

*Année 2016-2017*

**DIPLÔME D'UNIVERSITÉ DE GEMMOLOGIE**

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

**par**

**Sophie PEREIRA DE SOUSA**

**Les caractéristiques intrinsèques des opales de l'état de Piauí au Brésil**

**soutenu publiquement le *18 Décembre 2017*  
au Département des Sciences de la Terre et de l'Univers  
devant la commission d'examen composée de :**

## REMERCIEMENTS

Tout d'abord, je remercie mon employeur de m'avoir permise de suivre cette formation pendant l'année 2016-2017.

Je remercie également :

Emmanuel FRITSCH et Benjamin RONDEAU pour cette belle formation, pour leurs disponibilités et soutien pendant toute l'année jusqu'à la présentation de ce mémoire.

Boris GARAUD de la société OPALLION pour me mettre à disposition plusieurs échantillons d'opales provenant des différents gisements du Brésil. C'est notamment grâce à la mise en disposition de ces échantillons que j'ai pu étudier le sujet des opales brésiliennes, sujet qui m'intéresse depuis plusieurs années.

Toute l'équipe du Laboratoire Français de Gemmologie, en particulier Aurélien DELAUNAY et Olivier SEGURA de m'avoir permise d'effectuer certaines de mes analyses au laboratoire.

Et enfin, mes proches pour m'avoir également soutenu pendant toute la durée de la formation, notamment Annabelle HERREWEGHE, gemmologue du LFG et amie qui m'a soutenu et aidé de plusieurs manières pendant toute la formation jusqu'au rendu du mémoire.

# Sommaire

Introduction .....	p. 5
--------------------	------

## I. L'opale : état des connaissances

<b>1.1 Les caractéristiques générales des opales .....</b>	<b>p.8</b>
<b>1.2 Les propriétés chimiques de l'opale .....</b>	<b>p.9</b>
1.2.1 Formation de l'opale et les variétés.....	p.10
1.2.2 Structure de l'opale.....	p.12
1.2.3 Les inclusions de l'opale .....	p.13
1.2.4 La classification des opales : typologie .....	p.14

## II. L'opale du Brésil : étude sur les opales de Piauí

<b>2.1 Brève histoire de l'opale du Brésil .....</b>	<b>p.17</b>
<b>2.2 Aspect géologique de la région de Piauí et la formation de l'opale .....</b>	<b>p.17</b>
<b>2.3 La genèse de l'opale dans les gisements de la région de Pedro II .....</b>	<b>p.19</b>
<b>2.4 Typologie des gisements d'opale à Pedro II .....</b>	<b>p.20</b>

## III. Les Méthodes d'analyse

<b>3.1. Introduction .....</b>	<b>p.21</b>
<b>3.2. Présentation des échantillon.....</b>	<b>p.21</b>
<b>3.3. Les techniques d'analyses de gemmologie classiques.....</b>	<b>p.25</b>
3.3.1 Poids et Masse spécifique.....	p.25
3.3.2 Indice de réfraction .....	p.26
3.3.3 La fluorescence aux UV : la luminescence .....	p.26
3.3.4 Microscopie optique et inclusions .....	p.27

## IV. Les Résultats

<b>4.1. Les propriétés gemmologiques des échantillons .....</b>	<b>p.31</b>
4.1.1 Propriétés optiques et physiques : description, densité, masse et indice de réfraction .....	p.31
4.1.2 La Fluorescence .....	p.34
4.1.3. Les inclusions.....	p.36
<b>4.2. Les méthodes d'analyse de gemmologie de Laboratoire .....</b>	<b>p.41</b>
4.2.1 Spectrométrie Raman FT .....	p.41
4.2.2 Analyse chimique : Jeol 5800LV .....	p.50
4.2.3. Spectroscopie par absorption à l'infrarouge.....	p.52

**V. Discussion et conclusion**

**Discussion et conclusion.....p.56**

**VI. Références bibliographiques .....p.59**

**VII. Planche des spectres .....p.65**

**VIII. Liste des figures .....p.74**

# Introduction

## Présentation et délimitation de la zone étudiée

Le Brésil est un important producteur de gemmes grâce à la riche géomorphologie du pays, qui offre ainsi une diversité de gisements de minéraux et métaux. Le pays est caractérisé par l'ancienneté de ses terrains géologiques, ce qui explique ses principaux traits géomorphologiques. Le Brésil est essentiellement composé de boucliers cristallins (blocs cratoniens = roches les plus anciennes) qui représentent une vaste portion stable de socle ancien constituée principalement de roches magmatiques et de roches métamorphiques datant du Précambrien, séparés par des bassins sédimentaires.

Les boucliers correspondent environ à 35% de la croûte terrestre du continent et sont représentés par 3 zones principales : le bouclier des Guianes (Nord du Brésil), le bouclier du Brésil Central (région centre-ouest) et le bouclier Atlantique (région centre-est). Les zones à couvertures sédimentaires sont représentées par trois principaux grands bassins sédimentaires comportant des roches datant de l'ère paléozoïque : le Bassin Amazonie, le Bassin du Paraná et le Bassin du Parnaíba.

Les bassins sédimentaires sont les structures géologiques de grande importance économique pour le pays car ils détiennent les gisements de minerais les plus importants, comme par exemple le pétrole et les minéraux. L'exploitation minière fait partie intégrante de la chaîne de production du Brésil. Cette chaîne productive autour des minerais est composée d'une industrie de base qui exploite ces minéraux et les transforme en matière première s'adressant à d'autres secteurs. Tout objet métallique ou non métallique, allant du plus simple instrument à des appareils plus sophistiqués, est fabriqué à partir de l'exploitation d'une variété de minerai.

De ce fait, le Brésil est - depuis le XVI<sup>ème</sup> siècle - un acteur très important dans le secteur minier, et sa production est parmi les plus importantes du monde. La production est tellement importante pour le pays que l'exploitation minière est un des principaux piliers de développement économique du pays. C'est d'ailleurs un des secteurs qui réalise le plus d'investissement privé au Brésil.

Dans le panorama historique de l'exploitation du minerai, les minéraux occupent une place considérable dans ce secteur. Grâce à ses ressources naturelles abondantes, le Brésil est jusqu'aujourd'hui un important fournisseur de gemmes du commerce international.

L'exploitation des gemmes, même s'il est possible de constater une dispersion à travers tout le territoire brésilien, se concentre essentiellement dans les états de Minas Gerais et Rio Grande du Sul. Il est également possible de trouver d'autres gisements dans les autres états, mais pour beaucoup de ces gisements ils ne sont plus ou que très peu exploités.

Parmi les gemmes exploitées actuellement dans des gisements se situant dans les différentes régions du pays, une gemme en particulier trouve peu à peu sa place dans le commerce international. Il s'agit de l'opale de Piauí, qui possède des propriétés extraordinaires et pour lesquelles plusieurs chercheurs ont démontré un intérêt particulier. Quelques études ont été réalisées au sujet de l'opale en général mais très peu se sont intéressés particulièrement aux gisements situés au Brésil. De ce fait, il n'est pas encore possible de définir si une signature géologique ou gemmologique peut être établie afin de permettre une identification plus facile des origines de l'opale sur le commerce international.

## **L'opale**

L'Australie, le Mexique, l'Ethiopie, le Brésil, le Honduras, le Pérou et les Etats-Unis sont les principaux exploitants d'opale dans le monde. Des gisements d'opale ont également été trouvés dans d'autres pays comme la France, le Guatemala, Honduras, l'Hongrie, Madagascar et Slovaquie, mais pas exploitable dans les mêmes proportions que les 7 pays cités précédemment. L'opale est incontestablement une des gemmes les plus appréciée dans le monde, notamment pour la diversité de ses jeux de couleur et motifs que nous pouvons difficilement trouver dans une autre gemme.

Au Brésil, l'état le plus important dans le panorama géo-historique de l'extraction de cette gemme est le Piauí. Cette région est reconnue comme étant très importante pour le secteur de l'exploitation des minerais. Cette région est très intéressante car plusieurs conditions géologiques favorables sont réunies pour former du cuivre, du zinc, du fer, du nickel, du manganèse et autres minerais à forte valeur économique. C'est dans cet état, situé au Nord-est du pays que les gisements les plus importants d'opale - parmi lesquels ceux de Pedro II, Mamoeiro, Boi Morto et Buriti dos Montes - se situent. Quelques autres gisements ont été répertoriés dans d'autres régions, comme au Rio Grande do Sul ou au Pará, mais c'est au Piauí que la plus grande parcelle de production se situe. Malgré l'importance grandissante de ces gisements, l'extraction et la commercialisation de ces gemmes ne sont pas encore à ce jour totalement formalisées en circuit, ce qui rend difficile le travail de prospection dans cette région et freinant ainsi la découverte de nouveaux gisements.

Par ailleurs, le manque d'analyse sur cette gemme en particulier empêche également la caractérisation de ces opales. Quelques auteurs ont étudié auparavant les origines de la formation de l'opale - essentiellement de formation hydrothermale - notamment en caractérisant les fluides responsables de la minéralisation de cette gemme. Les articles écrits ont également pointé le lien existant entre le contexte géologique du milieu de formation sur les caractéristiques et propriétés de ces gemmes, sans pour autant lister les caractéristiques intrinsèques des opales brésiliennes.

Actuellement, très peu d'articles ou d'études se concentrent uniquement sur les opales brésiliennes, notamment à cause de la forte présence et du poids économique des opales australiennes et plus récemment, des éthiopiennes sur le marché des gemmes. L'objectif de ce mémoire expérimental est d'étudier plus en détail les opales du Brésil pour tenter de formaliser leurs spécificités et ainsi pouvoir bénéficier de plus d'éléments caractéristiques pour les futures études comparatives effectués avec les opales de autres gisements (Australie, Etats Unis, Pérou, Honduras, Mexique). Pour cela, des analyses de gemmologie classique et puis de laboratoire seront effectuées afin de mettre en évidence quelques caractéristiques qui permettront de créer peut-être dans le future une signature gemmologique de cette provenance en particulier.

Dans un premier temps, une présentation des caractéristiques générales de l'opale fera un état des connaissances sur l'opale. La deuxième partie de ce mémoire se concentrera à réunir les principales informations existantes dans la littérature actuelle sur l'opale provenant des gisements brésiliens. Puis, la dernière partie sera dédiée à une étude expérimentale à partir d'analyse de gemmologie classique et de laboratoire d'un échantillonnage d'opales provenant des différents gisements du territoire brésilien afin de formaliser les caractéristiques propres des opales de cette provenance. La formalisation des caractéristiques permettrait d'obtenir une reconnaissance plus importante sur le marché international de la qualité gemmologique des l'opales brésiliennes.

# I. Etat des connaissances sur l'Opale

## 1.1 Caractéristiques générales de l'opale

L'opale est une gemme appartenant à la famille de la Silice et ayant pour composition chimique  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . L'opale peut se définir en tant que silice hydratée amorphe ou mal cristallisée.

La silice fait souvent partie de la composition de nombreuses gemmes et notamment des opales. Sa présence dans nombreuses compositions chimiques des gemmes s'explique par le fait que la silice peut se présenter de forme abondante dans la nature, sous différentes formes et variétés (dite polymorphes) comme par exemple le quartz, la tridimite, la cristobalite, la calcédoine, la morganite et l'opale (Bittencourt, 2014). C'est par ailleurs un élément important pour la classification de l'opale en type (Type Amorphe (A), Type  $\alpha$ -cristobalite (C) et Type  $\alpha$  – cristobalite désordonnée,  $\alpha$ -tridimite (CT)). Cela s'explique par le fait que c'est la forme dans laquelle la silice se présente (cristallisé ou peu cristallisé en différentes phases) qui permettra de classer l'opale dans ces trois types. Nous allons nous intéresser particulièrement aux formes cristallisées de la silice, comme la tridimite et à la cristobalite à cause de leurs rôles dans la formation de l'opale. La silice amorphe reste tout de même importante pour la classification des opales car une importante partie des opales appartient à la catégorie des opales dites amorphes hydratées<sup>1</sup> (Siever, 1957).

Une opale est considérée comme une forme de silice hydratée car c'est une gemme composée de plusieurs billes siliceuses hydratées dans sa structure, présentant ainsi une quantité d'eau plus au moins importante dans sa composition. La teneur en eau des opales peut varier de 2 à 11%, et dans certaines variétés la teneur peut même monter à 30% (Bittencourt, 2014 ; Aguilar, 2004). La présence plus ou moins importante en eau peut s'expliquer par le fait que l'opale est un minéral d'altération, ce qui signifie que cette gemme se forme généralement à partir de la dissolution d'autres phases et puis de la ré-précipitation des éléments chimiques emprisonnés (Lacroix, 1986).

Les propriétés physiques, chimiques et optiques de l'opale sont regroupées dans le tableau suivant:

---

<sup>1</sup> Les silices amorphes se forment par la condensation des différentes phases lors des éruptions volcaniques ou par dépôt en présence de solutions très saturées. Les opales faisant parties des opales amorphes hydratées possèdent pour chaque atome de silice un ou plusieurs ions



<b>Propriétés Optiques</b>	
<b>Caractère optique</b>	Transparent à opaque
<b>Indice de réfraction</b>	1,420 à 1,460 (l'indice de réfraction peut être plus bas, parfois entre 1,370 et 1410 selon le taux d'eau présent dans l'opale)
<b>U.V.L</b>	Inerte, bleu à blanc, jaune à vert (opale rose = orange)
<b>U.V.C</b>	Inerte, bleu à blanc, jaune à vert (opale rose = orange)
<b>Propriétés Physique</b>	
<b>Densité</b>	une faible densité allant de 1,90 à 2,20
<b>Dureté</b>	une dureté variable entre 5,5 à 6,5
<b>Clivage</b>	Aucun ou très faible
<b>Cassure</b>	Conchoïdale

Ces propriétés peuvent varier selon les variétés d'opales ; par exemple, le poids spécifique de l'opale est en moyenne de 2,0 mais peut varier pour les variétés d'opales hydrophanes (très poreuses).

## **1.2 Les propriétés chimiques de l'opale : la composition**

Une caractéristique importante à prendre en compte lors de l'étude de l'opale, est que cette gemme, de par ses caractéristiques de formation, ne peut jamais se présenter totalement pure, c'est à dire sans aucune impureté. Plusieurs études précédentes ont prouvé que l'opale possède plusieurs impuretés et éléments en trace dans sa composition (SEGNIT et al. 1965 ; BARTOLI et al., 1990 ; DELAUNAY, 2005).

Les impuretés les plus présentes dans l'opale sont le fer, l'aluminium, le sodium, le potassium, le calcium, le magnésium, le manganèse et le titane (Bartoli et al, 1990 ; Segnit et al, 1965 ; Aguilar, 2004 ; Delaunay, 2005 ; Gaillou, 2006). L'élément le plus fréquent reste tout de même l'aluminium (Bartoli et al, 1990) ayant une concentration d'environ 4500 -5000ppm (Delaunay, 2005). Les autres éléments quant à eux se présentent avec des concentrations d'environ 1000 ppm pour le Potassium, le Fer et le Calcium et d'environ 500ppm pour le sodium et le manganèse (Delaunay, 2005). Certaines études ont d'ailleurs montré que le pourcentage d'impureté présent dans une gemme est plus importante dans les opales sédimentaires que dans les opales volcaniques (Bartoli et al, 1990 ; McOrist et Smallwood, 1997).

En ce qui concerne les éléments en trace<sup>2</sup>, nous pouvons trouver les éléments suivants : Ba, Sr, Zr, Rb, Mn, Ti, Zn, Y, U, Pb, Cu et parfois de l'uranium (Delaunay, 2005 ; Gaillou, 2006 ; Aguilar, 2004). Le Barium est l'élément en trace le plus présent en terme de concentration dans l'opale car c'est un élément très incompatible et donc très mobilisé lors de l'altération de la roche et la formation de l'opale.

La différence majeure de concentration des impuretés et des éléments de trace, étant donné qu'ils varient selon les différents gisements, permet donc de définir la provenance d'une opale. Delaunay (2005) a identifié que ce sont les opales de type A d'origine sédimentaire qui possèdent les teneurs les plus élevées en Ba tandis que pour les opales CT ce sont celles du Kazakhstan et d'Australie qui possèdent les teneurs les plus élevées.

L'opale semble avoir dans sa composition une grande diversité d'éléments chimiques différents. C'est notamment cet ensemble d'éléments et minéraux qui une fois associés dans la composition des opales, permettent de créer une signature géochimique.

### **1.2.1 Formation de l'opale et les variétés**

Il existe plusieurs processus géologiques de formation des opales, toutes dépendantes des conditions géochimiques environnantes spécifiques. Du point de vue géologique, il existe deux types d'opale : l'opale sédimentaire et l'opale volcanique.

L'opale est un minéral d'altération des roches siliceuses par :

- un processus d'hydrothermalisme, grâce à la circulation d'eaux chaudes
- un processus d'altération continentale, grâce à l'altération de la surface par la pluie

Ces processus vont donc varier selon les roches encaissantes (bassins sédimentaires ou massifs volcaniques ignimbricitiques).

---

<sup>2</sup> Les éléments de trace ce sont les éléments présentant une concentration faible par rapport à d'autres éléments dans une gemme, normalement inférieure à 50 ppm.

De façon générale, indépendamment du type d'opale, les processus doivent répondre à certaines conditions. La roche hôte doit être très siliceuse et présenter certaines « espaces vides » qui permettront la formation de l'opale. Ces espaces vides peuvent être déjà présents dans les caractéristiques géologiques d'une roche, comme c'est le cas des roches très poreuse dans les gisements volcaniques ou être générés par des évènements d'origine tectonique ou magmatique, comme les fissures (dans les gisements sédimentaires). C'est la circulation de l'eau (d'origine météorique ou hydrothermale) dans la roche qui permettra l'enrichissement de l'eau en silice, formant ainsi une solution saturée en silice. Cette solution eau/particules de silices, une fois infiltrée dans les roches encaissantes, doit être emprisonnée afin de permettre que les particules de silice dont elle est composée puissent se précipiter. Cette précipitation s'effectue dès lors que la solution ait atteint un haut niveau de supersaturation, causant ainsi la formation de l'opale.

L'existence de plusieurs processus de formation et de lieu de formation permet l'obtention de différentes variétés d'opales. De ce fait, nous pouvons distinguer 3 types d'opales : les opales communes, les opales nobles et les opales dite « potch ».

L'opale commune : est le type d'opales les plus abondantes dans le monde et est caractérisée par son structure fibreuse et cryptocristalline ne présentant aucun jeu de couleur (Bittencourt, 2014). La couleur est généralement homogène et ces opales peuvent se présenter sous plusieurs variations de couleur translucide ou opaque. Voici quelques exemples :

<b>Opale Hyalite</b>	Opale incolore et transparente ayant un aspect vitreux.
<b>Opale Mélinite</b>	Opale de couleur grisâtre ou brune foncé due à la présence d'une argile magnésienne se présentant sous forme de concrétions.
<b>Opale Laitieuse</b>	Opale de couleur blanche laiteuse translucide
<b>Opale Jaspe</b>	Opale opaque de couleur rouge et rose, rappelant les couleurs rougeâtres du Jaspe.
<b>Opale Prasio</b>	Opale caractérisée par une couleur verte homogène.
<b>Opale de Feu</b>	Opale caractérisée par des couleurs allant de l'orange pâle au rouge.

Les opales Nobles : ce sont les opales ayant la plus grande valeur commerciale. Ces opales peuvent se présenter sous plusieurs couleurs comme le blanc, le vert, le gris, le jaune, l'orange, le rouge, le rose ou encore le violet. La formation des opales nobles demande des conditions très spécifiques permettant

que les minuscules billes de silices puissent s'agrouper, se lier et s'empiler afin de construire un réseau régulier (Darragh et al., 1966 ; Sanders, 1964). Les billes de silice généralement s'empilent en associant des empilements hexagonaux et/ou cubiques (Darragh et al, 1976 ; Gauthier, 1986, Bittencourt, 2014). Les rayons de lumière traversant cette structure sont emprisonnés et diffractés en plusieurs couleurs spectrales donnant vie aux différents jeux de couleurs de l'opale. Voici quelques variétés d'opales nobles :

<b>Opale Blanche</b>	Opale de couleur blanche présentant un jeu de couleur.
<b>Opale Bleu</b>	Opale de couleur bleue présentant un jeu de couleur rouge ou vert
<b>Opales Noires</b>	Opale de couleur noir, bleu, bleu foncé, verre ou brun foncé, provoquant un fort contraste avec le jeu de couleur de la diffraction de la lumière. Ce sont les opales les plus rares.
<b>Opales Grises</b>	Opale présentant une couleur grise avec un jeu de couleur
<b>Opale Hydrophane</b>	Opale possédant une couleur caractéristique blanche-laiteuse, translucide à opaque et possédant un jeu de couleur. Cette opale absorbe facilement une grande quantité d'eau en perdant ainsi son aspect blanc laiteux et devenant très claire.
<b>Opale Cachalong</b>	Opales très opaques et très poreuses, de couleur blanchâtre en général (parfois jaune, jaune foncé, brun clair, rouge).

Les opales « Potch » : terme attribué par Jones et Segnit (1981) à un échantillon d'opale qui associe de l'opale noble et de l'opale commune. En effet, une quantité d'opale noble (généralement sous forme de filon) est présente dans la masse d'une opale commune. Ces opales sont très intéressantes car elles présentent une structure similaire à celle de l'opale noble, mais il existe une association irrégulière des billes de silices ayant des tailles différentes (Bittencourt, 2014).

### **1.2.2 Structure de l'opale**

Ces différentes variétés existantes d'opales laissent présumer qu'il existe plusieurs structures internes pour l'opale, ce qui expliquerait donc les différentes propriétés optiques des opales nobles et des opales communes.

La structure de l'opale commune est très peu étudiée par rapport à l'opale noble, notamment due au fait que la structure de l'opale commune à l'échelle atomique est composée de nanograins présentant une cimentation des grains abondante ne pouvant pas diffracter la lumière. C'est également le cas pour les opales nobles sauf que ces sphères de silices présentant une certaine organisation permettant ainsi la diffraction de la lumière visible. Malgré cette différence structurale, certains auteurs décrivent que la limite entre l'opale commune et l'opale noble reste tout de même très floue étant donné que la majorité de la structure des opales nobles correspond à celle de l'opale commune (Gaillou, 2006). La principale différence entre les deux types reste tout de même limitée au fait que certaines opales présentent quelques rangées de billes bien ordonnées qui permettent l'obtention d'un jeu de couleur.

De façon générale, la structure de l'opale correspond à un arrangement régulier et tridimensionnel de sphères de silice, dont la taille des billes permet la diffraction de la lumière visible en plusieurs couleurs spectrales (Jones et al, 1966 ; Sanders, J., 1968). C'est la variation de la taille de ces sphères de silices rangées en couches régulières qui vont expliquer les couleurs diffractées du jeu de couleur de l'opale.

Deux types de groupement des sphères dans la structure des opales nobles ont été reconnus : le groupement hexagonal et le groupement cubique (Darragh P. et al, 1976 ; Gauthier J., 1985). Le groupement hexagonal des sphères peut être fait sur deux types de structures différentes, dans lesquelles les deux premières couches A et B se placent de la même manière, en alternant leur placement en AB AB AB, ou si l'existence d'une troisième couche (C), en ABC ABC ABC (Bittencourt, 2014). Le groupement cubique correspond quant à lui à un regroupement des 3 couches sous une forme tétraédrique compacte, présentant les 4 axes de symétrie caractéristiques du système cubique (Bittencourt R., 2014).

### **1.2.3 Les inclusions de l'opale**

Les inclusions dans les opales peuvent être assez rares ou souvent très petites et donc difficilement identifiables. De façon générale, les inclusions présentes dans les opales sont des inclusions d'origine minérales ou organiques colorées.

Les inclusions peuvent être responsables de la couleur de la masse des opales communes (Rondeau, 1998) comme par exemple dans les opales de feu colorées par des nano-inclusions ferriques, les opales mauves colorées par des inclusions de microcristaux de fluorine violette ou encore les opales vertes

colorées par des inclusions de chrysocolle. D'autres opales communes peuvent être citées comme étant colorées par des inclusions, comme les opales jaunes qui sont colorées par des inclusions de sulfure d'arsenic et les opales roses colorées par des inclusions phylliteuses, imprégnés de colorants organiques (Delaunay A. 2005).

Dans les deux types d'opales, nous pouvons également retrouver des inclusions minérales identifiées auparavant par Koivula et Gübelin (1983, 1986). Les inclusions les plus régulièrement identifiées et citées sont : pyrite, goethite, hématite, quartz, hornblende, calcédoine, cristobalite, fluorite et kaolinite. D'autres minéraux sont également identifiés, mais de façon plus rare : séricite, stibine, pyrolusite, palygorskite, limonite (remplacement de goethite ou de hornblende). Voici un tableau récapitulatif des inclusions :

<b><u>Inclusions</u></b>	<b><u>Description visuelle</u></b>
<b>Pyrite</b>	Cristaux cubiques opaques, jaunes
<b>Hornblende</b>	Cristaux en forme de colonne, verts ou en forme de fragment
<b>Cristobalite</b>	Minuscules agrégats de cristaux blanchâtres ou des nuages denses de petits grains
<b>Goethite</b>	Cristaux orthorhombiques en forme de bâtonnets, d'aiguilles ou de fibres, de structure radiale concentrique
<b>Hématite</b>	Petits cristaux tubulaires
<b>Quartz</b>	Cristaux presque incolores
<b>Kaolinite</b>	Petits cristaux blancs en forme de minuscules flocons blancs pseudo-hexagonaux ou en masse dense
<b>Inclusions fluides</b>	Inclusions triphasées à liquide, contenant moins de 10% en NaCl et CO <sub>2</sub>

#### **1.2.4 Classification de l'opale**

L'opale ne peut être caractérisée par une couleur précise, car il est possible de trouver dans la nature une grande variété de couleur que cela soit les différentes couleurs de la masse de l'opale soit les jeux

de couleurs dû à la diffraction de la lumière sur les particules siliceuses de la structure de l'opale. De par ces caractéristiques, une classification visuelle descriptive n'est pas suffisamment rigoureuse pour être utilisée dans la classification des opales.

Plusieurs classifications sont apparues basées dans un premier temps sur les caractéristiques physiques et optiques de opales : si la classification gemmologique par observation classe les opales par leur couleur, la classification géologique quant à elle classe selon le type de formation de l'opale (volcanique et sédimentaire).

Le premier type de classification a quand même permit dans un premier temps de distinguer deux types d'opales : l'opale noble (avec jeux de couleur<sup>3</sup>) et l'opale commune (sans jeux de couleur). L'appréciation de l'opale dans ce cas se fait pour :

- les opales nobles, à partir des motifs et des couleurs des jeux de couleurs ;
- les opales communes par leur couleur dans la masse.

Le deuxième type de classification prend en compte le milieu géologique de formation pour distinguer les opales formées en milieu volcanique de celles formées en milieu sédimentaire, notamment dans la distinction de la nature géologique des roches hôtes (Horton, 2002 ; Delaunay, 2005 ; Gaillou, 2006). Les principaux producteurs d'opales sédimentaires sont l'Australie et le Brésil; pour les opales volcaniques les principaux pays producteurs sont les Etats-Unis, le Honduras, le Mexique et plus récemment, l'Ethiopie. Les opales peuvent présenter des caractéristiques physiques et structurales différentes selon le type de formation.

De par ces caractéristiques, une classification visuelle descriptive ne peut être dans aucun cas suffisamment rigoureuse pour être utilisée dans la création d'un procédé de classification des opales. Plus récemment, un autre type de classification permet de distinguer les opales par type selon leurs degrés de cristallinité. La classification minéralogique par la diffraction des rayons X, mise en place par Jones & Segnit (1971) lors de leurs études par la diffraction X sur plusieurs échantillons a permis de classer les opales en 3 groupes structurels :

---

<sup>3</sup> Jeux de couleurs : terme utilisés pour caractériser les reflets irisés de couleurs spectrales pures de diffraction présentent dans l'opale noble.

- Opale C ( $\alpha$ - cristobalite ordonnée)
- Opale CT ( $\alpha$ -cristobalite désordonnée présentant également une structure  $\alpha$ -tridymite due à des défauts d'empilement)
- Opale A (extrêmement désordonnée, presque amorphe).

Les variétés polymorphes de la silice les plus importantes dans l'étude de l'opale sont la tridymite et la cristobalite, de par leurs rôles dans la formation et la composition des opales. La Tridymite ( $\text{SiO}_2$ ) est un minéral ayant son champ de stabilité entre  $870^\circ\text{C}$  et  $1470^\circ\text{C}$  ; en dessous de  $870^\circ\text{C}$  la tridymite se transforme en Quartz Haut et au dessus de  $1470^\circ\text{C}$  en Cristobalite (Frondele, 1962 ; Bittencourt, 2014). La Cristobalite ( $\text{SiO}_2$ ) est un minéral ayant son champ de stabilité au delà de  $1470^\circ\text{C}$  et se présentant sous deux formes :  $\beta$ -cristobalite (haute température) et  $\alpha$ -cristobalite (basse température) (Bittencourt, 2004).

Plus récemment, la classification de l'opale selon Jones & Segnit s'est vu complété par d'autres études car certaines recherches ont démontré qu'il existe une série continue entre l'opale C et l'opale CT ayant pour unique différence la quantité de cristobalite et tridymite et le degré de cristallinité. De ce fait, il existe en réalité uniquement deux types d'opales : l'opale A et l'opale CT (Elzea & Rice, 1996). Rondeau et al. (2004) ont par ailleurs proposé une classification des opales selon leur température de formation. Ces auteurs ont décrit les opales A comme étant des opales formés plutôt à basse température (température inférieure à  $45^\circ\text{C}$ ) et les opales CT comme étant des opales formés à plus haute température (jusqu'à  $170^\circ\text{C}$ ). Les opales A (basse température) se trouvent plutôt dans des gisements sédimentaires et volcaniques. Les opales C et CT se formeraient donc plutôt en milieu volcanique.

Une autre méthode de classification utilisée pour distinguer le type d'opale est la Classification par la diffusion Raman. Cette classification permet comme pour la classification des opales par diffraction X, de donner le degré de cristallinité de l'opale. L'avantage de cette méthode est que la sonde Raman permet de déterminer la structure moléculaire sans détruire l'échantillon. Cette méthode d'identification a été mise en place par Smallwood et Al. (1997) et améliorée par Ostrooumov et Al (1999) et permet de différencier les opales amorphes (opales A) et les opales cristallisées (opales CT et C). C'est la variation de la position du pic de la silice ainsi que la largeur de la bande sur le spectre qui permettra de faire une distinction entre les deux types : les opales CT ont une position du maximum vers  $325\text{ cm}^{-1}$  alors que celles des opales A est plutôt vers  $400\text{ cm}^{-1}$



## **II . L’opale du Brésil : étude sur les opales du Piauí**

### **2.1 Brève histoire de l’opale du Brésil**

Dans la région qui s’étend sur le Bassin du Parnaíba – notamment l’état de Piauí et du Maranhão – il existe plusieurs gisements ayant une grande importance commerciale, comme les opales, les diamants et le groupe du quartz (composé par les améthystes, les quartz roses et cristal de roche).

Le Brésil est considéré comme un des principaux producteurs d’opales du monde, grâce à l’extraction des plus belles opales brésiliennes dans la région de Pedro II, dans l’état du Piauí. En général, les opales nobles sont de couleur blanches ou bleuâtre avec un aspect laiteux, pouvant être translucide à opaque et ne présentant pas d’inclusions solides apparentes, à l’exception de quelques dendrites qui présentent généralement une couleur sombres. Les opales du Brésil possèdent par ailleurs des propriétés physiques uniques par rapport aux opales des autres gisements à travers le monde. Les opales brésiliennes possèdent une excellente résistance aux changements de températures, pouvant supporter des températures plus hautes en comparaison aux opales d’autres gisements. Cette caractéristique peut être expliquée par la présence d’une teneur d’eau inférieure dans sa composition (Oliveira, 1998 ; Bittencourt, 2014).

L’extraction de l’opale brésilienne est une activité économique très importante pour la région de Pedro II, au Piauí. L’extraction a permis la consolidation d’une chaîne de valeur autour de l’opale dans cette région, en développant en outre les activités de lapidairerie et d’artisanat minéral. Certains auteurs affirment que l’activité a commencé à être pratiquée au milieu des années 1960 dans la mine de Boi Morto par des « garimpeiros » indépendants et en 1970 par des entreprises du secteur privé, comme la société EMIBRA (Empresa de Mineração Brasil Norte Nordeste Ltda). C’est notamment entre 1970 et 1980 que l’activité d’extraction de l’opale a pris de l’ampleur et a connu un fort développement. Cette activité est encore jusqu’aujourd’hui très importante pour la région, en créant des emplois directement et indirectement.

### **2.2 Aspects géologiques de la région de Piauí et la formation de l’opale**

Les principaux gisements d’opales du Brésil se situent au nord-est du pays, dans l’état du Piauí et plus précisément dans la région de Pedro II (environ 250km de la capitale de l’état, Teresina).

L'état de Piauí contient une grande variété de terrains géologiques de formations différentes. D'après Pfaltzgraff et al. (2010), la majorité de cet espace est représenté par des unités stratigraphiques du Bassin Sédimentaire du Parnaíba. Ce bassin sédimentaire s'étend sur une importante partie de l'état de Piauí, allant jusqu'à l'état du Maranhão et une petite portion de l'état de Ceara, Bahia, Para et Tocantins.

Certains auteurs considèrent le Bassin de Parnaíba comme étant un vestige d'une zone plus vaste de sédimentation d'origine afro-brésilienne datant de l'ère paléozoïque, région fragmentée par des mouvements tectoniques et ayant subi l'effet de l'érosion (Goes et Feijo, 1994 ; Marques, 2014).

D'après Pfaltzgraff et al. (2010) et Goes et Feijo (1994) la majorité de cette zone est représentée par des unités intra-cratonique du Bassin Sédimentaire du Parnaíba, datant du éon phanérozoïque et qui peuvent être divisées en trois cycles stratigraphiques Paléozoïque datant du Silurien (Groupe Serra Grande), du Dévonien (Groupe de Canindé) et du Carbonifère-Trias (Groupe Balsas) respectivement. Ces séries stratigraphiques possèdent une lithologie très variée (Pfaltzgraff et al., 2010, Oliveira, 1998 ; Bittencourt, 2014) selon le cycle de formation et sont disposés horizontalement dans un ordre de dépôt. Du point de vue géologique, la région de Pedro II est constitué d'un ensemble de roches volcano-sédimentaires qui mettent en évidence des épisodes de dépôts qui se sont produits entre le cycle Silurien (1<sup>er</sup> cycle sédimentaire de la région) et les périodes plus récentes du Crétacé (3<sup>ème</sup> cycle sédimentaire de la région) (Bittencourt D., 2014) et ayant subis des différents évènements géologiques.

Par conséquent, ces zones présentent des strates avec une lithologie différente comme par exemple du grès, des siltstones et des schistes intercalés selon leur appartenance aux différentes formations lithostratigraphiques, notamment celles de la Formation Serra Grande (Silurian / Dévonien inférieur), Formation Pimenteiras (Dévonien Inférieur à Moyen) et Formation Cabeças (Dévonien Moyen à Supérieur). La région est également composée par des roches basiques qui forment des sills datant du cycle Jurassique supérieur et du Crétacé inférieur et qui se sont introduits dans la séquence arenitique entre l'ère Mississippian et le Triassique.

Des trois cycles stratigraphiques formant le Bassin du Parnaíba, ce sont les unités stratigraphiques inférieurs composés du Groupe Serra Grande et Grupo Canindé qui vont nous intéresser. En effet, ce sont ces deux principaux cycles de sédimentation qui abritent des opales.

1. Le Groupe Serra Grande (Silurien). Le Groupe Serra Grande a marqué le début de la sédimentation du bassin de Parnaíba avec le dépôt de conglomérat (roches sédimentaires dréitiques) à la base, qui seront entrecoupés de grès, siltite, de schistes argileux et d'argilites (Oliveira, 1998 ; Bittencourt, 2014 ; Freitas et al., 2016). Ce groupe géologique est composé par les Formations Géologiques d'Ipu, Tianguá e Jaicós (Caputo et Lima, 1984 ; Marques G., 2014).
2. Le Groupe Canindé (Devonien). Ce groupe géologique est composé par les formations Pimenteiras, Cabeças, Longá et Poti. La formation Pimenteiras est caractérisée par l'alternance de minces couches de grès et de schistes argileux de couleur gris rougeâtre présentant parfois des nuances de brun rougeâtre foncé (couche Picos) avec des couches de siltite d'aspect sableux de couleur grises et des schistes allant du gris au rougeâtre (couche Itaim)(Pfaltzgraff et al, 2010 ; Freitas et al., 2016). La formation Cabeças est essentiellement sableuse, composée de grès sigmoïde en alternance avec des couches de siltites et schistes de couleur rouge (Oliveira, 1998 ; Bittencourt, 2014 ; Marques G., 2014 ; Freitas et al., 2016). La formation Longá est constituée de schistes de couleurs gris foncé en alternance avec des couches de siltite gris et la formation Poti, quant à elle, composée de grès à grains fins mais des schistes noirs peuvent être également présent dans les parties inférieures (Pfaltzgraff et al., 2010 ; Freitas et al., 2016).

La géologie de l'état de Piauí est directement liée à l'extraction de l'opale et porte une influence sur les caractéristiques de ces opales.

### **2.3 La genèse de l'opale dans les gisements de la région Pedro II**

Plusieurs gisements d'opale ont été répertoriés dans tout l'Etat de Piauí, mais certains de ces gisements ont une plus grande importance économique. Les caractéristiques des opales, notamment en terme de couleur, taille, éclat et jeu de couleur, peuvent varier d'un gisement à l'autre. Ces caractéristiques sont notamment dues à la genèse des opales.

En ce qui concerne la formation de l'opale dans les gisements de Piauí, les auteurs ayant fait des recherches sur le sujet auparavant affirment que la formation de l'opale est possible grâce à la circulation de fluides hydrothermaux dans les roches à travers des fissures et fractures (Oliveira et al., 1979 ; Sauer J., 1982 ; Bartoli et al. (1983) ; Bittencourt D., 2014). Les roches basaltées, ayant emprisonné l'eau de percolation, vont lors de leur intrusion dans les roches de grès permettre la

circulation de cette eau et ainsi contribuer à la sa précipitation et à la formation de l'opale (Oliveira et al. 1979). Dans d'autres termes, Sauer (1982) reconnaît que l'intrusion du basalte du cycle Jurassique Supérieur, ayant fracturé les roches de grès du Dévonien, ont permis la circulation de ces flux hydrothermaux comportant de l'eau saturée en silice dans les fissures, incitant ainsi la précipitation en opale dans ces espaces vides.

## **2.4 Typologie des gisements d'opale à Pedro II**

Plusieurs auteurs ont classifié les gisements d'opales en 3 types : les gisements primaires, les gisements alluvionnaires et les gisements éluvionnaires.

- (a) Les dépôts primaires sont ceux où nous retrouvons l'opale dans sa roche de formation. Dans ce cas, nous retrouvons l'opale dans des veines, fractures, cavités comportant des fluides hydrothermaux ou en tant que filons entre les couches de grès, les siltites et les schistes. Généralement, ces veines ou ces couches d'opale se forment dans des zones où il existe un contact direct entre les diabases et les grès, normalement par superposition des couches (Oliveira, 1998 ; Pfaltzgraff et al., 2010, Barreto et Bittar, 2010 ; Bittencourt R., 2014 ; Freitas et al., 2016). Les gisements de Boi Morto, Pajeú, Roça, Centro, Mamoeiro, Bom lugar, Limão et Cachorro Morto (tous situés dans la région de Pedro II) sont considérés comme étant des gisements primaires (Oliveira J., 1998 ; Barreto et Bittar, 2010 ; Bittencourt R., 2014).
- (b) Les gisements alluvionnaires sont ceux dont nous retrouvons l'opale issue d'alluvions. Ces opales ont été transportées hors du site de piégeage et se retrouvent donc dans les lits des rivières et des ruisseaux. L'extraction de l'opale dans ce type de gisement est réalisée par des prospecteurs qui creusent des puits pour récupérer les gangues ayant une couche argileuse stérile, qui sont lavés afin de retirer les opales. Les opales extraites sont généralement blanches et présentant un motif en « Pinfire ». Les gisements de Pirapora, Barra, Baixa do Meio, Barro Duro, Bom Lugar, Cantinho, Cangula, Pajeú Velho dos Lourenços, Cajazeiras, Roça, Mamoeiro, Morro do Meio et Rodrigues (Oliveira J., 1998 ; Bittencourt R., 2014).
- (c) Les gisements colluvionnaires sont des gisements issus de l'action de l'altération chimique. Dans le cas des gisements d'opales, ces gisements sont alimentés par les dépôts primaires: les

roches altérées se retrouvent souvent à proximité des deux roches qui ont incité cette altération, en conservant ainsi les caractéristiques de ces deux roches. Les gisements éluvionnaires d'opales se sont formés grâce à la désintégration de la roche mère, généralement du grès minéralisé ou de l'érosion des diabases (Oliveira J., 1998 ; Bittencourt R.D, 2014 ; Freitas et al., 2016). Les gisements de Barro Duro, Bom Lugar, Cachorro Morto, Cariri, Crispim, Mamoeiro, Pimenta, Rodrigues, Lajeiro, Limão, Alto Bonito, Enjeitado, Capuamo et Pitombeiras font partis de cette catégorie (Bittencourt, 2014).

Des gisements ci-contre cités, les dépôts et les gisements de Boi Morto, Mamoeiro et Roça sont les plus importants actuellement en terme de volume et qualité des opales nobles dans la région de Pedro II. Ces gisements, respectivement à 3,7 km, 5 km et 9 km de la localité de Pedro II, fournissent les plus belles opales nobles de la région. Les opales de ces gisements se forment dans les fractures en se cristallisant en forme de veines et veinules dans les diabases et les grès fortement silicifiés, et dans une moindre mesure entre les couches de siltite et de schiste (Oliveira J., 1998, Barreto et Bittar, 2010 ; Bittencourt, 2014). Parfois, il est possible de trouver des veines de quartz et de calcédoines associés à ces formations d'opale.

Les opales du gisement de Boi Morto sont régulièrement associées aux opales australiennes à cause de leurs aspects similaires. En effet, les opales se formant dans les grès peuvent présenter parfois une limonisation de coloration brun jaunâtre dans certaines parties de leur matrice (Bittencourt, 2014).

En ce qui concerne les opales communes, ce sont essentiellement des opales de feu qui sont exploités dans cette région. C'est le gisement de Buriti dos Montes où les opales de feu sont abondantes. Les opales de feu se trouvent dans la même forme que les opales nobles, c'est-à-dire également en veines et veinules dans les grès et diabases qui ont été dans ce cas remplis par des hydroxydes de fer et de kaolinite (Gomes, 1990).

## III. Les méthodes d'analyse

### 3.1 Introduction

La totalité des échantillons utilisés dans ce mémoire proviennent de différents gisements situés dans la région Pedro II, dans l'état de Piauí au Brésil. La majorité des échantillons ont été mises à disposition par Monsieur Boris GARAUD de la société OPALLION, spécialisé dans la lapidation des opales brésiliennes. L'opale à effet « œil de chat » a été prêtée par Monsieur Bertrand BOVE, gemmologue.

Etant donné que les échantillons utilisés pour ce mémoire étaient tous issus de prêts, uniquement les techniques permettant des analyses non destructives ont été privilégiées. Toutes les techniques utilisées pour l'analyse des gemmes dans ce mémoire auront leurs principes brièvement présentés dans un premier temps, puis leur protocole expérimental détaillé par la suite.

### 3.2 Présentation des échantillons





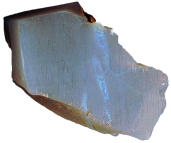
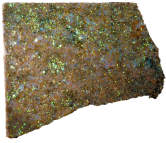

Nous avons travaillé sur 16 échantillons d'opales soigneusement choisies parmi toutes les opales mises à notre disposition par OPALLION pour leurs caractéristiques pertinentes à notre étude expérimentale. Parmi les échantillons étudiés, nous trouvons plusieurs variétés d'opale, ce qui montre que les gisements du Brésil fournissent tout autant que les autres gisements d'opales à travers du monde une diversité de qualité d'opales. Malgré cela, nous observons le plus souvent des opales nobles blanches ou grises et des opales de feu transparentes à translucides, dans un riche choix de couleur.


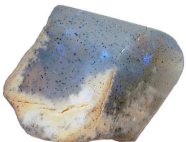




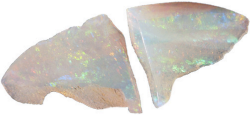


Parmi les échantillons sélectionnés, nous observons la répartition suivante :

- 10 opales nobles présentant des variétés de couleur et motifs pour les jeux de couleurs : deux opales roche/opales nobles, deux opales avec une association de quartz/opale, une opale œil de tigre, trois opales nobles blanches et deux opales nobles grises N9.
- 5 opales communes dont deux opales roses et trois opales de feu

Les descriptions sont faites à partir de l'observation de chaque échantillon à l'œil nu puis, à l'aide de la loupe x10 et d'un microscope binoculaire dans les conditions environnementales optimales (lumière naturelle du jour et lumière blanche, observation sur côte polie). Chaque échantillon a été étudié en utilisant les méthodes de gemmologie classique dans un premier temps afin de déterminer leurs

propriétés optiques et physiques (indices de réfraction, poids et masses spécifiques, réactions aux UV) et lister les inclusions. Puis, certains échantillons ont été sélectionnés de par leurs caractéristiques pour une analyse avec des méthodes de gemmologie de laboratoire dont les protocoles expérimentaux seront expliqués en amont. Voici un tableau descriptif des échantillons :

	Nom de l'échantillon	Photo	Type d'opale	Description	Provenance
ECHANTILLONS	OPSP1		Opale commune	Opale commune rose brute, présentant deux couches de couleurs différentes : une couche intérieure de couleur blanche laiteuse et translucide, et une couche extérieure, présentant par endroit des points de concentration de pigments roses.	Mine Pedro II, Piauí
	OPSP2		Opale noble	Opale noble blanche semi-brute, translucide et présentant des jeux de couleur modérés à forts dominés par la couleur verte et orange lorsque observée ( surface polie). Les motifs des jeux de couleurs sont en forme de "blocs".	Mine Roça, Piauí
	OPSP3		Opale commune	Opale rose commune polie, opaque et présentant des inclusions noires très facilement visibles à l'œil nu et des zones translucides présentant une structure fibreuse de couleur jaune-verdâtre dans la masse.	Mine Roça, Piauí
	OPSP4		Opale commune	Opale commune de couleur jaune, transparente, variété opale de feu. Présence de fractures dans la pierre facilement visibles à l'œil nu notamment si observées par la table.	Mine Porto Velho, Rondônia
	OPSP5		Opale commune	Opale commune de couleur bleu-grise N7 présentant de nombreuses inclusions cristallines visibles à l'œil nu et des filons d'opale noble en forme de virgule ( feintes sygmoides).	Mine Roça, Piauí
	OPSP6		Plaque de roche avec de l'opale noble	Fine plaque de roche polie présentant de l'opale noble intercallé avec de la roche encaissante. La zone d'opale noble présente des jeux de couleur vertes, d'intensité forte. Les motifs des jeux de couleurs sont des "pinfire" holographiques.	Mine Boi Morto, Piauí
	OPSP7		Opale noble sur quartz	Echantillon de quartz brut incolore comportant un filon d'opale noble cristalline et transparente. L'opale noble présente un jeu de couleur vert, bleu et orange. Présence d'opale également dans certaines fractures sur la masse du quartz.	Mine Boi Morto, Piauí

<b>ECHANTILLONS</b>	<b>OPSP8</b>		Opale noble sur quartz	Echantillon de quartz brut incolore comportant de l'opale noble cristalline sur l'extrémité et présentant un jeu de couleur vert et orange d'intensité modéré.	Mine Boi Morto, Piauí
	<b>OPSP9</b>		Opale noble	Opale noble semi-brute de couleur grise N9, translucide présentant des jeux de couleur verts, bleus et oranges d'intensité faible à modérée. Présence de nombreuses inclusions de couleurs noires dans toute la masse de l'opale. Présence de roche encaissante sur l'échantillon.	Mine Pedro II, Piauí
	<b>OPSP10</b>		Opale Matrix	Echantillon de roche présentant de l'opale commune et noble dans un réseaux de veines ou formées dans les creux de la roche mère.	Mine Boi Morto, Piauí
	<b>OPSP11</b>		Opale noble	Opale noble grise N9 taillé en cabochon, opaque et présentant des nombreuses fractures visibles facilement à l'œil nu. Les jeux de couleurs verts et bleus sont modérés et parfois difficilement visibles.	Mine Pedro II, Piauí
	<b>OPSP12</b>		Opale noble	Opale noble blanche brute présentant plusieurs points de cassures avec des jeux de couleur en forme de traînée de couleur vertes et de faible intensité.	Mine Boi Morto, Piauí
	<b>OPSP13</b>		Opale commune	Opale commune jaune - variété opale de feu, transparente et présentant plusieurs raquelure superficielles.	Origine minière inconnue, probablement de Buriti dos Montes, Pedro II
	<b>OPSP14</b>		Opale noble	Opale noble blanche semi-brute présentant des côtés polis qui mettent en évidence les jeux de couleur verts, oranges et rouges, d'intensité modérée à forte. Les motifs de jeux de couleurs sont appelés "blocs". Observation des couches parallèles de sédimentation mettant en évidence le mode de formation.	Mine de Mamoeiro, Piauí
	<b>OPSP15</b>		Opale noble	Opale noble de la variété "Œil de Chat" de couleur blanche et laiteuse.	Origine Inconnue, Piauí II
	<b>OPSP16</b>		Opale commune	Opale commune de couleur jaune - variété opale de feu - transparente.	Origine Inconnue, Piauí II

**Figure 1. Tableau descriptif des échantillons étudiés.**



### **3.3 Techniques de Gemmologie Classique**

#### **3.3.1 Poids et Masse spécifique**

La masse de chaque opale a été mesurée dans un premier temps avec une balance de poche afin d'obtenir le poids au volume solide. L'unité utilisée pour exprimer les résultats est le gramme. Par la suite, nous avons calculé la masse spécifique de chaque opale avec une balance hydrostatique, également mesurée en gramme. Uniquement les résultats bruts (chiffre en gramme) ont été conservés ; aucune conversion en carat n'a été effectuée pour mettre en évidence les résultats obtenus.

Dans le cadre d'une pesée à la balance hydrostatique, le principe est simple : tout liquide exerce une poussée qui s'oppose au poids de la pierre plongée dans celui-ci (Lagache, 2010). Cette poussée est proportionnelle au volume et égale au poids du volume du liquide déplacé. De ce fait, il suffit de mesurer la perte de poids en calculant la différence entre le poids réel de la pierre et son poids dans l'eau pour obtenir la masse spécifique, ce qui donne comme formule :

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

La mesure de la masse spécifique par une balance hydrostatique doit être faite avec précaution pour les gemmes poreuses comme l'opale, car ces gemmes peuvent absorber de l'eau en modifiant ainsi le résultat du calcul. Les opales possédant cette propriété sont connues comme étant des opales hydrophanes : ce sont des opales nobles présentant plutôt une couleur blanche laiteuse et pouvant être translucide ou opaque. Lors de l'immersion de ces opales dans de l'eau par exemple, ces gemmes perdent leur couleur blanchâtre devenant très claire et transparent en absorbant de l'eau (Bittencourt, 2014).

Certaines opales d'origine brésiliennes peuvent posséder cette propriété ; cependant, rien dans la littérature consultée pour la réalisation de ce mémoire sur les opales brésiliennes laisse supposer que ces opales soient réputées comme étant très absorbantes, comme c'est le cas pour les opales éthiopiennes.

Afin d'avoir un résultat le plus précis possible, il fallait dans un premier temps identifier les possibles opales hydrophanes et calculer leurs poids à sec et leurs poids à humide. Nous avons effectué un test

simple : nous avons pesé chaque échantillon a sec sur la balance de poche (en gramme) puis plongé chaque échantillon dans l'eau pendant au moins 10 minutes. Chaque échantillon a été pesé tout de suite à la sortie de l'eau afin de constater des éventuels changements du poids de la gemme.

### **3.3.2 Indice de réfraction**

La lumière se propage de façon différente (longueurs d'ondes différentes) et avec une vitesse différente selon le milieu qu'un rayon traverse. L'indice de réfraction est une grandeur permettant de décrire le comportement d'un rayon de lumière en calculant le rapport entre la vitesse de la lumière dans le vide et la vitesse de la lumière dans une gemme, grâce à la déviation que ce rayon subit en traversant le second milieu (réfraction de a lumière).

L'ensemble des indices de réfraction a été calculé grâce à un refractomètre qui permet la lecture des indices de réfraction de 1,30 à 1,78 en utilisant un filtre monochromatique foncé. Toutes les opales ont été soigneusement nettoyées avant et tout de suite nettoyé après chaque mesure, notamment afin d'éviter que les opales les plus poreuses absorbent le liquide de contact.

### **3.3.3 La fluorescence aux UV : la luminescence**

La luminescence correspond à la conversion d'une excitation quelconque en onde électromagnétique. Dit dans d'autres mots, la luminescence est l'émission d'un rayonnement électromagnétique visible dans l'ultraviolet suite à une excitation. Cette excitation peut donc être lumineuse. La luminescence recouvre deux phénomènes : la fluorescence et la phosphorescence. En gemmologie, la technique d'analyse par luminescence permet d'aider dans l'identification des gemmes selon les couleurs de la luminescence et peut apporter des informations complémentaires sur la composition de la gemme et ainsi expliquer l'origine de la couleur des gemmes.

La couleur des minéraux est expliquée par deux causes : la structure cristalline de la gemme et les phénomènes optiques, comme l'absorption et/ou la réflexion. La luminescence peut être due aux impuretés. La luminescence utilise des longueurs d'onde courtes (254nm) et longues (365nm) permettant d'exciter les électrons des éléments chromophores et ainsi voir les couleurs émises.

L'observation de la luminescence des échantillons a été réalisé dans une chambre noire avec une lampe ultraviolet exposant la pierre à des UV courts (254nm) et des UV longs (365nm). L'échantillon est

susceptible d'émettre des photos dans le visible, phénomène physique appelé fluorescence. L'intensité, la couleur et la distribution de la luminescence ont également été observées.

### **3.3.4 Microscopie optique et inclusions**

Tous les échantillons d'opales ont été observés sous microscope optique (binoculaire). Cet outil dans un premier temps est très utile pour observer les échantillons et ainsi repérer des éléments importants ou intéressants pour l'étude. Cette première observation permet déjà de faire une première sélection ou de regrouper les opales selon leurs caractéristiques communes. L'utilisation du microscope permet d'observer à plus fort grossissement (jusqu'à x40) des éléments comme les inclusions, les impuretés ou tout simplement de l'état de surface de chaque gemme. Cette analyse au préalable permet de identifier des éléments intéressants qui permettront de sélectionner les échantillons à analyser avec d'autres méthodes, comme c'est le cas pour l'analyse chimique.

Les photos macroscopiques ont été réalisés au Laboratoire Français de Gemmologie avec un microscope binoculaire de la marque Micro Zeiss Stereo Discovery V8 qui propose un grossissement jusqu'à 80x, éclairée par une source de fibres optiques électronique de la marque Zeiss afin d'obtenir de conditions optimales d'éclairage. Accouplé à ce microscope, une fibre source de lampe UV de la marque Lightiningcure LC8 Hamamatsu peut être utilisé pour observer la fluorescence des échantillons.

Certaines photos macroscopiques et des inclusions ont été réalisées également au Laboratoire Français de Gemmologie avec un microscope numérique Hirox KH-3000 Hi-scope Advanced, équipé d'une caméra CCD de haute résolution et d'un grossissement allant jusqu'à 160x. Etant donné la taille de nos échantillons, nous avons utilisé une lentille qui dédouble l'image afin d'obtenir un point focal supérieur nécessaire pour prendre des photos.

## **3.4 Techniques de Laboratoire**

### **3.4.1 Spectrométrie RAMAN à transformée de Fourier (FT Raman)**

Pour la caractérisation de nos échantillons, la méthode de la spectroscopie Raman à transformée de Fourier a été privilégié afin d'obtenir des données structurales sur les échantillons d'opales brésiliennes présentés dans ce mémoire. Cette méthode étant non-destructive et rapide, permet d'obtenir des

informations précises sur la structure cristallographique de l'opale grâce aux réactions vibrationnelles uniques que chaque échantillon émet suite à une excitation (rayonnement lumière-matière).

C'est à partir du degré de cristallinité mise en évidence par les spectres que les opales peuvent être distinguées et divisées en deux catégories : les opales A et les opales CT. Cette méthode d'analyse permet d'obtenir plus de détails sur la structure de l'opale comparé à la méthode destructive de la Diffraction X (DRX) : la spectroscopie Raman a la faculté de pouvoir caractériser la plus petite structure de l'opale, permettant ainsi de faire la distinction entre les opales présentant les mêmes caractéristiques à la Diffraction X. Au-delà de la facilité de mise en œuvre de la méthode, le spectre Raman permet de mettre lumière sur des changements de positions des raies lorsque nous comparons deux ou plusieurs spectres obtenus dans les mêmes conditions.

Les spectres Raman des échantillons d'opale ont été obtenus dans les mêmes conditions d'enregistrement par le spectromètre Raman à transformée de Fourier BRUKER RFS100 de l'Institut des Matériaux Jean Rouxel, à l'Université de Nantes. Grâce à la raie excitatrice laser (photons incidents) d'une longueur de 1064nm et d'une puissance de 300mW accouplé à l'utilisation de la transformée de Fourier, il est possible d'obtenir des très bons spectres notamment grâce à une meilleure résolution du signal. Afin d'obtenir une qualité optimale de spectre, chaque échantillon a accumulé 1 000 scans avec une résolution spectrale de 4 cm<sup>-1</sup> et une résolution de sortie entre 0 et 4 000 cm<sup>-1</sup>. Tous les échantillons ont été analysés à température ambiante et acquis dans les mêmes conditions afin de pouvoir comparer les éventuels changements de positions ou d'intensité entre les raies.

### **3.4.2 Analyse chimique quantitative : MEB Jeol 5800LV**

La microscopie Electronique à Balayage (MEB) est une technique d'imagerie qui permet d'effectuer plusieurs types d'analyses de nature physique et chimique sur un échantillon donné. Pour que cet échantillon puisse être analysé, il est placé sous vide et sous un faisceau d'électrons qui « balaye » l'échantillon. Lorsque cet échantillon est sous le faisceau, il émet une réponse sous forme d'un rayonnement : d'électron secondaire (rebondissent à la surface), d'électron retrodiffusés (qui pénètrent et ressortent de l'échantillon) ou des photos X (cathodoluminescence). Ces rayonnements sont visibles suite au principe de balayage qui restitue en image.

Le microscope électronique à balayage permet d'obtenir une analyse chimique quantitative des échantillons analysés. L'analyse chimique effectuée dans le cadre de ce mémoire a été réalisée à partir

du microscope électronique à balayage MEB Jeol 5800LV, équipé d'un détecteur à dispersion d'énergie Princeton Gamma Tech (IMIX-PTS), du Centre de microcaractérisation de l'Institut des Matériaux Jean Rouxel à Nantes. Le détecteur utilisé accouplé au microscope à balayage, utilise un cristal de germanium (Ge) et permet de détecter les plus petites molécules, notamment le Bore. Le MEB a opéré avec une tension d'accélération de 20 kV et un angle de vue du détecteur à 37°.

Cette méthode d'analyse chimique exige une préparation minutieuse de l'échantillon afin d'obtenir une analyse fiable : la pierre doit être dans un premier temps nettoyée (notamment pour retirer toute trace pouvant être visible à l'analyse) puis installée sur un plot adapté. Une laque d'argent sera déposée afin de garantir la liaison entre le plot et la pierre à analyser. L'ensemble subira une métallisation par pulvérisation cathodique d'or afin de créer une couche conductrice d'électron nécessaire pour provoquer les phénomènes décrits auparavant.

Les opales pouvant être poreuses, et donc absorber la laque de métal ou les composants de la métallisation, un seul échantillon a été sélectionné afin de passer par une analyse chimique. La majorité des échantillons étant des prêts, nous ne pouvons pas garantir que l'analyse ne causera pas de défauts à la pierre. De plus, s'agissant d'opales provenant de mêmes gisements et bassin géologique, l'ensemble des opales présenterait les mêmes éléments chimiques. L'échantillon sélectionné a été choisi de par ses caractéristiques (opale noble, couleur sombre, présence d'inclusions).

### **3.4.3 Spectrométrie d'absorption Moyen Infrarouge (MIR)**

La spectroscopie infrarouge est l'un des outils spectroscopiques les plus utilisés pour caractériser une molécule. Cette technique d'analyse non destructrice est un moyen d'identifier les molécules en traces - comme par exemple l'eau et les gaz - et de déterminer les groupes caractéristiques d'une molécule.

Cette méthode de spectroscopie analyse les vibrations moléculaires (transitions vibrationnelles), ce qui permet de remonter à l'identité de la molécule afin de les identifier grâce à une caractérisation des liaisons entre atomes et leur mode de vibration. En effet, les molécules absorbent de façon différente chaque radiation d'énergie, ce qui permet de les identifier : chaque pic d'absorption présent dans le spectre correspond à une énergie de transition vibrationnelle précise, typique d'une molécule. Il est également possible de déterminer l'ensemble des groupes chimiques qui constitue notre gemme. Pour

cela, l'analyse doit être faite en transmission. Pour l'identification du matériau, l'analyse doit être faite en réflectance.

Parmi nos échantillons, 6 échantillons ont été sélectionnés pour l'analyse en infrarouge. Trois opales du type A et 3 opales du type CT ont été choisies afin que nous puissions voir les possibles différentes absorptions entre les deux types d'opale. En effet, la spectroscopie infrarouge est une méthode rapide pour obtenir le taux d'eau présents dans l'opale ainsi que distinguer les types d'eau (eau moléculaire ou groupes silanol) présents dans chaque échantillon. Deux types d'eau moléculaire et de groupe silanol peuvent être détectés dans les opales grâce aux différences de liaisons avec les molécules d'hydrogène. C'est généralement la zone du spectre comprise entre 1500 et 4000 $\text{cm}^{-1}$  qui nous donnera des informations sur les groupes fonctionnels. La zone comprise entre 1 500 et 600  $\text{cm}^{-1}$  contient également des bandes importantes pour l'identification du composé, car dès lors que les bandes de cette zone sont identiques, cela signifiera qu'il s'agit de la même molécule. Cependant, ces bandes sont généralement difficiles à interpréter.

Les analyses ont été effectuées au Laboratoire Français de Gemmologie par un spectromètre infrarouge Magna-IR 560 760. Chaque échantillon a été soigneusement nettoyé avant d'être installé et ont été analysés par absorbance. Toutes les analyses ont été effectuées avec une résolution de 2 $\text{cm}^{-1}$  et dans une gamme, spectrale allant de 6000 à 400 $\text{cm}^{-1}$ . Chaque analyse a également accumulé 1 000 scans afin d'obtenir l'analyse la plus fine possible.

## IV. Résultats

### 4.1 Les propriétés gemmologiques des échantillons

#### 4.1.1 Propriétés optiques et physiques : description, densité, masse et indices de réfraction

##### Couleur

Après avoir fait la distinction entre la couleur dans la masse et les jeux de couleurs, nous notons qu'il existe une importante variété en terme de couleur des opales d'origine brésilienne, allant d'incolore au blanc, rose, bleu ou encore orange. Les opales roses de ce échantillonnage (OPSP1 et OPSP3) sont respectivement colorées probablement par des inclusions de quinones absorbées par la présence des phyllosilicates tels que la sépiolite ou la palygorskite - éléments très communs dans un environnement de formation sédimentaire – soit par un pigment organique rose, les quinones. Ces opales présentent une couleur assez mal répartie, avec des couches ou des zones blanches et rose (clair à foncé) ayant un aspect fibreux. Pour l'échantillon OPSP3, ce « zonage » pourrait s'expliquer par la distribution des phyllosilicates dans la masse de la gemme, plus concentrés dans certaines zones de l'opale.

De mode général, les opales présentent une grande variété de couleur de fond et de motif pour les jeux de couleurs, comme nous constatons par la diversité de l'échantillonnage. En ce qui concerne la transparence, les échantillons sont majoritairement translucides ou opaques, à l'exception des opales de feu qui sont transparentes.

##### Densité

Il était important dans un premier temps d'identifier les opales hydrophanes afin de procéder au calcul de la densité en accord avec les caractéristiques. Étant donné que nous n'avons pas constaté lors des premières pesées avec la balance hydrostatique que la masse spécifique immergée des échantillons ne variait pas, nous avons conclu que les opales de l'échantillonnage étudié ne présentaient pas cette propriété. L'unique échantillon à présenter un changement constant de la masse spécifique air / eau était l'échantillon OPSP6, possiblement par la présence de roche qui absorbe facilement l'eau.

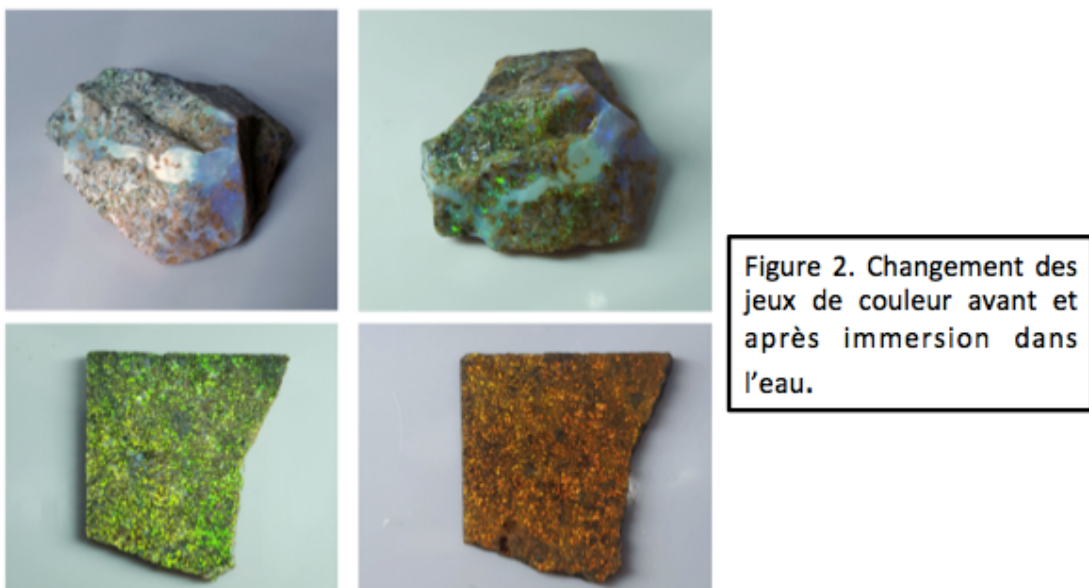
La densité des échantillons varie de 1,98 à 2,22, ce qui correspond à ce que nous retrouvons dans la littérature. Les échantillons OPSP6, OPSP7 et OPSP8 présentent un poids spécifique supérieur étant donné les caractéristiques de l'échantillon et sont cités à titre indicatif. Les échantillons OPSP7 et

OPSP8 sont des échantillons de quartz comportant un filon d'opale (l'observation de la structure cristallographique du cristal permet d'identifier la gemme en question). L'échantillon OPSP7 présente en effet une masse spécifique correspondant plutôt de la tranche du quartz ; la densité de OPSP8 est plus basse car l'échantillon présente un trou dans la structure du quartz, et donc le résultat obtenu par la pesée n'est pas fiable. L'échantillon OPSP6 est une fine plaquette de roche comportant de l'opale dans sa structure. De la même manière, OPSP10 ne possède pas une densité correspondant à l'opale étant donné la forte présence de roche. Ici, l'opale se présente comme des filons qui se sont sédimentés dans les « trous » de la structure de la roche.

### Jeux de couleur

Les jeux de couleurs sont visibles sur les échantillons de différentes couleurs comme le gris, le blanc et l'incolore. La principale couleur des jeux de couleurs est la couleur verte sur tous les échantillons. D'autres couleurs comme l'orange et jaune sont également visibles.

Les échantillons OPSP6 et OPSP10 présentent des propriétés intéressantes lorsque ils sont observés à sec et puis après immersion dans l'eau. En ce qui concerne l'échantillon OPSP10, les jeux de couleurs sont plus importants et visibles après immersion dans l'eau, présentant surtout des jeux de couleur verte. Pour l'échantillon OPSP6, l'immersion provoquera un changement de la couleur des jeux : à sec, la principale couleur de diffraction est le vert alors qu'après immersion, la principale couleur devient l'orange.





## Indice de réfraction

L'indice de réfraction de l'échantillonnage varie entre 1,430 à 1,450 ce qui correspond également aux indices de l'opale. Certains indices n'ont pas pu être relevé à cause de la structure et de la taille de certains des échantillons. Les indices des échantillons OPSP6 et OPSP10 n'ont pas pu être identifiés à cause de la présence de roche dans l'échantillon. Les échantillons OPSP1, OPSP3 et OPSP13 non plus notamment à cause de la taille des pierres. L'opale OPSP12, ne présentant pas de face polie et droite, il n'a pas été possible de prendre l'indice de réfraction avec un refractomètre traditionnel.

Afin de permettre une visualisation des résultats par échantillon, voici un tableau récapitulatif :

	Nom de l'échantillon	Type d'opale	Couleur	Provenance	Masse spécifique	Indice de Réfraction
<b>Propriétés gemmologiques</b>	OPSP1	Opale Commune	Opale rose, opaque	Mine Pedro II, Piauí	1,98	
	OPSP2	Opale Noble	Opale blanche, translucide	Mine Roça, Piauí	2,12	1,430
	OPSP3	Opale Commune	Opale rose, opaque	Mine Roça, Piauí	2,22	
	OPSP4	Opale commune	Opale jaune, transparente	Mine Porto Velho, Rondônia	2,02	1,440
	OPSP5	Opale commune	Opale grise, translucide	Mine Roça, Piauí	2,09	1,450
	OPSP6	Plaque de roche avec de l'opale noble	Opale matrix, opaque	Mine Boi Morto, Piauí	2,38	
	OPSP7	Opale Noble sur quartz	Opale blanche laiteuse, translucide	Mine Boi Morto, Piauí	2,60	
	OPSP8	Opale noble sur quartz	Opale blanche laiteuse, translucide	Mine Boi Morto, Piauí	2,33	
	OPSP9	Opale Noble	Opale grise, translucide	Mine Pedro II, Piauí	1,99	1,440
	OPSP10	Opale Matrix	Opale matrix, opaque	Mine Boi Morto, Piauí	1,86	
	OPSP11	Opale Noble	Opale grise, opaque	Mine Pedro II, Piauí	2,11	1,44 - 1,45
	OPSP12	Opale Noble	Opale blanche, translucide	Mine Boi Morto, Piauí	2,09	
	OPSP13	Opale Commune	Opale jaune, transparente	Origine minière inconnue, probablement de Buriti dos Montes, Pedro II	1,99	
	OPSP14	Opale Noble	Opale blanche, translucide	Mine de Mamoeiro, Piauí	2,14	1,45
	OPSP15	Opale Noble	Opale laiteuse œil de chat, translucide	Origine Inconnue, Piauí II	2	1,430
	OPSP16	Opale Commune	Opale jaune, transparente	Buriti dos Montes	2	1,440

**Figure 3 : Tableau des propriétés gemmologiques des échantillons**

#### 4.1.2. Fluorescence

De tous les échantillons analysés en luminescence, uniquement 8 échantillons ont présenté une luminescence lors de leurs expositions aux rayons ultra-violet. Il s'agit des échantillons suivants : OPSP1, OPSP3, OPSP10, OPSP11, OPSP13, OPSP14, OPSP15 et OPSP16.

L'échantillon OPSP1 a été le seul échantillon à présenter une fluorescence de couleur orange allant du moyen au fort. Les échantillons OPSP3, OPSP10, OPSP13, OPSP14, OPSP15 et OPSP16 ont présentés une fluorescence de couleur verte, souvent avec une distribution hétérogène : uniquement certains zones ou éléments constituant l'échantillon fluoresçaient sous les rayons UV.

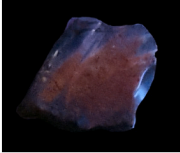

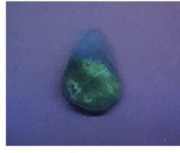
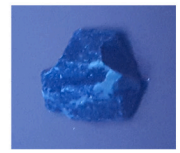
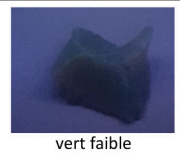
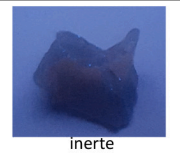
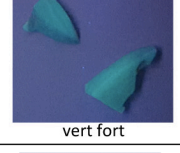
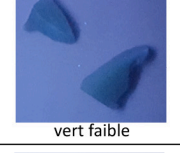
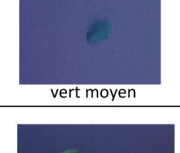
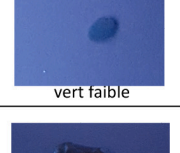


La majorité des échantillons, à part l'échantillon OPSP1, a présenté une luminescence verte moyenne-forte sous les UVC. L'échantillon OPSP1 échappe à la règle car ce n'est l'opale qui luminesce mais le pigment rose qui forme la couche extérieure de la gemme. Ce pigment, possiblement de la quinone, présente une fluorescence orange forte aux UVL, comme l'indique la littérature.

La luminescence des échantillons étudiés semble bien confirmer l'existence de trois catégories énoncés par les études précédents : les opales inertes au UVL et aux UVC, les opales à luminescence jaune-verte plus intense en UVC qu'aux UVL et les opales à luminescence blanc-bleuté plus intense aux UVL qu'aux UVC (Gaillou, 2006). La plupart de nos échantillons font donc partie de la catégorie des opales à luminescence jaune-verte plus intense en UVC qu'aux UVL. Ce qui est intéressant dans ce cadre est que la moitié des échantillons sont des opales incolore ou blanche, et cela semble présenter une différence avec les opales australienne : d'après Smallwood (1999), les opales blanches d'Australie ne présentent pas ce type de luminescence jaune-vert. En effet, les opales d'Australie de type CT sont généralement inerte alors que les opales A luminescent bleu, couleur très représentative pour les échantillons d'opales d'origine australienne. De plus, dans l'échantillonnage analysé dans le cadre de ce mémoire, autant les opales A que les opales de type CT présentent une luminescence verte moyenne à forte.

Un autre élément intéressant qui ressort de l'étude de la luminescence est que normalement, d'après Fritsch et al (1999) les opales jaunes, colorés par le Fe<sup>3+</sup>, ne présentent pas une luminescence car cet élément se comporte comme un piège à luminescence, empêchant la gemme d'émettre une luminescence. Or les échantillons d'opale jaune (OPSP13 et OPSP16) présentent une luminescence verte.

Le restant des échantillons qui se sont révélés inertes aux UVC et UVL peuvent ne pas présenter de luminescence visible par la lampe UV (Smallwood, 1999). De ce fait, nous ne pouvons pas affirmer que cela est le cas pour ces gemmes. Afin d'assurer que ces opales sont totalement inertes, une étude par spectrométrie d'émission pourrait être menée.

Par ailleurs, aucune différence en terme de couleur ou d'émission de luminescence n'a été relevée entre les opales nobles et communes ; les deux variétés d'opale de l'échantillonnage étudié ont présentés une luminescence.

Fluorescence	Nom de l'échantillon	Type d'opale	Couleur	Fluorescence		Distribution	Zone Concernée
				UVC	UVL		
	OPSP1	Opale Commune	Opale rose, opaque	 orange moyen	 orange faible	homogène	couche extérieure pigment rose
	OPSP3	Opale Commune	Opale rose, opaque	 verte moyen	inerte	hétérogène	inclusions et quelques parties de la masse
	OPSP10	Opale Matrix	Opale matrix, opaque	 vert faible	inerte	homogène	uniquement sur filon d'opale noble situés dans les creux de la pierre
	OPSP13	Opale Commune	Opale jaune, transparente	 vert faible	 inerte	homogène	toute la masse de la pierre
	OPSP14	Opale Noble	Opale blanche, translucide	 vert fort	 vert faible	homogène	toute la masse de la pierre
	OPSP15	Opale Noble	Opale cristalline, transparente	 vert moyen	 vert faible	homogène	toute la masse de la pierre
	OPSP16	Opale Commune	Opale jaune, transparente	 vert fort	 inerte	hétérogène	uniquement sur la zone de l'opale jaune

**Figure 4 :**  
**Tableau de fluorescence des échantillons**

### 4.1.3 Les Inclusions

Dans notre échantillonnage, 7 opales sur 16 ne présentent pas d'inclusions visibles. Deux échantillons (OPSP6 et OPSP10) concernent des plaquettes ou des roches avec des fines couches d'opales et à cause de leur structure, nous n'avons pas inclus dans la catégorie d'opales ne présentant pas d'inclusions. Des 16 échantillons, les plus intéressants pour l'étude des inclusions sont : OPSP3, OPSP5, OPSP7, OPSP9, OPSP11 et OPSP16.

Après une observation au microscope, plusieurs types d'inclusions ont été trouvés et parfois identifiées :

- Plusieurs inclusions d'oxydes de fer ou d'hydroxyde de fer, présents dans la masse et reconnaissable grâce à leur forme cristalline typique de l'hématite, goethite et limonite ;
- Des inclusions cristallines de couleur noires et opaques, avec faces octaédriques et présentant une structure cristalline cubique, soit isolés soit en groupes, pouvant être identifiés comme étant probablement de la pyrite ;
- Des inclusions cristallines noires présentant une structure plutôt en colonne ou aciculaires. Ces inclusions sont généralement flottantes dans la masse ;
- Des inclusions dendritiques qui infiltrent la matrice ;
- Une inclusion blanche de forme ovale et étirée dans une opale de feu ;

Les inclusions noires correspondant à des cristaux de pyrite et des oxydes de fer étaient souvent présents dans les opales blanches et bleus nobles. Lorsque ces inclusions étaient présentes, elles se situaient dans toute la masse de la gemme, isolées ou en groupes, comme c'est le cas pour les échantillons OPSP5, OPSP9 et OPSP11. Ces inclusions sont très facilement visible à l'œil nu et à la loupe. Des inclusions cristallines, ressemblant à des oxydes de fer oxydé (présentant un nuage autour de l'inclusion de couleur orange) ont été cependant observées uniquement dans les échantillons OPSP9 et OPSP11.

L'échantillon OPSP9 est un échantillon présentant un ensemble de différents types inclusions dans toute sa masse. Nous observons dans un premier temps des inclusions géométriques avec faces octaédriques de couleur foncées et très brillantes, faisant penser à un élément composé de

fer comme la l'hématite ou la pyrite. Nous observons également des petites inclusions cristallines de couleur brune présentant des nuages d'oxydation de couleur orange-jaunâtre autour, pouvant être comparée à la limonite, qui est un hydroxyde de fer de couleur brune, composant souvent trouvés dans les concentration ferrugineuses sédimentaires.

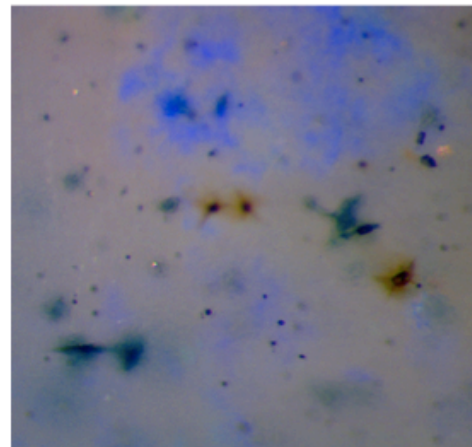
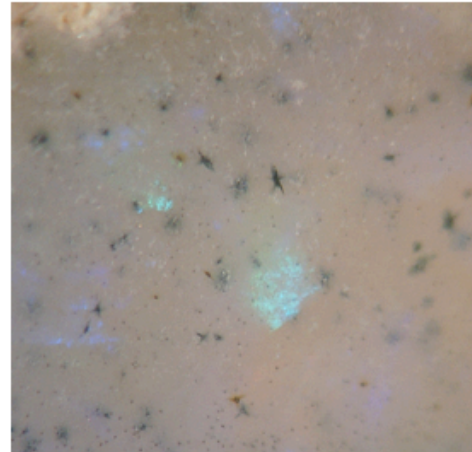
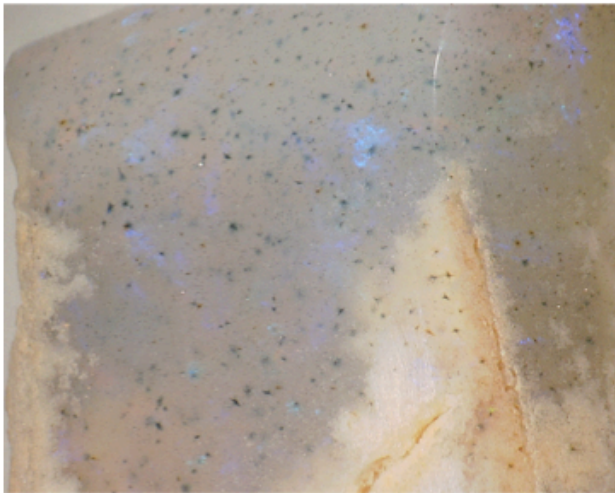


Figure 5 : Échantillon d'opale noble OPSP9 observée avec un grossissement x70, x130 et x140. Présence d'inclusions cristallines géométriques de couleur noires, oranges (oxydation) et vertes.

Des inclusions cristallines allongées de couleur verte et entourée d'un nuage vert sont également observée mais non identifiées. Nous n'avons rien trouvé dans la littérature qui correspondrait à ces inclusions. Une étude plus poussée permettra d'identifier la composition des ces inclusions.

Dans les échantillons OPSP5 et OPSP11, nous constatons notamment la présence d'inclusions cristallines de couleur noires, opaques et ternes (sans brillance). Ces inclusions présentant des faces octaédriques peuvent être identifiés en tant que de la pyrite, un disulfure de fer

régulièrement présent en inclusion dans les opales, comme par exemple dans les opales australiennes (Gübelin & Koivula, 2004)

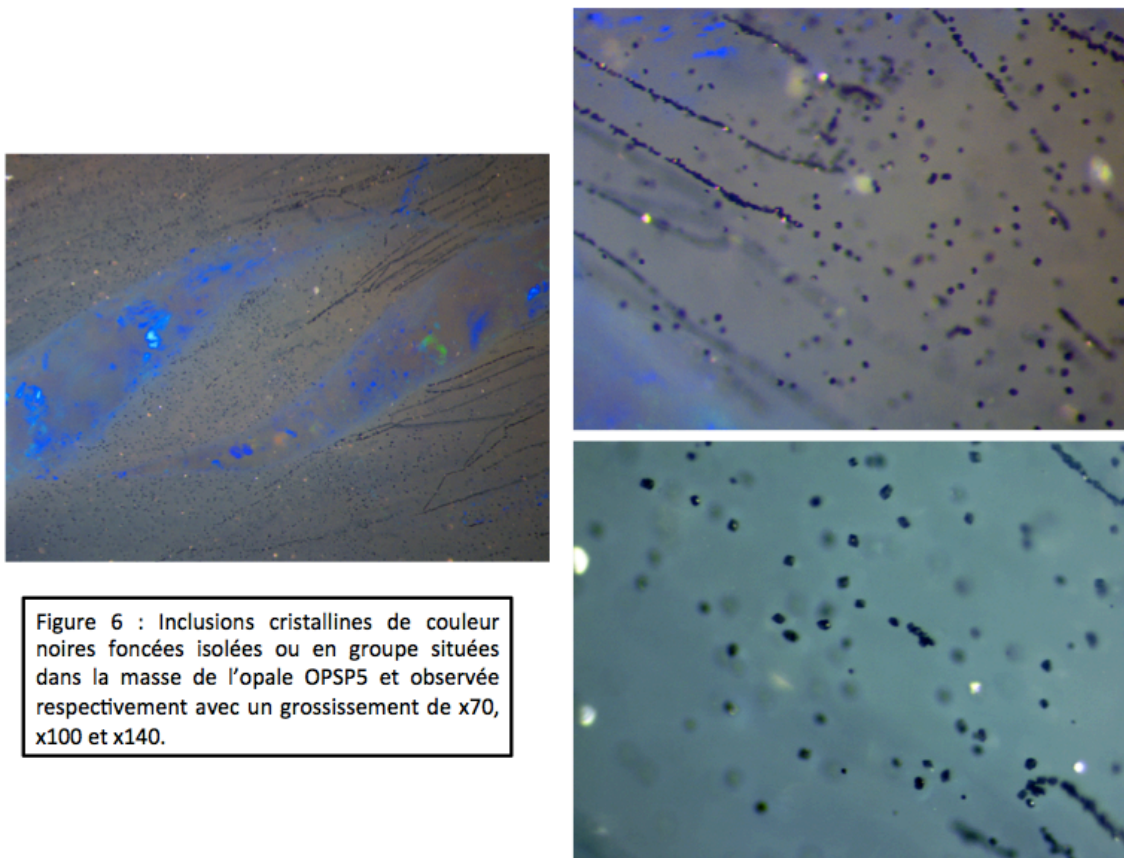


Figure 6 : Inclusions cristallines de couleur noires foncées isolées ou en groupe situées dans la masse de l'opale OPSP5 et observée respectivement avec un grossissement de x70, x100 et x140.

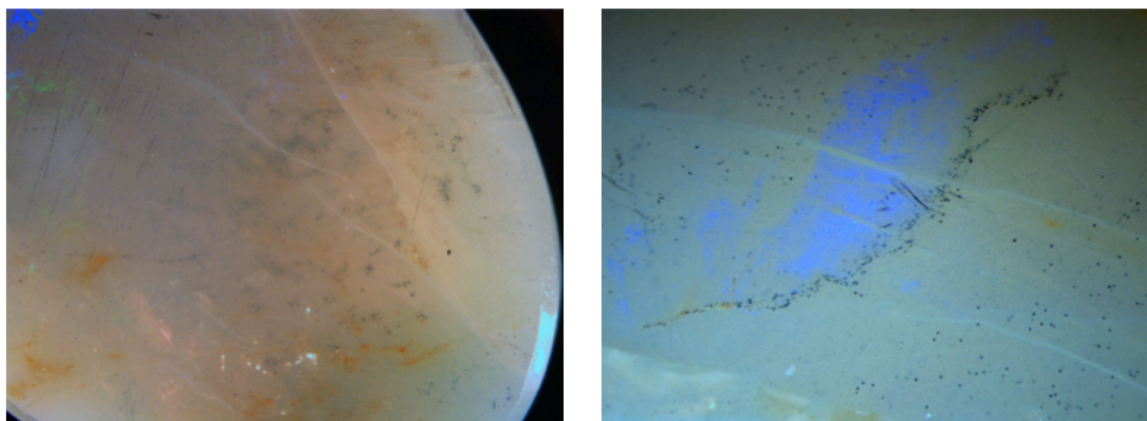
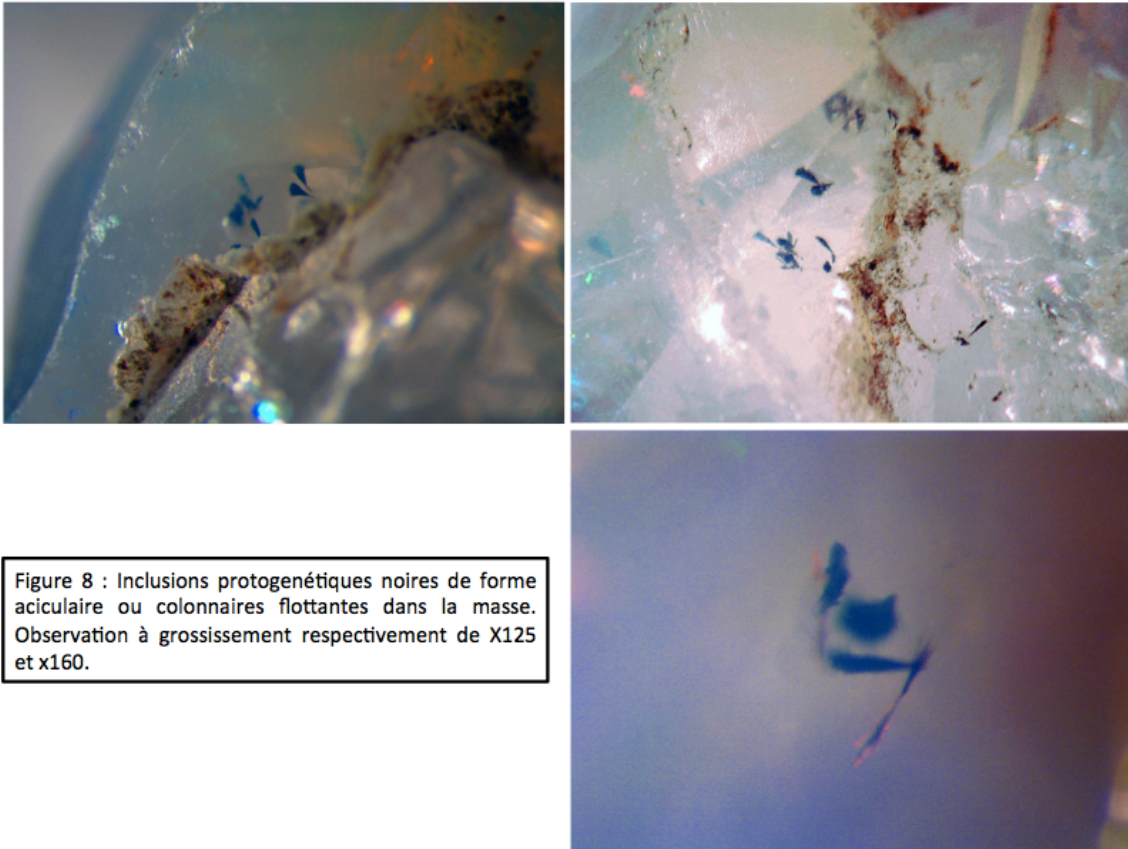


Figure 7 : Inclusions de pyrite présentes dans la masse de l'échantillon OPSP11, isolées ou en groupes, observées avec un grossissement de X25 et x150 .

Dans les échantillons OPSP7 et OPSP8, échantillon composés de quartz et d'opale, présentent des inclusions protogénétiques noires de forme aciculaire ou colonnaires flottants dans la masse. Ces inclusions ne sont pas uniquement présentes dans l'opale mais également à la limite du quartz. Ces inclusions peuvent correspondre à des inclusions de pyrolusite, un dioxyde de manganèse de couleur noir ou vert foncés présentant une structure fibreuse ou en colonnes. Quelques inclusions cristallines de couleur foncées et ternes, probablement de la pyrite, ont été observées dans l'échantillon OPSP8.



Des inclusions noires en forme de dendrites ont été observées dans l'échantillon d'opale commune de couleur rose OPSP3. Une description semblable de ces inclusions a déjà été réalisée par Gübeline et Koivula (2004) pour des inclusions dendritiques de couleur noire dans une opale commune de couleur jaune. Ces inclusions dendritiques de couleur foncées ont été identifiées en tant que dendrites d'oxydes de manganèse. Ces inclusions peuvent varier de taille comme en témoignent les inclusions observées dans cet échantillon.

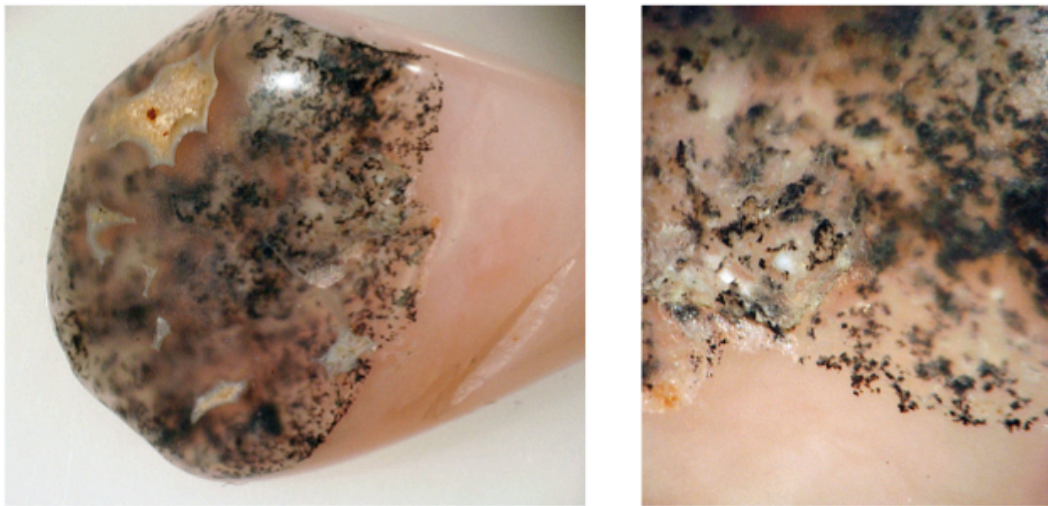


Figure 9 : Inclusions dendritiques de couleur noires observées avec grossissement à x40 et x130

L'observation au microscope de l'échantillon OPSP16, une opale de feu de couleur jaune, a mis en évidence une inclusion de couleur crème/brune claire opaque assez particulière, présentant une forme ovale étirée. Cette inclusion pourrait être associée à une possible inclusion de calcédoine cristallisée (Gübelin et Koivula, 2004) déjà répertoriée auparavant dans les opales volcaniques du Mexique. Uniquement une analyse chimique de cette inclusion pourra confirmer le diagnostique concernant son identité.

Autrement, cette inclusion pourrait ressembler à une bulle arrondie ou ovale. Cette bulle peut être une cavité vide présentant une pellicule blanche/brune sur sa paroi interne ou même une cavité qui a englobé des restes du grès qui encaissait l'opale lors de sa formation.

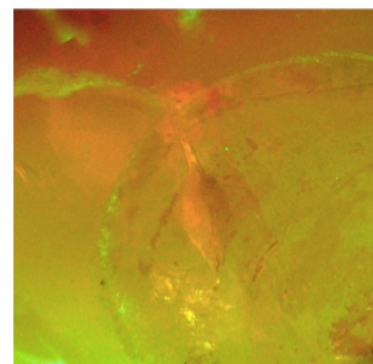


Figure 10 : Inclusion blanche de forme arrondie et étirée observée dans l'échantillon OPSP16 avec un grossissement de x100



## 4.2 Les méthodes de gemmologie de Laboratoire

### 4.2.1 Spectroscopie RAMAN FTIR

Smallwood (1997) et Ostroumouv (1999) ont mis en évidence une classification des opales basée sur la spectrométrie Raman afin de différencier les opales en Opales A et les Opales CT. Lors de la lecture du spectre Raman, cette distinction se fait grâce à la position de la bande principale de la silice (bande de déformation Si-O-Si), cette bande étant généralement située entre la bande des composés cristallisés de la silice (comme la cristobalite et la tridymite) et la bande de la silice amorphe. En générale, les opales CT sont plus cristallines que les opales A ; cela s'expliquerait par le fait que les opales CT présentent la bande principale de la silice plus proche de la position des composés cristallisés tandis que les opales A ont leur bande proche de celle de la silice amorphe.

Voici la classification du type de l'opale selon le positionnement de la bande principale :

TYPE D'OPALE	BANDE RAMAN DE LA SILICE (cm <sup>-1</sup> )
Opale A	375-420
Opale CT	300-340

A partir des spectres obtenus par la spectrométrie FT Raman, les échantillons analysés ont été classifié en opale du type A ou type CT. Le résultat par échantillon a été reporté sur le tableau suivant :

Nom de l'échantillon	Caractéristique	Gisement	Type d'opale
<b>OPSP1</b>	Opale commune	Pedro II, Piauí	Opale CT
<b>OPSP2</b>	Opale noble	Roça, Piauí	Opale A
<b>OPSP3</b>	Opale commune	Roça, Piauí	Opale CT
<b>OPSP4</b>	Opale commune	Porto Velho, Rondônia	Opale CT

<b>OPSP5</b>	Opale noble	Roça, Piauí	?
<b>OPSP6</b>	Plaquette d'opale noble	Boi Morto, Piauí	
<b>OPSP7</b>	Opale noble sur quartz	Boi Morto, Piauí	
<b>OPSP8</b>	Opale noble sur quartz	Boi Morto, Piauí	
<b>OPSP9</b>	Opale noble	Pedro II, Piauí	Opale A
<b>OPSP10</b>	Opale Matrix	Boi Morto, Piauí	
<b>OPSP11</b>	Opale noble	Pedro II, Piauí	Opale A
<b>OPSP12</b>	Opale noble	Boi Morto, Piauí	Opale A
<b>OPSP13</b>	Opale commune	Buriti dos Montes (?)	Opale CT
<b>OPSP14</b>	Opale noble	Mamoeiro, Piauí	Opale A
<b>OPSP15</b>	Opale noble	Boi Morto, Piauí	Possiblement une Opale A
<b>OPSP16</b>	Opale commune	Buriti dos Montes, Piauí	Possiblement une Opale CT

**Figure 11 : Tableau de classification des opales d'origine brésiliennes**

Les échantillons OPSP06, OPSP07, OPSP08 et OPSP10 n'ont pas été analysés avec le FT Raman pour des raisons spécifiques. L'échantillon OPSP06 et OPSP10 étant une plaquette composée de roche mère et opale noble, il est difficile de pouvoir analyser de façon isolée les signaux de l'opale et non celles de la roche hôte, notamment à cause de la fine couche d'opale disponible pour l'analyse.

Les caractéristiques des échantillons OPSP07 et OPSP8, étant un mélange de quartz-opale (veine d'opales sur du quartz), ne permettent pas d'avoir une identification claire du type d'opale. Il s'est avéré lors de l'analyse de l'échantillon OPSP8 que des bandes caractéristiques du quartz (environ 130, 210, 464  $\text{cm}^{-1}$ ) se superposaient à celui de l'opale, ne nous permettant pas de distinguer l'opale et par conséquent, de la classifier. Nous pouvons néanmoins, observer une discrète bande principale à 397  $\text{cm}^{-1}$  qui pourraient nous permettre de classifier cette opale en Opale A. Par ailleurs, les bandes de fréquence de vibrations présentes sur le spectre dans le domaine moyen sont proches des fréquences généralement détectés dans des opales du type A : 796 $\text{cm}^{-1}$   $\rightarrow$  élongation symétrique Si-O-Si, 967  $\text{cm}^{-1}$   $\rightarrow$  Groupe Silanol SI-OH, 1161  $\text{cm}^{-1}$   $\rightarrow$  élongation asymétrique Si-O-Si. La présence d'une raie à 503  $\text{cm}^{-1}$  indique la présence d'un polymorphe de la silice, la moganite, qui n'existe pas sans le quartz.

En ce qui concerne les autres échantillons analysés, l'ensemble des opales nobles ont été classifiées en tant qu'opale du type A (amorphe) tandis que les opales communes (opales roses et opales de feu) ont été classifiées en étant du type CT.

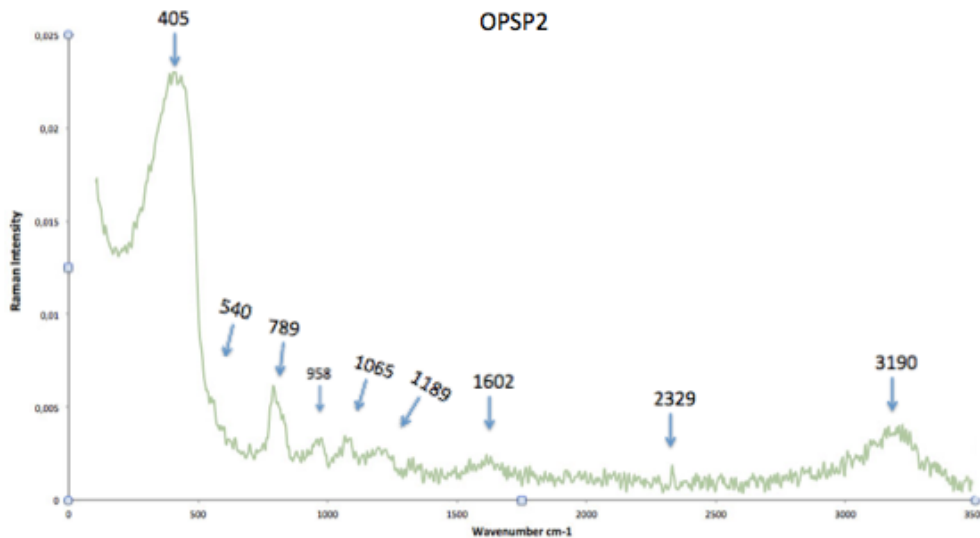
En général, il a été constaté lors des précédentes recherches que les spectres Raman d'un même gisement partagent des caractéristiques communes. Nous avons constaté cela lors de la classification des opales en types. Par exemple, l'ensemble des échantillons identifiés en opale de type A présentent des signaux similaires dans les spectres. Toutes ces opales présentent un massif présentant une bande principale entre 380  $\text{cm}^{-1}$  à 420  $\text{cm}^{-1}$ , entouré par une série de raies de faibles intensités dans les fréquences basses entre 130 et 465 $\text{cm}^{-1}$  correspondant aux raies caractéristiques du quartz, de la trydimite et de la cristobalite. Il est également possible d'identifier des bandes dans le domaine moyen du spectre correspondantes à des élongations symétriques Si-O-Si et/ou à des groupes de silanol (Si-OH) telles que décrites par Smallwood (1997) et Ostroumov et al. (1999).

Les échantillons OPSP02 et OPSP09 présentent une raie peu intense mais visible à environ 520  $\text{cm}^{-1}$ , correspondant aux signaux des différents domaines tridymitiques pouvant être présents dans les opales (généralement présentant des fréquences vibrationnelles entre 155 et 530  $\text{cm}^{-1}$ ). C'est notamment dans ces échantillons que nous observons la présence de ces domaines tridymitiques et cristobaliques.

Les échantillons OPSP09 et OPSP14 présentent une bande à environ 1 070  $\text{cm}^{-1}$  caractéristique des opales amorphes. Cette bande est généralement perçue comme étant un témoin du caractère amorphe de l'opale. L'intensité de cette bande variera selon le désordre structural de l'opale. Ces bandes sont

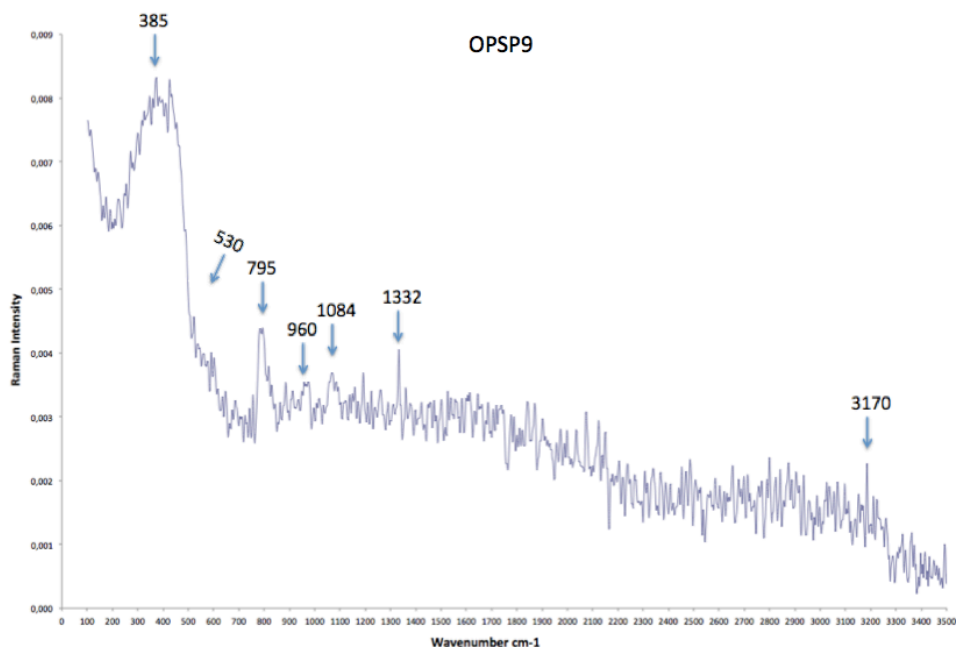
également associées aux élongations asymétriques Si-O-Si.

Les spectres des échantillons OPSP02, OPSP11, OPSP12 et OPSP14 indiquent également la présence d'un massif approximativement à 3220 cm<sup>-1</sup>. Ce massif présente une intensité plus importante dans l'échantillon OPSP12. La présence de ce massif entre 3 000 et 3300 cm<sup>-1</sup> correspond à l'eau moléculaire présente dans l'opale. D'après Aguilar (2004), l'observation de la largeur et de l'intensité de ces bandes dans la spectroscopie Raman des échantillons pourrait donner des informations sur le degré d'hydratation d'une opale. La spectroscopie Raman serait donc une méthode non-destructive et utile pour obtenir des informations concernant la teneur en eau d'une opale. Dans ce cadre, en se basant sur des études comparatives, les échantillons cités présenteraient une teneur en eau assez considérable pour des opales brésiliennes. Or une forte teneur en eau est plutôt une caractéristique des opales d'Australie, reconnues pour présenter plus d'eau par rapport aux opales des autres gisements.



**Figure 12 : Spectre Raman de l'échantillon OPSP2**

Par ailleurs, des raies d'intensité variables ont été observées dans le domaine moyen du spectre, entre 2100 et 2500 cm<sup>-1</sup> (OPSP2, OPSP9).



**Figure 13 : Spectre de l'échantillon OPSP9**

Dans tous les échantillons nous avons observés des bandes quoique parfois de faible intensité, à environ 785 et 1 067 $\text{cm}^{-1}$ . Par exemple, pour l'échantillon OPSP9, ces bandes d'intensité faible se concentrent à environ 785 et 1084  $\text{cm}^{-1}$ . Pour l'échantillon OPSP11, nous avons également observé une raie à 795  $\text{cm}^{-1}$  et à environ 1067  $\text{cm}^{-1}$ . D'après Aguilar Reyes (2004) et Etchepare et al (1978), ces bandes pourraient correspondre aux tétraèdres isolés de la silice et peuvent donc être présentes dans les spectres Raman de toutes les phases de la silice, notamment ceux du verre lybique, du quartz ou de l'opale par exemple. En effet, une raie entre 1 060 et 1070  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la fréquence de vibration des élongations asymétriques Si-O-Si.

Certains pics inconnus et non décrit dans la littérature ont été identifié sur l'échantillon OPSP9, et OPSP12. Une raie d'intensité moyenne à 1 332  $\text{cm}^{-1}$  dans l'échantillon OPSP9 et une raie marquée à 2 329  $\text{cm}^{-1}$  dans l'échantillon OPSP12 n'ont pas été identifiées.

Voici un tableau récapitulatif des raies et bandes importantes observées :

Echantillons d'opales du type Amorphe		
Nom de l'échantillon	Positionnement des raies	Attribution des bandes
OPSP2	raies 130, 161 et 215 cm-1	Quartz
	raies 250, 273 et 308 cm-1	Tridymite et Cristobalite
	405 cm-1	Bande principale
	789 cm-1	Elongation symétrique Si-O-Si
	1 065 cm-1	Elongation asymétrique Si-O-Si
	958 cm-1	Groupe Silanol Si-OH
	bande 3 200 cm-1	eau moléculaire
OPSP9	126 et 219 cm-1	Quartz
	105, 220, 252, 271, 296, 344, 369, 530 cm-1	Tridymite et Cristobalite
	385 cm-1	Bande principale
	785 cm-1	Elongation symétrique Si-O-Si
	bande de 1 064 à 1 084 cm-1	Elongation asymétrique Si-O-Si
	bande à 960 cm-1	Groupe Silanol Si-OH
	-	eau moléculaire
OPSP11	-	Quartz
	-	Tridymite et Cristobalite
	376 cm-1	Bande principale
	795 cm-1	Elongation symétrique Si-O-Si
	1069 cm-1	Elongation asymétrique Si-O-Si
	960 cm-1	Groupe Silanol Si-OH
	bande entre 3050 et 3250 cm-1	eau moléculaire
OPSP12	-	Quartz
	-	Tridymite et Cristobalite
	412 cm-1	Bande principale
	784 - 793 cm-1	Elongation symétrique Si-O-Si
	1 067 cm-1	Elongation asymétrique Si-O-Si
	948 - 963 cm-1	Groupe Silanol Si-OH
	bande entre 2 950 et 3 434 cm-1	eau moléculaire
OPSP14	-	Quartz
	-	Tridymite et Cristobalite
	405 cm-1	Bande principale
	795 cm-1	Elongation symétrique Si-O-Si
	1 070 cm-1	Elongation asymétrique Si-O-Si
	967 cm-1	Groupe Silanol Si-OH
	bande entre 3 000 et 3 300 cm-1	eau moléculaire

Figure 14 : Tableau des positionnements des raies des Opales du type A et leur attribution

Les échantillons OPSP1, OPSP3, OPSP4, OPSP13 et OPSP15 ont été caractérisés de par les spectres Raman obtenus comme étant des Opales CT.

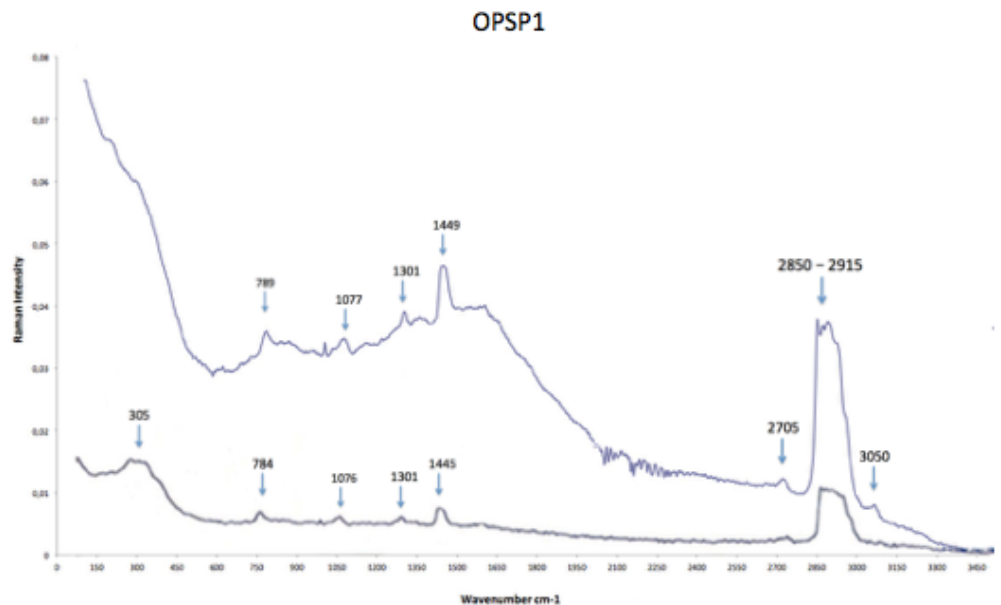
L'échantillon OPSP1 et OPSP3 sont des opales communes roses. L'échantillon OPSP1 présente visuellement deux couches de minéraux : une couche identifiée comme étant de l'opale commune blanche laiteuse et une fine couche de pigment rose, possiblement de la quinone. A cause des caractéristiques de cet échantillon, les spectres Raman ont été obtenus selon deux orientations. Dans le

premier spectre, le faisceau était dirigé sur la couche d'opale blanche et le deuxième, directement sur la couche de pigment rose. Les spectres de l'échantillon montrent un mélange de plusieurs phases : nous observons le signal d'opale CT avec une bande principale à environ 310 cm<sup>-1</sup> (bande un peu plus basse que dans les opales roses CT du Mexique ou Pérou qui présentent une bande plutôt vers 325cm<sup>-1</sup>) et plusieurs raies correspondantes aux différentes fréquences de vibration mise en évidence par les spectres Raman pour toutes les opales (phases cristobalite et tridymitique).

Dans ce même échantillon, nous avons constaté la présence d'eau cristobalite grâce à la présence de plusieurs bandes d'importante intensité à environ 1 445 cm<sup>-1</sup> et entre 2 850-2915 cm<sup>-1</sup>. Nous observons également deux bandes d'intensité faible entre la bande d'intensité moyenne de l'eau cristobalite à environ 2 850 cm<sup>-1</sup>. Les éléments représentés par les bandes à 2 705 cm<sup>-1</sup> et 3 045 cm<sup>-1</sup> n'ont pas été identifiés. L'eau cristobalite et les deux bandes non identifiées sont visibles sur les deux spectres de l'échantillon OPSP1.

Nous n'avons pas identifié les raies caractéristiques des quinones, pigment naturel responsable de la couleur de certaines opales, généralement situés entre 1 620 et 1660 cm<sup>-1</sup> (Agarwal et Atallar, 2000 dans Aguilar, 2004). Ces raies peuvent éventuellement correspondre à des inclusions de sépiolite, inclusions blanches généralement colorées par l'absorption de substances colorantes et organiques, comme celles du groupe des quinones. Nous n'avons cependant pas trouvé d'informations dans la littérature concernant les spectres de ces inclusions car la sépiolite n'est pas facilement identifiée par le Raman.

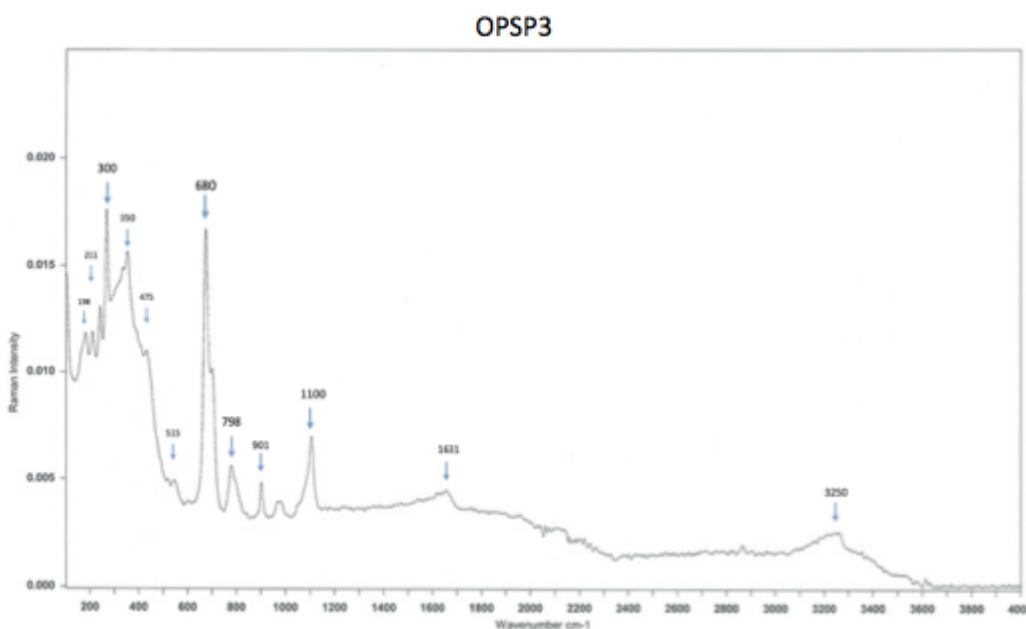
**Figure 15 : Spectre Raman de l'échantillon OPSP1 selon deux orientation (sur le pigment et sur l'opale)**



L'opale rose OPSP3 présente quant à elle une structure fibreuse à l'observation, rappelant ainsi à la structure fibreuse et enchevêtrée du jade. Il a déjà été mentionné dans la littérature que les opales peuvent en effet présenter une structure fibreuse généralement expliquée par un empilement des nanograins qui suivent la forme des fibres de palygorskite (Fritsch et al., 2004). Ce minéral est un minéral d'altération des silicates de magnésium dans des roches sédimentaires et peut être régulièrement lié à d'autres minéraux comme la calcite, le quartz, la calcédoine et l'opale.

Lors de précédentes études, plusieurs auteurs ont indiqué que les opales communes étaient dans la majorité des cas colorées par des micro-inclusions (Fritsch et al., 1999, Gaillou, 2006). Les opales roses du Mexique et du Pérou sont par exemple typiquement colorées par ces inclusions de palygorskite et présentant souvent une structure fibreuse. Ces inclusions sont habituellement associées à des opales CT issues d'une formation géologique volcanique. Cependant, certaines opales CT présentant des inclusions de palygorskite ont été également trouvés dans des environnements de formation sédimentaire (Gaillou, 2006)

Nous observons la présence de ces inclusions dans le spectre de l'échantillon OPSP3 par un ensemble de raies situées dans le domaine moyen du spectre, généralement entre 500 et 1 600  $\text{cm}^{-1}$ . Les raies les plus importantes se situent à 515, 680 (forte intensité), 701, 900  $\text{cm}^{-1}$  et 1 100  $\text{cm}^{-1}$ . Nous n'avons pas identifié des raies correspondantes à ces minéraux dans l'échantillon OPSP1 pourtant étant de l'opale rose. Cela s'explique par le fait que ces deux opales sont colorées par différentes façon : la couleur de l'opale OPSP1 provient probablement des pigments organiques présents dans la gemme alors que la couleur de l'opale OPSP3 provient des inclusions.

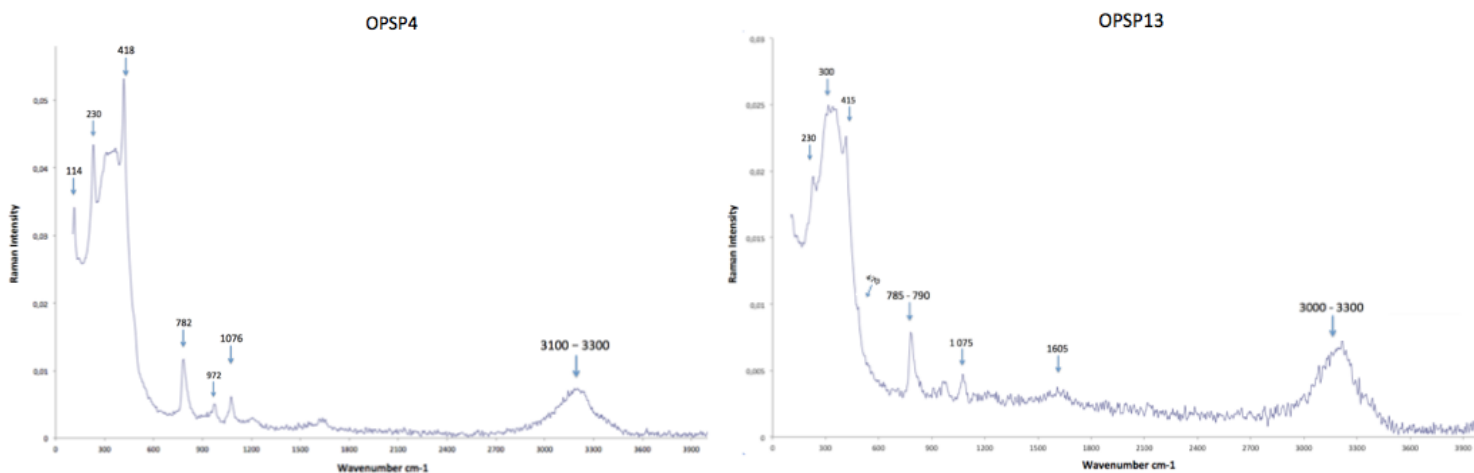


**Figure 16 : Spectre Raman de l'échantillon OPSP3**

ereira de Sousa



Les spectres des échantillons OPSP4 et OPSP13, présentent typiquement des spectres d’opales CT. Ces spectres présentent donc différentes raies et bandes, notamment les bandes les plus importantes, correspondant aux fréquences de vibration connues et regroupées dans différents tableaux récapitulatifs (Smallwood et al, 1997 ; Ostrooumov et al., 1999, Rondeau 2004). Le spectre de l’échantillon OPSP4 est intéressant car en plus de la bande principale utile pour la classification du type d’opale, plusieurs raies correspondantes aux différentes phases de la silice comme le quartz, la tridymite et la cristobalite peuvent être clairement identifiés.



**Figure 17 : Spectre Raman des échantillons OPSP4 et OPSP15**

Les spectres Raman des échantillons OPSP3, OPSP4 et OPSP13 indiquent la présence d’eau moléculaire. Cette présence s’exprime généralement par la présence d’un massif d’intensité variable entre les longueurs d’ondes allant de 3 000 et 3300 cm-1. C’est l’échantillon OPSP13 qui démontre une présence plus importante d’eau moléculaire dans sa composition. Le spectre de l’échantillon OPSP1 n’indique pas la présence d’eau moléculaire dans sa composition ; en revanche, le spectre indique la présence d’eau cristobalitique grâce à une importante bande entre environ 2 849 et 2 920 cm-1. Cette bande est par ailleurs accompagnée de deux bandes d’intensités faibles à 2705 cm-1 et à 3 045 cm-1 que nous n’avons pas identifiées.

Voici un tableau récapitulatifs des raies et bandes :

Echantillons d'opales du type CT		
Nom de l'échantillon	Positionnement des raies	Attribution des bandes
OPSP1	-	Quartz
	525 cm-1	Tridymite et Cristobalite
	310 cm-1	Bande principale
	784 et 789 cm-1	Elongation symétrique Si-O-Si
	1 077 cm-1	Elongation asymétrique Si-O-Si
	à environ 1000 cm-1	Groupe Silanol Si-OH
	bande de 2 850 - 2900 et faible bande à 1 604 cm-1	eau cristobalitique
OPSP3	198, 211, 350 et 475 cm-1	Quartz
	300, 335, 475 et 515 cm-1	Tridymite et Cristobalite
	315 cm-1	Bande principale
	798 cm-1	Elongation symétrique Si-O-Si
	1155 cm-1	Elongation asymétrique Si-O-Si
	bande entre 960 et 980 cm-1	Groupe Silanol Si-OH
	bande à environ 3249 cm-1	eau moléculaire
OPSP4	-	Quartz
	114, 230, 418 et 1076 cm-1	Tridymite et Cristobalite
	320 cm-1	Bande principale
	782 cm-1	Elongation symétrique Si-O-Si
	1 076 cm-1	Elongation asymétrique Si-O-Si
	972 cm-1	Groupe Silanol Si-OH
	bande à environ 1610 et entre 3100-3300 cm-1	eau moléculaire
OPSP13	230, 353 et 470 cm-1	Quartz
	230, 300, 415 et 1 075 cm-1	Tridymite et Cristobalite
	315 cm-1	Bande principale
	785-790 cm-1	Elongation symétrique Si-O-Si
	1 075 cm-1	Elongation asymétrique Si-O-Si
	-	Groupe Silanol Si-OH
	bande à 1 605 cm-1 et entre 3000-3300 cm-1	eau moléculaire

Figure 18 : Tableau de positionnement des raies des Opales CT et leurs attribution

#### 4.2.2 Analyse chimique : Jeol 5800

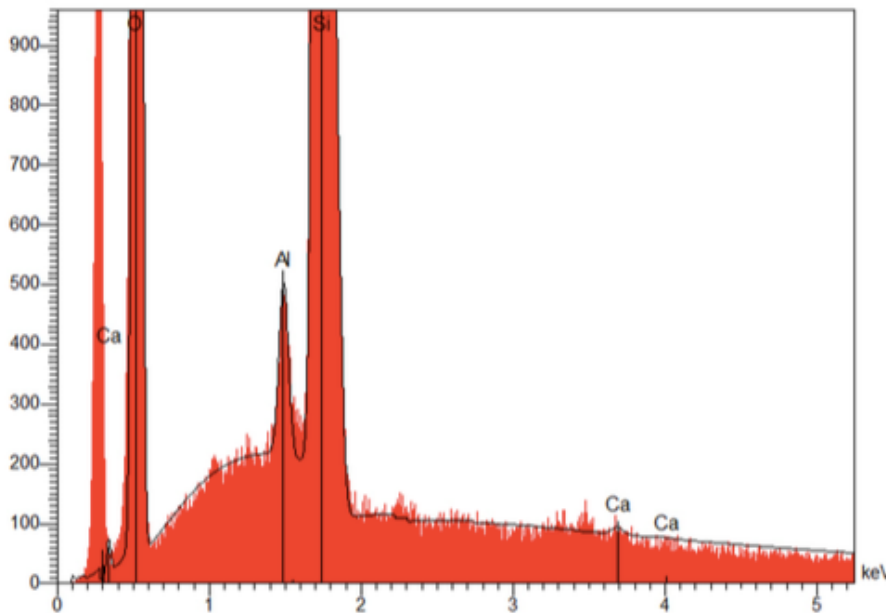
Le seul échantillon analysé d'un point de vue chimique est l'échantillon OPSP12.

De ce fait, une analyse comparative ne pourra donc pas être menée au sein de notre échantillonnage. Nous ne pourrions donc pas établir un éventuel lien entre les éléments présents dans chaque échantillon et leur couleur. Cette analyse reste tout de même intéressante car cet échantillon pourra néanmoins nous donner des indications d'ordres générales concernant la composition chimique des opales provenant des gisements du Brésil.

L'échantillon a été analysé dans des conditions de mesure quantitatives, et les résultats sont présentés en forme linéaire pour faciliter la lecture. Le résultat obtenu lors de l'analyse est analysé en proportion et par rapport à l'intensité des pics de références.

Les éléments présentant des importants pics sont : l'Oxygène (O), le Calcium (Ca), l'Aluminium (Al) et le Silicium (Si). Le Silicium et l'oxygène font parties de la formule chimique de l'opale. L'aluminium et le calcium sont des éléments d'impuretés régulièrement pouvant être détectés dans les opales, peu importe les gisements.

L'opale n'étant pas une forme pure de silice, notamment à cause de la présence de l'eau dans sa composition, peut présenter des impuretés et des éléments en trace. Ces deux groupes d'éléments peuvent en partie expliquer certaines des propriétés de la gemme. L'impureté la plus courante est l'aluminium, et généralement se présente en forte concentration pouvant aller jusqu'à 5 000 ppm. Ici, pour l'échantillon OPSP12, nous constatons une concentration à environ 550 ppm, correspond à 0,55% de la composition de l'opale. Cette opale est donc considérée comme pauvre en aluminium. Après cet élément, ce sont le potassium, le fer et le calcium qui se présente en concentration moyenne dans les opales. Dans cet échantillon, nous constatons la présence de calcium qui est présente à plusieurs proportions et correspondant à 0,06% de la composition totale de l'opale.



**Figure 19 : Spectre d'analyse chimique de l'échantillon OPSP1**

### 4.2.3 Spectroscopie par absorption à l'Infrarouge

Le spectre infrarouge permet d'identifier les groupes caractéristiques de la molécule et les bandes d'absorption par comparaison avec les données spectroscopiques recueillies grâce aux études réalisées précédemment. Etant donné que l'eau est un élément essentiel pour qualifier l'opale, l'étude des spectres infrarouges permet d'analyser la présence d'eau dans chaque échantillon et de caractériser ces molécules.

La spectrométrie infrarouge des 6 échantillons analysés (3 opales type A et 3 opales type CT) a mis en évidence que les opales sont composés des deux principaux types d'eau, peu importe leur type : l'eau moléculaire ( $H_2O$ ) et l'hydroxyl (OH) qui fait partie des groupes silanols (SiOH) (Jones et Segnit, 1969 ; Langer & Flörke, 1974 ; Ostrooumov, 2007 ; Bobon et al., 2011).

Les spectres d'absorption infrarouge des opales du type A et de type CT présentent - quoique avec une intensité variable – deux principales bandes : une à environ  $4\ 500\ cm^{-1}$  et une deuxième à environ  $5\ 200\ cm^{-1}$ . Ces deux bandes représentent les différents types d'eau existants dans l'opale en général. Aines et Rossman (1984) ont indiqué que les spectres infrarouges de ces deux types d'opales montraient en générale 3 bandes :  $3\ 400$ ,  $4\ 500$  et  $5\ 200\ cm^{-1}$ . Dans les spectres de nos 6 échantillons, nous n'avons pas constaté la troisième bande, située habituellement à environ  $3\ 400\ cm^{-1}$ , probablement parce que l'absorption totale démarrait à partir d'environ  $4\ 000\ cm^{-1}$ .

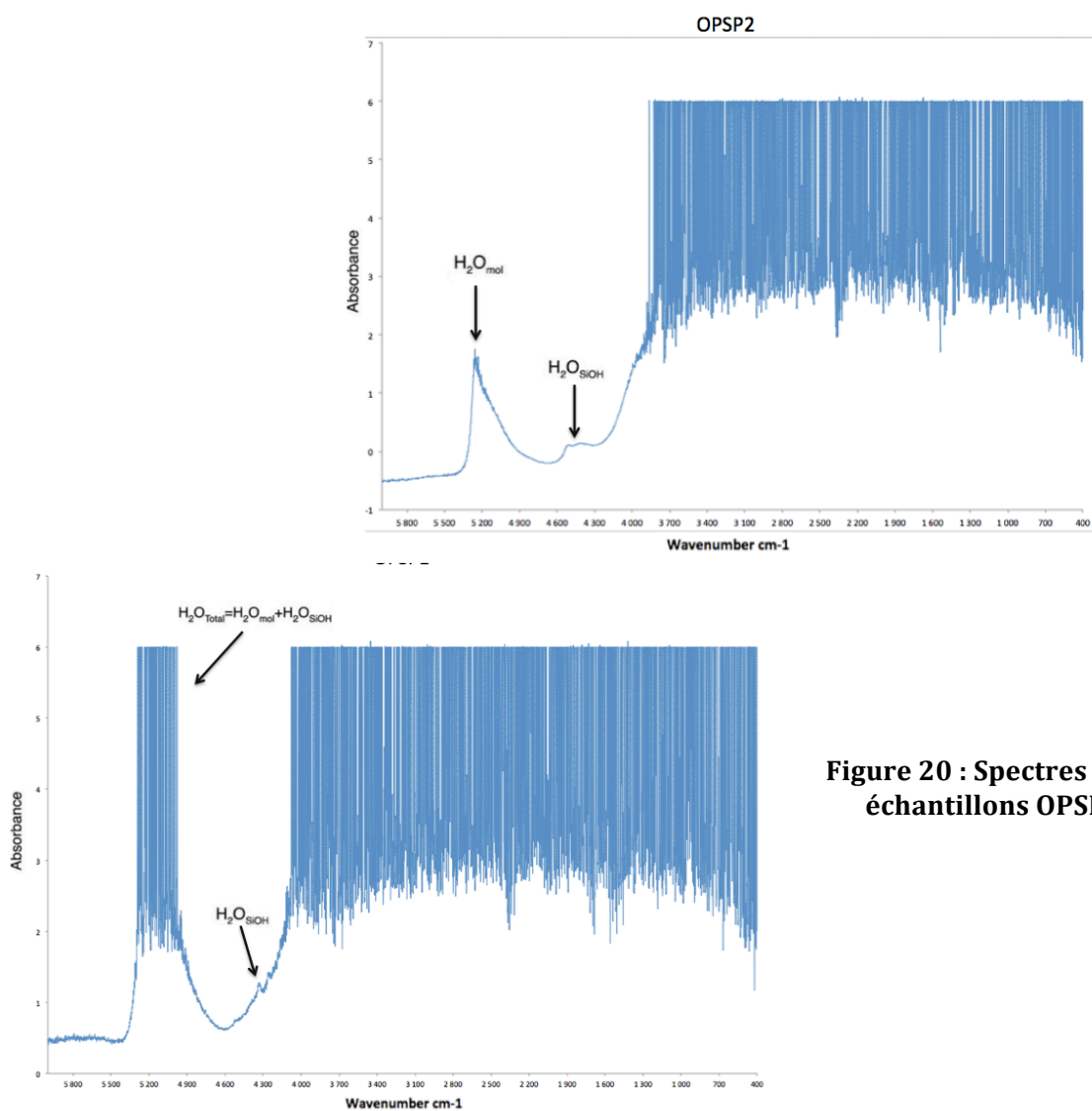
Nous avons cependant bien la présence de bandes plus ou moins intenses à environ  $4\ 500$  et  $5\ 200\ cm^{-1}$  (proche infrarouge). D'après Day et Jones (2008), les bandes situées dans ce domaine sont les principales indications qui permettent la classification des minéraux en tant que riches en eaux. L'absorbance dans cette région est généralement beaucoup moins intense que celle à environ  $3\ 400\ cm^{-1}$ , ce qui nous donne des informations quantitatives plus fiables sur les molécules présentes et leurs formes de liaisons.

Afin d'analyser les spectres obtenus pour les échantillons de cette étude, les résultats ont été comparés à ce que les études précédents ont identifiés. C'est notamment le cas pour les bandes à  $4\ 500\ cm^{-1}$  et  $5\ 200\ cm^{-1}$  qui représentent respectivement les bandes associées à  $H_2O_{SiOH}$  et  $H_2O_{mol}$  (Langer et Flörke, 1974).

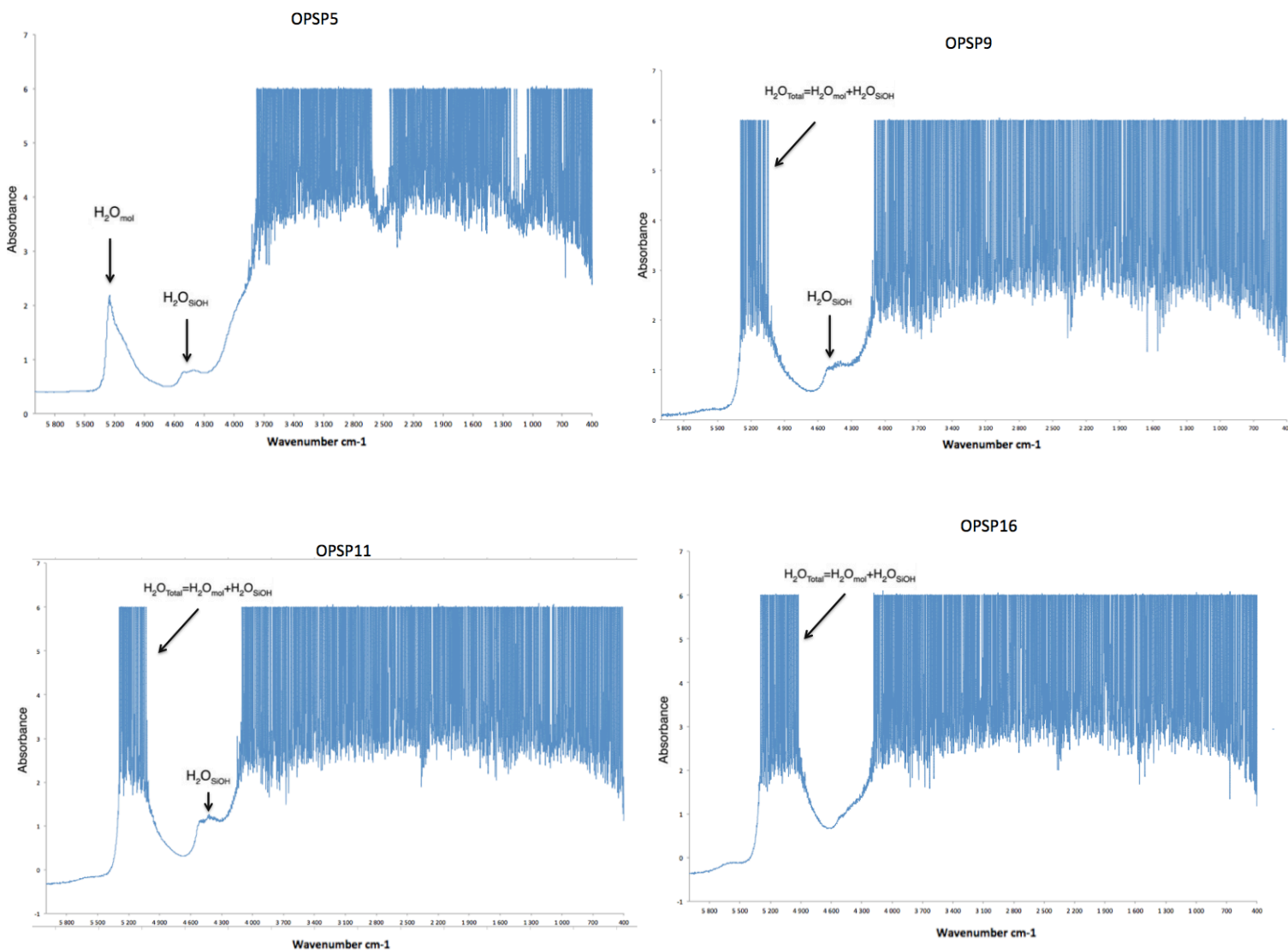
La bande large à environ  $5\ 200\ cm^{-1}$  est composée de plusieurs pics d'énergie asymétriques plus ou moins faible/élevée. Selon le taux d'absorption, ces pics d'énergie ont été classés en type A (eau

moléculaire composé d'atome d'eau isolés situés dans les défaut du réseau de la silice) et B (eau moléculaire située dans des zones de la silice présentant des fortes liaisons avec l'hydrogène) (Langer et Flörke, 1974 ; Day et Jones, 2008). Les échantillons OPSP2 (opale A) et OPSP5 (probablement Opale CT) présentent tous les deux un pic environ à 5 200cm-1, correspondant donc à l'eau moléculaire ( $H_2O_{mol}$ ). L

La bande à 4 500 cm-1 quant à elle indique la force des liaisons entre les atomes d'hydrogène qui composent les éléments du groupe silanols ( $SiOH$ ). Pour les échantillons OPSP11 (opale A), OPSP9 (opale A) et OPSP5 (opale ?), cette bande est présente, la bande la plus intense étant celle de l'échantillon OPSP11. Les échantillons OPSP1 (Opale CT) et OPSP16 (Opale ?) ne présentent pas de bandes signifiantes dans ce domaine.



**Figure 20 : Spectres Infrarouge des échantillons OPSP1 et OPSP2**



**Figure 21 : Spectres Infrarouge des échantillons OPSP5, OPSP9, OPSP11 et OPSP16**

Grâce à ces spectres infrarouges, il est possible de constater que les opales du type A et de type CT sont tous les deux composés d'eau moléculaire. Ce qui représente une importante différence entre les deux types, sera la teneur dans la composition total. D'après Eckert et al. (2014) ce sont notamment les opales A qui sont constituées d'une teneur plus importante en eau moléculaire par rapport aux opales CT (12.3 wt% dans les opales A contre 9wt% pour les opales CT). En ce qui concerne les groupes silanols, Eckert et al. (2014) et Langer et Flörke (1974) affirment que d'après leurs résultats, les opales A présentent également une quantité supérieur par rapport au opales CT (2,5wt% dans les opales A contre 0,75wt% dans les opales CT - de 30 à 40% de l'eau totale). Contrairement à cela, Brown et al. 2003 (dans Aguilar, 2004)

déclarent que ce sont les opales CT qui contiennent la plus grande proportion en groupes silanols par rapport à l'opale A, sans mentionner néanmoins la teneur.

Les spectres réalisés sur l'échantillon dans le cadre de cette étude semblent confirmer que la quantité d'absorption des groupes silanols est en effet plus importante pour les opales A que pour les opales CT. En effet, les bandes correspondantes à ces groupes sont plus importants pour les opales A (OPSP2, OPSP9, OPSP11) que pour les Opales CT (OPSP1 – pratiquement inexistant et OPSP16). La seule exception semble être l'échantillon OPSP5 qui présente une bande de groupement silanol supérieur à celle du l'échantillons OPSP2 classé come étant une opale du type A. Etant donné que nous n'avons pas pu déterminer le type d'opale avec la spectroscopie Raman, il est impossible de savoir si c'est effectivement une exception en supposant que cette opale est de type CT de par ses propriétés optiques (Opales CT = opales communes). En tout cas, à la lecture du spectre, nous pouvons constater des similitudes avec le spectre de l'échantillon OPSP2, classé comme étant une opale A à partir de la spectroscopie Raman.

En ce qui concerne la teneur en eau moléculaire, il est plus facilement vérifiable dans les échantillon OPSP2 et OPSP5 étant donné que la bande centre entre 5 000 et 5200  $\text{cm}^{-1}$  nous permet d'identifier le type d'eau en  $\text{H}_2\text{O}_{\text{mol}}$ . Cependant, dans les autres échantillons, la bande d'absorption entre 4 500 et 5 200  $\text{cm}^{-1}$  nous fais conclure que cette bande est constituée de la somme des pics d'absorption typique des groupes silanols, généralement situés entre 4 500 et 5 000  $\text{cm}^{-1}$  et de l'eau moléculaire, situés généralement entre 5 000 et 5 200  $\text{cm}^{-1}$ . La méthode de la spectroscopie infrarouge seule, sans être couplé à d'autres méthodes, ne permet pas de donner des informations quantitatives sur l'affectation des pics et nous empêche de donner la quantité exacte de chaque type d'eau composant chaque opale.

## V/ Discussion et conclusion

Il existe actuellement très peu d'études menées au sujet des opales du Brésil en particulier. Dans la littérature actuelle, les opales mexicaines et australiennes bénéficient de plusieurs recherches scientifiques complètes au sujet de leurs caractéristiques et propriétés. Il est pourtant intéressant de connaître plus en détail ces opales afin de pouvoir éventuellement en découler une signature gemmologiques des opales provenant des gisements de Piauí.

De ce fait, les analyses expérimentales menée dans l'échantillonnage présenté a pour but d'alimenter avec quelques éléments supplémentaire la littérature actuelle. La première observation réalisée est que les gisements situés au dessus du bassin de Parnaíba au nord du Brésil dans l'état du Piauí fournit autant des opales nobles que des opales communes. Cependant, selon le gisement, la quantité d'opales nobles peut être plus importante que celle des opales communes. Il est possible par ailleurs de trouver des variétés de couleurs, notamment pour les opales nobles.

La classification des opales à partir de la spectrométrie Raman menée pendant ce mémoire expérimental montre que cette classification non-destructive donne des informations très précises sur le comportement du matériel, de la même façon que la diffraction-X pourrait en fournir.

Dans un premier temps, la spectrométrie Raman a permis de confirmer grâce aux formes et au positionnement des bandes la provenance des opales étant donné que les spectres des opales sédimentaires d'Australie sont différentes par rapport aux opales du Brésil. Les spectres des opales d'Australie ne présentent pas par exemple une bande d'intensité si forte dans le domaine situé entre 0 et 450  $\text{cm}^{-1}$ . En deuxième lieu, il a été possible grâce à la spectrométrie Raman de classer les 16 échantillons d'opales en type A ou CT. Dans les différents spectres des opales brésiliennes obtenus par la spectrométrie Raman, les spectres des opales A sont caractérisées par des pics positionnés différemment sur l'échelle et présentent des bandes beaucoup plus larges par rapport aux spectres des opales CT. Pour cet échantillonnage d'opale de gisements brésiliens, la position de la bande principale des opales A se trouve plutôt centrée à environ 410  $\text{cm}^{-1}$  alors que celle des opales CT se trouve plutôt centrée à environ 330  $\text{cm}^{-1}$ , confirmant ainsi les résultats de Ostrooumov et al. (1999) et Rondeau et al. (2004). Généralement, cette bande principale est accompagnée de plusieurs signaux correspondant à des inclusions présentes au sein des opales, notamment du quartz, de la tridymite et de la cristobalite.



Par ailleurs, l'étude menée sur les 16 échantillon a démontré qu'il est possible d'identifier d'autres inclusions dans l'opale, notamment en obtenant un signal pour ces inclusions. Cela a été le cas pour les minéraux comme la moganite dans les quartz-opale et la palygorskyte dans les opales rose.

La spectrométrie Raman des opales a également permis de constater qu'au sein d'un même gisement, les types d'opales peuvent varier (le matériel analysé reste de l'opale) et donc les valeurs de la bande principale ne sont pas forcément les mêmes. De ce fait, l'ensemble des opales nobles ont été classé en tant qu'opale du type A (amorphe) tandis que les opales communes (opales roses et opales de feu notamment) ont été classés en tant que opale de type CT.

Les spectres d'absorption Infrarouge ont permis de démontrer la présence d'eau moléculaire et de groupe silanols dans tous les échantillons indépendamment du type d'opale. Ces deux types d'eau peuvent être présents dans le même échantillon. Comme pour la spectrométrie Raman, certains signaux permettent également de discriminer la teneur en eau présente. Globalement, les spectres d'absorption à l'infrarouge ont montré que ce sont les opales A qui contiennent une teneur d'eau supérieur aux opales de type CT. Il n'a cependant pas été possible de distinguer le type et la teneur de ce type d'eau présent dans chaque échantillon (A ou B).

L'analyse de la luminescence indique que les opales du Brésil présentent des caractéristiques différentes par rapport aux études menées précédemment sur les opales d'autres gisements. Cependant, ces caractéristiques ne peuvent se généraliser pour l'ensemble des opales sédimentaire provenant de gisements brésilien car la taille de l'échantillonnage utilisé ici n'est pas représentative. Quoiqu'il en soit, les opales d'origine brésilienne étudiées dans le cadre de ce mémoire expérimental semblent présenter une luminescence différente par rapport aux opales sédimentaire d'Australie. D'ailleurs, ces différences concerne toutes les variétés d'opales, allant de l'opale noble de couleur blanche à l'opale de feu. Alors que les opales sédimentaires provenant des gisements Australien sont caractérisées et identifiées par une luminescence bleutée, les opales des gisements brésiliens qui fluorescent présentent une luminescence de couleur plutôt vert-jaune. Cette couleur de fluorescence est pourtant plutôt typique des gisements d'opales volcaniques d'Éthiopien et du Mexique.

Afin de comprendre les caractéristique de cette luminescence et comprendre la cause de la couleur, il faudrait mener non seulement une analyse de la composition chimique des opales qui présentent une fluorescence verte-jaune pour connaître l'élément qui explique cette couleur mais aussi analyser le

fluorescence par spectrométrie d'émission afin d'obtenir plus d'information sur la structure vibronique de ces opales.

En ce qui concerne les inclusions, les 16 échantillons étudiés démontrent qu'il existe une diversité de types d'inclusions présentes dans les opales brésiliennes. Il n'existe pas à présent une présentation exhaustive des inclusions caractéristiques et rencontrées de façon récurrente dans les opales brésiliennes comme il existe pour les opales mexicaines, éthiopiennes et australiennes. Cela s'explique par le fait que les types d'inclusions semblent être non liées à la localisation des gisements spécifiquement mais plutôt aux types de gisement (volcaniques ou sédimentaires). Néanmoins, étant donné les variétés d'inclusions répertoriées pour les opales et les différentes roches encaissantes, les opales brésiliennes semblent présenter des inclusions semblables à celles d'autres gisements comme par exemple les inclusions de pyrite (Australie), d'oxyde / hydroxyde de fer (Australie), palygorskite (Pérou), limonite (Mexique), goethite (Mexique) et hématite (USA Opal Butte). Certaines de ces inclusions répertoriées concernent pourtant des gisements volcaniques.

Il serait donc intéressant de prolonger les analyses dans un échantillonnage plus important d'opales brésiliennes afin de mieux connaître la formation de l'opale au Brésil, ses propriétés et ses caractéristiques spécifiques afin établir peut-être une signature gemmologiques de ces opales. Une étude approfondie des inclusions cristallines permettrait déjà de mieux comprendre la formation des opales car ces inclusions sont des témoins non négligeables du processus hydrothermal à l'origine de la formation des opales. Par exemple, les inclusions dendritiques sont en réalité les restes des roches encaissantes qui ont été emprisonnées par les fluides hydrothermaux responsables de la sédimentation des opales. De même pour autres inclusions, notamment les inclusions cristallines qui informent que leur formation se sont déroulée en même temps que celle de l'opale. Une étude plus approfondie de la composition chimique, notamment par l'ICPMS, le MEB et la fluorescence-x permettrait de connaître les teneurs des éléments en trace (notamment le Barium), et par conséquence de savoir si l'ensemble des éléments et minéraux associés à l'opale pourrait permettre de porter une signature minéralogique précise.

## Références bibliographiques

AGUIAR,R.B. et GOMES,J.R. (2004) « *Projeto cadastro de fontes de abastecimento de água subterrânea, estado do Piauí: diagnóstico do município de Pedro II* ». Fortaleza: CPRM, 2004. Disponível em: <<http://www.cprm.gov.br/rehi/atlas/piaui/relatorios/202.pdf>> Acesso em: 20 nov. 2011.

AGUILAR REYES B. (2004) « *Etude microstructurale des opales : application a la déstabilisation par blanchissement* », ed 366-181.Thèse de Doctorat de l'Université de Nantes

AINES R.et ROSSMANN G. (1988) « *Water in mineral : a peak in the infrared* ». Journal of Geophysical research vol 89, pp. 4059 – 4071

BARRETO S. et BITTAR S., (2010) « *The gemstone deposits of Brazil : occurrences, production and economic impact* », Boletín de la sociedad geologie Mexicana, volumen 63, nº 1, 2010, p 123-140

BARTOLI F., BITTENCOURT ROSA D., DOIRISSE M., MEYER R., PHILLIPI R., SAMAMA J-C. (1990) « *Role of aluminium in the structure of brazilian opals* », Eur. J. Mineral, 2, pp. 611-619.

BIZZI, L. A. et al (2003) « *Geologia, Tectônica e Recursos Minerais do Brasil : texto, mapas e SIG* ». Brasília: CPRM.

BOBON M., CHRISTY A., KLUVANEC D., ILLASOVA L. (2011) « *State of water molecules and silanols groupe in opal minerals : a near infrared spectroscopic study of opales from Slovakia* ». Physiscs Chemical Minerals, 38, pp. 809-818.

CAPUTO M.V, LIMA E.C (1984) « *ESTRATIGRAFIA, IDADE E CORRELAÇÃO DO GRUPO SERRA GRANDE - BACIA DO PARNAÍBA* ». Petróleo Brasileiro S.A. – PETROBRAS. ANAIS DO XXXIII CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, RIO DE JANEIRO pp. 740 à 753

CASSEDANE J.P (1991) « *Tipologia das jazidas brasileiras de gemas* ». In: Schobbenhaus C., Queiroz E.T. e Coelho C.E.S. (Coords.). *Principais Depósitos Minerais do Brasil*. Brasília, DNPM, v. IV-A, p. 17-52.

CEPRO (2005) « *Diagnóstico e Diretrizes para o setor mineral do Estado do Piauí* ». Teresina: Fundação de Pesquisas Econômicas do Estado do Piauí, 2005.

DARRAGH P.J, GASKIN A ;J, TERREL B.C ; SANDERS J. (1966) Origin of precious opal. Nature, 209 : pp13 à 15.

DARRAUGH P., GASKIN A., SANDERS J., (1976) « *Opals* ». In Scientific American, 234 (4) : pp. 84-95 (dans BITTENCOURT ROSA,2014)

DAY R. et JONES B. (2008) : « *Variations in water content in opal-A and opal-CT from geyser discharge aprons* », Journal of Sedimentary Research, 2008, v. 78, 301–315 Research Articles DOI: 10.2110/jsr.2008.030

DELAUNAY Aurélien (2005) : « Vers une géochimie de l'opale », Recherche Master 2 : Géosciences Planétaires

ECKERT J., GOURDON O., JACOB D., MERAL C., MONTEIRO P., VOGEL S., WIRTH R. et WENK H., (2014) « *Ordering of water in opales with different microstructures* » European Journal Mineral 2015, 27, 203-213

ELZEA J.M. and RICE S.B. (1996). TEM and X-ray diffraction evidence for cristobalite and tridymite stacking sequences in opal. Clays and Clay Minerals, 44, 492-500. (in Aguilar Reyes Bertha, 2004)

ETCHEPARE J., MERIAN M., KAPLAN P. (1978) « *Vibrational normal modes of SiO<sub>2</sub>: II. Cristobalite & Tridymite* », J. Chem. Phys., vol. 68, 4, 1531-1537.

FREITAS S.O. GOMES J.M.. AQUINO C., (2016) « *Análise dos impactos ambientais da extração de opala no município de pedro ii* », PIAUÍ , São Paulo, UNESP, Geociências, v. 35, n. 3, p.443-451.

FRITSCH E, RONDEAU B, OSTROOUMOV M ET AL (1999) « *Découvertes récentes sur l'opale* ». Revue de Gemmologie a.f.g. 138/139: pp. 34-40

FRITSCH E, OSTROOUMOV M, RONDEAU B ET AL (2002) « *Mexican gem opal: nano- and micro- structure, origin of color and comparison with other common opals of gemmological significance* ». Aust Gemmol 21:230-233

FRITSCH E, GAILLOU E, OSTROUMOV M, RONDEAU B, DEVOUARD B, BARREAU A (2004) Relationship between nanostructure and optical absorption in fibrous pink opals from Mexico and Peru. Eur J Mineral 16: pp.743-752

- FRONDEL C. (1962). DANA'S « System of mineralogy », V. III, Silica Minerals, John Willey and Sons, New York and London, 334 p.( dans BITTENCOURT ROSA, 2014)
- GAILLOU E. (2006) « Relations entre nanostructure, propriétés physiques et mode de formation des opales A et CT », Thèse de doctorat soutenu à l'Université de Nantes.
- GAUTHIER J.P (1986) « *L'opale noble au microscope électronique* ». Revue Gemmologie de l'AFG, 86 : pp.21-20
- GOES A.M. & FEIJO F.J. (1994) « *Bacia do Parnaíba* ». Boletim de Geociências da Petrobrás pp. 57-67.
- GOMES E.R. (1990) « *Contribuição à mineralogia, geoquímica e gênese das opalas de Pedro II, Piauí* ». Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Federal do Pará. (dans MARQUES G., 2014)
- GOMES E.R. (2002). « *Mineralogia e gemologia da opala laranja de Buriti dos Montes (Piauí, Brasil)* ». Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Pará.
- GOMES, E. R.; PINTO, D. A. M.; BEZERRA, D. (2005) «*O Estudo de Impacto Ambiental e Relatório de Impacto Ambiental. EIA/RIMA de uma área para lavra garimpeira (Garimpos Roca e Mamoeiro). Pedro II, Piauí.*
- GOMES E.R. & COSTA M.L. (2007) « *Opalas do Piauí, Pedro II – Buriti dos Montes* » (Parte II). Diamond News, 8: 54-59.
- GUBELIN E., KOIVULA J., (1986) « *Inclusions in opal* »,The Journal of Gemmologie, Gemmological association of great britain, vol.20 n°3, July 1986 pp .139 à 144.
- GÜBELIN E. (1986) « *Les opales mexicaines* ». Revue de l'a.f.g., n°88, septembre 86, pp.3-6.
- HORTON D. (2002) « *Australian sedimentary opal : why is Australia unique ?* ». The Australian Gemmologist, vol. 21, p. 8.
- JONES J.B., SANDERS J.V., SEGNET E.R. (1964) « *Structure of opal* ». Nature, n. 204, (1962), pp. 990-991.

JONES J.B., BIDDLE J. , SEGNET E.R. (1966) « *Opal genesis* ». Nature, vol .210 ; N°5043, pp.1353-1354.

KOIVULA J.I., FRYER C.W., KELLER C.P., (1983) « *Opal from Queretaro, occurrence and inclusions* ». Gems & Gemology, vol. 19, n° 2, pp. 87-98.

LACROIX A. (1896) *Minéralogie de la France*, 446 p. Reediting in 1962 by A. Blanchard, Paris ; in AGUILAR REYEZ Bertha (2004)

LANGER K. and FLÖRKE, O.W. (1974) Near infrared absorption spectra ( $4000-9000\text{ cm}^{-1}$ ) of opals and the role of « water » in these  $\text{SiO}_2.n\text{H}_2\text{O}$  minerals. Fortschritte der Mineralogie, 52, 18.

MARQUES GT (2011) « *Inclusões sólidas em opalas laranja de Buriti dos Montes (Piauí – Brasil): morfologia, mineralogia e composição química* ». Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Federal do Pará

MARQUES GT (2014) « *Opalas gemológicas do Piauí : gênese revelada por microtermometria e minerais associados* ». Programme de Pós Graduação en Geologie et geoquímica pela Universidade Federal do Pará – Instituto de geociências.

MCORIST G.D., SMALLWOOD A. (1997) « Trace elements in precious and common opals using neutron activation analysis », Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, vol. 223, N 1- 2, 9-15 (dans GAILLOU, 2006)

OLIVEIRA, J. F. de & SOARES FILHO, A. R. (1979) « Projeto Estudo dos Garimpos Brasileiros: Frete Pedro II ». Fortaleza: CPRM.

OLIVEIRA, J.C (1998) « *Recursos Gemológicos dos Estados do Piauí e Maranhão* ». Teresina: CPRM, (Informe de Recursos Minerais. Série Pedras Preciosas, 04).Programa de Avaliação Geológico-Econômica das Pedras Preciosas Brasileiras. PP 10 à 24

OLIVEIRA, J. C. (2011) « Recursos gemológicos dos estados do Maranhão e Piauí. » Teresina: CPRM, 1998. (Informe de Recursos Minerais. Série Pedras Preciosas. Disponível em: <[www.cprm.org.com.br](http://www.cprm.org.com.br)>. Acesso em: 20 mar. 2017

OSTROUMOV M., FRITSCH E., LASNIER B., LEFRANT S. (1999) « *Spectres Raman des opales: aspect diagnostique et aide à la classification* ». *European Mineralogist*, Vol. 11, pp. 899-908. (dans GAILLOU E., 2006 et DELAUNAY A., 2004

PIAUI. SECRETARIA DO TRABALHO, DESENVOLVIMENTO ECONOMICO TECNOLÓGICO E TURISMO - SEDET. Projeto Aproveitamento dos depósitos da Opala de Pedro II, como gemas, joias, artesanatos e artefatos minerais de modo associativo. Piauí: 2006.

PFALTZGRAFF, P. A. dos S.; TORRES, F. S. M.; BRANDÃO, R. de L. (2010) « Geodiversidade do estado do Piauí ». Recife: CPRM. Disponível em: <[http://www.cprm.gov.br/publique/media/Geodiversidade\\_PI.pdf](http://www.cprm.gov.br/publique/media/Geodiversidade_PI.pdf)> Acesso em 22 Setembro 2017.

PEDREIRA DA SILVA A.J., LOPES R.C., VASCONCELOS A.M., BAHIA R.B.C. (2003) « *Bacias sedimentares Paleozóicas e Mesozóicas Interiores* ». In: Bizzi LA, Schobbenhaus C, Vidotti RM, Gonçalves JH (eds). *Geologia, Tectônica e Recursos Minerais do Brasil*, CPRM, Brasília, cap. 5: 55-85.

REYS Aurélien (2014) « *La filière brésilienne des pierres gemmes « de couleur »* », *Cahiers des Amériques latines* [En ligne], pp. 161-178. Mis en ligne le 20 octobre 2014, consulté le 30 octobre 2017. URL : <http://cal.revues.org/3459> ; DOI : 10.4000/cal.3459

ROBERTO, F.A.C. et SOUZA, V.C. (1991) « Depósito de opala de Pedro II ». In: Schobbenhaus, C. *et al.* (Coord.) *Principais depósitos minerais do Brasil*. Brasília, DNPM/CPRM, 1991. V 4-A. pp. 337-346.

RONDEAU B. (1998) *Origine de la couleur et structure des opales communes*. Diplôme Universitaire de Gemmologie, Université de Nantes, France, pp.60.

RONDEAU B., FRITSCH E., GUIRAUD M. and RENAC C. (2004) Opals from Slovakia (« Hungarian » opals): a re-assessment of the conditions of formation. *European Journal of Mineralogy*, 16, 789-799.

SAMAMA J., MEYER R., BARTOLI F., MOURA F. (1983) « *Caractérisation chimico-minéralogique de l'opale noble des gisements du nord-est du Brésil* ». *Compte Rendu Académie Sciences, Paris*, 296:625-630.

SMALLWOOD A.G., THOMAS P.S., RAY A.S. (1997) « *Characterisation of sedimentary opals by Fourier Transform Raman spectroscopy* ». *Spectrochim. Acta, Part A*, Vol. 53, pp. 2341-2345. (dans GAILLOU E., 2006)

SANDERS J.V (1964) « *Color of precious opal* ». *Nature, London* (204) : 1151 – 1153

SAUER J.R (1982) « *Brasil. Paraíso das Pedras Preciosas.* » Grafica Riex, Editora S/A, 1V, p. 61 à 75

SALISBURY J. , WALTER L. et VERGO N. (1991) « *Mid-Infrared Spectra of Minerals : first edition* » . U.S Geological survey. Laboratory for terrestrial Physics.

SIEVERS R. (1957) « *The Silica budget in the sedimentary cycle* ». *American Mineralogists*, 42 :821-841.

### Livres

BITTENCOURT ROSA D. (2014) « *As Jazidas de Opalas nobres da Região de Pedro II no Estado do Piauí* ». Jundia, Editora Paco Editorial, primeira edição, 2014. 221p.

CORNEJO C. et BARTORELLI A. (2009) « *Minerais e pedras preciosas do Brasil*», São Paulo : Solaris Cultural Publications, 2009

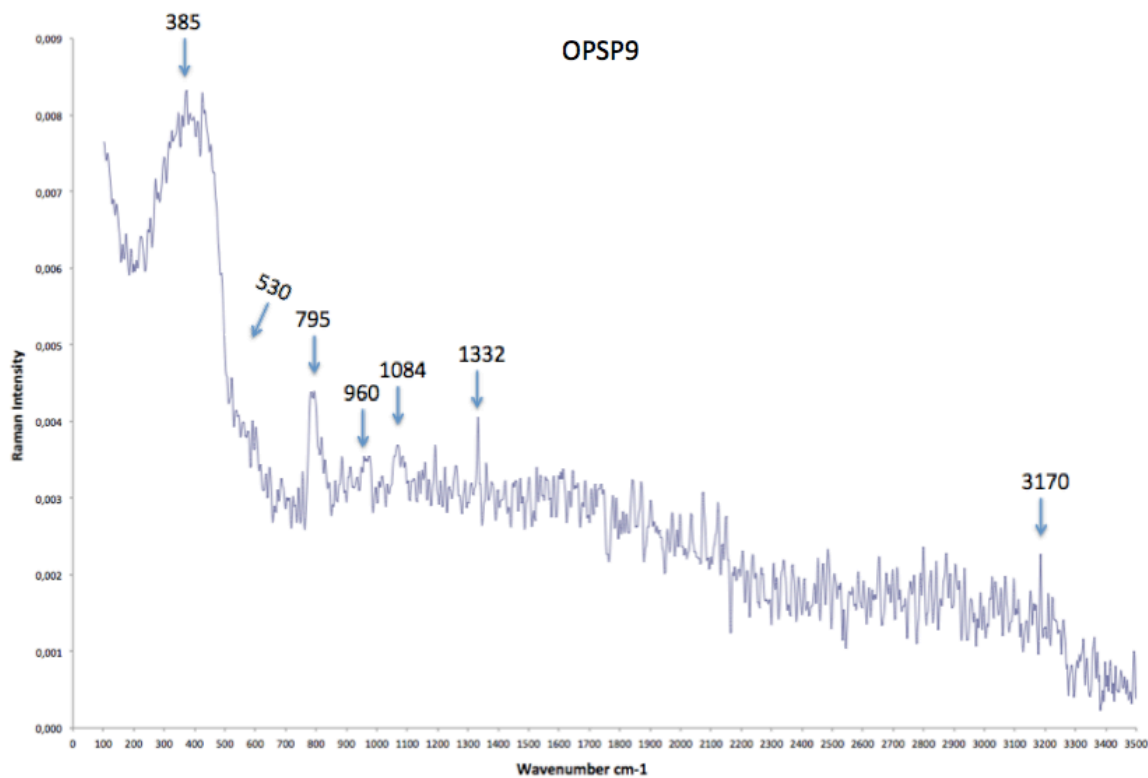
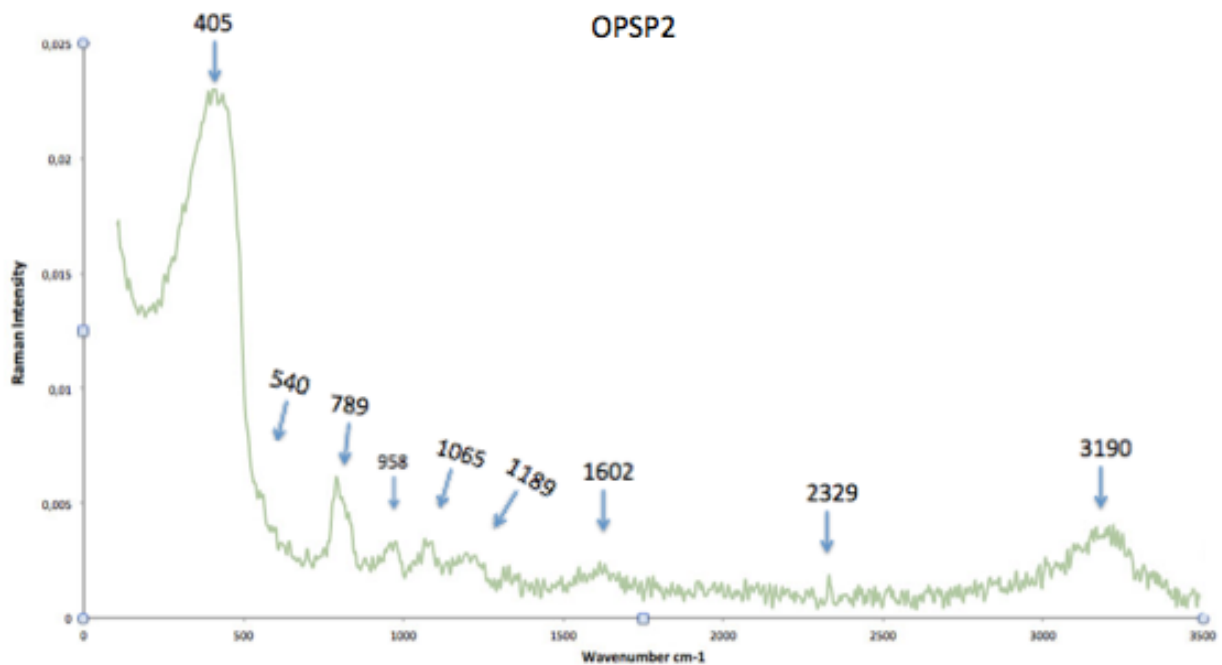
GUBELIN E., KOIVULA J., 1, 1986 « *Photo Atlas of inclusions in Gemstones* »

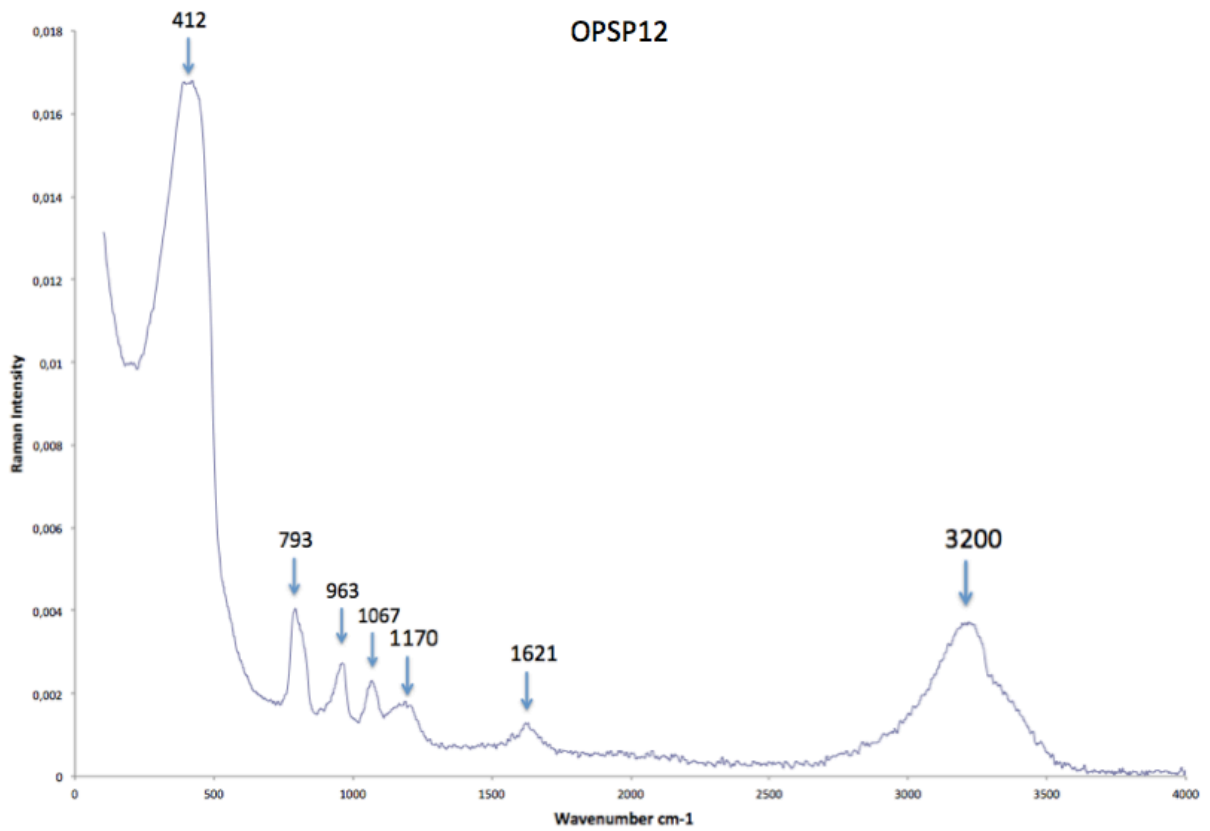
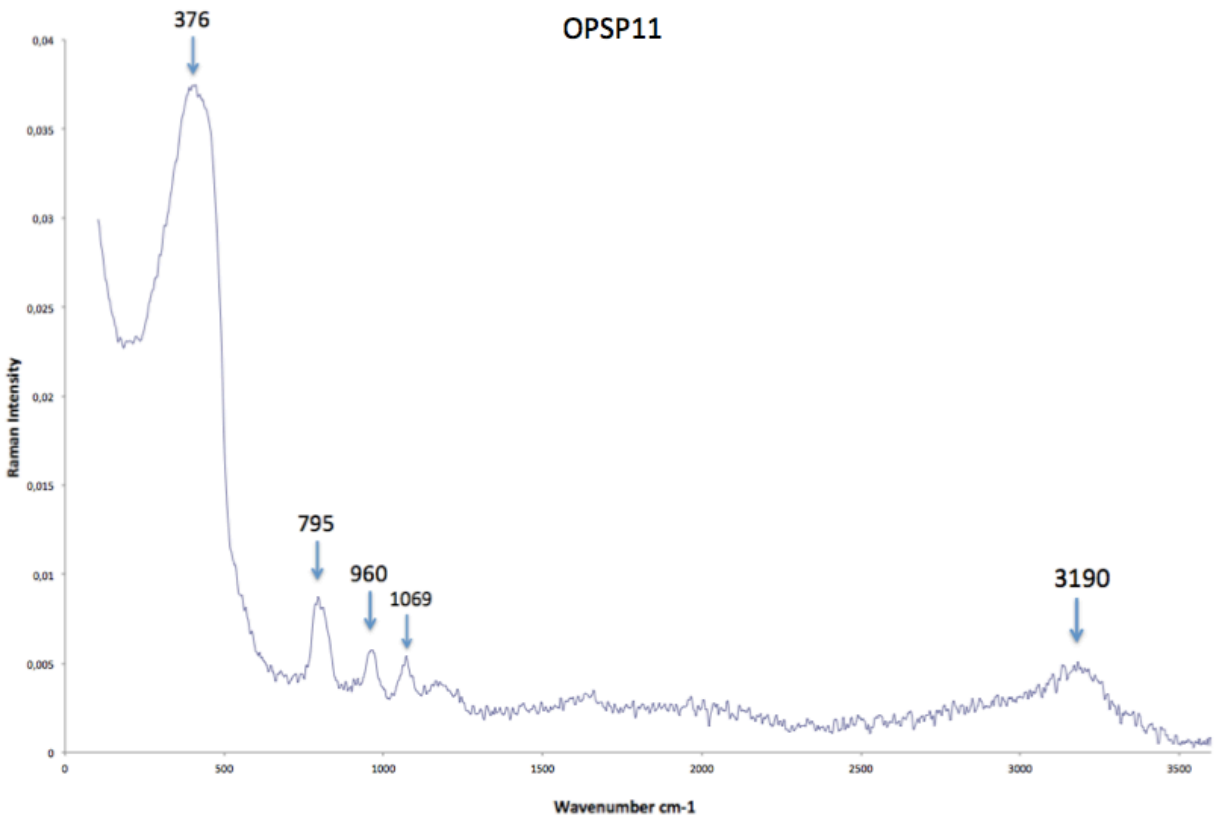
LAGACHE H., (1979) « *Initiation à la gemmologie* »



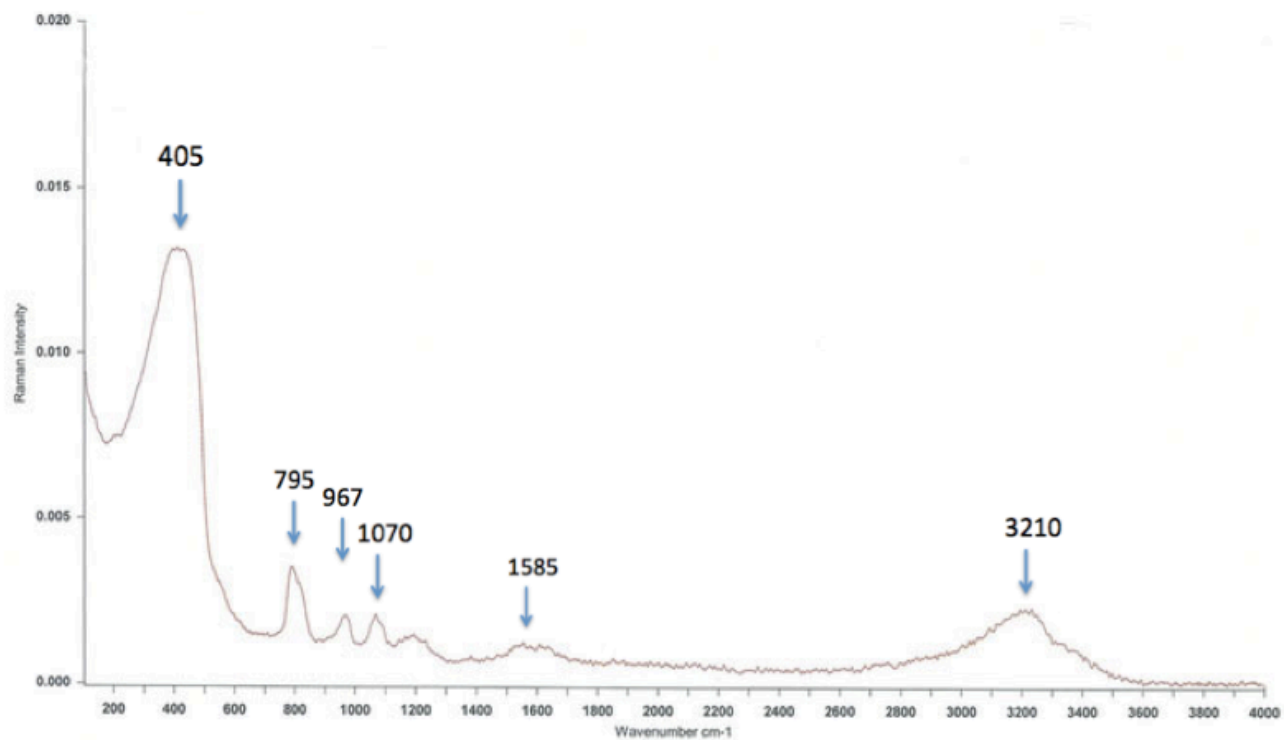
# Planches

## Spectre Raman des Opales A



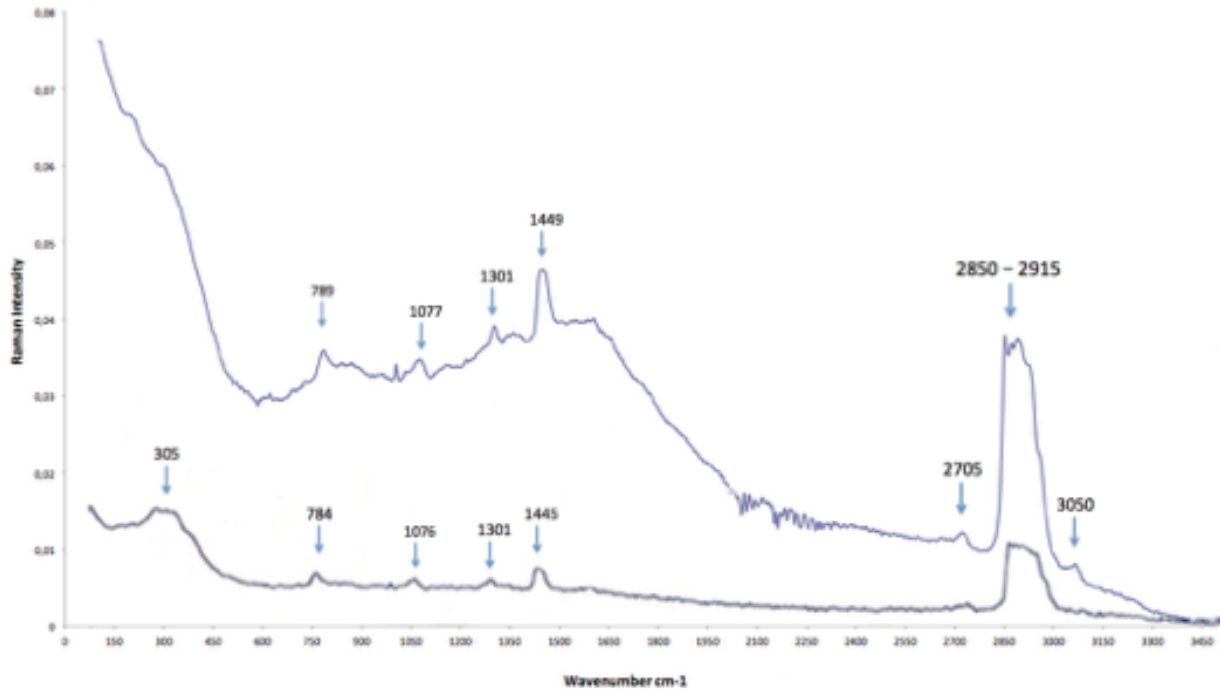


## OPSP14

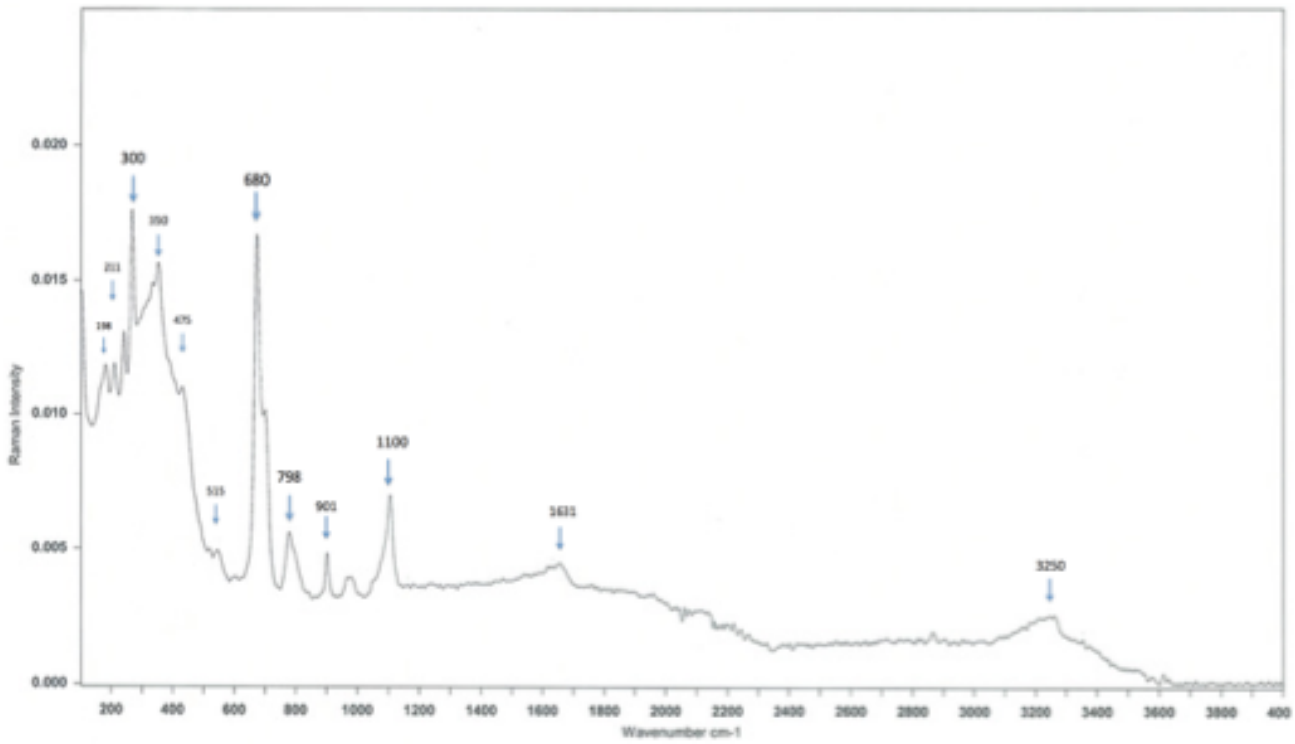


## **Spectres Raman des Opales CT**

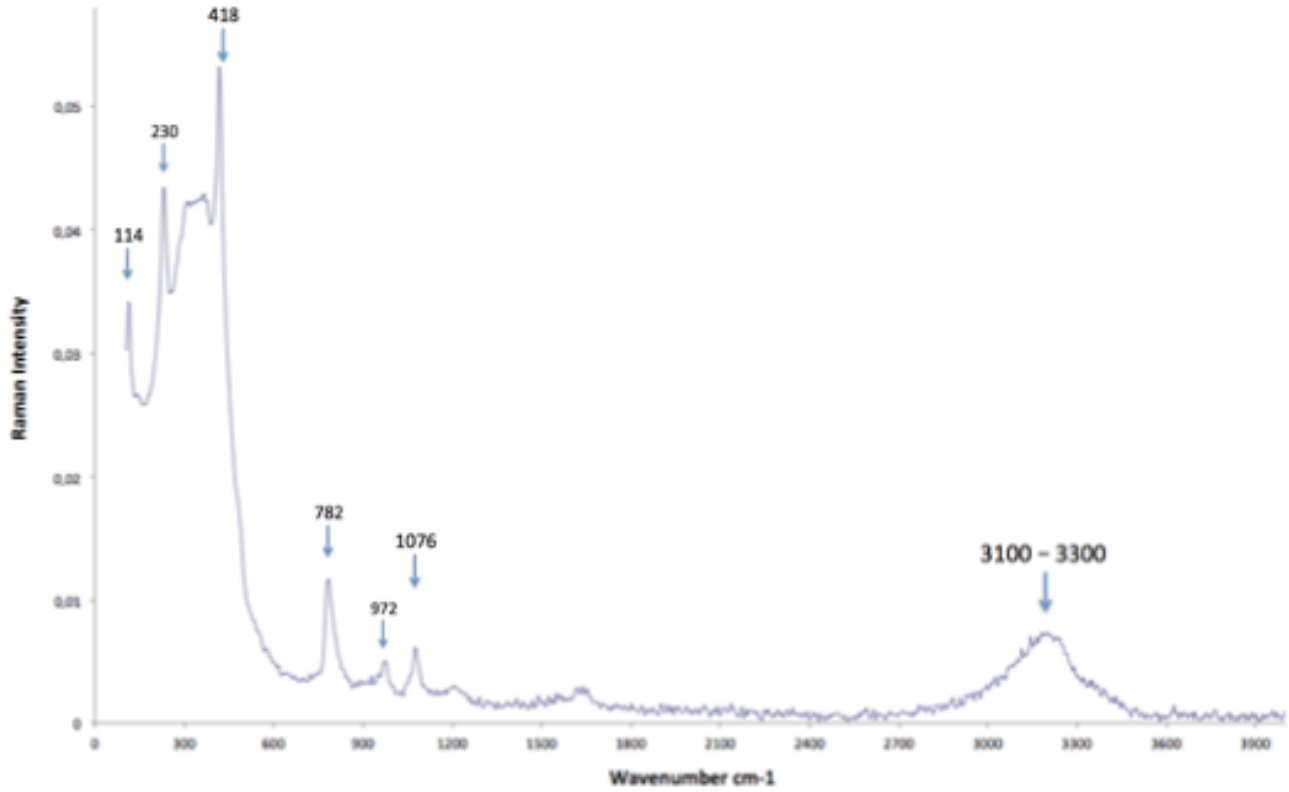
### OPSP1



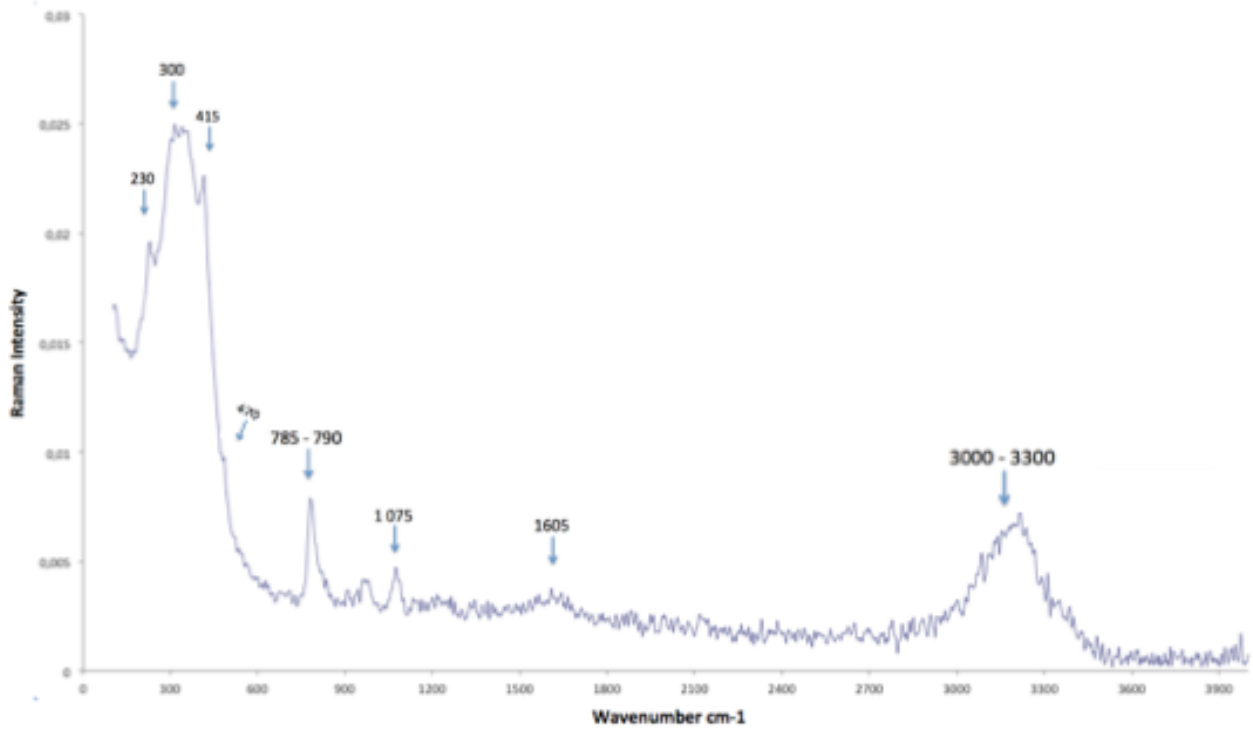
### OPSP3



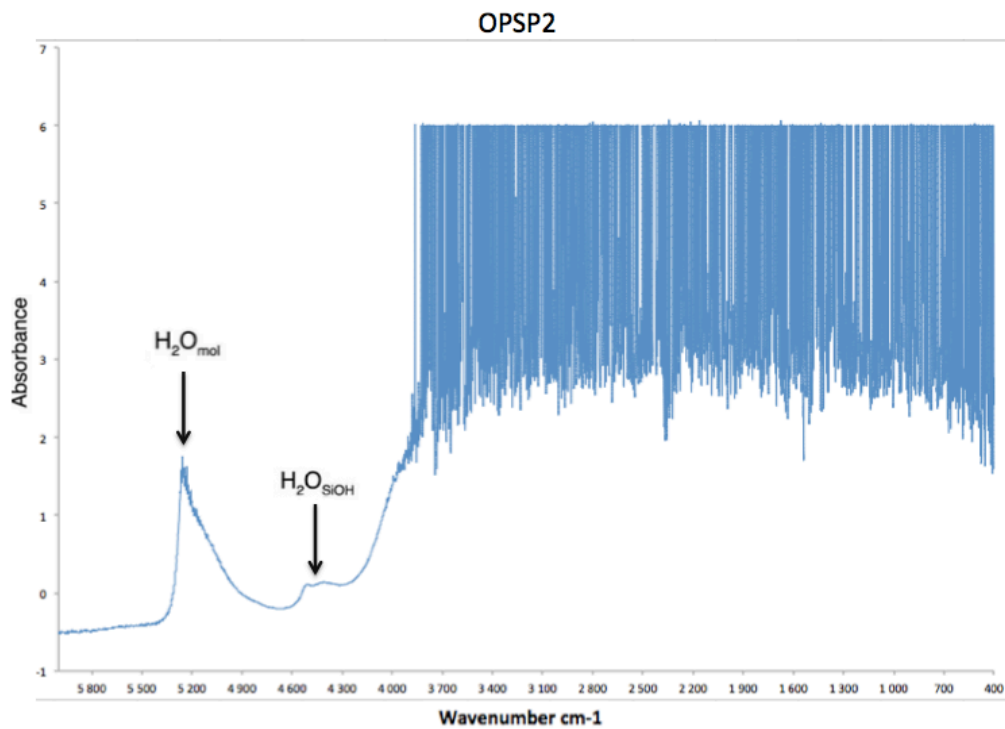
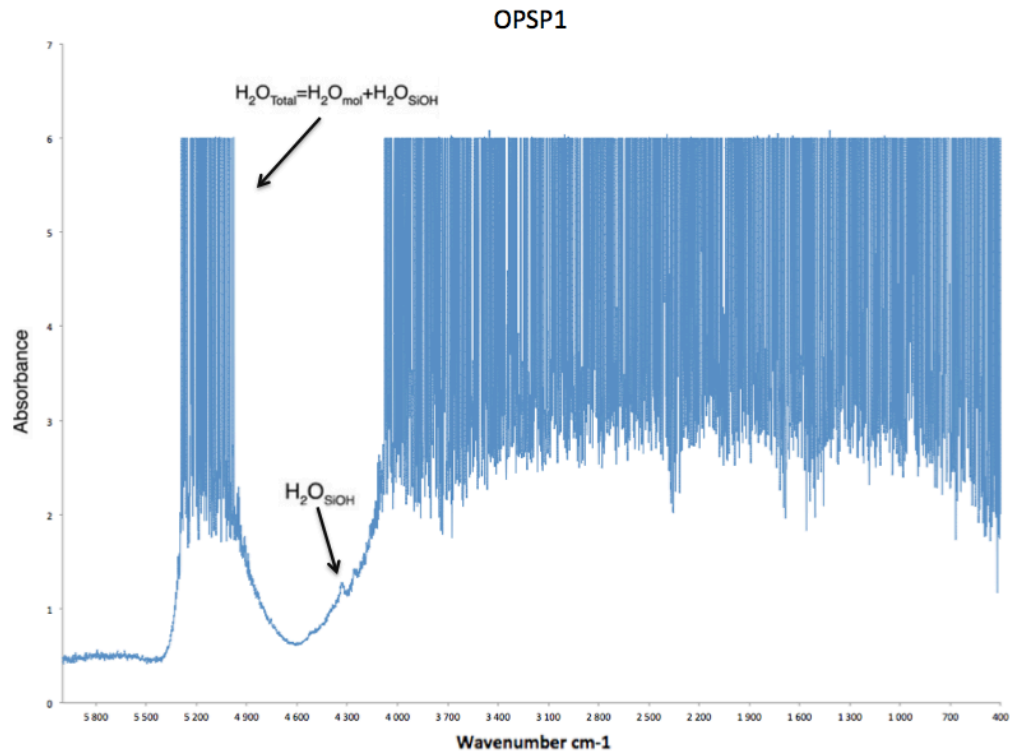
### OPSP4

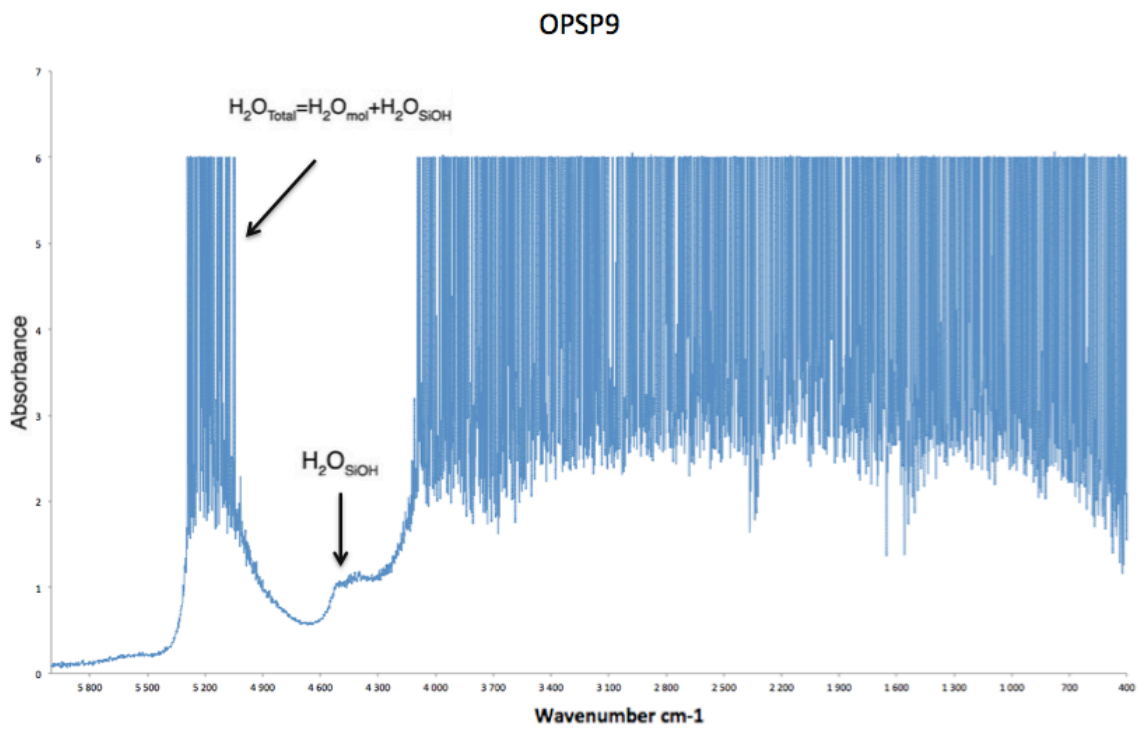
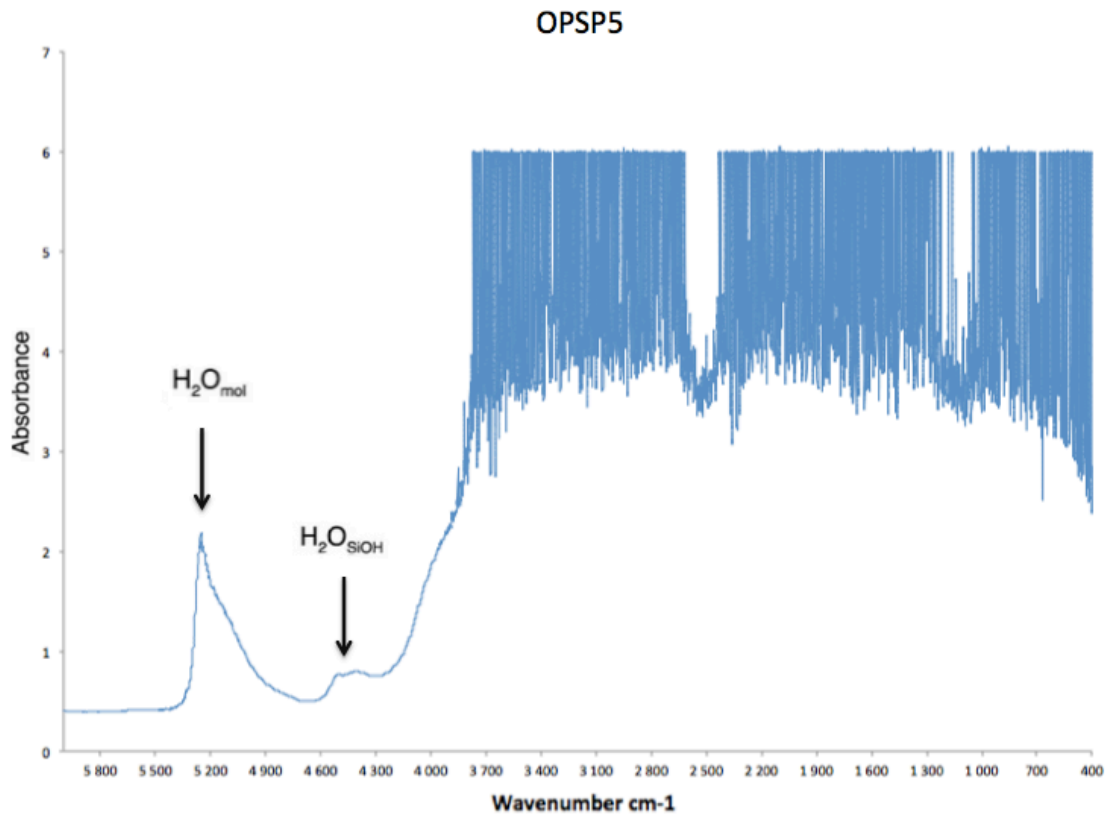


### OPSP13



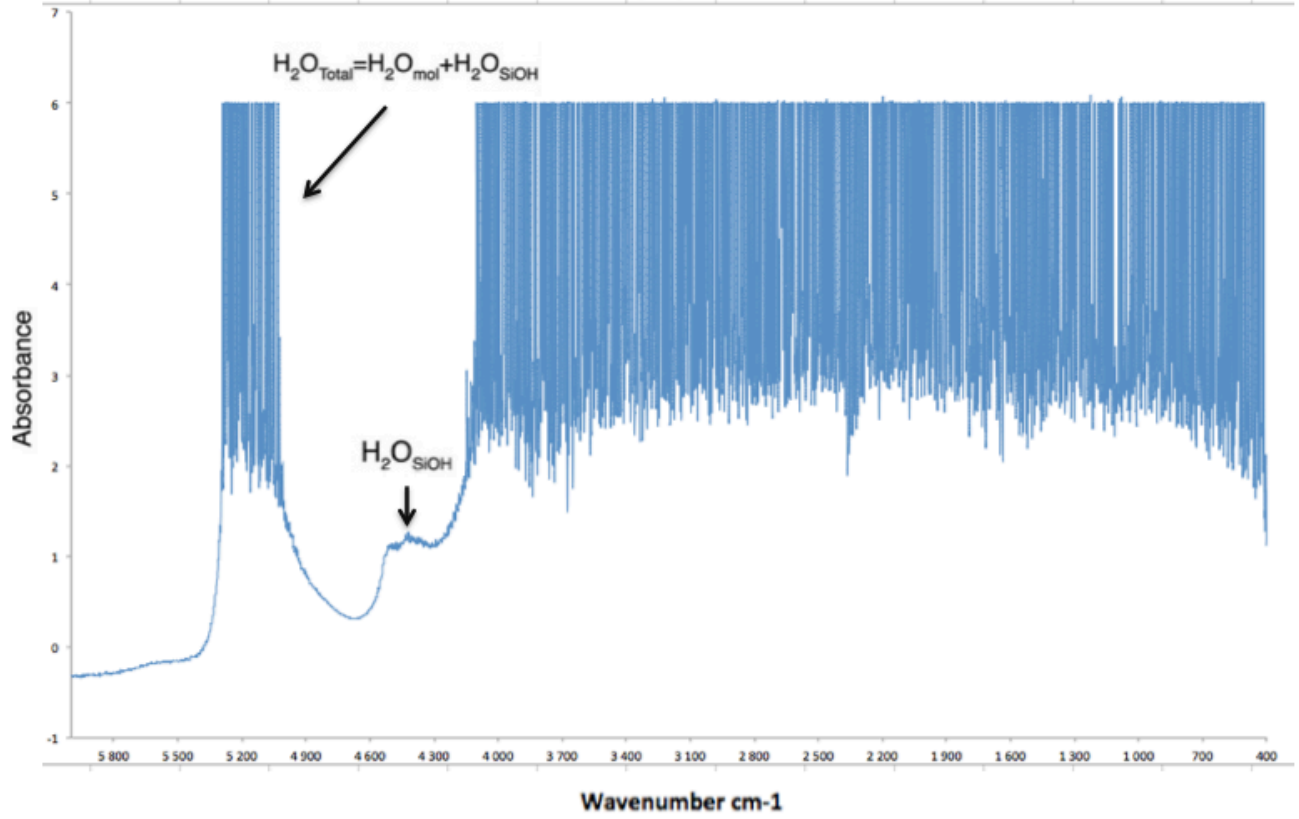
# Spectres Infrarouge



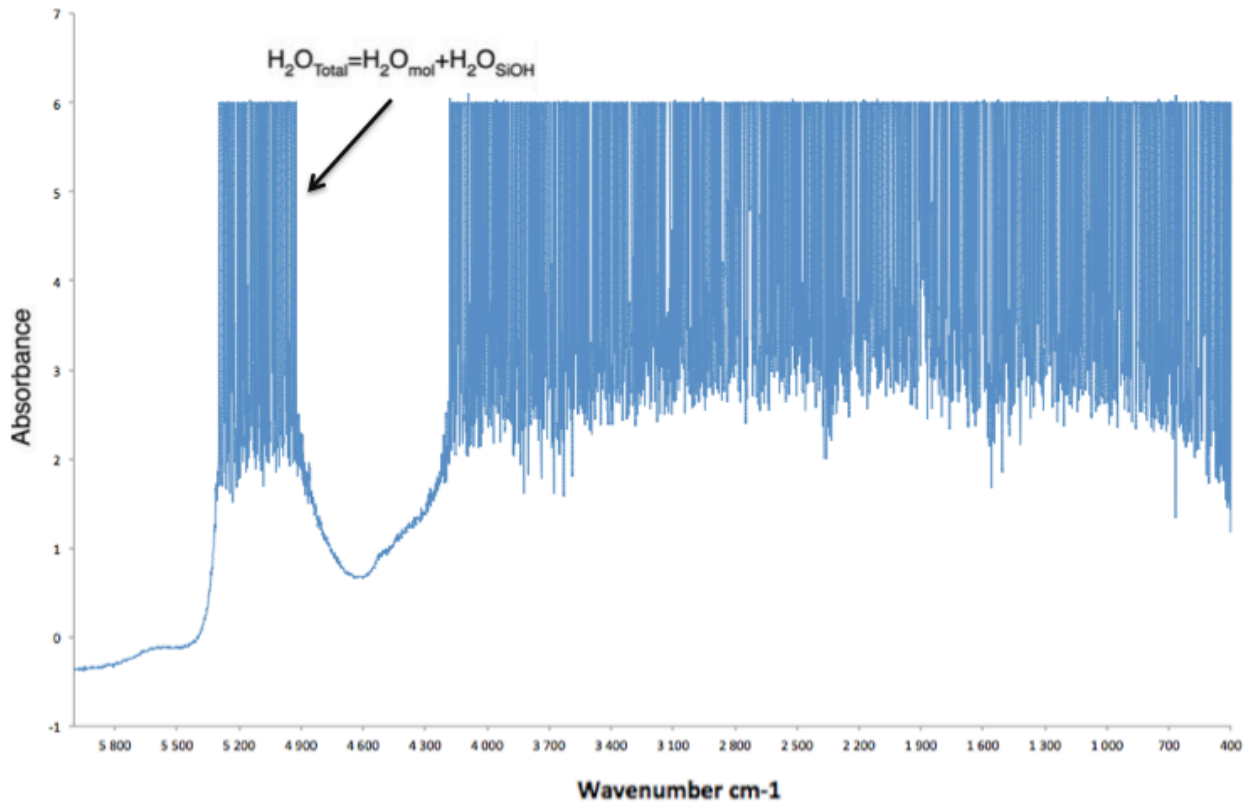




### OPSP11



### OPSP16



## Liste des figures

<b>Figure 1</b>	Tableau descriptif des échantillons analysés dans ce mémoire.	Pages 22 et 23
<b>Figure 2</b>	Photos des changements des caractéristiques des jeux de couleur, avant et après immersion dans l'eau.	Page 32
<b>Figure 3</b>	Tableau des propriétés gemmologiques des échantillons.	Page 33
<b>Figure 4</b>	Tableau de la fluorescence des échantillons	Page 35
<b>Figure 5</b>	Echantillon d'opale noble observée au microscope à grossissement x70, x130 et x140	Page 37
<b>Figure 6</b>	Inclusions cristallines de couleur noires dans l'échantillon d'opale OPSP5 observées avec un grossissement de x70, x140 et x150.	Page 38
<b>Figure 7</b>	Inclusions protogénétiques noires dans l'opale noble OPSP11 en grossissement x125 et x150	Page 38
<b>Figure 8</b>	Inclusions protogénétiques noires de formes aciculaires flottantes dans la masse . Observation à grossissement de x125 et x160	Page 39
<b>Figure 9</b>	Inclusions dendritiques de couleur noires observée avec un grossissement de x40 et x130	Page 40
<b>Figure 10</b>	Inclusion blanche de forme arrondie et étirée observée dans l'échantillon OPSP16 avec un grossissement x100	Page 40
<b>Figure 11</b>	Tableau de classification des opales d'origine brésiliennes	Page 42
<b>Figure 12</b>	Spectre Raman de l'échantillon OPSP2	Page 44
<b>Figure 13</b>	Spectre Raman de l'échantillon OPSP9	Page 45
<b>Figure 14</b>	Tableau de positionnement des raies des opales du type amorphe (A) et leurs attributions	Page 46
<b>Figure 15</b>	Spectre Raman de l'échantillon OPSP1	Page 47
<b>Figure 16</b>	Spectre Raman de l'échantillon OPSP3	Page 48
<b>Figure 17</b>	Spectres Raman des échantillons OPSP4 et OPSP13	Page 49
<b>Figure 18</b>	Tableau de positionnement des raies des opales du type CT et leurs attributions	Page 50
<b>Figure 19</b>	Spectre d'analyse chimique de l'échantillon OPSP11	Page 51
<b>Figure 20</b>	Spectres Infrarouge des échantillons OPSP1 et OPSP2	Page 53
<b>Figure 21</b>	Spectres infrarouge des échantillons OPSP5, OPSP9, OPSP11 et OPSP16	Page 54