

2003

**DIPLÔME D'UNIVERSITÉ DE GEMMOLOGIE**

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

par  
Mme. Fabienne VILLIE

**DESTABILISATION DES OPALES  
D'ETHIOPIE**

soutenu publiquement le 10 novembre 2003  
au Département des Sciences de la Vie et de la Terre  
devant la commission d'examen composée de :

<b>M. E. FRITSCH</b>	<b>Professeur</b>	<b>Président</b>
<b>M. S. LEFRANT</b>	<b>Professeur</b>	<b>Vice-Président</b>
<b>M. J. GIRARDEAU</b>	<b>Professeur</b>	<b>Examineur</b>
<b>M. J-P. GAUTHIER</b>	<b>Professeur</b>	<b>"</b>
<b>M. Ph. MAITRALLET</b>	<b>Directeur du Service Public</b>	<b>"</b>
<b>du Contrôle des Diamants, Perles, Pierres Précieuses</b>		
<b>et Fines de la CCI de Paris</b>		
<b>M. F. NOTARI</b>	<b>Directeur de GemTechLab</b>	<b>"</b>
<b>M. B. LASNIER</b>	<b>Professeur</b>	<b>"</b>
<b>M. F. MAZZERO</b>	<b>Opalinda</b>	<b>Invité</b>

I - INTRODUCTION .....	4
II – MATERIAUX.....	7
1- Présentation des échantillons.....	7
2 - Considérations géologiques.....	9
III – METHODES ET RESULTATS .....	13
1- ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE .....	13
A- Description du dispositif.....	13
B- Conditions d'expérimentation .....	14
C- Thermogrammes.....	14
D- Résultats .....	16
2- SURFACE SPECIFIQUE .....	17
A- Phénomène physique.....	17
B- Description des manipulations.....	20
C- Résultats.....	22
IV – ANALYSES COMPLEMENTAIRES .....	23
1 - MEB .....	23
2 - SPECTROMETRIE RAMAN.....	24
V – DISCUSSION.....	26
VI – CONCLUSION .....	34
VII - BIBLIOGRAPHIE.....	36
VIII - ANNEXES .....	38
ANNEXE 1 : Schéma de la balance utilisée lors des ATG .....	38
ANNEXE 2 : RESULTATS DES SURFACES SPECIFIQUES .....	40
ANNEXE 3 : RESULTATS DES MICROANALYSES.....	56
ANNEXE 4 : THERMOGRAMMES DES ATG.....	64
ANNEXE 5 : SPECTRES RAMAN.....	72
ANNEXE 6 : COMPLEMENTS D'INFORMATIONS SUR LES ZEOLITES ET LEURS USAGES.....	80

Je remercie Mr Fritsch de m'avoir proposé ce sujet. Je lui suis très reconnaissante de m'avoir donné l'occasion de réfléchir sur un phénomène peu commun dans le monde des gemmes et de m'avoir fait découvrir des techniques de laboratoires qui m'étaient alors inconnues. Et puis merci pour toutes ces lectures et relectures qui ont permis l'aboutissement de ce travail.

C'est à Mr Stéphane Grolleau que je dois les courbes des analyses thermogravimétriques et des calculs de surfaces spécifiques, ainsi que ses explications patientes sur le fonctionnement des appareils. Cette partie est le cœur de mon travail, je l'en remercie d'autant plus !

Mr Lasnier m'a prêté sa maîtrise de la spectrophotométrie Raman pour l'obtention des spectres. Travailler en badinant a été l'occasion de bavardages plaisants. Merci Mr Lasnier !

## I - INTRODUCTION

Jusqu'en 1965, l'origine des jeux de couleurs de l'opale noble était encore inexplicé. C'est alors que le microscope électronique à balayage nous révéla sa structure interne, cet empilement compact et régulier de sphérules de silice hydratée. La lumière interfère sur cet assemblage, laissant apparaître les couleurs de diffraction. De très nombreux articles et ouvrages parlent de ce phénomène physique et l'expliquent : (Nassau, 1983 ; Fritsch et Rossman, 1988 ; Webster, 1994). Les lecteurs intéressés pourront s'y référer.

Mais cette gemme surprenante n'a pas encore livré tous ses mystères. Il en est un qui préoccupe particulièrement les exploitants des mines et les négociants en pierres précieuses.

Il arrive en effet que les opales s'altèrent. Les signes de cette altération ou déstabilisation peuvent revêtir diverses formes : craquelures, pertes des feux, apparition d'une zone blanche et opaque, ressemblant à un nodule laiteux au sein de la pierre. Ce phénomène peut survenir quelle que soit la provenance des opales, quelle qu'en soit la couleur, qu'elles soient nobles ou communes, tout juste extraites de leur nodule ou portées depuis 15 ans jusqu'alors sans dommage...

Peu de littérature apporte des éléments de réponse à l'explication de ce phénomène. J'ai trouvé trois articles où le sujet est abordé. Ce qui suit donne un résumé rapide et extrait les idées majeures de ces textes.

(Johnson et al, 1996) ont pratiqué des tests de stabilité et de durabilité sur des opales extraites de la Province de Shewa en Ethiopie. Conscients du manque de consensus dans ce domaine, ils ont posé comme postulat de base que la détérioration des opales était probablement due à une hydratation et/ou une déshydratation du matériau, que ces processus soient graduels ou soudains. Ils disposaient de 8 bruts qu'ils séparèrent en 4 lots de 2 pièces identiques de manière à constituer 2 familles identiques soumises à 2 types d'expériences. Les tests consistaient à placer la première série d'échantillons dans des conditions de déshydratation lente en les plaçant sur un fond noir et en les éclairant par une lampe à incandescence de 100 watts. La deuxième famille d'individus était soumise à des différences soudaines d'hygrométrie, en pratiquant des pesées hydrostatiques suivies d'un temps de séchage complet de la pierre.

Le premier groupe a vu 2 pierres sur 4 développer des craquelures. En ce qui concerne le deuxième groupe, toutes les pierres ont développé des craquelures plus ou moins prononcées. Vu le peu de matériaux testés, ils considèrent les résultats comme informatifs et non définitifs.

(Smith, 1988) passe en revue les informations générales concernant les opales de l'Oregon. L'auteur a essayé de mettre au point un protocole de traitement afin de limiter les risques d'événements indésirables, ou du moins, de séparer assez rapidement les pièces stables de celles qui ne le sont pas.

Cependant, aucune garantie de stabilité à long terme !

La stabilité des opales varie d'un échantillon à l'autre. Et même au sein d'une géode où une couche d'opale peut craqueler alors qu'une couche adjacente restera intacte. L'hypothèse de l'auteur est que le degré d'humidité peut varier, même très légèrement, dans chacune de ces couches d'opale. Les exposer brusquement à un air sec ou bien les sécher dans un four provoque une perte d'eau inégale. Cette inhomogénéité induit ainsi des craquellements.

Des opales jugées stables peuvent développer des craquelures peu profondes lorsque laissées sur la matrice rhyolitique. Dans ce cas elles se situeront sur la zone frontière des deux matériaux.

(Pearson, 1985) tente d'identifier quelques propriétés physiques afin d'établir une corrélation entre elles et le phénomène de déstabilisation des opales d'Australie. Il donne des directions intéressantes de recherche fondées sur des remarques pertinentes glanées auprès des lapidaires. Cette intuition qu'ils développent pour détecter une pierre à risque, s'explique en partie par une synthèse des caractéristiques incluant la nature et la qualité des fractures des bruts, du lustre, présence ou absence de gypse. Autre remarque émise concernant les bruts : ceux provenant d'une profondeur importante sont moins chargés en eau et sont plus enclins à se déstabiliser. De même, le rôle des agents pigmentants n'a pas encore été étudié.

Ont été pratiquées des analyses thermiques, en particulier des analyses thermogravimétriques, qui ne permettent pas, d'après l'auteur, d'aller plus avant dans la réflexion. Il a été établi par Langer et Flörke que plus une opale contient de l'eau, plus son poids spécifique et son indice de réfraction diminuent. Cela n'est pas en accord avec les résultats que Pearson obtient.

Il termine son article en décrivant un test qu'il estime plus pratique que ceux déjà mis en œuvre pour identifier les pierres susceptibles de se détériorer. A savoir, sacrifier quelques pierres représentatives d'un lot en les chauffant dans un bain de kérosène maintenu à une température de 188°C. Les craquelures les plus sévères se développent sur les pierres instables.

Certaines opales, dites hydrophanes, ne révéleront leur jeu de couleurs qu'une fois plongées dans l'eau. Des craquelures développées dans certaines opales peuvent s'estomper dès qu'elles se trouvent remplies d'eau. On le voit, le contact de l'eau avec des opales peut avoir d'heureuses conséquences. Mais l'effet réparateur ou bien révélateur de beauté sera de courte durée...

Ces cas particuliers mis à part, l'eau semble dans le cas général, un facteur aggravant quant à la déstabilisation de l'opale que cette eau soit sous forme de vapeur ou de liquide, qu'elle soit en contact direct avec la pierre ou bien un des constituants de la pierre.

Ce que je propose de faire dans ce DUG est de vérifier si la différence de teneur en eau décrite dans la littérature existe et de réfléchir quant à son origine.

Des analyses thermogravimétriques ont donc été réalisées afin de déterminer la quantité d'humidité évacuée lors du chauffage des échantillons. Ceux-ci sont prélevés dans une couche d'opale stable et au sein de leur homologue déstabilisée. L'hydratation, la texture et la structure de cette gemme sont intimement liées, et dépendantes l'une de l'autre. Ainsi, des mesures de surfaces spécifiques ont suivi les premières analyses citées.

La connaissance, grâce à la microanalyse chimique des éléments principaux contenus dans nos échantillons s'avère tout aussi intéressante. Ces opales contiendraient-elles des éléments susceptibles de faciliter ou d'inhiber le processus de déstabilisation ?

C'est en lisant l'article réalisé par Messieurs Ostrooumov, Fritsch, Lasnier et Lefrant (1999), que j'ai souhaité achever mon travail par l'étude des spectres Raman de mes échantillons. Ces spectres ont été réalisés, a priori, dans les mêmes conditions d'expérimentation que les leurs ce qui m'autorise à les comparer. Il me paraît intéressant de les étudier à la lumière de leurs résultats.

## II – MATERIAUX

Nous disposons d'un échantillonnage particulièrement intéressant fourni par Mr Mazzero, négociant, distributeur d'opales d'Ethiopie en France.

En effet, les quatre morceaux de nodules en notre possession, issus du même gisement et extraits des cinq premiers mètres du chantier (Comm pers., F. Mazzero, 2003), comportaient chacun une partie gemme qui jouxtait une partie déstabilisée. L'autre intérêt résidait dans le fait que ces opales étaient de couleurs différentes : une de couleur « chocolat », une opale de feu, et deux opales « cristal » qui présentaient une déstabilisation différente, à savoir des craquelures pour l'une et une zone blanchie mais avec des jeux de couleurs pour l'autre.

### 1- PRESENTATION DES ECHANTILLONS

Les quatre photos ont été prises après sciage pour récupération des échantillons, et avant le polissage pour lecture d'indice.

L'opale de feu est appelée FV1, l'opale de feu blanchie, laissant apparaître des jeux de couleurs, est appelée FV2. Ces deux échantillons ont été prélevés sur le fragment montré ci-dessous qui mesure 2 cm de large sur 2.4 cm de haut.



FV3 est l'opale cristal gemme, FV4 son homologue fracturée. Ces deux échantillons ont été prélevés sur le fragment qui mesure 3 cm de large sur 1.5 cm de haut montré ci-dessous.



Du fragment de nodule qui mesure 3.5 cm de large sur 2 cm de haut ont été extraits deux échantillons, l'un de couleur « chocolat » ou marron foncé, FV5, qui présente des jeux de couleurs (non visibles sur la photo, mais présents sur la pointe droite), l'autre blanchi sans jeux de couleurs FV6 visible sur la partie gauche de l'échantillon ci-dessous :



Pour finir, FV7 est l'opale cristal gemme. Le sciage a dépoli la surface qui paraît blanche sur la partie gauche de la photo. Et enfin FV8 son homologue blanchie avec jeux de couleurs, plus visible en bas à droite de la photo. Ces deux échantillons ont été prélevés sur le fragment montré ci-dessous qui mesure 3 cm de large sur 2.5 cm de haut :



Trois morceaux de chaque série FV ont été utilisés pour les différentes mesures.

On observe que FV3 et FV7 ont développé des fractures dans la zone adjacente à la matrice.

FV1 montre, lui aussi une partie déstabilisée qui progresse de la matrice vers le centre du nodule, déstabilisation centripète donc, et laissant apparaître de petites sphérules bien visibles sur la photo dans la partie blanchie, accolées les unes aux autres.

Pour FV5, la partie déstabilisée a progressé en couches successives, en partant d'un point de la matrice et semblant vouloir atteindre l'autre extrémité du nodule, déstabilisation transversale ici.

## 2 - Considérations géologiques

Je reprends dans ce paragraphe les informations données par Mr Mazzero sur son site Internet (Mazzero, 2003), quant à la nature du gisement dont provient l'échantillonnage. Ces informations sont aussi contenues dans l'article (Johnson et

al, 1996). Les opales proviennent de la concession de Eyaopal dans la province de North Shewa en Ethiopie. Le gisement est de type volcanique. Il se situe à environ 250 km au nord-est de Addis Ababa. A l'heure actuelle le nombre de mines en activité varie de 6 à 9. Les nodules d'opale se trouvent dans une couche de tuf d'environ 3 mètres d'épaisseur entre des couches de rhyolite. La séquence complète de roches volcaniques date du Miocène ( 8 à 27 millions d'années) et fait de 300 à 400 m d'épaisseur.

Paysage de la North Shewa : (photo fournie par Mr Mazzero)



Lave rhyolitique hôte de nodules d'opale. Concession de Eyaopal, North Shewa, Ethiopie :



Nodules d'opales in situ. Concession de Eyaopal, North Shewa, Ethiopie :



Nodules rhyolitiques du gisement d'Ethiopie (5 cm de diamètre) : opale cristal, opale de feu, opale brune :



Le diamètre des nodules varie de 1 cm à près de 20 cm, la taille moyenne est de 5cm.

Si quasiment tous les nodules contiennent de l'opale, les jeux de couleurs (diffraction) apparaissent dans 5% des cas environ et la partie taillable est largement inférieure à 1 %.

### III – METHODES ET RESULTATS

#### 1- ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE

Une première série d'expériences consistait en une analyse thermogravimétrique (notée ATG par la suite) de chacun des échantillons.

L'ATG est une analyse de caractérisation des matériaux, qui consiste à mesurer la variation de masse des échantillons en fonction de la température. Cette technique est très souvent utilisée dans l'industrie.

Une variation de masse est en général liée à une transformation chimique du solide pouvant signifier une modification de sa composition. Elle est aussi associée à des émissions de vapeurs provenant d'une déshydratation. La détermination précise des gaz évacués peut se faire en couplant l'appareil avec un spectromètre de masse.

Lors d'une ATG, on soumet l'échantillon à une programmation contrôlée en température et en atmosphère dans le four.

L'ordinateur gère l'acquisition des données, livrées sous forme de courbes, appelées thermogrammes. Les thermogrammes permettent ainsi de mesurer une perte (ou bien un gain) de masse en pourcentage de la masse initiale et de fournir la température de transformation associée.

Dans certaines analyses, la détection des différentes variations de masse n'est pas toujours aisée lorsque les températures de transformations sont voisines. Pour optimiser la lecture des graphes, l'ordinateur calcule les valeurs de la dérivée première et seconde en chaque point du signal thermogravimétrique. Ainsi, au point sommet de la courbe dérivée correspond un point sur le thermogramme appelé point d'inflexion. C'est une notion mathématique très générale et souvent très utile. En ce point, il y a inversion du sens de la courbure du thermogramme, il correspond à une variation de masse maximale enregistrée à une température donnée. C'est la raison pour laquelle je donnerai, dans ce qui va suivre, les coordonnées de ce point pour chaque échantillon. Les coordonnées sont des couples de nombres dont les unités sont les suivantes : le premier terme représente la température de la réaction en degrés Celsius, le deuxième représente le pourcentage de perte de masse donc un nombre sans dimension, à la température citée.

#### A- Description du dispositif

Pour réaliser une analyse, on dispose de :

- une balance de haute précision
- un ou deux fours
- une programmation et régulation de température
- un système d'acquisition des données
- un dispositif de contrôle d'atmosphère.

La balance qui mesure à chaque instant la masse de l'échantillon est installée sur une table isolée afin de supprimer toute vibration. En effet, sa résolution est de l'ordre du micro gramme. (cf. annexe 1)

Les fléaux de la balance étant de taille réduite, on prélève un petit fragment de l'échantillon que l'on place dans un creuset fixé au fléau. La balance est dans un boîtier enveloppé et thermostaté par un flux de refroidissement. Les creusets peuvent être de nature différente, selon l'échantillon à analyser et les buts de l'expérimentation : silice, alumine, platine etc.

Le choix du four se fait en fonction de la plage de température à étudier. Quatre plages sont possibles : une entre  $-150^{\circ}\text{C}$  et  $400^{\circ}\text{C}$  et les autres entre l'ambiante et  $1000^{\circ}\text{C}$ , ou  $1600^{\circ}\text{C}$ , ou  $2400^{\circ}\text{C}$ .

On peut choisir des vitesses de programmation de température élevées de l'ordre de  $10^{\circ}\text{C}$  par minute ou bien même jusqu'à  $100^{\circ}\text{C}$  par minute. Cependant, une vitesse faible permet d'obtenir une meilleure séparation des différentes transformations. On entend par faible une valeur inférieure ou égale à  $5^{\circ}\text{C}$  par minute.

L'atmosphère environnant l'échantillon peut avoir une influence sur la transformation. Diverses possibilités sont offertes en fonction de la nature même des échantillons : atmosphère inerte, oxydante, réductrice, vide primaire ou secondaire. Le microprocesseur gère les opérations de balayage de gaz ou de mise sous vide, ainsi que la programmation et la régulation de température du four, choisies par l'expérimentateur.

## B- Conditions d'expérimentation

Les échantillons FV, de petite taille, sont placés dans un creuset fixé au fléau de la balance par un crochet, puis sont introduits dans le four. Leur masse allait de 20 à 40 mg.

Nous avons utilisé un creuset en platine, métal inerte chimiquement dans la plage de températures d'utilisation, c'est à dire de l'ambiante jusqu'à  $700^{\circ}\text{C}$ . La vitesse de montée en température choisie est de  $5^{\circ}\text{C}$  par minute.

L'atmosphère dans l'enceinte est alimentée par l'arrivée d'un gaz inerte, l'argon, qui sert de transporteur des molécules qui s'échappent de l'échantillon lors du chauffage.

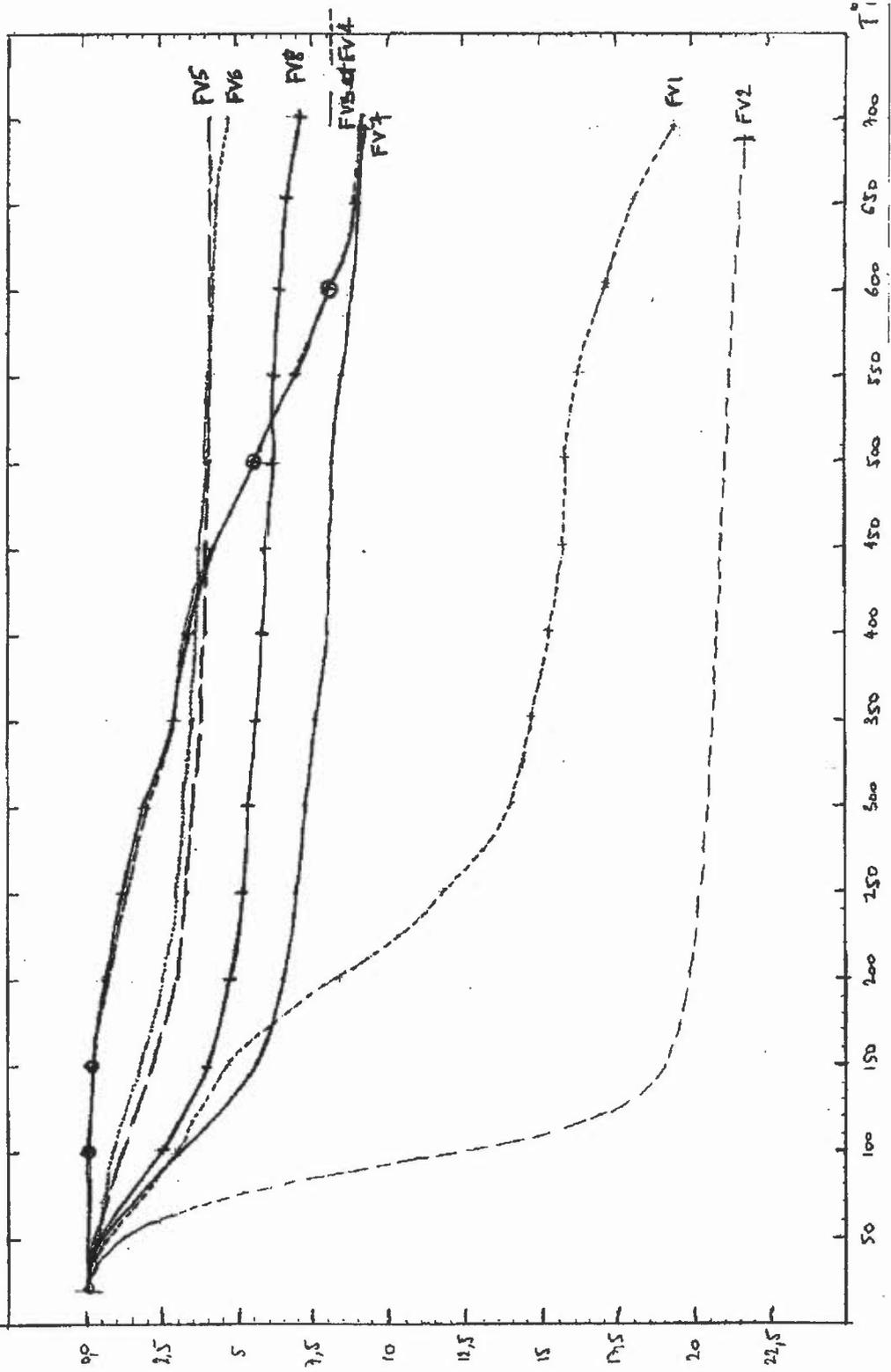
Il n'a pas été fait de couplage avec un spectromètre de masse. Je supposerai que tout ce qui est évacué est de l'eau sous forme gazeuse.

## C- Thermogrammes

Les thermogrammes des huit échantillons se situent dans l'annexe 2.

Pour faciliter les comparaisons entre les différentes courbes, j'ai tracé sur une même feuille (page 15) les huit courbes rapportées à la même échelle. Echelle choisie : celle de la courbe FV2 qui montre un maximum de perte de masse.

A.T.G      procedure : 20C → 700C      speed : 5K/min      outlet : plume  
 atm : Ar



## D- Résultats

FV1 (opale de feu) : Après l'ATG, ne reste que de nombreux fragments de petite taille qui ne s'effritent pas. La couleur de base est incolore à légèrement laiteux. Donc il y a disparition de la couleur initiale. Certains montrent un jeu de couleurs spectrales très vives lorsque éclairés par une lampe stylo. La courbe suggère une déshydratation lente. Son aspect bosselé provient sans doute des fractures successives facilitant la déshydratation. La perte de masse totale est de 19,1 % .

FV2 (opale de feu blanchie avec jeux de couleurs): Le morceau est resté intact, solide et compact. Il est légèrement plus orangé que les morceaux d'opale témoins. Lorsque l'on tourne la pierre, les arêtes vives se teintent légèrement de vert ou d'orangé en fonction de leur orientation par rapport à la lumière incidente.

Le point d'inflexion a pour coordonnées (94,4 ; 10,3 ).

Le processus ralentit aux alentours de 100°C. Evidemment cela suggère fortement la température d'ébullition puis d'évaporation de l'eau. La presque totalité de la perte de masse se fait en 46 min, puis la courbe s'écrase lentement (pente faible) jusqu'à 700°C. La perte totale de masse est de 21,7 % !

L'allure du graphe donne à penser que la structure de la matière n'a pas fait obstruction au dégazage ou à la déshydratation (voir surface spécifique pour confirmation). En effet, l'allure de la courbe se rapproche beaucoup de celle que l'on obtiendrait s'il n'y avait que de l'eau dans le creuset.

FV3 (opale cristal): Les restes se présentent sous forme de poussières blanches ; quelques fragments plus importants extrêmement friables sont calcinés, de couleur marron. Ils sont recouverts d'une pellicule brillante, légèrement laiteuse et craquelée comme certains émaux, montrant des couleurs de diffraction bleues et vertes.

Le point d'inflexion a pour coordonnées (508 ; 5,9). Les thermogrammes de FV3 et FV4 sont les seuls à montrer une température de transformation aussi élevée qui s'est accompagnée d'une réaction chimique puisqu'il y a dépôt de matière.

La perte de matière à 692°C est de 9,3 %.

FV4 (opale cristal fracturée) : La courbe de FV4 est quasiment superposable à celle de FV3, à quelques légères variations près.

Le point d'inflexion est à ( 513 ; 5,8 ) lui aussi très proche de celui de FV3.

Les restes, de couleur blanche, opaques, friables eux aussi, portent de très légères traces de calcination. La trace d'un recouvrement de matière craquelée, légèrement laiteuse se voit aisément sur les parties colorées de beige.

La perte de matière est de 9,2 %.

FV5 ( opale chocolat stable ) : différence d'aspect peu notable avec l'échantillon avant chauffage que ce soit au niveau de la couleur de base ou de la dureté. Seules

quelques couleurs de diffraction apparaissent, essentiellement le rouge orangé. Cependant le phénomène reste très discret et n'est perceptible qu'avec la loupe 10X et le pen-light.

Le point d'inflexion est au point de coordonnées ( 61,6 ; 0,6 ), donc à basse température. La déshydratation est rapide et ne s'accompagne pas de transformation physique flagrante.

FV6 ( opale chocolat déstabilisée ) : Les restes sont composés de fragments de même couleur que l'échantillon témoin, peut-être un peu moins orangés. Ils sont durs et non friables. Ils montrent par contre de façon plus visible une structure qui rappelle celle d'une quartzite, des cristaux accolés les uns aux autres, la jonction entre eux se remarquant par une couleur blanchâtre. L'allure de la courbe est proche de la précédente sans toutefois être superposable.

Le point d'inflexion a pour coordonnées ( 100 ; 1,1 ). La déshydratation est assez rapide. Il semble qu'il n'y ait que très peu de modifications internes.

FV7 ( opale cristal incolore sans jeux de couleurs ) : Apparition de couleurs de diffraction, de bel effet. L'échantillon est constitué de deux morceaux qui portent des traces noires légères de calcination. Ces morceaux ne sont pas friables. Le point d'inflexion a pour coordonnées ( 85,1 ; 2,5 ). Un autre point d'inflexion est visible vers  $T = 630^{\circ}\text{C}$ . La déshydratation est rapide.

FV8 ( opale cristal devenue laiteuse avec jeux de couleurs ) : Les deux morceaux sont devenus gris-marron sans jeux de couleurs avec une partie transparente incolore qui les enrobe très partiellement. Ils ne sont pas friables.

Le point d'inflexion à ( 79,5 ; 1,6 ) montre l'amorce de la transformation rapidement menée. La déshydratation est là aussi rapide.

## 2- SURFACE SPECIFIQUE

La détermination de la surface spécifique de chacun des échantillons FV était un élément intéressant à obtenir. C'est la mesure de la surface accessible, rapportée à l'unité de masse, habituellement en  $\text{m}^2/\text{g}$ .

La surface spécifique est une indication de la texture d'un solide.

La texture précise la morphologie interne des particules qui compose le solide, son volume poreux total ouvert, la forme de ses pores, et la répartition de la surface spécifique en fonction du rayon des pores.

On aboutit à la détermination de la surface spécifique grâce au tracé des courbes d'isotherme d'adsorption.

### A- Phénomène physique

Les explications suivantes représentent un résumé très succinct d'un extrait des Mémoires de la Société des Sciences de Liège (Lecloux, 1971).  
J'ai limité la quantité d'informations afin de permettre au lecteur d'appréhender le phénomène avec les outils les plus simples.

Lorsque dans une enceinte fermée on soumet un solide finement divisé à une certaine pression de gaz ou de vapeur, on observe une diminution progressive de la pression du gaz et une augmentation de la masse du solide jusqu'à l'établissement d'un équilibre. On dit que le solide adsorbe le gaz.

Cette condensation de molécules gazeuses à la surface du solide est un phénomène d'adsorption. La matière qui adsorbe est appelée l'adsorbant, le gaz adsorbé est l'adsorbat.

C'est une réaction exothermique puisque les gaz ainsi fixés sur une surface perdent des degrés de liberté. La chaleur d'adsorption est du même ordre de grandeur que la chaleur de condensation.

L'adsorption physique résulte de l'attraction des molécules de gaz par des forces de Van Der Waals émanant de la surface du solide.

On ne parlera pas dans ce qui suit d'adsorption chimique.

La quantité  $v$ , de gaz adsorbé par gramme de solide dépend de la pression d'équilibre,  $p$ , de la température  $T$ , de la nature du gaz et du solide :

$$v = f(p, T, \text{gaz, solide})$$

Les équilibres d'adsorption sont ainsi représentés par les courbes donnant la quantité de gaz adsorbé exprimée en volume ou en nombre de molécules, par gramme d'absorbant ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ), en fonction de la pression relative d'équilibre  $p/p_0$ .

$p/p_0$  : rapport de la pression d'équilibre d'adsorption à la pression de vapeur saturante de l'adsorbat.

Ces courbes sont des isothermes d'adsorption et sont notées  $v = f(p/p_0)$  à  $T$  donnée, pour un gaz et un solide donnés. L'isotherme d'adsorption est déterminée à la température de liquéfaction de la vapeur utilisée comme adsorbat. En principe n'importe quelle vapeur peut être utilisée comme adsorbat. Pour l'étude des matériaux poreux, c'est l'adsorption d'azote à la température normale d'ébullition de l'azote liquide (78 K) qui est en général utilisée. L'argon mais aussi le krypton peuvent être utilisés. Ce sont des gaz peu réactifs, leurs molécules sont petites et sphéroïdales. Ce dernier détail a toute son importance lors des calculs de surfaces spécifiques (voir  $S_{\text{bet}}$ ).

Ces fonctions ont des formulations plus ou moins complexes selon les phénomènes physiques pris en compte. Dans les théories avec modèles physiques simplifiés, on ne considère que les forces perpendiculaires à la surface du solide.

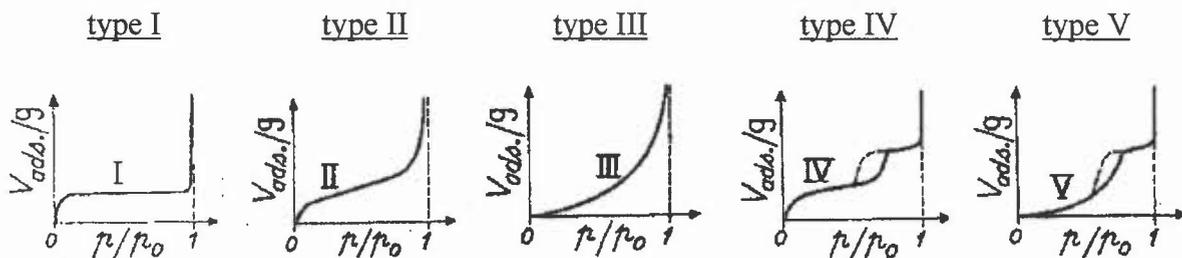
Le type d'isotherme le plus simple a été défini par Langmuir : les sites à la surface du solide sont occupés au fur et à mesure de l'augmentation de la quantité de gaz présent dans la chambre d'analyse jusqu'à la formation d'une mono couche de gaz occupant tous les sites.

La théorie de Brunauer, Emmett et Teller (B.E.T) traite de l'adsorption multimoléculaire. Ils ont établi une relation qui, même si elle ne décrit pas

rigoureusement le comportement de la matière, n'en demeure pas moins très largement utilisée. Ils ont en effet supposé que l'adsorption d'une molécule sur une autre molécule isolée était possible, et que les interactions latérales entre molécules voisines dans une même couche étaient nulles. Leur modèle ne tient pas compte non plus de l'hétérogénéité de la surface du solide. Ces « simplifications » font que l'équation BET est applicable en pratique pour des pressions relatives  $p/p_0$  comprises entre 0,05 et 0,35.

On compte 5 types principaux d'isothermes caractéristiques des interactions entre l'adsorbant et l'adsorbant et qui dépendent de la texture du solide examiné. Il existe bien sûr des cas limites donc difficilement classables dans les 5 groupes cités.

Les 5 types d'isothermes d'adsorption physique :



Lorsque l'on compare les isothermes déterminées expérimentalement aux relations théoriques, on peut calculer les valeurs de certains paramètres et en déduire certaines propriétés superficielles du solide. C'est sur ce principe que repose la détermination de la surface spécifique. La surface spécifique BET,  $S_{bet}$ , est actuellement considérée comme la valeur la plus probable de la surface spécifique d'un solide. Elle ne peut être déterminée valablement qu'à partir d'isothermes des types II et IV, heureusement très répandues.

L'équation BET est la suivante :

$$\frac{p}{v(p_0 - p)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{c-1}{v_m c} \cdot \frac{p}{p_0}$$

$v$  est le volume de vapeur saturante adsorbé par 1 g de solide sous une pression  $p$

$p_0$  est la pression de vapeur saturante à la température de l'essai

$v_m$  est le volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche d'adsorbant exprimé en  $cm^3/g$  ;  $c$  est une constante caractéristique du système gaz-solide étudié.

Si l'on porte les valeurs du premier membre de la relation BET en fonction de  $p/p_0$ , on obtient une droite.

La pente de cette droite est notée  $a$ , l'ordonnée à l'origine  $b$ .

$v_m$  est donc donné par :

$$v_m = \frac{1}{a + b}$$

La valeur de  $v_m$  permet le calcul de la surface spécifique du solide étudié. En effet,  $S_{bet}$  du solide est égale à la surface occupée par une molécule de vapeur,  $s$ , multipliée par le nombre de molécules contenues dans  $v_m$  :

$$S_{bet} = \frac{s \cdot v_m \cdot N}{V_m}$$

$N$  est le nombre d'Avogadro

$V_m$  est le volume occupé par une mole de vapeur (22414 cm<sup>3</sup>/mole)

$s$  est l'aire que l'on associe à chaque molécule de gaz de telle sorte que l'aire totale de la surface soit égale à la somme des aires moléculaires. Elle représente ainsi une aire de pavage. Il est donc important de connaître l'arrangement des molécules entre elles. Les auteurs BET ont arbitrairement admis que l'arrangement en surface était hexagonal, les molécules étant jointives. On admet qu'à l'état adsorbé les molécules sont sensiblement à la même distance qu'à l'état liquide. Dans le liquide l'arrangement des molécules est hexagonal compact, la substance adsorbée formant comme une « phase » dense analogue à celle du liquide.

$s$  se calcule à partir des masses volumiques des liquides.

Finalement on obtient  $S_{bet} = 0,269 \cdot s \cdot v_m$

Pour l'azote liquide à 78 K, la valeur admise de  $s$  est 16,27 Å<sup>2</sup>. D'où  $S_{bet} = 4,37 v_m$ .

## B- Description des manipulations

La mesure de cette surface spécifique se fait par un appareil qui relève de techniques manométriques.

Il comporte une cellule d'adsorption, un volume étalonné, un capteur adapté au domaine de pressions utilisées.

Appareil utilisé : Analyseur de surface spécifique et chémisorption, marque Micromeritics ASAP 2010.

Etapes préliminaires :

- La masse de l'échantillon ne doit être ni trop importante car le dégagement de chaleur lors de l'adsorption est lent à dissiper, ni trop petite pour qu'il soit représentatif du solide dont il est extrait.

La masse des échantillons testés varie de 0,03 à 0,45 g, en fonction de la matière disponible, aussi.

- Le tube dans lequel est placé l'échantillon est scellé par un bouchon spécial, très étanche à l'air, que l'on teste systématiquement. On pratique un test de fuite : on

pompe pendant 10 min à température ambiante, puis arrêt d'une minute au terme de laquelle on vérifie si le vide obtenu n'est pas modifié.

- L'étape suivante est une opération de nettoyage de l'échantillon par un dégazage sous vide (de l'ordre de 4 micromètres de Hg) à 100°C. Il faut vaporiser les substances étrangères fixées par le solide, ou celles présentes à l'intérieur de l'appareil pour connaître la quantité réelle de gaz adsorbé.

- On place ensuite une jaquette isothermique autour du tube d'analyse pour garder l'échantillon à la température de 77,3 K. En effet, les gaz doivent être maintenus en dessous de leur température critique pour être adsorbés par l'échantillon.

Il est possible de déterminer le nombre de molécules adsorbées, et ainsi de connaître la surface spécifique de l'échantillon, en tenant compte de la diminution de pression, de la température du gaz et du volume du contenant. Le volume du contenant, appelé aussi volume mort = le volume interne de l'appareil + le volume du tube d'analyse – le volume de l'échantillon.

Ce volume mort correspond à la différence des valeurs notées « cold freespace » et « warm freespace » dans les résultats. Le volume interne de l'appareil est étalonné en fonction des pressions du gaz introduit. On le connaît donc jusqu'à la valve située avant le tube d'analyse.

Le volume mort est mesuré en utilisant de l'hélium, un gaz non adsorbant – du moins de manière négligeable – à la température de l'azote liquide. On introduit l'hélium à une pression donnée. Dans notre cas elle était de 800 mm de Hg. Puis on ouvre la valve. La pression d'équilibre est mesurée. On aboutit alors à la valeur du volume mort, l'expérience se faisant à température constante.

Le principe est le même que celui qui régit le fonctionnement du pycnomètre.

- La pompe évacue ensuite l'hélium précédemment introduit. Et l'on recommence la manipulation cette fois avec une vapeur d'azote dans le but de déterminer la pression d'azote saturante  $p_0$  à la température de l'essai, 77,3 K. Dès qu'une diminution de la pression est perçue par le capteur, cela indique le début d'une adsorption. C'est à dire le début d'une condensation. On obtient pour la valeur de la pression d'azote saturante  $p_0$ ,  $p_0 = 776$  mm Hg.

- La valeur de  $p_0$  obtenue, la pompe refait le vide. Les analyses peuvent commencer.

Analyses :

Une quantité de vapeur d'azote est introduite et mise en contact avec le solide à une pression connue. Lorsque l'équilibre est atteint, une nouvelle mesure de pression permet de déterminer la quantité de vapeur contenue dans l'appareil après la première adsorption. La différence entre ces deux mesures définit la quantité de vapeur adsorbée par l'échantillon à la pression correspondant à l'équilibre. Le gaz est ensuite évacué par les pompes à vide. Puis on réintroduit une nouvelle quantité



de vapeur permettant de répéter les mesures pour une nouvelle pression. Cette opération est réitérée jusqu'à ce que la pression de saturation  $p_0$  soit atteinte. La plage de pressions relatives  $p/p_0$  comprises entre 0,05 et 0,35 est balayée. Les droites sont tracées. Grâce aux valeurs de la pente et de l'ordonnée à l'origine obtenues pour chaque droite, on calcule les valeurs expérimentales des surfaces spécifiques de chaque échantillon.

### C- Résultats

L'annexe 2 regroupe l'ensemble des résultats fournis par le logiciel. On obtient pour chaque échantillon, une droite et le calcul de sa surface spécifique. Les résultats sont consignés dans le tableau récapitulatif noté Tableau 1 ci-dessous.

Il ne m'a pas été possible de décrire l'aspect des échantillons après l'expérience. Seuls deux sur les huit me sont parvenus.

FV1 : après dégazage, le morceau a une couleur laiteuse nuancée d'orange léger, de même dureté que l'échantillon témoin.

FV5 : pas de modification de couleur et de dureté avec l'échantillon témoin.

Tableau 1 :

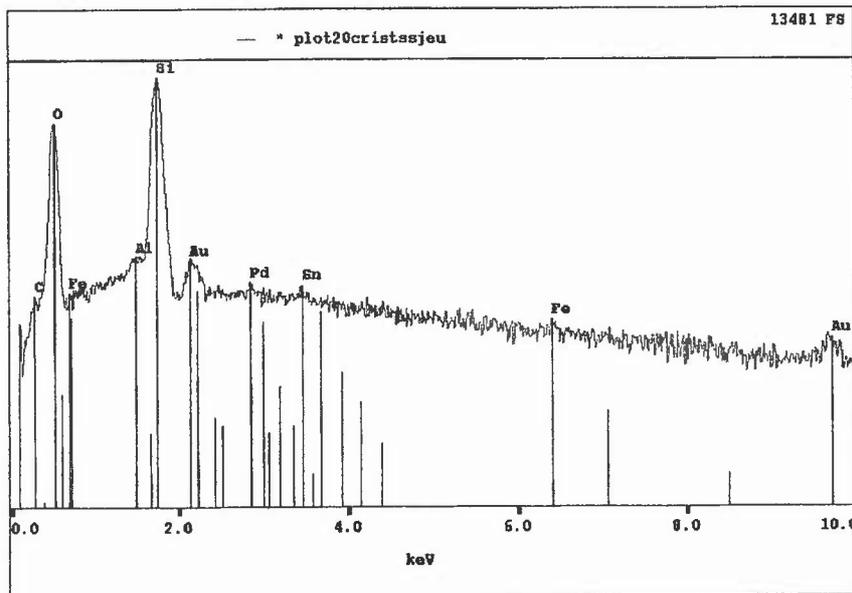
	<b>FV1</b> opale de feu gemme	<b>FV2</b> opale de feu déstabilisée	<b>FV3</b> opale cristal	<b>FV4</b> opale cristal fracturée	<b>FV5</b> opale chocolat	<b>FV6</b> opale chocolat déstabilisée	<b>FV7</b> opale cristal sans jeu de couleurs	<b>FV8</b> opale cristal laiteuse avec j de couleurs
Surface spécifique en $m^2/g$	19.5 +/- 0.1	157.5 +/- 0.8	1.5 +/- 0.05	0.4 +/- 0.02	11.8 +/- 0.2	8.7 +/- 0.06	1.2 +/- 0.06	194.8 +/- 0.6

#### IV – ANALYSES COMPLEMENTAIRES

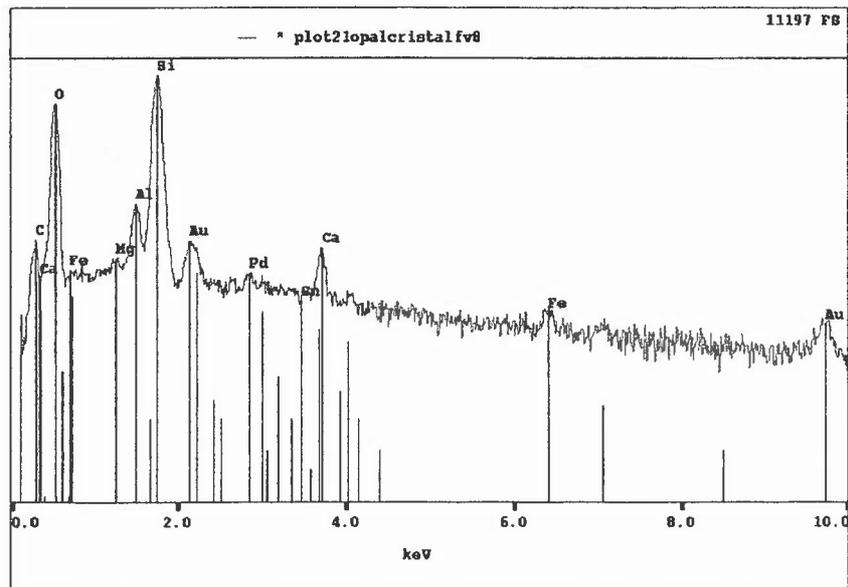
##### 1 - MEB

Les spectres, en échelle logarithmique, sont consignés dans l'annexe 3. Je donne ci-dessous deux exemples, les spectres des échantillons FV7 et FV8. On observe une modification dans la composition chimique de la gemme (apparition des éléments Ca et Mg) qui s'accompagne d'une déstabilisation.

FV7 :



FV8 :



Les échantillons ont été recouverts d'un film très fin et conducteur d'or palladié pour une analyse chimique qualitative. Les spectres obtenus montrent les éléments majeurs présents dans les cibles.

On observe les signaux intenses et attendus du silicium et de l'oxygène.

Apparaissent également ceux de l'or et du palladium. Le signal de l'étain, présent pour FV7 et FV8, est probablement dû au polissage à la potée d'étain, celui du carbone est un artéfact du porte-échantillon en graphite.

Le tableau 2 donne la liste des signaux répertoriés pour chacun des échantillons à l'exclusion de ceux cités précédemment :

Tableau 2 :

	<b>FV1</b> opale de feu gemme	<b>FV2</b> opale de feu déstabilisée	<b>FV3</b> opale cristal	<b>FV4</b> opale cristal fracturée	<b>FV5</b> opale chocolat	<b>FV6</b> opale chocolat déstabilisée	<b>FV7</b> opale cristal sans jeu de couleurs	<b>FV8</b> opale cristal laiteuse avec je de couleurs
Eléments présents	Mg K Ca Al Fe	Ca Al Fe C	Al	Ca Al Fe C	K Ca Al Fe C	Na Mg K Ca Al Fe	Al Fe Sn C	Mg Ca Al Fe Sn C

## 2 - SPECTROMETRIE RAMAN

Les spectres ont été obtenus avec le spectromètre Raman Brucker RFS 100 à l'IMN de Nantes et sont consignés dans l'annexe 5.

Le domaine d'enregistrement va de 100 à 3500  $\text{cm}^{-1}$ .

Chaque spectre est le résultat d'une accumulation de 1000 spectres. La résolution est de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

Le laser utilisé a les caractéristiques suivantes : laser YAG-Néodyme associé à une longueur d'onde de 1064 nm, à une puissance de 350 mW.

Les spectres sont réalisés à la température ambiante.

Ostrooumov et ses collègues (Ostrooumov et al., 1999) ont utilisé ce même appareil dans les mêmes conditions pour faire des spectres d'opales du Brésil et du Mexique pour lesquels le domaine d'enregistrement est étendu à 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Les spectres des opales d'Ethiopie montrent des caractéristiques similaires.

La plupart des spectres présentent un massif important aux faibles nombres d'onde. Les maxima apparents sont compris entre 305 et 359  $\text{cm}^{-1}$ , les sommets sont aplatis et montrent, dans la moitié des cas, un aspect dentelé du au bruit. On observe un doublet net pour FV6 à 305 et 345  $\text{cm}^{-1}$ .

On observe parfois une série de raies étroites aux alentours de 107, 164, et 206  $\text{cm}^{-1}$ , et un épaulement discret vers 410  $\text{cm}^{-1}$ , ces raies appartenant à la cristobalite et à la tridymite selon les spectres présentés par Ostrooumov (1999).

Notons que dans aucun des spectres la raie à 465  $\text{cm}^{-1}$ , qui est la raie principale du quartz, n'apparaît.

D'autres bandes dans le domaine moyen, se situent vers 780 et 1077  $\text{cm}^{-1}$ , dues aux vibrations des groupements Si-O dans la cristobalite, accompagnées d'une autre bande d'intensité plus faible en général, présente vers 960  $\text{cm}^{-1}$  provoquée par les vibrations du groupement Si-OH.

On observe aussi une bande large et peu intense entre 1600-1620  $\text{cm}^{-1}$  due aux vibrations H-O-H (Ostrooumov et al, 1999). Et enfin, un massif entre 2750-3500  $\text{cm}^{-1}$ . C'est la bande caractéristique de l'eau moléculaire. Ce massif montre parfois un maximum local vers 2920-2940 ou vers 2740  $\text{cm}^{-1}$ . Il montre un épaulement systématique vers 3300  $\text{cm}^{-1}$ .

Seul le spectre de FV8 dénote. Les signaux de l'opale sont faibles mais sous-jacents. On les distingue essentiellement vers 300  $\text{cm}^{-1}$  par une bande large puis un massif dont l'intensité maximale est à 2921  $\text{cm}^{-1}$ , qui est la signature de l'eau moléculaire, déplacé cependant par rapport aux autres échantillons.

## V – DISCUSSION

### TABLEAU RECAPITULATIF

Le Tableau 3 récapitule les résultats pour chaque expérience menée lors de cette étude.

La discussion a été structurée en six paragraphes dans lesquels j'analyse les résultats par ligne ou par groupement de lignes lorsque cela s'avère judicieux, tout en faisant référence aux diverses courbes lorsque nécessaire.

Tableau 3 :

	<b>FV1</b> opale de feu gemme	<b>FV2</b> opale de feu déstabilisée	<b>FV3</b> opale cristal	<b>FV4</b> opale cristal fracturée	<b>FV5</b> opale chocolat	<b>FV6</b> opale chocolat déstabilisée	<b>FV7</b> opale cristal sans jeu de couleurs	<b>FV8</b> opale cristal laiteuse avec jeu de couleurs
IR	1.40	1.37	1.423	1.428	1.43	1.43	1.42	trop poreux absorbe la liqueur
PS	1.86	1.56	2.03	2.01	1.91	2.05	1.99	1.55
% d'eau en masse	19.125	21.728	9.338	9.198	4.311	4.806	9.201	6.624
aspect des résidus	nombreux fragments non friables	intact, non fiable	fragments très friables	fragments très friables	même aspect que l'échantillon témoin	intact, non fiable	intact, non fiable	intact, non fiable
couleur des résidus	incolores à laiteux, couleurs spectrales vives	plus orangés	blancs, aspect émaillé, couleurs spectrales discrètes	blancs et beiges, aspect émaillé, couleurs spectrales discrètes	même couleur que l'échantillon témoin	moins orangés, jonctions blanchâtres entre les cristaux	incolore avec des traces de calcination, belles couleurs de diffraction	gris marron sans jeu de couleur
Surface spécifique en m <sup>2</sup> /g	19.5 +/- 0.1576	157.5 +/- 0.8219	1.488 +/- 0.04548	0.3943 +/- 0.01973	11.8 +/- 0.1622	8.687 +/- 0.06229	1.234 +/- 0.05853	194.8 +/- 0.5657
Eléments présents	Mg K Ca Al Fe	Ca Al Fe C	Al	Ca Al Fe C	K Ca Al Fe C	Na Mg K Ca Al Fe	Al Fe Sn C	Mg Ca Al Fe Sn C

1) Les mesures d'indices ont été faites avec un réfractomètre de manufacture russe, avec une précision de lecture de 0,001 ; les mesures de masse volumique ont été faites avec une balance Mettler AC 230, avec une précision de 0,001 ct pour les pesées.

Une remarque concernant les échantillons les plus poreux FV2 et FV8 lorsqu'ils sont plongés dans l'eau : il se dégage de nombreuses petites bulles de gaz pendant que la partie laiteuse s'estompe peu à peu, au fur et à mesure que l'échantillon absorbe l'eau. La masse dans l'eau prise en compte pour le calcul du poids spécifique est celle notée dès le début de l'expérience, au plus tôt. C'est celle qui permet d'en obtenir la meilleure valeur du poids spécifique.

Par curiosité je les ai laissés dans le becher jusqu'à ce que la partie laiteuse ait entièrement disparu, une valeur stable étant affichée par la balance. Il n'y a alors plus de gaz évacué.

Pour FV2, la masse dans l'eau au tout début de l'expérience est de 0,0518 g, la masse dans l'eau à la fin de l'expérience est de 0,0712 g. Cela représente une absorption de 0,0194 g d'eau pour un échantillon de 0,1418 g (masse initiale dans l'air), c'est à dire une augmentation de 13,7 % de sa masse.

Pour FV8, on note une absorption de 0,0058 g d'eau pour un échantillon de 0,0478 g, c'est à dire 12 % d'augmentation.

Cette capacité d'absorption est à mettre en rapport avec la surface spécifique très élevée de ces deux échantillons.

. Une autre remarque concerne le rapport entre les indices de réfraction et la teneur en eau des opales : plus les opales contiennent de l'eau, plus leur IR est faible. Le tableau montre bien cette corrélation. Ceci est en accord avec ce qui a été établi par Langer et Flörke (1974).

Ces auteurs vont plus loin en disant que plus une opale contient d'eau plus son PS est faible. Ce n'est pas vérifié avec nos échantillons. En effet, FV2 et FV8 ont sont ceux qui ont les densités les plus faibles et pourtant l'un contient presque 3 fois plus d'eau que l'autre pour atteindre 22% ! Le tableau met en évidence un autre contre exemple. En effet, FV6 est l'un des échantillons contenant le moins d'eau (4,8 %) et pourtant son poids spécifique est celui d'un échantillon contenant deux fois plus d'humidité.

. En ce qui concerne l'échantillon FV2, la première lecture donne 1,37. Cependant si on laisse la pierre sur l'hémicylindre du réfractomètre, après quelque temps, l'indice peut prendre la valeur de 1,39. Puis l'on ne distingue plus rien, la lecture est impossible à faire. La pierre adhère sur l'hémicylindre, et une fois décollée on constate qu'elle a absorbé le liquide de contact.

Il est dommage de ne pas avoir pu prendre l'indice de réfraction de FV8. Cet échantillon était tellement poreux qu'il absorbait le di-iodométhane instantanément. Impossible donc d'établir un contact optique. Il était inutile de saturer la pierre de ce liquide, la lecture de l'indice n'aurait pas été celui de la pierre ! Cependant son PS est de 1,55 et l'on peut raisonnablement penser que son IR est proche de 1,37 par comparaison avec les autres échantillons.

2) Le bouquet de courbes tracées sur la même feuille montre une variété de comportements très étonnante tant au niveau du pourcentage de la perte de masse que dans l'aspect général des courbes.

FV5-6-7-8 sont très similaires au pourcentage de perte de masse près, FV1-2-3-4 ont une forme qui dénote.

- J'observe que les courbes des  $FV_{\text{paires}}$  ne sont pas systématiquement au dessus ou au dessous de celles des  $FV_{\text{impaires}}$ .

C'est à dire que les pierres déstabilisées ne contiennent pas plus/moins d'eau en général que leur homologue jugée stable.

- Pour la plupart des couples d'opales (constitués de la partie gemme et de la partie déstabilisée), je constate que le pourcentage de perte de masse est d'un même ordre de grandeur, de même que l'allure de leur courbe respective montre de grande similitude. Par exemple, les courbes de FV3 et FV4 sont presque superposables et montrent ainsi un comportement de la matière au cours du chauffage quasi identique.

Dans les couples FV1-2 et FV5-6, c'est l'échantillon déstabilisé qui perd le plus d'eau. Dans les couples FV3-4 et FV7-8, c'est l'inverse. Donc la teneur en eau ou la perte en eau ne sont pas directement reliées à la déstabilisation.

D'autre part, les points d'inflexion indiquent que dans tous les cas sauf FV7 et FV8 le processus de déshydratation commence à ralentir aux environ de 100°C. Pour les deux exceptions il faut aller jusqu'à 500°C ! Ceci indique donc des natures de l'eau extrêmement différentes. Graetsch H.(1994) parle de deux paliers lors du chauffage de quartz microcristallin, l'un à 150°C au cours duquel s'évacue l'eau moléculaire en porosités ouvertes et l'autre à 600°C où l'eau moléculaire en porosité fermée et presque tous les groupements silanols (SiOH) sont évacués. Cela s'observe aussi pour les opales.

- Cependant, la perte de masse varie considérablement entre les couples d'opales définis plus haut. On note des variations dans la teneur en eau allant de 4% à presque 22% du poids de la pierre !

Les résultats de Pearson (1985) montrent une variation plus faible pour les opales d'Australie, allant de 5,5 à 8 % du poids de la pierre. Les spécimens qu'il a utilisés proviennent d'Australie Méridionale (échantillon de Mintabie et de Coober Pedy) et de la Nouvelle Galle du Sud (échantillons de Lightning Ridge et White Cliffs).

La cause de ces variations notables de perte en eau est probablement à relier au mode de formation différent des opales.

3) La description des résidus est à mettre en parallèle avec les résultats des ATG.

La distribution de l'eau dans la charpente silicatée des opales peut expliquer les différences d'aspects entre les résidus après le chauffage.

Nous savons qu'il est possible de trouver cette eau sous forme liquide, en inclusion, piégée dans des vides ou des défauts de structure, mais aussi sous forme moléculaire (Graetsch, 1994), les molécules d'eau isolées se logeant alors dans le réseau.

Les résidus de FV3 et de FV4 sont très friables et peu durs. Les quelques morceaux se réduisent en une poussière fine sous la pression des doigts. Ceci suggère que les

molécules d'eau sont très uniformément réparties dans la matière. Il semblerait même que ce soit une matière transformée par le chauffage, qu'il y ait donc eu une réaction chimique.

Cette matière explose littéralement au cours du chauffage. Les deux mesures de surfaces accessibles ont les plus faibles valeurs de l'échantillonnage. Bien qu'elles aient des valeurs appréciables, elles signifient l'existence plus ou moins fréquente de lacunes, pores ou cavités. Ici, moins fréquentes relativement aux autres échantillons.

L'explication au fait que FV2 après ATG ne se soit pas désagrégé serait que les cavités soient en contact les unes avec les autres, permettant ainsi à l'eau située en profondeur dans la pierre d'être évacuée par de véritables canaux de diffusion (Pearson, 1985). Sa surface spécifique est extrêmement élevée et l'ATG ne s'est accompagnée d'aucune transformation physique d'importance. Son poids spécifique a une valeur faible.

D'autre part, il est à noter que l'échantillon colle, lorsque appliqué sur la langue. Je fais la même remarque pour FV8 qui lui aussi a une surface spécifique très importante.

FV1 a explosé en une multitude de petits morceaux non friables et durs. Cet échantillon se révèle lui aussi très poreux, cependant l'agencement interne des pores se semble pas créer ces canaux décrits plus hauts. De plus l'eau contenue dans cette opale serait de l'eau liquide nichée dans les défauts de la structure qui seraient d'autant de zones de faiblesse lors du chauffage.

FV5 et FV6 sont les opales qui contiennent le moins d'eau et qui sont les moins affectées par le chauffage. Même si leur surface spécifique est relativement élevée, l'évacuation de l'eau se fait sans heurts internes, les échantillons ne voient pas leur aspect se modifier.

4) On observe une variation parfois importante de la surface spécifique entre l'échantillon stable et déstabilisé, que ce soit en gain ou en perte, pour une même couleur et plus globalement pour les opales issues d'un même gisement à une même profondeur d'extraction.

5) On constate l'apparition ou la disparition systématique d'éléments comme le calcium, le magnésium, le sodium et le potassium entre les échantillons stables et leur double déstabilisé sans que l'on puisse à coup sûr attribuer la déstabilisation à l'un ou l'autre. Par exemple, l'élément potassium est présent dans l'opale de feu, absent dans la partie opale de feu déstabilisée et cependant il est présent non seulement dans l'opale chocolat stable mais aussi dans sa partie déstabilisée.

Je ne peux faire que des remarques très générales :

- a) tous les échantillons contiennent de l'aluminium et du fer. Seul FV3 ne contient pas de fer.
- b) omniprésence des éléments alcalins sauf pour FV3.

Les éléments alcalins sont naturellement abondants dans la nature et les échanges atomiques entre le silicium, l'aluminium, le fer et le magnésium sont

fréquents. Notons aussi que la tridymite et la cristobalite incluent facilement grâce à leur charpente cristalline « ouverte » des impuretés telles que l'aluminium, le sodium et le potassium (Heaney, 1994).

Ces éléments alcalins font partie du groupe IA et IIA de la table des éléments périodiques. Le calcium et le magnésium peuvent perdre les deux électrons de leur couche externe se transformant en ion  $\text{Ca}^{++}$  et  $\text{Mg}^{++}$ . Le sodium et le potassium peuvent en perdre un, se transformant en ion  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$ .

L'aluminium se substitue facilement au silicium. Ces deux éléments se suivent dans le tableau de Mendeleïev. L'aluminium peut perdre trois électrons, le silicium peut en perdre quatre. Le silicium s'associe à l'oxygène qui peut capter deux électrons pour former une molécule de silice,  $\text{SiO}_2$ . La substitution du silicium par l'aluminium va s'accompagner d'un excès de charge négative pour la charpente silicatée. Pour atteindre une charge électriquement neutre, la structure doit capter une charge positive.

La source la plus simple de cette charge est fournie soit par un proton  $\text{H}^+$  ou bien un ion  $\text{H}_3\text{O}^+$  de l'eau, ce qui rend les sites  $\text{Al}^{3+}$  très acides et donc capables d'oxyder les matériaux. L'oxydation du fer serait-elle la cause de la couleur chocolat de certaines opales Ethiopiennes ? Une autre source de charges positives est fournie par les cations du groupe IA. Il faut bien voir que la substitution des atomes de silicium par les atomes d'aluminium se fait dans toute la matière et que la présence rapprochée de plusieurs ions  $\text{Al}^{3+}$  autorise l'introduction dans la structure d'ions du groupe IIA. La neutralité électrique sera de toute manière assurée.

L'existence d'échanges cationiques dans les structures en formation est probablement une autre cause aux variations notables de perte en eau constatées dans la partie V – 2, entre des opales d'origine géologique différente mais aussi au sein d'un même gisement. Vu les différences de composition chimique entre les échantillons stables et déstabilisés, il est probable que la force induisant la déstabilisation soit d'origine structurale.

La présence de ces ions constitue des impuretés logées dans des sites intersticiels de la structure de l'opale. L'article écrit par Kronenberg, « Hydrogen specification and chemical weakening of quartz », fait le point sur les résultats récents concernant le rôle de ces « défauts » hydrogène dans les processus de déformation interne des quartz (fractures, dislocations, glissements au cours de la croissance du cristal) qui résultent d'interactions chimiques avec l'eau. La présence de ces sites à l'intérieur de la structure cristalline augmente la mobilité des atomes d'oxygène, ces défauts hydrogène ayant eux-même une grande capacité de mouvement, comme d'ailleurs les cations monovalents qui peuvent migrer. Cela influencerait les propriétés de transport de charges électriques. Ils provoquent aussi des échanges ioniques entre les inclusions fluides affectant ainsi leur composition.

Il est intéressant de mettre en parallèle les résultats obtenus pour certains échantillons avec les informations contenues dans l'article écrit par Higgins (1994), sur la structure, la formation et les propriétés des zéolites, dont je donne

un rapide aperçu dans l'annexe 5. Pour résumer rapidement, les zéolites appartiennent à la famille des tectosilicates (comme le quartz ou les feldspaths). Leur structure particulière est composée d'une charpente tétraédrique occupée par un atome de silicium ou d'aluminium, les atomes d'oxygène occupant les sommets des tétraèdres, dont l'arrangement final ménage des espaces internes en forme de pores et de canaux (diamètre de 3 à 8 angströms). Un certain nombre de tétraèdres sont liés à un cation compensateur ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  ou  $\text{Ca}^{++}$ ) afin que l'ensemble soit neutre au point de vue des charges électriques. Le rapport Si/AL ainsi que la nature des ions compensateurs conditionnent les propriétés des zéolites. On observe des propriétés de catalyse, d'échanges cationiques, d'adsorption et d'autres décrites ci-après.

La comparaison que je tente d'établir entre certains de mes échantillons et les zéolites se base sur les observations suivantes :

- les échantillons FV2 et FV8 ont une surface spécifique très élevée. C'est à dire qu'ils adsorbent facilement les gaz et les vapeurs.
- ils possèdent tous deux un grand volume poral puisque capables d'adsorber jusqu'à 12% pour l'un et 14% pour l'autre de leur poids sec. Notons que certaines zéolites adsorbent jusqu'à 30% de leur poids sec.
- ils contiennent comme tous les autres échantillons de l'aluminium et des éléments alcalins.
- ils sont de plus restés intacts après l'ATG, ce qui prouve leur grande stabilité thermique après un chauffage à 700°C.

Ils ont, très clairement, un comportement tout à fait analogue à celui décrit pour les zéolites.

Il aurait été instructif de pousser les comparaisons plus avant en ce qui concerne les propriétés physiques mesurables facilement par le gemmologue : quels sont les indices de réfraction et les poids spécifiques des zéolites ? ces caractéristiques se rapprochent-elles de celles de nos échantillons ? Mais nous l'avons remarqué, ces caractéristiques physiques sont justement difficiles à obtenir vu la grande porosité des matériaux.

Je suppose que les différentes familles qui composent les zéolites doivent avoir en commun cette densité peu élevée qui caractérise ces matériaux, aérés comme des « mousses de silices ». Il aurait été de même très intéressant de déterminer précisément la composition chimique de nos opales afin d'établir le rapport Si/Al, le pourcentage d'aluminium, ce qui nous permettrait d'étudier les compensations au niveau des charges électriques faites au sein de la matière.

En effet, le processus d'échange cationique, au moins en ce qui concerne les zéolites, s'effectue en remplaçant un atome "échangeable" de la structure et faisant partie du groupe IA du tableau périodique, par un autre atome du groupe IA pris dans une solution ou le milieu extérieur, ou bien par remplacement de deux atomes du groupe IA dans la zéolite par un atome du groupe IIA extérieur (Mumpton, 2003).

Cependant les zéolites se distinguent des opales au niveau cristallographique. Ce sont des cristaux par opposition aux opales qui, même si elles montrent des zones parfaitement ordonnées de sphérules en empilement cubique ou hexagonal compact, n'en sont pas moins largement amorphes.

6) Ce paragraphe est réservé à l'interprétation des spectres Raman de mes échantillons.

Je me baserai dans ce qui suit, sur les résultats obtenus par Ostrooumov et ses collègues dans leur étude sur « Les spectres Raman des opales : aspect diagnostique et aide à la classification ».

Pour ce faire, j'ai résumé dans le Tableau 4 ci-dessous, les principaux éléments sur lesquels j'établirai mes comparaisons.

Ce tableau donne les maxima apparents aux faibles nombres d'onde, les maxima pour les huit échantillons de la bande à  $3000\text{ cm}^{-1}$ . Il montre leurs intensités respectives ainsi que leur rapport d'intensité.

Tableau 4 :

	FV1 opale de feu gemme	FV2 opale de feu déstabilisée	FV3 opale cristal	FV4 opale cristal fracturée	FV5 opale chocolat	FV6 opale chocolat déstabilisée	FV7 opale cristal sans jeu de couleurs	FV8 opale cristal laiteuse avec jeu de couleurs	opales mexicaines	opales brésiliennes
position du max apparent ( $\text{cm}^{-1}$ )	359	350	328	329	329	305-345	337	209	entre 325 et 328	entre 380 et 400
max dans la bande à $3000\text{ cm}^{-1}$	3214	3203	3208	3208	3186	3206	3209	2921	3205 à 3224	3214 à 3230
I max apparent	0.01581	0.01234	0.01467	0.0275	0.003675	0.0547	0.00394	0.0834	~ 0.008	~ 0.025
I eau moléculaire	0.003837	0.002139	0.00326	0.00418	0.001108	0.00286	0.00119	0.0129	~ 0.003	~ 0.006
Rapport des intensités	4.12	5.77	4.5	6.58	3.32	19.13	3.31	6.46	environ 2	entre 3 et 4

- On peut utiliser le maximum apparent de la bande principale aux faibles nombres d'onde pour caractériser le degré de cristallisation d'une opale.

Dans leur étude, cette position évoluait de  $325\text{ cm}^{-1}$  environ pour les opales mexicaines, vers  $400\text{ cm}^{-1}$  pour les opales brésiliennes et  $410$  à  $450\text{ cm}^{-1}$  un doublet, pour les opales d'Australie. Le verre de silice montre un doublet vers  $440$  et  $490\text{ cm}^{-1}$ .

Il est clair que selon ce critère les opales d'Ethiopie sont « bien » cristallisées, qu'elles montrent un ordre à courte distance auquel est sensible la spectrométrie de diffusion Raman.

Les maxima des opales d'Ethiopie se situent dans une position intermédiaire de ceux des opales mexicaines et brésiliennes. Cela permet une classification des

opales en fonction de leur cristallinité, les opales mexicaines étant les mieux cristallisées.

- Il faut signaler la présence constante d'un massif plutôt large aux alentours de  $3000\text{ cm}^{-1}$  pour nos huit échantillons. Cette bande signe la présence de l'eau. D'après Ostrooumov et ses collègues, l'élargissement de ce massif en passant des opales mexicaines à celles du Brésil puis d'Australie, et son déplacement vers de plus faibles nombres d'ondes indique une amorphisation. Les maxima relevés pour nos opales sont compris entre  $3186$  et  $3214\text{ cm}^{-1}$ . La position de ces maxima est sensiblement identique à celle des opales du Brésil. Seul FV8 montre un maximum à  $2921\text{ cm}^{-1}$ .
- Pour finir, l'intensité et la largeur des bandes du groupement OH et de  $\text{H}_2\text{O}$  peuvent être mesurées, donnant une indication sur l'hydratation des opales. L'intensité du massif à  $3000\text{ cm}^{-1}$  est d'intensité absolue inférieure à celles trouvées pour les opales brésiliennes. Seul FV8 échappe à cette remarque, j'ai déjà parlé de son spectre dans la partie IV - 2. Cela signifie qu'il y a moins d'eau dans mes échantillons que dans les opales brésiliennes testées. Les rapports des intensités des maxima apparents à  $350\text{ cm}^{-1}$  et du signal de l'eau moléculaire peuvent être typiques pour certaines opales et donnent une mesure indirecte de la teneur en eau, c'est la raison pour laquelle il est avantageux de les calculer. Par exemple, pour les opales mexicaines, il est de 2. Dans le cas de nos échantillons, ils sont assez élevés et très variables. Cependant ils sont systématiquement plus élevés pour les échantillons déstabilisés que pour les échantillons stables. Seuls FV5 et FV7 sont restés indemnes un an après les essais. On remarque que pour ces deux échantillons les rapports des intensités sont les plus faibles de la série Ethiopie.

## VI – CONCLUSION

J'ai voulu vérifier dans ce DUG s'il était possible de mettre en évidence des différences entre des opales déstabilisées et leurs homologues stables par la mesure de certaines caractéristiques physiques comme l'hydratation, les surfaces spécifiques, la composition chimique. La liste n'est pas épuisée mais ce DUG s'y est limité.

1 - La teneur en eau ou la perte en eau ne sont pas directement reliées à la déstabilisation.

2 – Les ATG nous ont permis de mettre en évidence deux natures différentes d'eaux au sein de la matière, résultat visible aussi en spectrométrie Raman où apparaît un pic à  $2930\text{ cm}^{-1}$  (groupement SiOD ?).

3 - On constate l'omniprésence de l'aluminium et d'éléments alcalins dans les échantillons. Cependant les différences en composition chimique constatées entre les échantillons stables et déstabilisés confortent l'hypothèse d'échanges ioniques. La force induisant la déstabilisation est sans doute plutôt structurale.

4 - D'autre part, la spectrométrie Raman nous permet de juger la qualité de cristallinité de nos opales. J'ai pu constater que certaines d'entre elles avaient un comportement analogue à celui des zéolites.

On peut s'appuyer sur ces différences physiques et chimiques pour commencer à émettre des hypothèses sur l'origine de la déstabilisation de ces gemmes. Cependant, il est nécessaire de puiser des informations dans d'autres domaines parce qu'ils éclairent le problème sous un angle différent.

Je pense notamment à la géologie qui n'a été que très succinctement abordée dans cette étude. Tremblements de terre, glissement de terrain, ou autres événements géologiques, l'érosion, sont susceptibles d'influencer des processus de cristallisation, favorisent des infiltrations de fluides, et par là même des transformations chimiques, des échanges cationiques ainsi que des variations de teneurs en eau.

Le mode de formation des opales peut probablement expliquer comment l'eau s'insère dans le réseau, mais également expliquer la présence d'un élément chimique dans une couche d'opale puis son absence dans la couche suivante lorsque cet élément n'est plus disponible dans le liquide nourricier.

On peut s'inspirer aussi des résultats obtenus dans les techniques de synthèse des matériaux pour parfaire les connaissances. C'est ce que montre (Kronenberg, 1994). L'élément hydrogène étant facilement adsorbé, on constate que les liens hydrogène localisés en surface et à l'intérieur du quartz cassent le réseau très solide de liens Si-O-Si en provoquant des déformations inélastiques générées par les liaisons brisées,

comme des fractures en cours de croissance cristalline. Différents types d'eau fragilisent ainsi la structure du quartz et de fait fragilisent d'autres silicates.

Ce phénomène de déstabilisation offre l'opportunité d'approfondir les connaissances sur les propriétés physiques de la matière. Une fois les mécanismes compris, on peut envisager d'analyser la viabilité d'un gisement, sa rentabilité, mais aussi proposer des traitements efficaces afin de supprimer l'apparition des signes d'une déstabilisation.

## VII - BIBLIOGRAPHIE

Webster R.(1994) *Gems: their sources, descriptions and identification*. Fifth edition, Butterworth Heinemann, 1026 pages.

Nassau K. (1983) *The Physics and chemistry of color : The fifteen Causes of Color*. John Wiley & sons, New York.

E.Fritsch and G.R Rossman(1988), *An Update on Color in Gems. Part 3 : Colors Caused by Band and Physical Phenomena*, in *Gems & Gemology*, Vol. 24, No 2, pp 81-102.

Smith K. L.(1988), *Opals from Opal Butte, Oregon*. *Gems & Gemology*, winter 1988, p 229-236.

M. L. Johnson, R. C. Kammerling, D. G. DeGhionno, J. I. Koivula (1996), *Opal from Shewa Province, Ethiopia*. *Gems & Gemology*, Summer 1996, p112-120.

Pearson G.(1985), *The role of water in cracking of opal*. *Australian Gemmologist*, Vol.15, No12, pp 435-445.

Graetsch H.(1994), *Structural characteristics of opaline and microcrystalline silica minerals*. *Reviews in mineralogy*, Vol. 29, pp 209-232.

Heaney P.J (1994), *Low-Pressure Silica Polymorphs*. *Reviews in mineralogy*, Vol. 29, pp 1-40.

Higgins J. B (1994), *Silica Zeolites and Clathrasils*. *Reviews in mineralogy*, Vol. 29, pp 507-543.

Ostrooumov M., Fritsch E., Lasnier B., Lefrant S. (1999) *Spectres Raman des opales : aspect diagnostique et aide à la classification*. *Eur. J. Mineral*, 11, 899-908.

Langer & Flörke. (1974), *Near infrared absorption spectra (4000 – 9000 cm<sup>-1</sup>) of opals and the role of “water” in these SiO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O minerals*. *Fortschr. Miner.* 52, 1, 17-51.

Mazzero F.[http://:www.opalinda.com](http://www.opalinda.com). Consulté le 27/02/03.

Le Parlouer P. *Avantage et applications du couplage thermogravimétrie-spectrométrie de masse*.

Lecloux A.(1971), *Exploitation des isothermes d'adsorption et de désorption d'azote pour l'étude de la texture des solides poreux*. *Mémoires Société Royale des Sciences de Liège*, 6è série, tome I, fasc. 4, pp169-179.

Mumpton F.A. Cation-Exchange Capacity of Zeolites.<http://www.gsaresources.com/cationexchange.htm>. Consulté le 22/10/03.

Kronenberg A. K.(1994), Hydrogen speciation and chemical weakening of quartz. *Reviews in mineralogy*, Vol. 29, pp 123-166.

## VIII - ANNEXES

### ANNEXE 1 : SCHEMA DE LA BALANCE UTILISEE LORS DES ATG

C'est une balance de type déflexion.

Balance à fléau articulé sur un ruban de torsion.

Le ruban de torsion est tendu entre deux ressorts.

Pour asservir le fléau à position constante, le procédé suivant est utilisé : un volet optique à fente solidaire du fléau, occulte partiellement le faisceau d'une source lumineuse qui éclaire deux photocellules fixes.

Le support de ce volet est muni de deux aimants permanents à haute stabilité dont les extrémités plongent dans quatre solénoïdes fixes.

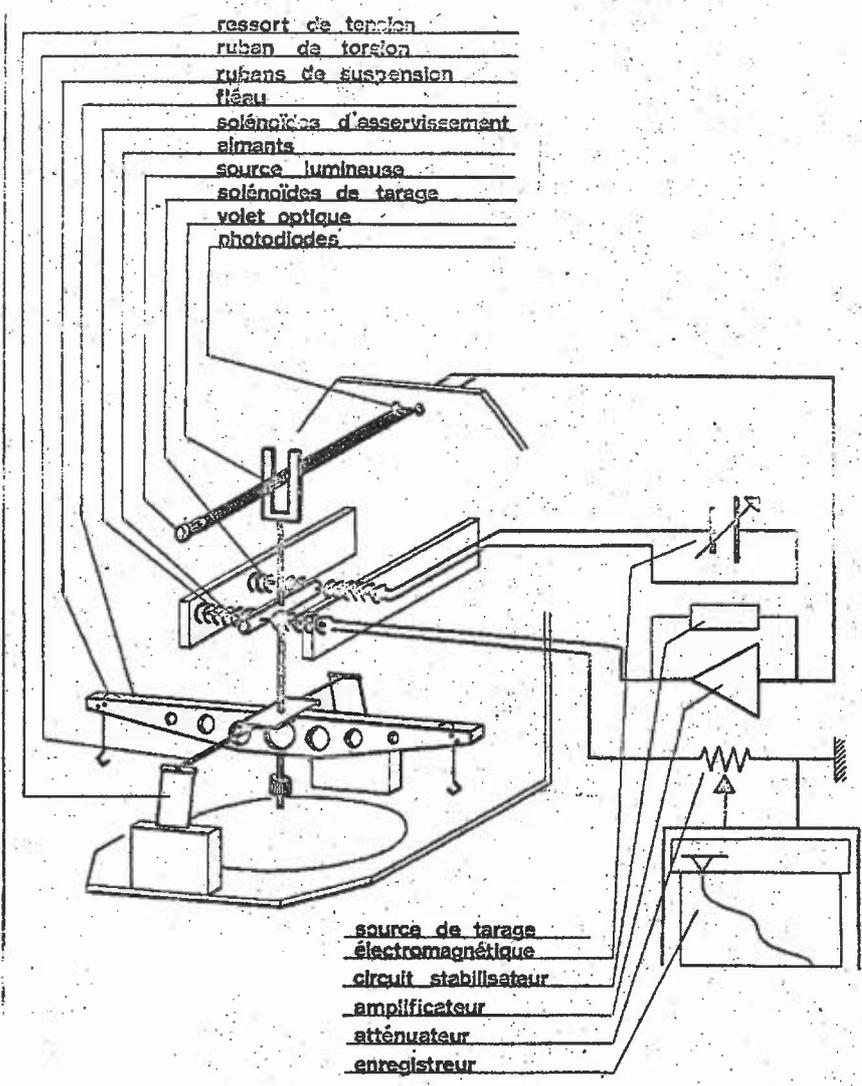
Un amplificateur à grand gain reçoit le signal des photocellules.

Le courant de sortie de cet amplificateur circule dans une paire de solénoïdes produisant sur un aimant une force qui maintient le fléau en position d'équilibre.

La relation proportionnelle qui lie l'intensité du courant à la force d'équilibre électromagnétique associe la mesure des variations de courant à la mesure des variations de masse.

Le creuset contenant l'échantillon est suspendu au crochet relié au fléau par un fin ruban.

Une telle balance a une portée maximale de 20 grammes et une limite de détection voisine du micro gramme.



## ANNEXE 2 : RESULTATS DES SURFACES SPECIFIQUES

FV1 - a

INSTITUT DES MATERIAUX DE NANTES L.C.S

ASAP 2010 V4.02 H

Unit 1

Serial # 2135

Sample: FV1 BET N2 = *copie de feu*  
 Operator:  
 Degazage: 100C 4H  
 File Name: C:\ASAP2010\DATA\000-781.SMP

Started: 21/03/02 13:37:55      Analysis Adsorptive: N2  
 Completed: 21/03/02 14:58:00      Analysis Bath: 77.30 K  
 Report Time: 21/03/02 15:32:08      Thermal Correction: No  
 Sample Weight: 0.0355 g      Smoothed Pressures: No  
 Warm Freespace: 14.9324 cm<sup>3</sup>      Cold Freespace: 44.4330 cm<sup>3</sup>  
 Equil. Interval: 10 secs      Low Pressure Dose: None

### BET Surface Area Report

BET Surface Area:                    19.5 ± 0.1576 m<sup>2</sup>/g  
 Slope:                                    0.214464 ± 0.001776  
 Y-Intercept:                            0.008818 ± 0.000325  
 C:                                        25.320128  
 VM:                                      4.478635 cm<sup>3</sup>/g STP  
 Correlation Coefficient:              9.996232e-01  
 Molecular Cross-section:            0.1620 nm<sup>2</sup>

Relative Pressure	Vol Adsorbed (cm <sup>3</sup> /g STP)	1/[VA*(Po/P - 1)]
0.057173335	2.9252	0.020730
0.060322792	3.0546	0.021016
0.080612289	3.3828	0.025919
0.099716888	3.6583	0.030277
0.120275001	3.9199	0.034878
0.139686690	4.1527	0.039099
0.160187699	4.3584	0.043764
0.180375622	4.5508	0.048359
0.200423279	4.7893	0.052338
0.225369945	5.1171	0.056856
0.250416958	5.3690	0.062222
0.275348725	5.6403	0.067367
0.300275407	5.8827	0.072948

FV1 - b

INSTITUT DES MATERIAUX DE NANTES L.C.S

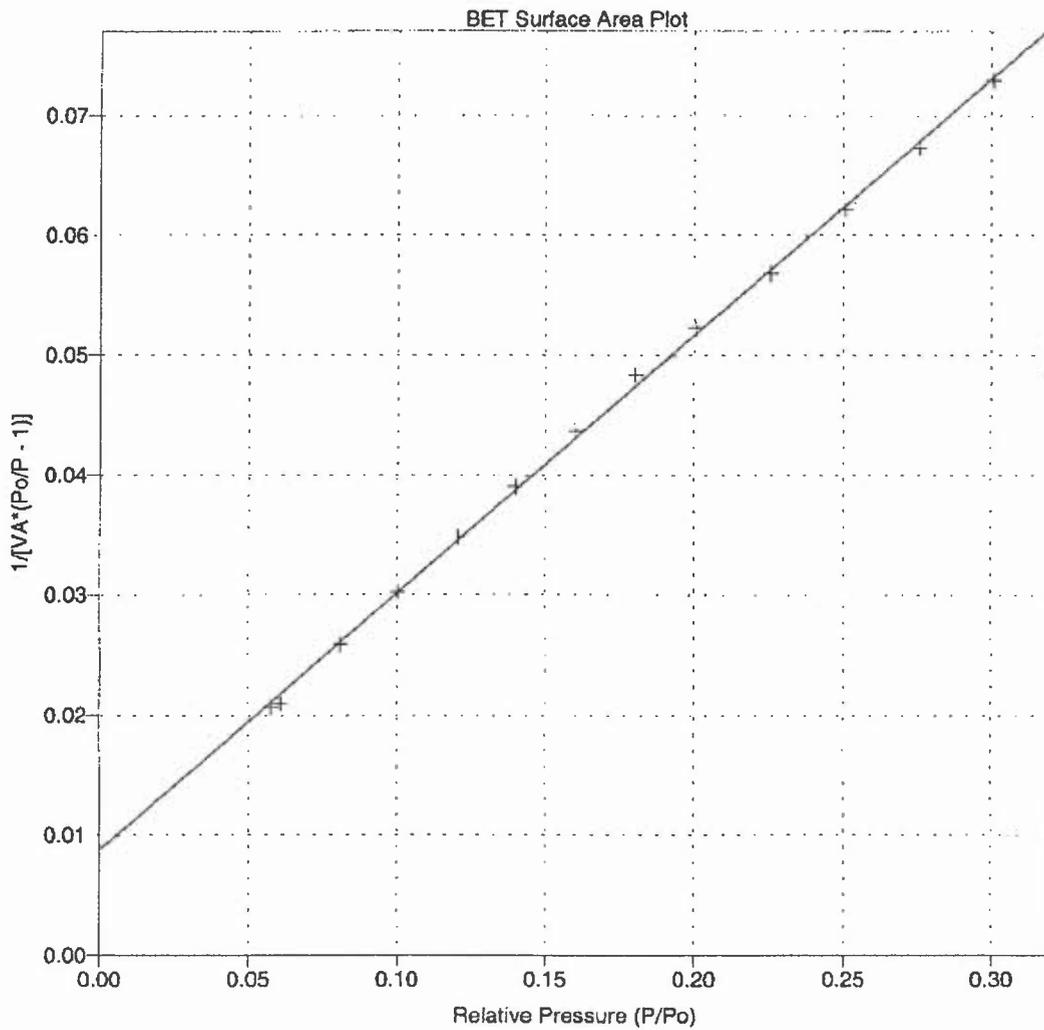
ASAP 2010 V4.02 H

Unit 1

Serial # 2135

Sample: FV1 BET N2  
Operator:  
Degazage: 100C 4H  
File Name: C:\ASAP2010\DATA\000-781.SMP

Started: 21/03/02 13:37:55      Analysis Adsorptive: N2  
Completed: 21/03/02 14:58:00      Analysis Bath: 77.30 K  
Report Time: 21/03/02 15:32:08      Thermal Correction: No  
Sample Weight: 0.0355 g      Smoothed Pressures: No  
Warm Freespace: 14.9324 cm<sup>3</sup>      Cold Freespace: 44.4330 cm<sup>3</sup>  
Equil. Interval: 10 secs      Low Pressure Dose: None



FV2 - a

INSTITUT DES MATERIAUX DE NANTES L.C.S

ASAP 2010 V4.02 H

Unit 1

Serial # 2135

Sample: FV2 BET N2 : *opale de feu blanchie avec jeux de couleurs*  
Operator:  
Degazage: 100C 15H  
File Name: C:\ASAP2010\DATA\000-782.SMP

Started: 22/03/02 08:01:44 Analysis Adsorptive: N2  
Completed: 22/03/02 13:29:47 Analysis Bath: 77.30 K  
Report Time: 22/03/02 13:36:43 Thermal Correction: No  
Sample Weight: 0.3763 g Smoothed Pressures: No  
Warm Freespace: 16.8403 cm<sup>3</sup> Cold Freespace: 50.4314 cm<sup>3</sup>  
Equil. Interval: 10 secs Low Pressure Dose: None

BET Surface Area Report

BET Surface Area: 157.5 ± 0.8219 m<sup>2</sup>/g  
Slope: 0.027455 ± 0.000142  
Y-Intercept: 0.000183 ± 0.000026  
C: 151.413208  
VM: 36.183041 cm<sup>3</sup>/g STP  
Correlation Coefficient: 9.998532e-01

Molecular Cross-section: 0.1620 nm<sup>2</sup>

Relative Pressure	Vol Adsorbed (cm <sup>3</sup> /g STP)	1/[VA*(Po/P - 1)]
0.052541161	33.4396	0.001658
0.058542626	34.1279	0.001822
0.080002990	36.1997	0.002402
0.100039632	37.8267	0.002939
0.119935907	39.2986	0.003468
0.140056505	40.6723	0.004004
0.160207008	41.9747	0.004545
0.180511553	43.2380	0.005094
0.200696331	44.4647	0.005647
0.226136843	45.9967	0.006353
0.251654411	47.5170	0.007077
0.277200363	49.0480	0.007819
0.302567422	50.5973	0.008574

FV2 - b

INSTITUT DES MATERIAUX DE NANTES L.C.S

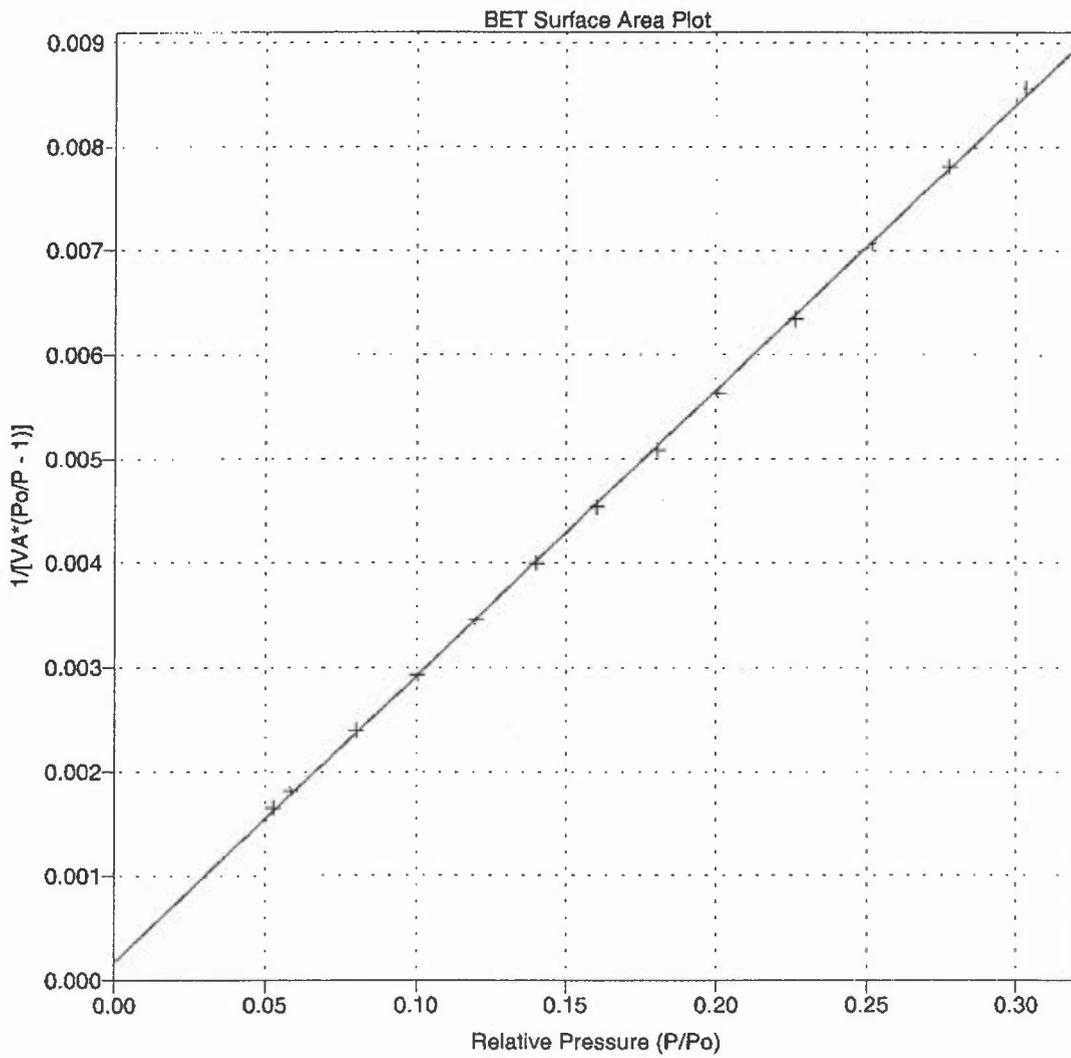
ASAP 2010 V4.02 H

Unit 1

Serial # 2135

Sample: FV2 BET N2  
Operator:  
Degazage: 100C 15H  
File Name: C:\ASAP2010\DATA\000-782.SMP

Started: 22/03/02 08:01:44      Analysis Adsorptive: N2  
Completed: 22/03/02 13:29:47      Analysis Bath: 77.30 K  
Report Time: 22/03/02 13:36:43      Thermal Correction: No  
Sample Weight: 0.3763 g      Smoothed Pressures: No  
Warm Freespace: 16.8403 cm<sup>3</sup>      Cold Freespace: 50.4314 cm<sup>3</sup>  
Equil. Interval: 10 secs      Low Pressure Dose: None



FV3 - a

INSTITUT DES MATERIAUX DE NANTES L.C.S

ASAP 2010 V4.02 H Unit 1 Serial # 2135

Sample: FV3 BET N2 : *opale cristale*  
Operator:  
Degazage: 100C 15H  
File Name: C:\ASAP2010\DATA\000-783.SMP

Started: 22/03/02 13:51:02 Analysis Adsorptive: N2  
Completed: 22/03/02 15:21:40 Analysis Bath: 77.30 K  
Report Time: 22/03/02 15:22:15 Thermal Correction: No  
Sample Weight: 0.2341 g Smoothed Pressures: No  
Warm Freespace: 14.8378 cm<sup>3</sup> Cold Freespace: 42.5794 cm<sup>3</sup>  
Equil. Interval: 10 secs Low Pressure Dose: None  
Analysis Conditions Modified During Analysis

BET Surface Area Report

BET Surface Area: 1.488 ± 0.04548 m<sup>2</sup>/g  
Slope: 2.366151 ± 0.087855  
Y-Intercept: 0.559524 ± 0.016667  
C: 5.228866  
VM: 0.341801 cm<sup>3</sup>/g STP  
Correlation Coefficient: 9.931773e-01

Molecular Cross-section: 0.1620 nm<sup>2</sup>

Relative Pressure	Vol Adsorbed (cm <sup>3</sup> /g STP)	1/[VA*(Po/P - 1)]
0.060414115	0.0864	0.744152
0.080466058	0.1149	0.761815
0.100357525	0.1400	0.796870
0.120406427	0.1649	0.829989
0.139896475	0.1877	0.866670
0.160410387	0.2069	0.923281
0.180011821	0.2247	0.977034
0.200382667	0.2461	1.018092
0.225358349	0.2726	1.067243
0.250452747	0.2895	1.154273
0.275407648	0.3096	1.227549
0.299925600	0.3293	1.300832

FV3 - b

INSTITUT DES MATERIAUX DE NANTES L.C.S

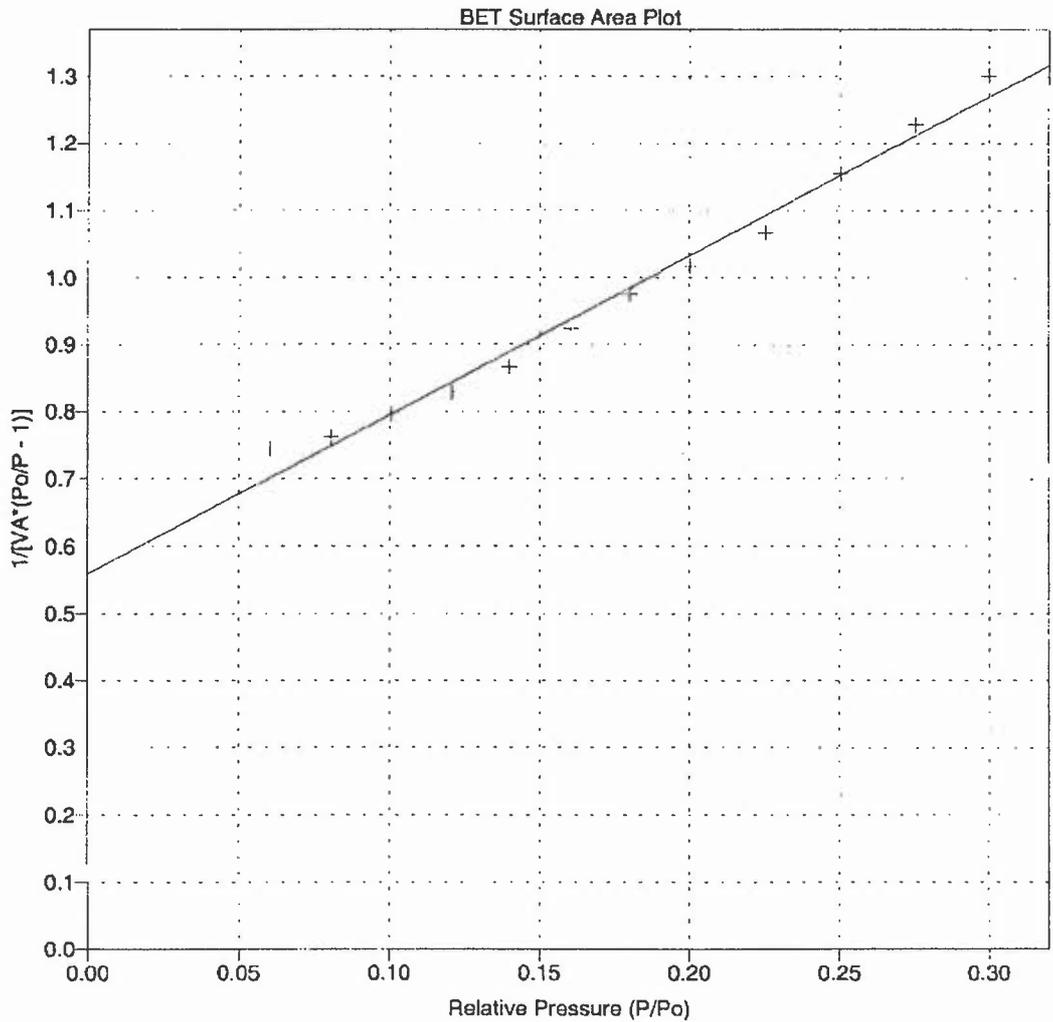
ASAP 2010 V4.02 H

Unit 1

Serial # 2135

Sample: FV3 BET N2  
Operator:  
Degazage: 100C 15H  
File Name: C:\ASAP2010\DATA\000-783.SMP

Started: 22/03/02 13:51:02      Analysis Adsorptive: N2  
Completed: 22/03/02 15:21:40      Analysis Bath: 77.30 K  
Report Time: 22/03/02 15:22:15      Thermal Correction: No  
Sample Weight: 0.2341 g      Smoothed Pressures: No  
Warm Freespace: 14.8378 cm<sup>3</sup>      Cold Freespace: 42.5794 cm<sup>3</sup>  
Equil. Interval: 10 secs      Low Pressure Dose: None  
Analysis Conditions Modified During Analysis



FV4 - a

INSTITUT DES MATERIAUX DE NANTES L.C.S

ASAP 2010 V4.02 H

Unit 1

Serial # 2135

Sample: FV4 BET N2 = *opale cristal fracturée*  
Operator:  
Degazage: 100C 15H  
File Name: C:\ASAP2010\DATA\000-784.SMP

Started: 25/03/02 11:10:01 Analysis Adsorptive: N2  
Completed: 25/03/02 12:19:39 Analysis Bath: 77.30 K  
Report Time: 10/04/02 09:17:50 Thermal Correction: No  
Sample Weight: 0.4160 g Smoothed Pressures: No  
Warm Freespace: 16.7533 cm<sup>3</sup> Cold Freespace: 50.6773 cm<sup>3</sup>  
Equil. Interval: 10 secs Low Pressure Dose: None

BET Surface Area Report

BET Surface Area: 0.3943 ± 0.01973 m<sup>2</sup>/g  
Slope: 10.369231 ± 0.542782  
Y-Intercept: 0.672294 ± 0.103878  
C: 16.423653  
VM: 0.090567 cm<sup>3</sup>/g STP  
Correlation Coefficient: 9.852621e-01

Molecular Cross-section: 0.1620 nm<sup>2</sup>

Relative Pressure	Vol Adsorbed (cm <sup>3</sup> /g STP)	1/[VA*(Po/P - 1)]
0.057955814	0.0441	1.393791
0.060262325	0.0448	1.430695
0.092633083	0.0594	1.720049
0.100145205	0.0618	1.801052
0.119965080	0.0699	1.948912
0.140360302	0.0827	1.974740
0.179395465	0.0919	2.378983
0.180341005	0.0940	2.339902
0.199918785	0.0994	2.513547
0.225379716	0.1001	2.905469
0.269375096	0.1068	3.452572
0.294304251	0.1087	3.836318
0.319077131	0.1100	4.261676

FV4 - b

INSTITUT DES MATERIAUX DE NANTES L.C.S

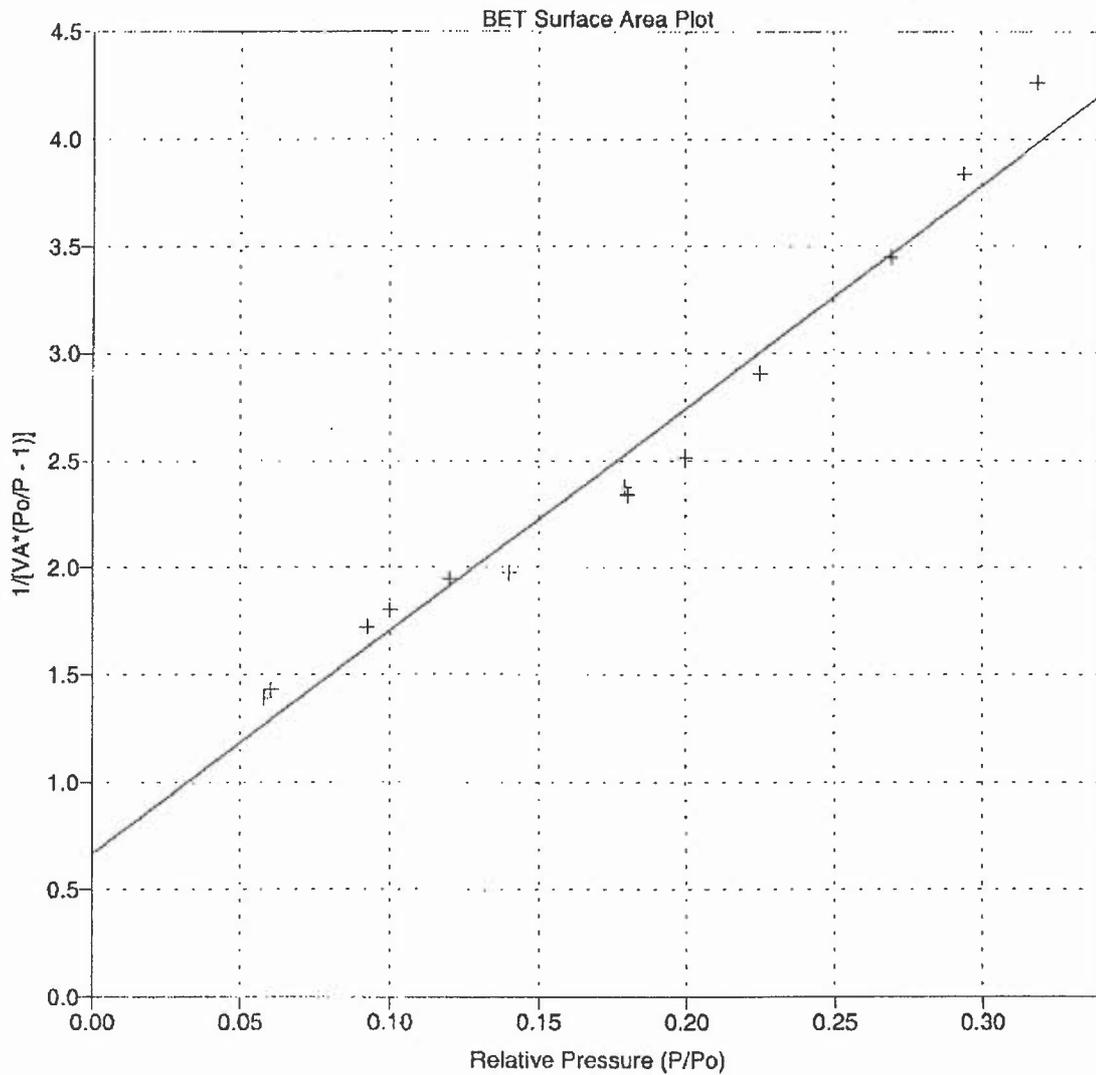
ASAP 2010 V4.02 H

Unit 1

Serial # 2135

Sample: FV4 BET N2  
Operator:  
Degazage: 100C 15H  
File Name: C:\ASAP2010\DATA\000-784.SMP

Started: 25/03/02 11:10:01      Analysis Adsorptive: N2  
Completed: 25/03/02 12:19:39      Analysis Bath: 77.30 K  
Report Time: 10/04/02 09:17:50      Thermal Correction: No  
Sample Weight: 0.4160 g      Smoothed Pressures: No  
Warm Freespace: 16.7533 cm<sup>3</sup>      Cold Freespace: 50.6773 cm<sup>3</sup>  
Equil. Interval: 10 secs      Low Pressure Dose: None



FV5 - a

INSTITUT DES MATERIAUX DE NANTES L.C.S

ASAP 2010 V4.02 H

Unit 1

Serial # 2135

Sample: FV5 BET N2 : *opale chocolat stable*  
Operator:  
Degazage: 100C 4H  
File Name: C:\ASAP2010\DATA\000-790.SMP

Started: 27/03/02 15:27:54 Analysis Adsorptive: N2  
Completed: 27/03/02 17:22:28 Analysis Bath: 77.30 K  
Report Time: 02/04/02 14:25:11 Thermal Correction: No  
Sample Weight: 0.1054 g Smoothed Pressures: No  
Warm Freespace: 16.7987 cm<sup>3</sup> Cold Freespace: 50.3171 cm<sup>3</sup>  
Equil. Interval: 10 secs Low Pressure Dose: None

BET Surface Area Report

BET Surface Area: 11.8 ± 0.1622 m<sup>2</sup>/g  
Slope: 0.342755 ± 0.004986  
Y-Intercept: 0.026094 ± 0.000912  
C: 14.135418  
VM: 2.711133 cm<sup>3</sup>/g STP  
Correlation Coefficient: 9.988382e-01  
Molecular Cross-section: 0.1620 nm<sup>2</sup>

Relative Pressure	Vol Adsorbed (cm <sup>3</sup> /g STP)	1/[VA*(Po/P - 1)]
0.056682035	1.3643	0.044044
0.060209273	1.4558	0.044009
0.080770557	1.6397	0.053589
0.100383823	1.8044	0.061842
0.120140890	1.9839	0.068829
0.139949117	2.1682	0.075049
0.160344431	2.3059	0.082814
0.180357326	2.4685	0.089139
0.200328124	2.6409	0.094858
0.225265213	2.8192	0.103138
0.250296294	2.9954	0.111458
0.275095693	3.1739	0.119567
0.299774155	3.3532	0.127672

FV5 - b

INSTITUT DES MATERIAUX DE NANTES L.C.S

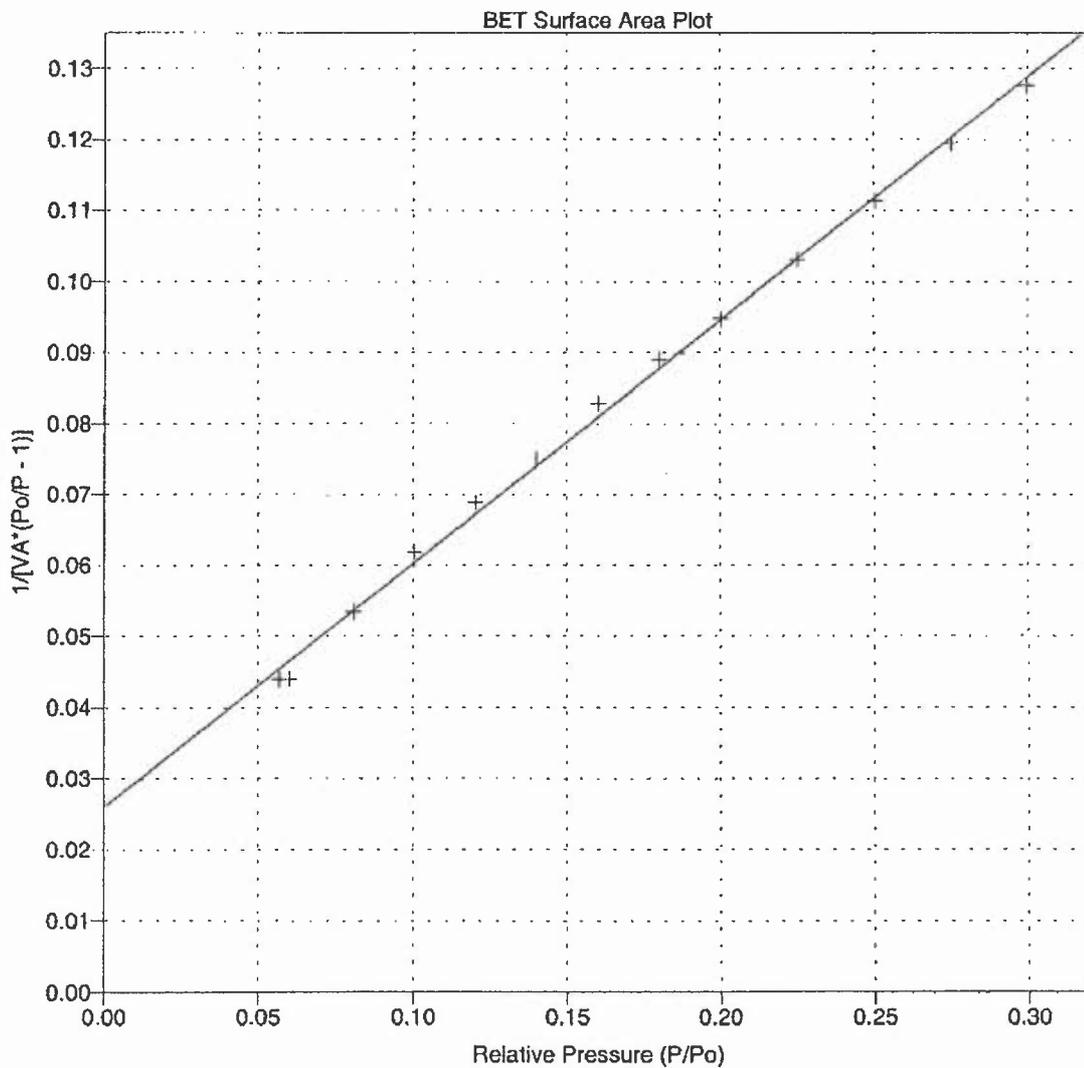
ASAP 2010 V4.02 H

Unit 1

Serial # 2135

Sample: FV5 BET N2  
Operator:  
Degazage: 100C 4H  
File Name: C:\ASAP2010\DATA\000-790.SMP

Started: 27/03/02 15:27:54      Analysis Adsorptive: N2  
Completed: 27/03/02 17:22:28      Analysis Bath: 77.30 K  
Report Time: 02/04/02 14:25:11      Thermal Correction: No  
Sample Weight: 0.1054 g      Smoothed Pressures: No  
Warm Freespace: 16.7987 cm<sup>3</sup>      Cold Freespace: 50.3171 cm<sup>3</sup>  
Equil. Interval: 10 secs      Low Pressure Dose: None



FV6 - a

INSTITUT DES MATERIAUX DE NANTES L.C.S

ASAP 2010 V4.02 H

Unit 1

Serial # 2135

Sample: FV6 BET N2 : *opale chocolat stabilisée*  
Operator:  
Degazage: 100C 15H  
File Name: C:\ASAP2010\DATA\000-791.SMP

Started: 28/03/02 08:20:10 Analysis Adsorptive: N2  
Completed: 28/03/02 11:18:36 Analysis Bath: 77.30 K  
Report Time: 02/04/02 14:25:11 Thermal Correction: No  
Sample Weight: 0.2874 g Smoothed Pressures: No  
Warm Freespace: 14.6760 cm<sup>3</sup> Cold Freespace: 40.2701 cm<sup>3</sup>  
Equil. Interval: 10 secs Low Pressure Dose: None

BET Surface Area Report

BET Surface Area: 8.687 ± 0.06229 m<sup>2</sup>/g  
Slope: 0.483383 ± 0.003535  
Y-Intercept: 0.017758 ± 0.000646  
C: 28.220748  
VM: 1.995448 cm<sup>3</sup>/g STP  
Correlation Coefficient: 9.997059e-01  
Molecular Cross-section: 0.1620 nm<sup>2</sup>

Relative Pressure	Vol Adsorbed (cm <sup>3</sup> /g STP)	1/[VA*(Po/P - 1)]
0.052748645	1.3384	0.041606
0.060169185	1.4037	0.045610
0.080387079	1.5477	0.056478
0.100117930	1.6683	0.066688
0.119668516	1.7784	0.076438
0.140373154	1.8856	0.086603
0.160340003	1.9799	0.096450
0.180288665	2.0741	0.106043
0.200221050	2.1774	0.114977
0.225260338	2.2938	0.126758
0.250190796	2.4114	0.138370
0.274922817	2.5302	0.149857
0.300395295	2.6526	0.161870

FV6 - b

INSTITUT DES MATERIAUX DE NANTES L.C.S

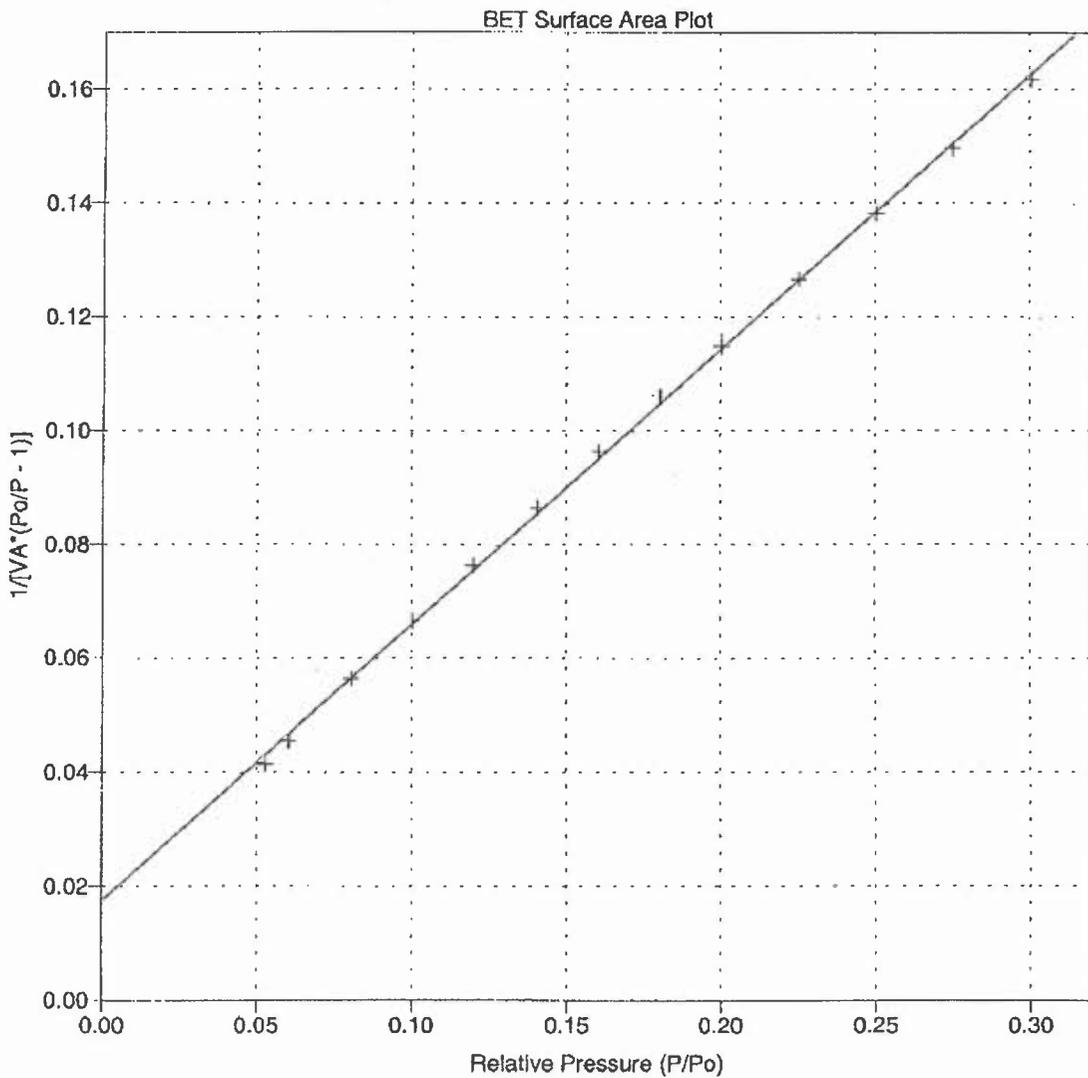
ASAP 2010 V4.02 H

Unit 1

Serial # 2135

Sample: FV6 BET N2  
Operator:  
Degazage: 100C 15H  
File Name: C:\ASAP2010\DATA\000-791.SMP

Started: 28/03/02 08:20:10      Analysis Adsorptive: N2  
Completed: 28/03/02 11:18:36      Analysis Bath: 77.30 K  
Report Time: 02/04/02 14:25:11      Thermal Correction: No  
Sample Weight: 0.2874 g      Smoothed Pressures: No  
Warm Freespace: 14.6760 cm<sup>3</sup>      Cold Freespace: 40.2701 cm<sup>3</sup>  
Equil. Interval: 10 secs      Low Pressure Dose: None



FV7-a

INSTITUT DES MATERIAUX DE NANTES L.C.S

ASAP 2010 V4.02 H

Unit 1

Serial # 2135

Sample: FV7 BET N2  
Operator:  
Degazage: 100C 4H  
File Name: C:\ASAP2010\DATA\000-793.SMP

*Opale crystal - mixture P  
sans jeux de couleurs.*

Started: 29/03/02 13:06:44 Analysis Adsorptive: N2  
Completed: 29/03/02 14:36:15 Analysis Bath: 77.30 K  
Report Time: 10/04/02 09:27:59 Thermal Correction: No  
Sample Weight: 0.4530 g Smoothed Pressures: No  
Warm Freespace: 16.7186 cm<sup>3</sup> Cold Freespace: 50.5205 cm<sup>3</sup>  
Equil. Interval: 10 secs Low Pressure Dose: None

BET Surface Area Report

BET Surface Area: 1.234 ± 0.05853 m<sup>2</sup>/g  
Slope: 2.730199 ± 0.164339  
Y-Intercept: 0.797070 ± 0.031191  
C: 4.425294  
VM: 0.283505 cm<sup>3</sup>/g STP  
Correlation Coefficient: 9.823618e-01

Molecular Cross-section: 0.1620 nm<sup>2</sup>

Relative Pressure	Vol Adsorbed (cm <sup>3</sup> /g STP)	1/[VA*(Po/P - 1)]
0.060293657	0.0624	1.027489
0.080573893	0.0844	1.038178
0.100431603	0.1033	1.080733
0.120317192	0.1235	1.107904
0.140377930	0.1421	1.148882
0.160380637	0.1580	1.209121
0.180380399	0.1745	1.261229
0.200391534	0.1914	1.309608
0.225306591	0.2146	1.355361
0.250192163	0.2263	1.474268
0.275476268	0.2398	1.585496
0.300337810	0.2548	1.684862

FV8-a

INSTITUT DES MATERIAUX DE NANTES L.C.S

ASAP 2010 V4.02 H

Unit 1

Serial # 2135

Sample: FV8 BET N2  
Operator:  
Degazage: 100C 15H  
File Name: C:\ASAP2010\DATA\000-792.SMP

*Opale crystal devenue laiteuse  
+ jein de couleur -*

Started: 29/03/02 08:45:27 Analysis Adsorptive: N2  
Completed: 29/03/02 12:56:51 Analysis Bath: 77.30 K  
Report Time: 02/04/02 14:25:11 Thermal Correction: No  
Sample Weight: 0.1401 g Smoothed Pressures: No  
Warm Freespace: 14.7977 cm<sup>3</sup> Cold Freespace: 43.7768 cm<sup>3</sup>  
Equil. Interval: 10 secs Low Pressure Dose: None

BET Surface Area Report

BET Surface Area: 194.8 ± 0.5657 m<sup>2</sup>/g  
Slope: 0.022154 ± 0.000064  
Y-Intercept: 0.000188 ± 0.000012  
C: 118.532771  
VM: 44.757648 cm<sup>3</sup>/g STP  
Correlation Coefficient: 9.999544e-01

Molecular Cross-section: 0.1620 nm<sup>2</sup>

Relative Pressure	Vol Adsorbed (cm <sup>3</sup> /g STP)	1/[VA*(Po/P - 1)]
0.050750460	40.4912	0.001320
0.059064753	41.6465	0.001507
0.080190463	44.0676	0.001978
0.100062122	46.0882	0.002413
0.119741302	47.8653	0.002842
0.140209392	49.5710	0.003290
0.160253258	51.2087	0.003727
0.180079397	52.8143	0.004159
0.200311371	54.4046	0.004604
0.225410241	56.3725	0.005162
0.249980874	58.3157	0.005715
0.275842927	60.3604	0.006311
0.301059952	62.4455	0.006898

FV8 - b

INSTITUT DES MATERIAUX DE NANTES L.C.S

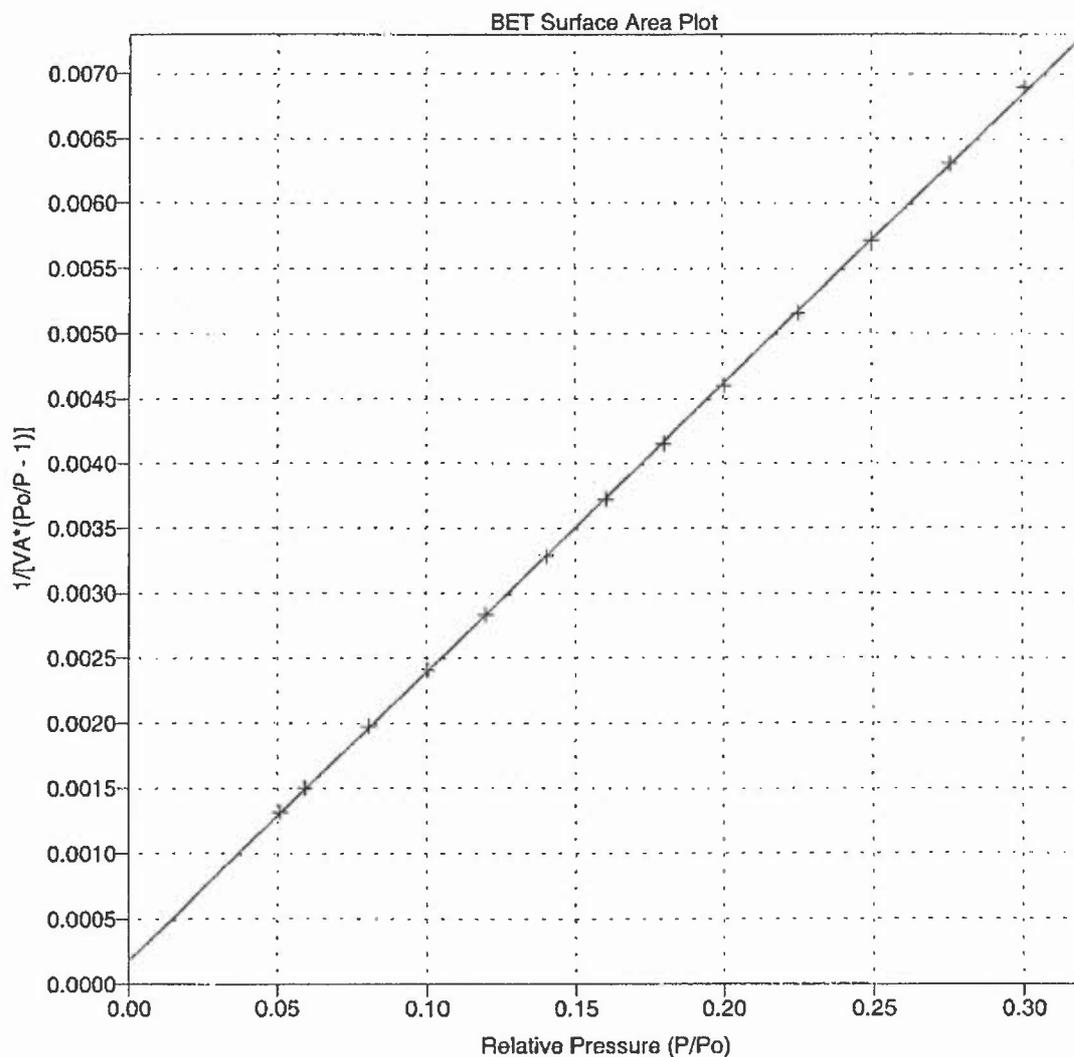
ASAP 2010 V4.02 H

Unit 1

Serial # 2135

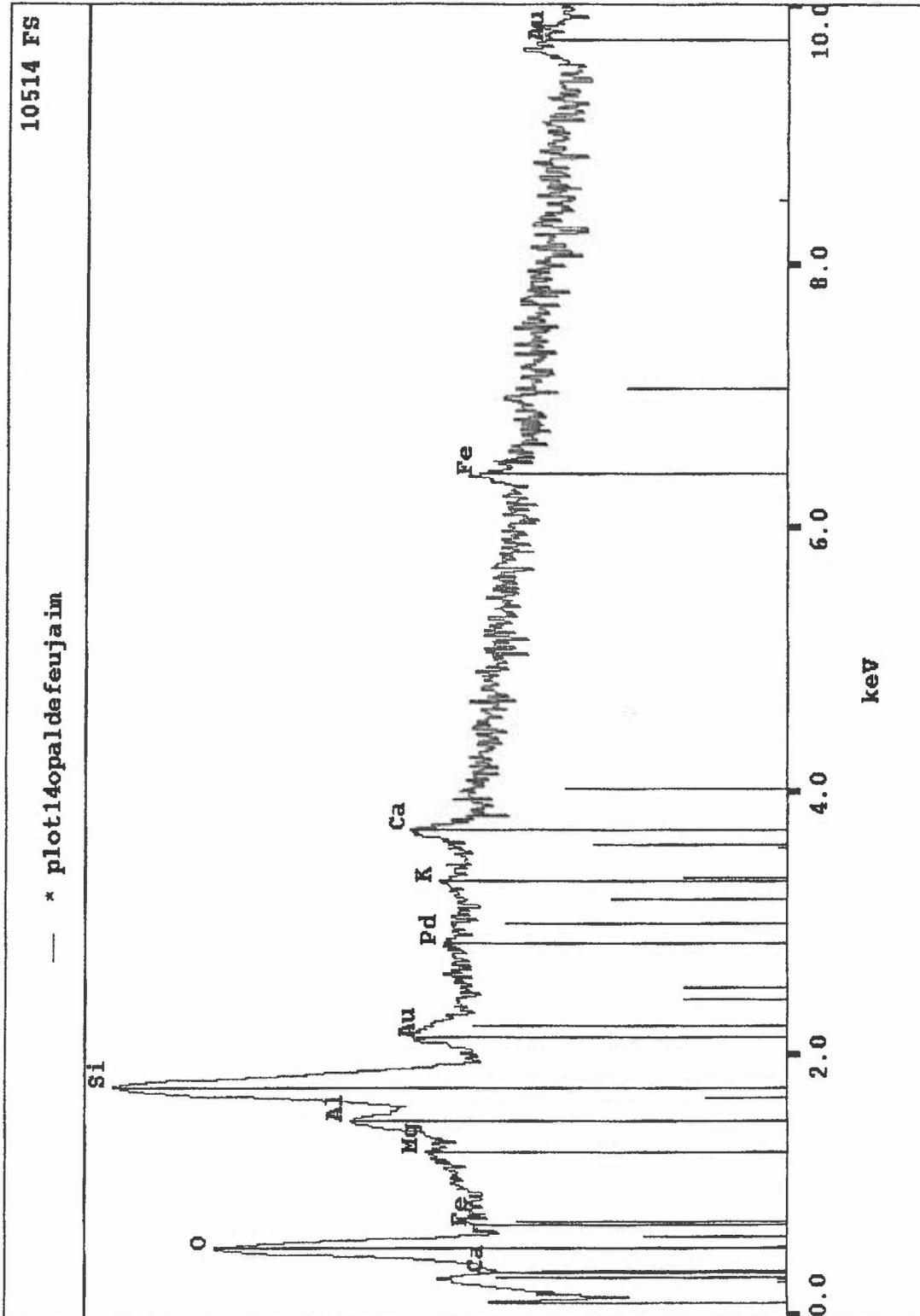
Sample: FV8 BET N2  
Operator:  
Degazage: 100C 15H  
File Name: C:\ASAP2010\DATA\000-792.SMP

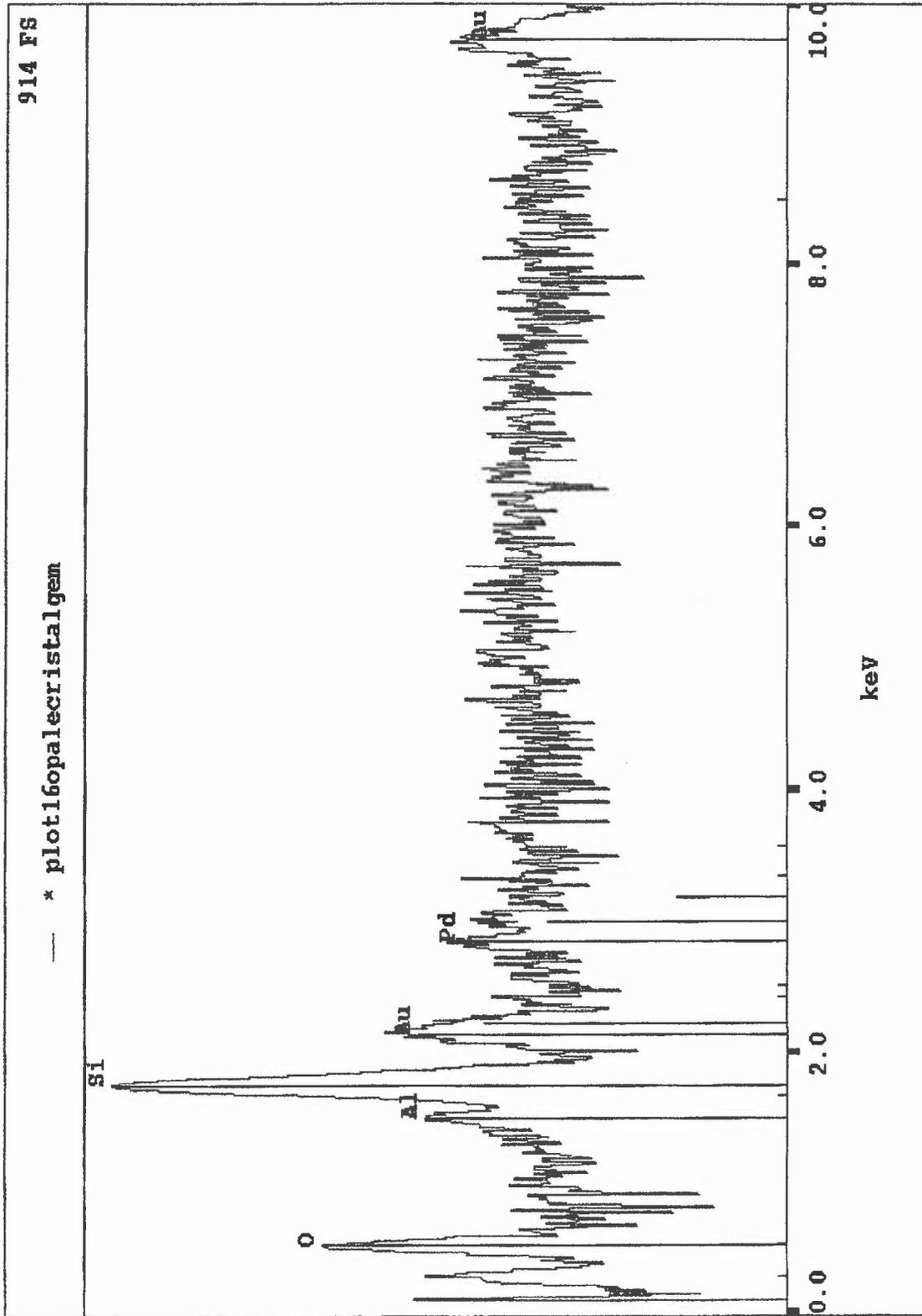
Started: 29/03/02 08:45:27      Analysis Adsorptive: N2  
Completed: 29/03/02 12:56:51      Analysis Bath: 77.30 K  
Report Time: 02/04/02 14:25:11      Thermal Correction: No  
Sample Weight: 0.1401 g      Smoothed Pressures: No  
Warm Freespace: 14.7977 cm<sup>3</sup>      Cold Freespace: 43.7768 cm<sup>3</sup>  
Equil. Interval: 10 secs      Low Pressure Dose: None

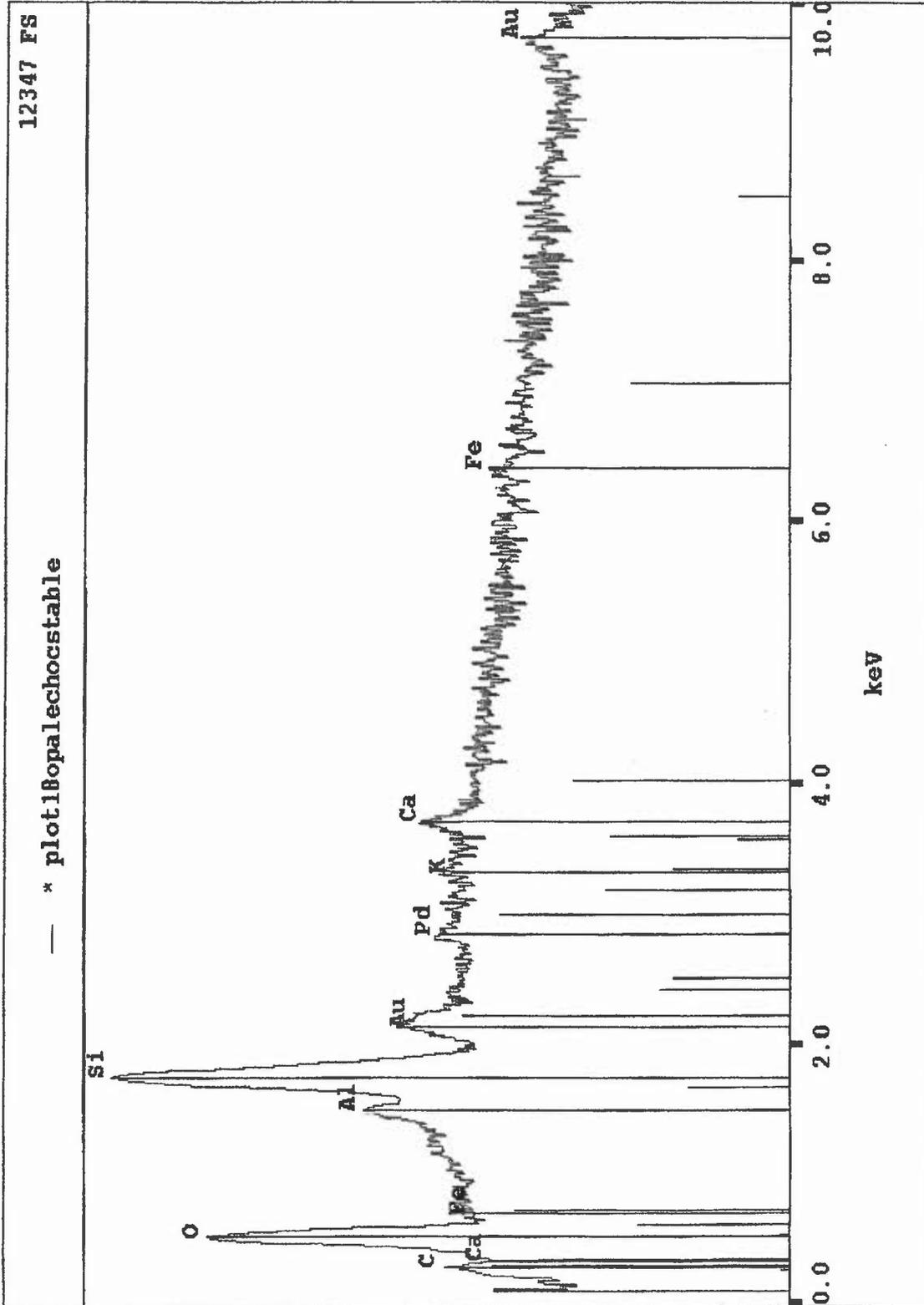


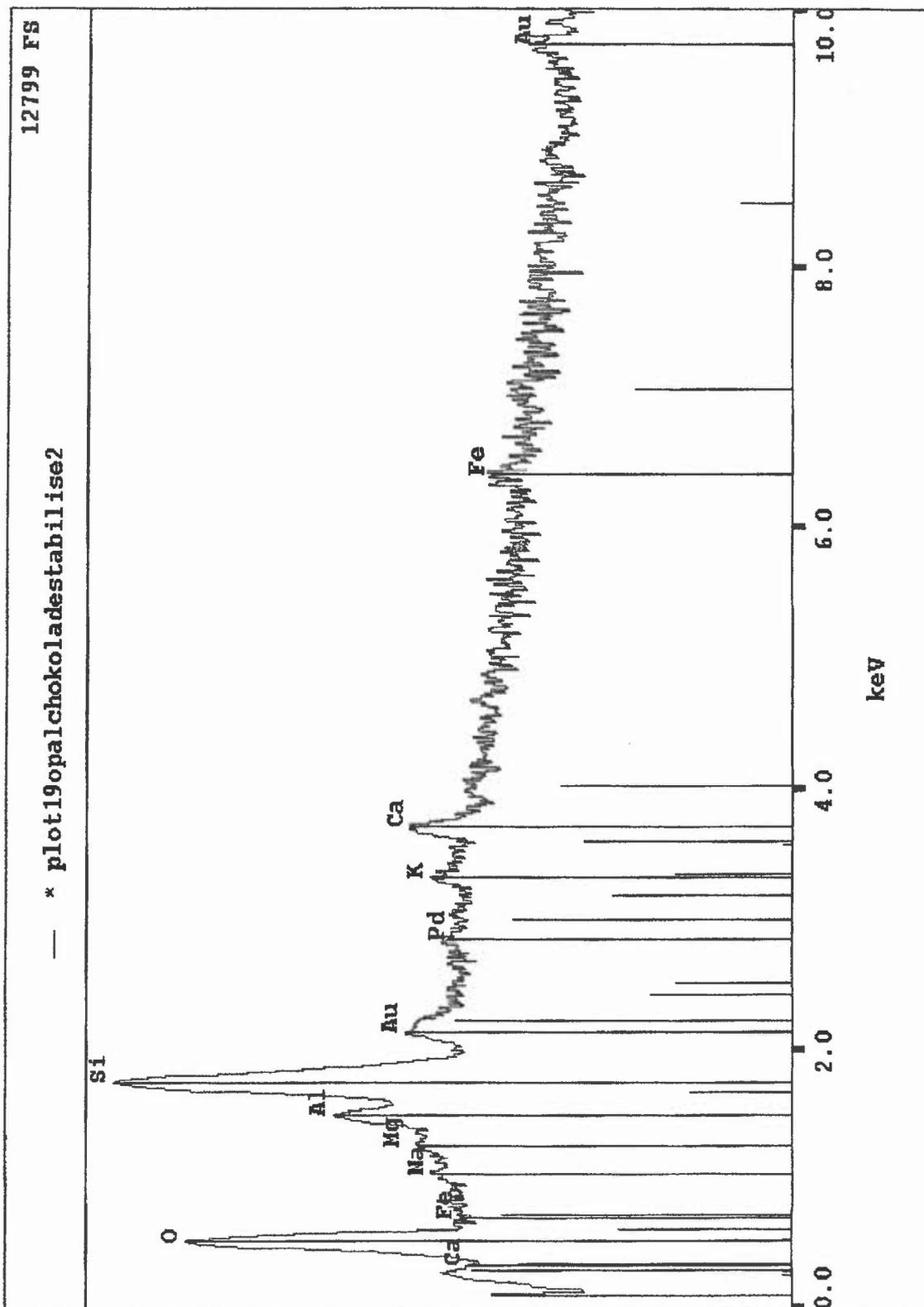
ANNEXE 3 : RESULTATS DES MICROANALYSES

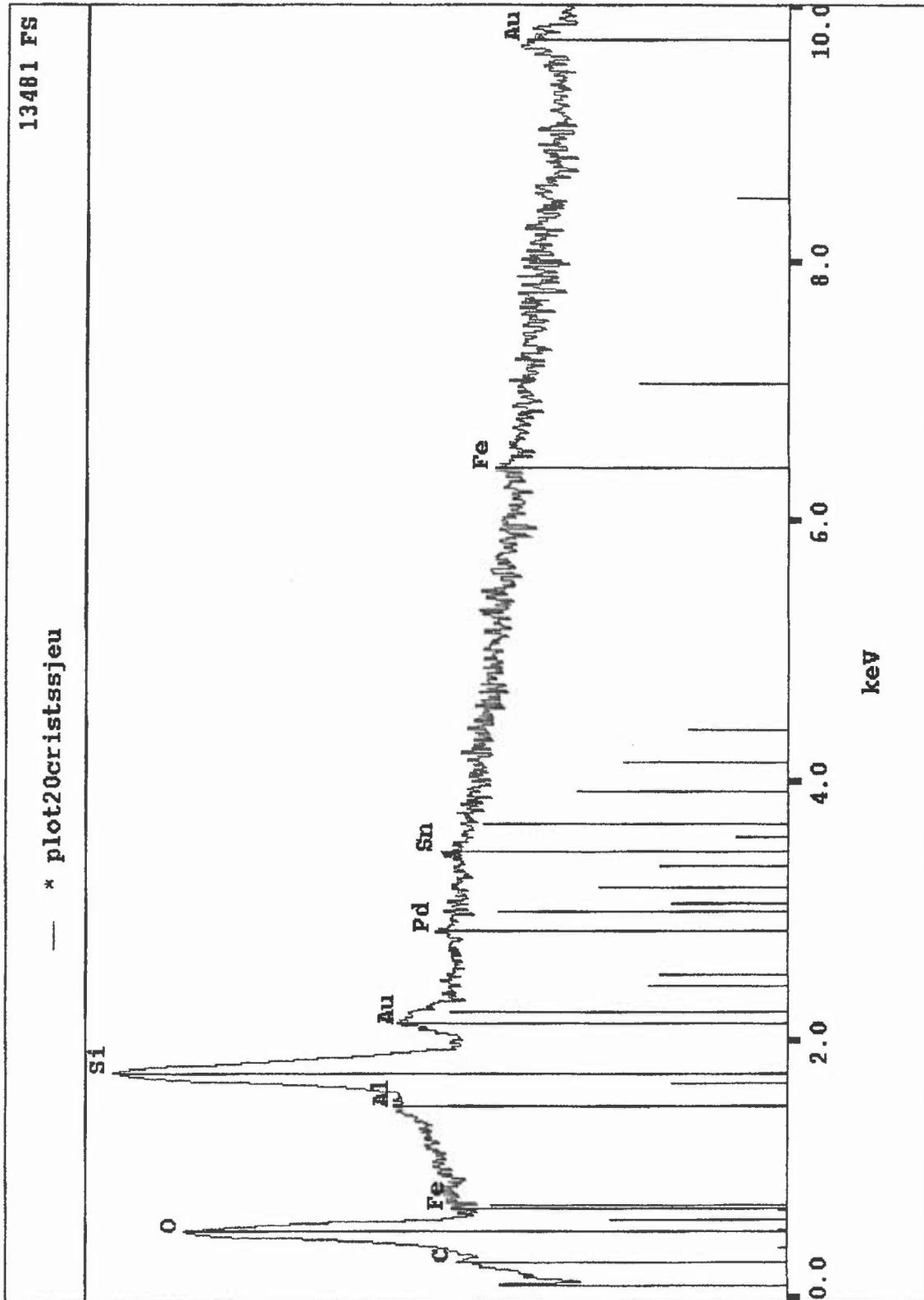
FV1

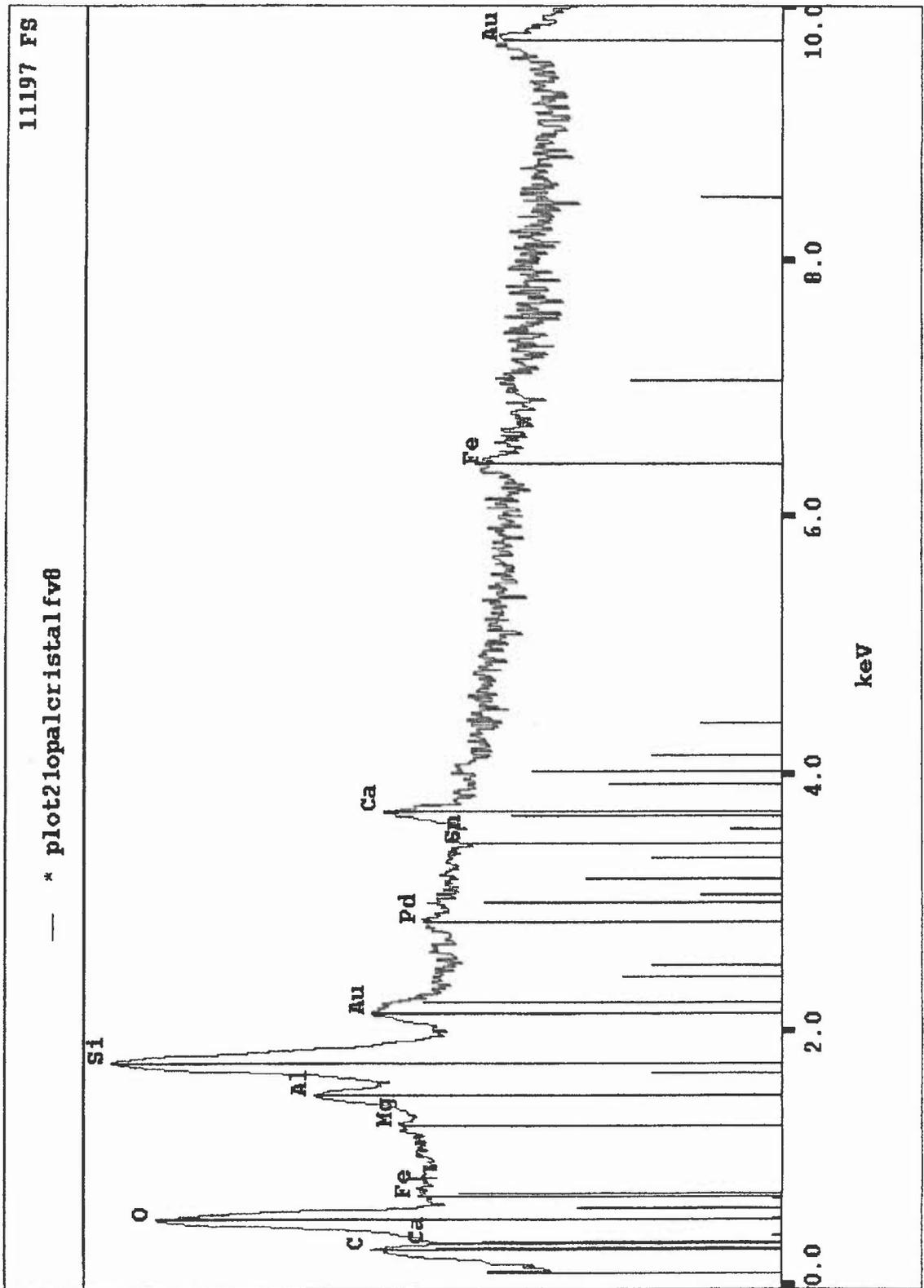












ANNEXE 4 : THERMOGRAMMES DES ATG

FV1

