appliquées aux opales.

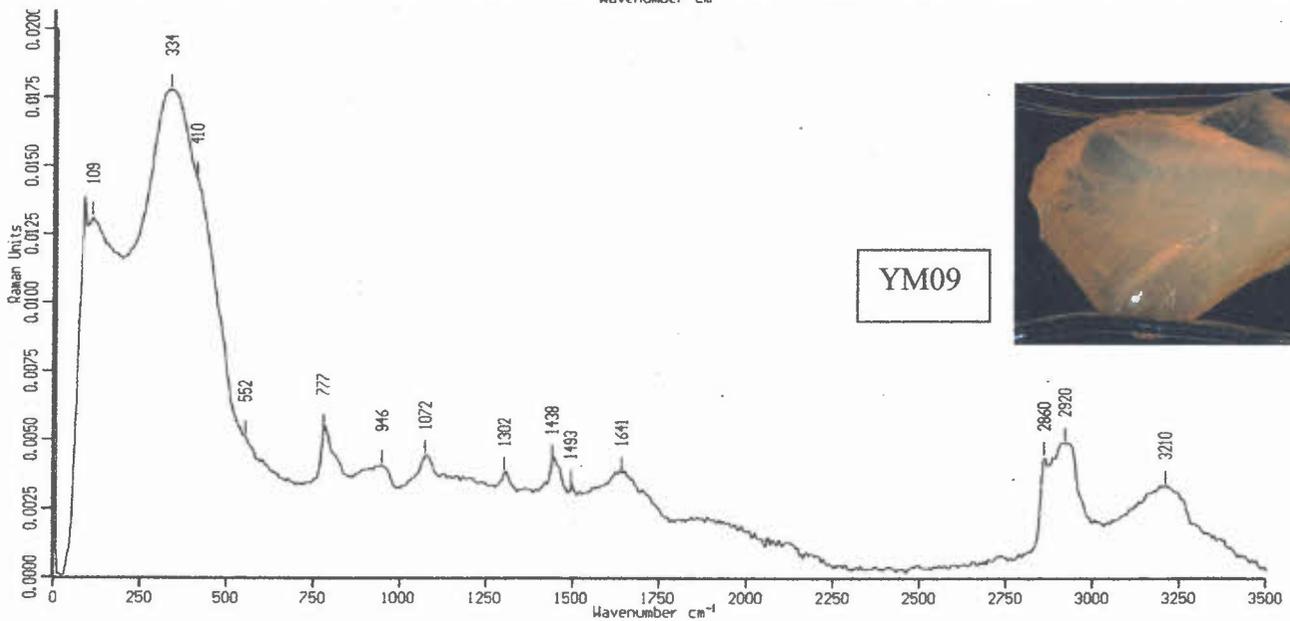
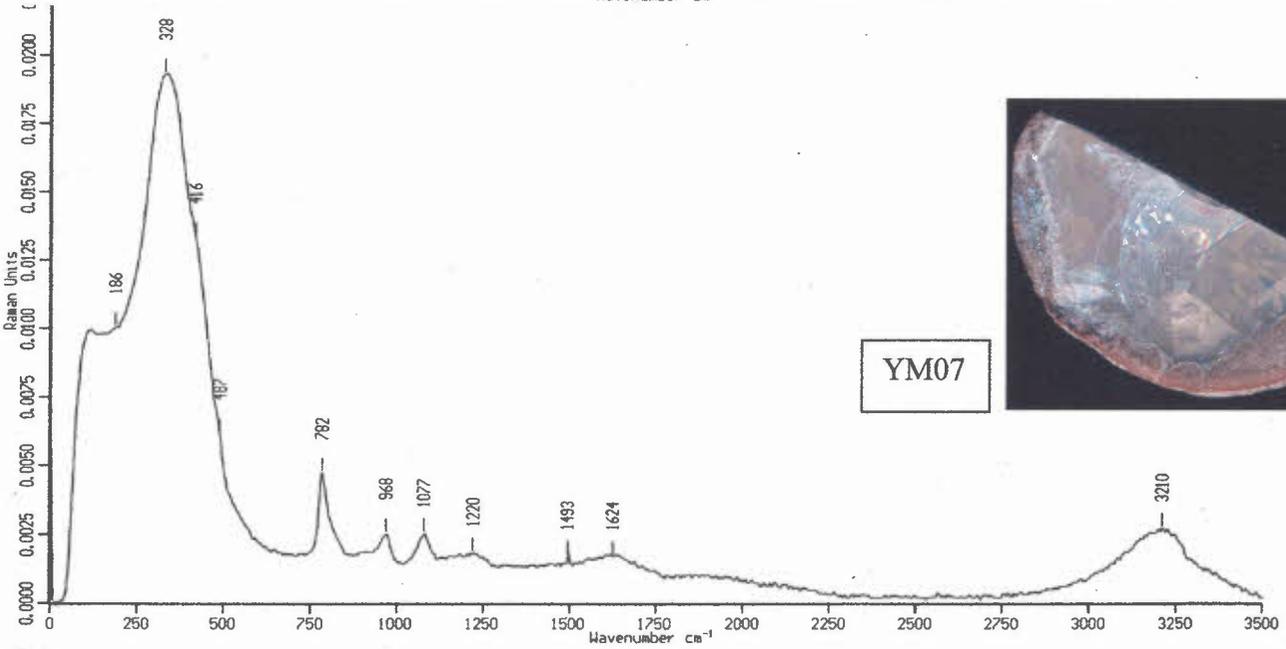
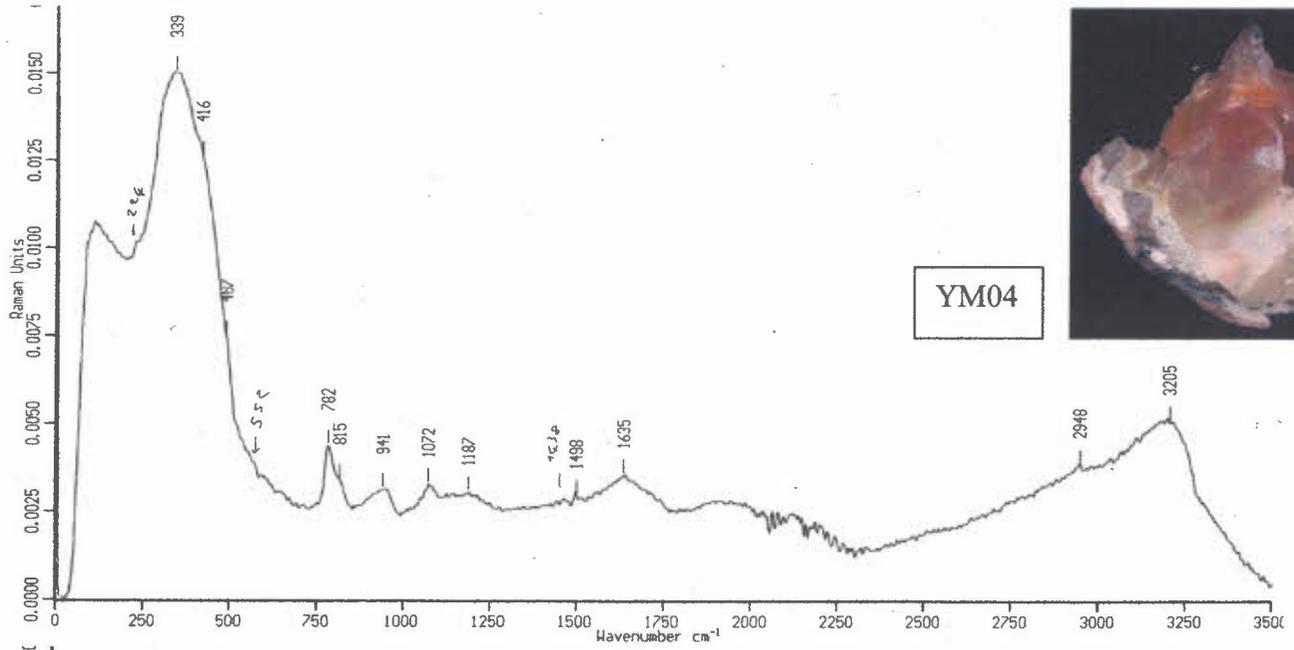
Nous tentons aussi, dans les deux premières colonnes, de différencier les spectres Raman des différentes variétés d'opales trouvées dans cette province de Shewa. C'est pourquoi les spectres Raman sont présentés immédiatement après ce tableau.

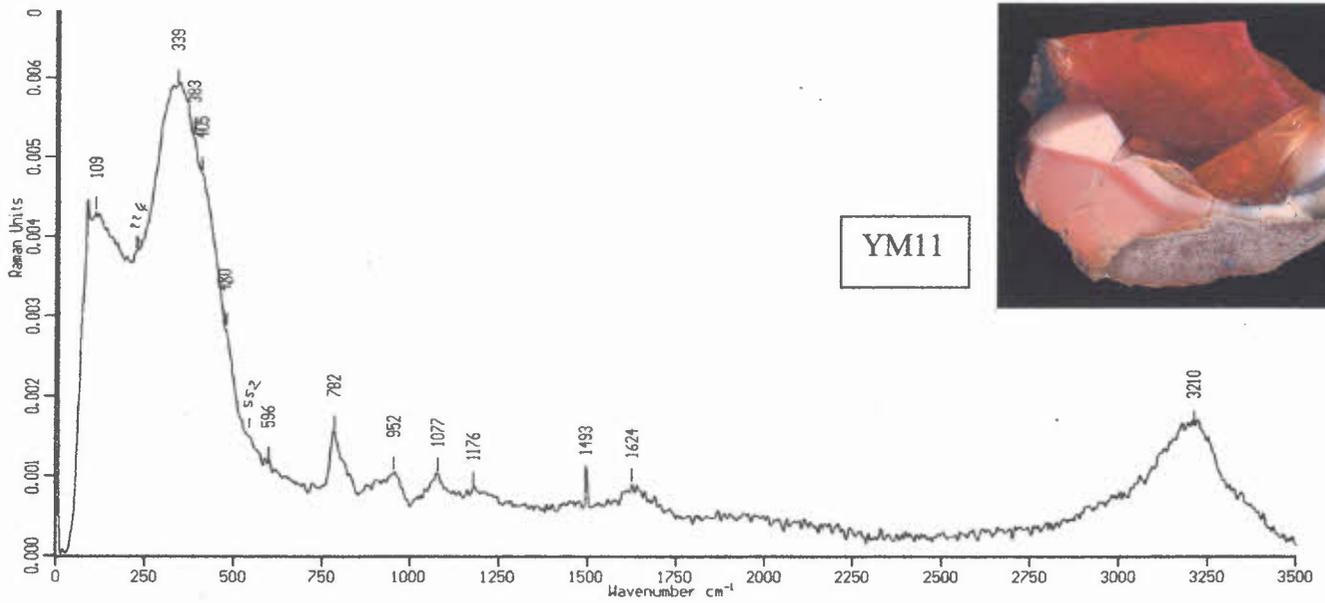
opale de feux chocolat	O.crystal laiteuse et girasol	Ethiopie	Mexique	Australie	Suprasil	tridymite- alpha	Cristobali- te-alpha	Quartz- alpha	H2O et- OH
104		104				105	105		
109-115		109-115	115	112-115		115	113		
142		142	129-133	130-135			129	128	
				202		210		208	
224		224	233	240-245			233		
290		290	272	285-290		280	275		
				300-305		304			
328 & 339	328 & 339	328 & 339	325-328	330-335		353		356	
405		405	403					397	
	410-416	410-416	412				416		
				380-420	437	433			
480-498	480-498	480-498	460-464	450-465	490	456		464	
			512			514			
				547-552					
602		602	604-609	596-611	606				
640		640	630-635				634		
777 & 782	777 & 782	777 & 782	777-790	785-800	800		785	800	
946-968	946-968	946-968	958-966	950-975					970
1077	1077	1077	1068-1075	1060-1070	1055		1079		
1176-1192		1176-1192	1196-1223	1155-1205	1200			1161	
1220	1220	1220				1227			
	1438	1438							
1624-1635	1624-1635	1624-1635	1575-1620	1590-1696					1645
			1893-1920	1875-1945					
				2100-2125					
				2420-2500					
2860-2940		2860-2940							
3200-3210	3200-3210	3200-3210	3210-3225	2910-3225					3225
				3280-3305					
			3340-3360	3320-3345					3450

(Figure 39. Tableau de comparaison des résultats de spectroscopie Raman exprimés en cm^{-1}).

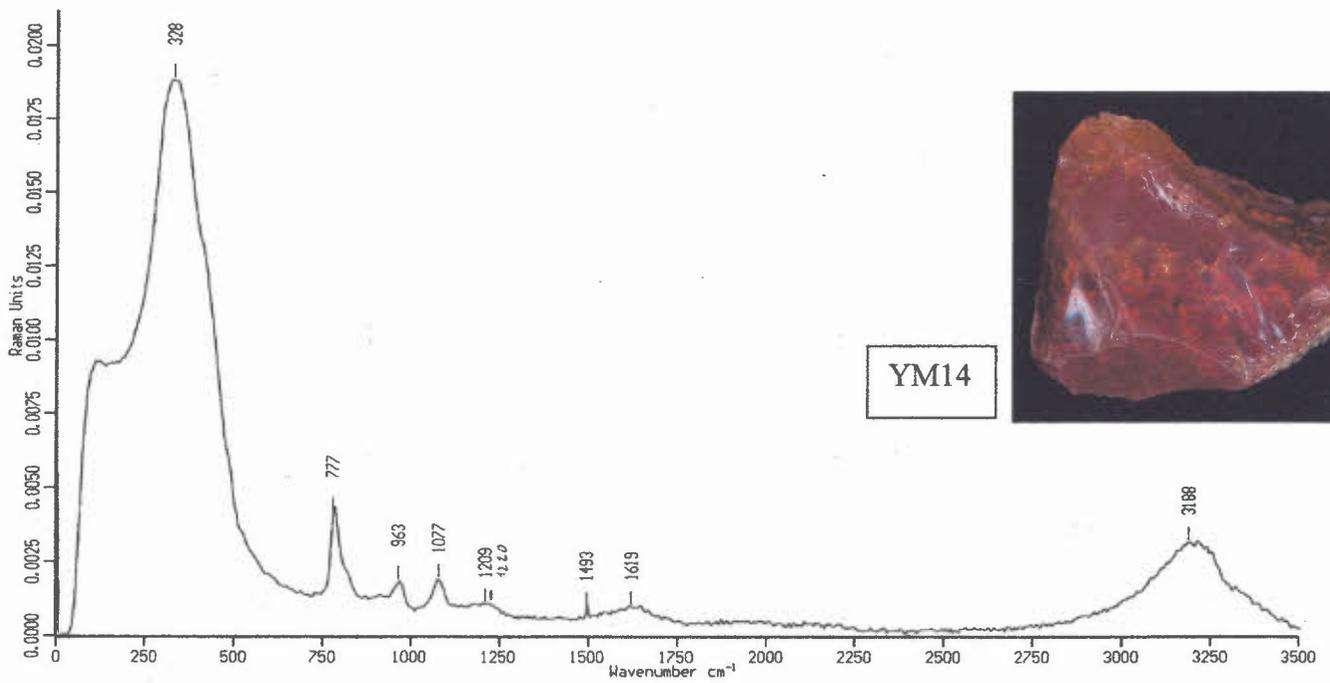
*sur fond hachuré, des mesures isolées, difficiles à expliquer, qui demandent à être confirmées.







YM11



YM14



b) Remarques concernant les variétés et les caractéristiques physiques

Certains pics sont exclusifs des opales « chocolat » (YM01 05 et 06) :

142 cm^{-1}

290 cm^{-1}

405 cm^{-1}

602 & 640 cm^{-1}

Les opales de feu en général (mis à part la bande principale):

224 cm^{-1} (YM04 en partie)

1190 cm^{-1}

Cas particulier d'une opale de feu très claire et laiteuse (YM09) :

1438 cm^{-1}

Au niveau de l'allure générale de la courbe des spectres, on constate que les opales de feu « chocolat » ont, au niveau du massif de faible nombre d'onde, une allure très découpée et qui forme un plateau de 290 à 405 cm^{-1} (doublet). Alors que les opales de qualité cristal (même les opales de feu) montrent une courbe lisse, une bande principale fine et sans épaulement. Cela provient de l'absence de certaines raies du quartz et de la tridymite dans ces opales.

5. DIFFRACTION DES RAYONS X

Sur le graphique ci-dessous, les positions exactes des pics ne sont pas disponibles. Nous nous contenterons de valeurs approximatives sous la forme d'encadrements. Les valeurs indiquées sont issues de l'article de référence (*Ostrooumov et al., 1999*) et se sont des valeurs classiques pour des opales.

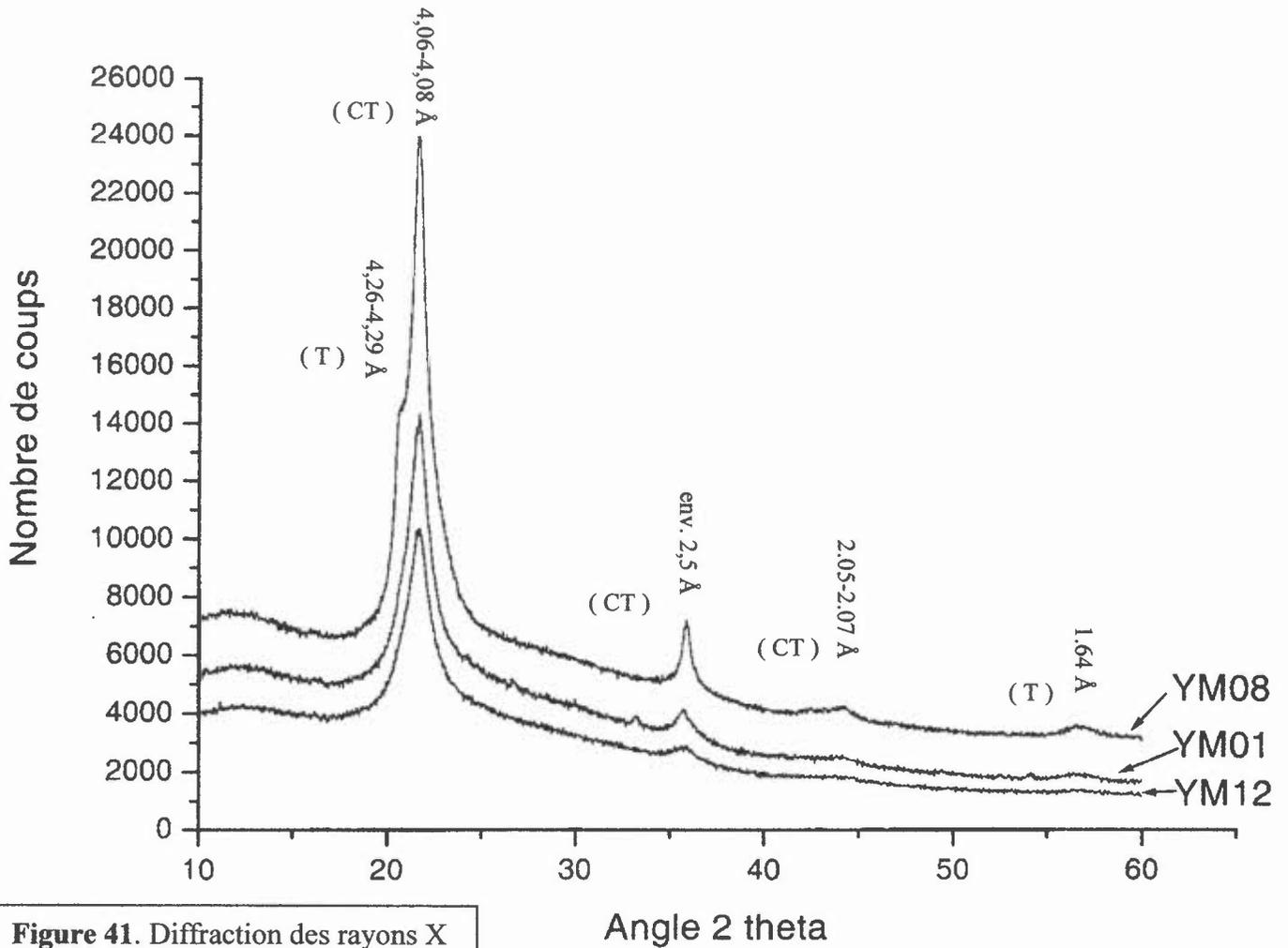
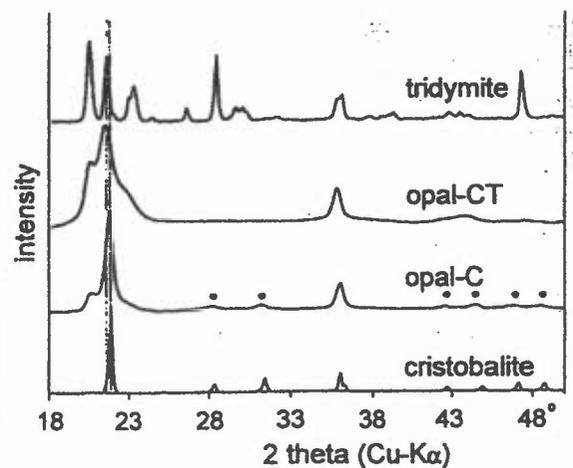


Figure 42. Structure of Opaline and Microcrystalline silica (*Graetsch, 1994*)



Les réflexions intenses à 4,26-4,29 Å (T) et 4,06-4,08 Å (C,T) sont caractéristiques des phases cristobalite et tridymite présentes dans l'opale. L'opale YM08 est donc clairement identifiée comme étant une opale CT car le premier pics y est très bien marqué.

Le pic d'intensité variable à 2,5 Å est commun aux deux phases. Mais sa faible intensité dans le spectre de YM12, associé à l'absence du pic compris entre 4,26 et 4,29 Å (tridymite), montre que nous sommes en présence d'une opale C.

Puis, vers 2,05 Å et 1,62 Å, ces bandes larges de faibles intensités sont aussi caractéristiques des opales CT. Leur absence dans le spectre de YM12 vient confirmer qu'il s'agit bien d'une opale C.

En définitive, YM08 et YM12 sont clairement identifiées selon la classification minéralogique comme étant respectivement une opale CT et une opale C. Le cas de YM01 est beaucoup moins évident.

En effet, le pic caractéristique de la tridymite (4,26-4,29 Å) y est absent. De plus le pic situé à 2,5 Å est d'une intensité assez faible, et les bandes larges vers 2,05 Å et 1,62 Å sont très peu marquées.

Mais en s'appuyant sur le spectre Raman de cet échantillon, on s'aperçoit que la position du maximum apparent de la bande principale de cette opale est située vers 328 cm⁻¹. Or nous savons que cette position correspond plutôt à une opale assez bien cristallisée (opale CT).

De plus, le pic à 290 cm⁻¹ très bien marqué, puisqu'il s'agit du maximum absolu du spectre Raman de YM01, correspond à la tridymite (*Ostrooumov et al., 1999*). Voici donc un bon exemple de complémentarité entre la spectrométrie Raman et la diffraction des rayons X.

6. ANALYSE CHIMIQUE : JEOL 5800

Tous les échantillons étudiés présentent une quantité à peu près constante d'aluminium (en remplacement du silicium). Il en va de même pour l'oxygène qui fait partie de la formule chimique de l'opale.

Quant à l'or et au palladium, ils sont dus à la métallisation des échantillons, cette préparation étant d'ordinaire indispensable à l'évacuation des charges négatives du faisceau d'électrons avec lequel nous bombardons la surface des échantillons. Nous pouvons d'ailleurs remarquer l'absence de cette pollution dans les résultats obtenus sous vide faible (« low vacuum »), pour l'analyse des inclusions de la pièce YM04 : Dans ces conditions la métallisation n'est plus nécessaire car les particules restantes, dans cette atmosphère appauvrie, suffisent à l'évacuation des charges d'accumulation. De plus, comme nous l'avons expliqué dans le chapitre sur les méthodes d'analyse, un phénomène de dégazage des pierres poreuses vient aider un peu plus à l'évacuation de ces charges (dans quelques cas rares).

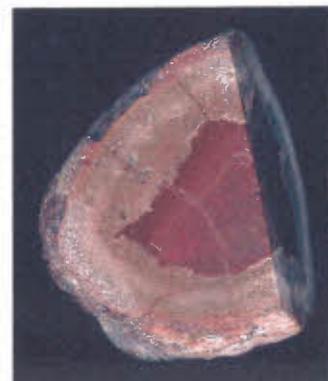
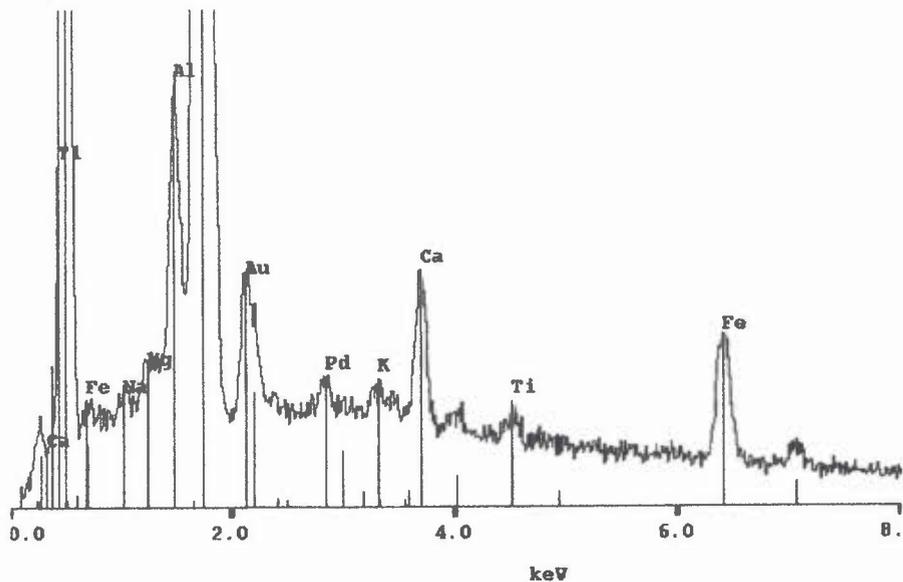
Les éléments présentant de réelles variations sont les suivants : le calcium, le potassium, le titane et le fer (qui participe à la coloration des opales de feu). Dans le tableau suivant, les éléments à forte teneur sont soulignés.

YM01	K	<u>Ca</u>	<u>Ti</u>	<u>Fe</u>
YM04	K	<u>Ca</u>		Fe
YM05	K	<u>Ca</u>		Fe
YM06	K	<u>Ca</u>	<u>Ti</u>	<u>Fe</u>
YM08	K	Ca		
YM09	K	Ca	<u>Ti</u>	Fe
YM10	K	<u>Ca</u>		Fe
YM11	K	<u>Ca</u>		
YM14	K	<u>Ca</u>		Fe

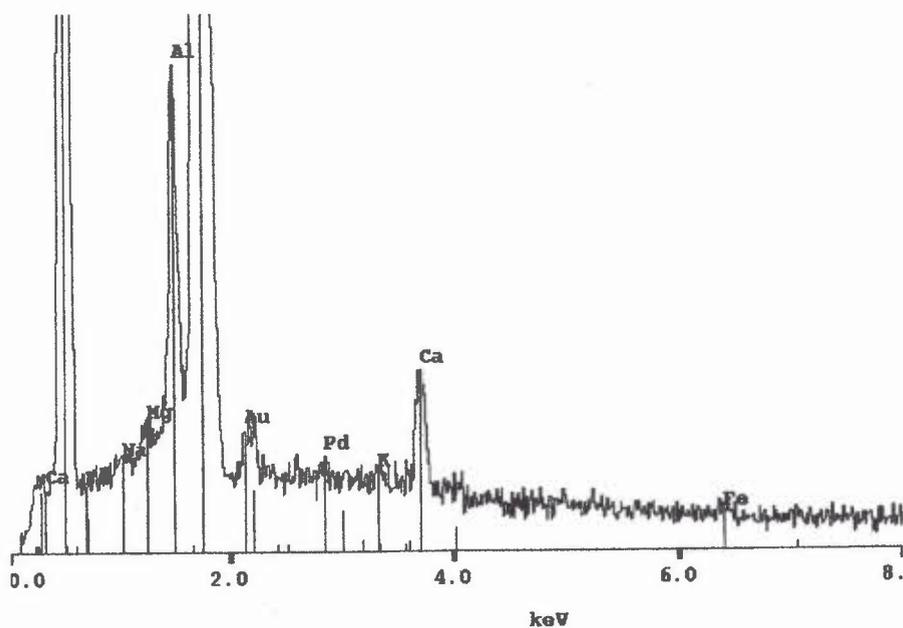
Les graphiques d'analyses chimiques suivants sont illustrés par les photos des opales correspondantes. Ceci met en évidence le rôle que jouent ces impuretés dans l'aspect et notamment dans la couleur des échantillons étudiés.

Sur ces graphiques, les pics du silicium et de l'oxygène ont été tronqués au profit des éléments présents en moindre quantité et ne faisant pas partie de la formule chimique de l'opale.

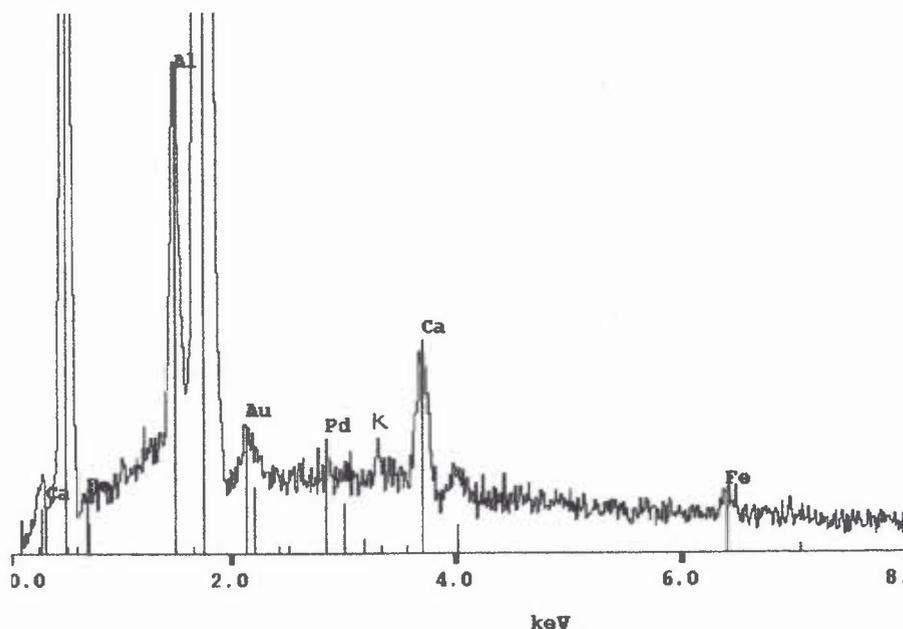
Ils sont aussi présentés sous leur forme linéaire (et non logarithmique) afin de faciliter l'utilisation du tableau de correction du Jeol 5800 .



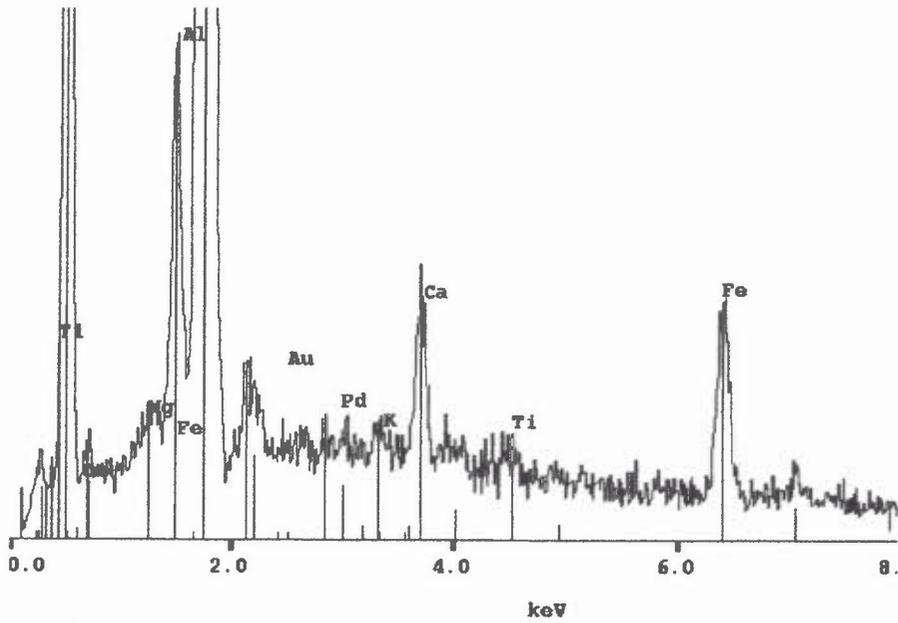
YM01 (801 FS)



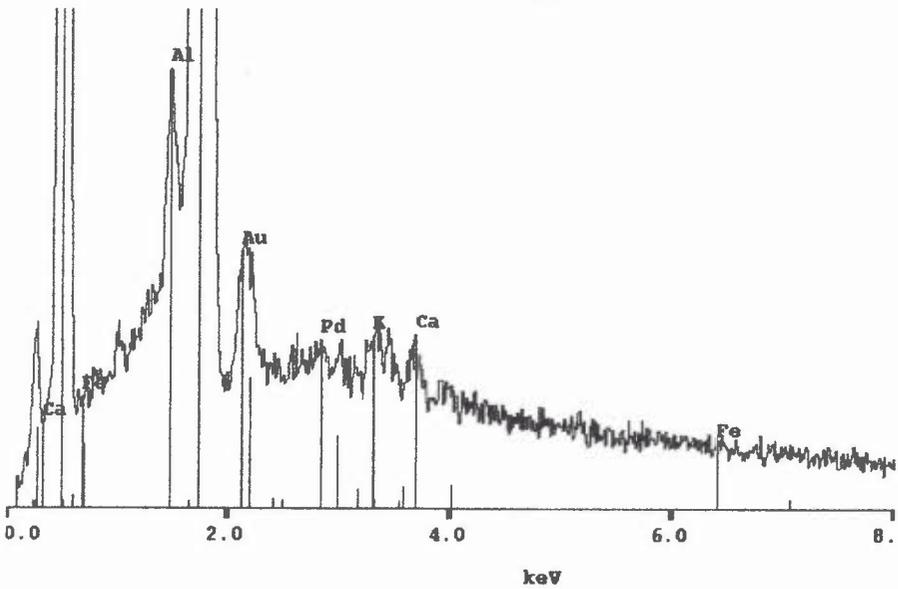
YM04 (417 FS)



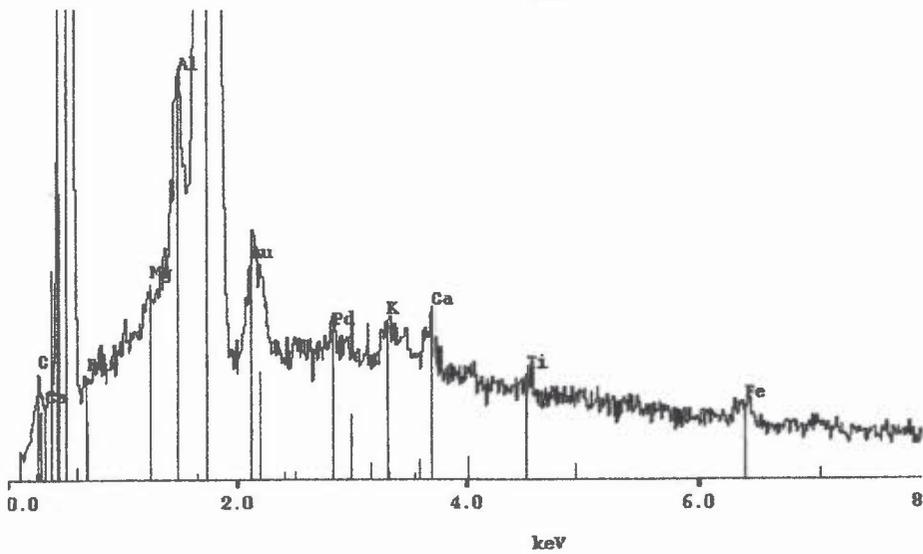
YM05 (348 FS)



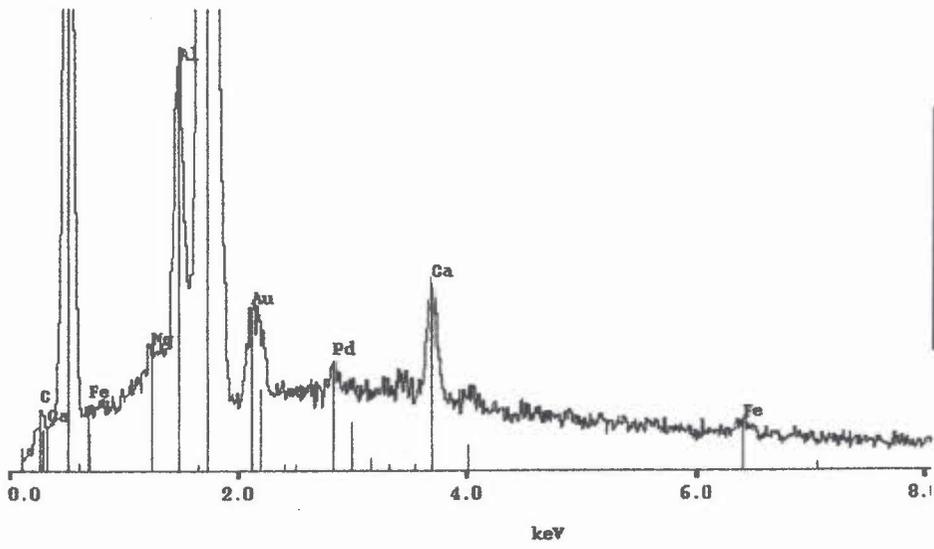
YM06 (299 FS)



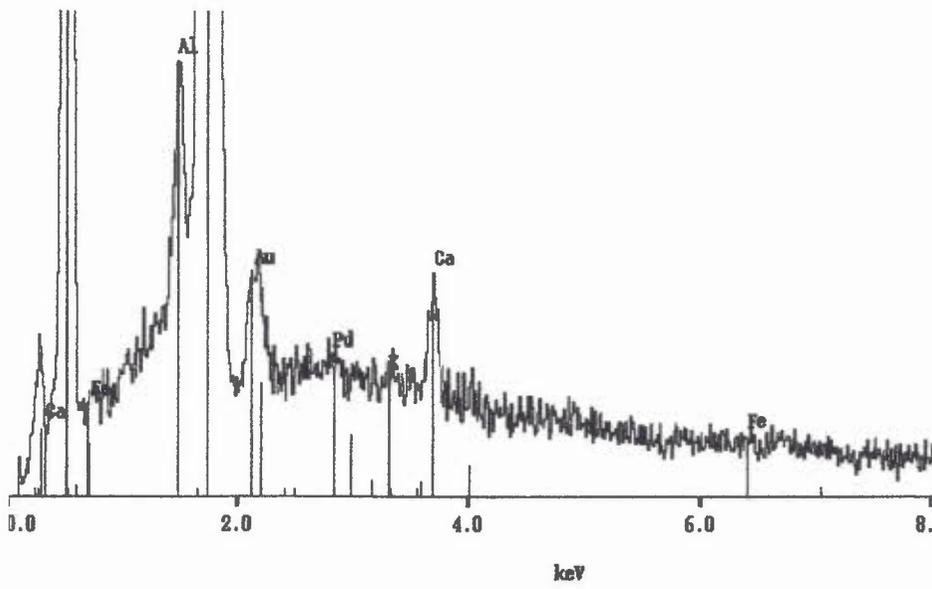
YM08 (557 FS)



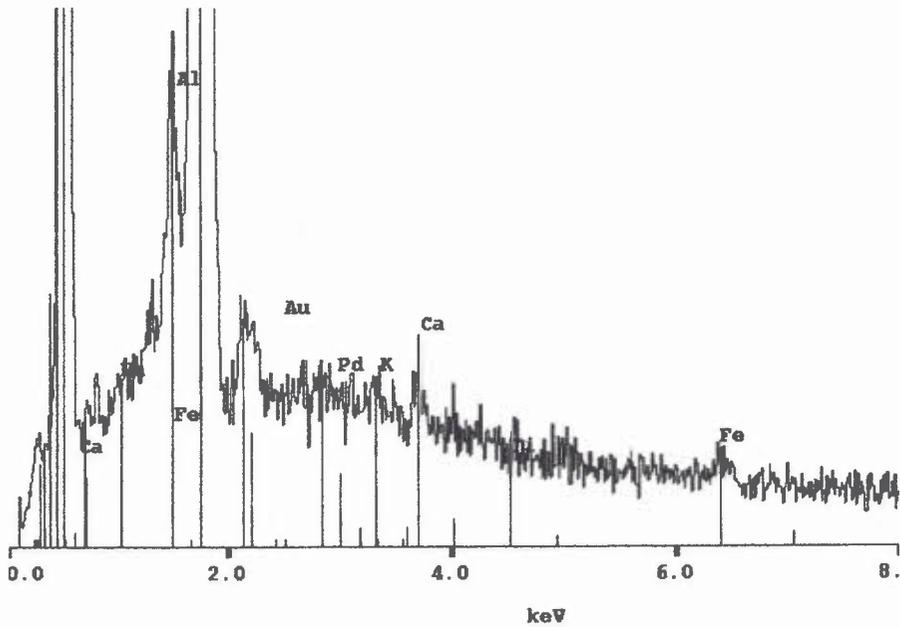
YM09 (548 FS)



YM10 (792 FS)



YM11 (309 FS)



YM14 (248 FS)

Le **potassium** n'est présent que dans de très faibles proportions, mais il est présent dans tous les échantillons. Par contre le calcium, le fer et le titane peuvent varier de manière importante d'un échantillon à l'autre. Le **titane**, s'il est détecté par cet appareil, est obligatoirement présent en grande quantité, compte tenu de la sensibilité du Jeol 5800 à cet élément.

Le **calcium** semble être lié à l'opacité, car les pierres très riches en calcium sont opaques et poreuses. Lorsqu'elles sont nobles, leurs jeux de couleurs sont plus visibles après immersion. En effet, le fait d'absorber de l'eau rend sa transparence à la pierre, car l'opacité provient d'une multitude de cavités bien réparties dans la pierre. Ces cavités agissent comme autant de centres diffusants (Fritsch et Rossman, 2001) ; or l'eau ayant un indice de réfraction assez voisin de celui de l'opale, elle est capable de rendre à ce volume une certaine « homogénéité optique » en comblant ces espaces d'indice de réfraction trop faible.

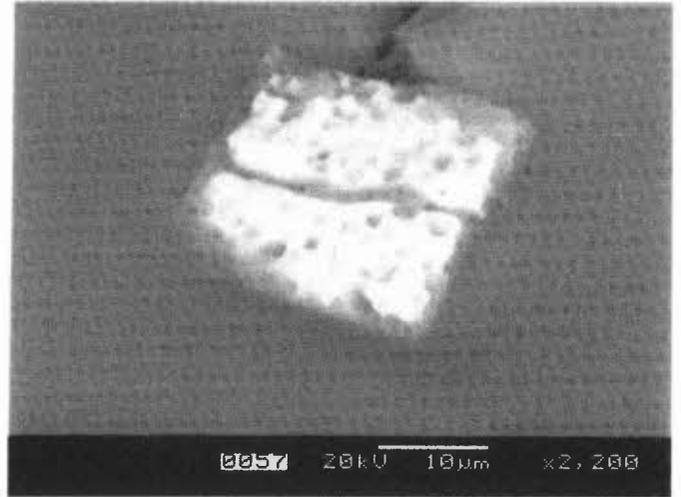
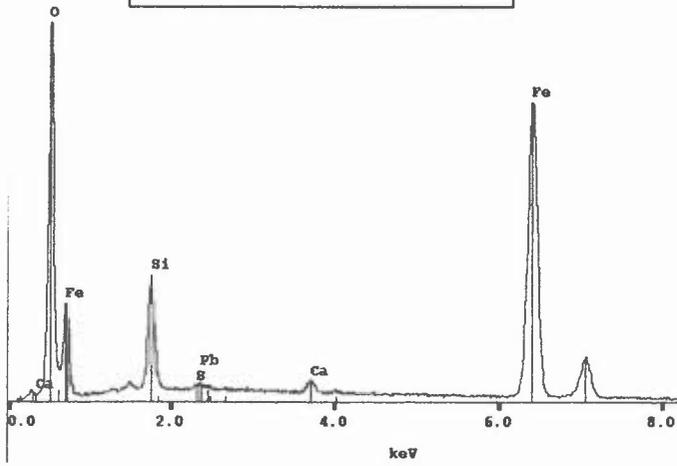
Donc le calcium serait lié à la porosité de l'opale, mais en est-il un facteur ? Le calcium étant très soluble dans l'eau, il peut aussi s'être infiltré après la formation de l'opale poreuse.

Le **fer** est présent dans toutes les pierres ayant une couleur jaune ou orange. Les plus foncées, de la variété « chocolat » typique de l'Ethiopie, ont une très forte teneur en fer. Mais il peut se trouver sous une forme moins diffuse, notamment dans l'échantillon YM04, où il se concentre sous la forme d'inclusions cristallines d'oxyde de fer. Ces inclusions sont très grosses aux endroits où la pierre apparaît blanche et laiteuse (poreuse). Par contre ces cristaux sont plus petits, presque microscopiques, là où l'opale est fortement orangée et non poreuse. L'analyse de l'opale blanche et poreuse entourant les grosses inclusions ne révèle d'ailleurs qu'une faible quantité de fer. Je rappelle que cette blancheur n'est qu'apparente, car une fois imbibée d'eau cette zone est orange clair, c'est bien d'opale de feu qu'il s'agit.

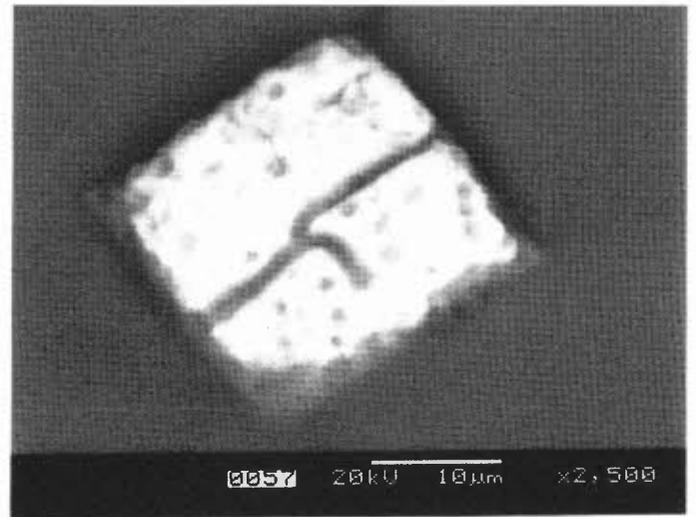
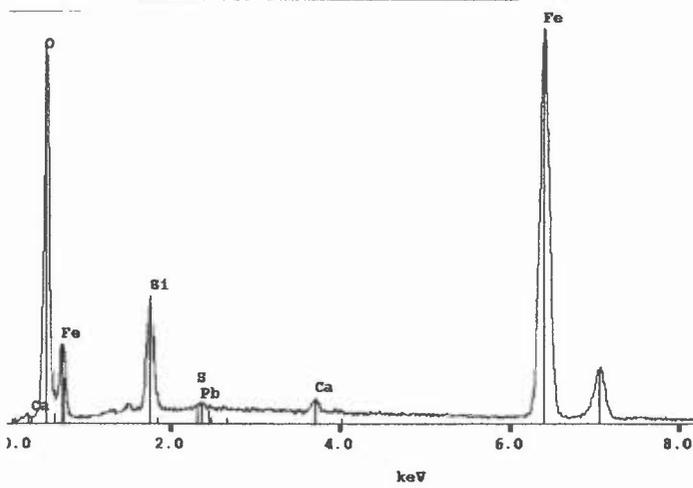
Cette analyse chimique des inclusions de l'échantillon YM04 n'a pu être obtenue que dans des conditions particulières : L'échantillon YM04 est le seul à avoir été analysé au Jeol 5800 sous la forme de cassures fraîches et sous vide secondaire. En effet les autres échantillons ont tous été analysés d'une manière plus traditionnelle : après polissage et sous vide poussé.

Or l'étude de cet échantillon en imagerie électronique, sur le MEB haute résolution (Jeol 6400), n'avait révélé aucune inclusion, et ce aussi bien sur des cassures fraîches que sur des cassures ayant subi une attaque acide ménagée (HF). Il est difficile d'expliquer cette absence d'inclusion en imagerie électronique, mais les photos thermiques réalisées avec le Jeol 5800 sont satisfaisantes : Il s'agit de petits cubes d'environ 20 µm de côté, plus ou moins fendus et présentant des cratères probablement dus à une oxydation par l'eau.

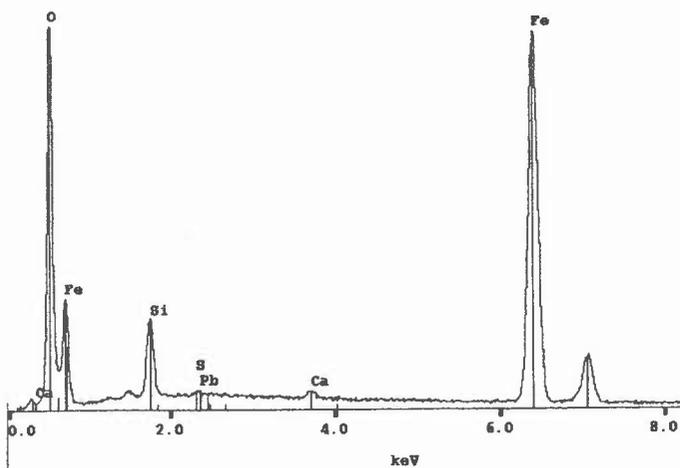
YM04 incl1 5120FS



YM04 incl2 4173FS



YM04 incl3 4337FS



Johnson et Hoover ont également décrit de telles inclusions dans leurs articles sur les opales d’Ethiopie et du Mexique. La plupart des inclusions dans les opales transparentes à translucides sont de petits cristaux de composition inconnue, avec parfois des fêlures de tension (Johnson et al., 1996). Il s’agirait probablement, d’après leur morphologie et leur couleur, de cristaux de pyrite en cours d’oxydation (Hoover et al., 1996). D’après Hoover, ces cristaux auraient grandi pendant la sédimentation du gel de silice.

Or l’analyse chimique au M.E.B. de ces inclusions nous a montré qu’elle sont constituées d’oxygène et de fer : Il ne peut-donc pas s’agir de pyrite (FeS_2), mais peut-être de pyrite altérée par l’eau. L’hématite correspondrait bien à la composition, ainsi qu’à cette coloration orange à rouge, mais elle appartient au système rhomboédrique, non pas au système cubique. Les proportions de fer et d’oxygène sont presque égales sur le graphique, mais il faut tenir compte de la sensibilité de l’appareil aux différents éléments chimiques selon leur masse atomique. Le tableau de correction du Jeol 5800 révèle que la quantité de fer est largement supérieure à celle d’oxygène. De plus, une partie de l’oxygène détecté appartient à l’opale environnante puisque l’on capte aussi un signal non négligeable de silicium dans l’analyse chimique de ces inclusions. Ceci ne correspond donc pas aux proportions de l’hématite (Fe_2O_3).

L’expérience n’a pas été menée dans des conditions de mesure quantitative, mais les proportions relatives des éléments détectés restent valables, car on utilise ici le tableau de correction de la sensibilité du détecteur du M.E.B. aux éléments chimiques. De plus, nous avons pu vérifier l’utilité de ce tableau de correction lors de l’analyse par fluorescence aux rayons X.

Ces inclusions cristallines semblent avoir un lien avec la coloration de l’opale de feu, soit lors de leur formation (appauvrissement du milieu environnant en fer, diminution de la coloration), soit lors de leur dégradation par l’eau, avec la formation d’un composé ferrifère inconnu (augmentation de la coloration). Si leur composition chimique est maintenant connue (oxygène et fer), la molécule en question reste à découvrir.

7. FLUORESCENCE AUX RAYONS X

Les conditions de mesures sur cet appareil peuvent être paramétrées de façon à faire ressortir les éléments majeurs constituant un échantillon, ou pour en mesurer les impuretés ou traces.

Utilisé en mode « Geological majors » il vient compléter l'analyse au microscope électronique à balayage, car l'analyse de l'échantillon est « globale » étant donné que la fluorescence est un phénomène diffus.

Le M.E.B, quant à lui, ne permet qu'une analyse de surface, et de surcroît très ponctuelle, donc le résultat peut dépendre du choix de la région intéressante à étudier.

Il permet aussi de vérifier et de corriger le fait que la sensibilité du détecteur du M.E.B. varie en fonction de la masse atomique d'un élément donné : Ici nous pouvons vérifier que la quantité de fer détectée (pour une même hauteur de pic) est doublée en fluorescence X par rapport à celle de calcium et de potassium. Or, la table de correction du M.E.B. permet de corriger la quantité de fer détectée en la doublant, preuve de l'utilité et de l'exactitude de cette table.

Cette méthode permet donc de détecter du fer et mais aussi du titane dans l'échantillon YM08, dans les conditions « Geological majors », alors que ce signal est faible et noyé dans le bruit de fond sur le M.E.B Jeol 5800. Bien sûr, une plus grande accumulation de spectres aurait peut-être révélé la présence de titane, mais pour une durée égale de manipulation, la fluorescence X donne de meilleurs résultats

Dans des conditions dites « medium elements » nous pouvons mesurer plus précisément le fer, mais surtout nous voyons apparaître des éléments trace, plus lourds.

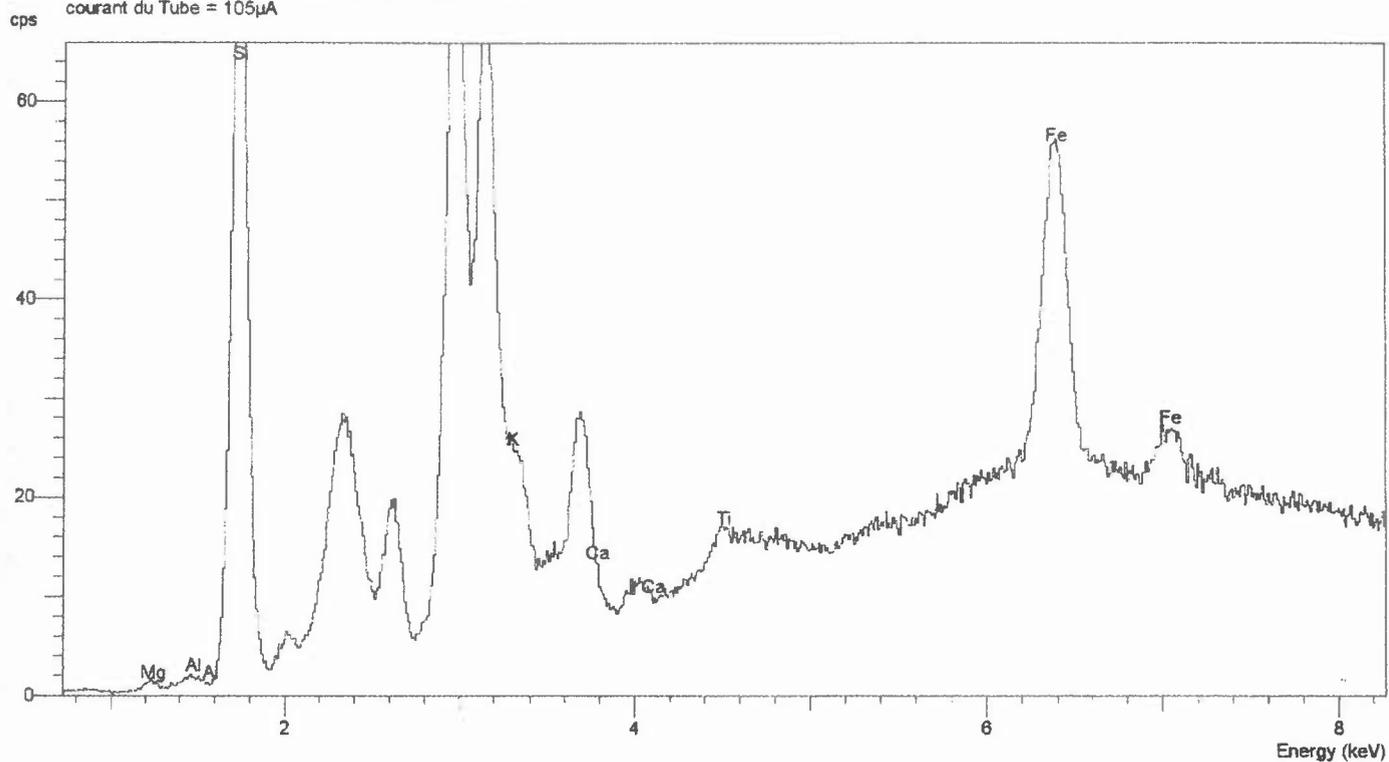
L'échantillon d'opale « chocolat » YM06 étant plus beaucoup plus poreux que l'opale cristal YM08, nous ne sommes pas étonnés d'y voir se concentrer de tels éléments :

On y trouve en majorité du strontium, du niobium et du plomb. La pièce YM08 ne compte qu'un léger pic d'Arsenic.

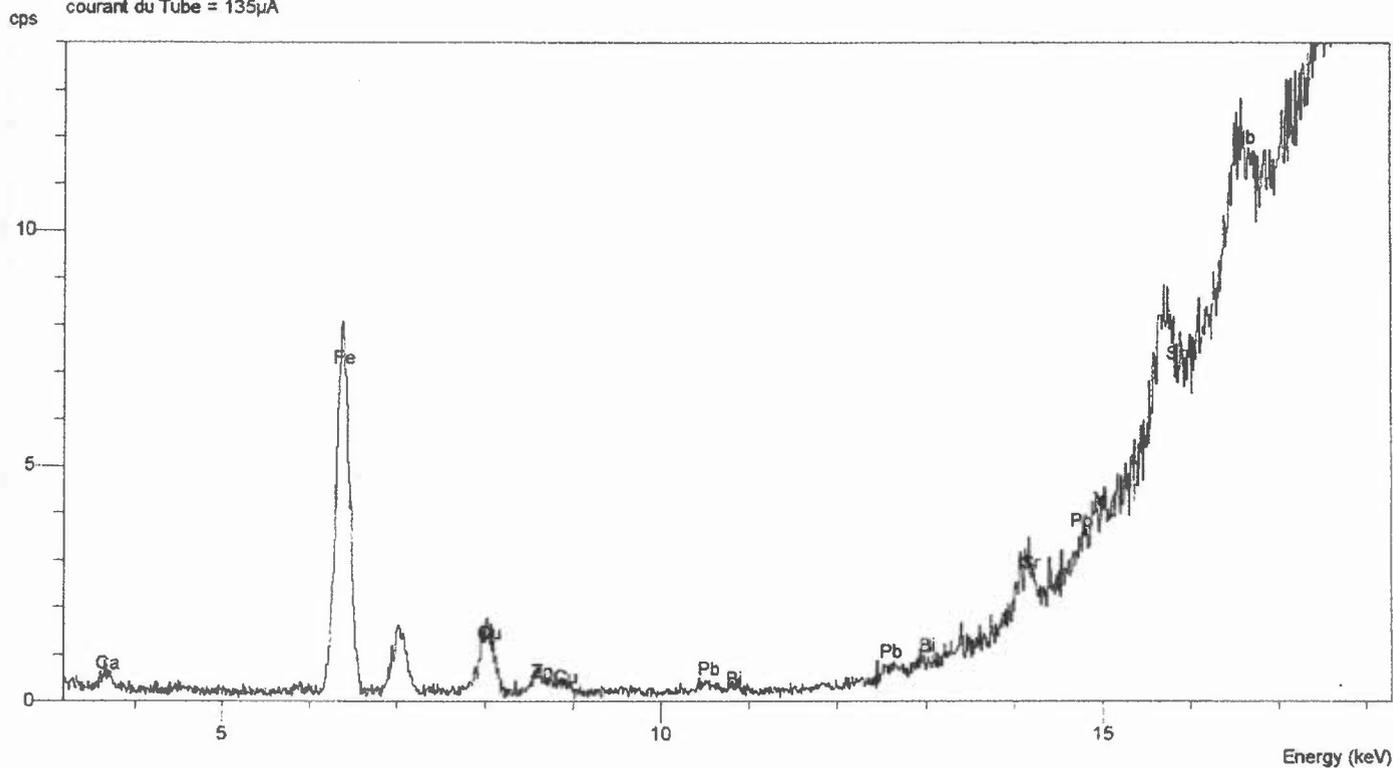
Dans les quatre graphiques suivants :

- les domaines affichés sont légèrement variables.
- Dans les deux graphiques obtenus en conditions « medium element », le cuivre et le zinc détectés sont des artéfacts.

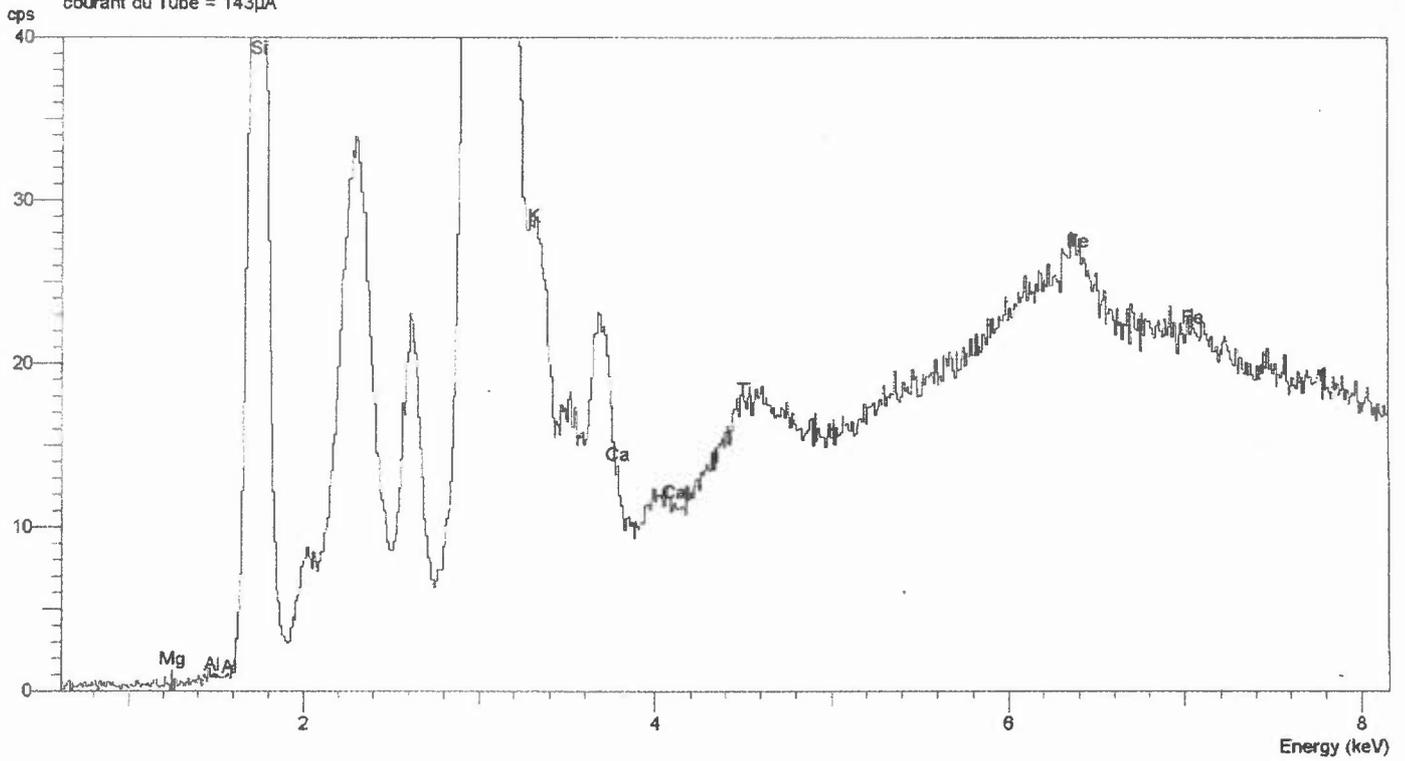
YM06gm (21-Jun-2001 12:10)
Conditions Fixes : Geological majors
Temps Réel d'Acquisition = 60,0 s, realtime = 110,4 s
courant du Tube = 105µA



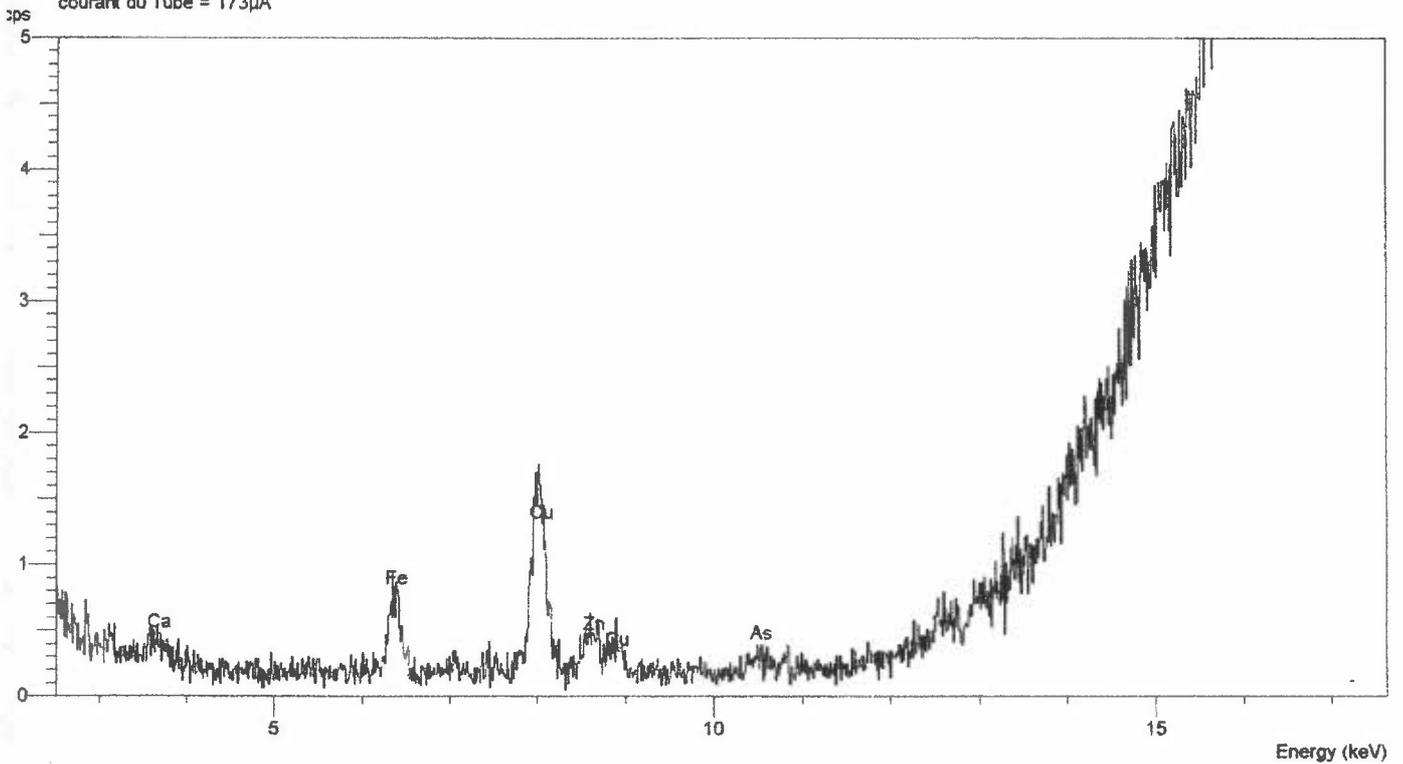
YM06mt (21-Jun-2001 12:23)
Conditions Fixes : Medium elements (vac)
Temps Réel d'Acquisition = 60,0 s, realtime = 113,8 s
courant du Tube = 135µA



YM08gm (21-Jun-2001 12:14)
Conditions Fixes : Geological majors
Temps Réel d'Acquisition = 60,0 s, realtime = 110,9 s
courant du Tube = 143µA



YM08mt (21-Jun-2001 12:20)
Conditions Fixes : Medium elements (vac)
Temps Réel d'Acquisition = 60,0 s, realtime = 108,1 s
courant du Tube = 173µA



8. IMAGERIE ELECTRONIQUE : JEOL 6400

La plupart des échantillons sont analysés deux fois : sur une cassure fraîche, et après une attaque acide ménagée (HF 10%). Le temps imparti pour cette manipulation étant limité, les échantillons YM01, YM05 et YM06 représenteront les opales « chocolat », YM04 les opales de feu claires, et YM08 les opales cristal (incolores).

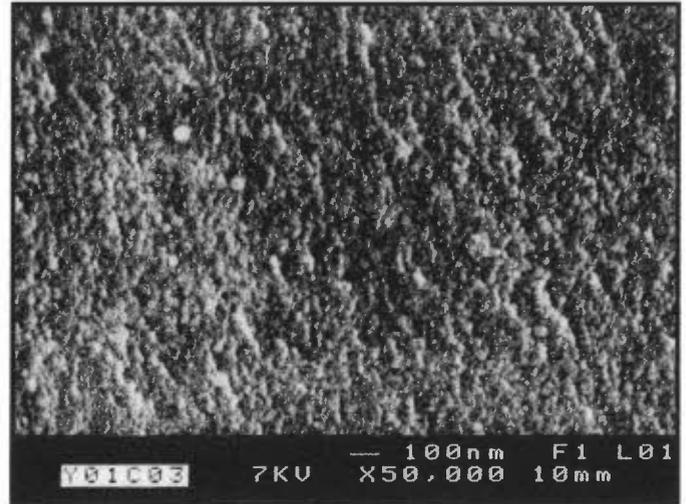
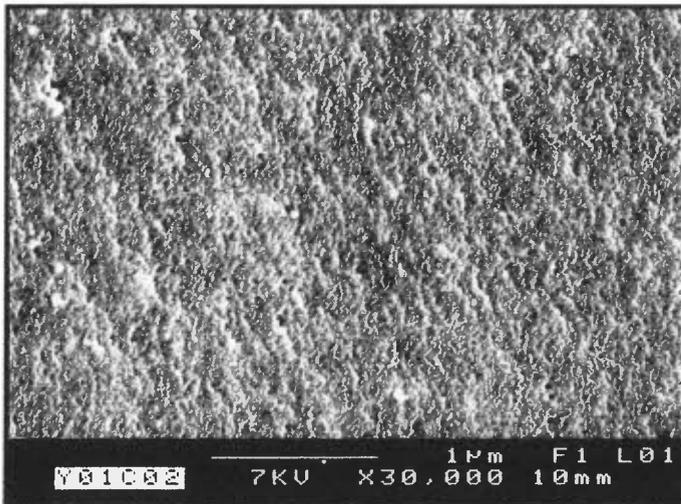
Malheureusement toutes ces opales sont nobles, or il aurait été préférable d'étudier aussi une opale commune. Toutefois nous avons séparé dans l'échantillon YM06 les zones transparentes (avec couleurs de diffraction) des zones opaques (sans couleurs de diffraction). Ce qui ne signifie pas que ces dernières ne possèdent pas la structure nécessaire à l'apparition de ces couleurs de diffraction. Simplement l'opacité à elle seule suffit à éliminer l'expression de cet effet. Les jeux de couleur réapparaissent d'ailleurs après immersion et la régularité des plans d'empilement sera visible au MEB JEOL 6400.

a) Les Opales chocolat nobles et poreuses

YM01

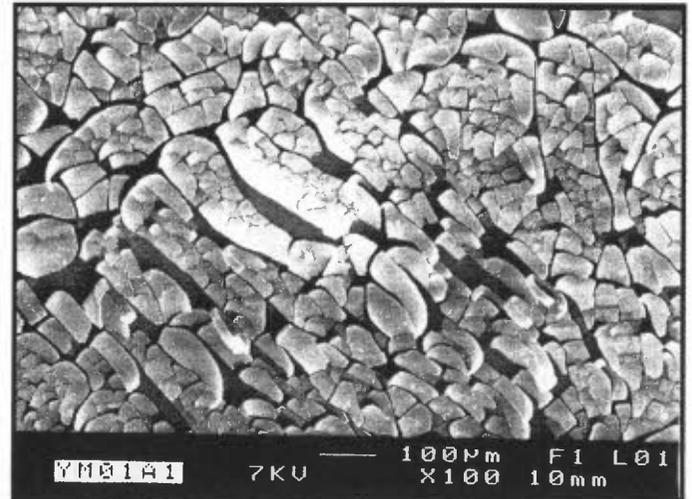
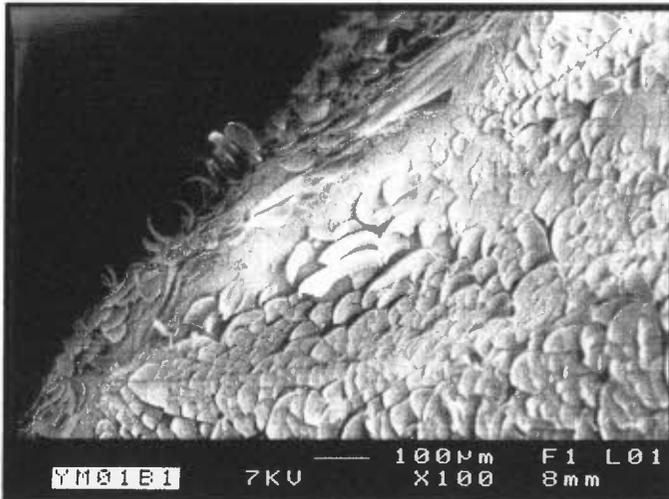
Cassure fraîche :

On observe une structure granulaire dont le grain mesure environ 20 nm.

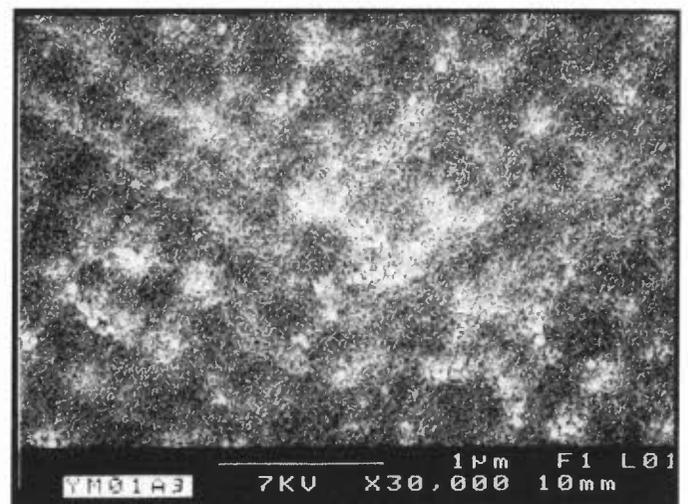
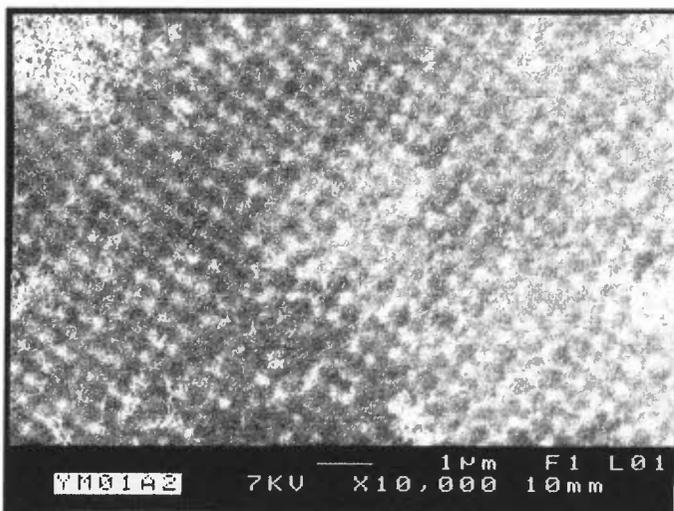


Attaque acide :

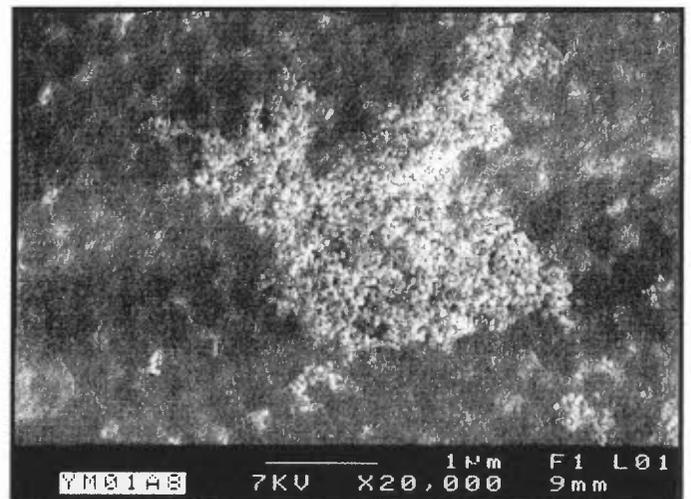
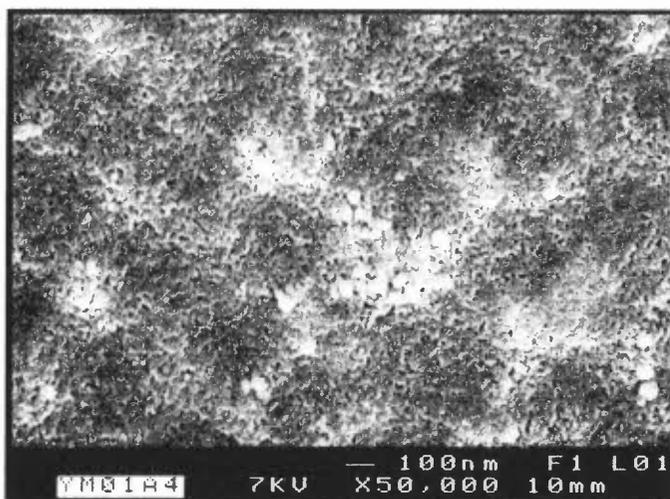
Formation d'une couche d'écaillés de taille variable (jusqu'à 300 µm) qui se détachent par endroit et donnent à l'échantillon un aspect givré lors de son observation à l'œil nu. Ce phénomène semble provenir de l'attaque acide sur les échantillons poreux, mais aussi de l'instabilité de l'opale sous le faisceau d'électrons du M.E.B.



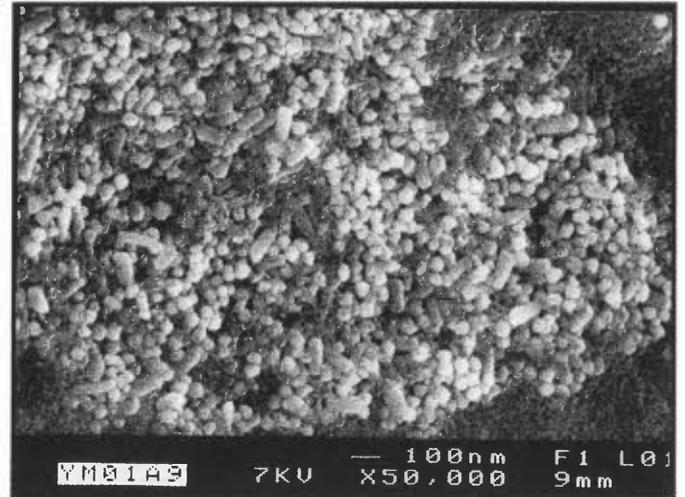
La structure apparaît sous la forme d'empreintes peu profondes laissées par les sphères de silice. Cette structure résulte d'un empilement en ligne assez régulier de sphères ayant un diamètre de 300 nm.



Les interstices entre elles sont parfois comblés par des sphères beaucoup plus petites (30 nm de diamètre) qui parfois s'agglomèrent anarchiquement pour former des amas de plusieurs microns.

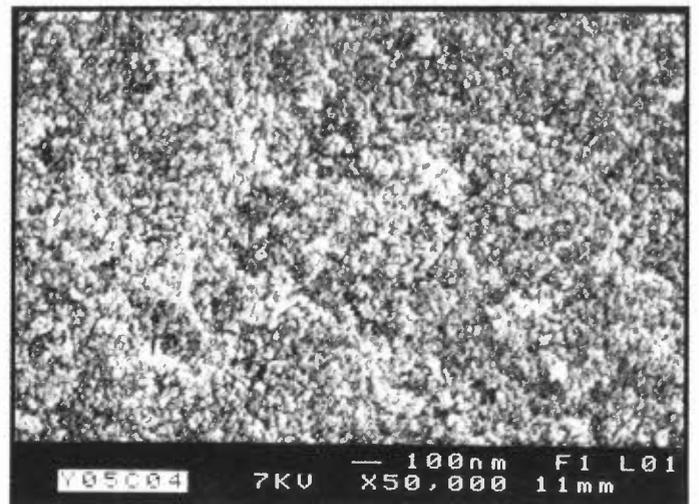
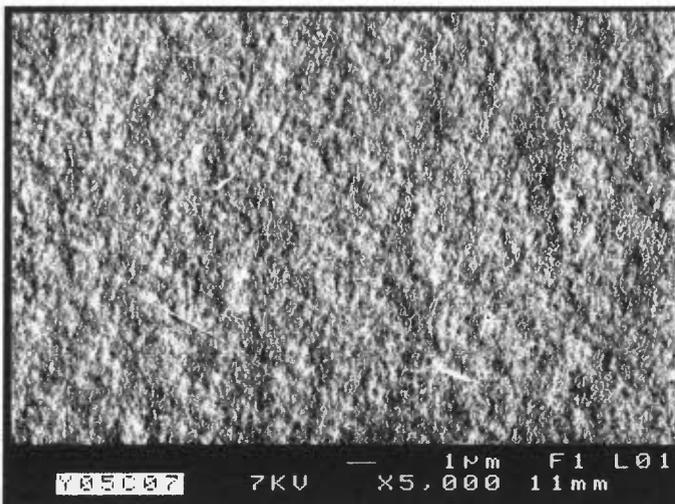


On peut remarquer que certains individus ne sont pas sphériques mais jumelés par deux ou trois pour former des « bacilles » d'environ 100 nm de longueur.

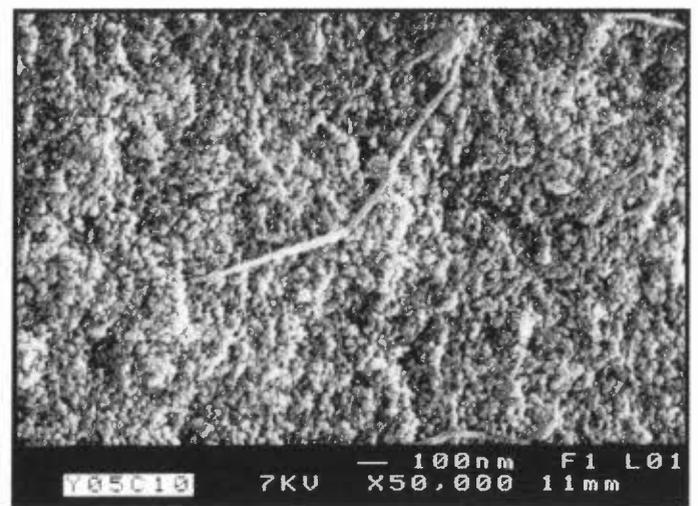
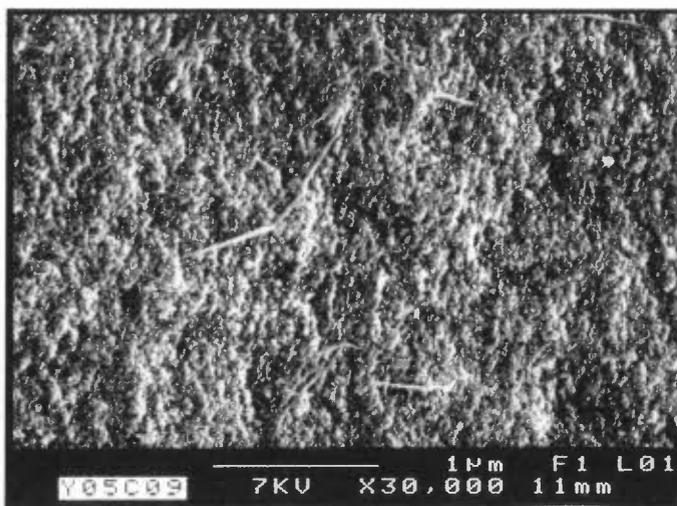


YM05 (Opale chocolat, noble et poreuse)

Cassure fraîche : On observe une structure granulaire, et une grande régularité.



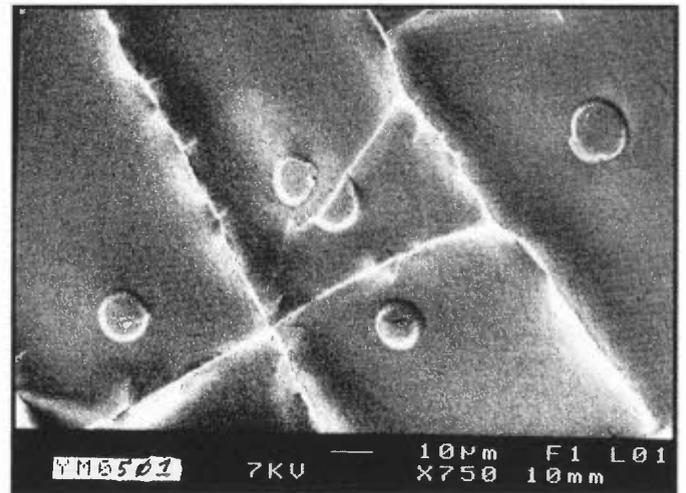
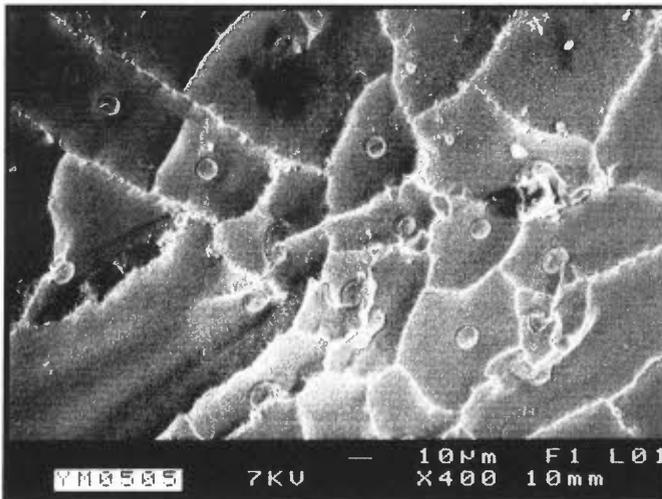
Une espèce de « liant », de nature inconnue, forme par endroits de longues fibres, ailleurs il englué les particules de silice à la manière d'une toile d'araignée. Mais il pourrait s'agir de la silice qui peut donner lieu à des formes fibreuses par croissance jumelée de microbilles contiguës (Fritsch et al., 1999). Cependant l'attaque acide semble avoir eu raison de ce phénomène qui n'a plus été observé par la suite.



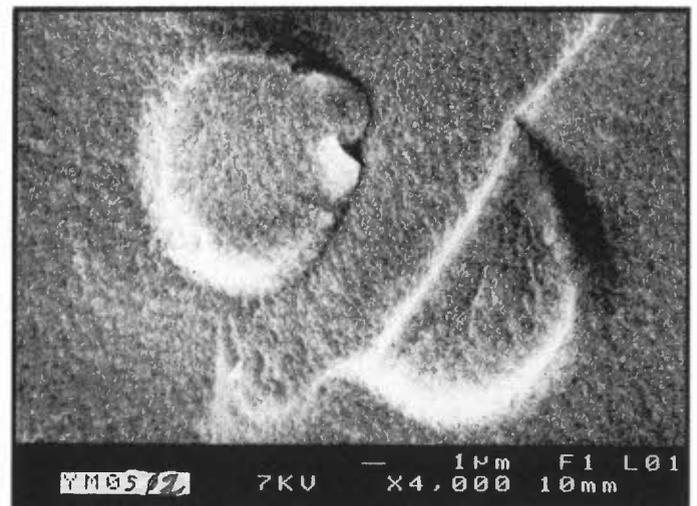
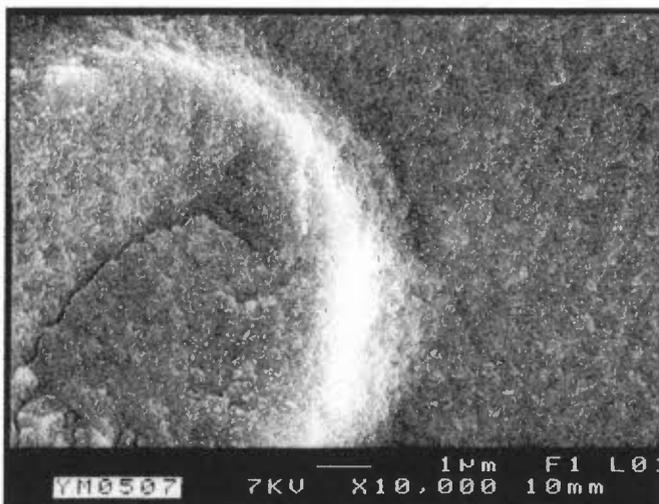
Attaque acide :

Deux types de structure se dégagent, ils sont tous deux assez inattendus.

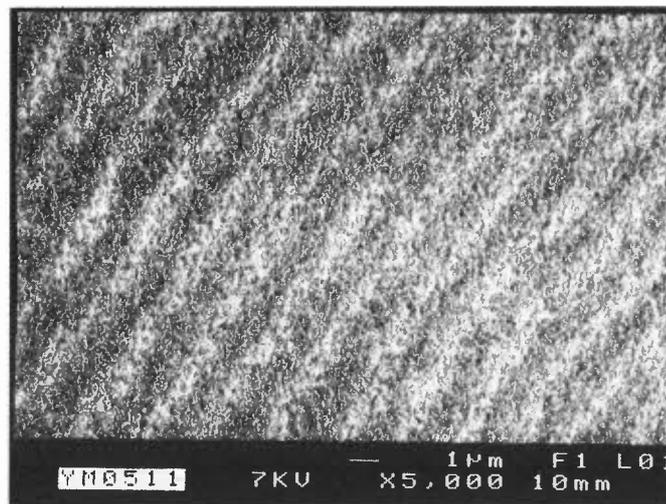
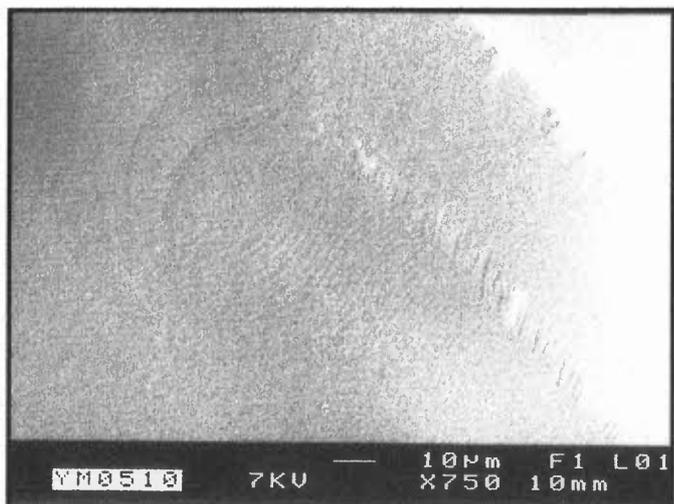
Une structure cellulaire constituée de polygones au centre desquels des sortes de pastilles ou « noyaux » sont visibles presque systématiquement.



On est tenté de penser à des inclusions, les polygones résulteraient alors des tensions engendrées par leur présence. Mais à fort grossissement, aucune discontinuité de la surface n'est visible à la limite entre ces pastilles et le reste des polygones.



La deuxième structure apparente est constituée de sillons non rectilignes qui donnent un effet ondulatoire à la surface. Ces rides permettent de constater l'agencement ordonné des sphères de silice. A fort grossissement, on peut constater que ces sillons sont formés d'empreintes contiguës de microbilles dont les couches d'empilement sont plissées. Leur taille semble voisine de celles de l'opale de feu YM01 (300 nm de diamètre).



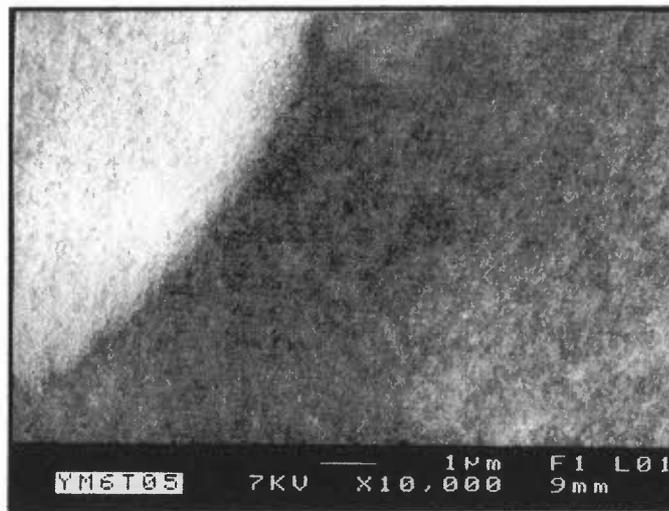
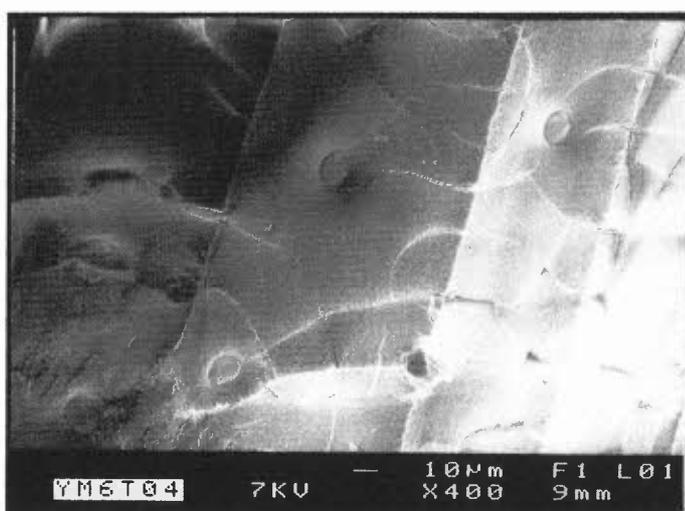
YM06 (Opale chocolat, noble et très poreuse)

Cassure fraîche :

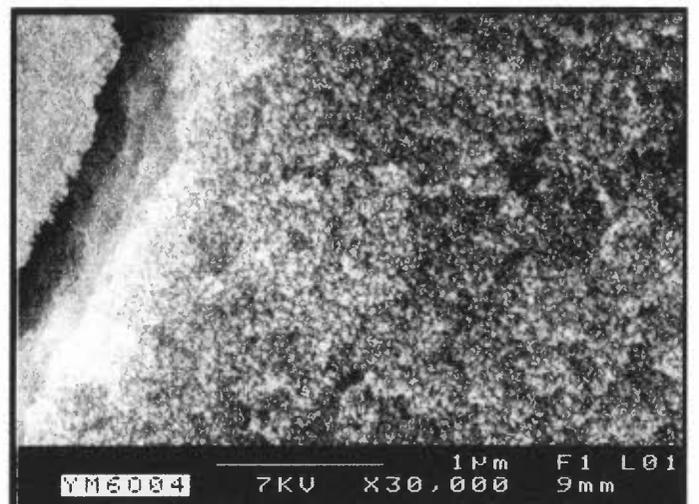
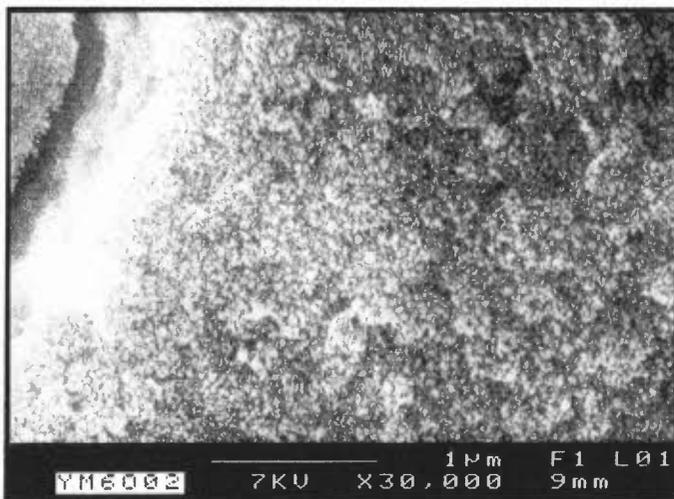
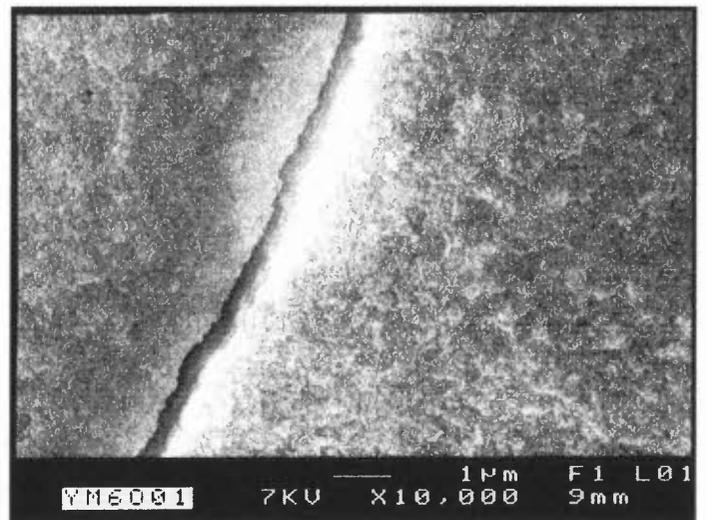
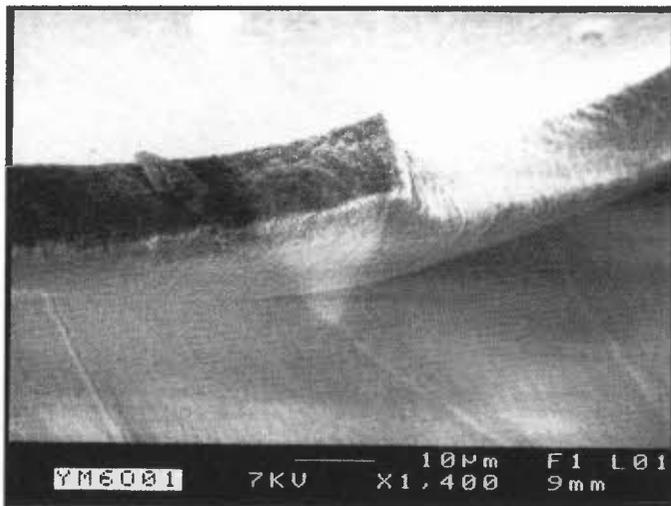
La structure apparente se résume à un aspect granulaire (grains d'environ 20 nm) avec une vague orientation linéaire (comme YM01 et YM04).

Attaque acide :

La partie transparente montre une structure cellulaire comparable à celle de l'échantillon YM05, avec des « noyaux » de même diamètre (10 μm). On remarque simplement que ces structures cellulaires sont un peu moins bien formées que dans YM05, avec parfois des lignes semblant pointer vers leur noyau. L'examen du pourtour de ces noyaux n'a toujours pas montré de discontinuité de la surface. Tous ces éléments semblent donc être de même nature.



Dans la zone opaque, l'observation d'une fissure a démontré l'instabilité de l'opale sous le faisceau d'électrons : celle-ci s'est élargie de manière constante sous l'objectif, deux photos en témoignent (YM6002 et YM6004). Les écailles qui se forment à la surface ont tendance à s'enrouler sur elles-mêmes, ce qui a permis d'en mesurer l'épaisseur : 5 μm .



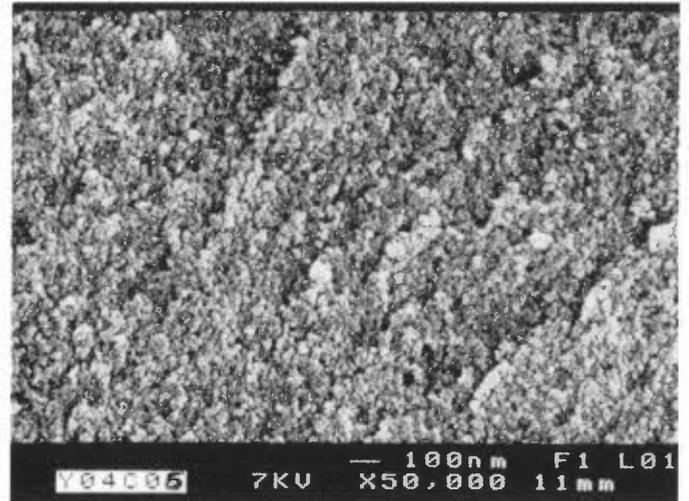
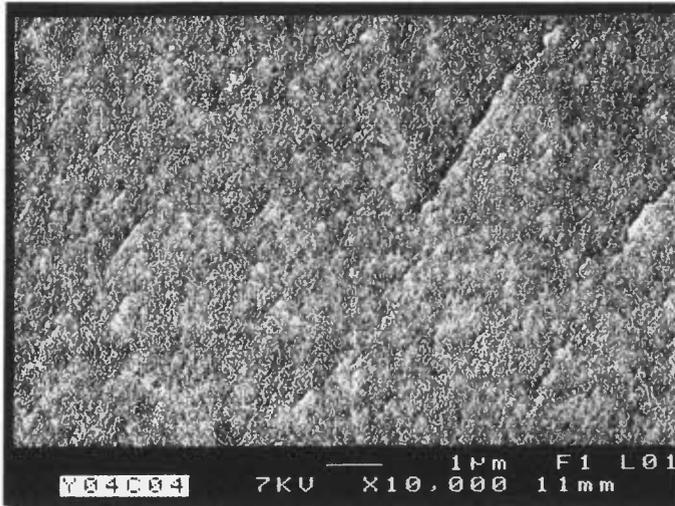
b) Une opale de feu claire, noble et poreuse (laiteuse)

YM04 (Opale de feu laiteuse, noble et poreuse)

L'attaque acide ménagée pratiquée avec de l'acide fluorhydrique à 10% peut révéler des structures invisibles sur des cassures fraîches. Mais dans l'étude d'inclusions, la cassure fraîche est plus appropriée car une cassure a tendance à passer par les points faibles d'un matériau. Les inclusions ont tendance à former des petites fractures de dilatation et sont autant d'imperfections dans une maille cristalline, ou pseudo cristalline, comme c'est le cas avec cet empilement régulier de sphères de silice.

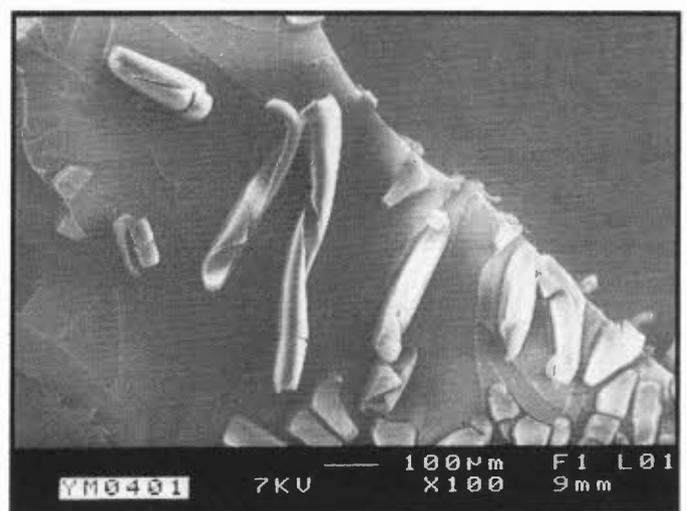
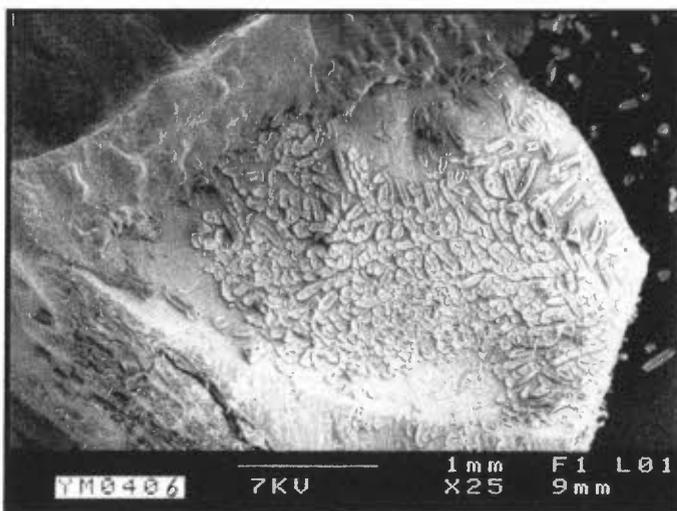
Cassure fraîche :

La structure apparente se résume à un aspect granulaire (grains d'environ 20 nm) avec une vague orientation linéaire (comme YM01 et YM06).



Attaque acide :

Formation d'écaillés plus prononcée que pour YM01, celles-ci s'enroulent sur elles-mêmes et se détachent sous nos yeux pendant l'expérience. Contrairement à l'opale de feu YM01, aucune structure autre que la structure granulaire déjà observée n'est apparue après attaque acide.



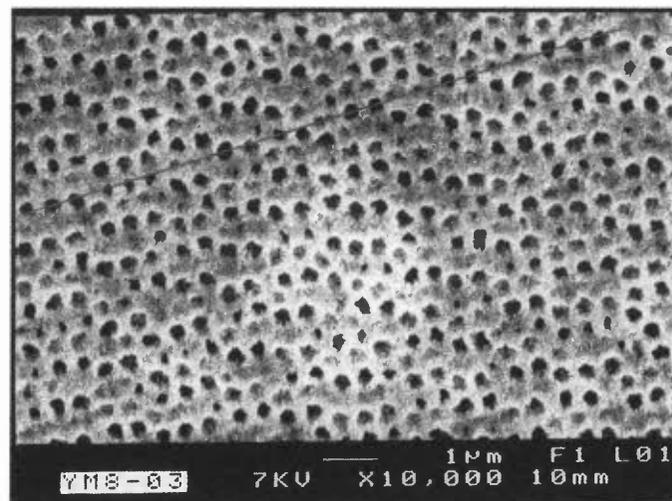
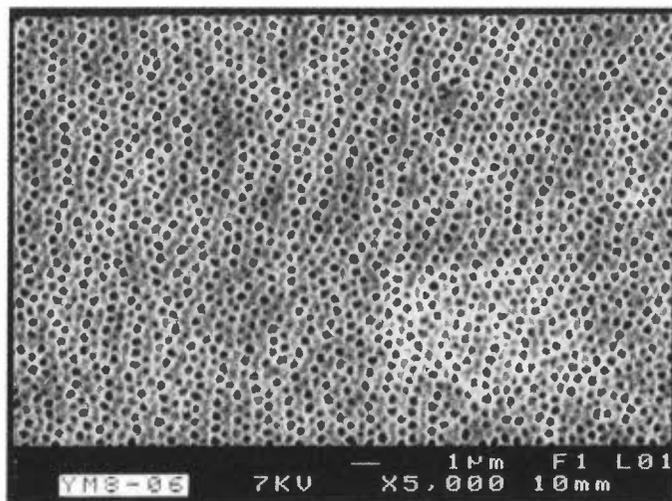
c) Une opale cristal « girasol », noble.

YM08

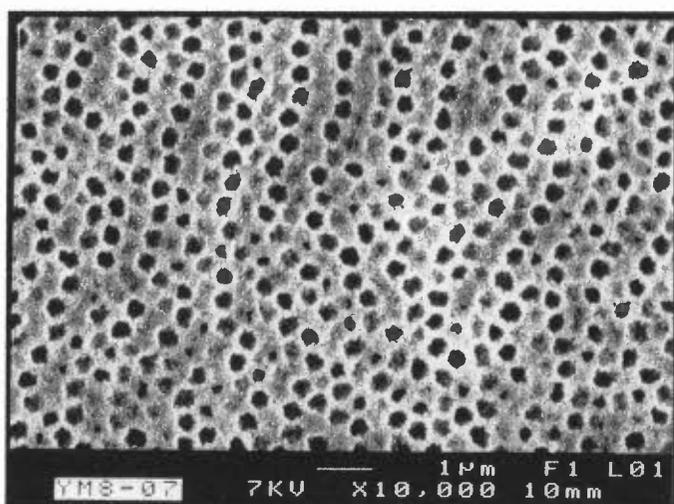
Cassure fraîche : Observation d'une structure granulaire (grain de 20 nm)

Attaque acide : Structure d'empilement classique dans l'étude des opales nobles sédimentaires d'Australie (comm. pers., Fritsch, 2002), mais pas toujours très visible dans l'opale d'Ethiopie. Chaque sphère de silice semble avoir laissé une empreinte, certaines très profondes, d'autres un peu moins.

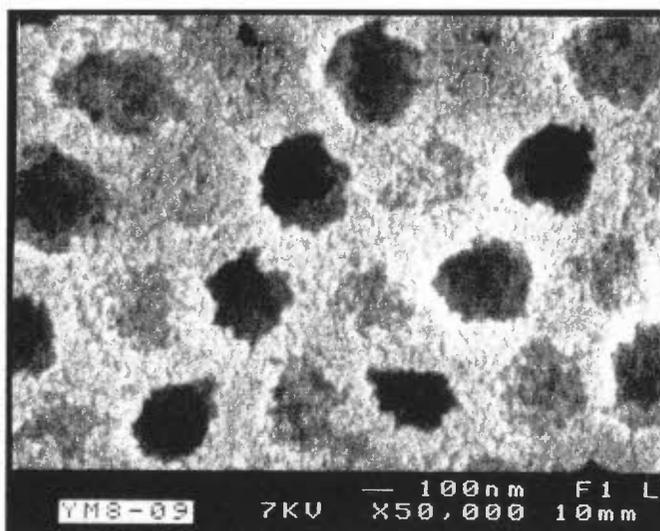
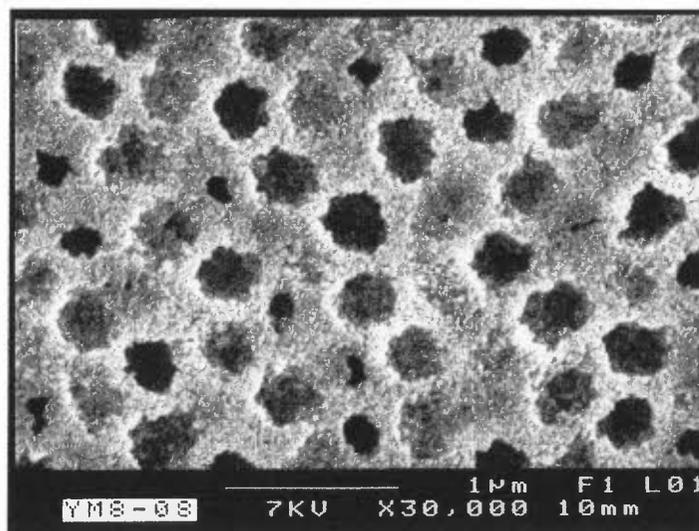
La régularité de cet empilement échappe au premier regard, car l'on cherche un alignement des trous de même profondeur (de même couleur, sombre ou claire). Il s'agit d'un effet de coupe. En s'aidant d'une règle, on s'aperçoit de la grande régularité et de la rectitude des plans d'empilement des sphères de silice.



Le diamètre des sphères de silice est encore égal à 300 nm, avec très peu de variation d'une sphère à l'autre. Cet échantillon présente d'ailleurs beaucoup de jeux de couleurs avant comme après immersion, et ce malgré sa grande porosité.



Sur ces photographies, les empreintes de même profondeur sont de dimensions équivalentes, les plus profondes mesurent environ 300 nm.
La photographie ci-dessous présente une zone où les sphères de silice ne sont pas très grosses (150 nm). Mais leur alignement à petite échelle, ainsi que l'effet de coupe, y sont bien représentés.



9. MICROSCOPIE OPTIQUE

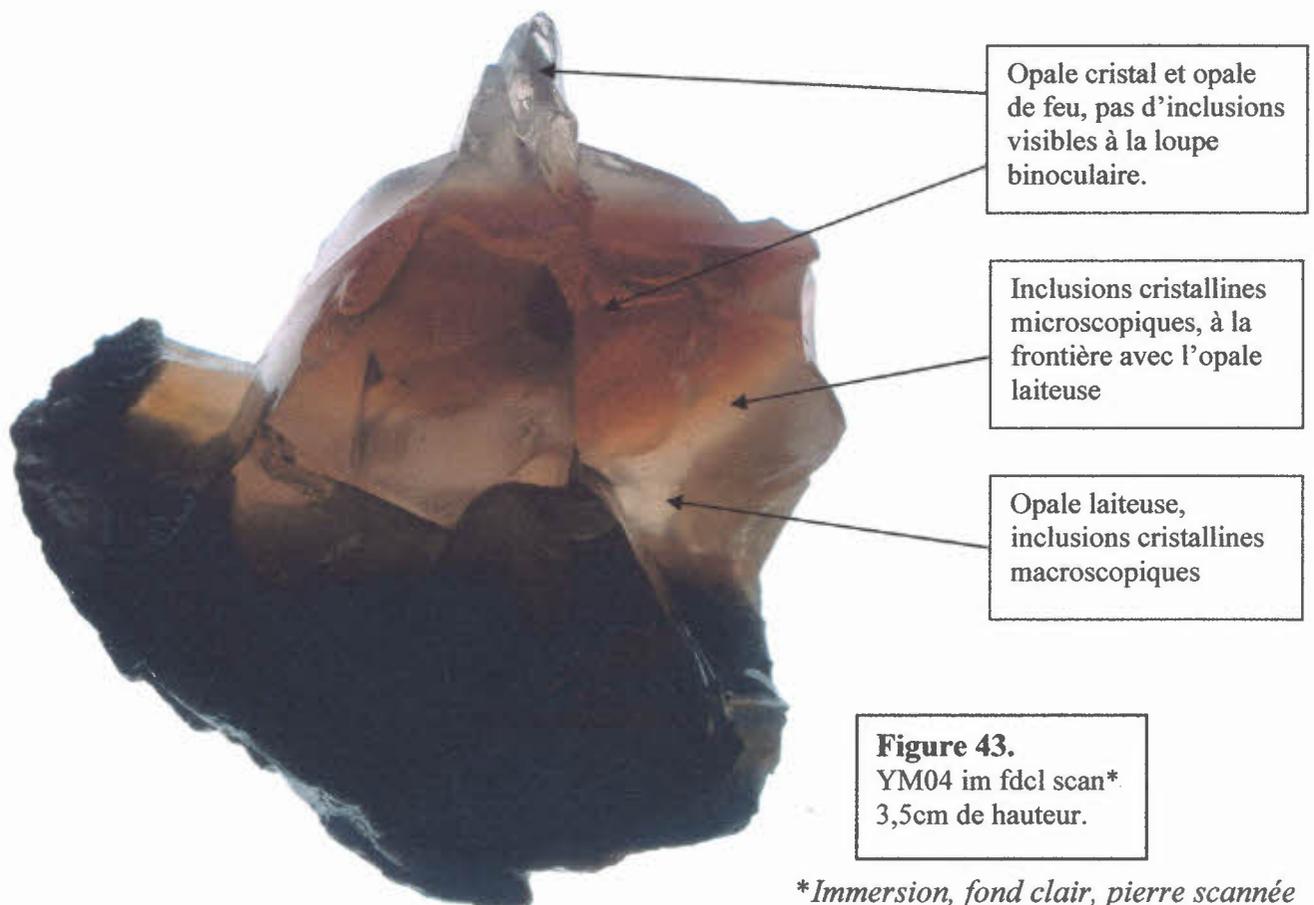
a) Coloration

L'observation des pierres brutes de grande taille montre que la coloration dans un même nodule est rarement uniforme.

Les opales les plus colorées sont les opales de feu, que nous savons colorées par du fer. Or l'analyse chimique au M.E.B. révèle qu'une infime quantité de fer peut conférer une couleur orange à une opale de qualité cristal. C'est le cas de l'échantillon YM11 dont la couleur est uniformément répartie dans la zone cristal. Le meilleur exemple reste celui de l'opale cristal très faiblement teintée YM08 dont la faible concentration de fer, très bien répartie, n'a pu être détectée qu'en fluorescence X. Ceci est dû au fait que la fluorescence X fait une analyse globale de l'échantillon sur une profondeur un peu plus importante qu'au MEB, de plus la fluorescence est un phénomène diffus.

Par contre, lorsque la concentration de fer augmente, on assiste à des répartitions moins uniformes de la coloration. Les photos en champ clair des opales de feu YM04, YM12, YM14 et YM15, font apparaître des zonages de couleurs variés :

YM04 est constitué d'opale cristal dans la zone du centre du nodule, d'opale de feu translucide avec des inclusions ferrifères microscopiques, et d'opale de feu cristal claire, mais laiteuse dans l'air (poreuse), avec des inclusions macroscopiques. Là-encore, le zonage des couleurs et la répartition de ces inclusions d'oxyde de fer montrent le rôle de l'eau (dessiccation) dans la coloration de l'opale.



YM12, qui est assez peu colorée sur une épaisseur de 5 mm, est traversé par un voile de coloration plus soutenue. L'observation au microscope montre qu'il ne s'agit pas d'une fêlure : ce pourrait être une fêlure « guérie » pendant la dessiccation, ou tout simplement d'une variation dans les plans de densité. Un voile beige est présent dans l'échantillon YM08, mais dans son cas, c'est une infiltration de la matrice dans une fêlure.



Figure 44.
YM12 fdcl scan
2,5cm x 2,1cm

YM14 est colorée en dégradé : Une opale de feu opaque et foncée occupe la zone périphérique du nodule, dans la zone du centre l'opale est de qualité cristal, plus claire. L'observation d'une tranche permet de voir des volutes parallèles de coloration rouille qui pourraient résulter du mouvement centrifuge de l'eau pendant la dessiccation de la silice.



Figure 45.
YM14 fdcl2 scan
2cm x 2,2cm.

Tranche fine issue de
la Pierre ci-après.
(sous-échantillon)

Figure 46.
YM14 fdcl2 scan
2cm x 2,2cm



YM15 présente des nuages orange foncé sur un fond plus clair. Aucune impression de mouvement ne se dégage, contrairement à l'échantillon YM14 de la photo précédente.

Figure 47.
YM15 fdcl scan
1,6cm x 2,2cm



b) Inclusions

Deux types d'inclusions ont été trouvés dans ces opales :

Les premières sont des inclusions d'oxyde de fer, dont l'analyse au M.E.B. 5800 a permis de prendre des agrandissements sur photographies thermiques (échantillon YM04). Ces cristaux cubiques d'oxyde de fer ont sans doute été figés dans la silice alors qu'ils étaient en cours d'oxydation. Ceci expliquerait la présence de nuages orangés autour des groupes d'inclusions.

Il s'agit donc d'inclusions d'oxyde de fer, mais il nous est impossible d'en dire plus.

Ces inclusions sont surtout localisées dans la partie blanche (dans l'air) et hydrophane. Elles sont plus petites au fur et à mesure que l'on se rapproche du centre de YM04, pour devenir microscopiques dans la partie opale de feu non hydrophane et très colorée. Il se pourrait que la dessiccation de cette opale ne se soit pas faite à la même vitesse au centre et dans la zone périphérique. Cette vitesse de dessiccation semble avoir un lien avec la configuration du fer, qui donne sa coloration à l'opale de feu lorsqu'il est présent sous une certaine forme (mal connue).

On remarquera qu'aucune opale non hydrophane ne présente de telles inclusions. D'autres opales de feu hydrophanes très foncées et opaques dans l'air (variété chocolat) ont des inclusions semblables, mais beaucoup plus petites et plus nombreuses (notamment le n° YM05).

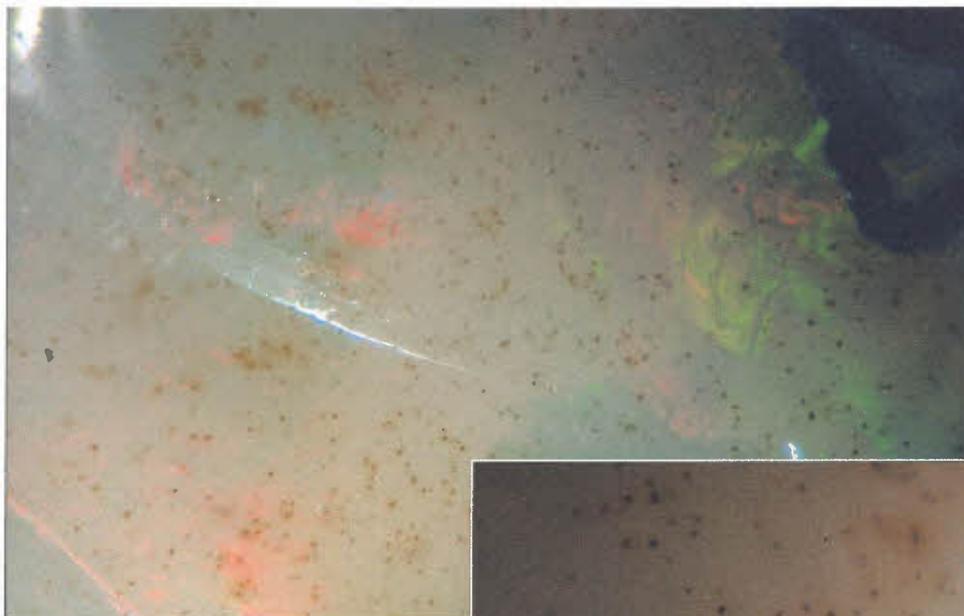


Figure 48.
YM04 im d32
x10

Figure 49.
YM04 d31

Cristaux ferrifères dont la dégradation entraîne la formation de nuages orangés. x40



Le deuxième type d'inclusions rencontré est une infiltration de la roche mère (gangue de rhyolite) dans le gel de silice. De semblables ont été photographiées par Koivula qui les décrit comme étant des tubes épigénétiques (*Johnson et al., 1996*). Dans l'échantillon YM13, nous observons une arborescence de tubes négatifs semblables, remplis par la roche mère. Cette forme presque structurée provient sans doute du fait que cela s'est produit alors que le gel de silice n'était par encore complètement solidifié. Ainsi, l'ordre intrinsèque du gel se répercute sur le mode d'infiltration de ce liquide qui devait être constitué d'une suspension de rhyolite dans de l'eau siliceuse à haute température.



Figure 50.

A la périphérie des masses d'opale brutes, on observe des sortes de tubes épigénétiques semblables à ceux trouvés à Queretaro, Mexique, dans un cabochon de 3.57 ct.

Photomicrographie par John I. Koivula, magnification 15x.

(*Johnson et al, 1996*)



Figure 51.

YM13 d06
x4

Figure 52.

YM13 d08
Infiltration de la matrice
sous la forme de dendrites.
x30



c) Porosité et transparence

Le caractère hydrophane ne semble pas influencer sur l'effet de diffraction « externe » (ou proche de la surface).

Mais l'aspect laiteux engendré par la porosité des opales hydrophanes opacifie les pierres, nous privant du bel effet « contra-luz ». Je rappelle que cet effet n'est pas visible uniquement à contre jour, mais dès qu'il y a transmission de lumière, ainsi l'exposition d'une opale noble transparente en plein soleil peu suffire à le provoquer.

Donc on ne peut pas dire que le caractère hydrophane n'influe pas sur les jeux de couleur. Il ne les détruit pas, mais leur expression est noyée par la diffusion de la lumière blanche. Il faudra imbiber la pierre d'eau pour combler les cavités microscopiques avec l'eau qui joue ici le rôle d'une liqueur d'indice. Les « huiles » comme l'Opticon, camouflent les fractures multiples des émeraudes, ce qui diminue leur aspect givré. Dans le cas de l'opale, l'eau peut jouer ce rôle car son indice de réfraction est suffisamment proche de celui de la silice (1,33 par rapport à 1,4).



Figure 53.YM11 d21 à sec (x15).

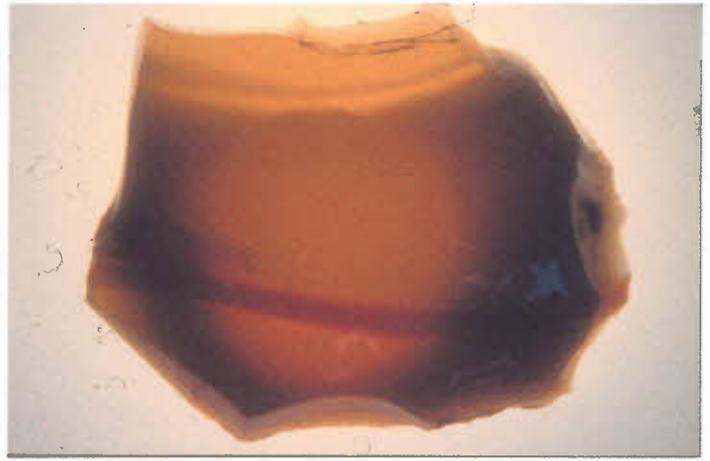


Figure 54.YM11 im d24 Une goutte d'eau absorbée en 1 mn a rendu l'opale laiteuse transparente (x15).



Figure 55.
YM11 d13 à sec (x20).



Figure 56.YM11 im d23 une goutte d'eau absorbée en 1 minute l'a rendue transparente (x20).

La vitesse d'absorption constatée lors du calcul de la densité est parfaitement illustrée par les photos de la pièce YM11 de la page précédente.

Nous avons déposé une goutte d'eau sur une section de faible épaisseur, puis sur une section plus épaisse (YM11 d13, im d21, im d23 et im d24). Dans les deux cas, l'absorption du liquide se fait en moins d'une minute et il en résulte une transparence totale de la zone imbibée.

Il est ensuite possible de comparer ces zones poreuses, rendues transparentes par l'immersion, avec les zones non poreuses et déjà transparentes dans l'air (YM11 im d22 et YM11 d37). On constate que l'aspect et la couleur de ces zones sont identiques. Autrement dit, la porosité est responsable de l'opacité des opales hydrophanes dont certaines sont de qualité cristal malgré leur opacité apparente.



Figure 57. (ci-contre)
YM11 im d22
Zone hydrophane initialement
opaque, après immersion (x20).



Figure 58. (ci-contre)
YM11 d37
Zone cristal non hydrophane d'aspect
semblable à la zone hydrophane une
fois imbibée d'eau (x30).

Le même phénomène est observable sur les photos de l'échantillon YM04 dont seule l'opale blanche (laiteuse) change d'aspect après immersion (voir la page ci-après).



Figure 59.YM04 avant immersion (ci-dessus) et **Figure 60.**après immersion (ci-dessous). La partie opale laiteuse devient transparente une fois saturée en eau. Pierres scannées.



Notons que les pierres les plus opaques dans les conditions normales se sont révélées les plus absorbantes (YM05 et YM06). Elles sont, elles aussi, transparentes une fois imbibées, mais uniquement sur une faible épaisseur car de nombreux défauts sont présents.

Nous avons cru reconnaître (dans YM05 et YM06) les inclusions ferrifères (visibles dans YM04) sans doute responsables de la coloration des opales de feu. Elles sont ici beaucoup plus nombreuses que dans la pièce YM04, mais aussi plus petites, c'est pourquoi nous n'avons pas pu les photographier.

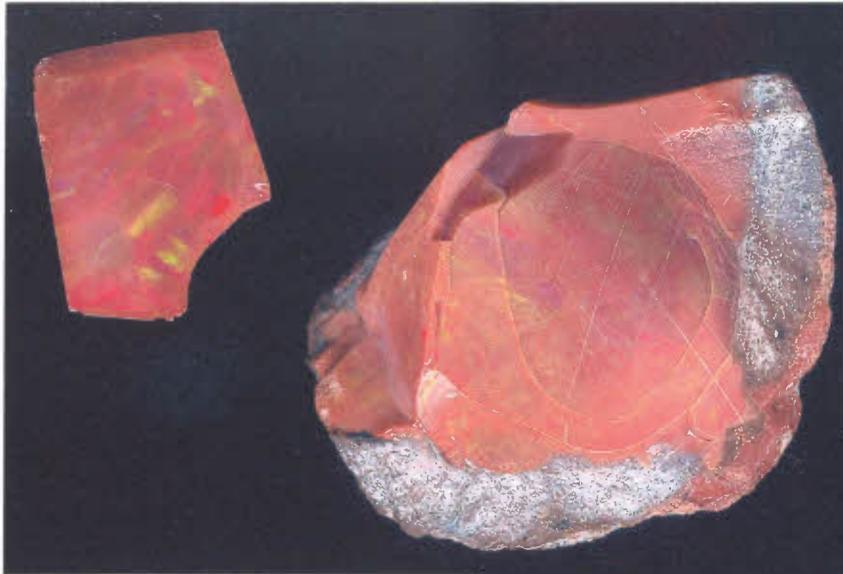


Figure 61.
Ci-dessous, YM05 et YM06
avant immersion (gauche)
et après immersion (droite).
Pierres scannées.

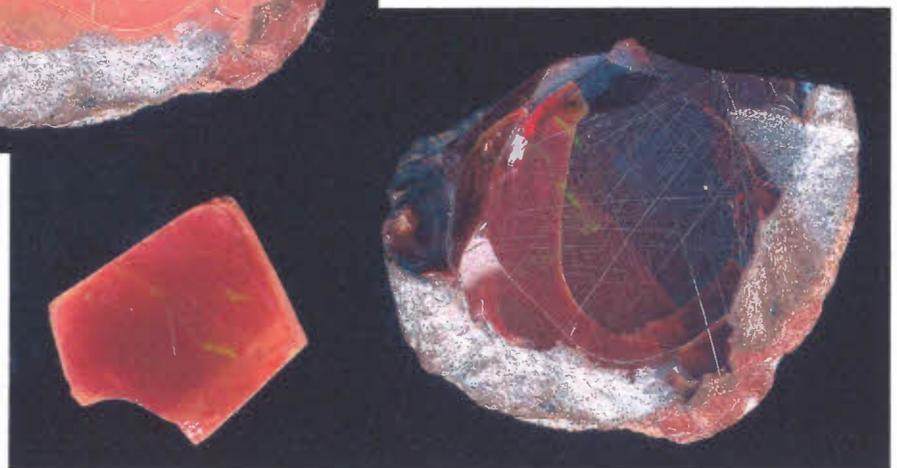
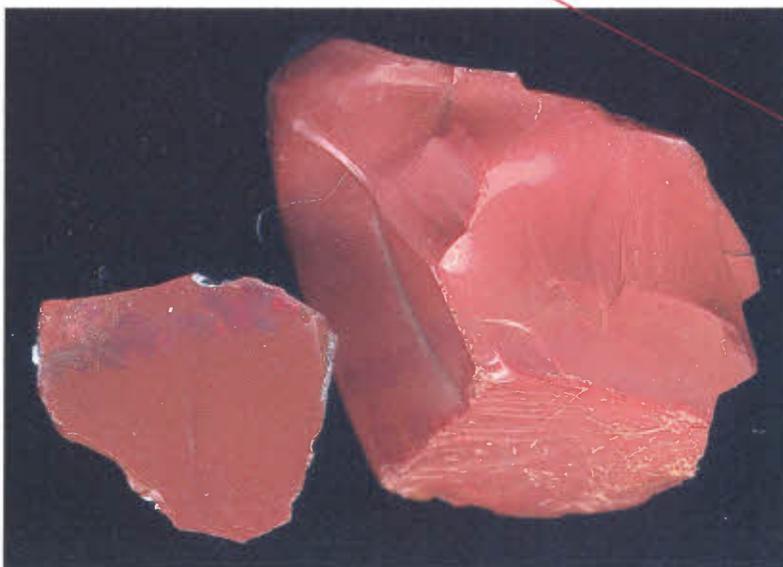


Figure 62. et 63
Ci-dessous, sur YM06
après immersion (droite),
on remarque une zone
sombre de « doigts »
transparents.



d) Jeux de couleur

L'observation de la pièce YM01 im d04 (photo prise après immersion), nous montre que certaines zones ne sont pas plus transparentes après une longue immersion qu'avant. Aucune couleur de diffraction ne peut s'y voir puisque nous savons que ce phénomène d'effet de diffraction a besoin d'une certaine profondeur pour s'exprimer.

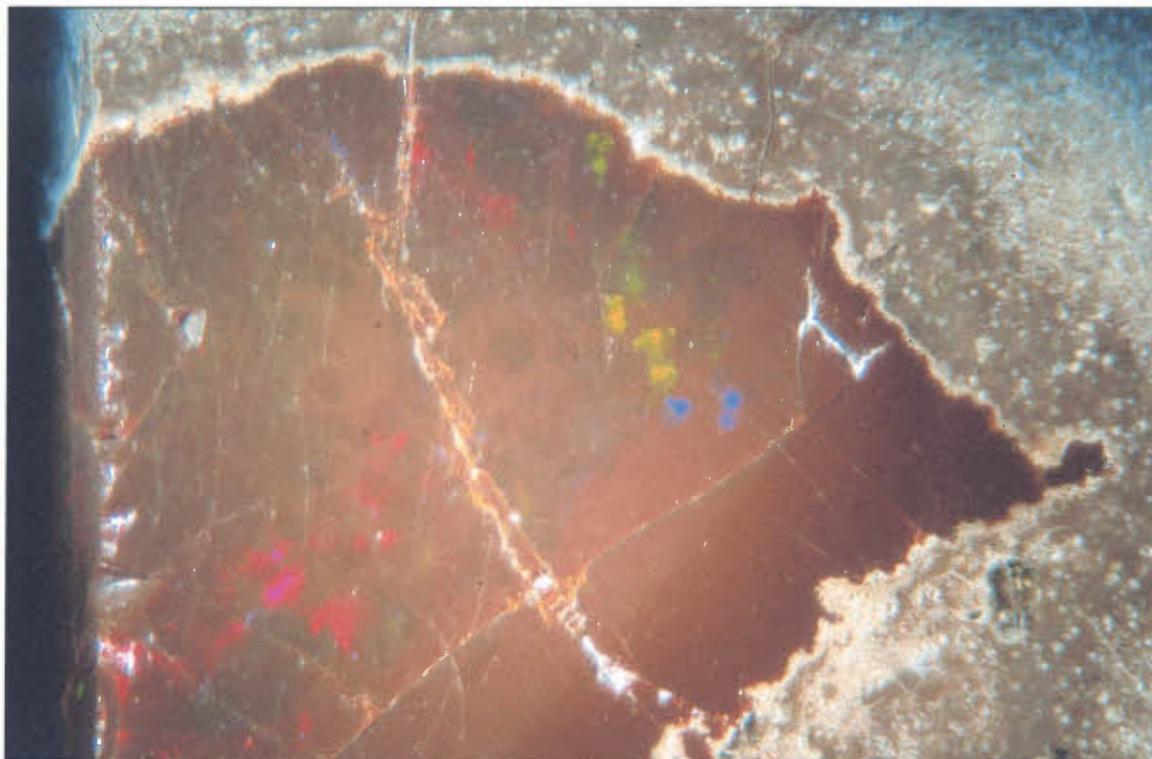
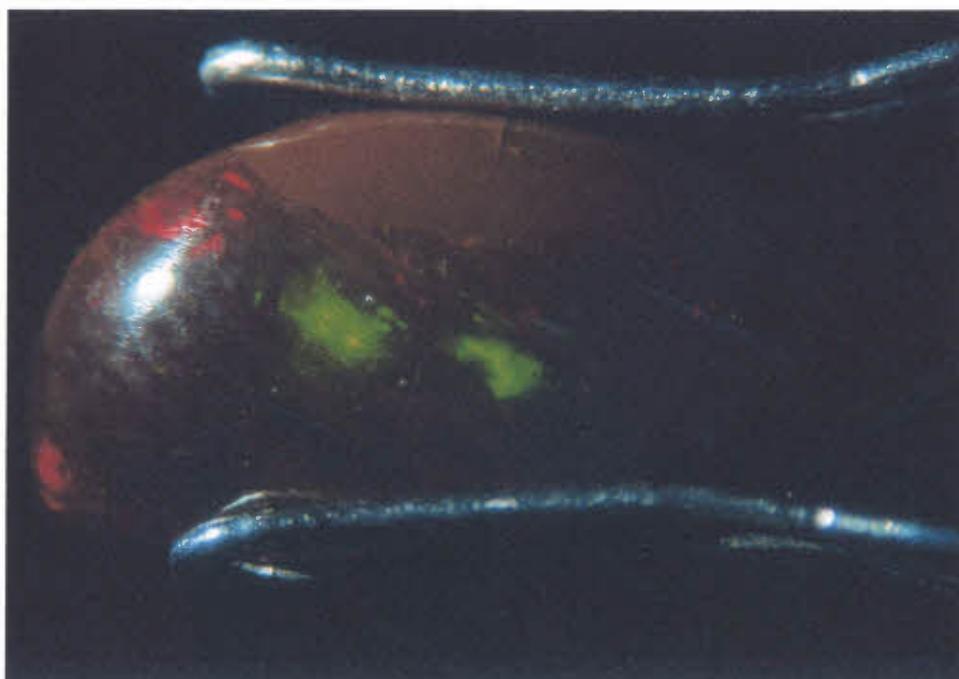


Figure 64.YM01 im d04 après immersion certaines zones restent opaques et sans jeux de couleur



L'effet tacheté visible ci-dessus est dû à la coupe à 90° de la digitation

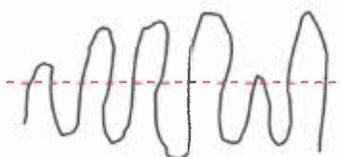


Figure 65.YM02 im d05, idem que pour YM01 (8x)

Les photographies des pierres YM01, YM02 et YM03 mettent en évidence la localisation des jeux de couleurs dans les zones digitées transparentes.

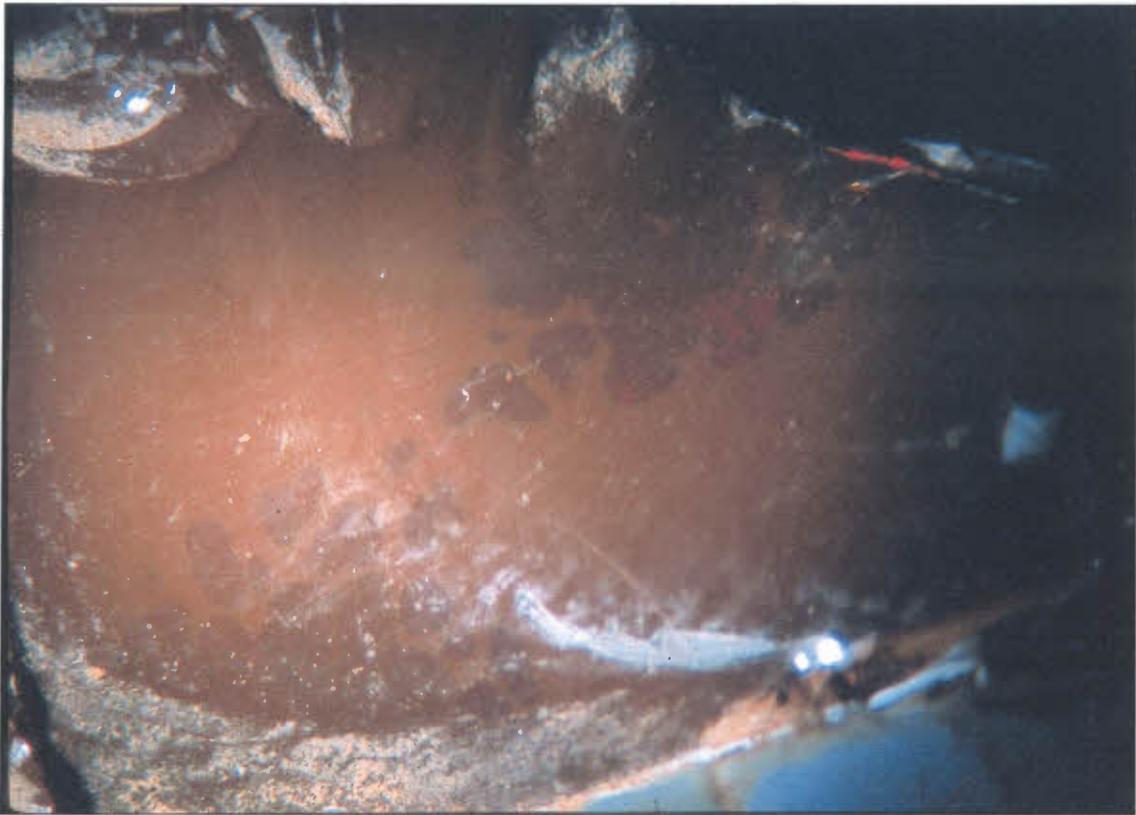
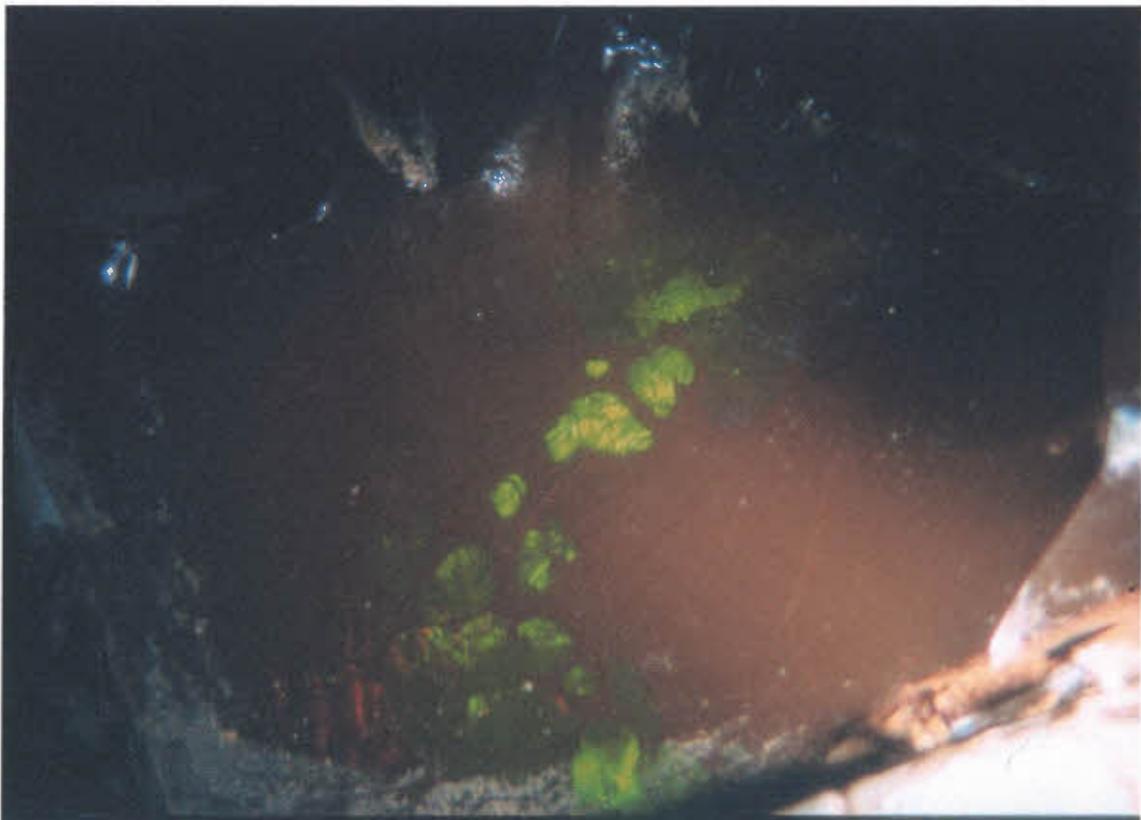


Figure 66.YM03 d32 et **Figure 67.**YM03 d33 (4x)
Localisation des jeux de couleur dans les zones foncées, transparentes (zones digitées).



L'échantillon YM05 a la particularité d'être entièrement transparent après immersion. Malgré tout, les jeux de couleur s'y expriment de manière inhomogène. Nous avons pu voir, sur les photographies au M.E.B. Jeol 6400, que la réalité s'écarte souvent du modèle théorique vu en introduction. Les plans d'empilement des sphérules de silice sont parfois plissés et peuvent subir des changements de direction. La taille des sphères peut aussi n'être constante que par endroits. Donc la régularité nécessaire à l'apparition des jeux de couleur n'est effective, le plus souvent, que sur des zones limitées.

Figure 68.
YM05 im scan.
(1,5cm en largeur)
Pierre scannée après
immersion, en lumière
diffuse et sur fond clair
pour montrer la
transparence.

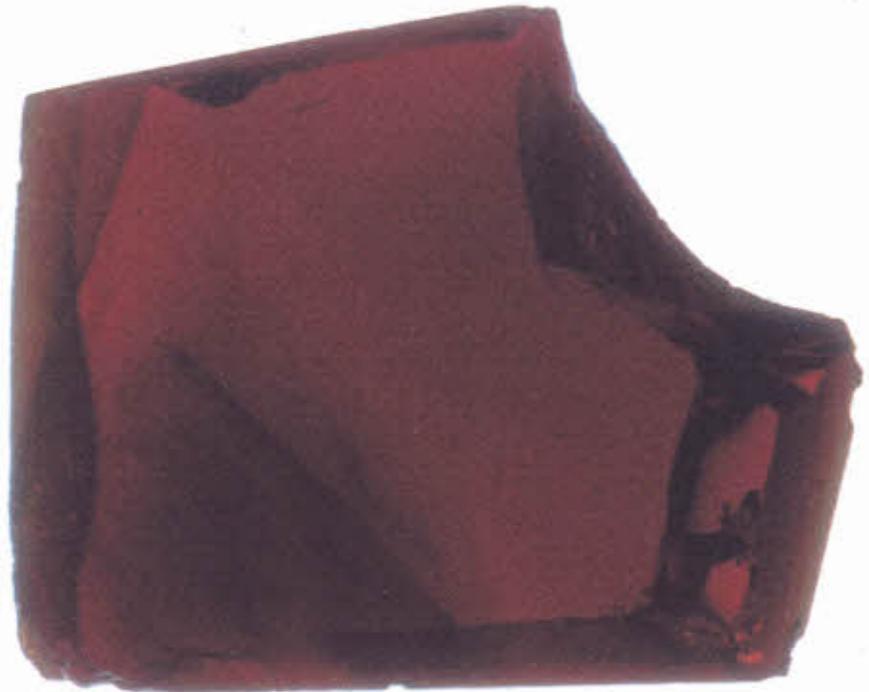
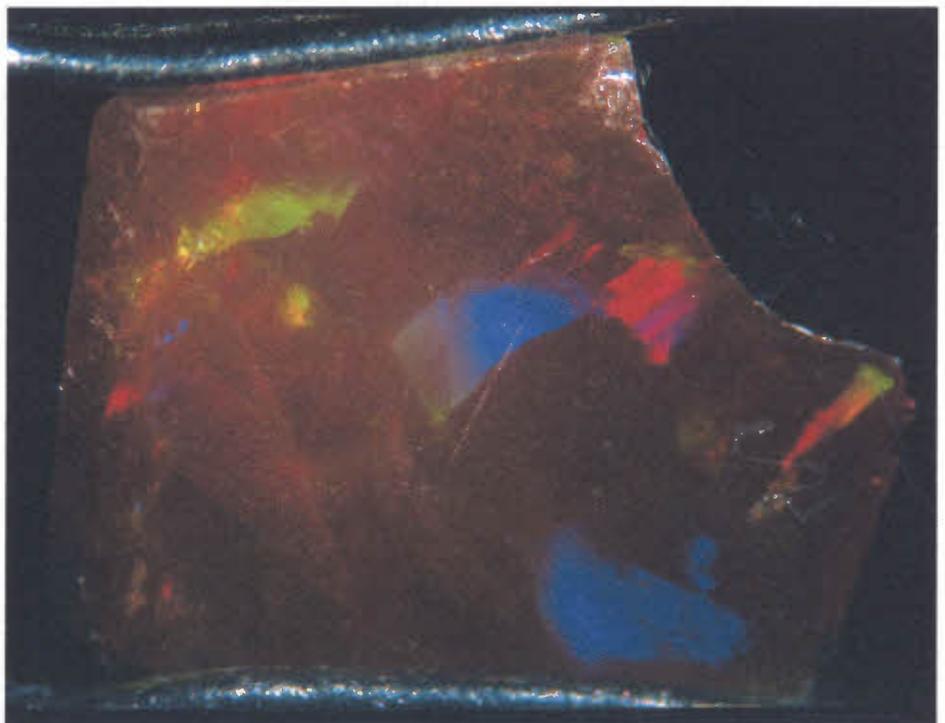


Figure 69.
YM05 d18 im
Diapositive (10x)
Eclairage fibre optique,
du même côté que
l'observateur. Jeux de
couleurs à la surface.



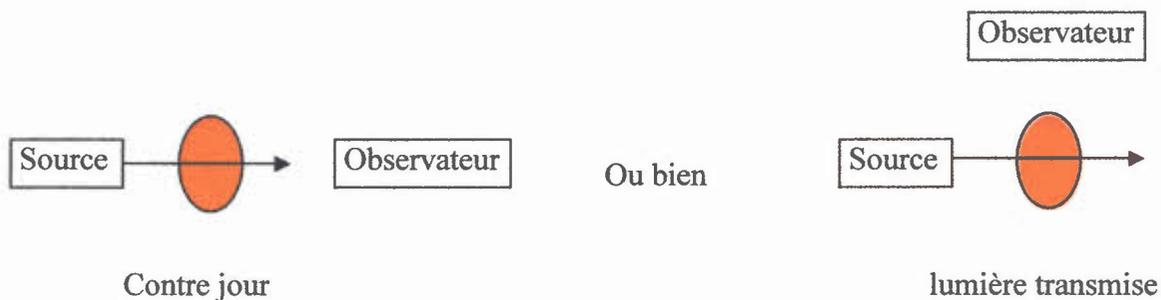
Au sujet des jeux de couleur internes, appelés « contra-luz » ou « à contre jour », les clichés de la pièce YM04 sont très illustratifs.

Tout d'abord, l'éclairage en lumière transmise est la condition nécessaire et suffisante à l'apparition de l'effet de diffraction à l'intérieur d'une opale noble. Cette condition sous-entend que la pierre est transparente, donc toute cause d'opacité (comme la diffusion due à la porosité) viendra diminuer l'expression des jeux de couleur internes. Ces jeux de couleur internes à la pierre, ne nécessitant pas un éclairage à contre jour pour se manifester, l'appellation « contra-luz » ou « à contre jour » n'est pas vraiment bien fondée. Mais cet éclairage reste le meilleur moyen de n'observer que les jeux de couleur internes, et d'éliminer de potentiels jeux de couleur superficiels (sur une très faible profondeur).

Les jeux de couleur externes nécessitent eux aussi de la transparence. Nous savons que la grande saturation des couleurs provient du fait que chaque plan de sphères de silice diffracte une petite quantité lumineuse de longueur d'onde déterminée. Mais nous avons constaté que cet effet d'accumulation ne nécessite qu'une faible épaisseur de transparence, et ce parfois sur une très faible surface (voir YM03).

En réalité les jeux de couleur internes ou superficiels sont de même nature, il faut simplement que la lumière parvienne selon un certain angle jusqu'à la zone de structure propice (empilement régulier des sphères de silice).

Ces deux situations fonctionnent :



(cas particulier de lumière transmise)



Figure 70. YM07 d15 (4x) Eclairage fibre optique.
Ici les jeux de lumière sont surtout internes, ils sont flous car la mise au point est faite sur la surface. A droite, par exemple, le même effet vert est aussi visible sur la face verticale de la pierre.

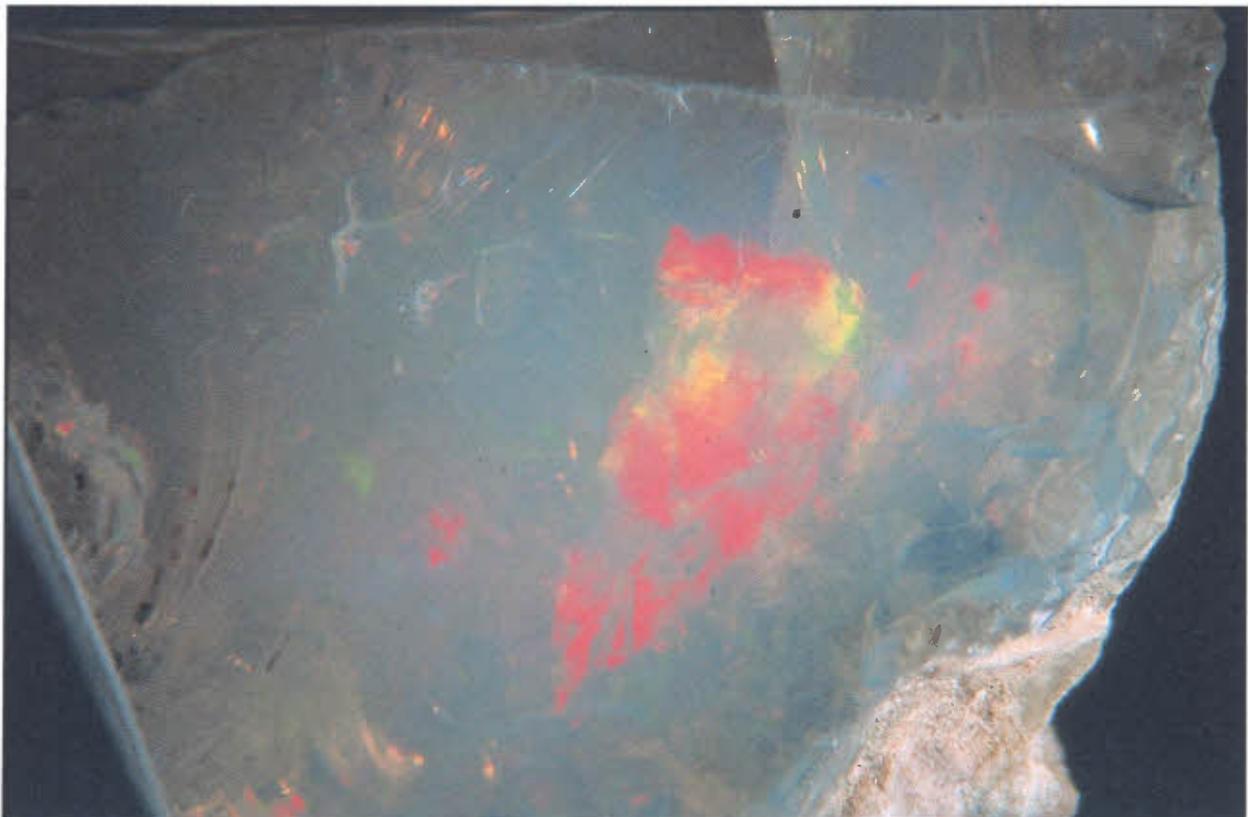


Figure 71. YM08 d15 (4x). Eclairage fibre optique venant du même côté que l'observateur.
Nous voyons les jeux de couleur de surface, mais aussi des jeux de couleur internes :
La superposition du jaune (interne) et du rouge (superficiel) dans la même zone.



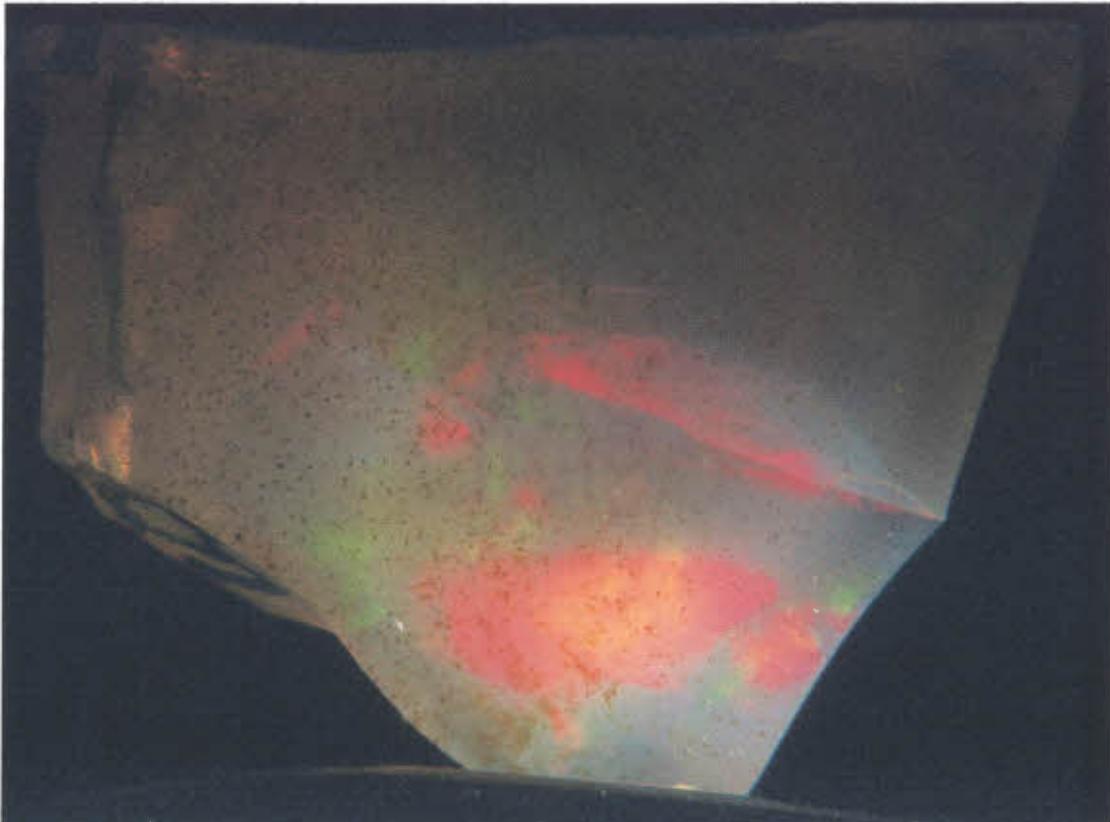
Figure 72. YM04 d27 (1,5cm x 1cm), après immersion.

Eclairage par une lumière diffuse et peu puissante.

La partie droite, où les inclusions se raréfient, est très proche de la zone opale de feu cristal non hydrophane et très colorée (Sa pâleur ici est due au dessèchement sous l'effet de la lampe).

Figure 73. YM04 d28 (1,5cm x 1cm), après immersion.

Un faisceau d'une lumière puissante, venant du même côté que l'observateur, traverse la pierre.



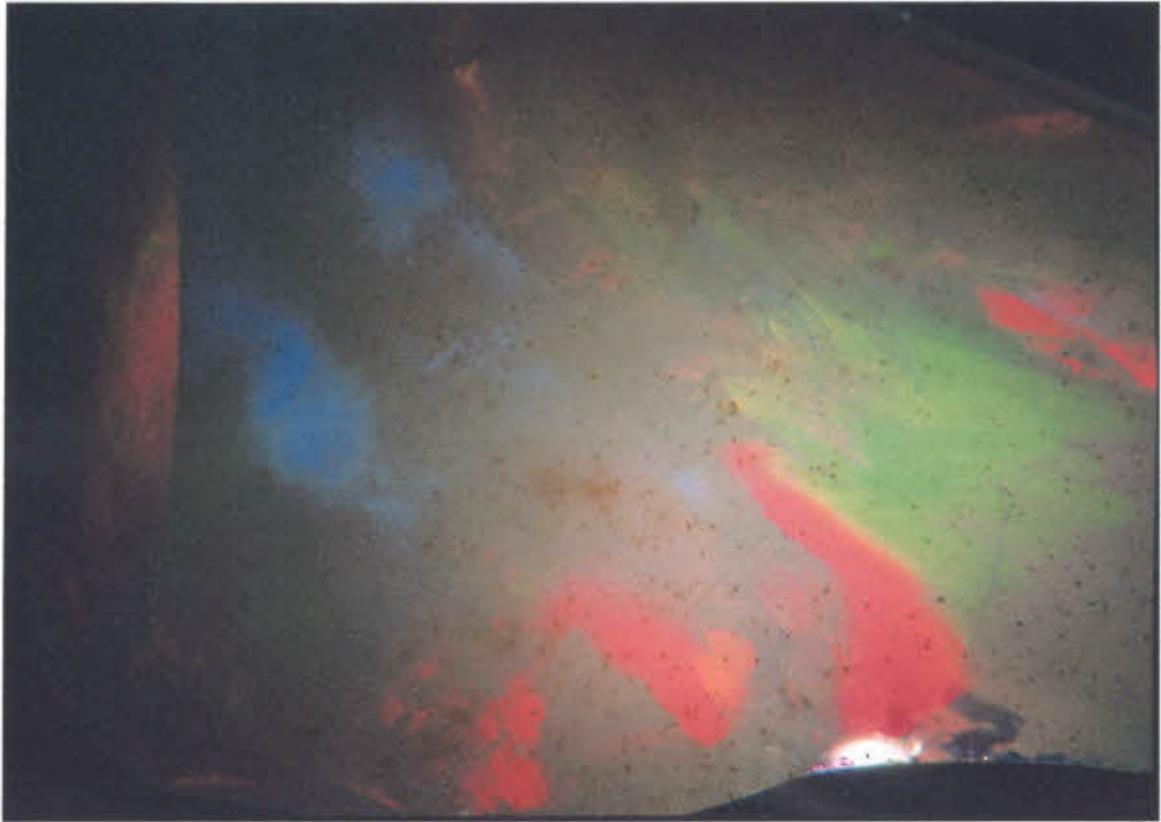


Figure 74. YM04 d25 (10x)

Eclairage fibre optique venant du même côté que l'observateur.

L'angle et la faible puissance lumineuse permettent de ne montrer que les jeux couleurs de surface. Les couleurs dans une même zone sont uniques et bien détachées les une des autres.

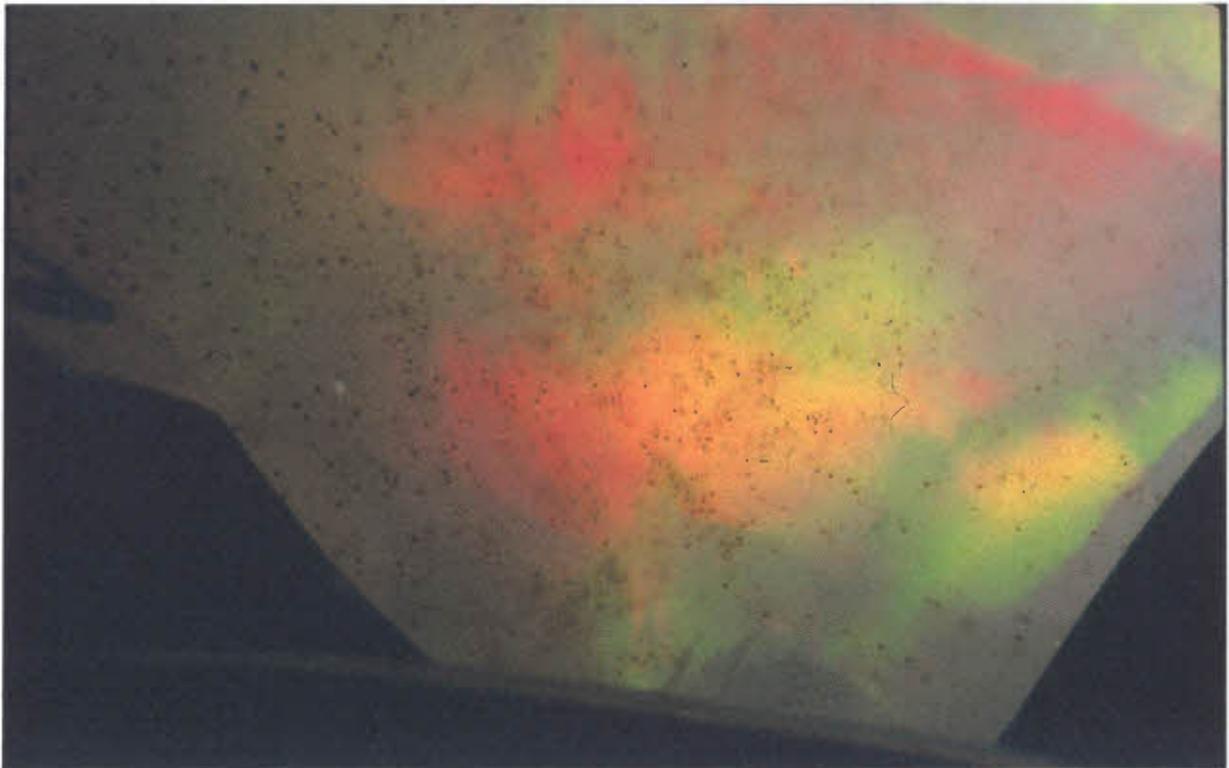


Figure 75. YM04 d29 (10x)

Eclairage fibre optique véritablement à contre jour. Les jeux de couleur sont tous internes (flou), ils sont situés à des profondeurs différentes donc leurs couleurs se chevauchent.

CONCLUSION

Les opales d’Ethiopie ont montré les caractéristiques physiques habituelles des opales volcaniques, notamment une grande sensibilité aux chocs et aux variations d’humidité. Par contre, on notera l’absence totale du phénomène surnommé « blanc d’œuf » qui consiste en l’apparition d’une zone ovoïde opaque au centre de certaines opales mexicaines. Cet œuf d’opacité aurait pu apparaître lors du sciage ou du polissage de ces échantillons d’Ethiopie, mais cela n’a pas été le cas.

La grande porosité des opales hydrophanes modifie leur apparence au niveau de la transparence et de la couleur. Ainsi, des opales à l’apparence blanche et laiteuse sont jaune clair et transparentes après une immersion qui élimine l’effet diffusant des cavités poreuses. On serait donc tenté de les décrire comme étant des opales blanches alors qu’il s’agit d’opales de feu cristal hydrophanes, peu colorées.

Mais le plus important est que cette porosité perturbe aussi le mode opératoire habituel en microscopie électronique, et lors du calcul de la masse spécifique. Elle rend aussi très difficile l’utilisation du liquide de contact avec un réfractomètre. Il ressort donc que cette caractéristique physique est source de perturbations (plus que prévu) qui nécessitent une préparation spéciale des échantillons avant chaque analyse.

La comparaison des méthodes de calcul de la masse spécifique a montré que la saturation en eau des pierres poreuses est préférable lors de la pesée en immersion (balance hydrostatique). Cette méthode donne un résultat compatible avec les tables d’identification utilisées en gemmologie. De plus, elle rend compte de la porosité de façon indépendante, en masse d’eau absorbée par rapport à la masse initiale de l’échantillon. Il a été utile de pouvoir vérifier les résultats obtenus en les comparant avec le travail de Koivula sur les opales d’Ethiopie (*Koivula, 1994*). Nous avons procédé de la même façon et avons obtenu des résultats équivalents, dont les valeurs restent proches de celle des opales standard (2.02). Les opales les plus poreuses ayant une masse spécifique susceptible de descendre jusqu’à 1.84 (dans les opales étudiées), et un gain en masse par hydratation de 50% dans le cas le plus extrême, 30% étant une valeur plus commune pour une opale.

Il a aussi fallu tenir compte de cette porosité lors de l’analyse chimique et la visualisation des inclusions cristallines ferrifères de l’échantillon YM04.

Les meilleures images de ces inclusions ont, en effet, été obtenues sous vide secondaire et sans métallisation préalable des échantillons, ceci grâce au phénomène de « dégazage » lent dû à la porosité. Le polissage s’est révélé inutile, puisqu’il faut travailler sur des cassures fraîches pour voir et analyser chimiquement les inclusions avec un microscope électronique.

Ces cassures ont tendance à passer par les points faibles du matériau, comme une inclusion cristalline entourée d'une fracture de tension par exemple. L'analyse chimique a révélé la possibilité d'un lien entre la porosité et la présence de calcium, mais cela reste une simple hypothèse.

L'imagerie électronique avec le M.E.B. JEOL 6400 a surtout permis d'observer la régularité de la structure des opales nobles, et de mesurer la taille des sphères de silice. La structure n'apparaît clairement qu'après une attaque ménagée à l'acide fluorhydrique sur ces mêmes éclats de cassure fraîche.

Seule la spectrométrie Raman n'a demandé aucune préparation. En cela réside son principal avantage, avec la possibilité de focaliser sur une zone précise, voire en profondeur dans les échantillons transparents. Cette capacité de focalisation optique du laser est très utile pour les inclusions. Mais la qualité du système optique dont est équipée la sonde FT Raman utilisée n'a pas permis de recueillir de spectres des inclusions cristallines ferriques de l'échantillon YM04.

En revanche, les spectres obtenus en diffusion « macroscopique » (sans focalisation à l'aide du microscope) ont permis d'établir le « profil Raman » des opales éthiopiennes. Il s'agit pour la plupart d'opales CT dont les spectres ont été convertis sous la forme d'un tableau de relevés Raman. Ces résultats s'inscrivent dans la continuité d'un travail ayant fait l'objet d'une publication (*Ostrooumov et al., 1999*).

Il est ainsi possible, d'une part, de les différencier des opales sédimentaires par l'observation globale des différents domaines du spectre.

D'autre part, dans le détail, les opales volcaniques d'Ethiopie semblent être identifiables parmi les autres opales volcaniques par la présence de pics ou de groupes de pics qui leur sont spécifiques. Elles ont, par exemple, des raies en commun avec les opales sédimentaires d'Australie, ces raies étant absentes dans les opales du Mexique.

Il a été possible de faire ressortir un profil Raman propre à certaines variétés d'opales d'Ethiopie comme la variété opale de feu « chocolat », ou les opales de feu cristal blanches et laiteuses (qui sont quasiment incolores après immersion). Mais ces remarques faites sur seulement 15 échantillons méritent une étude pratiquée sur un échantillonnage plus large.

Enfin, la diffraction des rayons X a révélé la présence d'une opale C parmi les trois opales étudiées, ce qui est assez inhabituel pour des opales volcaniques. Cette remarque mériterait d'être vérifiée par un travail sur un grand nombre d'échantillons de ce même gisement d'opales d'Ethiopie. On pourrait d'ailleurs vérifier quel type de spectre Raman l'on obtient de ces opales C.

Nous avons vu que ces deux méthodes d'analyse doivent parfois être utilisées conjointement lorsque l'une d'elles ne donne pas de résultat très clair, comme c'était le cas pour la diffraction X pratiquée sur l'opale chocolat YM01.

Remerciements

Je tiens à remercier le Professeur Emmanuel Fritsch pour son soutien permanent et sa grande patience vis-à-vis de ses élèves. Il nous a accompagné dans toutes nos expériences, et a toujours montré une grande disponibilité. Merci au Professeur Lasnier pour son soutien en matière de géologie, et la confiance qu'il nous a témoignée en nous donnant un accès permanent à sa bibliothèque personnelle.

Nous avons aussi apprécié l'aide précieuse de Mr Barreau l'ingénieur du M.E.B. , de Mr Yves Piffard pour la diffraction X, ainsi que celle des litho-lamelleurs, qui nous ont montré le sciage et le polissage nécessaires à la préparation de nos échantillons.

L'Ecole des Mines nous a permis de procéder à l'analyse chimique par fluorescence aux rayons X. Ses professeurs ont eu la gentillesse de nous faire visiter une partie de leurs laboratoires d'étude de la radioactivité, en nous donnant un aperçu de leur appareillage, et des études qui y sont menées.

Enfin, un grand merci à Mr Francesco Mazzero, pour avoir fourni gracieusement les échantillons d'opales d'Ethiopie nécessaires à mes expériences, avec l'autorisation d'utiliser sur elles des méthodes d'analyse destructives. C'est d'ailleurs ce don qui est à l'origine de mon travail, et de mon intérêt plus particulier pour les opales.

Bibliographie

- Bariand P. et Poirot J.P. (1998) **Larousse des pierres précieuses**. pp. 193-198
- Barot N.R. (Feb 1994) **New precious opal deposit found in Ethiopia**. *ICA Gazette*, p. 2
- Broughton P.L. (1972) **Precious opal mining in the Snake River Plain rhyolites, Idaho**. *Journal of Gemology*, Vol. 13, n° 3, pp. 100-104
- Connoué J. (1998) **Contribution à la recherche des caractéristiques de l'opale du Honduras**. D.U. de Gemmologie, Université de Nantes
- Downing P. (1993) **Okanagan opal**. *Lapidary Journal*, Vol. 46, n° 11, pp. 63-66
- Downing P., Fritsch E. (Su 1995) **Update on opal from Ethiopia**. *Gems & Gemology (Gem News)* Vol 31, n° 2, p. 132
- Fritsch E., Rondeau B., Ostrooumov M., Lasnier B., Marie A.M., Barrault A., Wery J., Connoué J., Lefrant S. (1999) **Découvertes récentes sur l'opale**. *Revue de Gemmologie AFG*, n° 138/139, pp. 34-40
- Fritsch E., Rossman G. (1999) **L'Origine de la Couleur dans les Gemmes, 1^{ère} partie**. *Revue de Gemmologie AFG* n° 37 p. 17
- Fritsch E., Rossman G. (2000) **L'Origine de la Couleur dans les Gemmes, 2^{ème} partie**. *Revue de Gemmologie AFG*, n° 40, pp. 36-43
- Fritsch E., Rossman G. (2001) **L'Origine de la Couleur dans les Gemmes, 3^{ème} partie**. *Revue de Gemmologie AFG*, n° 141/142, pp. 65-74
- Gauthier J-P (1986) **L'opale noble au microscope électronique**. *Revue de Gemmologie AFG*, n° 86, pp. 21-26
- Graetsch H. (1994) **Structural characteristics of opaline and microcrystalline silica minerals**. (*Reviews in Mineralogy*) Mineralogical Society of America, Vol. 29, pp209-232
- (1985) **Role of water in cracking of opal**. *Australian Gemologist*, vol.15, pp. 435-445
- Gübelin E. (1986) **Particularités des opales mexicaines**. *Revue de Gemmologie AFG*, n° 88, pp. 3-6
- Gübelin E. (1986) **Les opales mexicaines**. *Gems & Gemology* n° 88 pp.3-6
- Günther B. (1988) **Table of Gemstone Identification** Kirschweiler p.36
- Hoover D.B. FGA, Yohannes T.Z., Collins D.S. (1996) **Ethiopia: A new source for precious opal**. *Australian-Gemmologist* Vol. 19 n° 7
- Johnson M. L., Koivula, J. I. (Fall 1997) **More on opal from Shewa, Ethiopia**. *Gems & Gemology (GemNews)* Vol. 33 n° 3 p. 225

- Johnson M. L., Kammerling R.C., DeGhionno D.G., Koivula J.I. (Su 1996) **Opal from Shewa Province, Ethiopia.** *Gems & Gemology (Gem News)*
- Jones J et al (1971) **The nature of opal. Nomenclature and constituent phases.** *Journal of the Geological Society of Australia*, Vol 18, n°1 p57-68
- Koivula J.I., Fritsch E, (Sp 1994) **Opal from Ethiopia.** *Gems & Gemology (GemNews)* Vol. 30, n° 1, pp. 52-53
- Merla G., Abbate E., Azzaroli A., Bruni P., Canuti P., Fazzuoli M., Sagri M., Tacconi A. (1973) **A Geological Map of Ethiopia and Somalia.** Echelle 1:2.000.000
- Ostrooumov M. et Talay R.A. (July-sept 2000) **Diffraction colours of opal.** *Journal of Gemmology* Vol. 20 n° 11 pp. 467-472
- Ostrooumov M., Fritsch E., Lasnier B., Lefrant S. (1999) **Spectre Raman des opales : Aspect diagnostique et aide à la classification.** *European Journal of Mineralogy*, Vol.11, n° 5, pp. 899-908
- Rondeau B. (octobre 1998) **Origine de la couleur et structure des opales communes** Diplôme d'Université de Gemmologie, Université de Nantes.
- Smallwood A. (oct-déc 1997) **New area for opal nomenclature Australian Gemologist.** Vol. 19, n° 12, pp. 486-496
- Smith K.L. (winter 1988). **Opals from Opal Butte, Oregon.** *Gems and Gemology*, Vol. 24, n° 4, pp. 229-236
- Spencer R.J., Levinson A.A., Koivula J.I. (1992) **Opal from Queretaro, Mexico : Fluid inclusion study.** *Gems & Gemology* Vol. 28, n° 1, pp. 28-34