

UNIVERSITÉ DE NANTES
FACULTÉ DES SCIENCES ET DES TECHNIQUES

ECOLE DOCTORALE SCIENCES ET TECHNOLOGIES
DE L'INFORMATION ET DES MATERIAUX

Année 2006



Relations entre nanostructure, propriétés physiques et mode de formation des opales A et CT.

THÈSE DE DOCTORAT
Spécialité : Science des matériaux

*Présentée
et soutenue publiquement par*

Éloïse GAILLOU

Le 22 septembre 2006, devant le jury ci-dessous

Président Rapporteurs	M. LEFRANT Serge , professeur • Université de Nantes, France. M. GAUTHIER Jean-Pierre , professeur • Université Claude Bernard Lyon I, Villeurbanne, France.
Examineurs	M. DEVOUARD Bertrand , maître de Conférence • Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, France. M. RONDEAU Benjamin , docteur • Muséum National d'Histoire Naturelle, Paris, France.
<i>Invité</i>	M. FRITSCH Emmanuel, professeur • Université de Nantes, France. M. CORNEN Guy, professeur • Université de Nantes, France. M. LASNIER Bernard , professeur émérite • Université de Nantes, France.

Directeur de thèse : M. FRITSCH Emmanuel, professeur • Université de Nantes, France
Co-Directeur de thèse : M. CORNEN Guy, professeur • Université de Nantes, France.

N°ED 366-263

Remerciements

Ce travail a été mené sous la direction du Professeur Emmanuel Fritsch, que je remercie pour m'avoir encouragée dans mes études (puisque l'on se connaît depuis mon travail d'étude et de recherche de maîtrise effectué en 2002), pour m'avoir déniché une bourse de thèse, ce qui est loin d'être négligeable, ainsi que pour ses conseils, son encadrement et pour ce qu'il est tout simplement (ses blagues y compris ?!). Le co-encadrement a été assuré par le Docteur Guy Cornen, que je remercie pour m'avoir remise dans le « droit » chemin de la géologie.

Mes remerciements vont également aux membres du jury qui ont accepté de lire ce travail : Pr. Serge Lefrant (Président du jury), Dr. Benjamin Rondeau, Pr. Bernard Lasnier (voilà déjà 8 ans que l'on se connaît) et surtout les rapporteurs Pr. Jean-Pierre Gauthier et Dr. Bertrand Devouard. Un merci bis aux personnes déjà citées et qui ont participé aux discussions scientifiques.

Je tiens également à remercier les personnes qui m'ont formée à l'utilisation d'instruments en tout genre : Alain Barreau, Jean-Yves Mévellec, Frédéric Clabau, Martine Bouhnik-Le Coz, Jean-Charles Ricquier, Yves Piffard. Je n'oublie pas tous mes collègues qui m'ont souvent apporté leur aide et leur collaboration tels Laurent Massi, Bertha Aguilar-Reyes, Stefanos Karampelas ou Aurélien Delaunay. Il faut également citer mes collègues de bureau, qui ont été finalement assez nombreux lors de ces trois années, ainsi que les collègues-copains de l'institut en général.

Cette étude n'aurait pu être menée sans échantillons, les donateurs (énumérés dans le chapitre II) sont ici remerciés, en espérant que ce travail soit à la hauteur de leurs espérances. Lors de mon voyage au Mexique visant à visiter quelques gisements d'opale, j'ai été ravie d'être entourée par des géologues chaleureux, comme le personnel du Consejo de Recursos Minerales de Mexico city, ainsi que l'Ingénieur Victorio Morales et ses étudiants. Ce voyage n'aurait été possible sans l'aide de M. et M^{me} Ostroumov.

L'aboutissement d'une thèse ne peut se faire sans le soutien de la famille et des amis, qu'ils soient tous ici remerciés. Spéciale dédicace aux morues, cagoles et grelets en tout genre, je ne vous ai pas oubliés depuis le DEA ! Mention spéciale à ceux qui ont en plus participé à la relecture ou à l'écriture de ce manuscrit : Didier, Annabelle et mon p'tit Erwan.

Sommaire

REMERCIEMENTS.....	6
INTRODUCTION	16
I. ÉTAT DES CONNAISSANCES SUR L'OPALE	19
I.1. Définition de l'opale.....	19
I.2. Classification de l'opale.....	20
I.2.1. Classification gemmologique.....	20
I.2.2. Classification génétique	21
I.2.3. Classification minéralogique	23
I.2.3.1. À partir de la diffraction des rayons X.....	23
I.2.3.2. À partir de la spectrométrie Raman	24
I.3. Structure de l'opale	26
I.3.1. Structure de l'opale à l'échelle atomique.....	26
I.3.1.1. Structure moléculaire de l'opale A	26
I.3.1.2. Structure atomique de l'opale CT.....	27
I.3.2. Structure de l'opale à l'échelle micro- à nano- structurale.....	29
I.3.2.1. Les opales A.....	29
<i>I.3.2.1.1. Structure de l'opale AN.....</i>	<i>29</i>
<i>I.3.2.1.2. Structure de l'opale A (opale AG).....</i>	<i>30</i>
I.3.2.2. Les opales CT	31
I.4. Les propriétés physico-chimiques de l'opale	34
I.4.1. Composition chimique de l'opale	34
I.4.1.1. Les impuretés et les éléments en trace	34
I.4.1.2. L'eau	35
I.4.1.3. Les inclusions	38
I.4.2. Propriétés physiques de l'opale	41
I.4.2.1. La masse spécifique et l'indice de réfraction	41
I.4.2.2. La luminescence	42
I.5. La couleur	45

I.5.1. La couleur dans la masse	45
I.5.2. Les jeux de couleurs.....	46
I.6. La déstabilisation	50
I.7. Géologie	51
I.7.1. Gisements.....	51
I.7.2. Mode de formation.....	53
I.8. Les opales synthétiques.	54
I.8.1. Les opales synthétiques pour la bijouterie	55
I.8.2. Les opales synthétiques : cristaux photoniques	56
I.9. Mémo	58
II. MATÉRIAUX ET MÉTHODES.....	62
II.1. Matériaux.....	62
II.1.1. Acquisition des échantillons.....	62
II.1.2. Échantillons étudiés et provenances	64
II.1.2.1. Les opales d’Australie.....	64
II.1.2.2. Les opales d’Amérique Centrale et du Nord	67
<i>II.1.2.2.1. Les opales du Mexique.....</i>	<i>67</i>
<i>II.1.2.2.2. Les opales des USA</i>	<i>70</i>
II.1.2.3. Les opales d’Amérique du Sud	72
<i>II.1.2.3.1. Les opales du Brésil.....</i>	<i>72</i>
<i>II.1.2.3.2. Les opales du Honduras</i>	<i>73</i>
<i>II.1.2.3.3. Les opales du Pérou.....</i>	<i>76</i>
<i>II.1.2.3.4. Les opales du Venezuela.....</i>	<i>77</i>
II.1.2.4. Les opales d’Afrique	78
<i>II.1.2.4.1. Les opales d’Éthiopie.....</i>	<i>78</i>
<i>II.1.2.4.2. Les opales de Somalie</i>	<i>80</i>
<i>II.1.2.4.3. Les opales de Tanzanie</i>	<i>81</i>
<i>II.1.2.4.4. Les opales de Madagascar</i>	<i>82</i>
<i>II.1.2.4.5. Les opales du Mali</i>	<i>83</i>
II.1.2.5. Les opales d’Eurasie	84
<i>II.1.2.5.1. Les « opales de Hongrie » (en Slovaquie).....</i>	<i>84</i>
<i>II.1.2.5.2. Les opales d’Autriche</i>	<i>85</i>

II.1.2.5.3. <i>Les opales de France</i>	86
II.1.2.5.4. <i>Les opales du Kazakhstan</i>	88
II.1.2.5.5. <i>Les opales de Serbie</i>	89
II.1.2.5.6. <i>Les opales de Turquie</i>	89
II.2. Méthodes	91
II.2.1. Méthodes de gemmologie classique	91
II.2.1.1. Le réfractomètre.....	91
II.2.1.2. La mesure de densité.....	92
II.2.1.3. La luminescence	92
II.2.1.4. La loupe binoculaire	93
II.2.1.5. Le microscope pétrographique	94
II.2.2. Méthodes de laboratoire	94
II.2.2.1. La spectrométrie de diffusion Raman	94
II.2.2.2. La spectrométrie de luminescence.....	96
II.2.2.3. La microscopie électronique à balayage (MEB).....	102
II.2.2.4. Les analyses géochimiques	106
II.2.2.4.1. <i>Analyses géochimiques des opales</i>	106
II.2.2.4.2. <i>Analyses géochimiques des roches</i>	109
III. MICRO- À NANOSTRUCTURE DE L'OPALE	115
III.1. Introduction	115
III.2. Structure de l'opale commune	115
III.2.1. Nanostructure de l'opale de feu	116
III.2.2. Structure des opales communes	125
III.3. Structure de l'opale noble	158
III.3.1. Structure de l'opale A noble.....	158
III.3.1.1. La structure interne des sphères	159
III.3.1.2. La cimentation des sphères	160
III.3.1.3. La compaction des sphères	162
III.3.2. Structure de l'opale CT noble	163
III.3.2.1. Lépisphères sans ciment	163
III.3.2.2. Lépisphères cimentées	166
III.3.2.3. Opale CT noble bidisperse de Somalie	168

III.4. Discussion et conclusion	169
IV. SPECTROMÉTRIE RAMAN DES OPALES.....	177
IV.1. Introduction.....	177
IV.2. Signal typique des opales.....	177
IV.3. Signal des inclusions dans l'opale.....	180
IV.3.1. L'opale orange d'Autriche et de France (St-Nectaire)	181
IV.3.2. L'opale-cristobalite	186
IV.3.3. Les opales œil-de-chat	194
IV.3.3.1. Les opales œil-de-chat du Brésil	194
IV.3.3.2. Les opales œil-de-chat de Tanzanie.....	195
IV.3.4. Les opales roses.....	197
IV.3.4.1. L'opale rose de France : la quincyite.....	197
IV.3.4.2. L'opale rose du Mexique et du Pérou	199
IV.4. Conclusion	220
V. SPECTROMÉTRIE DE PHOTOLUMINESCENCE DES OPALES.....	227
V.1. Introduction	227
V.2. Opales à luminescence orange.....	228
V.3. Opales à luminescence verte.....	229
V.3.1. Spectres d'émission.....	229
V.3.2. Comparaison des spectres d'émission avec Fritsch <i>et al.</i>	231
V.3.3. Spectres d'excitation	232
V.4. Opales à luminescence bleue	233
V.4.1. Les spectres d'émission.....	233
V.4.2. Comparaison des spectres d'émission avec Fritsch <i>et al.</i>	236
V.4.3. Spectres d'excitation	237
V.4.4. La luminescence bleue associée aux autres luminescences	239
V.5. Conclusion.....	239
VI. ARTICLE SUR LA GÉOCHIMIE DE L'OPALE.....	245
VII. CONCLUSION GÉNÉRALE	279

VIII. ANNEXE : NOTES DE TERRAIN SUR QUELQUES GISEMENTS D'OPALE DU MEXIQUE.	283
VIII.1. Introduction	283
VIII.2. Description des gisements	283
VIII.3. Gisement étudié dans l'État de Jalisco	283
VIII.4. Gisements étudiés dans l'État de Queretaro	284
VIII.4.1. Mina Iris, département de Colon	284
VIII.4.2. Mine La Fe, département de Tequisquiapan.	285
VIII.4.3. Mine Olimpia, département de Tequisquiapan.	286
VIII.5. Conclusion	287
BIBLIOGRAPHIE	293

Introduction



Introduction

Ce travail représente une étude globale du matériau opale de qualité gemme, qui s'inscrit dans la continuité des recherches commencées par Emmanuel Fritsch, Mikhail Ostroumov en 1997 et poursuivies par Bertha Aguilar-Reyes lors de sa thèse (2004). Ainsi, les études de microstructure et de spectrométrie Raman ont ici été poursuivies, complétées et précisées. L'étude préliminaire (5 échantillons seulement) de la spectrophotométrie de luminescence de l'opale a été développée à l'aide du nouveau spectrofluorimètre Fluorolog-3 de l'Institut des Matériaux Jean Rouxel. Un nouvel axe de recherche a été développé, il s'agit de la quantification des impuretés présentes dans l'opale, afin d'en savoir plus sur son mode de formation. Ce travail a également été mené dans le but de comprendre les interrelations des propriétés de ce matériau naturel (structures, luminescence, cristallinité, éléments en trace principalement), qui ont jusqu'à présent été étudiées individuellement.

Ce manuscrit se divise en sept grandes parties. Le premier chapitre résume les **connaissances actuelles sur le matériau**, qui portent finalement principalement sur les opales australiennes. Le second chapitre décrit les **opales étudiées selon leur origine géographique**, ainsi que les **méthodes employées** afin de caractériser ces matériaux.

La partie résultat se scinde en quatre sections. La première porte sur l'**étude micro- à nanostructurale de l'opale**. Si de nombreuses études portent déjà sur la structure de l'opale amorphe (opale A), il s'avère qu'elles n'ont pas été exhaustives, car principalement cantonnées à l'observation de l'opale A australienne. De plus, les travaux actuels menés sur la fabrication d'opale synthétique en tant que cristal photonique donnent une image d'Épinal de l'opale qui est abusive. En effet, l'opale A est actuellement représentée comme un empilement ordonné de sphères de silice individualisées, ce qui n'est pas du tout le cas général. L'opale mal cristallisée (opale CT) quant à elle possède également sa caricature, qui est celle de l'opale biogénique. Mais l'opale CT gemme possède une variété de structures plus importante que celles déjà établies. Deux articles sur ce sujet ont été soumis et intégrés à ce mémoire.

Dans la seconde section, l'utilisation de la **spectrométrie Raman**, qui est une méthode non destructive, a été mise à contribution afin de reconnaître d'éventuels mélanges entre l'opale et un (ou plusieurs) autre(s) matériau(x). Deux articles ont été publiés (et intégrés ici), le premier sur certaines opales roses et le second sur un mélange entre l'opale et la

cristobalite. Ces mélanges sont souvent le signe d'environnements de formation particuliers. L'étude d'Aguilar-Reyes sur l'identification de la variété d'opale a de plus été généralisée. Elle relie les propriétés moléculaires à certaines propriétés structurales de l'opale.

La **spectrophotométrie de luminescence** a été développée dans une troisième section. Elle complète et parfois contredit les études précédentes. Certaines opales peuvent émettre une luminescence bleue, verte, mais également orange. Dans les trois cas, cette luminescence possède une origine différente, qu'elle soit structurale ou liée à l'environnement.

La dernière section expose des analyses chimiques des impuretés et traces (parfois 1 ppm, voire moins) afin de mieux cerner les **conditions de formation** de l'opale. Cette **géochimie** a également permis de distinguer les opales selon leur origine, aussi bien géologique que géographique. Un article a été soumis sur le sujet, et constitue la majeure partie de ce chapitre.

Une description de terrain sur quelques gisements d'opales mexicaines est fournie. Même s'il existe des liens certains avec les parties précédentes, cette partie est placée en annexe.

Le chapitre VII apporte une **conclusion** générale des résultats obtenus, en comparaison avec les travaux antérieurs en ouvrant des perspectives de recherche pour le futur.

Voici à présent le moment venu de vous mettre à table. Alors, bon appétit !



Opale de feu d'Éthiopie. Photo : Louis-Dominique Bayle.

Chapitre I : État des connaissances sur l'opale.

I. État des connaissances sur l'opale

I.1. Définition de l'opale

L'opale est une silice amorphe ou mal cristallisée, elle est hydratée et a pour formule $\text{SiO}_2, n\text{H}_2\text{O}$. La teneur en eau de l'opale peut considérablement varier d'une opale à l'autre : celle-ci est généralement comprise entre 4 à 10 % (Bayliss & Males, 1965 ; Segnit *et al.*, 1965 ; Buerger & Shoemaker, 1972, Langer & Flörke, 1974 ; Holzhey, 1997), avec des valeurs extrêmes de 0,8 % (Sosnowska *et al.*, 1997) à 21 % (Webster, 1975 ; Barnes *et al.*, 1992) attribuées généralement aux opales ne présentant pas de jeux de couleurs.

L'opale est caractérisée par un poids spécifique d'environ 2, mais peut varier de 0,67 (Johnson & Koivula, 1997b) pour des variétés très poreuses (dites « hydrophanes »), dont certaines flottent donc sur l'eau, à 2,3 (Des Cloizeaux, 1862 ; Lacroix, 1896). L'indice de réfraction peut également varier, et s'échelonne de 1,37 à 1,47 (valeur moyenne représentative : 1,44). Ces données sont détaillées dans la partie I.4.2.1.

La dureté de l'opale peut varier entre 5,5 et 6,5 (Des Cloizeaux, 1862 ; Lacroix, 1896 ; Webster, 1975 ; Cassedanne & Cassedanne, 1975 ; Gauthier *et al.*, 2003) ; une dureté de 4 a été documentée pour de l'opale d'Oregon (Smith, 1988), valeur qui semble peu raisonnable pour de l'opale.

La cassure de l'opale est conchoïdale. L'opale n'est pas caractérisée par une couleur précise, elle peut en effet présenter une grande variété de couleurs.

L'opale est un minéral secondaire d'altération, c'est-à-dire qu'elle se forme à partir de la dissolution d'autres phases puis re-précipitation des éléments chimiques mobilisés (e.g. Lacroix, 1896).

Des matériaux tels les geysérites ou les diatomites sont souvent définis sous le terme « opale ». Cependant, ces matériaux n'ont pas toutes les propriétés décrites précédemment, et sont donc incorrectement nommés opales (Jones & Segnit, 1971b). Ces minéraux ayant une importance géologique, de nombreux articles paraissent à leur sujet. Dans cette étude, nous ne nous intéresserons donc pas à ces « silices opalines ».

I.2. Classification de l'opale

Par les nombreuses apparences qu'elle peut prendre, l'opale a toujours été sujette à des classifications. Tout d'abord, la classification s'est faite à partir de l'observation, permettant de différencier les opales suivant leur couleur ou leur transparence par exemple. Il en a découlé de nombreux termes poétiques, souvent employés en bijouterie (e.g. Leechman, 1984 ; Smallwood, 1997). Puis une classification génétique s'est mise en place, suivant l'environnement de formation de l'opale. Plus récemment (Jones & Segnit, 1971b), une classification plus rigoureuse a été mise en place, qui s'attache à décrire l'opale suivant ses différences de cristallinité. Ce sont ces différentes classifications qui vont être décrites ci-après.

I.2.1. Classification gemmologique

La classification gemmologique de l'opale est purement descriptive, et les termes peuvent énormément varier d'un auteur à l'autre. Il existe cependant deux termes principaux reconnus et que nous allons utiliser tout au long de ce travail : l'opale noble, qui présente des jeux de couleurs spectrales pures de diffraction, et l'opale commune, qui en est dépourvue. Les reflets « irisés » de l'opale noble sont plus correctement appelés « jeux de couleurs » ; en effet, lorsque l'on fait bouger l'opale noble à la lumière, les reflets peuvent se déplacer et les couleurs changer. Ces jeux de couleurs ne sont pas une couleur dans la masse, mais plutôt un effet, quelle que soit la couleur dans la masse de la pierre (explication physique au paragraphe I.5.2). Une opale noble d'Éthiopie illustre ce phénomène en figure 1 de la planche I. Les opales nobles sont beaucoup plus recherchées en joaillerie, leur prix est donc souvent beaucoup plus élevé que celui des opales communes.

Les opales communes sont quant à elles appréciées pour leur couleur dans la masse, qu'elles soient opaques ou translucides. C'est le cas d'opales pourpres de Madagascar, du Mexique ou d'Amérique, d'opales bleues ou bleu-vert du Pérou, d'opales vertes de Tanzanie ou du Brésil, d'opales jaunes de France (Saint-Nectaire), d'opales orange d'Autriche (« forchérîte »), d'opales orange à rouge du Mexique ou de nombreuses autres localités, d'opales roses de France (Quincyte), du Pérou et du Mexique (Lacroix, 1896 ; Cassedanne & Cassedanne, 1975 ; Koivula & Fryer, 1984 ; Fritsch, 1991 ; Koivula & Kammerling, 1991b,c ; Kammerling & Fryer, 1994 ; Fritsch *et al.*, 1999, 2002). Il existe également des opales

incolores, appelées opales cristal, et des opales blanches plus ou moins laiteuses. Les opales blanches très poreuses (happant à la langue) sont appelées cacholong, et les opales blanches opaques poreuses mais recouvrant une transparence une fois plongée dans l'eau sont appelées hydrophanes (e.g. Des Cloizeaux, 1862 ; Lacroix, 1896). Un autre terme va souvent revenir dans ce manuscrit, il s'agit d'opale de feu ; ces opales possèdent une couleur orange (de jaune clair à rouge foncé selon la saturation) et sont transparentes à translucides. Le plus grand pays producteur de cette variété est le Mexique (Leechman, 1984 ; Mallory, 1969 ; Heylmun, 1984a,b ; Gübelin, 1986).

Depuis 1997 (Smallwood), les opales naturelles sont officiellement classées par les mineurs australiens selon plusieurs critères : 1- le type d'opale, soit noble ou commune ; 2- la tonalité de la couleur dans la masse (notée de N1 à N9, de la plus foncée à la plus claire) ; 3- la transparence ; 4- le poids et les dimensions. Cette classification ne rend pas compte de la couleur dans la masse.

I.2.2. Classification génétique

L'opale peut se former à partir de deux types de roches hôtes de nature géologique différente, soit de type sédimentaire soit de type volcanique (e.g. Des Cloizeaux, 1862 ; Lacroix, 1896 ; Gübelin, 1986 ; Koivula *et al.*, 1983 ; Payette, 1999 ; Smallwood, 1999 ; Horton, 2002). L'exemple typique d'opale formée en milieu sédimentaire est celui des opales australiennes. Ce pays est formé d'un grand bassin sédimentaire Artésien dans lequel se rencontrent les plus grands gisements d'opale exploités (Jones & Segnit, 1966 ; Perry & Perry, 1969 ; Fumey, 1986 ; Horton, 2002 ; Dowell *et al.*, 2003). La roche encaissante est souvent du grès, qui est une roche sédimentaire très siliceuse. Les opales australiennes sont très réputées, car les plus belles et les plus grandes opales y ont été trouvées, c'est d'ailleurs le premier producteur mondial d'opale.

Les opales du Mexique se trouvent dans les gisements les plus importants en opales volcaniques (Leechman, 1984 ; Mallory, 1969 ; Koivula *et al.*, 1983 ; Heylmun, 1983, 1984a,b,c ; Gübelin, 1986). Les roches hôtes sont des roches volcaniques dans les termes les plus évolués, c'est-à-dire des roches très siliceuses comme souvent des rhyolites. Ce sont des opales communes qui constituent la plupart des opales extraites de ces gisements, qui possèdent assez fréquemment une couleur orange.

Un amalgame est souvent commis entre opales nobles/communes et gisements sédimentaires/volcaniques. Les gisements sédimentaires ne fournissent en effet pas que des opales nobles, et les gisements volcaniques pas que des opales communes. Par exemple, en Australie, il est fréquent de voir des gemmes en doublets naturels, c'est-à-dire des opales composées à la fois d'opale noble et d'opale commune. Lors de la taille, les deux parties sont alors utilisées, l'opale commune comme support, et l'opale noble comme partie visible, comme le montre la figure I-1.

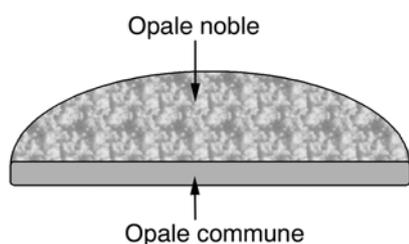


figure I-1 : Schéma illustrant les doublets naturels d'opale d'Australie. La partie inférieure est de l'opale commune servant à augmenter la masse, la solidité, ainsi que l'intensité de la couleur de la gemme, et la partie supérieure est de l'opale noble présentant ses jeux de couleurs attrayants.

Les gisements volcaniques peuvent être à l'origine d'opale noble, même si cette variété semble y être présente en moins grande quantité. Il est par exemple possible d'avoir des opales de feu, typiques de ce type de gisement, présentant des jeux de couleurs. C'est alors de l'opale de feu noble.

L'environnement géologique des opales étudiées est développé dans le chapitre II, p. 62. Quelques notes de terrain sur quelques gisements d'opale du Mexique sont présentées dans l'annexe, p. 283. Les gisements d'opale volcanique semblent beaucoup plus répandus que les gisements d'opale sédimentaire. L'Australie présente de loin le plus d'opales d'origine sédimentaire. Le Brésil semble être l'unique autre lieu connu pour ce type de gisement, mais son étendue n'est en rien comparable avec celle des gisements d'Australie (Bittencourt-Rosa, 1988). Les opales formées en environnement volcanique quant à elles semblent plus répandues à la surface du globe, et on les rencontre là où le volcanisme est acide. C'est donc par exemple le cas du Mexique, mais aussi celui des U.S.A., du Brésil, du Honduras, du Pérou, de l'Australie, de l'Éthiopie, de Madagascar, de la Tanzanie, du Kazakhstan, de la Russie ou encore de la Slovaquie.

I.2.3. Classification minéralogique

I.2.3.1. À partir de la diffraction des rayons X.

Une classification qui a connu un grand rayonnement est fondée sur la diffraction des rayons X. Jones & Segnit (1971b) ont défini, à partir de cette méthode, trois types d'opale suivant leur « cristallinité » : opale C, opale CT et opale A, (C) pour cristobalite, (T) pour tridymite, et (A) pour l'aspect amorphe. La figure I-2 issue de l'article de ces auteurs présente les diffractogrammes de ces différentes variétés.

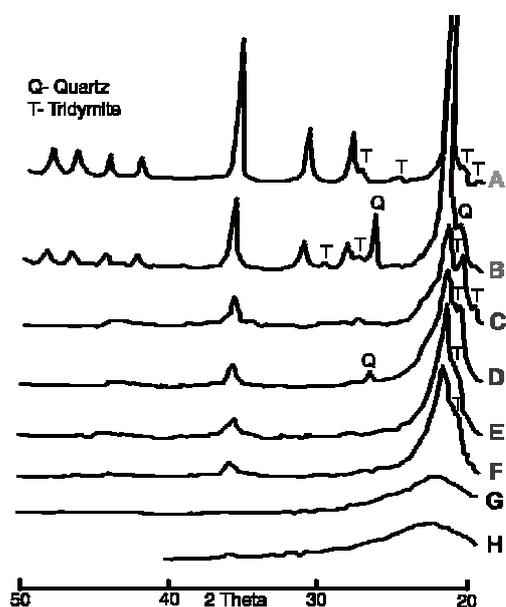


figure I-2 : Diffractogrammes des trois types d'opale obtenus par Jones & Segnit (1971b). A : cristobalite- α synthétique ; B : opale C ; D à F : opales CT ; G et H : opales A.

- L'opale C (diffractogramme B) est la variété d'opale la plus proche du pôle cristobalitique, avec seulement une petite quantité de tridymite. L'élargissement des pics est peu marqué. Ce diffractogramme d'opale C est interprété par Jones & Segnit (1971b) comme étant de la cristobalite- α bien ordonnée.

- L'opale CT (diffractogrammes D à F) est également une variété cristalline avec des pics bien définis de cristobalite et de tridymite, mais considérablement élargis. Les auteurs interprètent ces diffractogrammes comme de la cristobalite- α avec divers degrés de désordre, mêlée à de la tridymite- α .

- L'opale A (courbes G et H) est quant à elle caractérisée par un diffractogramme constitué principalement d'une bande large très diffuse centrée vers environ 4,1 Å. L'opale A est donc considérée par les auteurs comme très désordonnée, presque amorphe.

En 1996, Elzea & Rice ont démontré qu'il existe une série continue entre opale C et opale CT, suivant la proportion des deux composants cristobalite et tridymite. La classification de Jones & Segnit (1971b) devrait être améliorée pour dire qu'il existe en fait deux types d'opale : l'opale A et l'opale CT, cette dernière possédant une cristallinité plus ou moins importante, pouvant aller jusqu'à un pôle d'opale C pour lequel la distance inter-réticulaire est proche de celle de la cristobalite- α . La cristobalite- α possède cependant une largeur à mi-hauteur ainsi qu'une distance inter-réticulaire du pic principal plus faible que l'opale C.

Encore une fois, il existe un amalgame entre opale A qui est souvent assimilée à l'opale noble, et opale CT à de l'opale commune. C'est le cas de la publication de Segnit *et al.* (1965) où les auteurs parlent d'opale noble pour décrire de l'opale A. Cette confusion est souvent faite car l'opale A se retrouve souvent dans des gisements de type sédimentaire (où les opales nobles sont fréquentes), et l'opale CT dans des gisements de type volcanique (où les opales communes sont les plus nombreuses). Cette association d'idées est donc pourtant fautive, et Rondeau *et al.* (2004) décrivent plutôt les opales A comme des opales de basse température (inférieure à 45°C), et les opales CT comme des opales formées à plus haute température (jusqu'à 170°C).

I.2.3.2. À partir de la spectrométrie Raman

L'inconvénient de la diffraction des rayons X est que cette méthode est destructive (réduction en poudre d'une partie de l'échantillon). Une classification non destructive nécessaire en gemmologie est fondée sur la spectrométrie de diffusion Raman qui semble rendre compte des mêmes réponses que la diffraction des rayons X (Smallwood *et al.*, 1997 ; Oustrooumov *et al.*, 1999). En effet, les spectres Raman des opales A sont caractérisés par des bandes beaucoup plus élargies que ceux des opales CT et C. De plus, la position du pic principal n'est pas la même pour les opales A et CT, permettant une identification rapide et sans ambiguïté de ces deux types d'opale : la position de la bande principale des opales A se trouve centrée vers 423 cm^{-1} , tandis que celle des opales CT se trouve vers 335 cm^{-1} (Oustrooumov *et al.*, 1999 ; Rondeau *et al.*, 2004). Les opales C possèdent la même position de la bande principale que celle des opales CT, confirmant le fait qu'il existe une série continue entre ces deux termes (Aguilar-Reyes, 2004). La figure I-3 extraite de l'article de Oustrooumov *et al.* (1999) illustre les spectres Raman des deux types d'opale. Les attributions

des bandes Raman les plus importantes de ces deux types d'opale sont résumées dans le tableau I-1, d'après les données de Smallwood *et al.* (1997) de Oustroumov *et al.* (1999) et de Rondeau *et al.* (2004).

Dans ce manuscrit, nous allons employer cette classification, non celle de Smallwood *et al.* (1997), car celle-ci n'est pas valable. En effet, les auteurs parlent d'opales sédimentaires pour les opales avec la bande principale centrée vers 423 cm^{-1} (alors que l'information qui découle de la position de ces bandes est que ces opales sont des opales A -pour amorphe-), et d'opales volcaniques pour les opales avec la bande principale centrée vers 335 cm^{-1} (alors que l'information est juste opale CT).

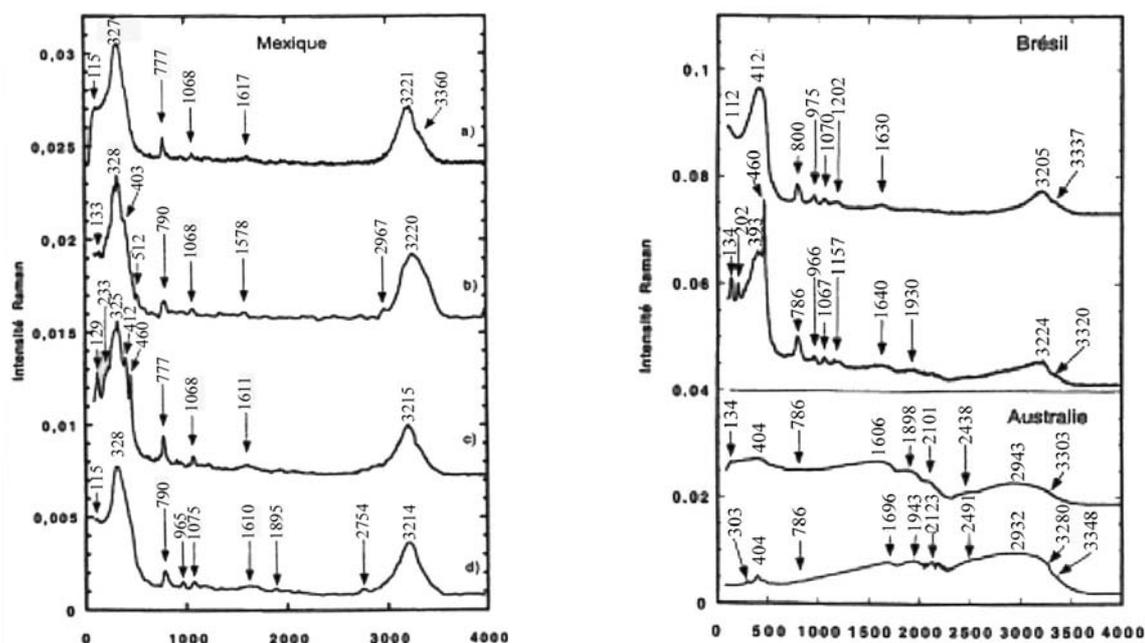


figure I-3 : Spectres Raman d'opales CT mexicaines (à gauche) et d'opales A brésiliennes et australiennes (à droite). Les opales CT sont caractérisées par une bande principale centrée entre 325 et 328 cm^{-1} , et les opales A par une bande large centrée entre 380 et 420 cm^{-1} , même si l'allure des spectres semble quelque peu différent.

Opale CT	Opale A	Phase	Mode Raman
115	112-115	C-T	
129-133	130-135	C-Q	
233	240-245	C	
272	285-290	C-T	
	300-305	T	
335 ± 11	330-335	T-Q	déformation O-Si-O
403		Q	
412		C	déformation Si-O-Si
	423 ± 17	T	
460-464	450-465	T-Q	
512		T	
777-790	785-800	C-Q	Si-O-Si élongation symétrique
958-966	950-975	H ₂ O/OH	Si-OH élongation
1068-1075	1060-1070	C	Si-O-Si élongation asymétrique
1210	1155-1205		
1575-1620	1590-1696	H ₂ O/OH	déformation symétrique H-O-H
3210-3225	2910-3225	H ₂ O/OH	élongation symétrique H-O-H
3340-3360	3320-3345	H ₂ O/OH	élongation asymétrique H-O-H

tableau I-1 : Tableau récapitulatif des principales raies Raman des opales A et CT (en cm⁻¹), ainsi que leur attribution (d'après Smallwood et al., 1997 et Ostrooumov et al., 1999 et Rondeau, 2004). C pour cristobalite- α ; T pour tridymite- α et Q pour quartz- α .

I.3. Structure de l'opale

L'opale possède ce que l'on peut appeler une structure à deux échelles différentes. Tout d'abord à l'échelle moléculaire, mais également à une échelle plus grande qui peut aller du nanomètre au millimètre.

I.3.1. Structure de l'opale à l'échelle atomique

I.3.1.1. Structure moléculaire de l'opale A

L'opale A est une opale non-cristalline. D'après sa structure déduite de la diffusion des rayons X, Langer & Flörke (1974) ont déduit deux types d'opale A :

- l'opale AN (N pour network, également appelée hyalite) : cette opale possède une structure de verre siliceux amorphe (formant un réseau) contenant de l'eau, car il n'y a pas de diffusion des rayons X aux petits angles. Elle se rencontre en croûte concrétionnée d'un millimètre d'épaisseur dans des roches volcaniques, et possède un aspect de verre, car incolore et transparente. Elle est formée par le transport de la silice par de la vapeur jusqu'à la surface de roches froides, qui se solidifie par la suite.
- l'opale AG (G pour gel) : c'est la forme d'opale A la plus fréquente. Elle présente une structure typique de gel de SiO₂ non cristallin. En effet, les rayons X diffusent aux petits angles à cause des discontinuités dans la densité des électrons, ce qui est typique de ces gels.

Dans la suite de ce manuscrit, nous allons employer ce qui est fréquemment utilisé dans la littérature, à savoir le terme d'opale A pour l'opale AG, puisque ce type d'opale est largement plus répandu que l'opale AN. Lorsque nous aurons à parler d'opale AN, nous le préciserons.

I.3.1.2. Structure atomique de l'opale CT

La structure microcristalline que présentent les opales CT et C a été définie comme de cristobalite- α avec divers degrés de désordre (relativement ordonnée pour l'opale C), et de la tridymite- α (en très petite quantité dans l'opale C) par diffraction des rayons X par Jones & Segnit (1971b), comme décrit précédemment.

Le diagramme de phase de la silice est présenté en figure I-4. Comme l'illustre ce schéma, la tridymite et la cristobalite sont des polymorphes de la silice de basse pression. La tridymite- α et la cristobalite- α sont les phases métastables de basse température de la tridymite HP et de la cristobalite- β (Heaney, 1994). Elles peuvent être préservées et ne pas se transformer en quartz- α dans certaines conditions. C'est par exemple le cas des obsidiennes, verres volcaniques, où la cristobalite et la tridymite se forment par dévitrification, la transformation en quartz étant inhibée par le refroidissement rapide de la roche. Il existe également de la cristobalite- α et de la tridymite- α qui se forment à basse température (inférieure à 275°C environ) dans des environnements volcaniques (Deer *et al.*, 1992).

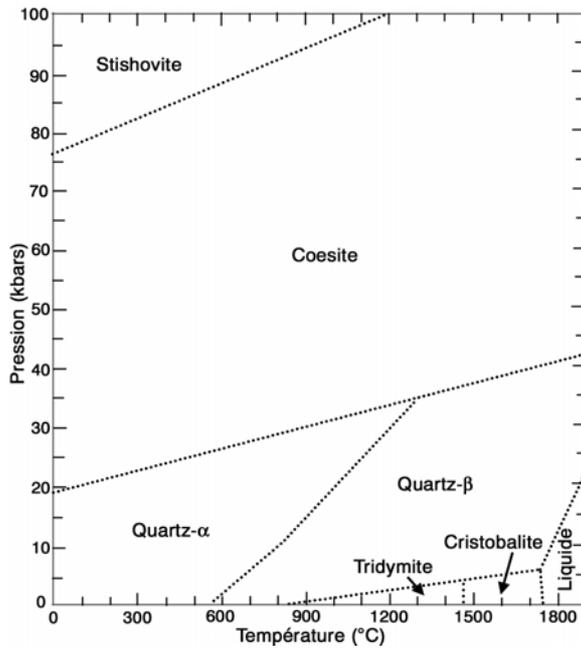


figure I-4 : Diagramme de phase de la silice (d'après Heaney, 1994). La tridymite-β et la cristobalite-β constituent l'opale sont des formes de haute température.

Les structures de la tridymite HP et de la cristobalite-β sont toutes les deux construites à partir de couches formées par six tétraèdres en anneaux. La cristobalite possède une séquence en trois couches, et la tridymite en deux couches, avec le même vecteur d'empilement, comme dans les empilements les plus compacts du système cubique et hexagonal respectivement. Cependant, dans la tridymite, toutes les deuxièmes couches sont tournées de 180° par rapport à l'axe *c* hexagonal. Dans la cristobalite, tous les tétraèdres voisins sont dans la configuration *trans*, alors que dans la direction d'empilement de la tridymite, les tétraèdres sont dans la configuration *cis*. Ce phénomène est illustré dans la figure I-5.

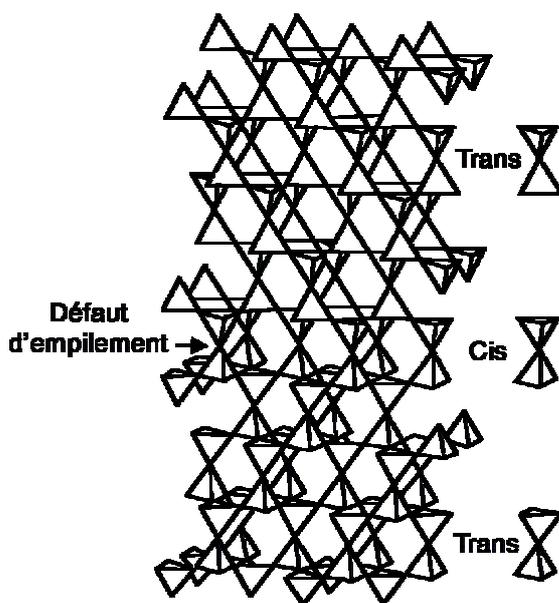


figure I-5 : Schéma idéalisé d'un modèle structural pour le défaut d'empilement tridymitique dans la cristobalite (d'après Graetsch, 1994).

La différence entre l'opale C et l'opale CT se résume dans la proportion d'empilement de type cristobalitique et tridymitique. Graetsch *et al.* (1994) estiment que dans les opales CT, la séquence d'empilement est d'environ 50 % cristobalitique et 50 % tridymitique, tandis que pour l'opale C, il n'y aurait que 20 à 30 % de tridymite. Cependant, nous avons vu qu'il existe probablement une série continue entre ces deux pôles. Il semble donc que l'ordre local décroît avec l'augmentation des défauts d'empilement, l'état structural des opales « microcristallines » s'étendant entre la cristobalite, la tridymite et les opales amorphes.

I.3.2. Structure de l'opale à l'échelle micro- à nano- structurale.

Les opales, qu'elles soient amorphes (A) ou microcristallines (C ou CT), possèdent un arrangement à une autre échelle que celle des molécules. Suivant les opales, cet arrangement peut aller de l'échelle nanométrique à l'échelle micrométrique.

I.3.2.1. Les opales A

La structure de l'opale A a été largement étudiée, puisque ces opales sont surtout issues d'Australie, premier producteur au monde de cette gemme. La taille de la structure étant à l'échelle micrométrique, elle est facilement observable par microscopie électronique à balayage (MEB). Cependant, il faut ici préciser que la plupart (pour ne pas dire toutes) les publications concernent la structure de l'opale AG.

I.3.2.1.1. Structure de l'opale AN

Il n'existe pas à notre connaissance d'étude par MEB sur la structure de l'opale AN. Au microscope optique, il est cependant possible de voir des figures de tension provoquant une double réfringence anormale, quelques inclusions fluides, des bulles de gaz ainsi que des striations qui seraient dues à des variations de la teneur en eau au sein même de l'opale (Langer & Flörke, 1974). Cette opale, également appelée hyalite, est surtout décrite par son aspect (comme du verre, trouvée en concrétion).

1.3.2.1.2. Structure de l'opale A (opale AG)

La structure de l'opale A a tout d'abord été définie comme un arrangement régulier de sphères de silice de même taille, dont le diamètre est compris entre 150 et 300 nm (Jones *et al.*, 1964). Ce réseau régulier de sphères confère donc à l'opale les propriétés d'un « pseudo-cristal », ou plus précisément d'un cristal colloïdal. L'arrangement des sphères de silice peut être cubique faces centrées ou hexagonal (première observation : Cole & Monroe, 1967). Elles possèdent elles-mêmes une structure concentrique (première observation : Sanders, 1964) ; Sanders & Darragh (1971) décrivent cet aspect comme caractéristique des opales des gisements du centre de l'Australie.

Les premières opales étudiées étaient des gemmes présentant des jeux de couleurs. Ainsi, la taille des sphères de silice trouvée par Jones *et al.* (1964) n'est pas le fruit du hasard : c'est cet arrangement régulier des sphères qui donnent lieu, par diffraction de la lumière sur ce réseau, aux jeux de couleurs. Ainsi, selon la loi de Bragg (voir plus de détails dans le paragraphe I.5.2), seules les sphères comprises entre 150 et 300 nm sont capables de diffracter la lumière pour donner naissance à ce phénomène. Mais toutes les sphères des opales A ne possèdent pas ce diamètre. Ainsi, Cole & Monroe (1967) découvrent des opales dont les sphères mesurent jusqu'à 800 nm et qui ne possèdent donc pas de jeux de couleurs.

Toutes les opales A ne possèdent pas un arrangement régulier des sphères de silice, ces opales ne sont alors pas capables de diffracter la lumière, le réseau régulier étant absent. Sanders & Darragh (1971) énumèrent les différents aspects que peuvent prendre les opales A suivant l'empilement des sphères de silice. Voici la nomenclature qui en découle :

- opale A commune = « potch » : les sphères de silice peuvent être :
 - o trop grosses (> 300 nm) pour diffracter la lumière (Cole & Monroe, 1967).
 - o de tailles différentes, et ne peuvent donc pas donner un réseau régulier.
 - o de forme pas parfaitement concentrique, et ne s'empilent pas correctement.

- opale A noble :

- monodisperse : les sphères de silice mesurent entre 150 et 300 nm de diamètre et sont bien ordonnées (empilement de type AB), formant un réseau capable de diffracter la lumière.
- bidisperse : les sphères de silice sont de deux tailles différentes, formant un empilement de type AB₂ (le plus fréquent) ou AB₁₃ (Sanders & Murray, 1978 ; Murray & Sanders, 1980 ; Sanders, 1985 ; Gauthier *et al.*, 1995). Les opales A nobles bidisperses sont des cas très rares, et jusqu'alors uniquement décrites dans des opales A du Brésil.

L'opale A noble formant un « pseudo-cristal », les mêmes phénomènes que dans des cristaux peuvent apparaître. Il s'agit par exemple de défauts d'empilement ou encore de macles (Monroe *et al.*, 1969). D'après Sanders et Darragh (1971), ces défauts sont nécessaires pour que l'opale montre de nombreux jeux de couleurs et dans toutes les directions de l'espace. Les opales trop parfaites ne sont pas aussi attrayantes, car les jeux de couleurs ne sont visibles que sous un seul angle (« flash »), en n'exhibant qu'une seule couleur.

Les cassures fraîches peuvent parfois révéler les plans selon lesquels les sphères de silice se sont déposées, formant des figures zébrées en MEB (Monroe *et al.*, 1969 ; Akizuki, 1970 ; Gauthier, 1986b). Certaines opales peuvent présenter des phénomènes de chatoyance (Fryer, 1997a ; Johnson & Koivula, 1998), ou dans le cas très exceptionnel d'opales de l'Idaho (U.S.A), d'astérisme (Sanders, 1976a).

I.3.2.2. Les opales CT

La première observation par microscopie électronique à balayage sur des opales CT a été effectuée par Jones *et al.*, en 1964. Ces auteurs ont remarqué sur cassure fraîche une structure granuleuse très fine, de nature inconnue. Segnit *et al.* (1970) puis Sanders & Darragh (1971) ont par la suite identifié que cette structure révélait un réseau de « trous » réguliers après une attaque à l'acide fluorhydrique d'opales CT nobles. La différence de réaction n'a pas été expliquée, même si Segnit *et al.* ont supposé la présence de sphères de silice (dissoutes ensuite par HF), ou encore une simple différence de porosité.

La structure de l'opale CT qui a été par la suite la plus popularisée a été découverte par Flörke *et al.* en 1975. Il s'agit de lépispères, qui seraient formées de lamelles de cristobalite arrangées entre elles pour former une structure plus ou moins sphérique. La figure I-6a

présente une lépispère massive, ici non sphérique, mais juste arrondie ; cependant, ces lépispères prennent souvent une forme bien sphérique, d'où leur nom. Parfois les tablettes de cristobalite formant les lépispères peuvent être maclées (Flörke *et al.*, 1976) ; une petite partie d'une macle est visible dans la figure I-6b.

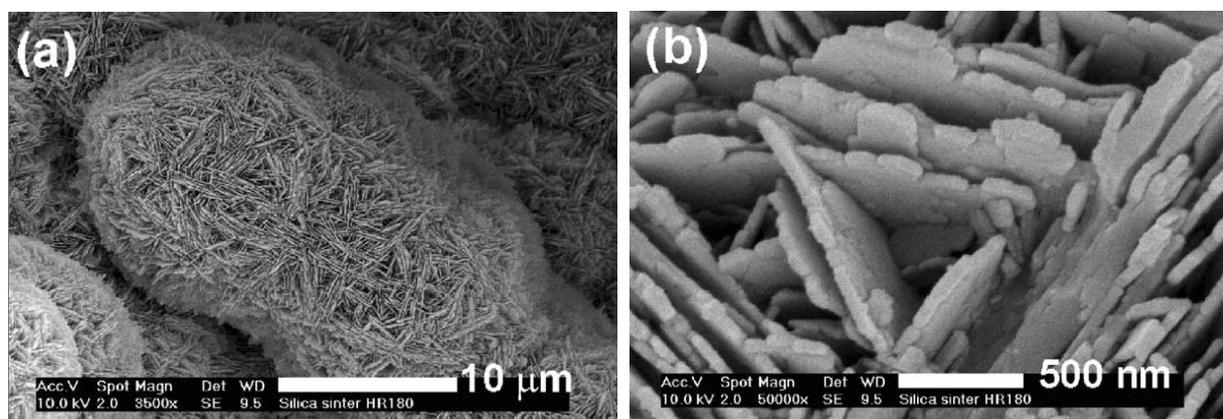


figure I-6 : Opales CT de Nouvelle-Zélande formées de lépispères. a- Lépispère massive de forme arrondie. b- Détail de la lépispère : des tablettes de cristobalite composent la lépispère (images de Rodgers *et al.*, 2004).

En 1997, la structure de l'opale CT et de sa forme encore mieux cristallisée qu'est l'opale C a été analysée par Nagase et Akizuki en microscopie électronique à transmission. Sur ces échantillons japonais, ce sont de nouveau des lépispères qui sont observées.

Ce n'est qu'en 1999 que le travail sur la structure de l'opale commune s'est plus ouvert. Fritsch *et al.* ont observé par MEB des particules de silice d'environ 30 à 50 nm de diamètre qui constitueraient le nanograin élémentaire de chaque opale commune, même des tablettes de cristobalite constituant les lépispères. D'autres structures plus atypiques sont également décrites, comme des structures fibreuses dans une opale rose du Mexique. En 2002, Fritsch *et al.* ont dévoilé la structure des opales CT nobles. Elles sont formées :

- soit de lépispères monodisperses bien arrangées mesurant entre 150 et 300 nm de diamètre, visibles sur cassure fraîche.
- soit de lépispères de mêmes propriétés, mais entourées d'un ciment de silice d'indice de réfraction différent. Ainsi, sur cassure fraîche, il n'est possible de voir qu'une structure granuleuse (formée des nanograins élémentaires). L'attaque HF dissout les lépispères mais laisse presque intact le ciment de silice de composition probablement légèrement différente.

Tout comme pour les sphères de silice des opales A, les lépisphères des opales nobles sont le plus souvent monodisperses. Mais dans de très rares cas, ces lépisphères peuvent également s'arranger de façon bidisperse. Ainsi, une opale noble du Mexique (Los Laureles, Jalisco) présentant un arrangement bidisperse de ses lépisphères a été décrite par Gauthier *et al.* en 2004 (b). La figure I-7 montre cette opale au MEB ; les trous de deux grosseurs différentes représentent l'empreinte des lépisphères qui ont été dissoutes par l'attaque HF.

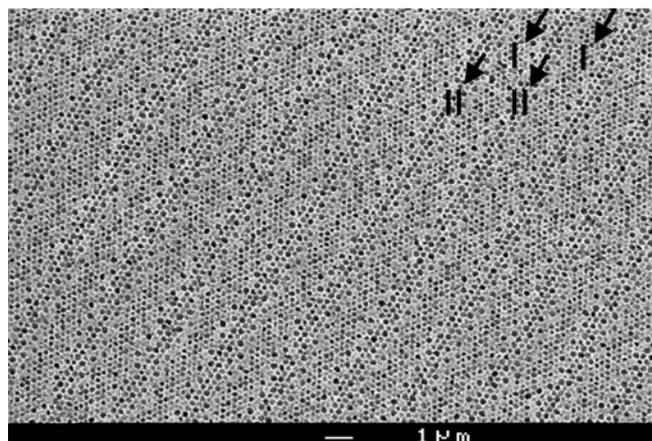


figure I-7 : Micrographie d'une opale CT noble bidisperse du Mexique (Los Laureles, Jalisco). L'attaque à HF a révélé deux tailles d'empreintes de lépisphères (I : zone à petites lépisphères ; II : zone à plus grosses lépisphères). D'après Gauthier et al., 2004b.

Des études ont été menées plus avant sur la structure de l'opale CT par Aguilar-Reyes (2004), personne avec laquelle j'ai collaboré lors de sa dernière année de thèse sur le sujet. Je présenterai dans cette partie succinctement les résultats de sa thèse, car le sujet sera développé au sein même de ma thèse à l'aide d'un article.

Il s'est avéré que l'opale CT est composée d'une unité structurale qui est le nanograin d'environ 20 nm de diamètre. Ces nanograins peuvent présenter les arrangements suivants :

- aucun arrangement, les nanograins n'ont pas d'empilement préférentiel. C'est principalement le cas de l'opale de feu, mais l'opale C possède également cette structure.
- arrangement à une dimension : les nanograins forment des fibres d'environ 25 nm de diamètre. C'est principalement le cas d'opales roses.
- arrangement à deux dimensions : les nanograins forment des plaquettes, semblables à des cristaux de cristobalite. Cette structure a été identifiée principalement dans le cas des opales blanches.
- arrangement à trois dimensions : les plaquettes se regroupent pour former les lépisphères.

- dans l'opale CT commune, les lépisphères n'ont soit pas la taille, soit pas l'arrangement pour diffracter la lumière.
- dans l'opale CT noble, les lépisphères ont la taille appropriée et sont bien empilées. Les lépisphères peuvent être entourées ou non de ciment.

Les opales CT présentent donc une très grande variété de structures qui va de l'échelle nanométrique avec la présence du nanograin élémentaire, à l'échelle microscopique, avec les lépisphères.

I.4. Les propriétés physico-chimiques de l'opale

I.4.1. Composition chimique de l'opale

I.4.1.1. Les impuretés et les éléments en trace

L'opale n'est pas une forme de silice pure, et des impuretés et éléments en trace se rencontrent dans les opales. L'élément le plus fréquent est l'aluminium, qui vient se substituer au silicium (Bartoli *et al.*, 1990). Pour les autres éléments, il n'est pas sûr qu'ils se substituent au silicium, mais peuvent se trouver en inclusions submicroscopiques (Bartoli *et al.*, 1990). Il n'existe que peu d'articles faisant référence à la composition chimique des opales. Cependant, dans les premières analyses effectuées sur le sujet, on peut citer celles de Des Cloizeaux (1862). Cet auteur remarque donc la présence de l'aluminium, mais aussi celle de CaO (de 0,13 à 0,50 %), de FeO (de 0 à 4,11 %), ou encore de K₂O (de 0 à 0,80 %). Ce sont en effet les principales impuretés rencontrées dans l'opale.

Depuis, d'autres analyses ont été effectuées, et il en découle la série suivante d'éléments trouvés en impureté : Al, Ca, K, Mg, Fe et Na. Quatre des six publications sur le sujet concernent des opales A australiennes (Bayliss & Males, 1965 ; Mc Orist *et al.*, 1994 ; Mc Orist & Smallwood, 1995 ; Mc Orist & Smallwood, 1997), la première étant une analyse semi-quantitative. Une publication donne des analyses semi-quantitatives pour les éléments majeurs de trois opales CT d'Opal Butte, en Oregon (Holzhey, 1997). La dernière concerne les opales A du Brésil (Bartoli *et al.*, 1990). Les analyses quantitatives concernent donc exclusivement des opales A, principalement d'Australie. Les éléments en trace (quantité inférieure à 1000 ppm, d'après nos critères) dans ces opales analysées sont principalement les

suivants : Ba, Sr, Rb, Mn, Ti, et parfois U, cette liste n'étant pas exhaustive. Par exemple, la présence de niobium en assez grande quantité semble être restreinte aux opales de Somalie ou d'Éthiopie (Johnson *et al.*, 1996 ; Kinnaird & Jackson, 2000).

Il semble donc que les opales contiennent une grande diversité d'éléments chimiques. Plusieurs articles essaient de définir pour les opales d'Australie des différences entre gisements, entre opales de couleur ou de saturation différentes, ou entre opales nobles et communes (Mc Orist *et al.*, 1994 ; Mc Orist & Smallwood, 1995 ; Mc Orist & Smallwood, 1997).

- Pour la couleur, les auteurs ne révèlent aucune différence entre les opales blanches, jaunes et orange ; cependant, ils notent des différences entre ce groupe de couleur et les opales vertes, bleues, et roses qui contiennent une plus grande concentration de quelques éléments.
- Ces auteurs n'ont pas trouvé de relations entre la saturation (opales noires, grises ou blanches) et les éléments contenus dans les opales.
- Pour les opales noires, il semble exister des différences d'éléments entre gisements, mais aucun « champ » n'est vraiment défini pour chacun d'entre eux.
- Pour les opales noires et grises, les auteurs ont remarqué qu'il existe une plus faible concentration de tous les éléments en général dans les opales nobles comparées aux opales communes ; cependant, cela n'est pas valable pour les opales blanches.

De ces études sur la géochimie de l'opale et d'éventuelles caractéristiques en découlant, aucune grande ligne ne ressort vraiment. Il est cependant à noter que la concentration en U de certaines opales est parfois assez importante pour que ce minéral puisse servir à la datation de formations. Il s'agit alors d'opales CT communes. Citons les exemples de publications sur la datation de formations dans la Virgin Valley (Zielinski, 1982) ou de Yucca Mountain, Nevada (Neymark *et al.*, 2000), pour lesquelles la concentration en U dans les opales pouvaient aller jusqu'à 687, 313 ou 100 ppm respectivement.

I.4.1.2. L'eau

L'eau est un composant principal de l'opale, qui en contient généralement entre 4 et 10 %. Il y a donc eu beaucoup de spéculation sur la nature de cette eau. Il est admis qu'elle se

présente sous deux formes : l'eau moléculaire (H_2O) et l'hydroxyl (OH) dans les groupes silanols (SiOH) (Segnit *et al.*, 1965 ; Jones & Segnit, 1969 ; Langer & Flörke, 1974 ; Adams *et al.*, 1991). Ces deux formes de l'eau peuvent se trouver de deux façons (Langer & Flörke, 1974 ; Graetsch, 1994) :

- l'eau moléculaire H_2O :
 - o type A : molécules d'eau isolées piégées dans la structure de l'opale (dans la matrice)
 - o type B : eau liquide dans des trous ou des interstices de la structure (inclusions liquides).
- les groupements silanols SiOH :
 - o type A : silanols internes localisés sur les défauts structuraux.
 - o type B : silanols de surface (interne ou externe) interagissant avec des molécules d'eau adsorbées (liaisons -H plus fortes que pour le groupe silanol précédent).

L'illustration de l'incorporation de l'eau sous ses diverses formes est donnée par Langer & Flörke (1974), et est présentée en figure I-8. Ce schéma présente également les sites hypothétiques de cette incorporation dans l'opale A, ce qui est décrit ci-après.

La teneur totale en eau est la somme de ces catégories. Langer & Flörke (1974) ont calculé la valeur de l'eau moléculaire et des groupements silanols à partir de la teneur en eau totale, et des spectres infrarouges des opales étudiées. Le tableau I-2 présente ces résultats, tandis que la figure I-9 montre les valeurs obtenues par Flörke *et al.* en 1991.

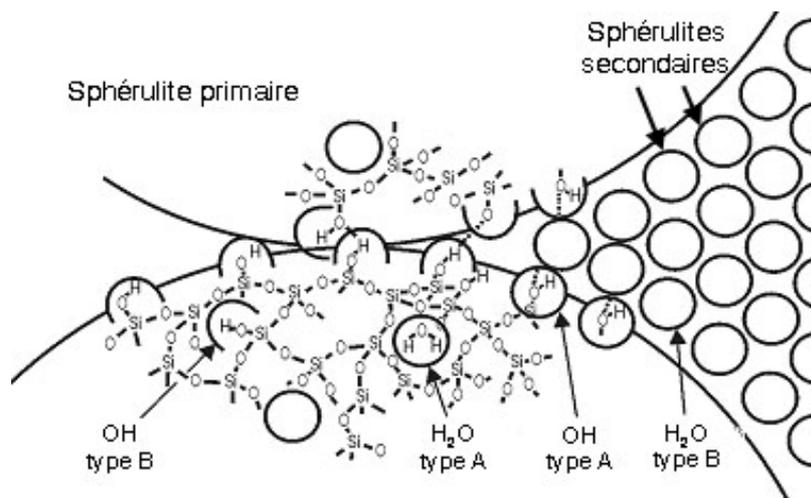


figure I-8 : Schéma hypothétique de l'incorporation de l'eau dans l'opale A (d'après Langer & Flörke, 1974).

en % poids	Opale AN	Opale AG	Opale CT
Eau moléculaire (H ₂ O)	3,5 - 4,6	5,1 - 6,3	3,3 - 10,4
Groupements silanols (OH)	1,4 - 1,6 (30 - 40 % eau _{tot})	0,8 - 0,9 (10 - 15 % eau _{tot})	0,2 - 0,4 (2 % eau _{tot})
Eau totale calculée	3,5 - 4,6	6,0 - 7,4	3,7 - 10,6
Eau totale mesurée	3,3 - 4,2	5,8 - 7,3	3,7 - 8,8

tableau I-2 : Teneur en eau totale des opales (calculée et mesurée), et proportions de l'eau moléculaire et des groupements silanols calculés à partir de leurs absorbances maximales dans l'infrarouge (Langer & Flörke, 1974).

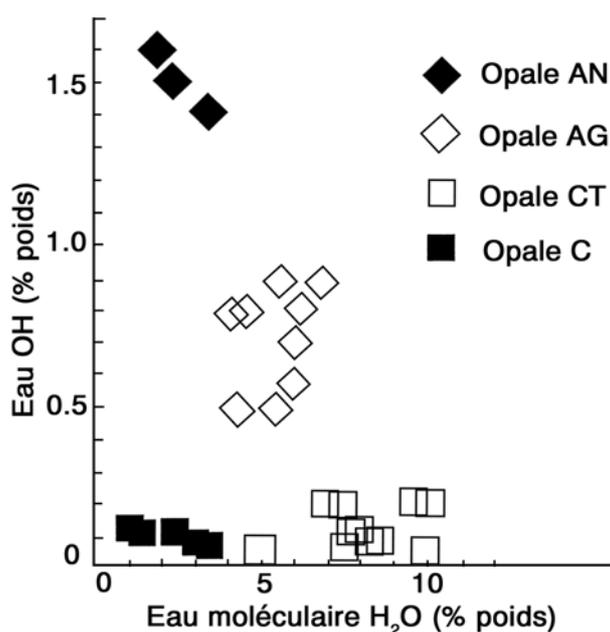


figure I-9 : Teneur totale en eau des différentes variétés d'opale, d'après Flörke et al., 1991 et Smallwood, 1999. Les opales C et CT possèdent principalement de l'eau moléculaire. La teneur en groupements silanols est la plus importante dans les opales AN.

Ainsi on peut voir que, suivant la variété d'opale, les formes d'eau constituant ce minéral ne sont pas identiquement réparties. Voici les interprétations de Langer & Flörke (1974) sur leurs résultats :

- Opales AN : ce sont les opales qui contiennent la plus grande proportion de groupements silanols (30 à 40 % de l'eau totale). Ceci serait dû à leur genèse, qui se fait à partir de fluides ($\text{Si}(\text{OH})_4$ et $\text{Si}_2(\text{OH})_6$ principalement). Au contraire, ces opales contiennent comparativement peu d'eau moléculaire, ce qui serait dû à la structure compacte de cette forme de silice.
- Opales CT : ce sont les opales qui contiennent la plus faible proportion de groupements silanols (2 % environ). Ces groupements seraient incorporés à la surface de la structure. Cette faible teneur serait la cause d'une formation très lente des opales à partir d'une solution très diluée à une basse température.
- Opale A : la quantité relativement élevée des groupements silanols serait due à la formation rapide des opales à partir d'une solution sursaturée. La formation rapide est confirmée par la microstructure sphérulitique (description des auteurs pour les sphères de silice).

Ces auteurs décrivent également plus précisément l'incorporation de l'eau dans l'opale A (figure I-8). Pour cela, ils ont considéré que l'opale A était construite à partir de sphérulites primaires (150 à 350 nm de diamètre), formées à partir de sphérulites secondaires (10 à 20 nm de diamètre). Ainsi, l'eau moléculaire pourrait se retrouver à la fois dans la matrice, entre les sphérulites primaires, ainsi qu'à la surface de celles-ci (film lié fortement par des liaisons H). Les groupements silanols quant à eux se trouvent à la surface de ces sphérulites secondaires ainsi qu'à l'intérieur de celles-ci. Ni ces auteurs, ni d'autres n'admettent de schéma pour les opales CT.

I.4.1.3. Les inclusions

Les inclusions sont assez rares dans l'opale. Si elles sont présentes, elles sont souvent très petites et difficilement identifiables. Le tableau I-3 fait le récapitulatif des différentes inclusions suivant les gisements. Les inclusions typiques des opales sont documentées dans

deux photoatlas, par Gübelin & Koivula (2004, 2006). L'étude la plus détaillée de ces inclusions concerne des opales du Mexique (Koivula *et al.*, 1983 ; Gübelin, 1986 ; Spencer *et al.*, 1992 ; Gübelin & Koivula, 2004, 2006). Il semble cependant que les inclusions soient assez semblables d'un gisement à l'autre (étude concernant principalement les opales des gisements volcaniques). Les inclusions les plus fréquentes sont les cristaux en prismes de hornblende (amphibole calcique), qui peuvent avoir été dissoutes pour laisser place à des vides de forme caractéristique, ou à de la « limonite ». Des inclusions comprenant jusqu'à trois phases différentes ont été décrites dans des opales de Queretaro, Mexique (Spencer *et al.*, 1992) : les phases liquide et vapeur sont composées de H₂O, CO₂, et parfois de NaCl ; la phase solide pourrait être de la calcite. L'étude de l'homogénéisation de ces inclusions polyphasées a permis d'obtenir une température de formation de l'opale de Queretaro d'environ 160°C.

Les inclusions les plus insolites ont été découvertes par Gübelin & Koivula (2004, 2006) dans une opale du Honduras et une opale de la République Tchèque. Il s'agit respectivement de séricite (mica) vermiculaire et de stibine (Sb₂S₃) en forme de gerbes. Certaines inclusions provoquent également la coloration de l'opale, ceci sera développé dans les chapitres IV.3 et VI.

Contrairement à toute attente, les inclusions des opales d'Australie n'ont été que très peu étudiées. Peut-être est-ce parce qu'elles sont encore plus rares que dans les opales des autres pays ?

	Tanzanie	Éthiopie	Pérou	Mexique	
Inclusions	<ul style="list-style-type: none"> - indéterminées : brunes et fibreuses - indéterminées : brunes en forme de miettes de pain - « vides » 	<ul style="list-style-type: none"> - indéterminées : petits cristaux brun-rouge - « vides » en tube : anciens cristaux de hornblende ? Parfois remplacés par de la limonite - grains noirs : pyrite - indéterminées : petits grains blancs 	<ul style="list-style-type: none"> - nuage d'inclusions blanches et brunes : palygorskite. - petits cristaux métalliques (hématite ?) - cristaux presque incolores (quartz ?) 	<ul style="list-style-type: none"> - calcédoine ou cornaline, forme généralement arrondie - cristobalite en agrégat de cristaux blancs ou en nuages - goethite, en forme de bâtonnets, d'aiguilles ou de fibres - hornblende (rare), cristaux colonnaires verts 	<ul style="list-style-type: none"> - kaolinite, en petits cristaux blancs en flocons ou en masse dense - limonite (remplacement de goethite ou de hornblende) - barite - inclusions triphasées à liquide (NaCl, CO₂, H₂O)+ solide + gaz
Références	Johnson & Koivula, 1998	Hoover et al., 1996 ; Johnson et al., 1996 ; Johnson & Koivula, 1997b ; Gübelin & Koivula, 2004	Berdesinski, 1977 ; Laurs et al., 2003	Koivula et al., 1983 ; Gübelin, 1986 ; Spencer et al., 1992 ; Gübelin & Koivula, 2004, 2006	
	Honduras	Rép. Tchèque	USA Opal Butte	Australie	Slovaquie
Inclusions	- séricite	- stibine	<ul style="list-style-type: none"> - hématite - oxyde/hydroxyde de fer 	<ul style="list-style-type: none"> - pyrite - pyrolusite 	- argentite
Réf.	Gübelin & Koivula, 2004, 2006	Gübelin & Koivula, 2004, 2006	Gübelin & Koivula, 2004, 2006	Gübelin & Koivula, 2004, 2006	Harman & Chovanec (1981)

tableau I-3 : Tableau récapitulatif des inclusions dans les opales suivant les gisements.

I.4.2. Propriétés physiques de l'opale

I.4.2.1. La masse spécifique et l'indice de réfraction

Le poids spécifique et l'indice de réfraction de l'opale varient en fonction de la teneur en eau, qui, comme il a été mentionné précédemment, peut considérablement varier. Plus la teneur en eau augmente et plus le poids spécifique et l'indice de réfraction diminuent. Le tableau I-4 montre les mesures de ces propriétés par diverses études sur les opales provenant de différents gisements.

Origine	Indice de réfraction	masse spécifique	Références
Australie	1,42-1,46	1,98-2,13	Langer & Flörke, 1974 ; Wise, 1993 ; Smallwood (1999).
Brésil	1,43-1,453	2,0-2,105	Cassedanne, 1968 ; Cassedanne & Cassedanne, 1975 ; Gauthier <i>et al.</i> , 2003.
Éthiopie	1,40-1,46	0,67-2,06	Hoover <i>et al.</i> , 1996 ; Johnson <i>et al.</i> , 1996 ; Johnson & Koivula, 1997b ; Mandaba, 2003.
France	1,40-1,45	1,9-2,3	Lacroix, 1896.
Indonésie	1,435-1,468	1,98-2,06	Sujatmiko <i>et al.</i> , 2005.
Mexique	1,37-1,43	0,67-2,3	Koivula <i>et al.</i> , 1983 ; Spencer <i>et al.</i> , 1992.
Pérou	1,45-1,47	2,11-2,17	Laurs <i>et al.</i> , 2003 ; Kammerling <i>et al.</i> , 1994
USA	1,42-1,47	1,3-2,2	Taliaferro, 1935 ; Langer & Flörke, 1974 ; Smith, 1988 ; Fryer, 1997b ; Holzhey, 1997.
Serbie	1,46	2,10	Kammerling <i>et al.</i> , 1995b.
Slovaquie	1,42-1,46	2,10	Rondeau <i>et al.</i> , 2004.
Tanzanie	1,44-1,452	2,03-2,125	Koivula & Fryer, 1984 ; Johnson & Koivula, 1998.
Russie	1,435-1,449	1,98-2,11	Tishkina & Lapina, 2004.

tableau I-4 : Indices de réfraction et masse spécifiques d'opale de divers gisements

L'indice de réfraction varie typiquement entre 1,42 et 1,46. Deux valeurs à 1,47 sont documentées pour des opales bleues du Pérou et des U.S.A. Nous aurons l'occasion de discuter plus tard cette valeur, qui est trop importante pour de l'opale pure.

Le masse spécifique des opales est aux alentours de 2. Cependant, des variétés extrêmement poreuses (alors non exploitables en bijouterie) peuvent flotter sur l'eau, et

possèdent donc une densité inférieure à 1 (ex. Johnson *et al.*, 1996 pour des opales éthiopiennes et Spencer *et al.*, 1992 pour des opales mexicaines).

Ces propriétés relèvent de la nature même de l'opale. Taliaferro (1935) examine ces propriétés en fonction d'un système de verre hydraté et d'un système de cristobalite - eau théorique. Les valeurs pour diverses opales ne s'alignent pas sur le système de verre hydraté, mais se retrouvent entre les deux systèmes théoriques. Même si cet auteur n'avait pas alors admis l'existence de cristobalite (car il n'avait pas observé de cristaux au microscope), il avait toutes les cartes en main pour la reconnaître. Il avait en effet supputé 36 ans avant Jones & Segnit (1971b) la présence d'une phase cristobalitique (confirmée par ses spectres de DRX).

Le masse spécifique et l'indice de réfraction présentent donc les caractéristiques d'un matériau qui se trouve entre le verre hydraté et la cristobalite.

I.4.2.2. La luminescence

Les propriétés de luminescence de l'opale sont utilisées pour la prospection en Australie (Smallwood, 1999). Néanmoins, toutes les opales ne présentent pas les mêmes caractéristiques de luminescence. Le tableau I-5 présente les différentes possibilités de luminescence des opales, selon les gisements, par observation avec des lampes UV de gemmologie (UVL = 365 nm, UVC = 254 nm).

Il semble exister trois grandes catégories d'opales suivant leur luminescence :

- les opales inertes, aux UVL comme aux UVC.
- les opales à luminescence jaune-vert, toujours plus intense aux UVC qu'aux UVL.
- les opales à luminescence blanc-bleuté, plus intense aux UVL qu'aux UVC.

	Luminescence						Références
	type : inerte		type : jaune-vert		type : bleu		
	UVL inerte	UVC inerte	UVL faible jaune- vert	UVC intense jaune- vert	UVL faible blanc à bleu	UVC modéré blanc à bleu	
Éthiopie	opale orange à brune, commune ou noble		opale « claire », commune ou noble		/		Hoover <i>et al.</i> 1996 ; Johnson <i>et al.</i> , 1996 ; Gauthier <i>et al.</i> , 2004a
Australie	opale « boulder » du Queensland et opales CT		/		toutes les autres opales A, communes ou nobles		Wise, 1993 ; Smallwood, 1999
Brésil	/		/		/		Cassedanne, 1968
Serbie	/		opale verte commune		/		Kammerling <i>et al.</i> , 1995
U.S.A. Oregon	opale commune orange et bleu		opale incolore, noble ou commune		opale hydrophane		Smith, 1988
U.S.A. Utah	opale blanche		/		/		Fryer, 1997b
Mexique	/		opale blanche commune		opale « léopard » (blanche avec matrice)		Johnson & Koivula, 1997a ; Fritsch <i>et al.</i> , 2001

tableau I-5 : Luminescences montrées par les opales selon leur localité.

Fritsch *et al.* (1999) précisent que les opales contenant beaucoup de Fe^{3+} ne peuvent émettre une luminescence, car cet élément est un poison pour celle-ci. Ce sont principalement les opales colorées par cet élément, comme les opales oranges à brunes. Ainsi, on retrouve dans cette catégorie principalement ce type d'opale, même si l'opale blanche de l'Utah semble être une exception.

La luminescence jaune-vert s'applique aux opales incolores à blanches principalement, qu'elles soient nobles ou communes. Les opales d'Australie ne présentent pas une telle luminescence, d'après Smallwood (1999).

La luminescence bleutée est très répandue pour les opales nobles et communes des gisements d'opales A d'Australie, quelle que soit leur couleur (de blanche à noire). Cependant, cette luminescence n'est pas exclusive à ces gisements ; il existe par exemple un type d'opale blanche du Mexique (Johnson & Koivula, 1997a), et d'opale hydrophane

(blanche, mais incolore une fois plongée dans l'eau) d'Oregon (Smith, 1988) qui montrent une luminescence bleutée.

Il est possible de remarquer que la luminescence ne semble pas dépendre des propriétés de diffraction des opales. En effet, il n'y a pas de luminescence différente pour les opales nobles comparées aux opales communes.

Quelques études spectroscopiques ont été pratiquées sur certaines opales. La première est celle de Smallwood en 1999. Elle s'attache principalement à l'étude des opales A d'Australie (d'après cet auteur, les opales CT ne présentant pas de luminescence par observation à la lampe UV classique). Les spectres d'émission sont caractérisés par une bande large, centrée vers environ 2,65 eV (468 nm). Cet auteur a attribué cette émission à un type de défaut déjà connu dans les silices qui est lié à un défaut intrinsèque d'oxygène.

Pour des opales A nobles d'Australie, Fritsch *et al.* (2001) observent également une luminescence bleutée. Elle est également caractérisée par une bande large centrée vers 2,6 eV ; une autre bande large est cependant présente, et centrée vers 3,2 eV (382 nm) sur laquelle se superpose une structure vibronique (non observée par Smallwood, 1999). Ces auteurs interprètent également cette luminescence par la présence de défauts intrinsèques aux structures siliceuses amorphes, qui seraient des défauts d'oxygènes non pontants (NBO : non-bridging oxygen). Ce défaut se localise à la surface des matériaux possédant ce type de structure : les tétraèdres de SiO_4 se situant à la surface du matériau ont un oxygène libre et ont alors presque les mêmes propriétés qu'une molécule libre SiO_4^{4-} . Les fortes interactions des vibrations électroniques peuvent alors être détectées dans les spectres d'émission. Ces résultats ont été confirmés par de la luminescence en régime transitoire (Fritsch *et al.*, 2003)

La luminescence jaune-verte possède évidemment des caractéristiques différentes. Elle se manifeste sur les spectres d'émission par une structure vibronique située entre 2 et 2,4 eV (quatre maxima). Cette émission est bien connue et est due à la présence du groupement uranyle (UO_2^{2+}) apparemment en coordination phosphatée (Fritsch *et al.*, 2001). À ce signal dans le vert, se superpose le même signal dans le bleu décrit précédemment, même s'il est de plus faible intensité (c'est également la raison pour laquelle c'est la luminescence dans le vert qui s'observe). Ceci confirmerait donc l'aspect intrinsèque de l'émission dans le bleu du matériau opale.

Le tableau I-6 récapitule les pics de luminescence mesurés par spectrométrie d'émission, d'après Smallwood (1999) et Fritsch *et al.* (2001). Dans le cas des opales A, il

faut noter que les données montrées sont dans un cas le résultat d'une déconvolution spectrale de la bande large à 2,65 eV, et dans l'autre les pics de la structure vibronique superposée à une bande large à 3,2 eV.

Opales A Australie Luminescence bleue		Opales CT, Madagascar, Mexique Luminescence verte.	
Smallwood, 1999	Fritsch et al., 2001	Fritsch et al., 1999	
2,4 eV - 516 nm	3,33 eV - 392,7 nm	3,330 eV - 393 nm	2,486 eV - 570 nm
2,6 eV - 476 nm	3,28 eV - 385,4 nm	3,276 eV - 388 nm	2,383 eV - 543 nm
2,8 eV - 442 nm	3,23 eV - 383 nm	3,230 eV - 384 nm	2,287 eV - 520 nm
2,9 eV - 427 nm	3,22 eV - 378 nm	3,195 eV - 378 nm	2,175 eV - 499 nm
	3,16 eV - 372 nm	3,158 eV - 372 nm	
maximum des gaussiennes de la bande large à 2,65 eV	structure vibronique de la bande à 3,2 eV.	signal bleu	signal vert

tableau I-6 : Pics de luminescence observée par spectrométrie d'émission, pour des opales A d'Australie et des opales CT de Madagascar et du Mexique (Smallwood, 1999 ; Fritsch et al., 2001). Les opales A présentent une luminescence dans le bleu, tandis que les opales CT présentent une luminescence dans le vert et dans le bleu.

Les opales fluorescentes présentent parfois une phosphorescence. Il s'agit d'opale présentant une luminescence bleue (Smallwood, 1999) ou jaune-vert (Johnson *et al.*, 1996), mais dans les deux cas la phosphorescence est jaune-vert.

I.5. La couleur

Il existe souvent des confusions à propos de la couleur des opales. Il est nécessaire de distinguer la couleur dans la masse, qui est la couleur intrinsèque du matériau, et les jeux de couleurs, qui ne sont qu'un phénomène optique.

I.5.1. La couleur dans la masse

Les opales peuvent présenter un large éventail de couleurs, comme il a été évoqué dans le chapitre I.2.1. D'après Fritsch *et al.* (1999), la couleur des opales provient d'inclusions minérales colorées, et non d'impuretés dispersées à l'échelle atomique, par exemple sous forme ionique, moléculaire ou de défauts, comme c'est le cas dans la plupart des gemmes :

- l'opale violette de Madagascar est colorée par des inclusions de fluorite violette ;

- l'opale turquoise du Pérou par du chrysocolle ;
- l'opale verte de Biot serait peut-être également colorée par du chrysocolle ;
- l'opale rose du Montana par du cinabre ;
- l'opale rose de Quincy par un composé organique (quinone) adsorbé par de la sépiolite (Watts *et al.*, 1975) ;
- l'opale jaune de Saint-Nectaire est colorée par un minéral de composition As_2S_3 (qui cependant n'a pas les caractéristiques par spectrométrie Raman de la phase la plus attendue : l'orpiment) ;
- l'opale orange à rouge (opale de feu) du Mexique et d'autres localités de gisements volcaniques serait colorée par des inclusions nanoscopiques ferrifères dont la nature exacte est inconnue ;
- précisons également que les opales noires, typiques des gisements australiens, sont colorées par du carbone amorphe.

Ainsi, par sa grande variété de couleur l'opale est très attractive pour le marché de la bijouterie. Par exemple, les variétés d'opales rose et bleue du Pérou ont été très prisées en 2005 (Jewellery News Asia, January 2005, p. 70). Cependant, si la couleur est un facteur important pour ce marché, la translucidité l'est également : plus la pierre est limpide, plus elle vaut cher.

I.5.2. Les jeux de couleurs

Les opales présentant ces fameux jeux de couleurs sont les plus prisées. Cependant, la couleur dans la masse peut influencer sur la perception des jeux de couleurs. Ainsi, ils seront plus mis en valeur sur des pierres très sombres, comme c'est le cas des opales noires d'Australie. Mais les jeux de couleurs peuvent être présents sur des pierres de couleur très variées ; ce sont les pierres incolores, blanches, jaunes à brunes (en passant par l'orange et le rouge). En revanche, des jeux de couleurs n'ont jamais été documentés sur des pierres de couleur violette, bleue turquoise ou verte. Les jeux de couleurs quant à eux peuvent couvrir toute la gamme spectrale. Il s'agit ici de distinguer ce terme du terme « opalescence », qui signifie qu'une pierre (pas forcément une opale) possède un aspect laiteux (bleuté par réflexion et orangé par transmission), provoquée par une diffusion de la lumière dans un matériau qui n'est pas bien homogène.

Ce phénomène optique a pendant longtemps été le sujet de spéculations pour savoir ce qui le produisait (cf. figure 2, planche I). Ainsi, Beudant (1822) ne croyait pas en la théorie de la présence de fentes ou de gerçures car les pierres les plus belles étaient totalement limpides, mais expliquait le phénomène plutôt par la présence de vacuoles dans lesquelles l'eau est renfermée, provoquant des interférences de la lumière. Des Cloizeaux (1862) pensait que les reflets étaient dus à la présence de matière organique ainsi qu'à l'existence de très petites cavités disposées en réseaux réguliers de files parallèles. Plus tard, Raman et Jayaraman (1953a ; 1953b) ont repris l'hypothèse de la présence d'eau. Mais ils ont remarqué que même déshydratées les pierres conservaient leurs jeux de couleurs. Ils en ont déduit que c'était une alternance de couches de cristobalite et de tridymite, d'indices de réfraction différents (mais proches), qui permettaient les phénomènes d'interférence.

Ce n'est qu'avec l'apparition du MEB que cette énigme a pu être résolue en 1964 par Jones *et al.*, et Sanders. Ces auteurs ont découvert dans des opales nobles australiennes les empilements de sphères de silice ordonnées, formant un réseau tridimensionnel. Ce réseau régulier génère des couches de densité optique alternée, capables de diffracter la lumière visible, comme schématisé dans la figure I-10.

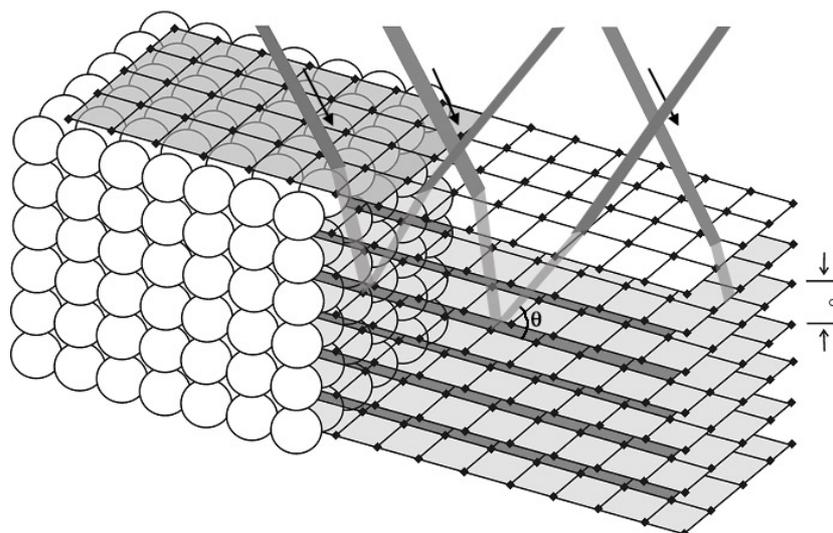


figure I-10 : Schéma structural de l'opale noble A, d'après Darragh et al. (1976) qui considèrent un réseau cubique simple. Les sphères de silice de taille appropriée forment un réseau cubique régulier sur lequel la lumière est diffractée, donnant naissance aux jeux de couleurs.

Dans ce schéma, Darragh *et al.* (1976) considère un réseau cubique simple. Le phénomène de diffraction n'est possible que si les sphères de silice ont la taille appropriée, qui peut être calculée selon la loi de Bragg (Sanders, 1964, 1968 ; Darragh *et al.*, 1976) :

$$n.\lambda = 2.d.\eta.\sin \theta$$

où :

n : ordre de la diffraction

λ : longueur d'onde incidente

d : espacement du réseau

η : indice de réfraction (moyen) de l'opale

θ : angle faisant la longueur d'onde diffractée avec le plan réticulaire diffractant.

Il est couramment admis depuis l'article de Darragh *et al.* (1976) que l'on peut faire les simplifications suivantes : $\theta = \pi/2$, soit $\sin \theta = 1$; $n = 1$; $\eta = 1,45$ (indice de réfraction moyen de l'opale). On a alors :

$$\lambda = 2.d.1,45 \text{ d'où : } \lambda = \mathbf{2,9.d}$$

Pour un réseau cubique simple :

Dans l'article de Darragh *et al.* (1976), ces auteurs font tous leurs calculs pour le cas d'un réseau cubique simple. Dans ce cas on a donc : **d = diamètre des sphères**. Le diamètre possible des sphères pour que l'opale diffracte la lumière est donc compris entre **134 et 269 nm**, si l'on admet que les longueurs d'onde visible vont de 390 à 780 nm

Cependant, dans la suite de leur article, ces auteurs admettent qu'il est plus fréquent de rencontrer des opales ayant un réseau cubique compact, mais ne donnent pas les tailles de sphères correspondantes...

Pour un réseau cubique compact (cubic close packed) :

Le paramètre de maille a est dans ce cas :

$$a = 2\sqrt{2}.R \text{ (R : rayon)}$$

$$\text{et } d = a / \sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}.$$

Si l'on considère que ce sont les plus les plus denses qui diffractent le mieux (avec la plus forte intensité), soit les plans 111 et 200, on a :

$$d_{111} = a\sqrt{3} = 2\sqrt{2}.R / \sqrt{3} = 1,633 R$$

$$d_{200} = a / \sqrt{(2^2)} = 2\sqrt{2}.R / 2 = \sqrt{2}.R = 1,414 R$$

Si l'on admet encore une fois que les longueurs d'onde visibles sont 169 et 380 nm, on alors un diamètre de sphères possible de :

- **164 et 330 nm si le plan diffractant est le plan (111),**
- **190 et 380 nm si le plan diffractant est le plan (200).**

D'après cette équation simplifiée, des valeurs trop grandes ou trop petites ne nous permettent pas de voir le phénomène de diffraction, même si le réseau est régulier. Cependant, nous avons fait beaucoup de simplifications. On a par exemple admis que l'angle d'observation est de 90°, ce qui est une position qui finalement ne correspond pas souvent à la réalité (l'observateur a alors la lumière derrière la tête). Dès que l'on prend un angle d'incidence différent de 90°, on a tout de suite des tailles de sphères possibles beaucoup plus grandes. Par exemple, pour un angle d'incidence de 30°, on double les valeurs des diamètres de sphères possibles. Théoriquement, on peut même avoir, pour une incidente rasante, des tailles de sphères qui seraient infinies ! On a également accepté qu'il est possible d'observer que le premier ordre de diffraction, ce qui n'est finalement pas des plus évident. Dès que l'on introduit un ordre de diffraction supérieur à 1, on multiplie alors la taille des sphères possibles par ce facteur. Le dernier paramètre établi comme acquis est l'indice de réfraction. Dans l'équation, on a pris $\eta = 1,45$ qui l'indice moyen de l'opale. Or, dans la loi de Bragg, c'est l'indice des sphères que l'on doit prendre. Or l'indice de réfraction de 1,45 correspond à l'opale elle-même qui certes est composée de sphères, mais cet indice correspond à la moyenne des sphères et des vides entre ces sphères, et parfois même à la moyenne entre l'indice des sphères et celui du ciment. Il semble qu'il y ait donc ici de nombreux paramètres qu'il faut prendre en compte, et que l'équation simplifiée semble d'après cet examen être trop simplifiée, même si elle est communément admise.

La présence de ce réseau régulier est donc nécessaire pour diffracter la lumière. Les opales A se prêtent tout à fait au jeu, puisqu'elles sont toutes composées par des sphères de silice, il « suffit » alors qu'elles aient la bonne taille, et un arrangement régulier. Ceci est moins courant pour les opales CT qui semblent présenter une plus grande variété structurale

(Fritsch *et al.*, 1999). Les opales CT pouvant présenter ces jeux de couleurs sont celles possédant une structure à base de lépisphères bien ordonnées (avec ou sans ciment).

I.6. La déstabilisation

L'opale possède la mauvaise réputation de pouvoir se fissurer (« crazing ») ou perdre sa couleur (blanchissement) au cours du temps. Ces propriétés peu enviables posent de gros problème au niveau de la commercialisation. Il a été estimé qu'environ 30 à 40 % de la production mondiale d'opale se déstabilise (Smith, 1988, Fritsch *et al.*, 1999). Pratiquement, cela signifie que la pierre va se fracturer et que les fissures sont alors visibles à l'œil nu, et peut même parfois aller jusqu'à se décomposer (Heylmun, 1983b). Pour le blanchissement, cela concerne principalement les opales de feu du Mexique : un « œuf » blanc (généralement opaque) se développe à partir du centre de la pierre (Smith, 1990 ; Fritsch *et al.*, 1999 ; Aguilar-Reyes *et al.*, 2005).

Un tel phénomène apparaît souvent juste après l'extraction de la mine, pendant la découpe ou le polissage de la pierre (Smith, 1988 ; Fritsch *et al.*, 1999 ; Sujatmiko, 2005), ou tout simplement dans les jours, les mois, ou les années qui suivent. Plusieurs théories ont été proposées sur les probabilités de déstabilisation : ainsi, en Australie, on estime que si la pierre ne s'est pas fendillée dans les 2 ans, elle ne le fera probablement jamais. Pour les opales de la mine d'Opal Butte, dans l'Oregon (U.S.A.), Smith (1988) a estimé que si les opales résistent pendant deux mois à une exposition telle celle d'une vitrine de magasin, 95 % de ces opales ne se déstabiliseront jamais. Cependant, il est impossible de deviner quelle opale va se déstabiliser car il n'y a pas de différence au niveau des propriétés physiques : masse spécifique, indice de réfraction, réflexion, comportement thermique et susceptibilité à la fissuration (Pearson, 1985).

Au Mexique, les mineurs parlent d'opale « tendre » (« tierno »), extraite trop tôt de la roche, pour les opales qui blanchissent (Aguilar-Reyes *et al.*, 2005). Ce blanchissement, même s'il est irréversible (comme la fissuration) peut temporairement se masquer : il suffit de plonger l'opale dans de l'eau, et la partie blanchie disparaît au profit de la couleur dans la masse de la pierre, même s'il reste une zone plus turbide ou si le contour de « l'œuf » est encore visible (Scarratt, 1992). La déstabilisation a été attribuée de ce fait à une perte en eau

de l'opale. Pearson (1985) estime que la perte d'eau se fait à partir de la surface de l'échantillon, l'opale subissant alors une contrainte en tension à la surface et une contrainte en compression au centre.

Aguilar-Reyes *et al.* (2005) ont prouvé que le blanchissement était provoqué non seulement par une perte d'eau, mais également par un changement structurel de l'eau. En spectrométrie Raman, le signal de l'eau est typiquement à 3200 cm^{-1} , mais dans les parties blanchies, ce signal diminue au profit d'un signal à 2900 cm^{-1} (qui est semblable à l'eau dans la cristobalite). La structure de l'opale est modifiée dans les parties déstabilisées, et se trouve moins compacte que dans les parties stables ; la surface spécifique est donc plus importante dans les parties déstabilisées. Parfois il peut y avoir apparition de porosités visibles au MEB. La couleur blanche, résultat d'une diffusion de la lumière, est donc provoquée par ce changement structurel. La déstabilisation par fissuration quant à elle n'a pas été étudiée.

Tous les gisements d'opale semblent être touchés par ce phénomène. Cependant, selon les gisements et la variété d'opale, le taux de déstabilisation varie. Ainsi, Smallwood (1999) rapporte qu'au sein des gisements australiens, les opales d'Andamooka (South Australia) - mais plus largement les opales d'origine sédimentaire- sont très cotées car elles ne présentent qu'un faible taux de fissuration, tandis que la plupart des opales de gisements volcaniques comme Tintenbar se fissurent après le polissage. Smith (1988) montre que les opales de feu du gisement d'Opal Butte dans l'Oregon se fissurent dans 80 % des cas, tandis que les opales bleues, hydrophanes ou nobles de ce même gisement ne se fissurent que dans 10 % des cas.

I.7. Géologie

Dans cette partie, nous n'aborderons pas la géologie de tous les gisements, mais plutôt une géologie générale, qui peut être admise pour chaque variété d'opale, afin de mieux cerner leur mode de formation. Des détails de divers gisements seront donnés dans le chapitre II.

I.7.1. Gisements

Typiquement, les gisements d'opales se rencontrent dans des endroits assez variés, mais restent somme toute plutôt rares. Il existe deux types distincts d'environnements favorables à

la formation de l'opale : les environnements de type sédimentaire, et les environnements de type volcanique. Précédemment (chapitre I.2.2), nous avons vu que les gisements représentatifs de ces environnements sont respectivement l'Australie et le Mexique. Il existe cependant une exception connue à cette règle, celle des opales jaunes à oranges opaques d'Autriche et de France (Saint-Nectaire, Puy de Dôme) qui se forment dans des fractures de granite ou gneiss respectivement (voir plus en détail le chapitre IV.3.1, page 181).

Les gisements d'opales sédimentaires d'Australie représentent en effet la plus grande étendue de ce type de gisement dans le monde. Les seuls autres gisements sédimentaires documentés se rencontrent au Brésil dans l'État de Piauí (Cassedanne, 1968 ; Bittencourt-Rosa, 1988) et en France autour de Quincy dans le Cher (Louis *et al.*, 1968 ; Watts *et al.*, 1975). Les gisements d'Australie et du Brésil sont tous deux constitués de grès (qui sont la source de la silice de l'opale). Ce sont des roches qui se sont formées par accumulation de débris issus de l'érosion de continents (sédiments détritiques terrigènes). La seule différence entre les gisements d'Australie et du Brésil réside dans la formation des fractures où l'opale se dépose. Dans le cas de l'Australie, c'est une phase tectonique qui a permis la création de fractures (Horton, 2002), et dans le cas du Brésil, c'est l'intrusion d'un sill de diabase (intrusion magmatique sous forme de filon ; Cassedanne, 1968 ; Bittencourt-Rosa, 1988). L'opale de Quincy (quincyte) quant à elle, qui est exclusivement de variété commune, se trouve dans un calcaire silicifié (Louis *et al.*, 1968 ; Watts *et al.*, 1975).

Il faut également savoir que les opales dites biogéniques, qui sont des opales CT, se forment par dépôts successifs de matériel biologique, donc de façon sédimentaire. Cependant, ces opales ne sont pas de qualités gemmes.

Les gisements d'opales volcaniques sont plus répandus que les précédents. Le gisement historique est celui des opales de Hongrie (actuellement en Slovaquie) qui a fourni en opale l'Europe occidentale pendant 2000 ans, jusqu'à l'ouverture des mines australiennes au début du XX^e siècle (Horton, 2002 ; Rondeau *et al.*, 2004). Mais de nombreux autres gisements peuvent être cités, comme le Mexique (second producteur d'opales), le Honduras, le Brésil, le Pérou, l'Ouest des États-Unis, le Canada, l'Éthiopie, la Tanzanie, Madagascar, ou encore le Kazakhstan.

Chacun de ces gisements a la particularité de comporter des roches volcaniques acides (souvent des rhyolites, parfois des andésites) contenant environ 70 % de silice (contre 50 % dans les basaltes). Ce type de roche n'est pas si répandu à la surface de la Terre, et révèle un

type de volcanisme très particulier, où le temps de résidence assez long du magma dans les chambres magmatiques a conduit à la formation de ces termes très évolués. Le volcanisme qui en résulte est un volcanisme explosif, qui est le plus dangereux de tous, et qui le plus souvent se manifeste non pas par des coulées de lave, mais par des nuages de ponces (ou plus généralement, par des morceaux de roches allant des blocs aux cendres). Ces fragments de roches très poreuses se déposent ensuite (la distance au volcan dépend de l'énergie de l'éruption), pouvant atteindre des puissances considérables. L'accumulation de ces débris forme une roche très riche en silice, très poreuse et où l'eau peut circuler facilement.

Les conditions nécessaires à la formation de l'opale semblent être assez restreintes à ces deux types d'environnements géologiques, après une altération des roches. Ils sont tous deux très spécifiques, c'est pourquoi l'opale, qui est pourtant un minéral d'altération, ne se rencontre pas fréquemment.

I.7.2. Mode de formation

Le mode de formation de l'opale semble lié à ses caractéristiques géologiques :

- la présence d'une roche hôte très siliceuse. Cette silice ne doit comporter d'autres éléments qu'en très faible quantité, car sinon d'autres minéraux d'altération se formeraient préférentiellement à l'opale, comme les zéolites ou les argiles par exemple (Spencer *et al.*, 1992).
- la présence de « trous ». Dans le cas des environnements volcaniques, la seule porosité de la roche suffit. Dans le cas des environnements sédimentaires, il faut un événement supplémentaire qui permettra l'ouverture de fracture ou de fissures (événement tectonique ou magmatique). Il est également possible d'envisager le cas de dissolution de minéraux altérables, qui peuvent laisser place à des vides.
- l'altération de la roche par de l'eau, qu'elle soit d'origine météoritique ou hydrothermale. La circulation de l'eau dans la roche permettra d'enrichir l'eau en silice (et très peu en d'autres éléments).
- la présence d'une couche imperméable sous-jacente qui empêche l'évacuation de l'eau en profondeur, permettant aux particules de silice de précipiter.
- la dessiccation progressive de la solution eau + particules de silice.

D'après Darragh & Gascin (1966) et Darragh *et al.* (1966), la solution à partir de laquelle l'opale précipite doit avoir des caractéristiques spécifiques. En effet, la silice ne précipite pas facilement à partir de l'eau, particulièrement à pH élevé. Il faut que la solution ait atteint un haut niveau de supersaturation, mais les auteurs ne donnent pas de valeurs. Dans ce cas seulement, la silice en excès se polymérise et précipite sous forme de gel.

Spencer *et al.* (1992) estiment à partir d'inclusions polyphasées que la formation des opales dans les environnements volcaniques du Mexique se fait par refroidissement à partir d'une température d'environ 160°C. Pour la préservation de l'opale, il ne faut donc pas qu'un épisode postérieur à sa formation vienne chauffer la roche hôte au delà de cette température.

La formation de la hyalite (opale AN) semble différente des autres opales (Flörke *et al.*, 1973). Elle se dépose à partir d'une phase vapeur dans des roches volcaniques acides, formant une couche sur les parois des cavités, sous forme botryoïdale. Au niveau du « toit » des cavités, la hyalite forme des petites stalactites. Elle se forme donc par transport de vapeur le long d'un gradient thermique sous des conditions hydrothermales.

Les opales des gisements sédimentaires ou volcaniques sont souvent associées à l'opale A et opale CT respectivement, selon leur degré de cristallinité. Cependant, ceci est partiellement faux, car les opales A de Slovaquie (Dubnik) se rencontrent dans des gisements volcaniques (Rondeau *et al.*, 2004). Rondeau *et al.* (2004) ont proposé que les opales A se forment lors d'une phase tectonique qui serait à basse température, que ce soit dans un environnement volcanique ou sédimentaire, tandis que l'opale CT se formerait à plus haute température (environ 160°C). La question de la structure est toutefois intéressante, à savoir si la température est le seul élément qui contrôle les différentes structures, au sein des opales A (tailles des sphères, ordre) et des opales CT (nanograins arrangés à plusieurs degrés d'ordre).

I.8. Les opales synthétiques.

Les opales sont synthétisées depuis quelques années pour deux applications : d'une part pour la bijouterie, et d'autre part pour la photonique (cristaux photoniques à bande interdite : BIP). Ces deux industries essaient de reproduire l'empilement régulier des sphères de silice des opales A, d'une part pour ses jeux de couleurs prisés en bijouterie, d'autre part pour son

réseau tridimensionnel. Dans les deux cas, la méthode de croissance des sphères de silice est la même, il s'agit du procédé mis en place par Stöber (1968). Ensuite, ce sont les phases de sédimentation, de dessiccation ou de cimentation qui peuvent varier.

I.8.1. Les opales synthétiques pour la bijouterie

Les premières réussites de synthèse de l'opale se sont fait peu après la découverte de la structure de l'opale A noble par Sanders en 1964. Il semblerait que des groupes américains, anglais et australiens aient fait des travaux dans ce sens, leur méthode ayant été approuvée en 1971. Cependant, c'est Pierre Gilson qui a su synthétiser des opales utilisables pour le marché de la bijouterie, dès la fin des années 1960 (Smallwood, 2003 ; Gauthier, 2004), même si la première génération de ses synthèses n'était pas de la meilleure qualité.

Smallwood (2000) et Gauthier (2004) estiment que la plupart des essais de synthèse d'opale sont en fait des imitations, car la composition chimique est différente, particulièrement dans la teneur en eau. En effet, il semble que lors de la synthèse, la phase de dessiccation (simple ou par chauffage à haute température) est si importante que presque toute l'eau est évacuée du matériau. On peut objecter que la définition de l'opale en tant qu'espèce minérale ($\text{SiO}_2, n\text{H}_2\text{O}$), si elle mentionne la présence d'eau n'en précise pas la teneur (Mandarino, 2004). Par contre, d'autres éléments peuvent être ajoutés à la structure de l'opale comme des petites sphérules d'oxyde de zirconium entre les sphères de silice, permettant l'augmentation de la différence d'indice de réfraction, et donc l'augmentation de l'intensité des jeux de couleurs. Certaines opales peuvent être également imprégnées par différentes résines (jusqu'à 25 ou 30 %) pour permettre la cohésion des sphères d'opale. Certaines imitations ne présentent aucune des caractéristiques de l'opale et sont faites à partir de différents polymères, les propriétés gemmologiques n'auront donc rien à voir avec des opales naturelles.

Une seule méthode semble produire un matériau proche de l'opale naturelle, elle est développée par Filin *et al.* (2003). Aucune étude objective n'a été menée sur ces opales à notre connaissance, seul un article de ces auteurs détermine leurs propriétés. Il semble qu'aucun élément autre que de la silice n'est présent dans de telles opales synthétiques. La méthode de dessiccation se fait dans un autoclave en présence d'éthanol par un processus supercritique. Cette étape permet à la fois d'éviter les phénomènes de tension et donc de fissuration de l'opale, ainsi que la perte totale d'eau. En effet, après cette étape, le matériau

contient encore 35 % d'eau. La dernière phase consiste à remplir les cavités de l'opale par un gel de silice d'indice de réfraction différent qui permet la cohésion du matériau, et la sédimentation du tout. Ce gel de silice est l'équivalent du ciment que l'on retrouve dans les opales naturelles. Les propriétés gemmologiques obtenues pour ce type de synthèse d'opale ne diffèrent en rien de l'opale naturelle, avec une dureté d'environ 6, une masse spécifique d'environ 2, un indice de réfraction d'environ 1,42 (un peu faible tout de même), et surtout une teneur en eau allant jusqu'à 8 %.

Cependant, et quelle que soit la méthode de fabrication, des critères visuels peuvent réussir à déterminer si l'opale est synthétique ou non (Smallwood, 2000 ; Gauthier 2004). En effet, lors du stade de sédimentation, les sphères des opales synthétiques s'agencent en colonnes, signes d'un axe d'anisotropie dans la répartition des contraintes. Les opales sont alors taillées de sorte que ce soit une section basale et non longitudinale qui apparaisse sur la face du cabochon. Mais il sera alors possible de voir ces colonnes lorsque le cabochon est placé de profil. Les figures 3 et 4 de la planche I montrent ce phénomène. Certaines opales présentent également un effet « peau de lézard » des jeux de couleurs, qui représentent les colonnes coupées longitudinalement, visible à l'œil nu ou sous la binoculaire. Les opales synthétiques seront donc difficilement identifiables le jour où les contraintes lors de la fabrication seront mieux contrôlées.

I.8.2. Les opales synthétiques : cristaux photoniques

Les cristaux photoniques, qui possèdent des structures périodiques, permettent de réfléchir la lumière à une longueur d'onde donnée (bande interdite photonique), en fonction de la taille de la structure (Berget, 1996). Ainsi, l'opale qui forme un réseau tridimensionnel est un cristal photonique 3D, capable de réfléchir la lumière quel que soit son angle d'incidence. Cependant, l'opale naturelle ne possède pas exactement cette propriété, car il faut une différence d'indice de réfraction entre les sphères de silice et le vide qui les entoure d'au moins 2, ce qui n'est pas atteint dans ce cas. Le problème peut être résolu en se servant de la structure de l'opale comme moule, puis en remplissant les vides par un matériau d'indice de réfraction plus important que celui de l'opale. Il suffit ensuite d'enlever par traitement chimique les sphères de silice. C'est ce qui est appelé opale inverse. Les matériaux de remplissage diffèrent suivant les chercheurs qui testent les matériaux qui remplissent le plus

facilement la structure. Par exemple, Vlasov *et al.* (1997 ; 1998) utilisent du CdS, Ni *et al.* (2001) du TiO₂, Abrarov *et al.* (2006) du ZnO ou encore Chunhua *et al.* (2005) du InP.

L'application directe de ces cristaux photoniques est de produire des monochromateurs à une longueur d'onde donnée. Il serait alors possible de fabriquer des lasers « sans seuil », c'est-à-dire sans aucune (ou presque) perte de lumière incidente, et sans limite de courant. Cette recherche est en plein développement (voir le numéro spécial de *Advanced Materials* de 2001, vol. 13, n°6). Rodriguez *et al.* (2005) utilisent cette technologie afin de créer des cellules solaires photoélectrochimiques. Actuellement, les industriels utilisent ce procédé afin de créer des antennes avec de meilleurs taux d'émission, sans perte par le substrat. Elles sont également directionnelles, et n'interfèrent donc pas avec les antennes voisines (Berget, 1996).

L'opale permet d'obtenir des cristaux photoniques dont la bande interdite se trouve dans le visible ou l'UV (avec des trous de 100 à 300 nm), jusqu'à présent impossible à créer par des techniques usuelles de microlithographie. Cette popularisation de la structure tridimensionnelle parfaite de l'opale fait qu'encore aujourd'hui, cette structure reste l'archétype structural de l'opale.

I.9. Mémo

Formule	SiO ₂ , nH ₂ O	
Teneur en eau :		
- typique	4 à 10 %	
- extrêmes	0,8 à 21 % (Webster, 1975 ; Barnes <i>et al.</i> , 1992 ; Sosnowska <i>et al.</i> , 1997)	
Masse spécifique :		
- général	2	
- extrêmes	0,67 à 2,3 (Des Cloizeaux, 1862 ; Lacroix, 1896 ; Johnson & Koivula, 1997b)	
Indice de réfraction :		
- général	1,44	
- extrêmes	1,37 à 1,47 (e.g. Spencer <i>et al.</i> , 1992 ; Laurs <i>et al.</i> , 2003)	
Dureté :	5,5 à 6,5 (Mohs)	
Fluorescence :	UVL	UVC
- type 1	inerte	inerte
- type 2	vert-jaune modéré	vert-jaune fort
- type 3	bleu modéré	bleu faible
Phosphorescence :	parfois, vert-jaune (10-12 sec)	parfois, vert-jaune (10-12 sec)
Inclusions :	assez rares. Les plus fréquentes :	
	- hornblende, parfois pseudomorphosée en limonite	
	- cristobalite	
	- calcédoine/cornaline	
	- pyrite	
	- inclusions fluides	
Déstabilisation :		
- type 1	fracturation (« crazing »)	
- type 2	blanchissement (« œuf »)	
Réaction aux acides :	réagit à l'acide fluorhydrique	

	DRX	Raman	Structure	Environnement
Opale A	amorphe	380-420 cm ⁻¹	Sphères	Généralement sédimentaire
Opale CT	C-T	325-328 cm ⁻¹	Nanograins en divers arrangements	Généralement volcanique

Planche du chapitre I

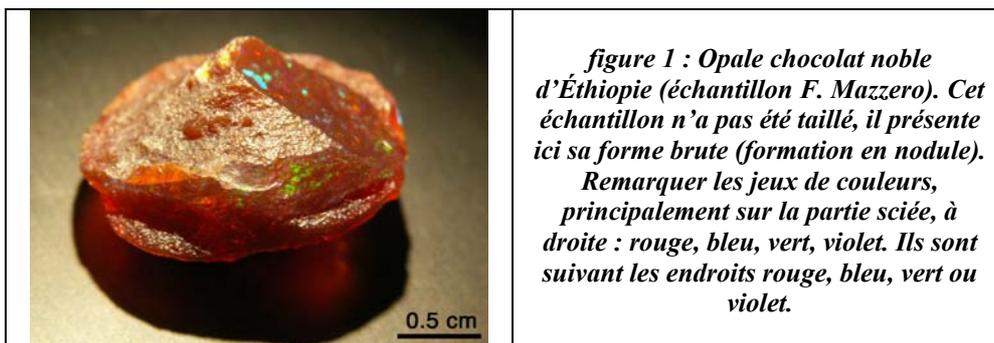


figure 2 : Carte (recto verso) du Cacao de la marque Poulain, éditée en 1900. Sur cette carte destinée au grand public, l'opale noble est décrite à la lueur des observations de l'époque. Les opales représentées sur la carte proviennent de Slovaquie (anciennement Hongrie).

L'OPALE

L'opale est de la silice hydratée amorphe. Cette substance ne cristallise jamais ; elle renferme de 2 à 13 0/0 d'eau.

L'opale noble est la variété la plus estimée. Le fond, généralement laiteux, possède des reflets irisés et variés, qui peuvent changer ou disparaître ; cette coloration étant due à des fissures et à des bulles d'air qu'elle renferme. Elle est employée en bijouterie ou elle est connue sous le nom d'opale orientale.

Le Cacao Poulain
se digère bien
PREMIÈRE MARQUE FRANÇAISE
GOÛTEZ ET COMPAREZ

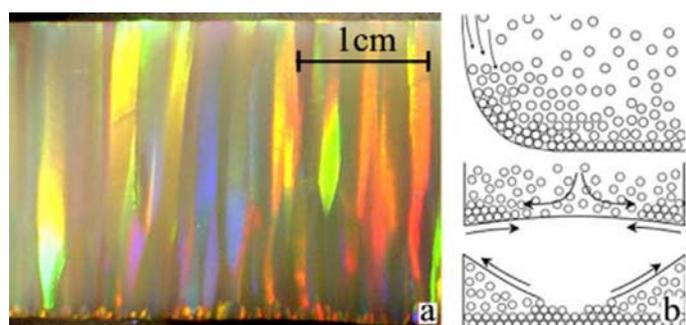


figure 3 : Figures typiques d'opales synthétiques. a- Sur un plan, les structures en colonnes sont visibles. b- Le schéma montre comment se forme la structure colonnaire par accumulation des sphères de silice sur les bords du récipient dans lequel est fabriqué l'opale. Photos extraites de Landon & Glosser, 2004.

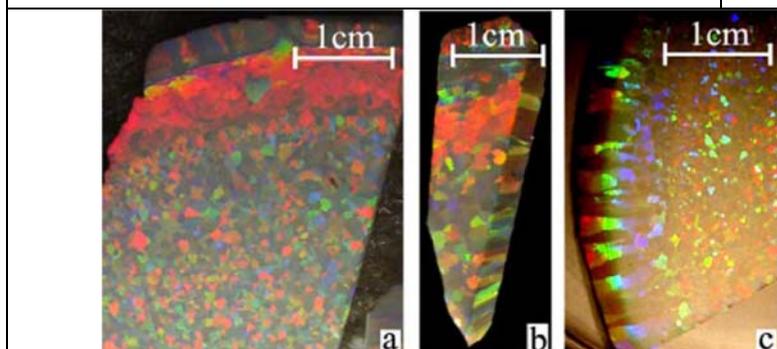


figure 4 : Figures typiques d'opales synthétiques. Les photos a-, b- et c- montrent les vues perpendiculairement et parallèlement aux colonnes. Les cabochons sont toujours taillés perpendiculairement aux colonnes, afin de ne voir que les jeux de couleurs sous forme de taches de couleur. Photos extraites de Landon & Glosser, 2004.

Chapitre II : Matériaux et méthodes.

II. Matériaux et méthodes

II.1. Matériaux

II.1.1. Acquisition des échantillons.

Les matériaux de cette étude sont des opales naturelles de qualité gemme. Le fait que ce travail porte sur des matériaux gemmes provoque une première difficulté : l'opale, suivant sa qualité (par exemple, commune ou noble, couleur, opacité,...), peut atteindre des prix assez importants. Or, il n'est pas des plus évident d'acheter des opales avec le budget disponible. Les opales utilisées dans cette étude sont donc principalement des dons. De plus, il faut des personnes de confiance, qui connaissent les localités d'où proviennent les échantillons pour que l'étude en laboratoire soit replacée dans son contexte géologique. Ce sont donc le plus souvent des exploitants, des commerçants, ou des personnes qui vont sur le terrain pour chercher leurs propres échantillons. Les personnes qui sont à l'origine de dons d'échantillons étudiés ici sont principalement les suivantes :

- Juergen Schuetz (société Emil Weis opals), Mark Tremonti et Alexandre Wolkonsky pour les opales d'Australie (principalement).
- Francesco Mazzero (geodnet SARL) et Don Hoover pour des opales d'Éthiopie.
- Cédric Simonet pour les opales de Somalie.
- Mikhail Ostroumov pour quelques opales du Mexique.
- Blanca Mocquet pour les opales du Venezuela, entre autres.
- Deocleciano Bittencourt Rosa pour des opales brésiliennes.
- Carine Fournier et Jean-Claude Frediani pour des opales de Biot, France.
- Susan Hendrickson pour les opales du Honduras.
- Jaroslav Hyrsl pour les opales provenant du Pérou.
- François Champreux pour les échantillons de Turquie.
- Jacques Lequere pour des opales de Madagascar.
- Yves Lulzac, Emmanuel Fritsch et Jean-Pierre Gauthier pour les opales provenant de diverses localités.
- La collection minéralogique de Clermont-Ferrand, via Bertrand Devouard, pour des opales (résinites) du Massif Central français.
- Le Muséum National d'Histoire Naturelle (MNHN) de Paris pour le prêt de divers échantillons.

L'acquisition de quelques échantillons s'est également faite lors d'un voyage à Tucson (Arizona, U.S.A), à l'occasion de la bourse aux minéraux et gemmes 2005 (la plus grande bourse aux minéraux du monde). L'achat des échantillons a été financé par le Centre de Recherches en Gemmologie (CRG), et le voyage sur mes fonds personnels. Les échantillons acquis à cette occasion proviennent du Honduras et de Tanzanie, échantillons plus que difficiles à se procurer par d'autres moyens. Ce voyage a également permis d'établir de nouveaux contacts.

Mais la meilleure façon d'acquérir ces échantillons est encore d'aller sur place pour les récupérer. J'ai eu l'occasion d'aller au Mexique pour prélever des échantillons dans diverses mines de deux États, et d'en étudier la géologie (financement par la formation continue en gemmologie de l'Université de Nantes). Ce voyage m'a également donné l'opportunité de recueillir des données concernant les gisements mexicains, grâce au Consejo Nacional de Recursos Minerales, qui m'a accueillie quelques jours.

Un autre aspect problématique de l'acquisition d'échantillon est parfois l'erreur faite sur la nature même de l'échantillon. Il nous est en effet arrivé d'avoir quelques surprises : certains échantillons qui nous ont été fournis sous le titre d'opale se sont révélés être par exemple du quartz, après analyses au spectromètre Raman. Naturellement, de tels échantillons (en quantité finalement non négligeable), malgré tout partiellement étudiés, ne sont pas présentés dans ce document.

L'acquisition des échantillons est donc une étape du projet à part entière. A cela, il faut rajouter que les échantillons doivent être en quantité suffisante pour pratiquer les analyses. Par exemple, la quantité nécessaire à l'analyse chimique pratiquée au cours de cette étude est d'environ 200 mg, ce qui représente un carat, et ce qui est somme toute beaucoup lorsque l'on parle de matériaux utilisés en bijouterie. Les analyses non destructives comme la spectrométrie Raman sont donc bienvenues. Mais d'autres analyses nécessaires à l'élaboration de cette thèse ont été pratiquées, comme la microscopie électronique à balayage pour étudier la microstructure.

II.1.2. Échantillons étudiés et provenances

Les opales étudiées proviennent de différents gisements dans le monde. Comme la plupart des articles parus sur l'opale traitent de l'opale noble d'Australie, nous nous sommes ici concentrés sur les opales provenant d'autres localités (en ne mettant toutefois pas de côté cette provenance). Pour les mêmes raisons, l'étude a largement été conduite sur des opales communes, surtout d'un point de vue structural. Les échantillons et leur provenance sont décrits ci-après (les échantillons dont l'étude a été commencée par des collègues et que j'ai seulement complétée ne sont pas indiqués dans cette partie).

II.1.2.1. Les opales d'Australie

L'Australie est le premier producteur d'opale au monde ; il est souvent dit qu'environ 95 % des opales utilisées en bijouterie sont issues de mines australiennes (e.g. Horton, 2002 ; Pewkliang, 2004). Le pays regorge de mines d'opales dispersées principalement dans le Grand Bassin Artésien. Les moyens mis en œuvre pour l'exploitation de l'opale sont des plus modernes, ce qu'on ne retrouve pas dans les autres pays. Les opales qui sont retenues pour la vente sont uniquement des opales nobles. La couleur dans la masse peut aller de blanche à noire en passant par le gris, ou peut parfois être bleutée, pour les variétés les plus répandues. Les opales noires nobles sont les plus prisées, puisque le noir est la couleur qui fait le mieux ressortir les jeux de couleurs...et elles sont rares. Les opales d'Australie sont parfois composées d'un doublet naturel d'opale noble (mis en valeur) et d'opale commune (servant de fond), ce qui augmente le volume de la pierre, et la couleur dans la masse.

Les opales étudiées proviennent de différents gisements qui couvrent les régions : Western Australia (W.A.), New South Wales (N.S.W.), Queensland (Q.A.) et South Australia (S.A.). Les différentes localités sont présentées dans la carte en figure II-1, et les différents échantillons analysés sont présentés dans le tableau II-1.

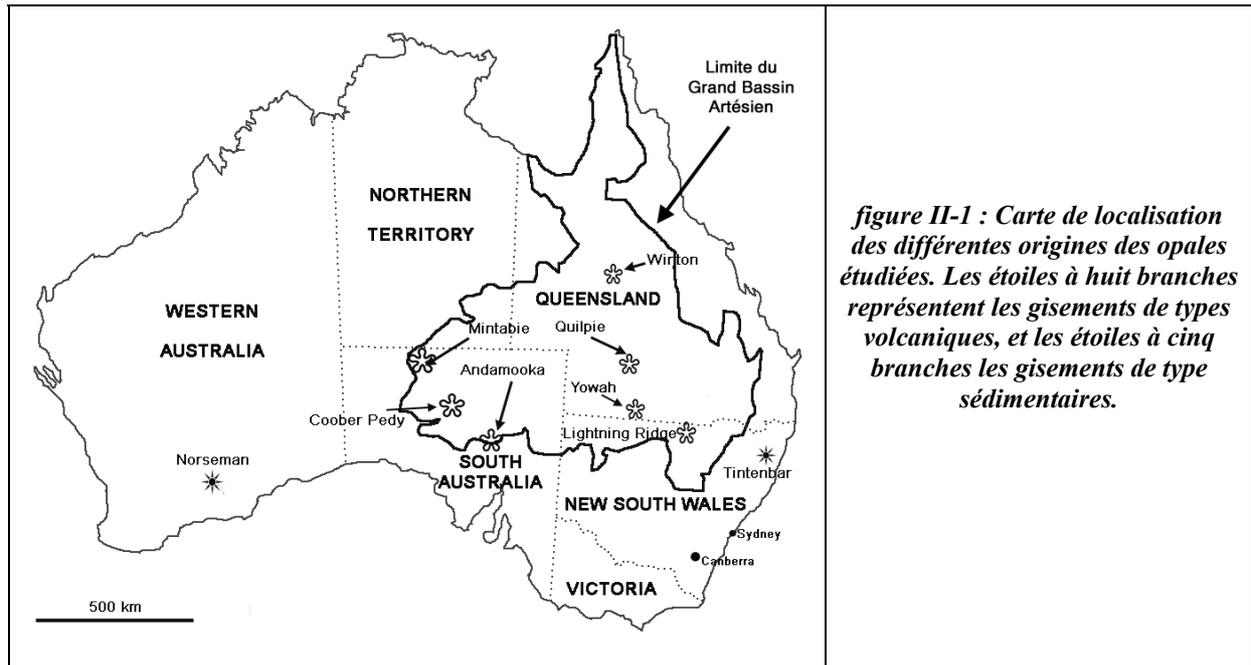


figure II-1 : Carte de localisation des différentes origines des opales étudiées. Les étoiles à huit branches représentent les gisements de types volcaniques, et les étoiles à cinq branches les gisements de type sédimentaires.

n°	Espèce, variété	État, mine	Couleur	Forme, autres
818	Opale commune	W.A., Norseman	blanche	brut, veines noires
819	Opale commune	W.A., Norseman	verte	brut, couleur hétérogène
820	Opale commune	W.A., Norseman	orange	brut, veines noires
824	Opale noble	N.S.W., Lightning Ridge	grise	brut, j.d.c. violets
825	Opale	N.S.W., Lightning Ridge	grise	brut, noble + commune
826	Opale noble	N.S.W., Lightning Ridge	incolor	brut, j.d.c. violets
827	Opale noble	N.S.W., Lightning Ridge	grise	brut, j.d.c. violets
828	Opale noble	N.S.W., Lightning Ridge	incolor	brut, j.d.c. violets
829	Opale	N.S.W., Lightning Ridge	grise	brut, noble + commune
830	Opale	N.S.W., Lightning Ridge	grise	brut, noble + commune
821	Opale noble	Q.A., Winton	grise	brut, dans ironstone
822	Opale noble	Q.A., Winton	grise	brut, dans ironstone
823	Opale noble	Q.A., Winton	grise	brut, dans ironstone
837	Opale noble	Q.A., Quilpie	gris	brut, veines d'opale
838	Opale noble	Q.A., Quilpie	gris	brut, veine d'opale
839	Opale noble	Q.A., Quilpie	blanche	brut lité avec commune
848	Opale noble	Q.A., Yowah	incolor	brut, « matrix »

831	Opale noble	S.A., Coober Pedy	blanche	brut
832	Opale noble	S.A., Coober Pedy	blanche	brut
833	Opale noble	S.A., Coober Pedy	blanche	brut
834	Opale noble	S.A., Coober Pedy	blanche	brut
835	Opale noble	S.A., Coober Pedy	grise	brut, j.d.c. violets
836	Opale noble	S.A., Coober Pedy	gris clair	brut, j.d.c. localisés
840	Opale noble	S.A., Andamooka	incolore	brut, couche mince
841	Opale noble	S.A., Andamooka	vert-jaune	brut, j.d.c. localisés
842	Opale noble	S.A., Andamooka	incolore	brut, j.d.c. localisés
843	Opale noble	S.A., Andamooka	blanche	brut
844	Opale noble	S.A., Andamooka	incolore	brut, j.d.c. localisés
845	Opale noble	S.A., Mintabie	blanche	brut, gangue de grès
846	Opale noble	S.A., Mintabie	incolore	brut, gangue de grès
847	Opale noble	S.A., Mintabie	grise	brut lité, j.d.c. localisés

tableau II-1 : Liste des échantillons d'Australie étudiés.

La plupart des gisements d'opale se trouvent dans le Grand Bassin Artésien (zone surlignée en noir dans la figure II-1). Ce bassin est une formation sédimentaire datant du Crétacé, ayant subi une transgression marine entre environ 122 et 91 Ma, permettant le dépôt de sédiments marins caractéristiques de faibles profondeurs. Il s'ensuivit une régression marine sous un climat subtropical et une forte altération due à des périodes de fortes pluies (jusqu'à 40 Ma). Le climat est par la suite devenu aride, et une période tectonique vers 24 Ma a provoqué l'ouverture de failles permettant la circulation des fluides siliceux précédemment formés. L'opale a donc pu se former à cette période, dans les roches altérées en profondeur. Au cours des 10 Ma passés, l'érosion a mis à jour ces profils altérés (Horton D., 2002).

Les opales étudiées formées dans ces conditions sont celles qui proviennent de Mintabie, Andamooka, Coober Pedy, Yowah, Minton, Quilpie et Lightning Ridge. Pour chacune de ces provenances, la géologie locale peut varier (Jones & Segnit, 1966 ; Perry & Perry, 1969 ; anonyme, 1986 ; Fumey, 1986 ; Gübelin, 1988 ; Wise, 1993), même si on retrouve toujours l'opale dans des fractures (petites ou grandes), et à l'interface de zones perméables et imperméables.

Les opales provenant des mines Norseman et de Tintenbar se sont formées dans des environnements volcaniques. Ces dernières ne sont qu'assez peu étudiées et commercialisées, car elles possèdent souvent des craquelures qui sont de plus en plus nombreuses avec le temps

(Perry & Perry, 1969). Cependant, ces gisements volcaniques semblent reliés à une grande ceinture de roches volcaniques d'âge Néogène à Paléogène. Les opales se formeraient dans des basaltes amygdaloïdes, des trachybasaltes, des trachytes, ou des rhyolites à l'intérieur de géodes ou d'amygdales (de 0,5 à 5 cm), et sont souvent de variété commune (Kievlenko, 2003).

II.1.2.2. Les opales d'Amérique Centrale et du Nord

II.1.2.2.1. Les opales du Mexique

Le Mexique est le second producteur mondial d'opales, après l'Australie. Les opales mexicaines sont généralement d'aspect bien différent de celui des opales australiennes. C'est la couleur orange qui domine, souvent transparente (opale alors appelée « opale de feu »), même si on rencontre un large éventail de couleurs. Les opales peuvent être nobles ou communes. Tous les gisements d'opale connus au Mexique sont d'origine volcanique.

Les opales du Mexique semblent être connues depuis la période précoloniale des Aztèques, des Mayas, et des nombreuses autres cultures du centre de l'Amérique (avant 1521, invasion de Cortes). Quelques pièces sont présentées au Muséum National de Mexico, et une, la plus célèbre, est conservée dans la collection Hope (« Hope Opal ») du Muséum d'Histoire Naturelle de Chicago : c'est « l'opale du Dieu Aztèque », opale transparente noble (jeux de couleurs bleus) d'environ 35 carats, en forme de visage humain entouré de rayons de soleil (Leechman, 1984 ; Gübelin, 1986). Cependant, après la conquête du Mexique, les gisements ont été perdus de vue, et la première exploitation n'a vu le jour qu'en 1870. A présent, il existe plus de cent cinquante mines au Mexique (Gübelin, 1986 ; Kievlenko, 2003).

La plupart des opales du Mexique étudiées ont été recueillies à l'occasion de mon voyage ; elles ont été directement prélevées dans les mines, ce qui leur confère une grande précision au niveau de la localisation, et de l'échantillonnage dans les différents niveaux géologiques. Il s'agit des opales provenant : de la mine de La Lupita, commune de Magdalena, État de Jalisco ; mines d'Olimpia et de La Fe, commune d'Ezequiel Montes, et mine d'Iris, commune de Colon, toutes trois dans l'État de Queretaro. Les autres opales proviennent de précédents échantillonnages de la part des Professeurs Emmanuel Fritsch ou Mikhael Ostroumov. L'éventail des provenances et des aspects (couleur, transparence, noble ou commune, taillée ou non...) couvert par le nombre d'échantillons permet d'avoir une bonne idée des différentes caractéristiques des opales mexicaines.

La localisation des différentes mines d'où sont issues les opales du Mexique est présentée en figure II-2, la liste des différents échantillons dans le tableau II-2. Ces différentes localités ne recouvrent pas toutes les mines d'opales du Mexique qui sont fort nombreuses, mais représentent les principales communes d'extraction d'opale.

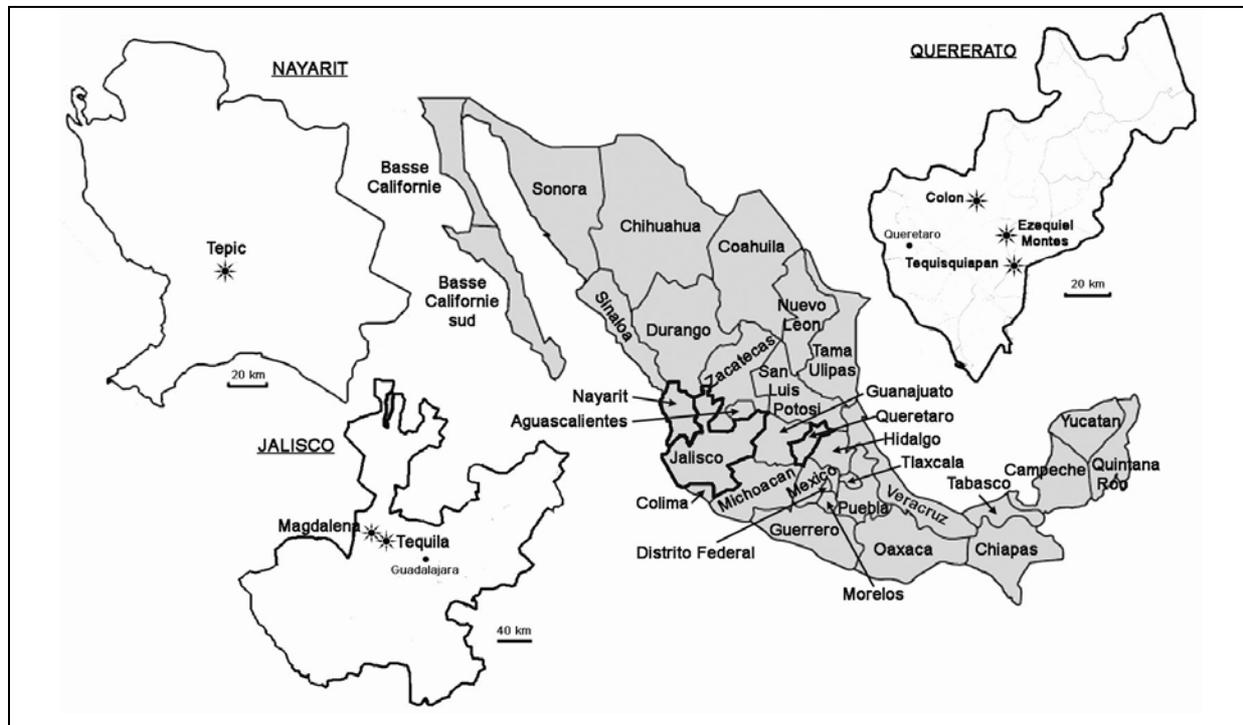


figure II-2 : Au centre, carte du Mexique avec ses différents États est présentée. Les États de Nayarit, Queretaro, et Jalisco qui ont été agrandis sont ceux d'où proviennent les opales de cette étude. Dans l'État de Nayarit, les opales proviennent de la commune de Tepic, dans l'État de Queretaro, les opales proviennent des communes de Colon, de Tequisquiapan ou d'Ezequiel Montes, et dans l'État de Jalisco, elles proviennent des communes de Magdalena ou de Tequila.

État de Jalisco

n°	Variété	Commune, mine	Couleur	Forme, divers
552	Opale commune	inconnue	jaune	brut, craquelé
729	Opale commune	inconnue	rose	cabochon
738	Opale noble	Magdalena, La Lupita	incolore	cabochon avec gangue
739	Opale commune	Magdalena, La Lupita	orange	brut, mamelonné
740	Opale commune	Magdalena, La Lupita	blanche	brut
741	Opale commune	Magdalena, La Lupita	blanche	brut
754	Opale commune	Magdalena, La Lupita	blanche	brut, laiteux
755	Opale commune	Magdalena, La Lupita	crème	brut
772	Opale commune	Magdalena, La Lupita	incolore	brut
631	Opale commune	Magdalena, San Martin	brique	brut, crayeux
769	Opale commune	Magdalena, San Martin	brune	brut, opaque
773	Opale commune	Magdalena, San Martin	jaune	brut
629	Opale commune	Tequila, Los Laureles	incolore	brut
630	Opale noble	Tequila, Los Laureles	chocolat	brut
800	Opale noble	Tequila, Los Laureles	orange	brut
596	« Magic » opal	Tequila	orange	transparente dans l'eau

État de Nayarit

n°	Variété	Commune, mine	Couleur	Forme, divers
359	Opale commune	<i>Tepic</i> , Guadalupana	blanche	brut
623	Opale noble	<i>Tepic</i> , Guadalupana	chocolat	brut
624	Opale commune	<i>Tepic</i> , Guadalupana	orange	brut
625	Opale noble	<i>Tepic</i> , Guadalupana	blanche	brut
712	Opale commune	<i>Tepic</i> , Guadalupana	orange	brut
713	Opale commune	<i>Tepic</i> , Guadalupana	orange	brut, avec œuf blanc
765	Opale commune	<i>Tepic</i> , Guadalupana	crème	brut

État de Queretaro

n°	Variété	Commune, mine	Couleur	Forme, divers
597	Opale noble	inconnue	orange	brut avec matrice
598	Opale noble	inconnue	orange	brut
599	Opale noble	inconnue	orange	brut
600	Opale commune	inconnue	orange	brut
601	Opale noble	inconnue	blanche	brut
770	Opale commune	<i>Tequisquiapan</i> , Carbonera	rouge	brut
626	Opale commune	<i>Tequisquiapan</i> , Cerro Viejo	blanche	brut
627	Opale commune	<i>Tequisquiapan</i> , Cerro Viejo	orange	brut
628	Opale commune	<i>Tequisquiapan</i> , Cerro Viejo	rouge	brut
764	Opale commune	<i>Tequisquiapan</i> , Cerro Viejo	rouge	brut
771	Opale commune	<i>Tequisquiapan</i> , Cerro Viejo	jaune	brut
728	Opale noble	<i>Tequisquiapan</i>	incolore	cabochon à inclusions
733	Opale contraluz	<i>Ezequiel Montes</i> , La Fe	jaune pale	brut
734	Opale contraluz	<i>Ezequiel Montes</i> , La Fe	incolore	brut
735	Opale noble	<i>Ezequiel Montes</i> , La Fe	incolore	brut
742	Opale commune	<i>Ezequiel Montes</i> , La Fe	rosée	brut
743	Opale commune	<i>Ezequiel Montes</i> , La Fe	blanche	brut
744	Opale commune	<i>Ezequiel Montes</i> , La Fe	bicolore	brut, rouge et orangé
745	Opale commune	<i>Ezequiel Montes</i> , La Fe	rosée	brut
746	Opale commune	<i>Ezequiel Montes</i> , La Fe	rouge	brut
747	Opale commune	<i>Ezequiel Montes</i> , La Fe	blanche	brut, laiteux
798	Opale commune	<i>Ezequiel Montes</i> , La Fe	rouge	brut
717	Opale commune	<i>Ezequiel Montes</i> , Olimpia	orange	brut, lité
730	Opale commune	<i>Ezequiel Montes</i> , Olimpia	jaune	brut
731	Opale commune	<i>Ezequiel Montes</i> , Olimpia	brune	brut
732	Opale commune	<i>Ezequiel Montes</i> , Olimpia	orange	brut à inclusions noires
736	Opale noble	<i>Ezequiel Montes</i> , Olimpia	incolore	brut à inclusions
737	Opale commune	<i>Ezequiel Montes</i> , Olimpia	rouge	brut avec gangue
748	Opale commune	<i>Ezequiel Montes</i> , Olimpia	rouge	brut
749	Opale commune	<i>Ezequiel Montes</i> , Olimpia	orange	brut, couleur hétérogène
750	Opale commune	<i>Ezequiel Montes</i> , Olimpia	orange	brut
751	Opale commune	<i>Ezequiel Montes</i> , Olimpia	jaune	brut
752	Opale noble	<i>Ezequiel Montes</i> , Olimpia	blanche	brut

753	Opale commune	<i>Ezequiel Montes, Olimpia</i>	brune	brut
799	Opale	<i>Ezequiel Montes, Olimpia</i>	orange	brut, noble + commune
767	Opale commune	<i>Colon, Guacamaya</i>	rouge	brut
656	Opale commune	<i>Colon, Mina Iris</i>	orange	brut
718	Opale commune	<i>Colon, Mina Iris</i>	orange	brut
719	Opale commune	<i>Colon, Mina Iris</i>	rouge	brut à inclusions noires
756	Opale commune	<i>Colon, Mina Iris</i>	rouge	brut, laiteux
757	Opale commune	<i>Colon, Mina Iris</i>	brune	brut
758	Opale commune	<i>Colon, Mina Iris</i>	orange	brut
759	Opale commune	<i>Colon, Mina Iris</i>	orange	brut, encroûtement brun
760	Opale commune	<i>Colon, Mina Iris</i>	brune	brut, brèche
768	Opale commune	<i>Colon, Mina Iris</i>	bicolore	brut, crème + orange

État de Durango

n°	Variété	Commune, mine	Couleur	Forme, divers
643	Opale commune	<i>Mapimi</i>	rose	brut

État de Michoacan

n°	Variété	Commune, mine	Couleur	Forme, divers
644	Opale commune	<i>Uruapan</i>	rose	brut

tableau II-2 : Liste des échantillons du Mexique étudiés suivant les différents États.

La plupart des gisements d'opale du Mexique proviennent de zones se trouvant dans la ceinture volcanique trans-mexicaine (à part par exemple les opales de Mapimi, qui, comme nous le verrons par la suite, se trouvent dans un contexte bien différent). On y retrouve la même lithologie de la Sierra Madre ouest d'âge Paléogène, à savoir des roches volcaniques de composition intermédiaire à acide. Les gisements d'opale se rencontrent dans des roches volcaniques, silicifiées par l'hydrothermalisme et kaolinisées, et qui datent du Tertiaire (formation Tsv - Tertiaire supérieur volcanique). Ce sont des rhyolites, trachytes, trachyandésites et ignimbrites, de couleur grise à rose, brune ou brique, où l'opale se développe dans des veines ou dans des amygdales, fréquentes dans ce type de roches (Mallory, 1969 ; Zeitner, 1979 ; Heylmun, 1983a,b, c, 1984a,b ; Koivula *et al.*, 1983 ; Gubelin, 1985, 1986 ; Kievlenko, 2003).

II.1.2.2.2. Les opales des USA

Les opales des États-Unis étudiées proviennent toutes de l'État de l'Oregon (côte ouest des États-Unis). Elles ont été acquises à la bourse aux minéraux de Tucson, en 2005, provenant des exploitants-vendeurs de mines de l'Oregon : West Coast Mining. Les opales achetées sont des opales communes, prisées pour leur couleur (rouge ou bleue), ou encore

pour leur particularité à devenir totalement transparente et incolore dans l'eau, alors qu'elles sont blanches dans l'air. Il existe également de nombreuses opales nobles en Oregon, mais leur coût était trop important pour qu'elles puissent être achetées dans le cadre de cette étude. La carte en figure II-3 présente la localité des deux mines desquelles ont été extraites les opales, et le tableau II-2 présente les caractéristiques de ces opales.

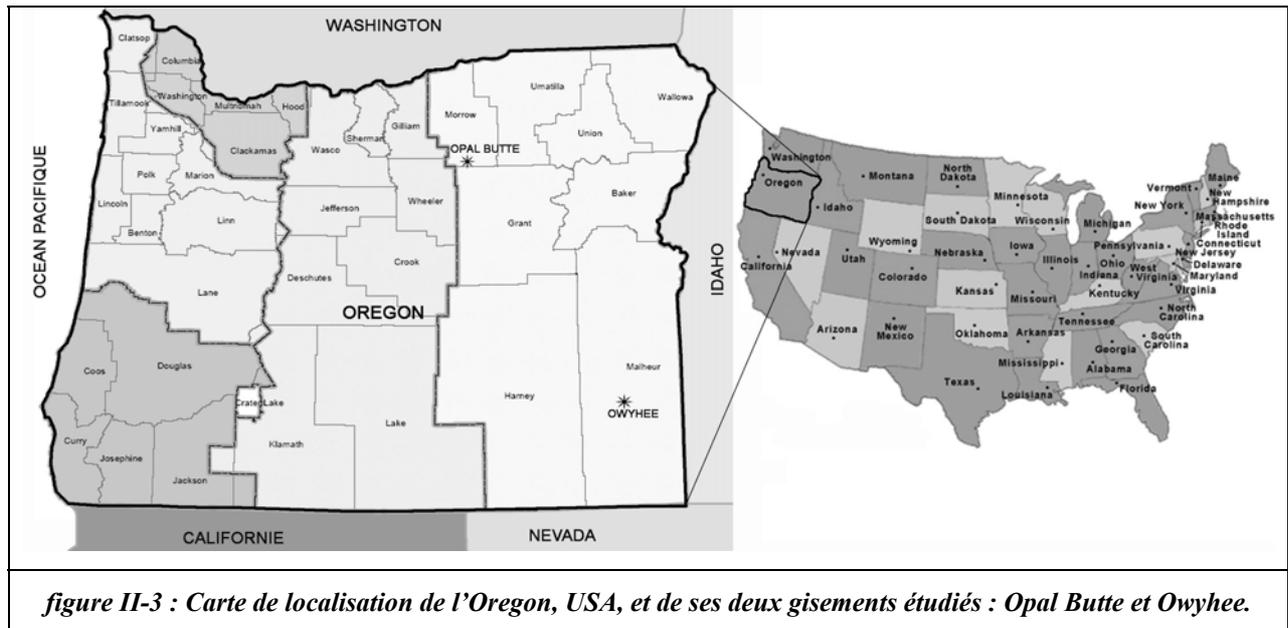


figure II-3 : Carte de localisation de l'Oregon, USA, et de ses deux gisements étudiés : Opal Butte et Owyhee.

n°	Variété	mine	Couleur	Forme, divers
796	Opale commune	Opal Butte	blanche	brut, incolore dans l'eau
797	Opale commune	Opal Butte	rouge	brut
795	Opale commune	Owyhee	bleue	brut

tableau II-3 : Liste des échantillons de l'Oregon étudiés.

Si aucun article ne semble être paru sur les opales provenant de Owyhee, dans l'Oregon, il existe cependant des informations sur celles provenant de la mine d'Opal Butte (Smith, 1988 ; Kievlenko, 2003). La partie nord-est du pays dans laquelle se situe la mine est dans un contexte de coulées de lave basaltique, dit de la Columbia River, d'âge Oligocène à Miocène. La mine se trouve dans une couche de lave rhyolitique, où l'on trouve les opales dans des géodes, dans des formations locales de perlites (verre volcanique à structure en forme de perles) altérées en argiles. Les opales se rencontrent uniquement dans les zones d'altération, ce qui suggère une formation due à cette activité d'altération hydrothermale. Les opales remplissent totalement ou partiellement certaines géodes, leur taille peut varier de quelques

centimètres à parfois un mètre de diamètre. Les opales de l'Oregon semblent toutes provenir de gisements volcaniques (Kievlenko, 2003).

II.1.2.3. Les opales d'Amérique du Sud

II.1.2.3.1. Les opales du Brésil

Les opales du Brésil étudiées proviennent principalement des États de Pará et de Piauí, et sont nobles ou communes. Elles sont issues de gisements volcaniques ou sédimentaires. Même si le Brésil n'est pas un grand producteur d'opale (comparé à d'autres pierres précieuses issues de ce pays comme les émeraudes), on retrouve pourtant ce minéral en bijouterie, surtout pour sa variété noble. La couleur blanche est assez récurrente, et peut être confondue avec les opales blanches d'Australie. Les opales de Sao Geraldo de Araguaia quant à elles présentent des jeux de couleurs bleutés (parfois violets). Il existe un gisement d'opale œil-de-chat au nord de l'État de Bahia, où l'opale provient de la pseudomorphose de serpentine (Henn, 1998). La carte de localisation des gisements d'opales dont l'origine est connue est présentée en figure II-4. Les différents échantillons étudiés sont regroupés dans le tableau II-4.

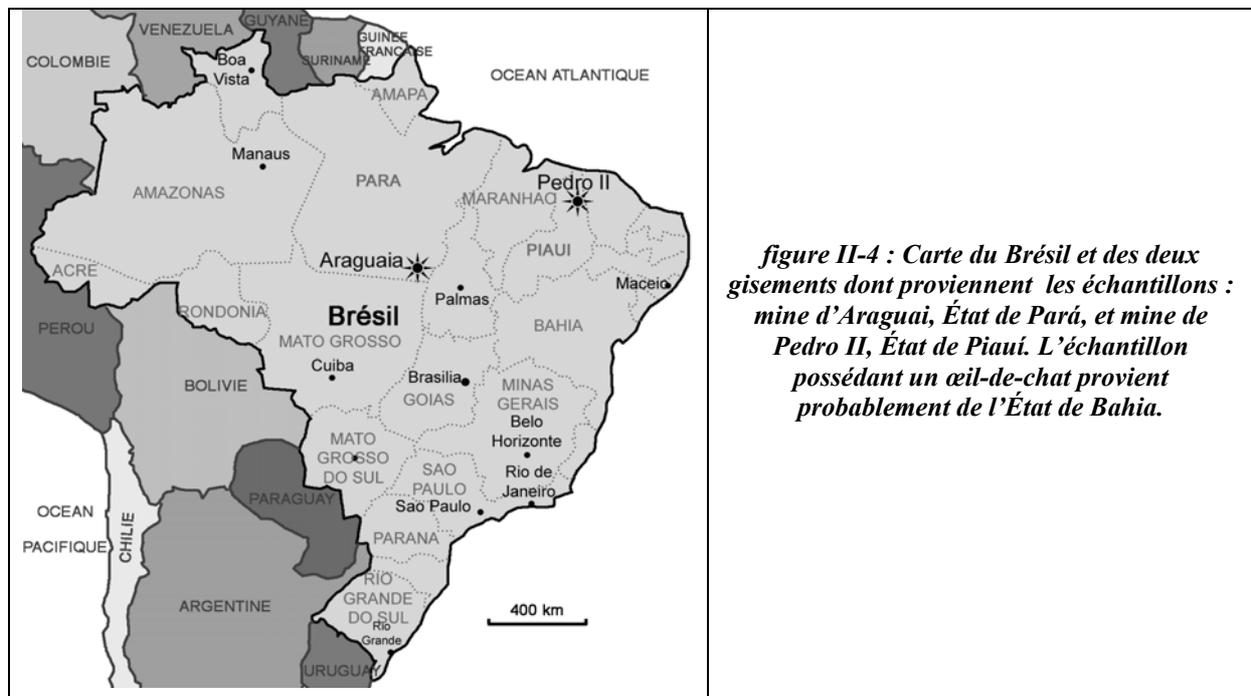


figure II-4 : Carte du Brésil et des deux gisements dont proviennent les échantillons : mine d'Araguaia, État de Pará, et mine de Pedro II, État de Piauí. L'échantillon possédant un œil-de-chat provient probablement de l'État de Bahia.

n°	Variété	État, mine	Couleur	Forme, divers
621	Opale commune	inconnue	incolore	brut
622	Opale commune	inconnue	jaune	brut
761	Opale commune	Pará	jaune	brut
762	Opale commune	Pará	crème	brut, opaque
778	Opale commune	Pará, Sao Geraldo do Araguaia	jaune	brut
779	Opale commune	Pará, Sao Geraldo do Araguaia	crème	brut, opaque
763	Opale noble	Piauí, Pedro II	incolore	brut
766	Opale noble	Piauí, Pedro II	blanche	brut, laiteux
775	Opale noble	Piauí, Pedro II	incolore	brut, légèrement laiteux
776	Opale noble	Piauí, Pedro II	incolore	brut, légèrement laiteux
777	Opale commune	Piauí, Pedro II	incolore	brut, légèrement laiteux
944	Opale œil de chat	Bahia ?	jaune	cabochon avec matrice

tableau II-4 : Liste des échantillons du Brésil étudiés.

Le gisement des opales de la mine de Pedro II dans l'État de Piauí se trouve dans les fractures provoquées par l'intrusion de dykes et de sills de diabase (Jurassique) dans un bassin sédimentaire gréseux et argileux (Dévonien moyen). Ces intrusions ont à la fois permis la circulation de fluides chauds siliceux à travers les fractures, mais également le blocage des fluides à leur contact, jouant le rôle d'une roche imperméable, car non altérée. Les fractures alors formées ont pu être réutilisées lors d'altérations postérieures à ce phénomène, vides pouvant encore accueillir le fluide siliceux, grâce à des périodes de fortes pluies suivies de périodes arides (Cassedanne, 1968 ; Bittencourt Rosa, 1988).

Les opales de la mine de Sao Geraldo do Araguaia dans l'État de Pará se rencontrent dans des fractures de roches métavolcaniques (volcaniques métamorphisées) datant du protérozoïque supérieur. Les fractures et l'activité hydrothermale se sont produites lors de l'épisode de l'ouverture de l'Océan Atlantique Équatorial entre le Jurassique Supérieur et le Crétacé Supérieur. La formation des opales est due à la circulation de fluides siliceux grâce à de fortes pluies dans les roches fracturées à cette époque. Cependant, il semble que la plupart des opales de variété noble se soient formées beaucoup plus récemment, lors de processus supergènes du Cénozoïque (Collyer & Kotschoubey, 2000 ; Gauthier *et al.*, 2003).

II.1.2.3.2. Les opales du Honduras

La localisation exacte des échantillons de cette étude n'est pas connue, même s'ils proviennent des grands plateaux décrits ci après. En effet, les marchands indiens vont ramasser les opales et les vendent sur les marchés des villes les plus proches, sans localiser précisément leur source. D'après la littérature, il semble que les opales proviennent

uniquement du département de Lempira, à l'Ouest du pays (voir la carte en figure II-5). Lempira se trouve dans le complexe volcanique de la Sierre Madre (Cénozoïque), qui s'étend du Sud du Mexique au Guatemala et au Nicaragua. Les opales se trouvent dans des andésites, trachytes ou rhyolites altérées de cette couche géologique. Elles se rencontrent dans des veines ou des lentilles de ces roches altérées (Kievlenko, 2003). Plus précisément, les opales se trouvent dans des formations d'ignimbrites et de tufs cimentés formant un grand plateau (début Tertiaire) couvrant toute la région Ouest du pays. Ce plateau s'étend sur plusieurs milliers de kilomètres carrés. Il a été formé par une accumulation de cendres qui se sont déposés sur une puissance de 100 m environ. Ce plateau a été fortement érodé, ce qui a conduit, par circulation de fluides qui ont pu s'enrichir en silice, à la formation des opales (Vogt, 2004 ; Grundmann & Hochleitner, 2004).

Il existe de nombreuses exploitations, mais les plus importantes sont celles qui se trouvent vers Gracias, Erandique et San Andres (voir la carte en figure II-5 ; détails de quelques exploitations minières dans Dabdoub, 1985). Mais les conditions d'exploitation sont très périlleuses (les ignimbrites érodées forment des canyons), et les exploitations elles mêmes sont assez inaccessibles, souvent loin de grands axes routiers; de plus les populations locales ne sont pas assez riches pour monter de véritables exploitations (Leechman, 1984, Dabdoub, 1985). C'est pourquoi les opales du Honduras ne sont que très peu représentées sur le marché, bien que nous ayons remarqué leur présence à la bourse aux minéraux de Tucson 2005.

Ces opales sont intéressantes d'un point de vue historique, puisqu'elles sont connues depuis environ 1500 ans (avec les opales du Mexique et du Guatemala), par les anciennes cultures de l'Amérique Centrale (Dabdoub, 1985 ; Grundmann & Hochleitner, 2004). Certaines pierres semblent également avoir été confondues avec du matériel provenant de Slovaquie (opale de « Hongrie ») au cours de l'histoire.

Les opales de notre étude sont pour la plupart encore entourées de leur gangue. Elles sont présentées dans le tableau II-5.

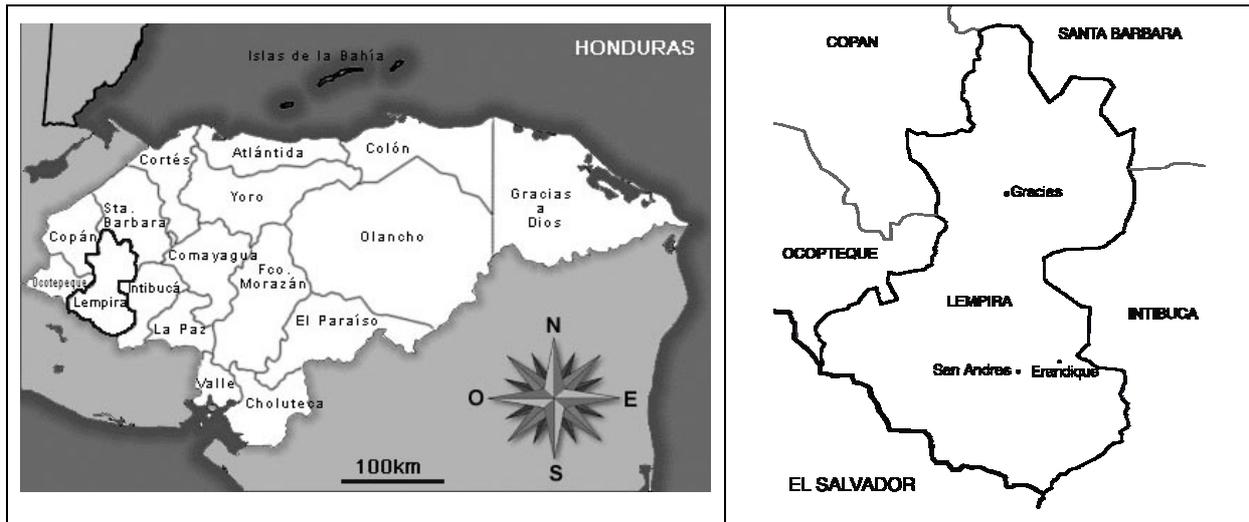


figure II-5 : Carte du Honduras. D'après la littérature, les gisements d'opales se situent dans la partie ouest du pays, principalement dans le département de Lempira qui est détaillé à droite.

n°	Variété	Couleur	Forme, divers
632	Opale commune	blanche	brut, opaque + laiteux
633	Opale noble	blanche	brut
634	Opale commune	jaune	brut
635	Opale commune	grise	brut
651	Opale commune	blanche	brut, crayeux
671	Opale commune	blanche	brut
672	Opale commune	blanche	brut
673	Opale commune	blanche	brut, laiteux
674	Opale noble	incolore	brut
675	Opale noble	incolore	veine dans ignimbrite
680	Opale noble	blanche	laiteux, brut sur gangue
681	Opale noble	blanche	laiteux, brut sur gangue
682	Opale commune	blanche	crayeux, brut sur gangue
683	Opale noble	blanche	brut
684	Opale noble	blanche	brut sur gangue
685	Opale commune	incolore	brut sur gangue
686	Opale commune	blanche	laiteux, brut sur gangue
687	Opale noble	incolore	brut sur gangue
688	Opale commune	blanche	crayeux, brut sur gangue
689	Opale noble	incolore	brut sur gangue
690	Opale noble	blanche	laiteux, brut sur gangue
691	Opale commune	blanche	brut sur gangue
692	Opale commune	blanc + brun	bicolore brut sur gangue
693	Opale noble	incolore	brut
695	Opale noble	blanche	laiteux, brut sur gangue
696	Opale commune	jaune	brut sur gangue
711	Opale commune	bicolore	brut blanc + orange
785	Opale commune	blanche	brut
786	Opale noble	blanche	brut, commune + noble
787	Opale noble	blanche	brut, commune + noble

n°	Variété	Couleur	Forme, divers
788	Opale commune	blanche	brut, zoné
789	Opale noble	blanche	brut, commune + noble
790	Opale noble	blanche	brut, commune + noble
791	Opale commune	blanche	brut

tableau II-5 : Liste des échantillons du Honduras étudiés.

II.1.2.3.3. Les opales du Pérou

Les opales du Pérou sont connues dans le monde non par leur variété noble mais par leurs opales communes de couleur peu répandue : opales roses et bleues. Les deux gisements connus sont : Lily Mine (à Pisco Umay) dans le département d'Ica, et Acari Mine (près de Nazca) dans le département d'Arequipa (cf. figure II-6). C'est de là que proviennent les échantillons d'origine connue de cette étude. Les échantillons étudiés sont présentés dans le tableau II-6.

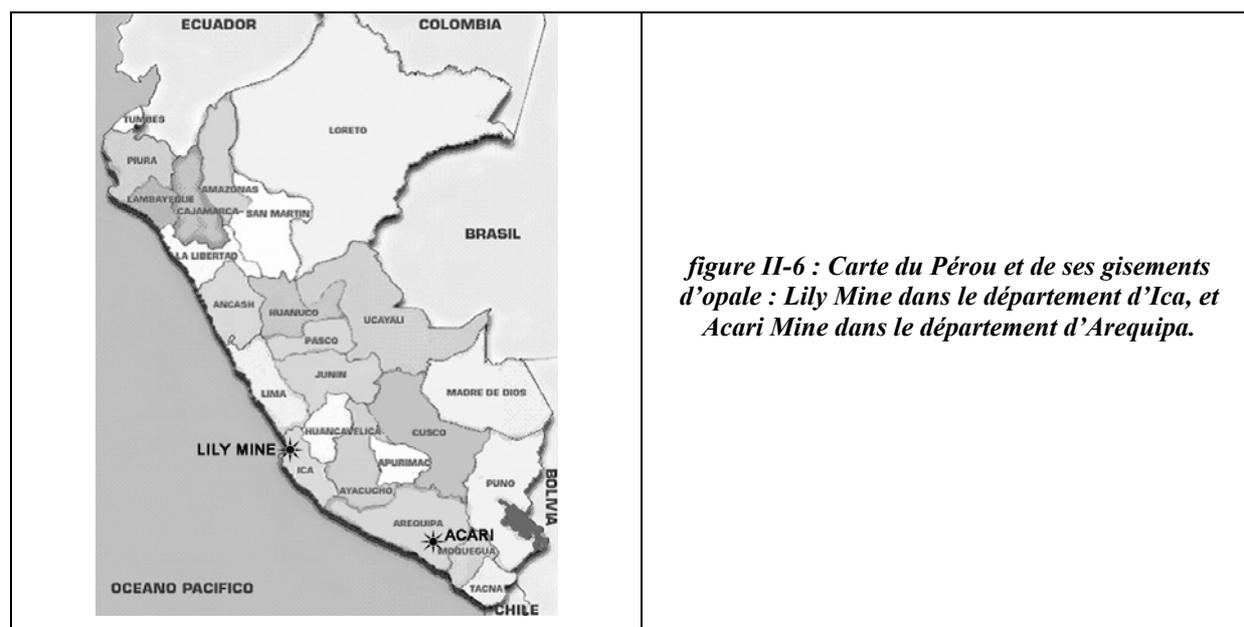


figure II-6 : Carte du Pérou et de ses gisements d'opale : Lily Mine dans le département d'Ica, et Acari Mine dans le département d'Arequipa.

n°	Variété	mine	Couleur	Forme, divers
594	Opale commune	inconnue	bleue	brut
595	Opale commune	inconnue	bleue	petit brut
620	Opale commune	inconnue	bleue	brut, inclusions noires
642	Opale commune	inconnue	rose	brut

774	Opale commune	inconnue	rose	brut
813	Opale commune	inconnue	bleue	brut
814	Opale commune	inconnue	bleue	cabochon, devenu vert
816	Opale commune	inconnue	verte	cabochon
817	Opale commune	inconnue	rose	taille trèfle devenu blanc
915	Opale commune	inconnue	bleu-vert	brut
917	Opale commune	inconnue	bleu-vert	brut lité
919	Opale commune	inconnue	bleue	brut à dendrites
918	Opale commune	Acari Mine	bleu clair	brut
904	Opale commune	Lily Mine	bleue	taillée en perle
916	Opale commune	Lily Mine	bleu-vert	brut

tableau II-6 : Liste des échantillons du Pérou étudiés.

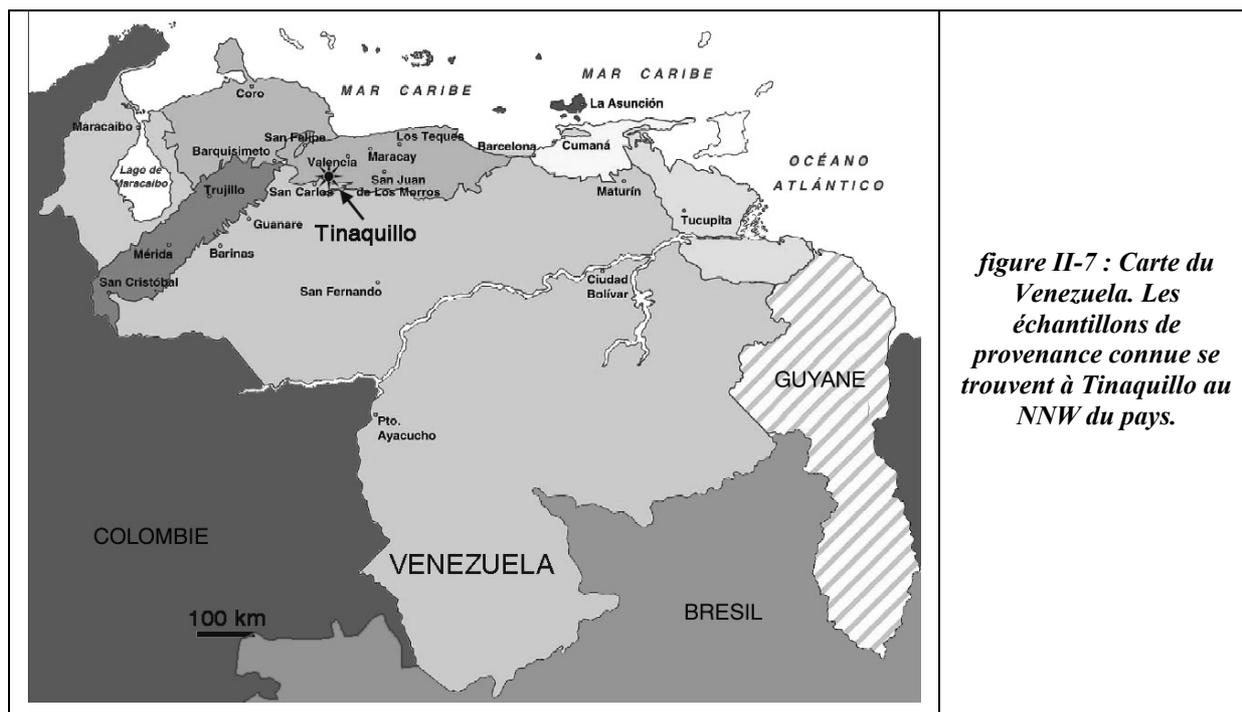
Les opales du Pérou sont très peu étudiées d'un point de vue scientifique, cependant, elles sont, depuis 1998, d'un grand attrait en joaillerie (plusieurs articles dans des magazines de bijouterie – joaillerie). La localité d'Acari produisait en 1991 de 200 à 400 kg d'opale bleue et rose par an (pendant les six mois de l'année où la mine est exploitée), l'exploitation se faisant « à la main » (Koivula & Kammerling, 1991b, c). La couleur bleue des opales du Pérou est due à des inclusions microscopiques contenant du cuivre (Fritsch, 1991) ; la couleur rose de ces opales sera expliquée dans cette thèse.

II.1.2.3.4. Les opales du Venezuela

Les opales du Venezuela ne sont pas du tout décrites. A notre connaissance, il n'existe pas sur le marché d'opale de cette provenance. Pourtant, les échantillons de cette localité en notre possession sont d'une variété cacholong (opale blanche sans jeu de couleurs) qui

pourraient être utilisés en joaillerie. Il semble n'exister aucun article sur les opales du Venezuela (autres que biogéniques).

La plupart des opales du Venezuela de cette étude proviennent d'un échantillonnage dans des alluvions, le long d'une route, près de Tinaquillo, dans une zone proche de Los Manatales (figure II-7 et tableau II-7). Elles s'y trouvent en compagnie de péridotites serpentinisées.



n°	Variété	Localité	Couleur	Forme, divers
709	Opale commune	Tinaquillo, Los Manatales	blanche	brut, laiteux
710	Opale commune	Tinaquillo, Los Manatales	blanche	brut
715	Opale commune	inconnue	blanche	brut, laiteux + opaque

tableau II-7 : Liste des échantillons du Venezuela étudiés.

II.1.2.4. Les opales d'Afrique

II.1.2.4.1. Les opales d'Éthiopie

Les opales d'Éthiopie proviennent principalement de la province de Shewa, dans le district de Menz Gishe (figure II-8). Cette région se trouve sur des hauts plateaux (environ 2450 m d'altitude) volcaniques, à l'ouest de la vallée du Grand Rift. Les opales se trouvent en

remplissage de nodules, de type « spetaria ». Ces nodules sont dans des tufs cimentés, appartenant au groupe de Magdala (d'âge Miocène à Pliocène), composé de coulées rhyolitiques à trachytiques, d'ignimbrites et de quelques basaltes. La zone à opale possède une puissance de 3 à 5 m sur au moins 15 km, où les nodules représentent environ 10 % du volume de la roche (Mazzero, 2003, décrit que par endroit, les nodules se touchent les uns les autres) ; les nodules contenant de l'opale sont estimés à environ 1 % des nodules rencontrés sur le gisement (Hoover *et al.*, 1996 ; Johnson *et al.*, 1996 ; Mazzero, 2003), soit 1 % du volume total de roche.

Les gisements d'Éthiopie ont été découverts très récemment, puisque la première référence parlant d'opales gemmes date de 1994 (dans Johnson *et al.*, 1996). Il n'existe pas de route à la sortie des concessions, et la remontée du matériel se fait à pied depuis le village le plus proche (Mezezo) par les chemins de muletiers, ou par hélicoptère. L'exploitation se fait donc sans matériel de chantier, avec de simples pioches.

Les échantillons étudiés ici proviennent de la zone de Yita Ridge (cf. figure II-8). La couleur dominante du gisement est dite « chocolat », c'est-à-dire un brun très foncé, et qui met en valeur les jeux de couleurs lorsqu'ils sont présents, même si des échantillons incolores (ou blancs) à jaune existent. Les échantillons étudiés sont répertoriés dans le tableau II-8.

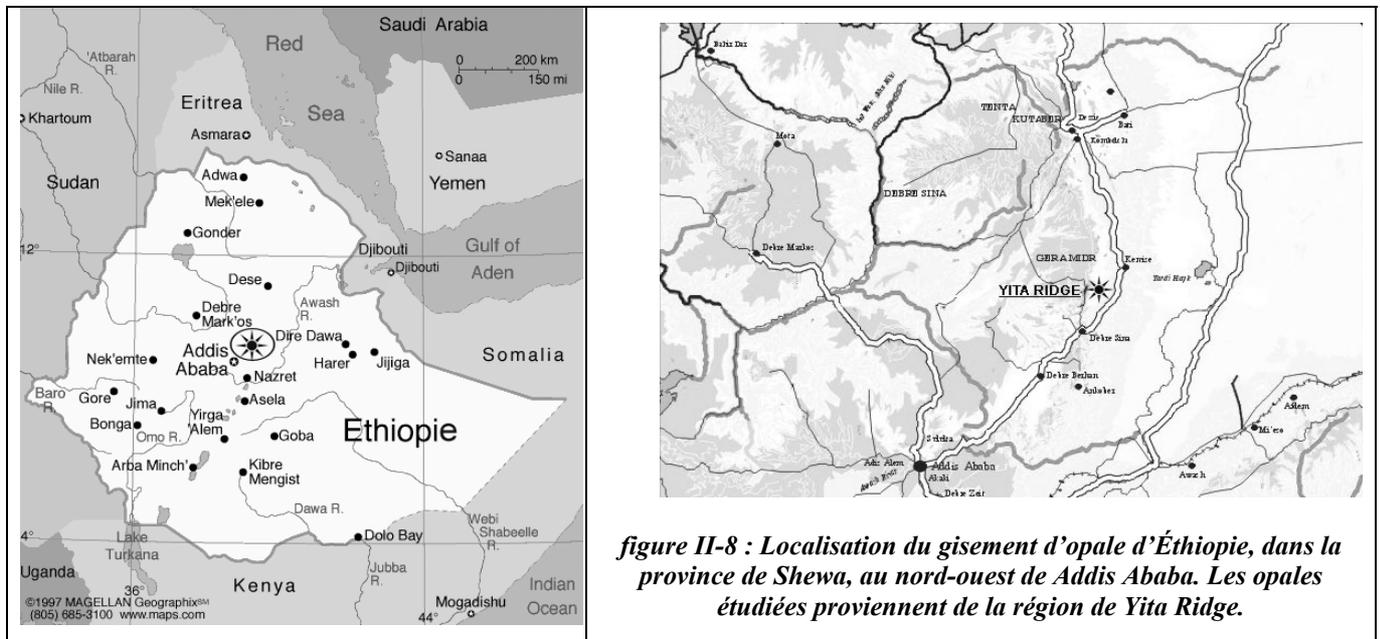


figure II-8 : Localisation du gisement d'opale d'Éthiopie, dans la province de Shewa, au nord-ouest de Addis Ababa. Les opales étudiées proviennent de la région de Yita Ridge.

n°	Variété	mine	Couleur	Forme, divers
577	Opale noble	Yita Ridge	crème	brut, déstabilisée
578	Opale commune	Yita Ridge	incolore	brut (ancien nodule)

n°	Variété	mine	Couleur	Forme, divers
580	Opale noble	Yita Ridge	chocolat	brut (ancien nodule)
581	Opale commune	Yita Ridge	crème	brut (ancien nodule)
583	Opale noble	Yita Ridge	blanche	brut
584	Opale commune	Yita Ridge	blanche	nodule
585	Opale commune	Yita Ridge	incolore	brut
586	Opale commune	Yita Ridge	incolore	brut à inclusions
587	Opale commune	Yita Ridge	blanche	nodule, crayeuse
588	Opale commune	Yita Ridge	incolore	nodule
589	Opale commune	Yita Ridge	chocolat	nodule
590	Opale commune	Yita Ridge	chocolat	brut
617	Opale noble	Yita Ridge	chocolat	brut, faibles j.d.c.
618	Opale noble	Yita Ridge	jaune	brut
619	Opale commune	Yita Ridge	jaune	brut
676	Opale commune	Yita Ridge	chocolat	nodule
677	Opale commune	Yita Ridge	chocolat	nodule
726	Opale commune	Yita Ridge	incolore	brut avec gangue
727	Opale contraluz	Yita Ridge	incolore	brut
933	Opale noble	Yita Ridge	chocolat	brut, « double chapeau »

tableau II-8 : Liste des échantillons d'Éthiopie (j.d.c. pour jeux de couleurs).

II.1.2.4.2. Les opales de Somalie

Les opales de Somalie sont très peu connues comparées aux opales d'Éthiopie. Elles semblent cependant se trouver dans la même formation géologique d'âge Miocène (rhyolites intercalées dans des coulées de basalte), même si cela n'est pas confirmé, car aucun article ne décrit la région exacte d'où proviennent ces opales. Elles ressemblent fortement aux opales d'Éthiopie avec une couleur « chocolat » dominante, une forme de brut en nodule avec une gangue d'environ 1 à 5 mm l'entourant. Les analyses chimiques sont semblables à celles des opales d'Éthiopie. Si effectivement ces opales proviennent de la même formation géologique que les opales d'Éthiopie, les gisements doivent être localisés dans la partie Ouest du pays (vers Djibouti) où la formation géologique susmentionnée affleure (Kinnaird & Jackson, 2000). Les échantillons ne sont donc pas nombreux sur le marché. Les différents échantillons analysés sont présentés dans le tableau II-9.

n°	Variété	Couleur	Forme, divers
567	Opale noble	chocolat	brut, forme de nodule
568	Opale noble	chocolat	brut, forme de nodule

tableau II-9 : Liste des échantillons de Somalie étudiés.

II.1.2.4.3. Les opales de Tanzanie

Il y a peu d'articles concernant les opales de Tanzanie. Sur le marché, elles ne sont que peu connues, à part pour leur variété « œil de chat », assez rare (Henn, 1998 ; Johnson & Koivula, 1998), et leur variété verte (Koivula & Fryer, 1984). A notre connaissance, il ne semble pas exister d'opale noble en Tanzanie, mais plutôt des opales communes avec des couleurs particulières comme le jaune ou le vert. La localisation de ces gisements d'opale semble se trouver dans la région de Kigoma (certifiée par les vendeurs à Tucson 2005 pour les échantillons 792, 793, 794), vers la ville de Kasulu, près de la frontière avec le Burundi, indiquée en figure II-9 (Johnson & Koivula, 1998), ainsi que dans la région de Ruvuma à Tunduru pour certaines variétés œil-de-chat (Henn, 1998). Les différents échantillons étudiés provenant de Tanzanie sont catalogués dans le tableau II-10. Plusieurs de nos échantillons sont des opales œil-de-chat, de couleur jaune à jaune-orangé. L'échantillon œil-de-chat brut de localité connue (Kigoma) ressemble fortement aux opales œil-de-chat taillées de localité inconnue. La localité proposée par Henn en 1998 nous semble donc assez peu plausible, en revanche, elle correspond parfaitement à la description de Johnson et Koivula (1998).

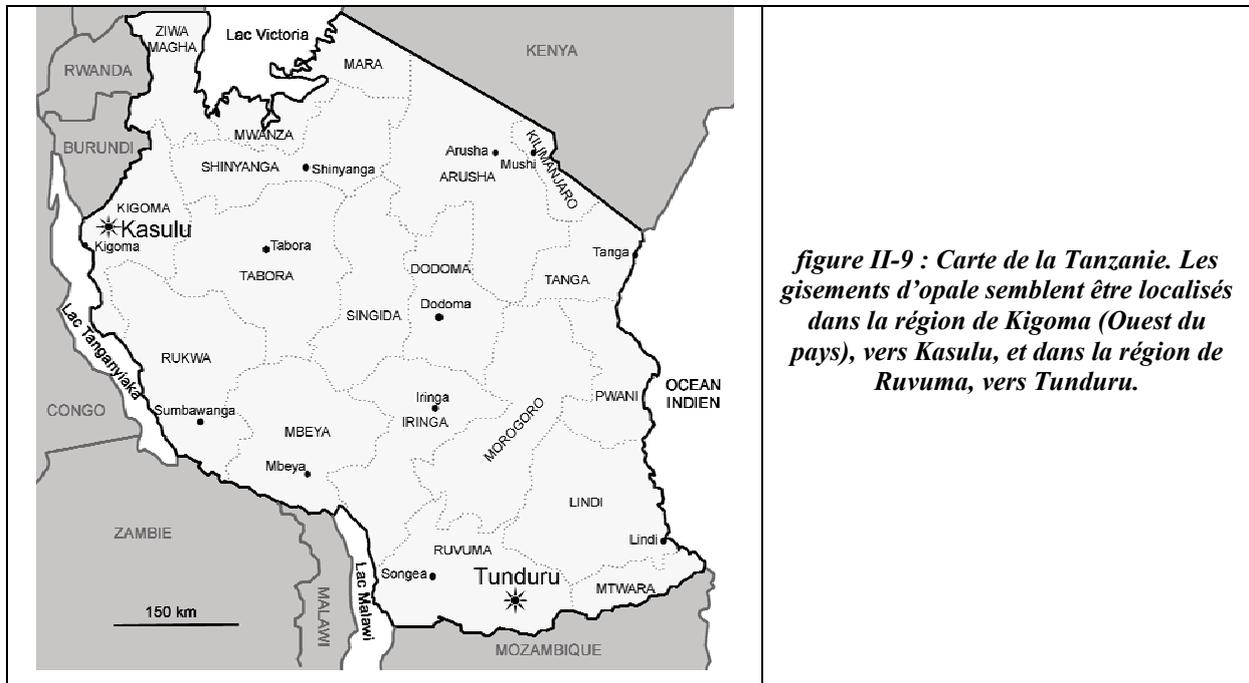


figure II-9 : Carte de la Tanzanie. Les gisements d'opale semblent être localisés dans la région de Kigoma (Ouest du pays), vers Kasulu, et dans la région de Ruvuma, vers Tunduru.

n°	Variété	Localité	Couleur	Forme, divers
706	Opale commune	inconnue	verte	cabochon rond
707	Opale commune	inconnue	verte	cabochon ovale
708	Opale commune	inconnue	vert pale	cabochon ovale
792	Opale œil-de-chat	Kigoma	orange	brut
793	Opale commune	Kigoma	jaune	brut
794	Opale commune	Kigoma	verte	brut
960	Opale œil-de-chat	inconnue	jaune	cabochon 5,5 ct
961	Opale œil-de-chat	inconnue	jaune	cabochon 2,15 ct

tableau II-10 : liste des échantillons de Tanzanie étudiés.

II.1.2.4.4. Les opales de Madagascar

Les opales de Madagascar ne sont que très peu connues, même si de nouvelles exploitations semblent s'ouvrir, comme celle d'où proviendrait l'opale n° 705. Lacroix (1922) décrit plusieurs gisements d'opale à Madagascar, dont un donnant des variétés hydrophane, hyaline et parfois noble d'opale. Ce gisement non exploité se trouve près de Faratsiho (centre de l'île) en veine dans un trachyte.

Madagascar peut produire des opales d'une couleur assez peu répandue pour l'opale, qui est le violet. Il existe également des opales vert-jaune, provenant du Sud de Madagascar, près de Tsivory (Holzhey, 2000 ; voir en figure II-10). Un autre gisement (à Volonandrongo, dans la province de Fianarantsoa, Sud-Est de l'île) contient également des opales aux teintes vertes qui seraient dues à des inclusions de fines aiguilles d'actinote (Lacroix, 1922) ; les opales ne contenant pas de telles inclusions sont alors blanches (« cacholong »), comme l'opale étudiée n° 697 qui semble provenir de ce gisement. Les opales proviennent ici de l'altération d'une pyroxénite.

On trouve en vente sur Internet des opales laiteuses (« milky »), et qui proviendrait de Madagascar. Les échantillons étudiés sont présentés dans le tableau II-11, malheureusement, leur provenance exacte n'est pas connue.

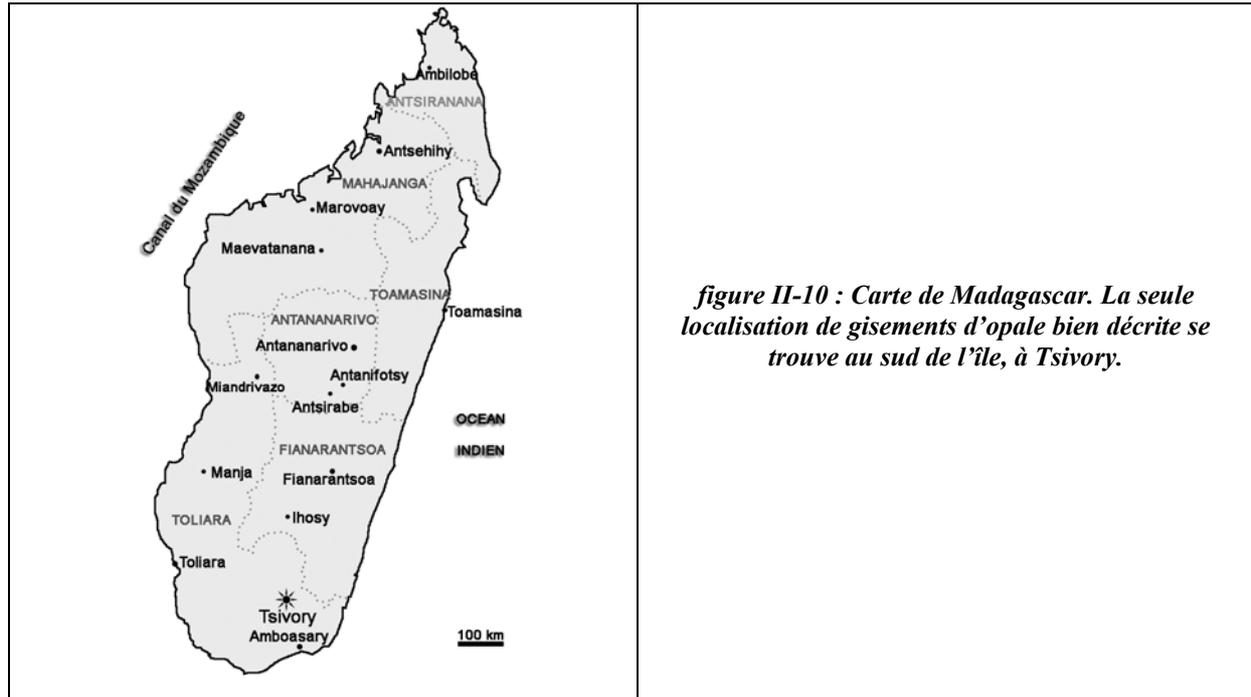


figure II-10 : Carte de Madagascar. La seule localisation de gisements d'opale bien décrite se trouve au sud de l'île, à Tsivory.

n°	Variété	Couleur	Forme, divers
697	Opale commune	blanche	brut, crayeux
705	Opale commune	blanche	laiteux, cabochon
716	Opale commune	violette	brut, avec gangue
937	Opale commune	blanche	brut
943	Opale commune	incolore	légèrement laiteuse, brut
948	Opale commune	jaune	taille brillant, 0.35 ct

tableau II-11 : Liste des échantillons de Madagascar étudiés.

II.1.2.4.5. Les opales du Mali

Il n'existe que peu de documentation sur l'opale de Mali. La seule à notre disposition est celle de Strack (2001) qui note que les gisements se rencontrent dans l'État de Kayes, près de la ville de Nioro du Sahel. C'est de cette localisation d'où proviennent les opales de cette étude (acquisition à la bourse aux minéraux de Paris, Novembre 2005). Aucune information sur la géologie du gisement n'a pu être recueillie. Strack décrit à la fois des opales nobles et communes, les premières étant transparentes légèrement bleutées, et les secondes possédant une couleur jaune, verte ou brune avec un aspect laiteux à opaque. Les échantillons décrits ici sont tous des opales communes présentant en effet une couleur verte à jaune, avec parfois un aspect laiteux. Les échantillons sont détaillés dans le tableau II-12.

n°	Variété	Couleur	Forme, divers
923	Opale commune	vert-jaune	brut laiteux
924	Opale commune	verte	brut, opaque.
925	Opale commune	verte	brut à inclusions noires
926	Opale commune	vert-jaune	brut laiteux
927	Opale commune	vert-jaune	brut laiteux
928	Opale commune	jaune-vert	brut
929	Opale commune	vert-jaune	brut, à inclusions blanches
930	Opale commune	vert-jaune	brut
931	Opale commune	jaune-vert	brut
932	Opale commune	jaune-vert	brut, bien transparent
934	Opale commune	vert-jaune	cabochon en poire
935	Opale commune	vert-jaune	brut

tableau II-12 : Liste des échantillons du Mali étudiés.

II.1.2.5. Les opales d'Eurasie

II.1.2.5.1. Les « opales de Hongrie » (en Slovaquie)

Les gisements des « opales de Hongrie » se trouvent dans une région qui s'appelle Slovaquie depuis la fin de la première guerre mondiale. Mais les dernières exploitations ayant fermé en 1922, les opales ont conservé le nom d'opales de Hongrie. La Hongrie a été la seule source d'opale en Europe depuis les Romains jusqu'à XIX^e siècle, c'est pourquoi on retrouve de nombreuses « opales de Hongrie » dans les collections de bijoux historiques (Rondeau, 2004). Les gisements se localisent principalement dans la partie sud-est du pays, près de Kosice, aux alentours de Dubnik (voir la carte en figure II-11). Les opales se forment dans un environnement volcanique, dans une roche de type andésitique, appartenant au complexe des montagnes Présov-Tokaj, aussi connu sous le nom de complexe volcanique de la couche Zlata Bana, datant d'environ 10 à 15 Ma. L'opalisation de la roche s'est faite par circulation hydrothermale lors d'un épisode de tectonique cassante, conduisant à la formation d'opale de type sédimentaire dans un environnement de type volcanique (Dodony & Takacs, 1980 ; Rondeau *et al.*, 2004). Les opales sont parfois de couleur orange, mais un peu plus jaune que les opales des gisements de type volcanique mexicain, et sont des opales A. Les différents échantillons analysés sont présentés dans le tableau II-13.

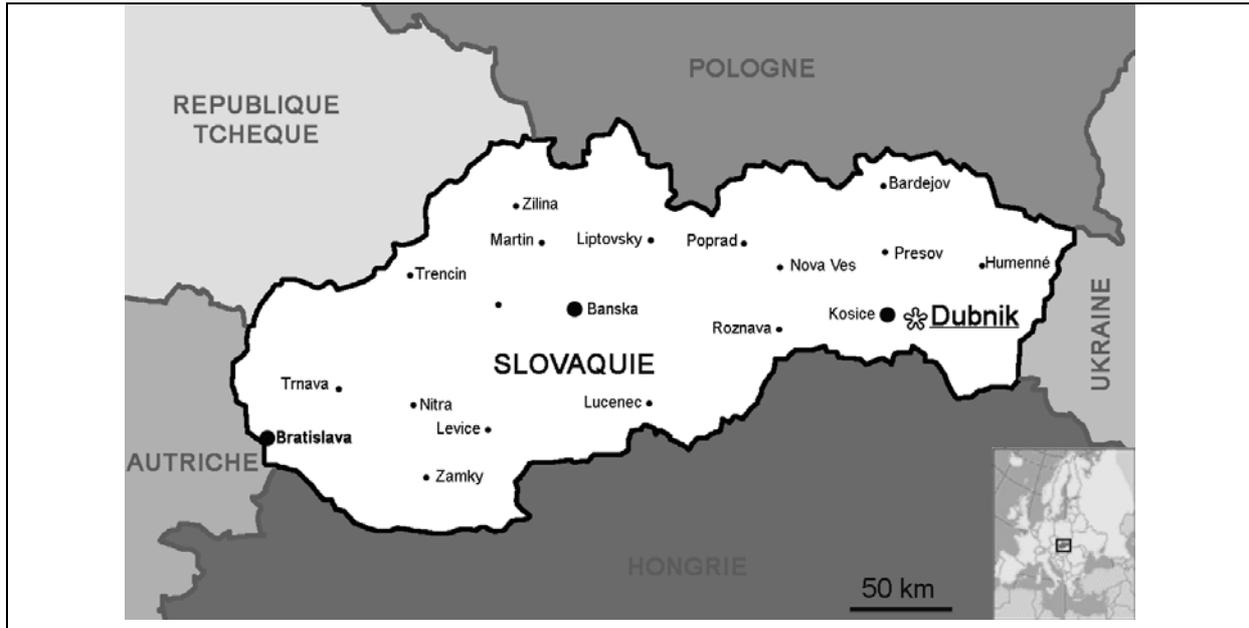


figure II-11 : Carte de la Slovaquie et de son principal gisement d'opale, à Dubnik. Cette région se trouvait jusqu'à la fin de la première guerre mondiale en Hongrie.

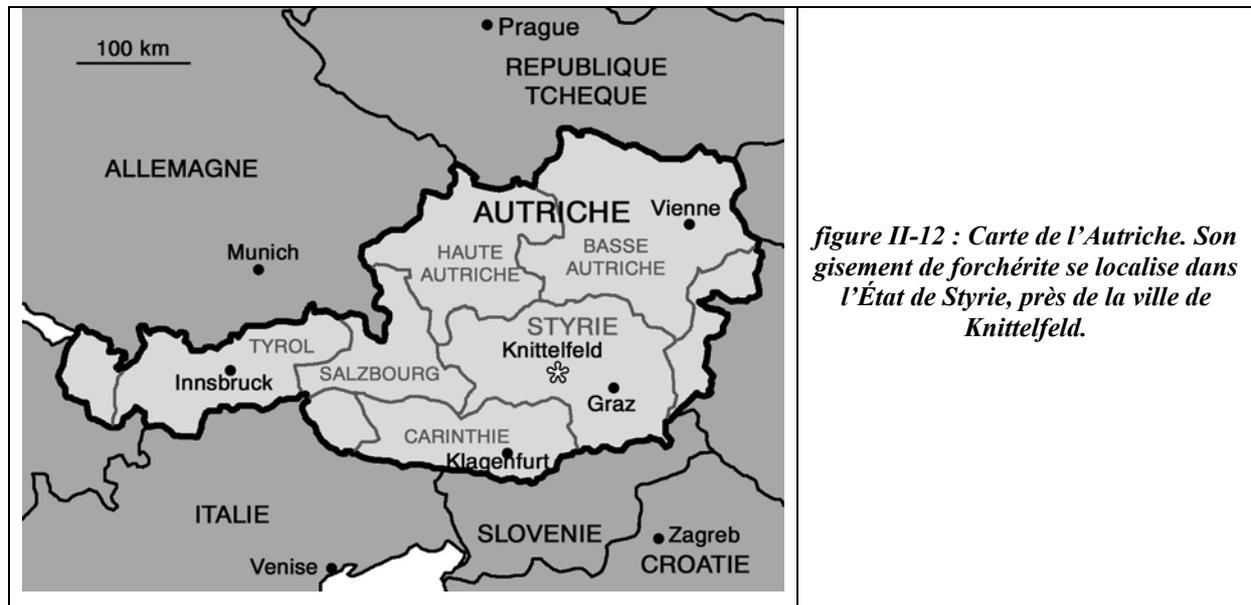
n°	Variété	Localité	Couleur	Forme, divers
650	Opale commune	Dubnik	crème	brut
657	Opale commune	Dubnik	orange	brut, bois fossilisé
714	Opale	Dubnik	blanche	brut, noble + commune
636	Opale commune	Dubnik	orange	brut
637	Opale commune	Dubnik	orange	brut
638	Opale commune	Dubnik	orange	brut
922	Opale commune	Herlany, Presov	brune	brut, litée, bois fossilisé

tableau II-13 : Liste des échantillons de Slovaquie étudiés.

II.1.2.5.2. Les opales d'Autriche

Il semble n'exister qu'un seul gisement d'opale en Autriche, mais assez connu, se trouvant dans l'État de Styrie, près de la ville de Knittelfled, dans la vallée de Ingering, à Holzbrückenmill (cf. figure II-12). L'opale de cette provenance a été dénommée forchérîte, en hommage à M. Forcher, qui a été le premier à découvrir ce minéral. Cette opale est opaque, et de couleur jaune-orange vif, avec parfois des parties blanches. Ce gisement a été décrit par Bojar & Taucher (1994, 1995), l'opale s'y présente en encroûtements dans des fractures d'un gneiss. La couleur de la forchérîte a été attribuée par ces auteurs à la présence de réalgar (AsS) en inclusion (et non d'orpiment qui ne se trouve qu'en inclusions subordonnées).

L'opale de cette étude (n° 273) est assez similaire à cette précédente description, de couleur systématique jaune-orange opaque, avec des parties blanches.



II.1.2.5.3. Les opales de France

De nombreux gisements d'opale en France ont été documentés (Lacroix, 1896 ; Blanchard & Forre, 2003). Cependant, la plupart de ces opales ne sont pas de qualité gemme. Les opales étudiées ici sont susceptibles d'être utilisées en bijouterie, même si à notre connaissance, ce n'est le cas que des opales roses de Quincy, et mis à part quelques pièces taillées pour des collectionneurs.

Des variétés comme l'opale bleue à verte de Biot ou comme l'opale rose de Quincy sont très attrayantes, elles ressemblent fortement aux variétés du Pérou qui sont, elles, exploitées. Il existe également de l'opale orange à Saint-Nectaire (Puy de Dôme), qui ressemble à s'y méprendre à la forchélite d'Autriche. Une carte présente ces trois gisements en figure II-13. Les différents échantillons étudiés sont présentés dans le tableau II-14.

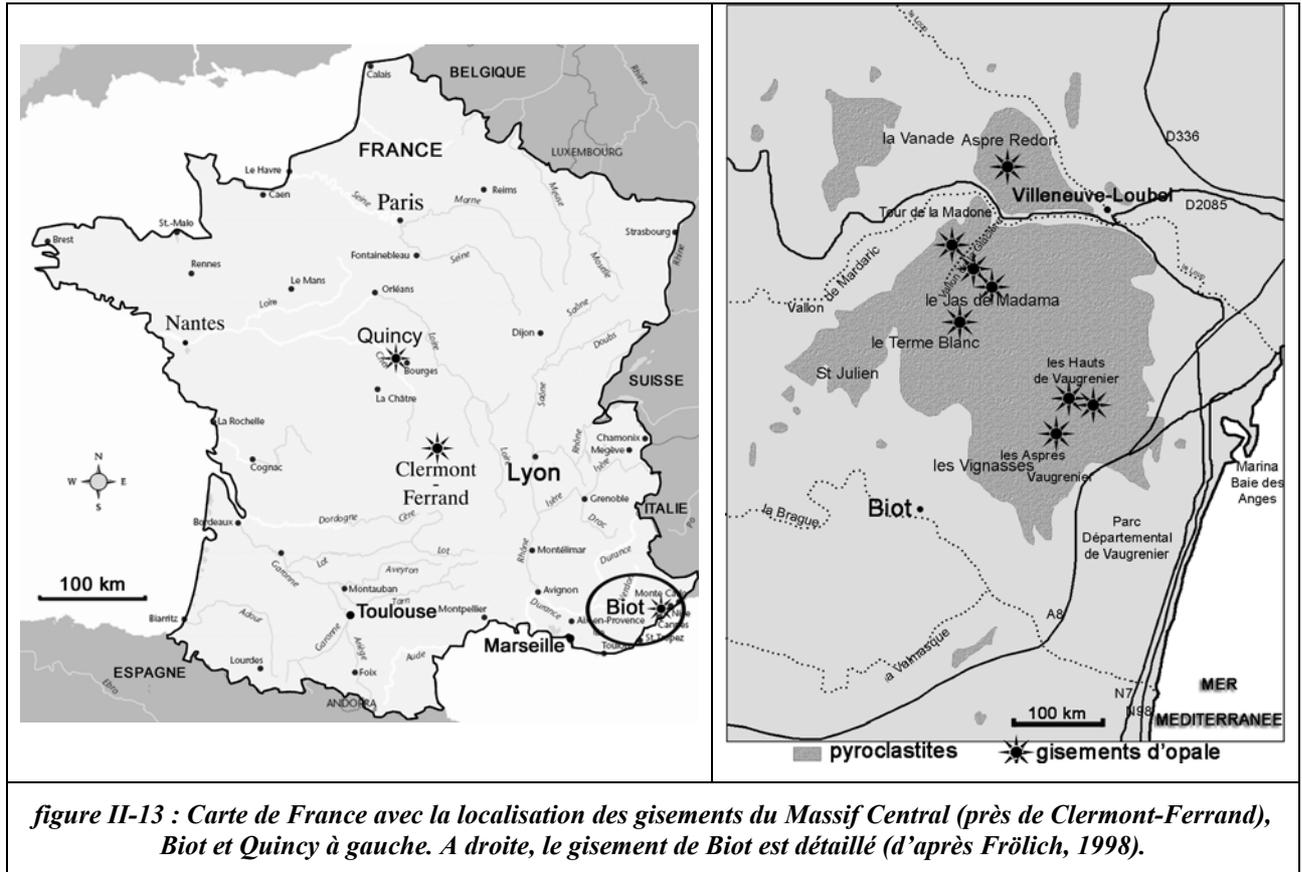


figure II-13 : Carte de France avec la localisation des gisements du Massif Central (près de Clermont-Ferrand), Biot et Quincy à gauche. A droite, le gisement de Biot est détaillé (d'après Frölich, 1998).

n°	Variété	Localité	Couleur	Forme, divers
602	Opale commune	Alpes Maritimes Biot	noire	brut
781	Opale commune	Alpes Maritimes Biot	vert-jaune	brut, « résinite »
905	Opale commune	Alpes Maritimes Biot	bleue	brut, transparent
906	Opale commune	Alpes Maritimes Biot	noire	brut
907	Opale commune	Alpes Maritimes Biot	brun-vert	brut, transparent
908	Opale commune	Alpes Maritimes Biot	bleue	brut à inclusions noires
909	Opale commune	Alpes Maritimes Biot	blanc+noir	brut
910	Opale commune	Alpes Maritimes Biot	noire	brut à encroûtement
911	Opale commune	Alpes Maritimes Biot	verte	brut
912	Opale commune	Alpes Maritimes Biot	bleu-vert	brut, à inclusions noires
913	Opale commune	Alpes Maritimes Biot	crème	brut, dendrites
615	Opale commune	Cher, Quincy	rose	brut
914	Opale commune	Cher, Quincy	rose	brut
603	Opale commune	Puy de Dôme	brune	« résinite », brut
780	Opale commune	Puy de Dôme	blanc	« résinite », brut
949	Opale commune	Puy de Dôme, St-Nectaire	orange vif	brut, encroûtement
950	Opale commune	Puy de Dôme, St-Nectaire	blanc, jaune	brut, encroûtement

tableau II-14 : Liste des échantillons de France étudiés.

Les opales de Biot (Alpes Maritimes) se rencontrent dans des couches d'épanchements de pyroclastites (voir figure II-13), constituées principalement par des cendres (andésitiques) d'âge oligocène (environ 26 Ma). Elles s'y présentent généralement en veines dans la roche hôte, ou sous forme de rognons (Fröhlich, 1998).

Les opales roses de Quincy (nommées quincyte) quant à elles se trouvent dans une formation lacustre d'âge éocène (même localisation que la sépiolite rose, Louis *et al.*, 1968), qui est composée de calcaire bréchiforme dans lequel se sont produits des accidents siliceux. Le gisement est actuellement épuisé, l'ancienne carrière étant devenue une décharge municipale (constatation personnelle).

Les opales orange de St-Nectaire, dans le Puy de Dôme se rencontrent, tout comme la forchélite d'Autriche, dans des fractures hydrothermalisées de granite. J'ai prélevé les échantillons en 2005, où l'affleurement était encore présent et très accessible, et la quantité d'opale non négligeable. La couleur de celle-ci varie cependant de blanche opaque à jaune vif à orange vif.

Il existe d'autres gisements en France, principalement dans le Massif Central, mais la plupart des opales n'y sont pas de qualité gemme (Lacroix, 1896).

II.1.2.5.4. Les opales du Kazakhstan

La plupart des opales du Kazakhstan ressemblent à s'y méprendre à des opales de feu du Mexique : souvent orange transparente. Il semble n'exister qu'un seul gisement qui se localise au Nord du pays à Aleksejewskoje (Holzey, 1991), à l'endroit indiqué sur la figure II-14. Les opales se trouveraient dans du granite. Ceci semble assez étonnant au vu des autres gisements d'opales de feu qui se trouvent généralement en contexte de roches extrusives (cf. Mexique) qui ont la particularité de posséder de nombreuses vacuoles. Nous sommes donc assez prudents sur cette donnée qui ne nous semble pas correcte. Les échantillons étudiés sont des opales communes de cette couleur, comme l'indique le tableau II-15.



*figure II-14 :
Carte du
Kazakhstan avec
son gisement
d'opale à
Aleksejewskoje, au
nord du pays.*

n°	Variété	Couleur	Forme, divers
652	Opale commune	orange	brut
653	Opale commune	orange	brut, laiteux
654	Opale commune	orange	brut

tableau II-15 : Liste des échantillons du Kazakhstan étudiés.

II.1.2.5.5. Les opales de Serbie

Les opales de Serbie sont assez peu répandues sur le marché, même si elles ont eu en 1995 sur le marché de Tucson un bon succès, mais les problèmes politiques du pays ont fait que peu après, les exportations se sont tariées. Le gisement d'opale serait situé au Sud du pays, à la frontière avec la Macédoine. Les conditions de formation de ces opales n'ont pas été documentées.

Les deux échantillons présentés dans le tableau II-16 nous ont été fournis par Wolkonsky. La localisation exacte de ces échantillons n'est pas connue.

n°	Variété	Couleur	Forme, divers
655	Opale commune	verte	brut
815	Opale commune	bleu-vert	cabochon

tableau II-16 : Liste des échantillons de Serbie étudiés.

II.1.2.5.6. Les opales de Turquie

Il n'existe que peu d'articles sur les opales de Turquie. Les seules références ont été trouvées dans des magazines, il s'agit des articles de Strack (2001) et de Bozkurt (2003). Les opales de Turquie seraient principalement des opales de feu, même s'il existe des opales jaune

ou blanche, et les gisements se trouveraient dans le district de Simav près de la ville de Kütahya, dans le village de Karamenca (voir la figure II-15). Les opales seraient formées dans des cavités de roches rhyolitiques. Les gisements d'opale de Turquie auraient été découverts par les Allemands sous l'Empire Ottoman. Actuellement, les carrières où se trouvent les gisements d'opales auraient été reprises par une entreprise pour en exploiter l'or, nommée TUPRAG Metal Mining Co. Les échantillons de cette étude ne sont pas localisés précisément ; ils sont présentés dans le tableau II-17.



*figure II-15 :
Carte de la
Turquie et du
gisement d'opale
se situant à
l'Ouest du pays,
vers Kütahya.*

n°	Variété	Couleur	Forme, divers
468	Opale commune	verte	brut
699	Opale commune	blanche	brut
849	Opale commune	rouge	brut, laiteuse
850	Opale commune	crème	brut, opaque

tableau II-17 : Liste des échantillons de Turquie étudiés.

II.2. Méthodes

II.2.1. Méthodes de gemmologie classique

La mesure des différentes propriétés gemmologiques est nécessaire à l'identification de la pierre. L'opale est en effet principalement identifiée par son indice de réfraction (utilisation d'un réfractomètre), et sa masse spécifique, mesures pour lesquelles l'utilisation du matériel de laboratoire n'est pas nécessaire. D'autres propriétés sont également étudiées afin de compléter les données (observation des inclusions par exemple), et de permettre le choix des échantillons (observation de la luminescence par exemple).

II.2.1.1. Le réfractomètre

Principe

Cet outil permet de mesurer le ou les indices de réfraction d'une pierre taillée. Une lumière (de préférence monochromatique) passe par l'hémisphère en verre du réfractomètre puis arrive au contact de la pierre à analyser qui est d'indice plus petit (figure II-16). Un liquide de contact est nécessaire pour assurer le contact optique entre la pierre et l'hémisphère en verre. Lors du passage entre ces deux milieux, la lumière est réfractée. De par la géométrie du système, il existe un angle de réfraction limite. Celui-ci dépend des indices optiques des deux matériaux, de la longueur d'onde du rayon lumineux et de l'angle d'incidence. Une échelle permet une correspondance directe entre ces éléments, en faisant apparaître une zone plus claire et zone plus sombre, la limite correspond à l'indice de réfraction du matériau. Dans le cas de pierres biréfringentes, il suffit de tourner la pierre sur elle-même pour trouver les différents indices. Dans le cas de l'opale qui est isotrope, l'indice est typiquement de 1,43 ; cependant dans le cas de plusieurs pierres étudiées ici, cet indice était légèrement différent, c'est pourquoi il nous a été intéressant d'utiliser cet appareil.

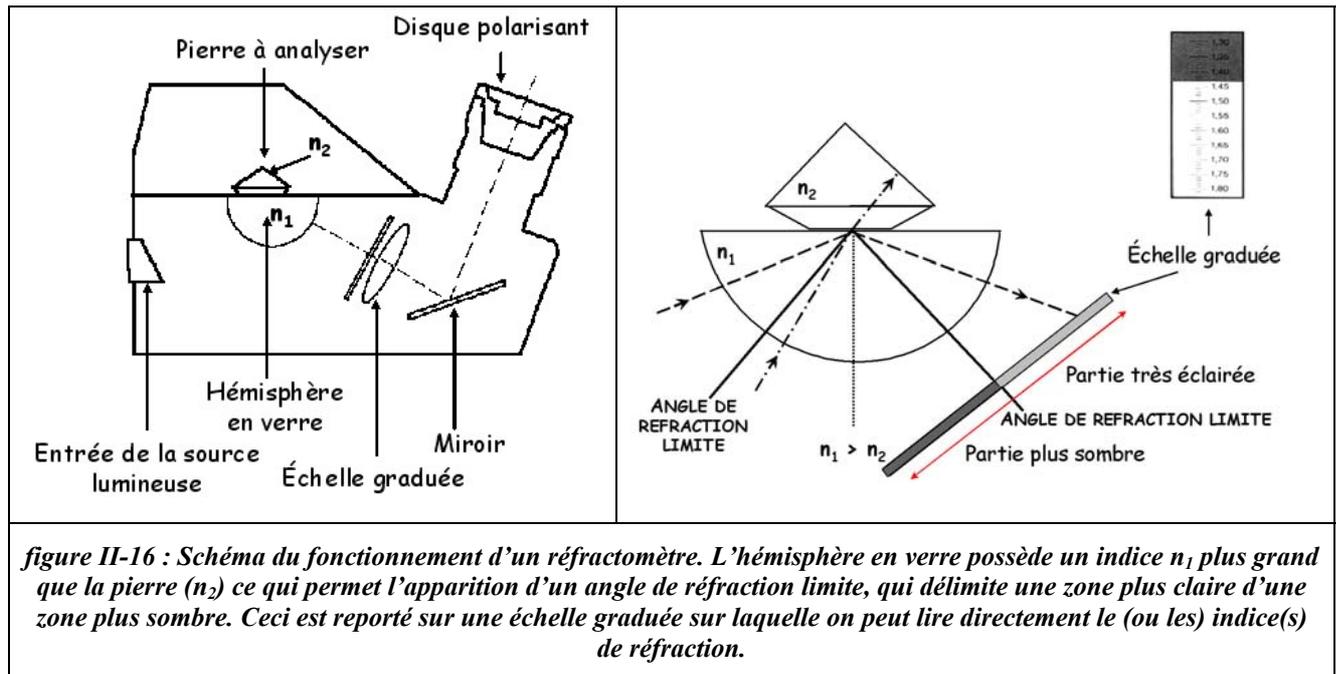


figure II-16 : Schéma du fonctionnement d'un réfractomètre. L'hémisphère en verre possède un indice n_1 plus grand que la pierre (n_2) ce qui permet l'apparition d'un angle de réfraction limite, qui délimite une zone plus claire d'une zone plus sombre. Ceci est reporté sur une échelle graduée sur laquelle on peut lire directement le (ou les) indice(s) de réfraction.

Protocole expérimental

L'indice de réfraction est mesuré à l'aide d'un réfractomètre avec un éclairage monochromatique à vapeur de sodium. La liqueur permettant le contact optique entre l'hémisphère en verre est de 1,79 (ce qui limite la lecture d'indice à cette valeur). La mesure n'est possible que si la pierre possède une surface polie.

II.2.1.2. La mesure de densité

Elle se fait à l'aide d'une balance de précision, et d'un dispositif permettant de peser la pierre dans l'eau et la pierre dans l'air. On détermine en fait une densité relative, appelée masse spécifique (M.S.) par la relation : masse de la pierre dans l'air divisée par la soustraction de la masse de la pierre dans l'air de la masse de la pierre dans l'eau :

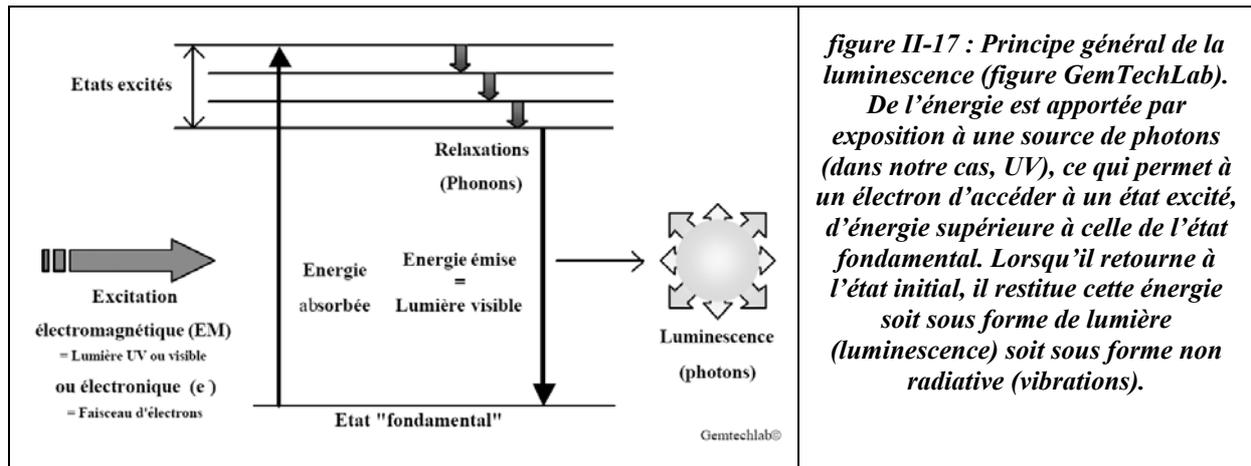
$$M.S. = m_{\text{air}} / (m_{\text{air}} - m_{\text{eau}})$$

L'opale possède une très grande variabilité de masse spécifique, classiquement de 1,90 à 2,25 (Webster, 1975), mais peut descendre en dessous de 1 par exemple pour certaines opales hydrophanes (qui flottent donc sur l'eau).

II.2.1.3. La luminescence

Principe

La luminescence s'observe grâce à une lampe à ultraviolet (UV). On expose donc l'échantillon à des photons UV. L'échantillon est susceptible de fluorescer, c'est-à-dire d'émettre des photons dans le visible lors de l'exposition. Après extinction de l'excitation aux UV, l'échantillon peut continuer d'émettre de la lumière, c'est le phénomène de phosphorescence. Le principe général de la luminescence est présenté en figure II-17.



Protocole expérimental

Fluorescence et luminescence sont observés dans une chambre noire à l'aide d'une lampe émettant soit des UV courts (254 nm) soit des UV longs (365 nm). Par simple observation, on détermine l'intensité, la couleur, la distribution et la turbidité du matériau. Ces informations sont donc subjectives et peuvent varier d'un observateur à l'autre. La lampe est également un facteur de variabilité, car suivant les marques, la bande passante varie ; de plus, les filtres vieillissent, et peuvent changer les conditions d'observation. Cependant, cette méthode nous est très utile afin de sélectionner les pierres qui seront utilisées pour la mesure au spectromètre de luminescence.

II.2.1.4. La loupe binoculaire

Cet outil est nécessaire à l'observation des échantillons. Il permet de grossir jusqu'à 40x, et permet d'observer l'échantillon à la fois en lumière transmise (observation des inclusions et/ou impuretés principalement), et en lumière réfléchie (observation de l'état de surface). La sélection des échantillons pour certaines manipulations passe par ce stade. C'est le cas par exemple des échantillons passés au microscope électronique à balayage, ou des échantillons choisis pour l'analyse géochimique afin d'éviter toute impureté. La loupe

binoculaire utilisée est un Leica MZ6 éclairée par deux sources de fibres optiques afin d'avoir un excellent éclairage, soit une lumière blanche, intense et ponctuelle.

II.2.1.5. Le microscope pétrographique

Il a été utilisé principalement pour l'observation des roches contenant de l'opale en lame mince, afin d'en étudier la minéralogie et les relations entre les divers minéraux. Le microscope utilisé est un Olympus équipé de lumière transmise, et de lumière réfléchi. La lumière incidente est polarisée et la lumière sortante peut être analysée à l'aide d'un second polariseur croisé de 0 à 90°. En croisant les deux polariseurs à 90° l'un de l'autre, on obtient une lumière dite polarisée analysée, permettant l'analyse de la biréfringence des cristaux anisotropes, ou la double réfringence anormale de matières isotropes, comme cela peut être le cas de l'opale.

Le microscope pétrographique permet des grossissements jusqu'à 1000 fois (avec des oculaires grossissant 10 fois et des objectifs grossissant de 10 à 100 fois).

II.2.2. Méthodes de laboratoire

II.2.2.1. La spectrométrie de diffusion Raman

Principe de l'effet Raman

Lorsqu'un matériau (liquide, gaz ou solide) est soumis à une source de lumière, il diffuse la lumière de deux façons :

- par diffusion Rayleigh qui est la diffusion la plus intense. Elle se produit à la même énergie que la lumière incidente, c'est donc une diffusion élastique de la lumière.

- par diffusion Raman qui est de très faible intensité. Elle se produit à des énergies légèrement différentes de la lumière incidente, c'est donc une diffusion inélastique de la lumière. Elle est créée symétriquement à la diffusion Rayleigh, soit à des énergies légèrement supérieures $E+e$ (diffusion anti-Stockes), soit à des énergies légèrement inférieures $E-e$ (diffusion Stockes, qui a plus de chance d'être réalisée que la diffusion anti-Stockes). La figure II-18 illustre ces deux phénomènes de diffusion.

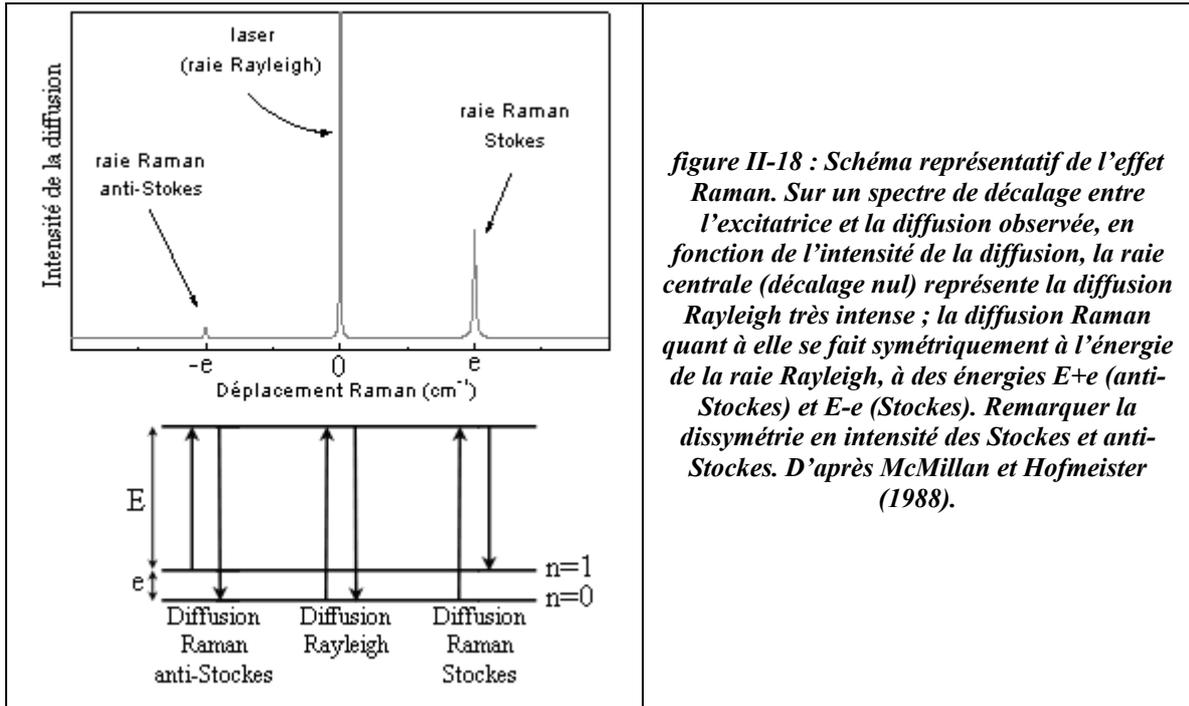


figure II-18 : Schéma représentatif de l'effet Raman. Sur un spectre de décalage entre l'excitatrice et la diffusion observée, en fonction de l'intensité de la diffusion, la raie centrale (décalage nul) représente la diffusion Rayleigh très intense ; la diffusion Raman quant à elle se fait symétriquement à l'énergie de la raie Rayleigh, à des énergies $E+e$ (anti-Stokes) et $E-e$ (Stokes). Remarquer la dissymétrie en intensité des Stokes et anti-Stokes. D'après McMillan et Hofmeister (1988).

En fait, le décalage « e » entre l'énergie de l'excitatrice et l'énergie de la diffusion Raman correspond à l'énergie d'une vibration des molécules présentes dans le matériau. Le spectre Raman révèle toutes les vibrations du matériau, celui-ci représente donc une signature unique du matériau étudié. Les détails de la théorie de la diffusion Raman peuvent être trouvés par exemple dans Long (2002).

Protocole expérimental

L'opale est souvent fluorescente lorsqu'on lui applique des sources lumineuses très intenses dans le visible comme c'est le cas des sondes Raman standard (Smallwood *et al.*, 1997). Pour nous affranchir de ce problème, nous sommes donc contraints d'utiliser un Raman à transformée de Fourier (FT Raman) qui utilise un laser dans l'infrarouge à 1064 nm (Nd : YAG). Pourtant, certains échantillons peuvent encore présenter plus ou moins de luminescence, même avec un laser dans l'infrarouge. Elle se traduit par une bande large dans la zone entre 1000 et 3500 cm^{-1} . Les opales vertes de Serbie présentent tout particulièrement ce phénomène, ce qui est présenté dans la figure II-19.

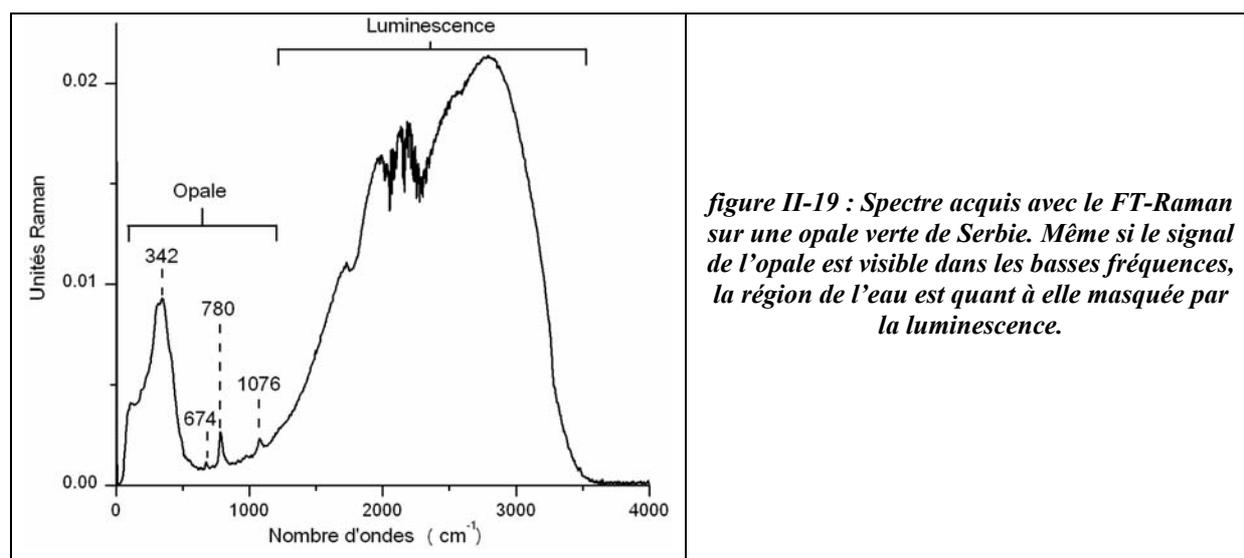


figure II-19 : Spectre acquis avec le FT-Raman sur une opale verte de Serbie. Même si le signal de l'opale est visible dans les basses fréquences, la région de l'eau est quant à elle masquée par la luminescence.

La technique de calcul par transformée de Fourier permet d'affiner de manière significative la résolution du signal. Le spectromètre Raman utilisé pour ce travail est un Bruker RFS100 de l'Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes. La puissance du laser utilisée est de 300 mW, l'intervalle d'acquisition se trouve entre 10 et 4000 cm⁻¹ (afin d'obtenir le signal de l'eau composant de l'opale). Chaque spectre est l'accumulation de 1000 scans, car l'opale est un matériau mal cristallisé qui « ramanise » mal. La résolution est de 4 cm⁻¹, afin de dupliquer les conditions utilisées par Ostrooumov *et al.* (1999). De plus, cette méthode est une méthode non destructive, qui permet donc l'analyse d'échantillons précieux (tant d'un point de vue financier que scientifique). L'échantillon est placé directement dans la chambre, il suffit ensuite de focaliser le faisceau laser sur la zone à analyser. Les analyses ont été effectuées à température ambiante.

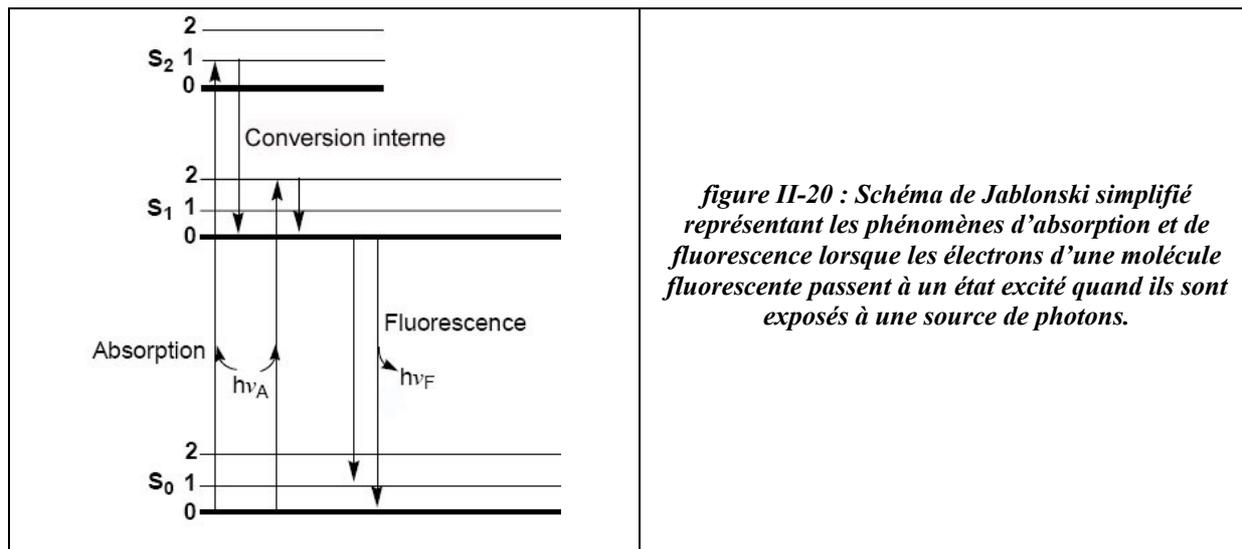
II.2.2.2. La spectrométrie de luminescence

Principe

Le spectromètre de luminescence permet d'observer trois types de phénomènes : le premier se fait lors d'acquisition d'un spectre d'émission ; on observe alors l'intensité de la luminescence en fonction de la longueur d'onde, pour une longueur d'onde excitatrice fixée. En fait, au lieu d'observer à l'œil nu la fluorescence (cf. le paragraphe sur la luminescence précédemment), c'est l'appareil qui la mesure, on s'affranchit alors de la subjectivité de l'observateur. De plus, on peut exciter le matériau sur une plage comprise entre 220 et 600 nm, et de façon monochromatique (ouverture des fentes au choix), la restriction de la lampe UV à 365 et 254 nm étant ici levée. Le second phénomène observable est obtenu par un

spectre d'excitation. On analyse alors ce qui se passe lors de la fluorescence : lorsque le spectre d'émission a été acquis, la longueur d'onde où la fluorescence est la plus intense est retenue ; on regarde alors à cette longueur d'onde d'émission comment se comporte la fluorescence suivant la longueur d'onde de l'excitatrice. Il est également possible de voir comment évolue la luminescence, grâce à des spectres résolus dans le temps.

Pour expliquer ces phénomènes, un diagramme de Jablonski simplifié est présenté en figure II-20.



Les molécules qui fluorescent possèdent des électrons qui peuvent passer dans des niveaux supérieurs d'énergie vibrationnels (i.e. états excités : S_{1_n} à S_{X_n}) lors d'apport d'énergie lumineuse. Le spectre d'excitation de la molécule est déterminé par l'ensemble des différentes transitions énergétiques possibles entre le niveau de base et les niveaux excités qui peuvent être peuplés.

Dans son état excité, la molécule va subir des changements : d'après la loi de Kasha, il y a très rapidement relaxation vers le niveau S_{1₀} avec pertes d'énergie (principalement par diffusion thermique), ce sont les conversions internes. Puis depuis S_{1₀} les électrons vont retomber rapidement vers un des niveaux de base S_{0_n} en émettant des photons, c'est la fluorescence. Les différentes énergies de transition vont déterminer la longueur d'onde des photons et donc le spectre d'émission.

Protocole expérimental

Les mesures ont été effectuées à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel sur un spectrofluorimètre FLUOROLOG-3 de la marque Jobin-Yvon. Il possède un double monochromateur d'excitation et un simple monochromateur d'émission (configuration 2 : 1). Un schéma de ce spectrofluorimètre est présenté en figure II-21.

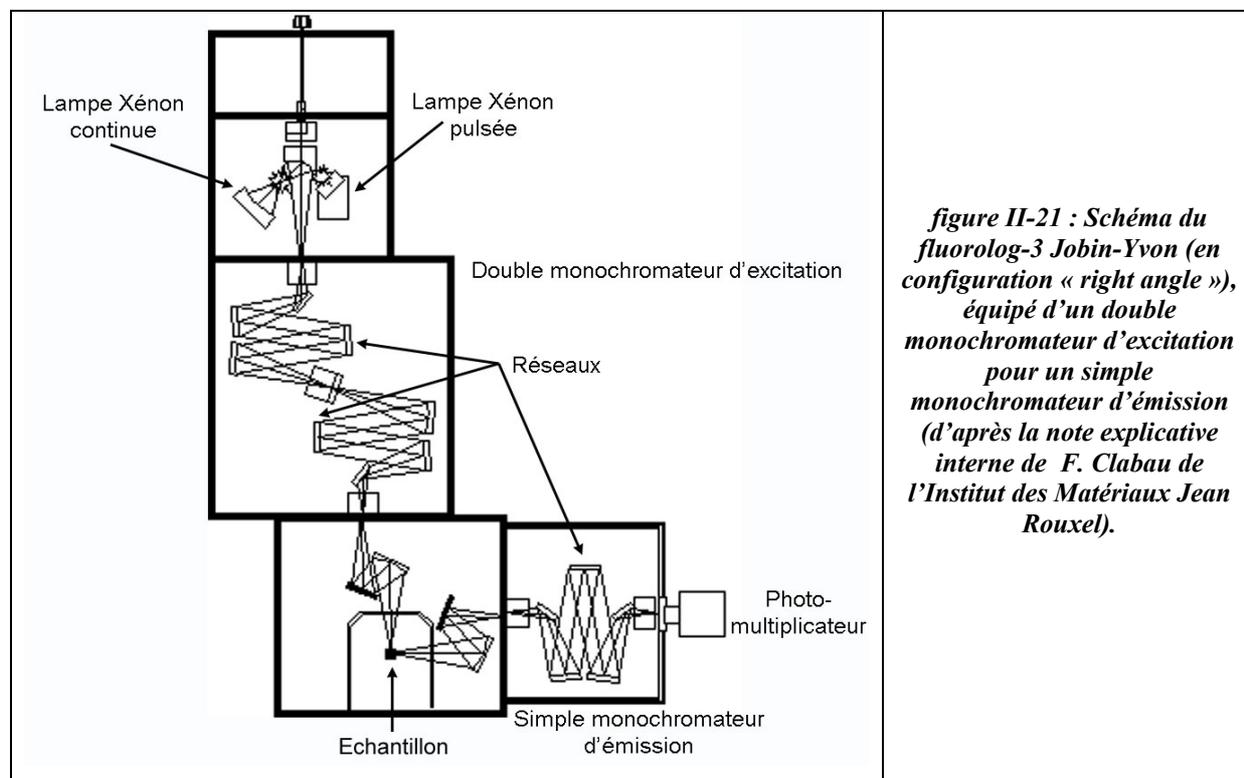


figure II-21 : Schéma du fluorolog-3 Jobin-Yvon (en configuration « right angle »), équipé d'un double monochromateur d'excitation pour un simple monochromateur d'émission (d'après la note explicative interne de F. Clabau de l'Institut des Matériaux Jean Rouxel).

L'obtention des spectres d'émission se fait en configuration « front face », c'est-à-dire que le signal émis est récupéré du même côté que le signal permettant l'excitation. Le choix et les conséquences de ce mode opératoire seront expliqués ultérieurement. L'ouverture des fentes au niveau de l'émission et de l'excitation la plus rentable (au niveau signal/bruit) et la plus significative est de 1 nm en émission et de 1 nm en excitation. En routine, la vitesse de scan utilisée est de 1 nm/sec. Les intensités de fluorescence mesurées ont été corrigées de la sensibilité des détecteurs (photomultiplicateur et photodiode) et des monochromateurs (d'excitation et d'émission) grâce aux fichiers adéquats fournis par le fabricant Jobin-Yvon.

Problèmes rencontrés

De nombreux problèmes sont survenus lors de la manipulation avec les opales. Les opales ont tout d'abord été sélectionnées grâce à la lampe UV, en fonction de l'intensité de

leur émission aux UV: seules les opales montrant une forte luminescence ont été retenues pour les études. Pourtant, lors de l'acquisition des spectres, un très faible signal est enregistré.

Tout d'abord, il faut tenir compte de la longueur d'onde de l'excitatrice choisie, car on ne peut pas acquérir le signal émis par la pierre à plus ou moins 15 nm de cette valeur (pied de l'excitatrice d'autant plus importante que l'on ouvre la fente du côté de l'excitatrice), ainsi qu'au double de cette valeur (première harmonique de l'excitatrice). Or, par exemple pour une catégorie d'opale luminescente, le maximum d'émission se fait pour une excitation vers 250 nm (UVC), et la fluorescence est centrée vers 520 nm. On ne peut donc choisir cette valeur d'excitatrice pourtant optimale, car on se trouve dans le domaine de la première harmonique de la longueur d'onde excitatrice. Et lorsqu'on augmente la longueur d'onde de l'excitatrice, l'émission recueillie est d'autant plus faible.

La position « front face », (c'est-à-dire que le signal émis est récupéré à un petit angle du faisceau de l'excitatrice) a été retenue car elle permet de recueillir un signal souvent suffisant pour obtenir des spectres interprétables. Mais dans cette position, l'emploi de filtres (marque Schott) servant à couper la longueur d'onde de l'excitatrice (et de ses harmoniques) n'est pas possible, car la fenêtre permettant l'envoi de la longueur d'onde excitatrice et celle qui récupère le signal ne font qu'une. Il se produit alors de nombreux artefacts en plus de la longueur de l'excitatrice, qui sont probablement dus à la réflexion de la lumière de l'excitatrice dans le compartiment à échantillon, comme le montre la figure II-22. Suivant la longueur d'onde excitatrice, ces artefacts se déplacent.

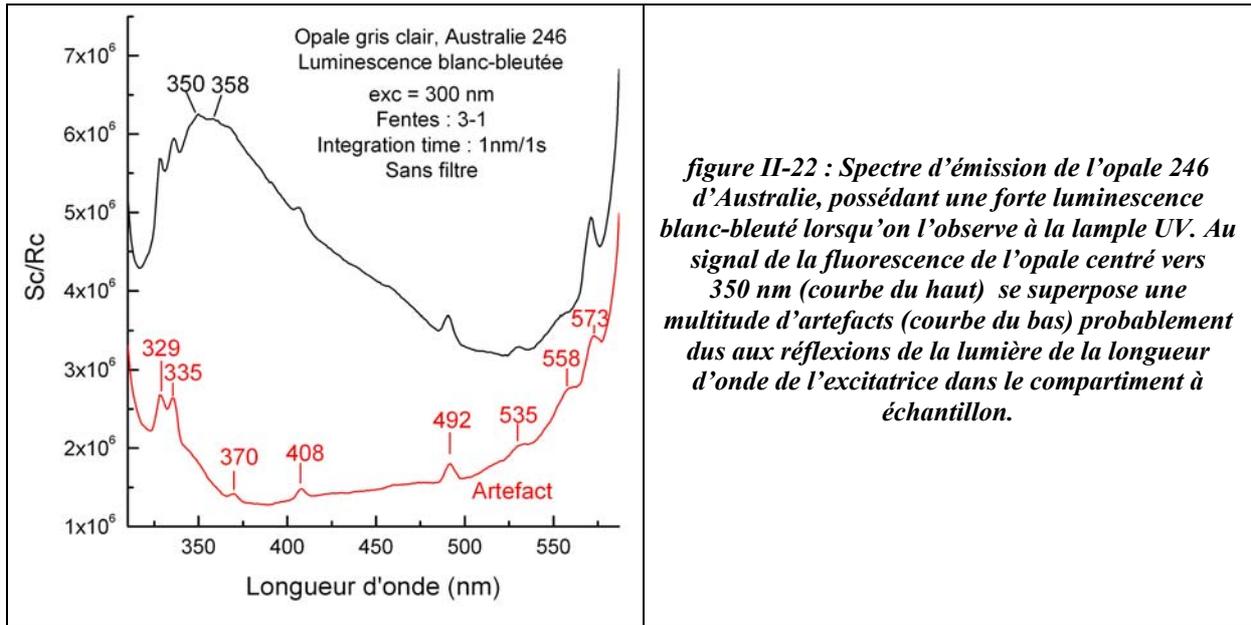
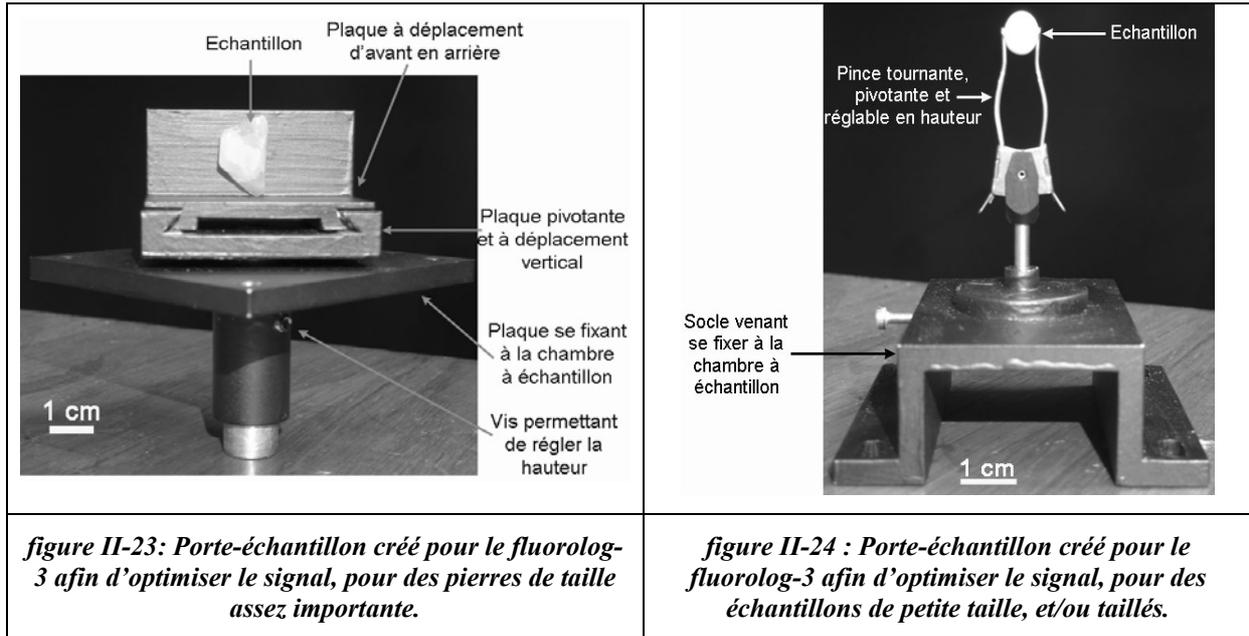


figure II-22 : Spectre d'émission de l'opale 246 d'Australie, possédant une forte luminescence blanc-bleuté lorsqu'on l'observe à la lampe UV. Au signal de la fluorescence de l'opale centré vers 350 nm (courbe du haut) se superpose une multitude d'artefacts (courbe du bas) probablement dus aux réflexions de la lumière de la longueur d'onde de l'excitatrice dans le compartiment à échantillon.

La position « right angle » (où le signal est recueilli perpendiculairement à l'excitatrice) a alors été re-testée afin de voir s'il était possible de recueillir un signal où les artefacts ne seraient pas présents. Suivant la longueur d'onde excitatrice utilisée, on choisit donc un filtre qui va couper tout le signal inférieur et égal à celle-ci. On pose ce filtre avant le monochromateur d'émission. Le spectre enregistré dans cette configuration ne possède certes pas les artefacts présentés dans la figure II-22, mais aucun signal de l'opale n'est récupéré.

Enfin, deux nouveaux porte-échantillons ont été fabriqués afin de voir si le signal pouvait être amélioré. En effet, ceux fournis par le fabricant n'étaient conçus que pour des échantillons sous forme de poudre ou de liquide. Le premier a été conçu pour de gros échantillons, il est présenté en figure II-23. La plaque centrale est pivotante pour que le porte-échantillon puisse être utilisé en mode « front face » ou « right angle » ; elle est également réglable en hauteur, grâce à la vis se trouvant sur la partie basale. La plaque supérieure peut se déplacer d'avant en arrière afin de faire la mise au point du faisceau incident sur la pierre.



Le second porte-échantillon est présenté en figure II-24. Il a été conçu pour des échantillons de taille plus petite, et des échantillons taillés qui peuvent être bloqués sans risque de bouger grâce à la pince. L'échantillon est orientable, et le réglage en hauteur est également possible.

La fabrication des porte-échantillons n'a pas rectifié les artefacts de la machine décrits précédemment. Il s'agirait donc bien de phénomène de réflexion sur les parois de la chambre à échantillon. Cependant, le signal a été légèrement amélioré, puisque le placement de l'échantillon vis-à-vis du faisceau est bien mieux contrôlé avec ces porte-échantillons. La position « right angle » où les filtres sont utilisables n'est toujours pas utile, le signal récupéré n'étant toujours pas suffisant (rapport signal/bruit très mauvais). Le fabricant nous a de plus informé que cette position est préférentiellement utilisée pour les liquides, et pour les solides, à cause de la défocalisation de l'objet vis-à-vis du faisceau incident.

La configuration d'un double monochromateur d'excitation pour un simple monochromateur d'émission n'est donc pas favorable pour l'observation de nos échantillons, malgré leur luminescence facilement observable à l'œil nu. Une configuration double monochromateur d'excitation pour double monochromateur d'émission (2 : 2) aurait plus été à notre avantage.

II.2.2.3. La microscopie électronique à balayage (MEB)

Principe

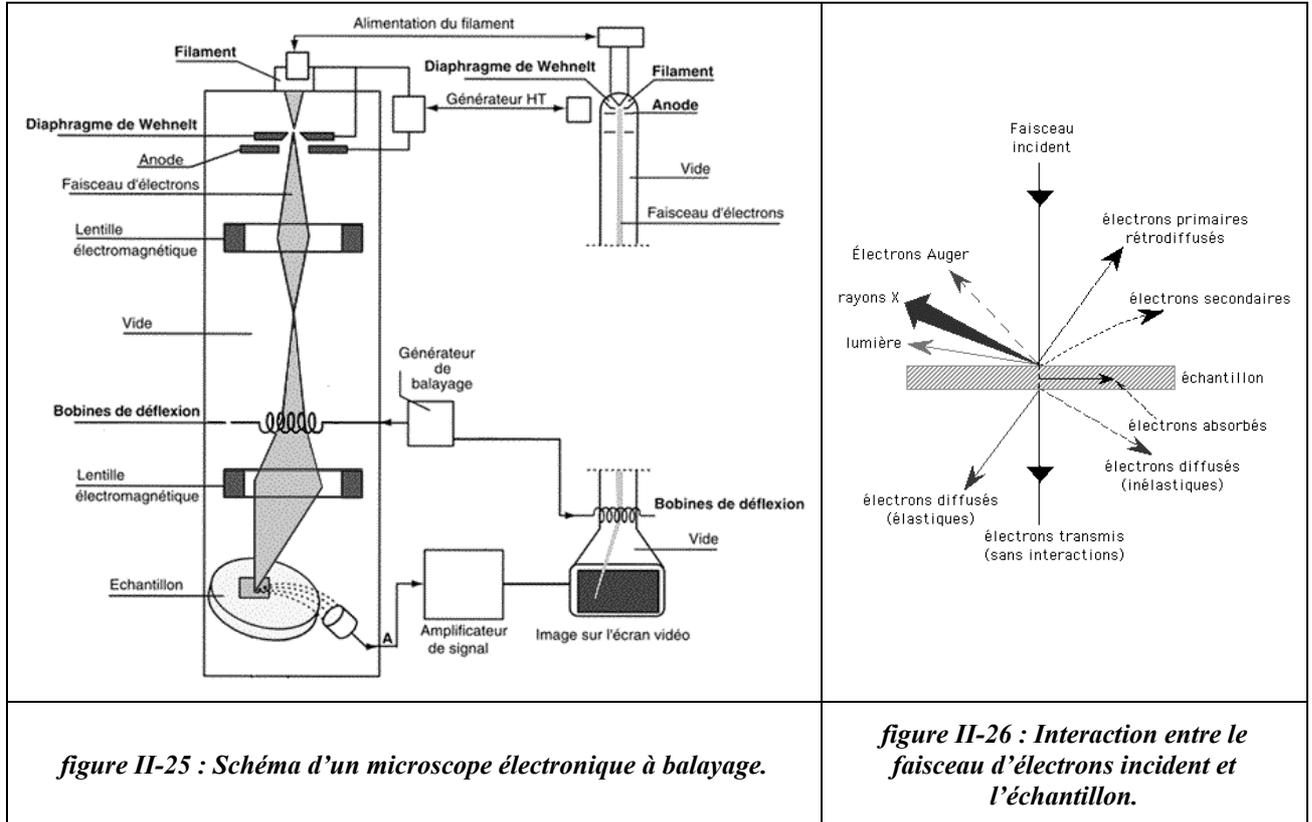
Le principe employé dans la microscopie électronique à balayage est basé sur l'interaction d'un faisceau d'électrons focalisé sur un échantillon avec les atomes de cet échantillon, afin d'obtenir des images et éventuellement des analyses physiques et chimiques. Le schéma d'un MEB est présenté en figure II-25. Un faisceau d'électrons incident frappe l'échantillon, une partie des électrons est alors absorbée, une partie est diffusée, et l'échantillon émet en réponse plusieurs types de rayonnements, représentés en figure II-26. Voici ceux qui vont être utiles à cette méthode (Maurice *et al.*, 1984 ; Auvray *et al.*, 1985 ; Eberhart, 1997) :

- les électrons secondaires : ce sont des électrons liés des atomes de la cible, ionisés par les électrons incidents lors d'interactions inélastiques. Ils ont un libre parcours moyen très faible (quelques nm), et donc ne peuvent sortir de l'échantillon que s'ils sont émis dans une zone très proche de la surface (quelques nm). Ces électrons sont récupérés par un détecteur et transformés en signal électrique, servant à moduler le faisceau d'un tube d'oscilloscope. L'image obtenue est retransmise point par point, et ne peut être complète qu'après un balayage complet (ligne par ligne) de la zone à analyser. L'image obtenue est celle de la surface en relief de l'échantillon (topographie), avec une résolution spatiale de l'ordre du nanomètre. On peut alors obtenir des images en relief de l'échantillon à des grossissements possibles d'environ 20x à 100000x.

- les électrons rétrodiffusés : ce sont les électrons du faisceau incident qui ressortent de l'échantillon après un court parcours dans l'échantillon (quelques dizaines de nm). Leur énergie est importante. La quantité réémise est fonction du numéro atomique de l'échantillon au point d'impact. Une image est reconstituée à partir des électrons recueillis (de la même façon que pour les électrons secondaires) et donne une idée de la répartition dans l'échantillon des éléments suivant leur masse atomique (à environ 10 nm près). Plus la masse atomique de l'élément est importante, plus la zone de l'image comportant cet élément sera claire. Et inversement, plus la masse atomique de l'élément est faible, plus la zone de l'image comportant cet élément sera foncée.

- les photons X : ce sont des radiations caractéristiques des atomes, émises par l'échantillon. La zone d'échantillonnage correspond à une forme de poire d'environ 1µm de profondeur, mais dépend fortement de l'énergie du faisceau d'électrons incident. Or, il faut que le volume de matière à analyser soit plus grand que la poire pour que l'analyse soit

valable. Le système de détection est placé près de la zone d'impact, et donne un signal proportionnel à l'énergie du photon X arrivé sur le détecteur. Le signal est alors amplifié et digitalisé, puis appliqué à l'entrée d'un analyseur multicanal. L'analyse est présentée sous forme d'un spectre énergétique composé d'un spectre continu et d'un spectre de raies caractéristiques des éléments de l'échantillon.



Protocole expérimental

Dans cette étude, le MEB a principalement été utilisé pour l'imagerie. Quelques analyses chimiques ont été à l'occasion pratiquées. Le mode de préparation des échantillons et l'appareillage ne sont pas les mêmes pour les deux méthodes.

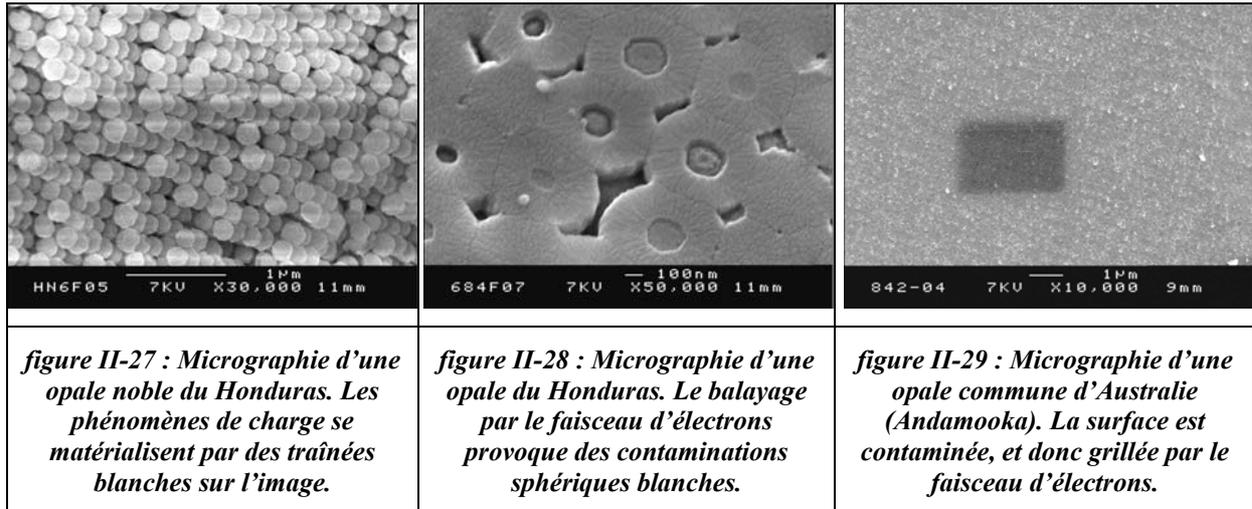
- L'imagerie de surface haute résolution.

Les images de surface ont été acquises sur le MEB Jeol 6400F du Centre de Microcaractérisation de l'Institut des Matériaux Jean Rouxel à Nantes. Ce MEB est équipé d'une source à électrons à effet de champ, permettant la haute résolution des images. Le principe de fonctionnement d'un canon à émission de champ diffère de celui du canon à émission thermoélectronique. Il s'agit ici d'utiliser une pointe monocristalline de tungstène à très faible rayon de courbure (0,1 µm), qui permet d'obtenir localement un champ électrique

très intense. Ceci rend possible l'extraction des électrons sans qu'il soit nécessaire de chauffer le filament. La source apparente d'électrons est de très petite dimension (environ 3 nm), ce qui confère à ce MEB sa propriété de haute résolution. La tension d'accélération utilisée est de 7 kV, l'intensité du faisceau d'électrons typiquement utilisée est de 6×10^{-11} A (parfois 6×10^{-12} A quand l'échantillon se charge).

Chaque échantillon d'opale est observé après deux méthodes de préparation différentes : sur cassure fraîche, et après attaque à l'acide fluorhydrique 10 % pendant 30 sec. Cette dernière méthode permet de révéler certaines structures de l'opale par dissolution d'un type de silice (Sanders, 1964 ; Segnit *et al.*, 1970 ; Gauthier, 1985 ; Rondeau, 2004). Plusieurs morceaux préparés par chacune des deux méthodes sont ensuite collés sur des plots en laiton adaptés à la machine (cylindre de 1x1 cm), grâce à de la laque d'argent qui permet également le contact électrique. Afin que la surface des échantillons devienne conductrice, le montage plot - échantillon est recouvert d'une très fine couche d'or palladié (Au-Pd) de 5 nm. Parfois, l'échantillon possède une surface dont les éléments qui la composent ne sont pas bien connectés entre eux (surface spécifique importante), il a alors fallu mettre une double couche de métallisation. La figure II-27 montre un échantillon ayant une grande surface spécifique ; cela se traduit lors de l'analyse par des phénomènes de charge, c'est-à-dire que les charges électriques s'accumulent, formant des champs qui perturbent totalement l'image.

D'autres artefacts peuvent apparaître lors de l'acquisition de l'image. Un des plus fréquents est l'apparition d'un point blanc au coin supérieur gauche de la zone en cours d'analyse. Lorsque l'on travaille à faible grossissement, on voit alors ce point apparaître, comme sur la figure II-28. Ceci est dû au balayage par le faisceau d'électrons qui reste plus longtemps en ce point précis et qui de ce fait abîme l'échantillon. Ceci a été résolu en Juin 2005 par l'ajout d'une commande qui empêche le faisceau de s'accumuler en cet endroit. En revanche, la contamination marquée par le rectangle du faisceau (figure II-29) ne être évitée sur certains échantillons (cependant, ceci n'est pas le cas de tous les échantillons). Une hypothèse est que certains échantillons se contaminent très rapidement, et que les éléments carbonés déposés en surface grillent sous le faisceau d'électrons.



- Les analyses chimiques

Quelques analyses chimiques ont été pratiquées sur le MEB Jeol 5800LV du Centre de Microcaractérisation de l'Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes. Il est équipé d'un détecteur à dispersion d'énergie PGT (Princeton Gamma Tech) IMIX-PTS. La détection des éléments peut aller jusqu'au bore quand celui-ci est un composant majeur de l'échantillon. Les analyses sont effectuées à une tension d'accélération de 20 kV, un courant de 0,3 nA, et un angle de vue du détecteur de 37°. Les standards utilisés sont soit des éléments purs, soit des composés simples. Les données expérimentales sont corrigées automatiquement en utilisant un programme PGT qui corrige des effets de l'ionisation en fonction de la densité et de la profondeur, et qui est d'autant plus sensible que les éléments sont légers ; c'est la correction dite phi-rho-z. La teneur en oxygène est calculée par stœchiométrie, et non à partir du pic de l'oxygène.

Suivant la précision de l'analyse que l'on veut avoir, on peut choisir de connaître uniquement les éléments qui composent l'échantillon, les teneurs en éléments sont alors juste une estimation. C'est le cas sur des échantillons non polis et pas exactement perpendiculaires au faisceau. On appelle ce mode opératoire méthode semi-quantitative. Lorsqu'on place un échantillon poli et perpendiculaire au faisceau, on peut alors faire une analyse quantitative à 1 ou 2 % près sur les éléments en composants majeurs. La meilleure analyse est obtenue lorsque l'échantillon se trouve à 16 mm du détecteur.

II.2.2.4. Les analyses géochimiques

Certaines opales provenant de gisements et de pays variés ont été analysées afin d'obtenir leur composition en éléments en trace. La roche mère de certaines de ces opales a également été analysée pour comparaison. La technique d'analyse est différente pour le minéral et pour la roche.

II.2.2.4.1. Analyses géochimiques des opales

L'analyse des éléments en trace des opales a été faite par voie liquide, car les essais par ablation laser n'ont pas été fructueux. Les éléments en trace ont été analysés avec l'ICP-MS (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry) du Laboratoire Géosciences de l'Université de Rennes 1 sous la direction de M^{me} Martine Bouhnik-Le-Coz, lors de quatre séries d'analyses. Les éléments majeurs n'ont pas été analysés car il s'agit de Si et O, données que nous avons déjà en notre possession.

But de l'analyse sur les opales

Le but de l'analyse géochimique sur les opales est de mesurer d'un point de vue chimique un échantillon de façon globale. Pour cela, il est nécessaire de mettre l'échantillon en solution afin de pouvoir par la suite ioniser les éléments (dans une torche à plasma) afin de les compter (en fonction de M/Z) grâce à un spectromètre de masse.

Protocole expérimental

La première phase consiste à préparer les échantillons de manière à ce qu'ils soient mis en solution. Les échantillons ont au préalable été choisis de façon à ce qu'ils ne comportent aucune inclusion (visible à la loupe binoculaire). Ceci a éventuellement pu passer par des phases de sciage des échantillons afin de prélever les parties « pures ».

La première étape consiste à nettoyer et décontaminer la surface des échantillons. Dès cette étape un « blanc » est préparé ; il suivra les mêmes étapes de préparation que les opales, mais sans échantillon dans un flacon en téflon (savillex). Ainsi, il sera possible de voir si, au cours des manipulations, il y a eu une contamination.

La quantité d'échantillon nécessaire à partir de cette phase est d'au moins 20 mg, et au plus 300 mg environ. Chaque échantillon est placé dans le savillex de 15 mL. Les deux premiers lavages s'effectuent en ajoutant 4 mL d'acide nitrique HNO₃ à 0,37 N (2 %) ultrapur (subsilling) dans chaque savillex. Les containers sont ensuite placés dans une cuve à ultrasons

pendant 15 min. Après chaque lavage, le liquide surnageant est retiré des flacons à l'aide d'une pipette automatique. Pour le dernier lavage, on remplace l'acide par de l'eau ultrapure (Millipore < 18 M Ω). Les échantillons sont laissés pendant une nuit dans l'eau, et sont ensuite séchés dans une étuve à 40°C pendant quelques heures.

La deuxième étape est la mise en solution des échantillons. Cette étape s'effectue en salle blanche. Pour cela, ils subissent tout d'abord une attaque chimique grâce à 2 mL d'acide fluorhydrique (HF à 19 N subboiling). Les savillex sont ensuite refermés et placés sur une plaque chauffante à 70-80°C sous une hotte ventilée pendant 24 heures. Il s'agit ainsi de former du tétrafluorure de silice (SiF₄), composé très volatil. Les savillex sont ensuite ouverts, permettant l'évaporation du SiF₄ et par conséquent l'élimination de la silice de la solution. Le résidu est ensuite dissous avec 3 mL d'acide nitrique subboiling à 14 N pendant 24 heures. Cette opération est répétée trois fois afin de reprendre la totalité du résidu sec. Ce dernier est finalement mis en solution dans de l'acide nitrique à 0,37 N ultrapur subboiling, pour être analysé. Le volume d'acide nitrique est calculé en fonction de la masse des échantillons. Un facteur de dissolution est ainsi introduit et correspond à la masse totale de la solution sur la masse de l'échantillon.

Après la première phase de décontamination et mise en solution, un traceur interne, ici de l'indium (100 ppb d'In) est incorporé dans chaque solution afin de vérifier si les mesures sont bonnes (la concentration d'In introduite est mesurée afin de voir si elle correspond à la concentration introduite dans la solution).

La dernière phase correspond à l'analyse des échantillons mis en solution grâce à l'ICP-MS. La machine utilisée est un ICP-MS Agilent Technology HP 4500, muni d'un passeur d'échantillons Cetac LSX500 et piloté par un logiciel d'exploitation Agilent-Technologies. Les principales parties de la machine sont un système d'introduction couplé à un générateur d'ions (torche plasma), une interface et un système de focalisation des ions, un séparateur de masse de type quadripôle, et enfin, le détecteur d'ions (Bouhnik-Le Coz *et al.*, 2001). Une photographie de la machine est présentée en figure II-30.

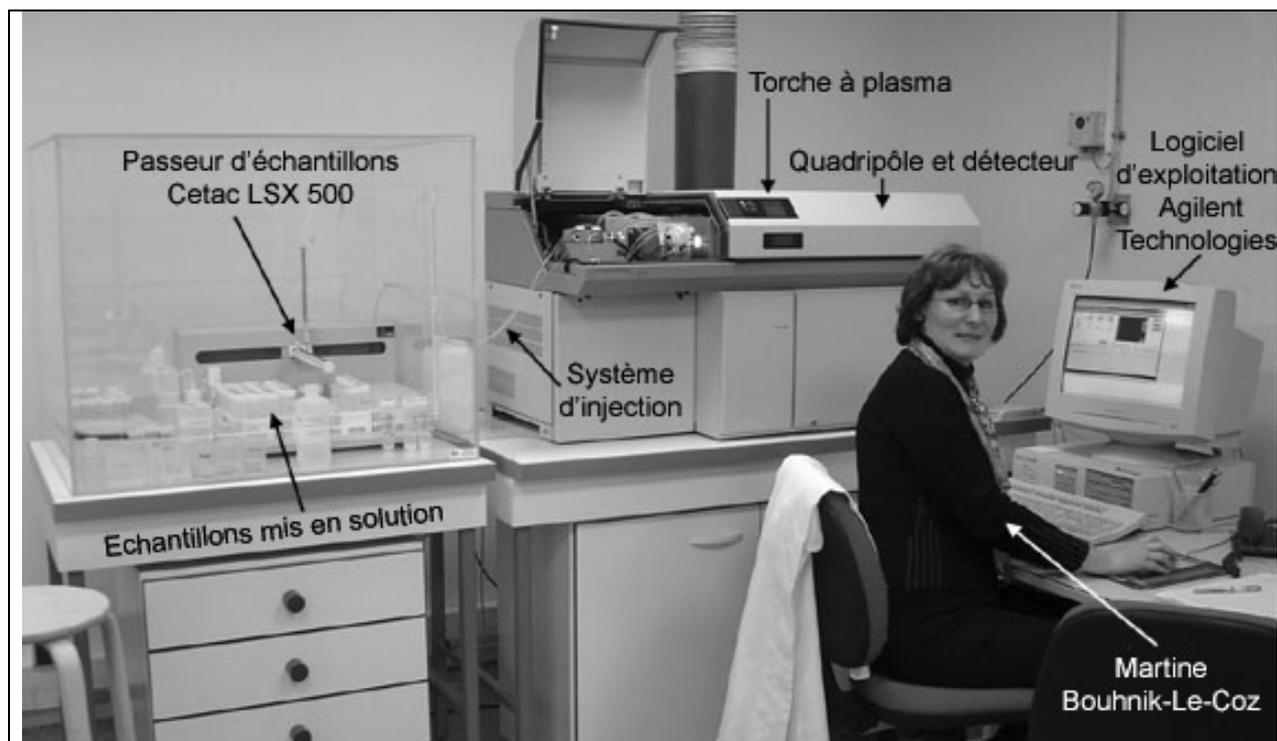


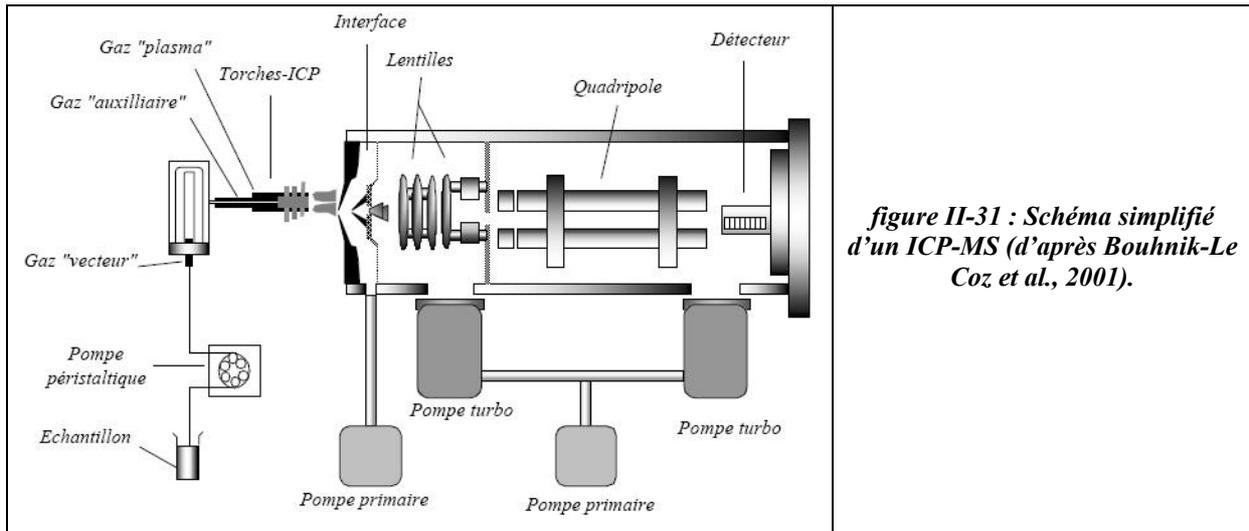
figure II-30 : Photographie de l'ICP-MS, du passeur d'échantillons avec l'opératrice Martine Bouhnik-Le-Coz. Les principales parties de l'ICP-MS sont indiquées.

Le système d'introduction est composé d'une aiguille en téflon permettant de prélever les échantillons (et nettoyée dans une eau ultrapure entre chaque échantillon), et d'une chambre de nébulisation refroidie où l'échantillon est envoyé avec de l'argon (pur à 99,9990 %) afin de créer un aérosol. Cet aérosol est introduit dans le plasma afin d'ioniser tous les atomes de l'échantillon. Les ions sont ensuite focalisés par un système de lentilles pour entrer dans le spectromètre de masse, leur vitesse est alors supersonique en raison de la différence de pression. C'est un système quadripolaire sous vide (10^{-5} Pa), composé de quatre barres hyperboliques recouvertes de molybdène où passe un courant de haute fréquence. Ces barres permettant de laisser passer uniquement des ions possédant un rapport masse/charge spécifique (M/z). Les autres ions ont des trajectoires instables, ils seront perdus en s'écrasant sur les barres. Le détecteur de masse (qui est un photomultiplicateur) permet ensuite de comptabiliser le nombre d'ions qui arrivent jusqu'à lui. Un schéma simplifié de l'ICP-MS est donné en figure II-31.

En amont de la mesure, il faut régler la sensibilité de la machine, c'est-à-dire observer comment se comporte le détecteur. Il faut régler l'intensité de la torche à plasma, régler la quantité d'ions à introduire, et positionner les lentilles. En aval, il faut éliminer les interférences des données brutes, comme par exemple les masses polyatomiques (association

de deux éléments, de type $^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}^+$ sur $^{63}\text{Cu}^+$), les ions doublement chargés (de type $^{138}\text{Ba}^{++}$ sur $^{69}\text{Ga}^+$), les oxydes/hydroxydes formés ou encore les ions isobariques ($^{87}\text{Rb}^+$ sur $^{87}\text{Sr}^+$).

Les résultats seront présentés en ppm pour chacun des échantillons. La limite de détection sera donnée dans les tableaux pour chaque élément. La répétitivité des données est disponible dans Bouhnik-Le-Coz *et al.*, 2001.



II.2.2.4.2. Analyses géochimiques des roches

Les analyses ont été effectuées au Laboratoire de Magmas et Volcans (LMV) de Clermont-Ferrand, par les ingénieurs Karine David (analyses des éléments en trace) et Mhammed Benbakkar (analyses des éléments majeurs), et avec l'aide d'Aurélien Delaunay (dans le cadre de son mémoire de Master deuxième année).

Principe :

La méthode consiste à réduire les roches en poudre afin d'obtenir une composition homogène, même sur de petites quantités. Un fragment de poudre est ensuite mis en solution pour être analysé. Suivant la teneur des éléments à analyser, et donc la sensibilité du détecteur qu'il faut en conséquence, on utilise soit un ICP-AES (voir définition ci-après) pour les éléments en assez forte concentration (« majeurs ») comme dans notre cas par exemple le silicium, ou bien un ICP-MS pour les éléments en trace.

Protocole expérimental

- Mise en poudre des roches. Les roches qui sont analysées sont tout d'abord sélectionnées afin d'être les moins altérées possibles. Elles sont ensuite broyées, et mises en poudre grâce à un broyeur à anneaux en agate, jusqu'à ce que la roche soit réduite en grains dont le diamètre est inférieur à 100 μm .

- Attaque par fusion alcaline. Un prélèvement de 100 mg de chaque poudre est mélangé avec 300 mg de métaborate de lithium LiBO_3 jouant le rôle de fondant et permettant de réduire le point de fusion du mélange. Ce mélange est versé dans un creuset en graphite porté à 1100°C pendant 5 min dans un four à induction magnétique. Une solution mixte de 50 mL d'acide nitrique HNO_3 (1 M) et de 40 μL acide fluorhydrique HF dilués a été préparée au préalable. Une fois que la fusion de l'échantillon en présence du fondant est effectuée, la perle en fusion obtenue est versée dans la solution mixte. Le mélange est ensuite agité jusqu'à complète dissolution de la perle. Les analyses sont ensuite effectuées à partir des solutions obtenues.

- Analyse des éléments majeurs. Les analyses ont été effectuées sur un spectromètre à émission atomique : Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES) de marque Jobin-Yvon ULTIMA C. La différence avec l'ICP-MS se situe au niveau du détecteur qui est un spectromètre de masse pour l'ICP-MS et un spectromètre optique d'émission atomique pour l'ICP-AES. Le principe de l'ICP-AES est la mesure de l'énergie perdue par un atome qui passe d'un état excité à un état stable d'énergie plus basse. L'énergie est libérée sous forme de rayonnement lumineux de longueur d'onde comprise entre l'ultraviolet lointain et le proche infrarouge, caractéristique de l'atome émetteur, traduisant sa transition. Les différentes longueurs d'onde sont séparées par un monochromateur. L'intensité lumineuse d'une raie est fonction de la concentration de l'élément qui l'a générée. Ce spectromètre utilise ensuite deux systèmes indépendants et complémentaires pour mesurer l'intensité des raies. Un double polychromateur fixe permet d'analyser simultanément les éléments majeurs ou mineurs. Le deuxième moyen d'analyse est un monochromateur à haute résolution faisant une analyse séquentielle multi-élémentaire des éléments en trace contenus dans la solution.

Le nébuliseur utilisé est un Sea Spray (Glass Expansion), la chambre de nébulisation est de type cyclonique et enfin un humidificateur d'argon est utilisé afin de minimiser la précipitation de sels qui pourraient éventuellement boucher le nébuliseur. Les autres propriétés de l'ICP-AES sont regroupées dans le tableau II-18.

Puissance incidente	1050 W
Puissance réfléchie	< 2 W
Débit du gaz plasma	12 L.min ⁻¹
Débit du gaz de gainage G1	0,30 L.min ⁻¹
Débit du gaz de gainage G2 (pour analyse de Na et K)	0,60 L.min ⁻¹
Gaz de nébulisation	0,8 L.min ⁻¹
Pompe péristatique	20 tours.min ⁻¹

tableau II-18 : Récapitulatif des conditions analytiques utilisées lors de l'analyse par ICP-AES.

Des standards internationaux tels que le BR, GH, BHVO-1 et DRN-1 sont utilisés pour calibrer la machine. Un blanc (fondant de LiBO₃), GH (pour Si, Na et K) et BR (Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Ti et P) sont utilisés pour étalonner la machine. Le passage de DRN-1 tous les trois à quatre échantillons permet de normaliser les valeurs obtenues à celles admises comme références afin d'annuler tout effet de dérive de l'ICP-AES. Enfin huit A-THO et 10 BHVO-1 ont été passés comme inconnus dans différentes sessions d'analyses afin d'estimer l'erreur externe de la machine. Les conditions expérimentales sont répertoriées dans Cantagrel & Pin (1994).

Les analyses faites sur l'ICP-AES ULTIMA C Jobin-Yvon ont permis d'établir un facteur de dilution totale de l'échantillon optimum qui est de 2000. Afin d'arriver à ce facteur de dilution, une aliquote de la solution précédemment obtenue, de 4 mL est prélevée et diluée dans 12 mL d'H₂O. On obtient l'analyse quantitative de l'échantillon par comparaison avec les étalons de concentrations connues et les corrections d'appareillages précédemment cités.

- Analyse des éléments traces. Les analyses ont été pratiquées sur un ICP-MS de la marque VG PQ2+. Les précédentes analyses effectuées sur la machine ont permis d'établir un facteur de dilution totale de l'échantillon optimum qui est de 6500. Afin d'arriver à ce facteur de dilution, une aliquote, de la solution précédemment obtenue, de 1 mL est prélevée et diluée dans 12 mL de standard interne (10 ppb de Mo, In, Re, Bi et Rh ainsi que 70 ppb de Ge).

Les conditions analytiques de cet ICP-MS sont indiquées dans le tableau II-19.

Puissance incidente	1350 W
Puissance réfléchie	5-10 W
Gaz de nébulisation	0.75 L.min ⁻¹
Gaz auxiliaire	1.4 L.min ⁻¹
Gaz réfrigérant	13.5 L.min ⁻¹
Intensité du signal sur la masse 115 de l'Indium	4–500000 coups.s ⁻¹

tableau II-19 : Récapitulatif des conditions analytiques de l'ICP-MS VG PQ2+ lors des analyses.

L'ICP-MS est équipé d'un nébuliseur concentrique (Glass Expansion) d'une chambre de nébulisation de type Scott et enfin d'une torche Fassel.

La calibration du spectromètre se fait à partir du standard interne (10 ppb de Mo, In, Re, Bi et Rh ainsi que 70 ppb de Ge) et du standard externe BR. Enfin le standard BHVO-1 a été passé comme inconnu au cours de chaque session d'analyse permettant d'estimer l'erreur externe du spectromètre.

Chapitre III : Micro- à nanostructure de l'opale.



III. Micro- à nanostructure de l'opale

III.1. Introduction

L'archétype structural de l'opale est celui d'un arrangement régulier de sphères de silice, dont la taille (150 à 300 nm) permet la diffraction de la lumière visible (e.g. Jones *et al.*, 1964). Un tel type de structure est actuellement développé dans le domaine de la photonique, afin de créer des guides de la lumière dans le visible (ainsi que l'UV et même le proche infrarouge). Pourtant, cette image ne représente qu'une toute petite partie des nombreuses structures que l'opale naturelle peut prendre. En effet, une telle structure n'est observable que dans les opales A nobles de variété hydrophane. L'opale CT possède également sa caricature. Ainsi, la structure à base de lépispères des opales « géologiques, biogéniques » est bien souvent généralisée (e.g. Flörke *et al.*, 1975). Pourtant, la structure responsable des jeux de couleur dans les opales CT nobles n'a finalement été décrite que récemment (Fritsch *et al.*, 2002).

Nous nous sommes intéressés à la structure de l'opale en général, qu'elle soit noble ou commune, A ou CT. Cette étude vient s'inscrire dans la continuité de la thèse d'Aguilar-Reyes (2004), afin de généraliser ses résultats, qui étaient alors principalement obtenus sur des opales CT mexicaines. Nous avons finalement découvert de nouvelles structures, mais également déduis de nouvelles conclusions quant à la formation des opales A et CT.

III.2. Structure de l'opale commune

La structure de l'opale commune est très peu étudiée, peut-être par son caractère moins spectaculaire que l'opale A noble. Pourtant, notre étude de l'opale commune a permis de comprendre la structure de base commune à toutes les opales, ainsi qu'un éventail de structures, parfois surprenantes.

Cette partie du travail a fait l'objet de deux articles qui sont ici présentés. Le premier concerne l'étude des opales de feu, article sous presse dans *Journal of Non-Crystalline Solids* (disponible en ligne depuis le 18 septembre 2006). Le second concerne une étude complète de la structure des opales communes, et sera soumis à *American Mineralogist* en Juillet 2006.

III.2.1. Nanostructure de l'opale de feu

L'opale présente une structure peu spectaculaire, elle est constituée de nanograins individuels d'environ 25 nm de diamètre. Nous avons pu constater que ces nanograins, découverts par l'intermédiaire de cette variété d'opale, représentent en fait le bloc élémentaire de presque toutes les opales. Ainsi, on ne doit plus voir la structure de l'opale à l'échelle microscopique, mais plutôt à l'échelle nanoscopique. L'article qui suit décrit en détail cet aspect (Fritsch *et al.*, 2006), et est actuellement disponible en ligne dans Journal of Non-Crystalline Solids (sous presse).

Résumé :

L'opale de feu, une variété orange transparente d'opale qui ne diffracte pas la lumière, est construite à partir d'une accumulation de particules granulaires de silice hydratée d'environ 20 nm de diamètre. Cette variété d'opale ne présente pas une structure généralement associée à l'opale noble, qui est un réseau régulier tridimensionnel de silice amorphe d'environ 200 nm de diamètre. Environ 60 échantillons (du Mexique, Brésil, Kazakhstan, Ethiopie, Tanzanie, Slovaquie et USA) ont été étudiés à l'aide de la microscopie électronique à balayage et de force atomique. Cette étude démontre que les nanograins sont le bloc élémentaire de cette variété d'opale.

Journal of Non-Crystalline Solids (2006), vol. 352, pp. 3957-3960.

The nanostructure of fire opal

E. Fritsch^a, E. Gaillou^{a,*}, B. Rondeau^b, A. Barreau^a, D. Albertini^a, M. Ostroumov^c.

^a*Université de Nantes, Nantes Atlantique Universités, CNRS, Institut des Matériaux Jean Rouxel (I.M.N.), UMR 6502, 2 rue de la Houssinière, B.P. 32229, Nantes, F-44000 France.*

^b*Muséum National d'Histoire Naturelle, Laboratoire de Minéralogie, 61, rue Buffon, Paris, F-75006, France.*

^c*Universidad de Michoacan de San Nicolas de Hidalgo, Ciudad Universitaria, Fransisco J. Mujica S/N, Apartado postal 52B, C.P. 58000 Morelia, Michoacan, Mexico.*

Abstract

Fire opal, a transparent orange variety of opal, which does not diffract visible light, is built from the random accumulation of granular particles of hydrated silica, about 20 nm in size. This opal variety does not present the structure most commonly associated with precious opal, that is, a regular three-dimensional network of amorphous silica spheres about 200 nm in diameter. About 60 samples (from Mexico, Brazil, Kazakhstan, Ethiopia, Tanzania, Slovakia and USA) were documented using scanning electron and atomic force microscopy. This work demonstrates that nanograins are the elementary building blocks of this variety of opal.

PACS: 61.46.-w; 78.55.Qr; 87.64.Ee; 87.64.Dz

1- Introduction

Opal is an amorphous to poorly crystallized variety of silica that also contains water. The structure of natural play-of-color opal is well-known. The more spectacular structures (found in a porous variety called hydrophane) display a regular three-dimensional stacking of silica spheres with voids in between them. Because this architecture leads to diffraction of visible light for the appropriate sphere diameter (about 150-300 nm), it has led to the development of the field of photonic band-gap materials [e.g. 1-3]. This is this image that has now become the archetypal opal structure.

However, this ideal structure is rare in nature, and, contrary to common belief, is not present in all opals. We report here on the structure of another opal variety, fire opal, also found in the jewelry trade. We demonstrate that it is built from nanoblocks, and not, as classically perceived, from sub-micron spheres.

Indeed, very little attention has been paid to the structure of gem opal varieties which do not exhibit play-of-color, and are therefore called common opal. Nevertheless, those varieties encompass many commercially important gems, such as fire opal. Fire opal is transparent and characterized by an orange body color, hence its name. This body color originates from the light absorption by needle-like Fe^{3+} -oxides nanoparticles (typically 10 by 100 nm), unstable under the electron beam of a transmission electron microscope [4]. It represents opal-CT (for disordered α -cristobalite with α -tridymite-type stacking [5]) as defined by Jones and Segnit [6]. It is typically of volcanic origin, being found in rhyolitic tuffs [e.g. 7-9]. This gem is found in commercial quantities in many localities around the world, including Mexico, mostly in the States of Jalisco and Queretaro [e.g. 10-12], Brazil in the State of Minas Gerais [e.g. 13, 14], Kazakhstan [15], Ethiopia [16] and Somaliland [17]. By contrast, play-of-color, or noble opal is most often opal-A (for amorphous with X-ray diffraction). Such opal is generally of sedimentary origin [e.g. 7, 18]. Classical localities for play-of-color opals include Australia [5] and the Piauí State of Brazil [12].

Unlike play-of-color opal, very little is published on the microstructure of fire opal, or common gem opal in general [4]. In potch opal, a variety of common opal-A associated with noble Australian opal, Sanders and Darragh [19] report that the structure is the random accumulation of the same spheres that build noble opal. In Mexican fire opal, these authors using scanning electron microscopy (SEM) observed no structure on fresh breaks, but a

regular arrangement of sub-micron size spheres after HF etching. Then Sanders [20] noticed silica particle aggregates of about 10 nm in size by transmission electron microscopy (TEM), in some volcanic opals (but it is not specified whether those particular samples are opal-CT). Later, in 1985, the same author [21] described the structure of volcanic opals as “exotic”, with domains of spheres of different size (150 to 400 nm), but not at the nanometric scale anymore. Holzhey [15] interprets the SEM micrographs of Kazakhstan fire opal as a random stacking of spheres 0.1 to 0.4 micrometer in diameter. Finally, most opals-CT of geological interest, which are non-transparent common opals, are made up of lepispheres (typically 2 to 5 μm in diameter) of thin cristobalite/tridymite blades (typically 0.05 to 0.1 μm thick) [22, 23]. Such a structure has not been reported for fire opal.

The purpose of this study is to demonstrate that the structure of fire opal from many localities around the world is similar, and built by the random accumulation of silica nanograins, which we interpret as the elementary building blocks of opal.

2- Materials and methods

The present work is based on scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM). The SEM work was performed using a field-emission Jeol 6400 microscope at magnifications up to x100,000. All samples were observed with the SEM, first on a fresh break, then after a 30 seconds attack with hydrofluoric acid (HF) diluted to 10% volume in water. They were coated by a film, about 5 nm thick, of gold-palladium alloy.

AFM was used to obtain images of the topography at the nanometer scale. The experiments were performed in air with a commercial AFM apparatus (Nanoscope IIIa, Digital Instruments, Santa Barbara, CA) operating in non-contact mode. Classical Si_3N_4 cantilevers were used (Ultrasharp, NT-MDT, Axess Tech, France). The average constant and resonance frequency were about 14N/m and 315 KHz respectively. By contrast to SEM, samples were examined with AFM on a fresh break, without chemical attack and without metallization of the surface. This eliminates preparation artifacts, relatively frequent with SEM, particularly for opals.

Raman spectrometry was performed with a Bruker RFS 100 Fourier Transform Raman spectrometer. Because opals are poor Raman scatterers, 1000 scans were accumulated at a

power of 350 mW and a resolution of 4 cm^{-1} , to duplicate conditions used by Ostrooumov *et al.* [24] or Smallwood *et al.* [25]. Under these conditions, opal is not damaged.

Most of the preliminary work was done on several dozen fire opals from various deposits in Mexico, from the State of Queretaro (Mina Iris near Queretaro, Cerro Viejo near San Juan del Rio for example) and Jalisco (Mina Los Laureles north of Tequila). The observations were then done on several samples from other countries (several samples for each locality): Brazil (Rio Grande do Sul), Ethiopia, Kazakhstan, Tanzania, Slovakia (Dubnik), USA (Virgin Valley, NV). In total, approximately 60 samples have been documented.

3- Results

The index of refraction and specific gravity of all our samples are within a narrow range (1.43 to 1.46 and 2.09 to 2.15 respectively), indicating that fire opal constitute an homogenous group of materials from the point of view of their average bulk properties. The Raman spectrum of all sixty samples were collected and shows the typical Raman spectrum of opal-CT, with in particular a broad maximum at about 325 cm^{-1} and very little variation [24].

Two representative samples are presented in Fig. 1, originating from Mexico and Kazakhstan. No organized structure can be seen with the SEM on a fresh break (Fig.1a and 1c), even at the highest magnification ($\times 100,000$). Rather, the surface appears slightly granular, in agreement with the first observations by Sanders and Darragh [19]. The material appears built from elementary nanoparticles 10 to 30 nm juxtaposed at random, some coalescing to form larger units. Also, the separation between grains ranges from distinct (space visible between grains; Fig. 1a) to low contrast (no space visible between grains; Fig. 1c).

After HF attack, a somewhat granular structure is confirmed on all samples which look very much alike (Fig. 1b and 1d). It appears as a random conglomerate of grains of several tens of nanometers, which we call “nanograins”. The limits between nanograins are very convoluted and could be artifacts of the preparation method. Nevertheless, this appears to contradict the findings of Sanders and Darragh [19].

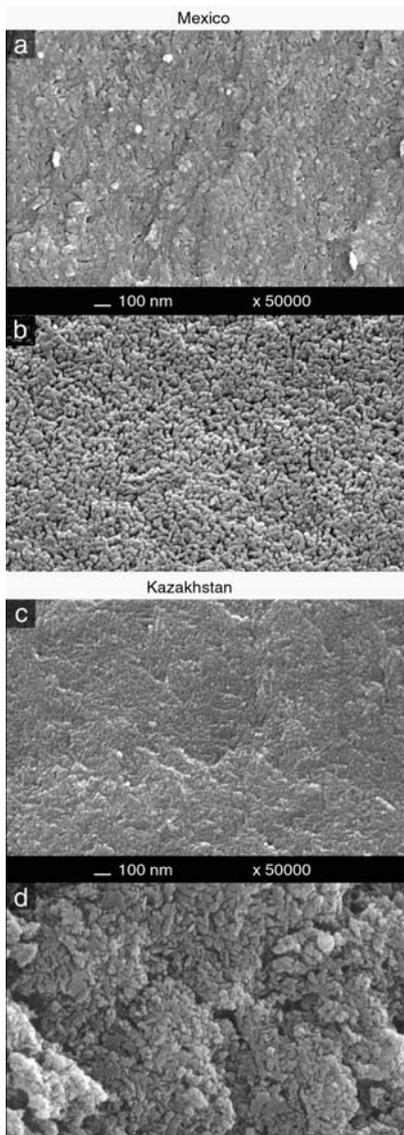


figure 1: SEM micrographs on fire opals from Mexico (a and b) and Kazakhstan (c and d), at a magnification of 50000 x. No organized structure is seen with the SEM on fresh breaks of fire opal (fig. 1a and c). After HF attack, fire opals show a granular structure with convoluted features (b and d).

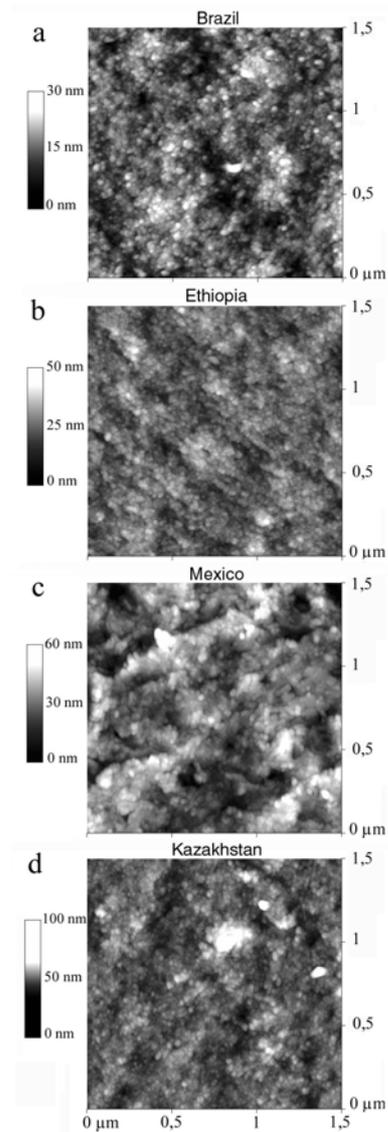


figure 2: AFM images of fresh breaks of fire opals from different localities: a- Brazil (Rio Grande do Sul); b- Ethiopia (North Shewa area); c- Mexico (Cerro Viejo, Queretaro); d- Kazakhstan (Aleksejewskoje). They show the same random accumulation of nanograins, irrelevant of geographical origin.

AFM images were acquired to be certain that the structure observed was not an artifact. Fig. 2 presents the results obtained for representative samples from Brazil, Mexico, Ethiopia and Kazakhstan. From those images, it is clear that fire opal is built from a random aggregation of small near-spherical grains, about 20 nm in size on average. The apparent diameter of these grains actually ranges from about 10 nm to 50 nm for the very largest. The lower limit is dictated by the size of the point, however, and is therefore not significant.

However, the range of sizes observed with AFM is consistent with what is observed with SEM. Therefore, this range can be considered as correct.

This structure is found in all of our samples of fire opal. Moreover, there is in our experience no significant difference among samples from the same locality, or among samples from different localities.

4- Discussion and conclusion

Until now, the structure of fire opal had never been resolved. The successive studies by Sanders and his colleagues apparently contradict one another [19-21]. In fact, the monodisperse, submicron-size silica spheres found in the archetypal opal-A are absent from opal-CT fire opal. We never observed submicron size spheres in the samples we studied, although they cover the gamut of fire opal. The elementary building block of fire opal is a silica nanograin of about 20 nm in diameter. It is an order of magnitude smaller than the objects assembled in the classically described play-of-color opal. It likely represents the morphology of the original silica precipitates. This is consistent with the precipitation of 10 nm nanograins in the seeding stage of synthetic opal growth for photonic crystals by Filin and his colleagues [26]. This method is derived from that of Stöber *et al.* [27] which is the basis of most approaches to synthesize silica photonic crystals. Incidentally, this is possibly the only opal growth method by which hydrous silica is obtained. The presence of water is necessary to be able to label the material “opal”, as water is a nominal component of opal. In other works consulted, no water is present or no mention of water is made.

The aggregation of even poorly crystallized grains often leads to further crystallization. Fire opal being opal-CT, its grains are better organized internally, more crystallized than the amorphous silica in opal-A spheres. Nevertheless, remarkably, the association of these grains of poorly crystallized cristobalite does not lead to further molecular organization or crystallization, as demonstrated by Raman scattering, and this assemblage appears stable over time, up to 200°C.

The structure of all other varieties of opal, CT or A, could actually be described as various arrangements of nanograins [28, 29]. Hence, these nanograins may constitute the true elementary building blocks of opal. This work demonstrates that fire opal, and possibly many

other opal varieties, is actually a nanomaterial, built from blocks of nanometric scale, and not from an aggregate of silica particles of sub-micron size [30, 31].

Acknowledgments

The authors wish to acknowledge ECOS Contract M98P02. Samples were provided by Don Cabrera, from San Juan del Rio, Mexico, Sadao and Satochi Mochizuki, from Guadalajara, Mexico, Jurgen Schutz, from Emil Weis Opals in Kirschweiler, and Eckehardt Petsch, from Julius Petsch Jr. Company in Idar Oberstein, both in Germany.

References

- [1] X. Chang, J. Cao, H. Ji, B. Fang, J. Feng, L. Pan, F. Zhang, H. Wang, *Mater. Chem. Phys.* 89 (2005) 6-10.
- [2] F. Jonsson, T. Sotomayor, J. Seekamp, M. Schniederger, A. Tiedemann, Y. Jianhui, R. Zentel, *Microelectronic Engineering* 78-79 (2005) 429-435.
- [3] P. Landon, C. Gilleland, B. Jarvis, B. Waters, K. Inoue, R. Glosser, *Colloids Surf. A* 259 (2005) 35-37.
- [4] E. Fritsch, B. Rondeau, M. Ostrooumov, B. Lasnier, A.-M. Marie, A. Barrault, J. Wery, J. Connoué, S. Lefrant, *Revue de Gemmologie a.f.g.* 138-139 (1999) 34-40.
- [5] J.M. Elzea, S.B. Rice, *Clays & Clay Minerals* 44 (4) (1996) 492-500.
- [6] J.B. Jones, E.R. Segnit, *JGSA* 18 (1) (1971) 57-68.
- [7] A. Lacroix, *Minéralogie de la France*, tome III, A. Blanchard, Paris, 1962 (first edition in 1896), p. 316.
- [8] J.I. Koivula, C.W. Fryer, C.P. Keller, *Gems & Gemology* 19 (2) (1983) 87-98.
- [9] E.Y. Kievlenko, *Geology of gems: Precious opal*, Ocean Picture Ltd, 2003, p. 120-131.
- [10] E.M. Barron, *Lapidary Journal* 12 (1) (1958) 4-16.
- [11] F. Leechman, *The opal Book*, Lansdowne Press, Sydney, 1984, p.14-25.
- [12] R.J. Spencer, A.A. Levinson, J.I. Koivula, *Gems & Gemology* 28 (1) (1992) p. 28-34.
- [13] J. Cassedanne, *Bulletin d'information de l'a.f.g.* 16 (1968) 12-14.
- [14] D. Bittencourt Rosa, PhD thesis, I.N.S.G., Nancy, 1988, 224p.

- [15] G. Holzhey, Z. Dt. Gemmol. Ges. 40 (1) (1991) 11-23.
- [16] M.L. Johnson, R.C. Kammerling, D.G. DeGhionno, J.I. Koivula, *Gems & Gemology* 32 (2) (1996) 112-120.
- [17] J.A. Kinnaird, *J. Gemm.* 28 (2) (2002) 81-84.
- [18] J.B. Jones, J. Biddle, E.R. Segnit, *Nature* 210 (5043) (1966) 1353-1354.
- [19] J.V. Sanders, P.J. Darragh, *The Mineralogical Record* 2 (6) (1971) 261-268.
- [20] J.V. Sanders, Microstructure of silica in gem opals, in: *International Congress on Electron Microscopy, 1974*, p. 512-513.
- [21] J.V. Sanders, *Journal de Physique*, 3 (46) (1985) C3-1.
- [22] O.W. Flörke, R. Hollman, U. Von Rad, H. Roesch, *Contrib. Miner. Petrol.*, 58 (3) (1976) 235-242.
- [23] H. Graetsch, SILICA physical behavior, geochemistry and materials applications, in: *Reviews in Mineralogy, Paul Ribbe series editor, Mineralogical Society of America: Washington D.C., U.S.A., 1994*, p. 209-232.
- [24] M. Ostrooumov, E. Fritsch, B. Lasnier, S. Lefrant, *European Journal of Mineralogy*, 11 (1999) 899-908.
- [25] A.G. Smallwood, P.S. Thomas, A.S. Ray, *Spectrochimica Acta A*, 53 (1997) 2341-2345.
- [26] S.V. Filin, A.I. Puzynin, V.N. Samoilov, *Australian Gemmologist* 21 (7) (2003) 278-282.
- [27] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *J. Colloid. Interface Science*, 26 (1968) 62-69.
- [28] G. Brown, *Gemological digest* 2 (3) (1988) 25-28.
- [29] E. Fritsch, M. Ostrooumov, B. Rondeau, A. Barreau, D. Albertini, A.-M. Marie, B. Lasnier, J. Wery, *The Australian Gemmologist* 21 (6) (2002) 230-233.
- [30] P. Ni, P. Dong, B. Cheng, X. Li, D. Zhang, *Adv. Mater.* 13 (2001) 437-441.
- [31] Q. Li, P. Dong, X. Guo, B. Cheng, P. Ni, D. Zhang, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 216 (2003) 123-128.

III.2.2. Structure des opales communes

Comme cette variété d'opale est très peu étudiée, nous avons jugé utile de faire une revue complète et détaillée de sa structure afin qu'elle soit mieux cernée, dans le cadre d'un article présenté ci-après et soumis à publication à American Mineralogist. Le résumé de l'article est ici traduit en français.

Résumé :

D'après l'examen structural de plus de 200 échantillons d'opales gemmes communes, l'archétype de l'opale ayant une structure submicroscopique de sphères de silice doit être abandonnée. Nous avons observé que la plupart des opales sont en fait constitués de nanograins d'environ 25 nm de diamètre, la seule exception étant l'opale AN qui possède une structure homogène proche de celle d'un verre. Ces nanograins sont organisés en différents arrangements, donnant naissance à une grande variété de microstructures.

Les opales A sont construites de microsphères qui montrent généralement des nanocouches successives de nanograins, ou plus rarement une association radiale autour d'un nucleus. De plus, la gamme de taille de sphères n'est pas restreintes à environ 150 à 300 nm, mais s'étale d'au moins 80 nm à 8 μ m. S'il existe peu d'opales avec des sphères de taille inférieure à 150 nm, quelques variétés possèdent des sphères plus grosses que 2 μ m (cas des opales communes orange opaques d'Autriche et de France). Beaucoup d'opales A communes présentent des sphères polydisperses également, la variation de taille pouvant être faible (5 %) ou énorme (jusqu'à 1000 %).

Les opales CT gemmes communes présentent une grande variété de structures, qui ne sont pas restreintes à la structure à base de lépispères des opales biogéniques. Nous proposons que les nanograins s'arrangent suivant la vitesse de croissance, depuis aucun ordre (agrégation de nanograins individuels) jusqu'à la formation de lépispères (trois degrés d'ordre), avec des étapes intermédiaires en tablettes ou feuillets. En effet, chaque structure n'est pas typique d'une origine géographique particulière, et la plupart des variétés de structures s'observent dans chaque gisement.

Mots clés : opale A, opale CT, opale commune, structure, MEB, nanograin.

Article soumis à American Mineralogist

**Common gem opal:
an investigation of micro- to nano-structure.**

Eloïse GAILLOU¹, Emmanuel FRITSCH¹, Bertha AGUILAR-REYES²,
Benjamin RONDEAU³, Alain BARREAU¹, Mikhail OSTROUMOV²

¹Université de Nantes, Nantes Atlantique Universités, CNRS, Institut des Matériaux Jean Rouxel (I.M.N.), UMR 6502, 2 rue de la Houssinière, B.P. 32229, Nantes, F-44000 France.

²Universidad de Michoacan de San Nicolas de Hidalgo, Ciudad universitaria, Fransisco J. Mujica S/N, Apartado postal 52B, C.P. 58000 Morelia, Michoacan, Mexico.

³Muséum National d'Histoire Naturelle, Département Histoire de la Terre, USM 201-Minéralogie, CNRS UMR 7160 Minéralogie-Pétrologie, 61 rue Buffon, CP 52, Paris, F-75005, France.

Abstract

From the structural examination of more than 200 samples of common gem opals, the archetypal image of opal having a structure of sub-micron silica spheres must be abandoned. We observe that most opals are in fact constituted by nanograins of about 25 nm in diameter, to the only exception of opal-AN, which has an homogeneous texture close to that of a glass. These nanograins are organized in different arrangements giving rise to a wide variety of micro-structures.

Opal-A are made of micro-spheres that generally show successive layers of nanograins, or more rarely a radial association around a nucleus. Furthermore, the range of the spheres' size is not restricted to about 150 to 300 nm, but ranges from at least 80 nm to 8 μ m. If few opals have spheres fewer than 150 nm, some varieties have spheres higher than 300 nm, extreme cases having spheres bigger than 2 μ m (common opaque orange opal from Austria and France). A lot of common opals-A have polydisperse spheres as well, the variation of size can be small (5 %) or huge (up to 1000 %).

Common gem opals-CT present a large variety of structures, not restricted to the well-known lepispheric structure of biogenic opals. We propose that nanograins arrange themselves depending on the growth rate, from no-ordering (aggregation of individual nanograins) to the formation of lepispheres, with an intermediate stage giving rise to tablets or platelets. Indeed, each structure is not typical of a particular geographic origin, and most varieties of structure are observed in each deposit.

Keywords: opal-A, opal-CT, common opal, structure, SEM, nanograin.

1. Introduction

Because of their attractive appearance and economic importance, play-of-color opals have been extensively studied from a structural point of view, especially those from Australia (e.g., Eyles 1964; Sanders 1964, 1976, 1985; Sanders and Murray 1978; Flörke et al. 1991; Leechman 1984; Barnes et al. 1992; Graetsch 1994). Typically, these opals are described as a perfect stacking of monodisperse amorphous silica spheres of about 200 nm in diameter (e.g. Monroe et al. 1969; Jones and Segnit 1971; Sanders and Murray 1978; Murray and Sanders 1980). This produces a regular network on which visible light diffracts, giving rise to play-of-color. Such a structure has become the archetype of opal, helped with the new development of synthetic opals for 3D photonic crystals (e.g., Chang et al. 2005; Jonsson et al. 2005; Landon et al. 2005).

The variety of opal which is nevertheless most widespread is named common opal, as it does not show any play-of-color. The structure of those opals are however poorly studied in general, except Australian “potch” opals (Bayliss and Males 1965; Barnes et al. 1992), or opals of geological significance which are not gems (e.g., Kastner et al. 1977; Botz and Bohrmann 1991; Graetsch 1994; Elsass et al. 2000). Common opals are valued as gems for their body color, which spans a large spectrum of colors as demonstrated in table 1. They can be translucent to opaque.

The aim of this study is first to summarize previous studies on the structure of common opals, then to bring new elements based on the study of gem materials. We want to show that the archetype of the 3D photonic crystal's structure is indeed not the most common structure

for opal in general, and that the lepispheric structure is not the structure the most widespread for common gem opal-CT.

Color	Locality	References
Purple	Madagascar	Lacroix 1896; Fritsch et al. 1999
	Mexico	
Blue-green	Peru	Koivula and Fryer 1984; Koivula and Kammerling 1991a,b Kammerling and Fryer 1994; Fritsch et al. 1999
	Serbia	Kammerling et al. 1995a
	France	Fröhlich et al. 1998
Green	Tanzania	Koivula and Fryer 1984
	Brazil	Cassedanne and Cassedanne 1975
Yellow to orange, opaque	Austria	Niedermayr et al. 1994
	France	Lacroix 1896; Fritsch 1999
Orange to red, translucent	Mexico	e.g. Baron 1958; Heylmun 1983a, b, 1986; Gübelin 1986; Spencer et al. 1992
	Kazakhstan	Holzhey 1991
	Ethiopia	Koivula et al. 1994; Kammerling et al. 1995b; Johnson et al. 1996; Johnson and Koivula 1997; Gauthier et al. 2004
	USA	Smith 1988; Holzhey 1997
Pink	France	Louis et al. 1968; Fritsch et al. 1999
	Peru	Koivula and Kammerling 1991b; Fritsch et al. 2004
	Mexico	Fritsch et al. 2004
	USA	Fritsch et al. 1999

table 1: Body colors taken by opals from various localities worldwide, from the literature.

2. Background

The structure of opals seems to be different for the two mineralogical groups of opals, which are opal-A and opal-CT. These groups were first defined on the basis of X-ray diffraction (XDR) (e.g. Jones and Segnit 1971; Elzea and Rice 1996), then on the basis of Raman spectra (Ostrooumov et al. 1999) which is a non destructive method. They correspond to two different states of crystallinity: opal-A is amorphous, and opal-CT is disordered α -cristobalite with tridymitic stacking (Jones and Segnit 1971). Langer and Flörke (1974) subdivide opal-A into two groups, based on their properties of small angle X-rays scattering:

- Opals-AN (for Network) show no scattering of X-ray at small angles. According to these authors, opals-AN have a glass structure, but to our knowledge, no image have ever been published. Opal-AN is often referred to as “hyalite”.

- Opals-AG (for Gel) is the variety the most widespread. It has a typical structure of non crystalline gel of SiO₂: X-ray scatter at small angle because of the discontinuity in electron density. These opals have the structure of amorphous siliceous glass, containing water. In the literature, the term “opal-A” is typically used to designate opal-AG.

Note that opal-A and -CT are often associated in the literature with an environment of formation, opal-A with a sedimentary environment, and opal-CT with a volcanic one (e.g., Darragh and Gaskin 1966; Sanders and Darragh 1971; Smallwood et al. 1997). This is actually not true in every case, as some opal-A is sometimes found in a volcanic environment. This is the case of Slovakian opal-A that formed in volcanic (andesitic) rocks (Dodony & Takacs, 1980; Rondeau et al., 2004).

2.1. Structure of common opal-AN

The first observation using a SEM of the structure of an opal was published by Jones and colleagues in 1964, on an Australian play-of-color opal. They discovered that the structure is made of a perfect stacking of silica spheres of equal diameter ranging from 150 to 300 nm. This perfect network diffracts visible light and is the cause of the play-of-color, for the adequate range of particle size (Sanders 1964). All common opals-A seems to be also made of these spheres, even if they do not show play-of-color. Those are named “potch opal” by Australian miners. Several reasons have been proposed to explain that common opal-A do not diffract visible light: the spheres can have inhomogeneous diameters, and therefore can not stack regularly (Darragh and Gaskin, 1966; Rau and Amaral, 1969; Sanders and Darragh, 1971); lesss commonly, they can be not spherical but rather irregular (Darragh et al., 1966; Sanders and Darragh, 1971); their diameter can be too large (up to 1000 nm) so that the light diffracted is not a visible wavelength (Cole & Monroe, 1967); the spheres and the cement between have the same refractive index (Graetsch and Ibel 1997).

2.1.1. Cementation and section effect

Opals-A are made of spheres, generally cemented together with little particles (Sanders and Darragh 1971). Spheres are generally so well cemented that a fracture done to prepare an SEM sample passes through the spheres, rather than between them. On a fresh break, it is

rather difficult to observe the structure of opals, but a soft etching reveals the spheres. This applies to the majority of Australian opals-A, except those from Yowah (Queensland) which are only weakly cemented.

These circumstances explain why some artifacts can be observed as a result of the orientation of the sections. For example, the diameter of the spheres is not easy to determine (Sanders and Darragh 1971), because the fracture could pass anywhere through the sphere, not necessarily through the full diameter. For an estimate of the sizes of the spheres (when they all have the same diameter), only the biggest one should be measured.

In some play-of-color samples from South Australia, Akizuki (1970) observed a “fingerprint effect”, which could be seen at low magnification (or with an optical microscope). This section effect is produced by a fracture (for example the fresh break done for SEM analysis), which forms steps between adjacent layers of spheres. The fracture is developing through planes formed by packed spheres (Gauthier 1986). Akizuki (1970) did not specify which proportion of opals show such a section effect.

A unique structure of cementation has been observed for a common white opal from Slovakia (Rondeau et al. 2004): spheres are not all in contact. In this case, a cylindrical “bridge” of silica may link some spheres. The authors hypothesized it could be due to a capillarity phenomenon involving silica deposition from a silica-rich water circulation.

2.1.2. Internal structure of spheres

The internal structure of the spheres was first investigated by Darragh and Gaskin in 1966, right after the first description of opal structure. To reveal the internal structure, the surface was etched (HF attack, see section 3). These authors presented a SEM picture of an Australian opal, in which spheres were made of several successive spherical shells, like an onion.

In 1969, Rau and Amaral hypothesized that this concentric structure was the result of the spheres' formation process, which consists in the creation of a central nucleus, followed by a deposition of silica layers around this nucleus. A precise description of the internal structure is given by Darragh et al. (1966) and Sanders and Darragh (1971). Spheres are composed by one to three concentric shells (five in the biggest spheres). Each shell is about 50 nm in thickness, which represents a layer of silica particles (“primary particles”) of 50 nm diameter. These primary particles were first observed during the growth of synthetic opal (Sanders and Darragh, 1971), and represent the first step in the formation of spheres.

Darragh et al. (1966) and Sanders and Darragh (1971) showed that this concentric structure of spheres is typical of opals from the Central Australian fields, and said that “American opals or equivalent opals” (which may mean opals-CT) do not exhibit such a structure. However, in 1976, Sanders discovers a star opal from Idaho with six shells. Dodony and Takacs (1980) found that spheres of opals from Cervenica, Slovakia (ex- Hungary) show neither internal structure, nor any primary particle. The structure of opal-A has also been documented for deposits in Brazil (Sanders and Murray 1978; Sanders 1980; Gauthier et al. 1995; Gauthier and Fritsch, 2003).

One should note that most studies of opal-A's structure were done on Australian play-of-color opals. The structure of common opals was studied in passing. Also, most of the studies (which were mostly done in the 1960's or the 1970's) were done on replicas, not directly on opal. This could induce some artifacts, especially at high magnification. To the best of our knowledge, the first direct observation on an opal fresh break with a SEM was done in 1986 by Gauthier.

2.2. Structure of common opal-CT

Opal-CT is mainly studied from a geological point of view (for example, opal formed by diatoms, e.g., Clarke 2003). Geologists consider opal-CT as the transitional metastable phase between opal-A and quartz (Flörke et al., 1976), as is the case for biogenic opals (e.g. O'Neil, 1987). Most structural studies were done on such biogenic opals, and not on gem opals, that develop in continental context. The structure corresponding to such opals-CT has been described first by Flörke and colleagues in 1975. Opals-CT are formed of “lepispheres”, which are spherical aggregates of plate-like crystallites of cristobalite of about 2 to 5 μm in diameter. Those authors consider that such a structure is characteristic of many opal deposits.

However, some other structures have been observed:

- Graetsch (1994 and references therein) describes a variety of common opal-CT, named lussatite, with a spherulitic or fibrolitic structure.

- Fritsch and colleagues (1999, 2002, 2004) consider that opals-CT are all formed from an arrangement of nanoparticles of about 10 to 40 nm in diameter. Different structures could result: granular structure, with no particular arrangement of the particles observed, even after HF attack, on common opals-CT, especially fire opals (irrelevant of their geographic origin); fibrous structure in some common pink opals from Mexico and Peru: nanograins coalesce into fibers, using inclusions of palygorskite, a phyllosilicate mineral, as a template.

To summarize, the global idea that merges from all these previous studies is that opal-A is formed of regular spheres, and opal-CT is formed of lepispheres. This study is aimed to test the validity of these ideas by studying a large selection of gem common opals, both A and CT.

3. Materials and methods

3.1. Materials

Samples of common opal were chosen to cover the widest range of gem materials found in the trade (even if they are not always spectacular). They come from different mines in Mexico (89 samples), Honduras (23), Ethiopia (19), Australia (17), France (12), Slovakia (10), Turkey (9), Brazil (7), Tanzania (6), Madagascar (5), Mali (5), Peru (5), U.S.A. (4), Venezuela (4), Austria (3), Kazakhstan (3) and Tchequia (1). Their body color spans almost the entire visible spectrum: blue, green, yellow, orange, red, pink, white, brown, grey and black; they are transparent to opaque. As far as it was possible, for each locality and type of material, a majority of samples deemed typical were analyzed along with some unusual ones, if relevant. The selection comprises both opal-A and opal-CT. Common opals-A examined are not all from Australia, but also from Honduras, Mexico, Slovakia, France, U.S.A., Austria and Brazil. Opals-CT come from all the countries cited above. Samples come from volcanic as well as sedimentary environments.

Part of our study involved a contract to study Mexican opals, which explains the large number of samples from this country. Opals were sampled in the field during four trips to the Mexican high plateaus.

3.2. Methods

A refractometer of Russian manufacture was used to measure the index of refraction (RI) with an optical contact liquid of 1.79 RI. The specific gravity was measured by the hydrostatic method.

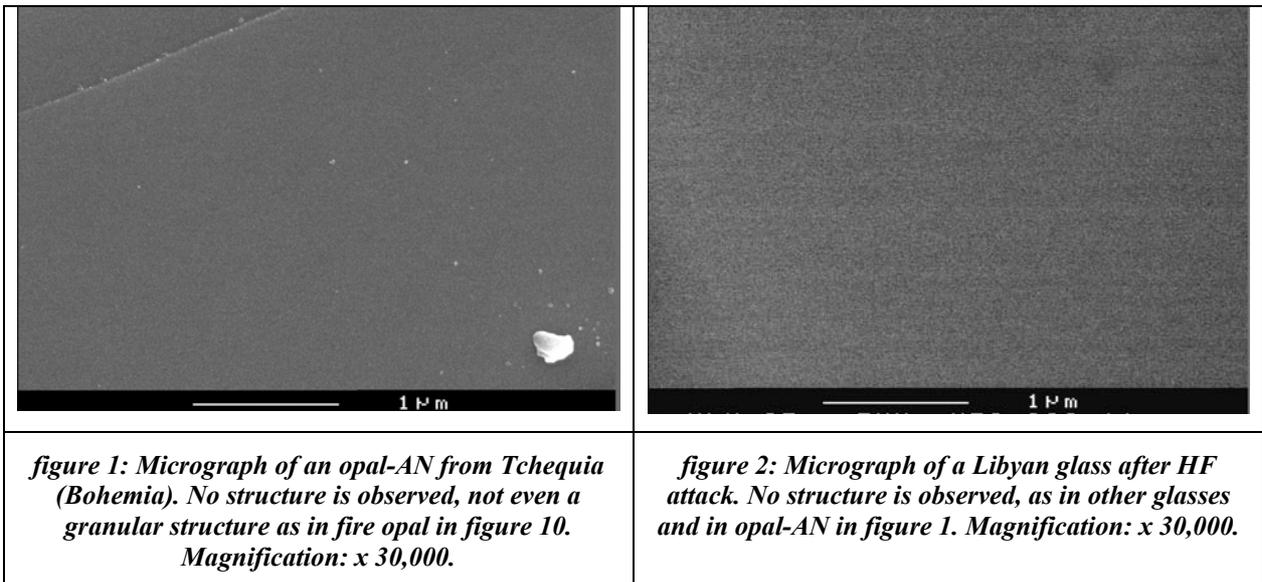
The identification of opal-A or -CT was done with a Bruker RFS 100 Fourier transform Raman spectrometer. To duplicate conditions used by Smallwood et al. (1997) and Ostrooumov et al. (1999), 1000 scans were accumulated at a power of 350 mW and a resolution of 4 cm⁻¹. The Nd YAG laser used for excitation has a wavelength of 1064 nm, preventing most luminescence.

High resolution images were obtained with a scanning electron microscope (SEM) JEOL 6400 equipped with a field-effect electron gun. Two types of samples were prepared for each material: fresh breaks “as is” on splinters, and similar pieces treated with hydrofluoric acid at 10 % volume during 30 seconds (standard attack to reveal opal microstructure). They were metallized with a light coat, about 5 nm thick, of gold-palladium alloy.

4. Results

4.1. Structure of common opal-AN

We analyzed only one sample of opal-AN, first because it is rare, and then, because it is consistent with Langer and Flörke’s description (1974). The sample comes from Bohemia (Tchequia), it is colorless and has the typical botryoidal aspect described by previous authors. The fracture of this kind of opal has a very smooth surface, either on fresh break or after HF attack, as shown in figure 1. This structure is relatively close to that of a glass such as Libyan Desert glass (figure 2). We were not able to discern any micro- or nanostructure by SEM investigation.



4.2. Structure of common opal-AG

Opal-A is known to be made of micro-spheres with or without cement (see details in paragraph 2). As opal-A is typically considered to show play-of-color, we first illustrate how spheres may be arranged into a non-diffracting structure. Second, we investigate the internal sphere substructure to further the observations of Darragh et al. (1966) and Sanders and

Darragh (1971), especially for opals other than Australian. In this paragraph, we also characterize cementation between spheres. We have observed in many samples the effect of compaction, although we did not find mention of it in the literature on natural opals.

4.2.1. Arrangement of spheres not giving rise to play-of-color

4.2.1.1. Spheres of different sizes

Previous works mentioned that if opals are not play-of-color, it is mostly because their spheres are of inhomogeneous diameter. Our work confirms these observations: 45% of common opals-A studied present spheres of inhomogeneous diameter. This is true for opal-AG from all localities except for Australian patch opal, by contrast with published data. We observed that a variation of about 5% in spheres diameter is enough to perturb the network and preclude diffraction. Still, the range of spheres diameter in our samples is 150 to 300 nm, which would be appropriate for diffraction. Much larger or smaller spheres are overall rare (5 %). Figure 3 presents a common opal-A from Mexico, in which spheres are drastically different in size. In this opal, sphere diameter varies from about 250 nm to 2000 nm. A similar range of variation has been observed for about 15 % of the samples from Honduras and Slovakia. In opals from other localities, the variation is not so large. For example, Australian opals' spheres diameter shows a variation of typically 15 %.

Yellow to orange opaque opal from Austria and France ("forcherite" and opal from Saint-Nectaire respectively) is made of very large spheres which diameter range from about 3000 to 8000 nm in diameter. The structure of these opals is often botryoidal, as the spheres coalesce together (figure 4). To our knowledge, opals from these localities show the largest spheres documented in opal.

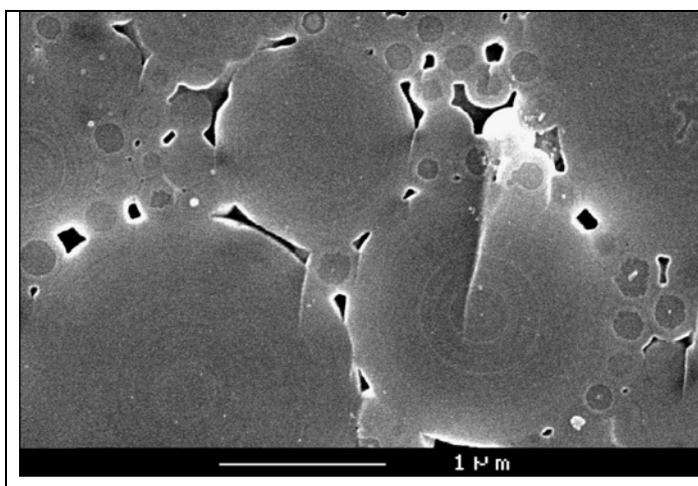
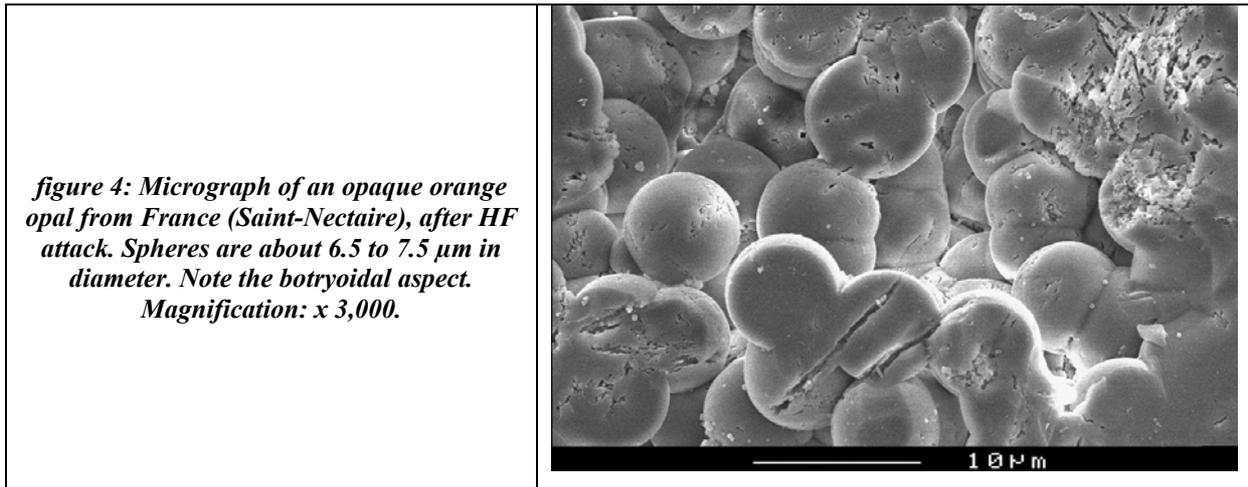


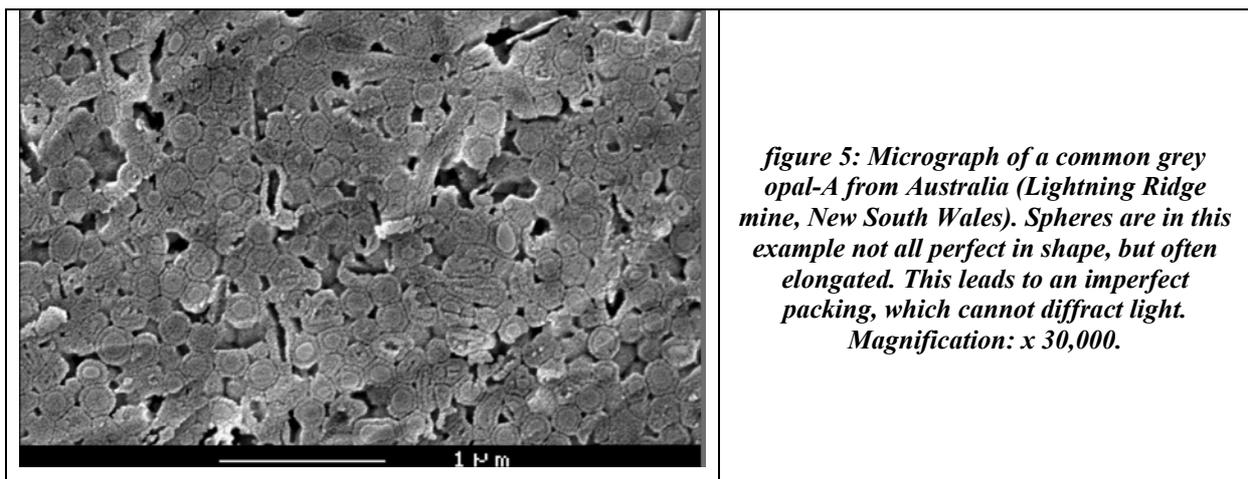
figure 3: Micrograph of an orange common opal-A from Mexico (Mina Iris, Queretaro) after HF attack. Spheres are very varied in size, from about 250 nm to 2 μ m. A concentric structure can be seen on small or large spheres, the larger the sphere, the more numerous the layers. Magnification: x 30,000.



4.2.1.2. Imperfectly shaped spheres

Common opal-A with imperfectly shaped spheres are more abundant than originally believed (Sanders & Darragh, 1971). We observed imperfectly shaped spheres in approximately 30% of our samples, all coming from Australia, and more precisely from the Lightning Ridge area, New South Wales, and Cobber Pedy, South Australia. Figure 5 shows an opal with irregular spheres. Some spheres have an elongated shape, but some others are near spherical. Nevertheless, no regular stacking is possible.

The irregular shape of spheres seems to be the effect of a deformation. Spheres are elongated, as if some pressure had deformed them. They are not broken, that means they were not solid, but still soft when the system were perturbed.

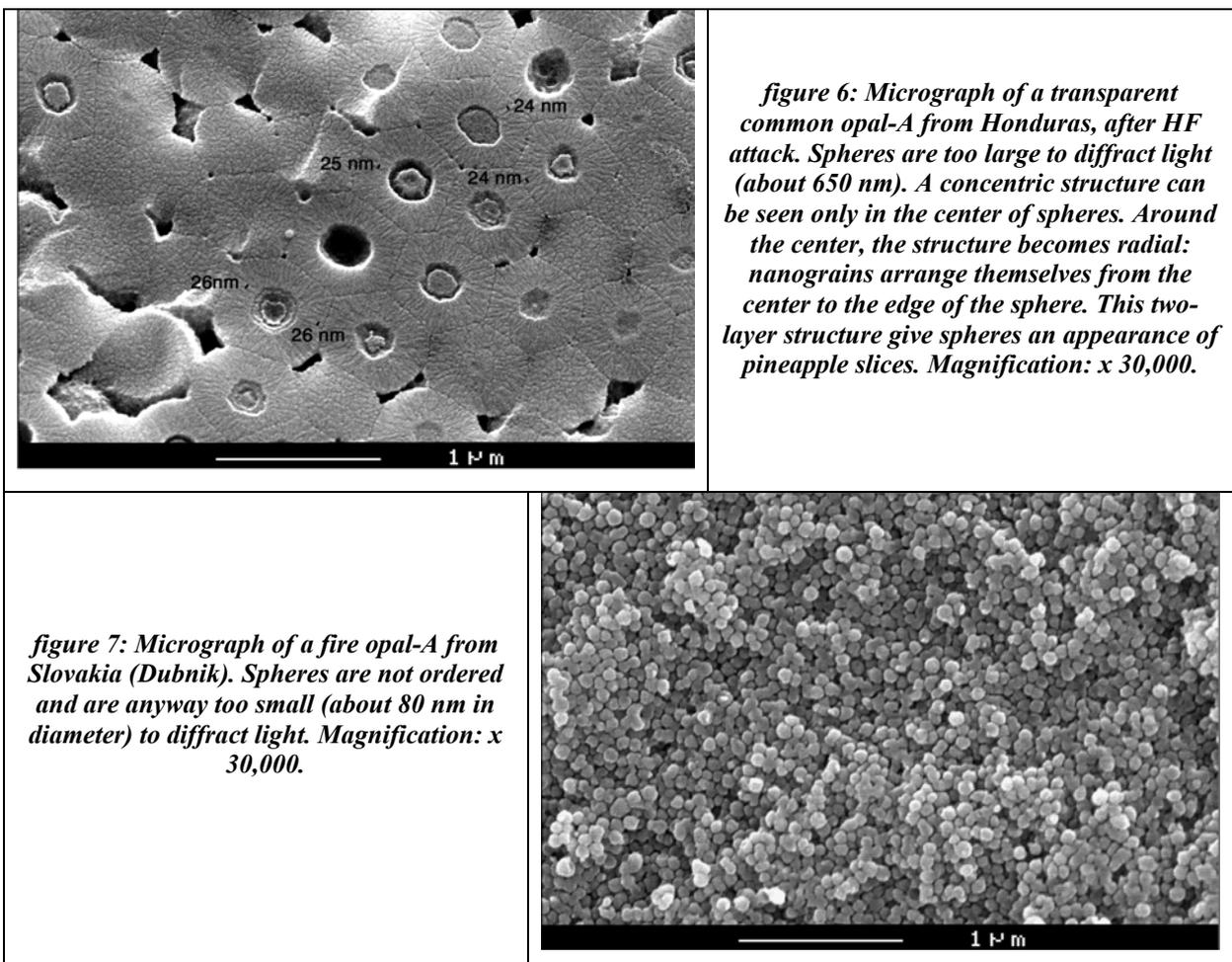


4.2.1.3. Spheres are too large or too small

Previously, we have seen that some authors mentioned that a small number of potch opals had their spheres in a well-packed arrangement, but with too large a diameter (in theory,

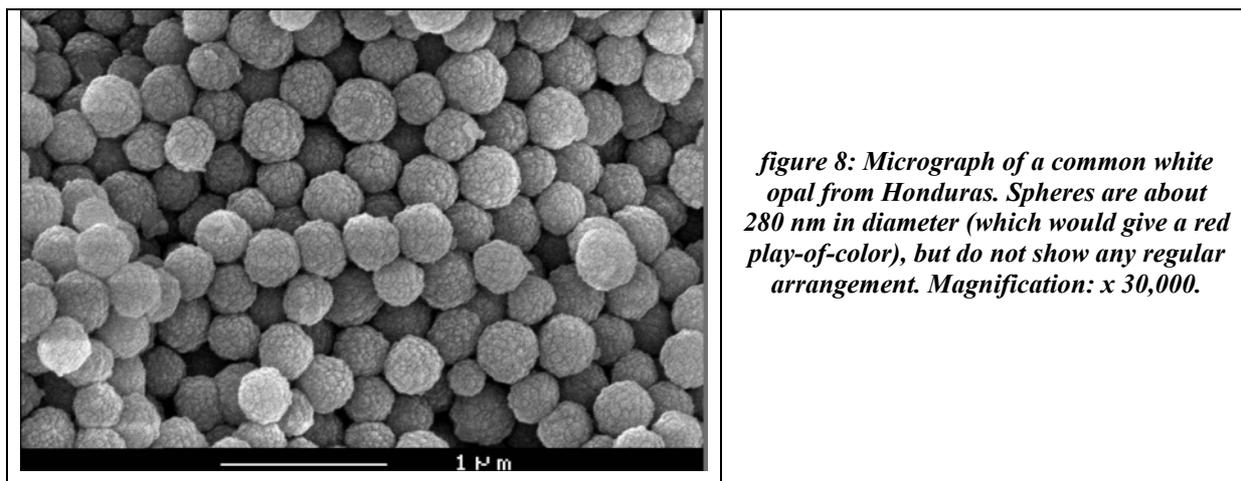
more than 300 nm in diameter). We have documented such a case, but only in one opal from Honduras. This transparent common opal is presented in figure 6: spheres have a diameter of about 650 nm and are well-packed, but this sample does not show any play-of-color.

In theory, spheres too small (less than 140 nm) would not diffract visible light as well. We did not find such a structure. We encountered one opal-A (from Dubnik, Slovakia) showing spheres smaller than those required diffraction (about 80 nm in diameter), but spheres were also not stacked regularly (figure 7).



4.2.1.4. Spheres are not well ordered

Another structure consists in a stacking of spheres of adequate diameter, but those spheres do not form a perfect network. This way for opals-A to be common was never described. Figure 8 presents a common white opal from Honduras, with spheres about 290 nm in diameter (which would produce a red play-of-color), but without regular stacking. We also observed such a structure on opals from Slovakia and Brazil, and it represents about 20 % of common opal-A.



4.2.2. Internal structure of spheres

We encountered two types of internal structure in the spheres of opal-A: a more or less pronounced concentric structure, which is the most common feature, and a radial structure, much rarer.

4.2.2.1. Concentric structure

The internal concentric structure of opal-A spheres was described by Sanders and Darragh (1971) in opals from the central Australian fields. Our observations show that this feature is more common than these authors thought: most opal-A spheres show a more or less pronounced concentric structure, which varies from sample to sample and among deposits. The concentric structure is revealed only through HF attack, and is never visible on fresh breaks. This means that each layer or part of the sphere has to be etched slightly differently from the others in order to produce some topography.

We observed a full range of internal structure of spheres, from almost no structure visible, to a very well-defined concentric structure. For example, opals from Mintabie, Andamooka and Quilpie, South Australia, as well as Madagascar, show nearly no structure. The concentric structure of an opal from Mintabie is presented in figure 9 as an example. At first sight, no structure is visible, only some spheres appear polygonal (because of compaction, as will be discussed later). However, in several spheres, one can see a small depression about 25 nm in diameter in their center (indicated by arrows in figure 9). That means the type of silica in the center was different, and could be dissolved more easily with HF. It seems that spheres grow from this nucleus. This discreet concentric structure is not rare, even in opals from central Australian fields.

The most usual concentric structure is that presented in figure 10. It is a common opal-A from Coober Pedy, South Australia. The spheres are not really well-packed, and HF attack typically reveals some space between them. Most spheres have three easily visible layers, in some cases up to six layers. In one exceptional opal from Slovakia, the successive shells have such a different behavior to HF, that it is possible to distinguish each individual shell (figure 11, alternating clearer and darker zones). The thickness of each shell is approximately 25 nm, which corresponds to the size of the central depression seen in figure 9. Furthermore, one can see that each shell is composed of one layer of small, roughly spherical particles (cf. granular structure, paragraph 4.3.1). Another particularity of this picture is the presence of a sphere containing three nuclei. This is not uncommon and in this particular sample we have observed up to 6 nuclei for a single sphere. Indeed, we documented several common Australian opal-A (15 % of our samples), in which some spheres contain two (and rarely three) nuclei.

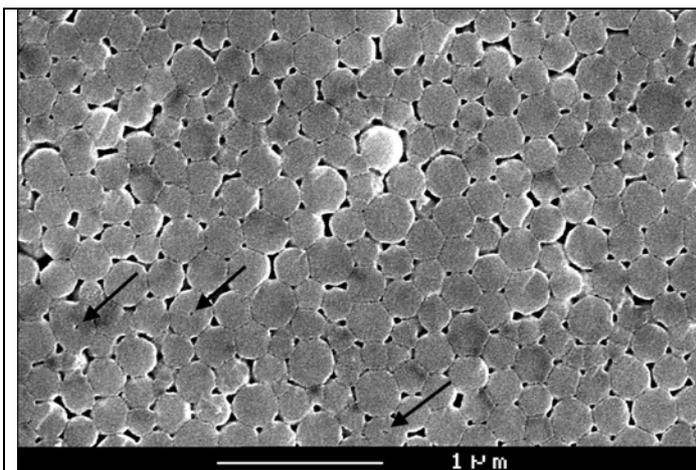
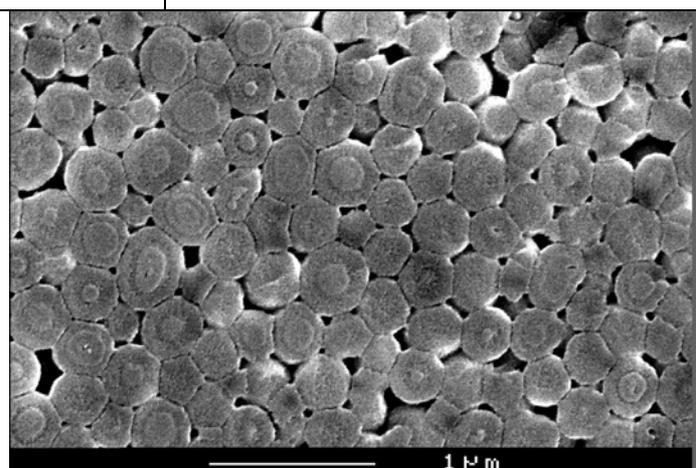
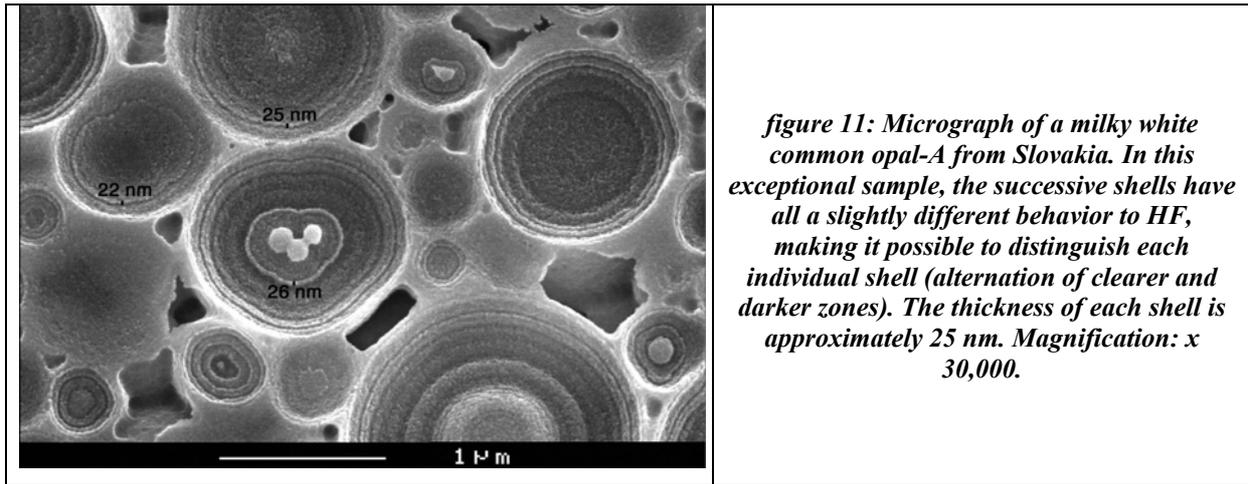


figure 9: Micrograph of a light grey common opal-A from Australia (Mintabie mine, South Australia) after HF attack. Spheres are not exactly of the same size and are not well arranged. Only a few spheres have a concentric structure, which is not well marked: HF attack may reveal a central depression, as those pointed by arrows. Magnification: x 30,000

figure 10: Micrograph of a milky white common opal-A from Australia (Coober Pedy mine, South Australia) after HF attack. This is a typical image for Australian opal-A. The successive concentric layers (mainly three, but up to 6) are well marked. Magnification: x 30,000.





4.2.2.2. Radial structure

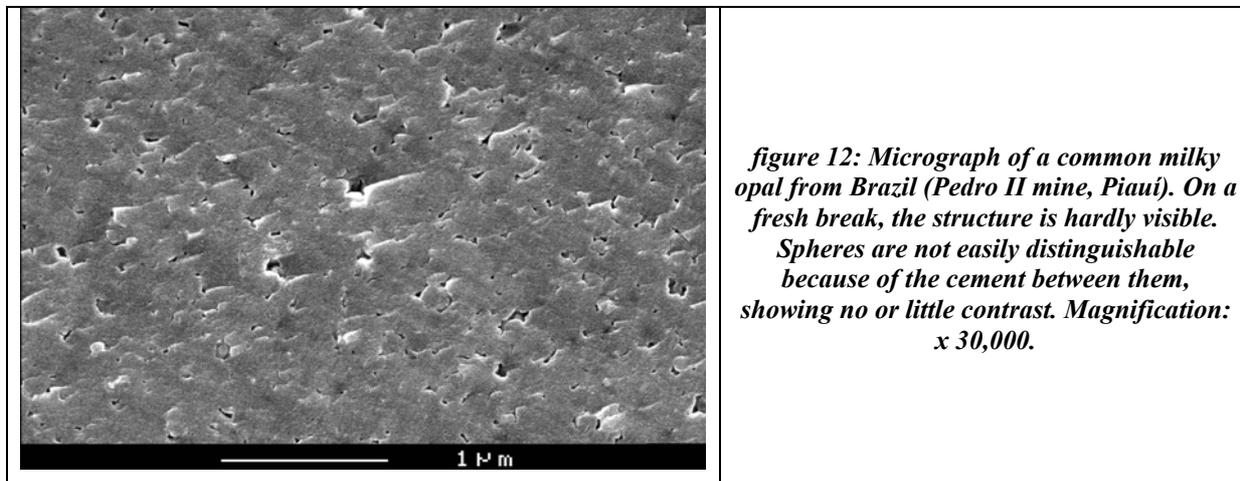
We observed another type of internal structure in spheres of opal-A, which is a radial structure. From our observation, this structure is restricted to opals from Honduras. A micrograph of a transparent opal from this locality is presented in figure 6. The spheres that are cut through the center show a two-layer structure, with a concentric structure (as described above) in the core, and a radial structure around. The transition between the two structures is abrupt. The radial structure is due to the alignment of particles from the center to the edge of spheres. Those particles are about 25 nm in diameter, and seems to be similar to those which compose the concentric structures in other samples. The only apparent difference is the arrangement of those particles. All common opals-A from Honduras (23 samples) show this two-layer “pineapple slice” structure.

4.2.3. Cementation and section effect

After the deposition of spheres, a new phase of silica precipitation can occur. During this event, silica settles into voids between spheres, and becomes a cement. Most opals-A contain such a cement, which fills voids almost entirely, so that the spherical structure is difficult to observe on fresh breaks (figure 12). Spheres are not distinguishable from cement, but both are likely made of the same type of elementary particle. A brief attack with HF reveals the outline of objects because joints are surfaces of preferred dissolution.

The famous picture of opal-A with non-cemented, perfectly formed individual spheres is in fact not that common in nature. We observed no cementation only in few opals from Slovakia (figure 6) and from Honduras (figure 7). Opals-A from Australia, Brazil, France, Madagascar, Mexico and the U.S.A. always contain some cement.

By contrast with opal-CT (see section 4.3.5.), no section effect has been observed on common opal-A although such effects have been previously mentioned for play-of-color opals-A (Akizuki, 1970; Gauthier, 1986).



4.2.4. Compaction of the spheres

The structure of opal-A is thought to be constituted by relatively perfect spheres, as the ones presented in figures 3, 7, 8 or 11. However, it is not always the case. Spheres may be deformed through compaction, after they settle. This compaction leads to polygonalization of the spheres, that is, when spheres are sectioned, a polygonal shape is visible. Such a phenomenon is observed in figure 6, where opal contains regularly stacked spheres (but too large to diffract light). On this example, the compaction is extreme, and there are only a few voids left between spheres. In figures 9 and 10, spheres are not so well packed and the compaction is less intense: spheres are slightly less polygonalized. There is actually no particular deposit in which compaction occurs preferentially. Compaction varies essentially from sample to sample.

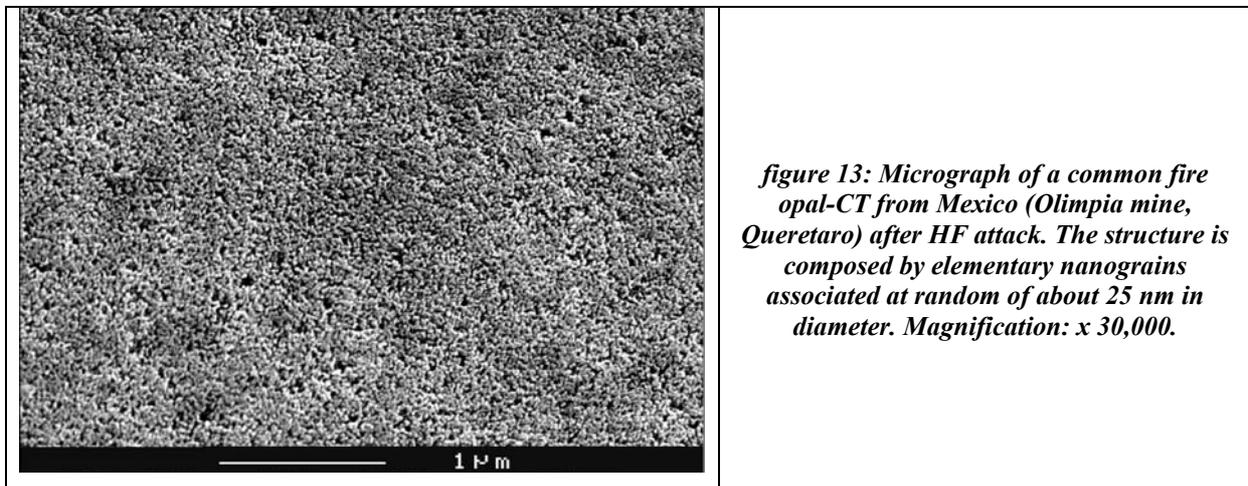
4.3. Structure of common opal-CT

Contrary to opals-A, opals-CT never show true spheres. They have a large variety of structures. However they are always made of elementary silica particles of about 25 nm in diameter, which have been called nanograins (Fritsch et al. 1999). These nanograins may arrange themselves with various degrees of order, from none to four. We describe here structures found in common opal-CT in order of increasing organization.

4.3.1. Random aggregation of individual nanograins.

Nanograins are often randomly arranged, that is with no particular order (figure 13). This is typical of fire opals (transparent bright orange opals). On fresh break, the structure is very compact and vaguely granular. HF attack reveals a somewhat more marked “granular” structure, visible in figure 13. One can see that this structure is composed of individual nanograins, which are only roughly spherical. The size of the grains ranges from about 10 to 50 nm in diameter, with an average at about 25 nm. They are not an artifact of the SEM preparation or HF attack. It is confirmed by atomic force microscopy (AFM), without any preparation or chemical attack of the sample (Fritsch et al. 2002). Such a structure, composed only of individual nanograins, does not make diffraction of light possible: such opals cannot show play-of-color, and they are all common. We observed this structure in some opals from Australia, Brazil, Ethiopia, Kazakhstan, Mexico, Tanzania or Turkey. All these deposits have in common a volcanic environment. There is nothing to distinguish the structure of fire opals as a function of their geographical origin.

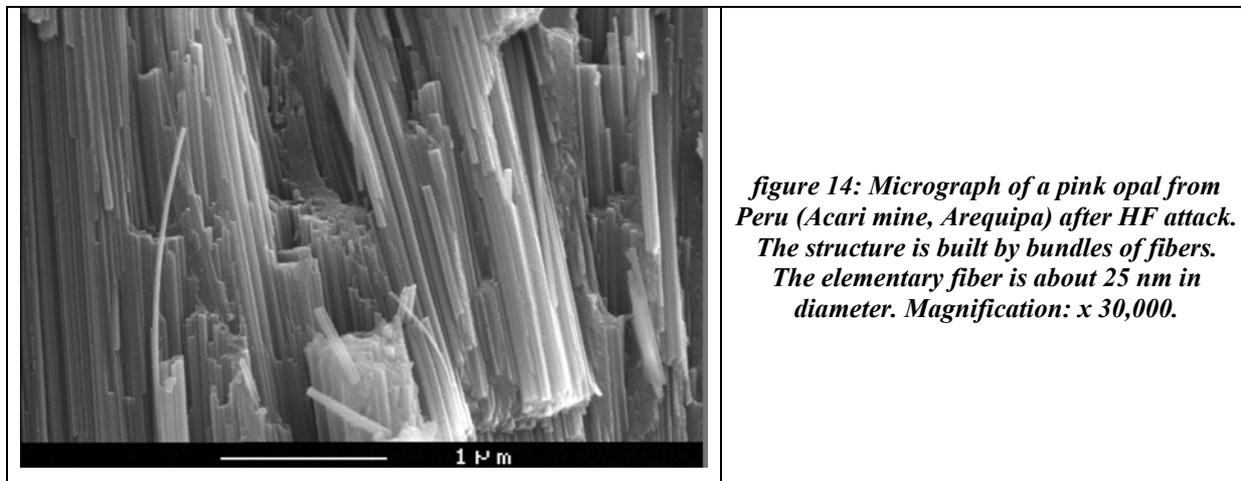
Such a structure is not similar to natural silica glasses to which opal has been compared: the break surface of Libyan Desert glass is very smooth (figure 2), unlike the somewhat rough granular surface of a fresh break of this opal category.



4.3.2. Nanograins arranged in fibers.

The elementary nanograins described above may order themselves in one dimension to form fibers. We observed such an arrangement only in some typically opaque opals from Peru (figure 14) and Mexico (Mapimi and Uruapan areas). The structure is composed of bundles of subparallel fibers (figure 14). A single isolated fiber is about 20 to 25 nm in diameter or a multiple of it, which is the size of the elementary nanograin. It is very long compared to the

base, more than 4 μm typically. The opal fibers are presumably due to the accumulation of nanograins against flat palygorskite crystals (which are abundant in those varieties) and which act as a template (Fritsch et al., 2004).



4.3.3. Nanograins arranged in platelets.

Ordering in two dimensions is obtained when nanograins form tabular, disordered α -cristobalite crystals (figure 15). The elementary platelets are about 25 nm thick (once again, the size of the elementary nanograin) and typically 300 nm width. In figure 15 platelets are well individualized. Their finely crenulated edges reveal the aggregation of elementary nanograins. This is not the most common case: generally, several platelets are associated to form thicker lamellae, observed only after HF attack.

Figure 16 shows a case where tablets are mostly packed by four (about 100 nm thick), sometimes more. The packets often intersect each other, and some cavities are formed between them by this configuration. They do not seem to cross each other at a preferential angle. Most often, the lamellae are oriented at random, leaving very little empty space between them.

This kind of structure is widespread in white opal in general, as cavities are responsible for light scattering and opacity. We documented this structure in samples from Australia (Norseman), Ethiopia, France, Madagascar, Mexico, Turkey, and Venezuela. There is no obvious difference between deposits, even though some deposits are characterized by opals with a more compact structure and a higher number of layers assembled together. For example, opals from Turkey have packets of platelets typically about 300 nm thick, whereas those from Mexico have a thickness of about 100 nm on average.

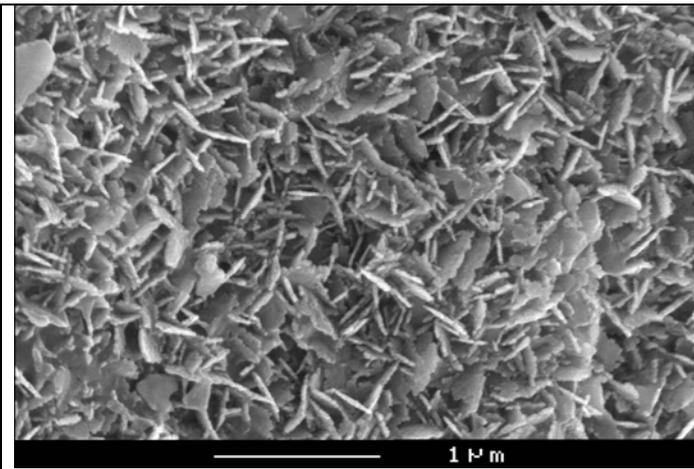
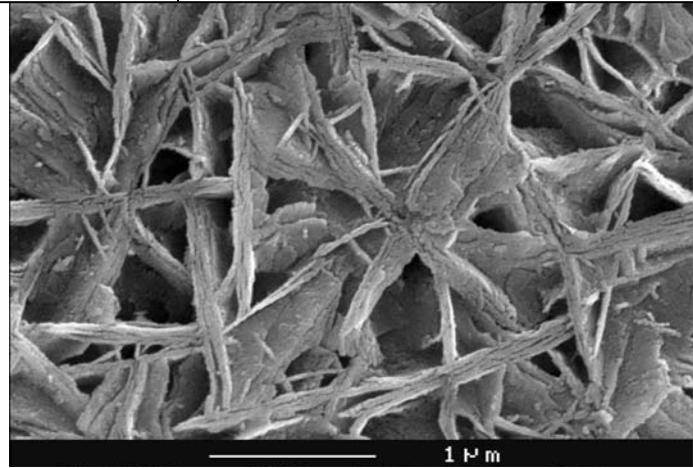


figure 15: Micrograph of a fire opal from Mexico (Cerro Viejo mine, Queretaro) on a fresh break. The structure is made of the random association of platelets, each is about 25 nm thick and 300 nm wide. Elementary nanograins can be seen on their irregular edges. Magnification: x 30,000.

figure 16: Micrograph of a common white opal-CT from Mexico (Las Crucitas mine, Jalisco) after HF attack. Nanograins form tablets which may be stacked together, those bundles crossing each other at random. In this particular sample, as in most Mexican ones, tablets are generally piled up by four. Magnification: x 30,000.

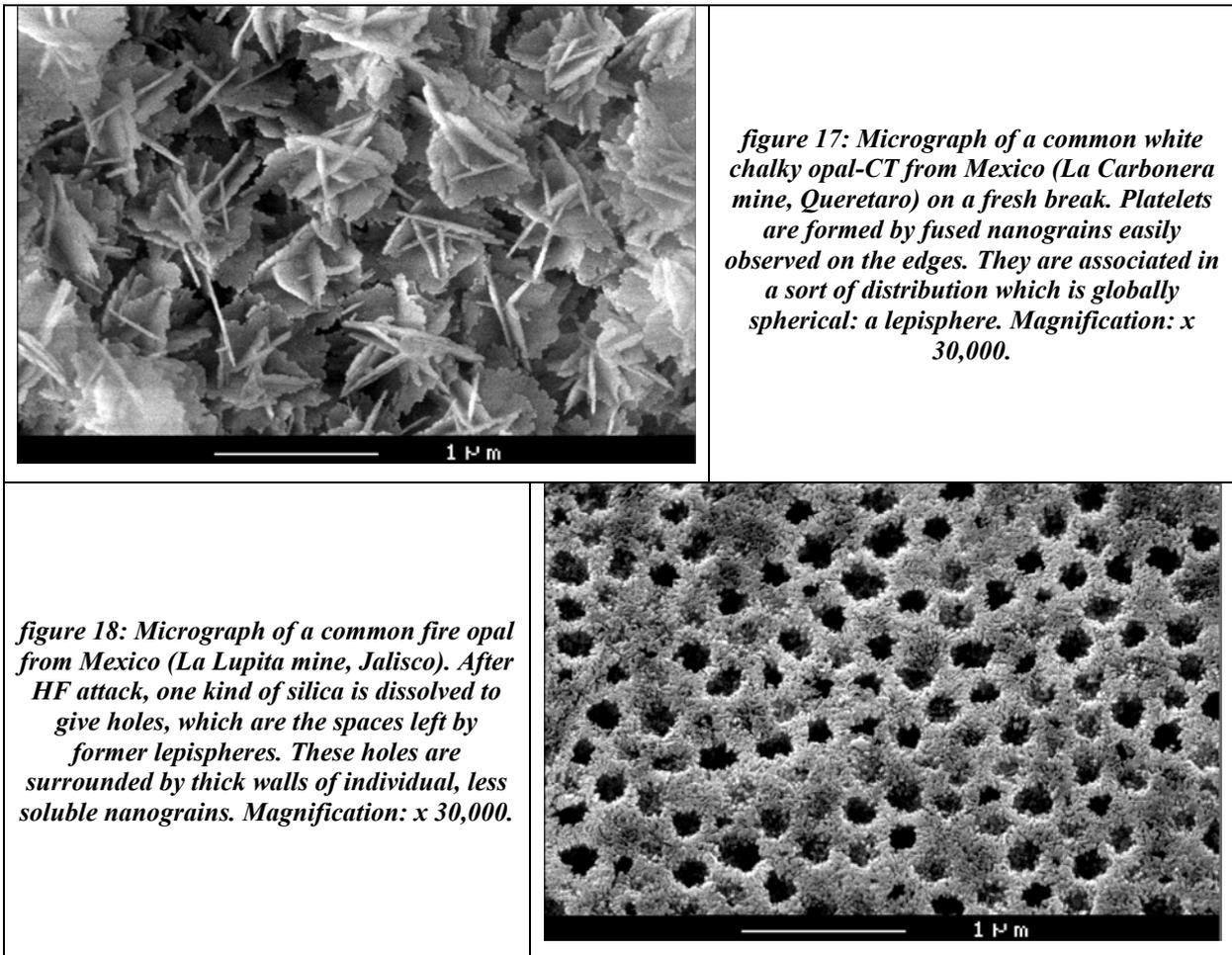


4.3.4. Nanograins arranged in lepispheres.

Platelets described above may cross each other in a specific way, giving rise to a globally spherical aspect, resembling that of a gypsum “desert rose”. This edifice is called a lepisphere (Flörke et al., 1976). This represents pseudo-ordering in three dimensions (figure 17). All tablets have approximately the same diameter with a nearly common center hence the globally spherical form. In figure 17, the lepispheres are about 800 nm in diameter and are not packed regularly. We have observed lepispheres ranging in diameter from about 250 nm to 1000 nm.

This kind of structure is not widespread, and only two samples have shown this structure, they come from Mexico (El Cobano mine, state of Jalisco; La Carbonera mine, state of Queretaro). They were both chalky white.

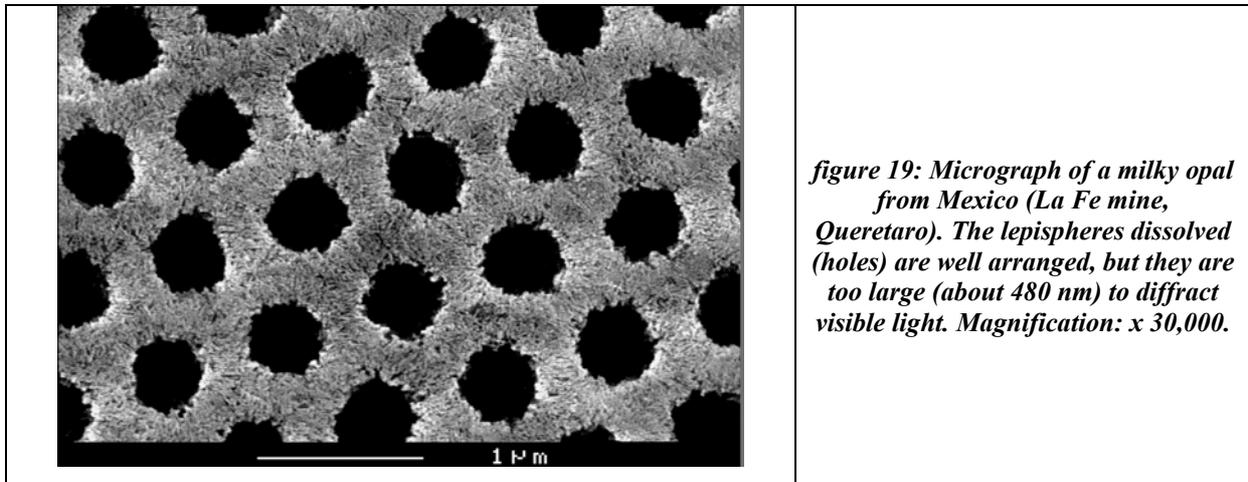
The highest degree of ordering is produced when those lepispheres are themselves ordered in a regular three dimensional network, just like spheres of play-of-color opal-A; then light diffracts on this ordered structure which is no longer common opal. This is the typical structure observed in play-of-color opal-CT (Fritsch et al., 2002).



Lepispheres may or may not be visible on fresh breaks. When they are not visible, fresh break reveals only a somewhat granular structure as in fire opal. Figure 18 presents the surface of a fire opal from Mexico after HF attack. On this picture, one can see some roughly spherical holes surrounded by thick walls made of individual nanograins (of about 25 nm). Lepispheres have been dissolved by HF, leaving holes in their place. In this case, lepispheres are not well-ordered and vary apparently in size (from approximately 100 to 200 nm). In this situation, we cannot look directly at lepispheres themselves, but at their fingerprint. About 15 % of our samples of common opal-CT show such a structure with porous lepispheres embedded in a denser matrix.

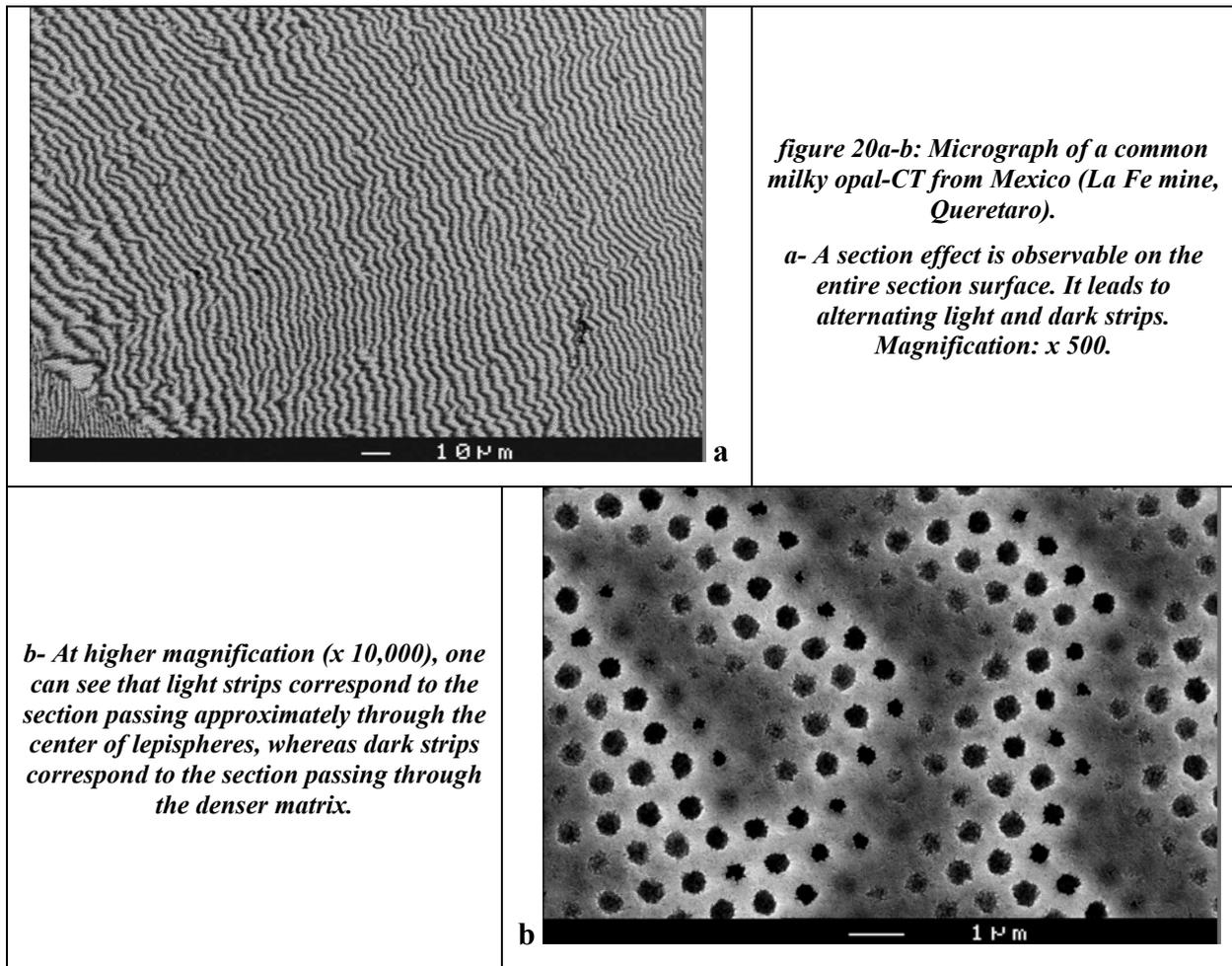
We finally distinguish another variety of common opal-CT, in which lepispheres are well ordered but too large to diffract visible light. This example is illustrated in figure 19, with a milky opal from Mexico, in which spheres are approximately 480 nm in diameter. We documented it for some transparent opals from Honduras, Mexico, Somalia and Ethiopia, without distinction of body color. The biggest monodisperse well-ordered dense lepispheres

are up to 800 nm in diameter (Mexico, state of Jalisco, Magdalena mine). Note that such opals could probably diffract light in the infrared region.



4.3.5. Section effects

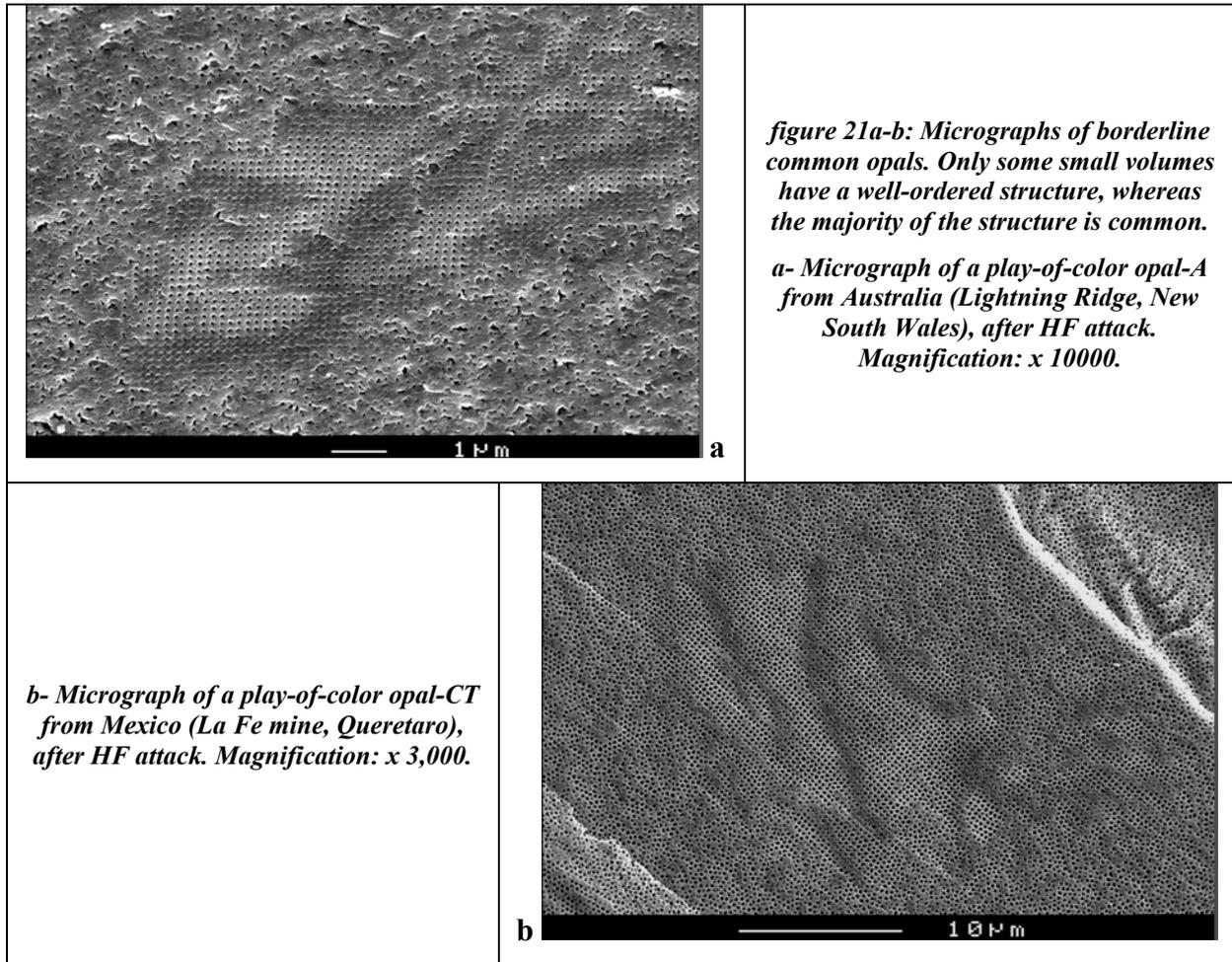
If section effects have been described for opal-A (Akizuki 1970; Gauthier 1986), nothing has been published for opal-CT. We observed this effect in approximately two third of our common opals-CT with a structure made of lepispheres with matrix. Figure 20a-b presents a common opal-CT in which lepispheres are well ordered but too large to diffract visible light. In this section, one can see light and dark strips corresponding to “steps” between the different layers of lepispheres. The light strip corresponds to the section passing approximately through the center of lepispheres corresponding to a charge effect, whereas dark strip corresponds to the section passing through the denser matrix between lepispheres. We also observed this phenomenon with lepispheres that are not well ordered, but the effect is then logically less marked.



5. Discussion

5.1. Common and play-of-color opal: where to draw the line?

We have encountered some samples that are at the limit of common and play-of-color opal. Their general aspect is that of a play-of-color opal of lower quality. Only small domains have well-ordered spheres (fig. 21a and 21b). As these opals are mostly disordered, they are common opals if one judges by volume. However, they are play-of-color opals based on their appearance, which is the criterion for the gemological classification. Such a texture is not uncommon (about 20 % of the samples seen for each locality) and it is found in both opal-A (fig. 21a) and opal-CT (fig. 21b). The structural limit between common and play-of-color opal is therefore not as clear cut as one could think.



5.2. The nanograin is the elementary building block of each kind of opal.

In this study, we have shown that all opals-AG and opals-CT are built from a primary particle of about 25 nm in diameter. This particle was observed in previous work on opals-A replica by SEM (Darragh et al. 1966; Sanders and Darragh 1971), and on opals-CT by SEM and AFM (Fritsch et al. 1999, 2002, 2004). These last authors named this primary particle a “nanograin” in opals-CT. We propose to extend this appellation to opals-AG. However, opals-AN seem not to follow this rule, as no structure is visible.

The arrangement of nanograins seems to depend on the mineralogical variety of opal. Also, they are obviously different at the molecular scale, as demonstrated by XRD and Raman spectroscopy (Jones and Segnit 1971, Elzea and Rice 1996; Smallwood, 1997; Ostrooumov et al. 1999). Although they look similar in the SEM, nanograins of opals-AG and -CT must be of a different nature. Also, within a cemented opal, would it be A or CT, the fact that the cement nanograins are more soluble than those in the (lepi)spheres (see fig. 3, 6, 10, 11 and 18 for example) is suggestive of a slightly different nature.

5.3. Influence of growth speed on the internal structure of spheres

Nanograins of opals-AG generally arrange themselves in spheres, which show a concentric structure. But opals-AG from Honduras show another kind of structure, in which nanograins arranged in a radial way, after a period of concentric growth. If we compare this with the growth of monocrystals (even if opals are not monocrystals), concentric growth occurs typically in a stable environment. On the contrary, radial growth is typical of fast growth (Sunagawa 2005). This suggests that conditions of formation may have changed during the growth of the individuals spheres. Similar changes are classically attributed to an increasing concentration of silica or a decreasing temperature.

The structure of opals-CT may also be the result of variation in growth rate. We propose that the structure with random piling of individual nanograins takes place when the growth rate is relatively fast (high concentration), and nanograins do not have time to arrange themselves in the gel. On the contrary, lepispheres might form when the growth rate is fairly low. The structure in tablets or platelets would then likely represent an intermediate stage.

5.4. Imperfect conditions lead to an imperfect network, thus to common opal.

Since opal has been first synthesized, it is known that there are a lot of parameters to control in order to obtain a well ordered array of monodisperse silica spheres (e.g. Darragh et al. 1966; Stöber et al. 1968; Filin et al. 2002). However, Darragh and colleagues (1966) and Filin and colleagues (2002) explained that the concentration in silica in the original gel is a predominant factor. Darragh and colleagues (1966) specified that the less concentrated the gel is, the less small spheres it will form. The right solution is obtained for a medium (no value specified) concentration of silica, which would form spheres of about 150 to 300 nm in size: the aggregation of nanograins in an isotropic gel would produce monodisperse spheres, which would settle when they reach 150 to 300 nm in diameter. When the gel is too concentrated, nanograins could not move freely and the aggregation is made at random, forming polydisperse spheres. Filin and colleagues (2002) further confirms that such an overconcentrated solution would not make a regular stacking possible.

With these guidelines, we suggest processes for the formation of the different structures of common opal (especially opal-A):

- In a highly diluted solution, spheres will settle only when they reach at least 150 nm in diameter, not before. This explains why there is almost no opal with spheres of a diameter lower than 100 nm.

- On the contrary, a highly concentrated solution can produce monodisperse spheres, but without any regular arrangement. It may also produce the polydisperse spheres we have observed in opal-A (sometimes with drastically different diameters) and in opal-CT. Spheres likely all form at the same time, as we never observed any graded bedding (positive or negative).

These elements however do not explain how spheres (of opal-CT or -AG) bigger than 400 nm (the biggest monodisperse spheres observed in correct condition of silica saturation by Darragh et al. 1966) could be monodisperse. Maybe the observation of these authors should be extended to a diameter of about 800 nm under rare conditions, as suggested by our observations, with a preferential settling for spheres between 150 to 300 nm. Silica gel in volcanic environment can be subjected to a flow that is susceptible to lower its viscosity, and hence induce the settlement of such large spheres.

5.5. Cementation

Cementation of spheres or lepispheres generally occurs in opals-AG and -CT respectively. From its position in the structure, we propose that cementation is a late event, which takes place after the formation of spheres. This cementation consists in the accumulation of nanograins in the voids of the existing structures. As the cementation material is structurally different from the sphere's structure, it must be different in terms of crystallinity and/or chemistry (water content in particular).

This could explain the specific etching behavior of the cementation nanograins. In opal-A they are preferentially dissolved by HF attack, whereas in opal-CT the lepispheres are preferentially dissolved.

This difference between spheres and cement also explains the phenomenon of light diffraction observed in play-of-color opals, as the diffraction is due to the regular succession of layers of contrasted index of refraction (Raman & Jayaraman, 1955). Indeed, if spheres are well-stacked and of the right size but have the same index of refraction as the cement, diffraction of light cannot occur. We never documented such a case, neither in opal-A nor in opal-CT.

5.6. Formation environment of gem opal-A and -CT

The structure of common opal may provide indirect information regarding its mode of formation. Gem opals-A and opals-CT have long been associated to a formation in

respectively a sedimentary and a volcanic environment (e.g., Sanders and Darragh 1971; Sanders 1985; Smallwood et al. 1997). Opal structure has been associated with this idea, i.e. structure based on lepispheres in volcanic environment, and structure based on spheres in a sedimentary environment. But in some cases, contrary to the general trend, opal-A is found in a volcanic environment, as we documented in Honduras, Mexico or Slovakia.

For the formation of both opal-A and -CT to be possible, the host rock must contain some empty volumes. Then weathering of silicic rock must occur to bring silica and water. This alteration may occur for sedimentary or volcanic rocks, such as sandstones or rhyolites (or any other rock which contains a high concentration of Si). Rondeau and colleagues (2004) explained that the formation of opal-A in the volcanic environment of Dubnik, Slovakia, is due to a tectonic stage providing cavities and silica-rich circulating fluids at low temperature (about 45°C). These authors proposed to extend this explanation to the formation of all opal-A. They mentioned that opal-CT, on the opposite, is formed at higher temperatures, about 170°C, related to a volcanic event.

In a sedimentary environment, a tectonic event is needed to open voids in the rock (e.g. Payette 1999), whereas some volcanic rocks have already some cavities of different sizes resulting from various gas-releasing processes.

- Then, if the weathering takes place just after a volcanic event, the circulating fluids will be at a relatively high temperature. Opal-CT will precipitate with a lepispheric structure when the temperature is around 170°C.

- If the weathering is not combined with a volcanic event, opal-A will precipitate. This explains that opal-A can be found in voids of both sedimentary and volcanic rocks, at low temperature. The structure based on spheres seems to occur when the temperature is low.

However, other factors may play a role as well. Note that if the weathering process occurs together with the tectonic event, the environment is disturbed and the formation of play-of-color opal and maybe of common opal as well could not take place.

Another widespread idea is that opal-CT comes necessarily from the transformation of opal-A, being the intermediate stage for the formation of quartz (e.g. Flörke et al. 1975; Leinen 1985; Jansen and Van der Gaast 1988). But this applies only to biogenic opal-CT (produced by diatoms for example) formed in deep sea and subjected to intense diagenesis. It is no longer true for gem opal because of their color and/or translucency. Indeed, in all opal deposits we have visited, there is absolutely no evidence that opal-CT did not form directly. The lepispheric structure is not derived from the opal-A spherical structure. On the contrary,

the few opals-A found in dominantly opal-CT deposits results clearly from secondary processes such as stalactites / stalagmite formation, crust or concretions. Also, opal-CT shows clear evidence of dissolution in some amygdales and cavities. Opal-A is therefore not always the primary opal formed.

6. Conclusion

This study on common opals structure puts in question some commonly accepted concepts. It has shown that the structure is more varied than generally believed, and is always based on the same elementary building block which is a nanograin of about 25 nm in diameter. The only exception is the rare opal-AN (hyalite) which has an homogeneous texture close to that of a glass. The well-known structure based on individualized lepispheres of biogenic opal-CT is in fact the rarest kind of structure in gem opal-CT. In the gem material, the nanograins may have no ordering (aggregation of individual nanograins) or may form lepispheres, with an intermediate stage of tablets or platelets.

All the different structures described here, from micro- to nanoscale, reflect different conditions of formation. Temperature may be one factor which determines the formation of opal-A versus opal-CT. Nanograins ordering may depend on the growth speed imposed by the physical chemistry of the gel from which opal settles.

Results obtained in this study open new avenues for opal research. For example, an investigation at the nanometric scale is necessary to resolve the problem of characterizing nanograins of opal-A and -CT and their different behavior to HF. Scanning Near-field Optical Microscopy (SNOM) might become a good when its sensitivity will be adequate to measure small variations in Raman spectra of poor Raman scatterers such as opal.

For a better comprehension of the formation processes, the production of synthetic opals mimicking the structure of natural ones is the most direct way to learn about the factors leading to a specific structure. At present, only opal-A is synthesized. Opal-CT was once obtained by the transformation of a synthetic opal-A (Flörke et al. 1975), but never directly. Maybe some factors other than pH or silica concentration should be taken into account to control opal growth; from our observations, temperature is also a likely candidate.

Acknowledgements

The authors are grateful to ECOS contract number M98P02 for financial support. Deocleciano Bittencourt Rosa, François Champreux, Jean-Pierre Gauthier, Susan Hendrickson, Jaroslav Hyrsl, Yves Lulzac, Francesco Mazzero, Sadao and Satochi Mochizuki, Blanca Mocquet, Juergen Schuetz, Cédric Simonet, Mark Tremonti and Alexandre Wolkonsky, provided information and samples.

References

- Akizuki, M. (1970) Fractured surface of opal. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 28, 57-61.
- Barnes, L.C., Townsend, I.J., Robertson, R.S. and Scott, D.C. (1992). *Opal: South Australia's Gemstone*. Eds: Handbook (number 5), Australia.
- Barron, E.M. (1958) The gem minerals of Mexico. *Lapidary Journal*, 12, 1,4-16
- Bayliss, P. and Males, P.A. (1965) The mineralogical similarity of precious and common opal from Australia. *Mineralogical Magazine*, 35, 429-431.
- Botz, R. and Bohrmann, G. (1991) Low-temperature opal-CT precipitation in Antarctic deep-sea sediments: evidence from oxygen isotopes. *Earth and Planetary Science Letters*, 107, 612-617.
- Cassedanne, J.P. and Cassedanne, J.O. (1975) L'opale verte de la Fazenda Brejinho (Brésil). *Bulletin de l'association française de gemmologie*, 45, 6-7.
- Chang, X., Cao, J., Ji, H., Fang, B., Feng, J., Pan, L., Zhang, F. and Wang, H. (2005) Solvothermal synthesis of 3D photonic crystals based on ZnS/opal system. *Materials of Chemistry and Physics*, 89, 6-10.
- Clarke, J. (2003) The occurrence and significance of biogenic opal in the regolith. *Earth-Science Reviews*, 60, 175-194.
- Cole, S.H. and Monroe, E.A. (1967) Electron microscope studies of the structure of opal. *Journal of Applied Physics*, 38, 1872-1873.
- Darragh, P.J. and Gaskin, A. J. (1966) The nature and origin of opal. *Australian Gemmologist*, 66, 80-90.
- Darragh, P.J., Gaskin, A.J., Terrell, B.C. and Sanders, J.V. (1966) Origin of precious opal. *Nature*, 209, 13-16.

- Dodony, I. and Takacs, J. (1980) Structure of precious opal from Cervenica. *Annales Universitatis Scientiarum Budapestinensis de Rolando Eötvös nominante, Sectio Geologica*, 22, 37-50.
- Elsass, F., Dubroeuq, D. and Thiry, M. (2000). Diagenesis of silica minerals from clay minerals in volcanic soils of Mexico. *Clays and Clay Minerals*, 35, 477-489.
- 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.
- Eyles, W.C. (1964) *The book of opals*, 224 p. Eds: Charles E. Tutler Company, Rutland, Vermont and Tokyo.
- Filin, S.V., Puzynin, A.I. and Samoïlov, V.N. (2003) Some aspects of precious opal research. *Australian Gemmologist*, 21, 278-282.
- Flörke, O.W., Jones, J.B. and Segnit, E.R. (1975) Opal-CT crystals. *Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte*, 369-377.
- Flörke, O.W., Hollman, R., Von Rad, U. and Roesch, H. (1976). Intergrowth and twinning in opal-CT lepispheres. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 58, 235-242.
- Flörke, O.W., Graetsch, H., Martin, B., Röller, K. and Wirth, R. (1991) Nomenclature of micro- and non-crystalline silica minerals, based on structure and microstructure. *Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte*, 163, 19-42.
- Fritsch, E., Rondeau, B., Ostrooumov, M., Lasnier, B., Marie, A.M., Barrault, A., Wery, J., Connoué, J., and Lefrant, S. (1999) Découvertes récentes sur l'opale, *Revue de gemmologie a.f.g.* n°138/139, 34-40.
- Fritsch, E., Ostrooumov, M., Rondeau, B., Barreau, A., Albertini, D., Marie A.M., Lasnier, B. and Wery, J. (2002) Mexican gem opal : nano- and micro-structure, origin of colour and comparison with other common opals of gemmological significance. *The Australian Gemmologist*, 21, 230- 233.
- Fritsch, E., Gaillou, E, Ostrooumov, M., Rondeau, B., Devouard, B. and Barreau, A. (2004) Relationship between nanostructure and optical absorption in fibrous pink opals from Mexico and Peru. *European Journal of Mineralogy*, 16, 743-752.
- Fröhlich, F., Mari, G. and Mari, D. (1998) Les silifications hydrothermales à opale de Biot (Alpes-Maritimes). *Riviéra Scientifique*, 15-28.
- Gauthier, J.-P. (1986) L'opale noble au microscope électronique. *Revue de gemmologie a.f.g.*, 86, 21-26.
- Gauthier, J.-P. and Fritsch, E. (2003) Une rareté structurale : l'opale noble bidisperse. *Revue de gemmologie a.f.g.*, 148, 32-35.

- Gauthier, J.-P., Caseiro, J., Rantsordas, S. and Rosa, D.B. (1995) Nouvelle structure d'empilement compact dans l'opale noble du Brésil. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Serie II, Sciences de la Terre et des Planètes*, 320, 373-379.
- Gauthier, J.P., Mazzero, F., Mandaba, Y. and Fritsch, E. (2004) L'opale d'Ethiopie : gemmologie ordinaire et caractéristiques exceptionnelles. *Revue de gemmologie a.f.g.*, n°149, pp. 15-23.
- Graetsch, H. (1994) Structural characteristics of opaline and microcrystalline silica minerals. In: *Silica Physical behavior, geochemistry and materials applications*, Edt. Heaney P.J., Prewitt C.T., Gibbs G.V. *Reviews in mineralogy*, p. 209-232.
- Graetsch, H. and Ibel, K. (1997) Small angle neutron scattering by opals. *Physics and Chemistry of Minerals*, 24, 102-108.
- Gübelin, E. (1986) Les opales mexicaines. *Revue de l'association française de gemmologie*, 88, 3-6.
- Heylmun, E.B. (1983a) Opal localities in west central Mexico. *Lapidary journal*, 7, 598-602.
- Heylmun, E.B. (1983b) Four opal localities in Mexico. *Lapidary Journal*, 9, 880-882.
- Heylmun, E.B. (1986) Opal from Magdalena. *Lapidary Journal*, 6, 49-53.
- Holzhey, G. (1997) Feueropal von Opal Butte, Oregon, USA. *Zeitung Deutsche Gemmologische Gesellschaft*, 46, 3, 161-167.
- Jansen, J.H.F. and Van der Gaast, S.J. (1988) Accumulation and dissolution of opal in quaternary sediments of the Zaire deep-sea fan (northeastern Angola Basin). *Marine Geology*, 83, 1-7.
- Johnson, M.L. and Koivula, J.I. (1997) More on opal from Shewa, Ethiopia (Gem news). *Gems & Gemology*, 33, 3, 225.
- Johnson, M.L., Kammerling, R.C., DeGhionno, D.G. and Koivula, J.I. (1996) Opal from Shewa province, Ethiopia. *Gems & Gemology*, 32, 2, 112-120.
- Jones, J.B. and Segnit, E.R. (1971) The nature of opal. Part 1: Nomenclature and constituent phases. *Journal of the Geological Society of Australia*, 18, 57-68.
- Jones, J.B., Sanders, J.V. and Segnit, E.R. (1964) Structure of opal. *Nature*, 204, 990-991.
- Jonsson, F., Sotomayor, T., Seekamp, J., Schniederger, M., Tiedemann, A., Jianhui, Y., and Zentel, R. (2005) Artificially inscribed defects in opal photonic crystals. *Microelectronic Engineering*, 78-79, 429-435.
- Kammerling R.C. and Fryer C.W. (1994) Opal translucent greenish blue (Gem news). *Gems & Gemology*, 30, 1, 43-44.

- Kammerling, R.C., Koivula, J.I., Johnson, M.L. and Fritsch, E. (1995a) Green opal from Serbia (Gem news). *Gems & Gemology*, 31, 3, 208.
- Kammerling, R.C., Koivula, J.I., Fritsch, E. (1995b) Update on opal from Ethiopia (Gem news). *Gems & Gemology*, 31, 2, 132.
- Kastner, M., Keene, J.B. and Gieskes, J.M. (1977) Diagenesis of siliceous oozes-I. Chemical controls of the rate of opal-A to opal-CT transformation. An experimental study. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 41, 1041-1059.
- Koivula, J.I. and Fryer, C.W. (1984) Green opal from East Africa. *Gems & Gemology*, 20, 4, 226-227.
- Koivula, J.I. and Kammerling, R.C. (1991a) Fine greenish blue opal (Gem news). *Gems & Gemology*, 27, 2, 120-121.
- Koivula, J.I., and Kammerling, R.C. (1991b) More on Peruvian Opal (Gem news). *Gems & Gemology*, 27, 4, 259-260.
- Koivula, J.I., Kammerling, R.C., and Fritsch, E. (1994) Opal from Ethiopia (Gem news). *Gems & Gemology*, 30, 1, 52-53.
- Lacroix A. (1896) *Minéralogie de la France*, 446 p. Reediting in 1962 by A. Blanchard, Paris.
- Landon, P., Gilleland, C., Jarvis, B., Waters B., Inoue, K. and Glosser, R. (2005) Self-Assembly of Colloidal Silica into Opals with Large Ordered, Single Crystals. *Colloids Surf. A*, 259.
- 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 $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ minerals. *Fortschritte der Mineralogie*, 52, 18.
- Leechman, F. (1984) *The opal Book A complete guide to the famous gemstone*, 264p. Edt: Lansdowne Press, Sydney (first edition: 1961).
- Leinen, M. (1985) Techniques for determining opal in deep-sea sediments: a comparison of radiolarian counts and X-ray diffraction data. *Marine Micropaleontology*, 9, 375-383.
- Louis, M., Guillemin, C.J., Goni, J.C. and Ragot, J.P. (1968) Coloration rose-carmin d'une sépiolite Eocène, la quincyte, par des pigments organiques. *Advanced in Organic Geochemistry*, 553-566.
- Monroe, E.A., Sass, D.B. and Cole, S.H. (1969) Stacking faults and polytypism in opal, $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. *Acta Crystallographica A*, 25, 578-580.
- Murray, M.J. and Sanders, J.V. (1980) Close-packed structures of spheres of two different sizes. II. The packing densities of likely arrangements. *Philosophical Magazine A Physics of Condensed Matter, Defects and Mechanical Properties*, 42, 721-40.

- Niedermayr, V.G., Bojar, H.P., Brandstätter, F., Hammer, V.M.F., Moser, B., Postl, W. and Taucher, J. (1994) Neue Mineralfunde aus Österreich XIII. 959: Arsenolith, Realgar und Auripigment im "Forcherit" vom Ingeringgraben bei Knittelfeld, Steiermark. Carinthia II, 184, 104, 243-275.
- O'Neil, J.R.; (1987) Preservation of H, C and O isotopic ratios in the low temperature environment. In Stable isotope geochemistry of low temperature processes, short course handbook, T.K. Kyser ed., Mineralogical Association of Canada, vol. 13, pp. 85-128.
- Ostrooumov, M., Fritsch, E., Lasnier, B. and Lefrant, S. (1999) Spectres Raman des opales : aspect diagnostique et aide à la classification. European Journal of Mineralogy, 11, 899-908.
- Payette, F. (1999) A propos de l'opale australienne. Revue de gemmologie a.f.g., 138-139, 67-71.
- Raman, C.V., Jayaraman, A. (1955) The structure and optical behaviour of iridescent opal. Proceedings of the Indian Academy of Science A, 38, 343-354.
- Rau, R.C. and Amaral, E.J. (1969) Electron microscopy of precious opal. Metallography, 2, 323-28.
- 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.
- Sanders, J.V. (1964) Colour of precious opal. Nature, 204, 1151-1153.
- Sanders, J.V. (1976) The structure of star opals. Acta Crystallographica A, 32, 334-338.
- Sanders, J.V. (1980) Close-packed structures of spheres of two different sizes. I. Observations on natural opal. Philosophical Magazine A (Physics of Condensed Matter, Defects and Mechanical Properties), 42, 705-720.
- Sanders, J.V. (1985) Structure of opals. Journal de physique, colloque C3, 46, p. C3-1.
- Sanders, J.V. and Darragh, P.J. (1971). The Microstructure of Precious Opal. The Mineralogical Record, 2, 261-268.
- Sanders, J.V. and Murray, M.J. (1978). Ordered arrangements of spheres of two different sizes in opal. Nature, 275, 201-203.
- Smallwood, A.G., Thomas, P.S. and Ray, A.S. (1997) Characterization of sedimentary opals by Fourier Transform Raman spectroscopy. Spectrochimica Acta, Part A, 53, 2341-2345.
- Smith, K.L. (1988) Opals from Opal Butte, Oregon. Gems and Gemmology, 4, 4, 229-236.

- Spencer, R.J., Levinson, A.A. and Koivula, J.I. (1992) Opal from Queretaro, Mexico: Fluid inclusion study. *Gems & Gemology*, 28, 28-33.
- Stöber, W., Fink, A. and Bohn, E. (1968) Controlled growth of monodisperse silica sphere in the micron size range. *Journal of Colloidal and Interface Science*, 26, 62-69.
- Sunagawa, I. (2005) *Crystals: Growth, Morphology and Perfection*, 296 p. Cambridge University Press.

III.3. Structure de l'opale noble

Comme nous l'avons vu précédemment, la limite entre l'opale commune et l'opale noble n'est pas très nette. En effet, environ 20 % des opales nobles, qu'elles soient A ou CT, ont la majorité de leur structure qui est celle de l'opale commune, avec seulement quelques plages bien ordonnées. Les jeux de couleurs sont en conséquence moins prononcés. Ci-après, nous allons nous attacher à décrire la structure qui est l'origine de ces jeux de couleurs.

III.3.1. Structure de l'opale A noble

Toutes les opales A nobles sont constituées de sphères arrangées en un réseau tridimensionnel. La moyenne de la taille des sphères est d'environ 200 nm de diamètre, les valeurs moyennes étant dans nos échantillons d'environ 160 à 270 nm. Par exemple, nos opales aux jeux de couleurs bleus de Lightning Ridge en Australie, ont typiquement des sphères d'environ 160 nm de diamètre (figure III-1).

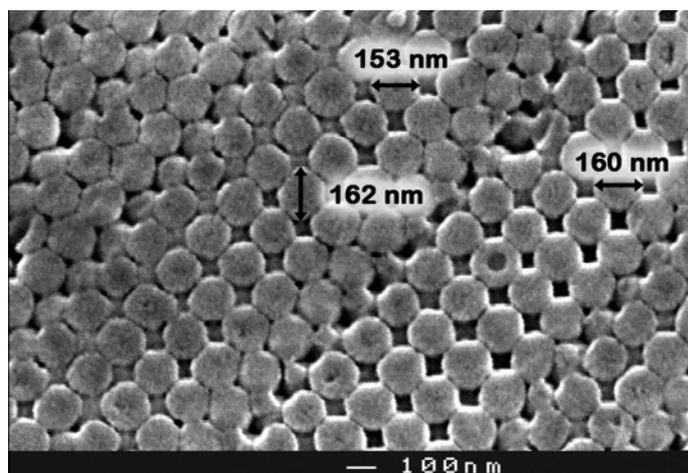


figure III-1 : Micrographie d'une opale grise de Lightning Ridge, Australie (n° 828). Ses jeux de couleurs bleus sont causés par un empilement régulier de sphères de silice d'environ 160 nm de diamètre (choix du diamètre le plus grand à cause de l'effet de coupe).

Cependant, les opales présentant une seule couleur de diffraction sont assez rares. Les échantillons les plus remarquables en notre possession sont donc ceux de Lightning Ridge, mais aussi les opales souvent laiteuses, avec des reflets bleu-violacé de la mine de Pedro II, Piauí, Brésil. Le plus souvent en effet, les échantillons présentent des sphères de même taille localement (sur quelques μm), mais dont la taille peut augmenter ou diminuer d'une zone de l'échantillon à l'autre. Ceci a donc pour effet de donner un échantillon présentant des jeux de couleurs, avec plusieurs couleurs visibles pour une position donnée. Ces variétés présentant

les couleurs allant de bleu-violet à rouge sont très prisées. Elles dénotent toutefois une « imperfection » structurale à l'échelle de l'échantillon.

Si la taille des sphères est généralement comprise entre 160 et 270 nm, elle peut parfois être plus importante. C'est le cas de l'opale du Honduras présentée en figure III-2. La taille des sphères est de 360 nm environ, ce qui veut dire que le plan diffractant est le plan (200), la taille des sphères possible pour le plan diffractant (111) étant trop faible. Cette taille peut également être attribuée à un ordre 2 de diffraction. Ces deux suggestions peuvent d'ailleurs se superposer.

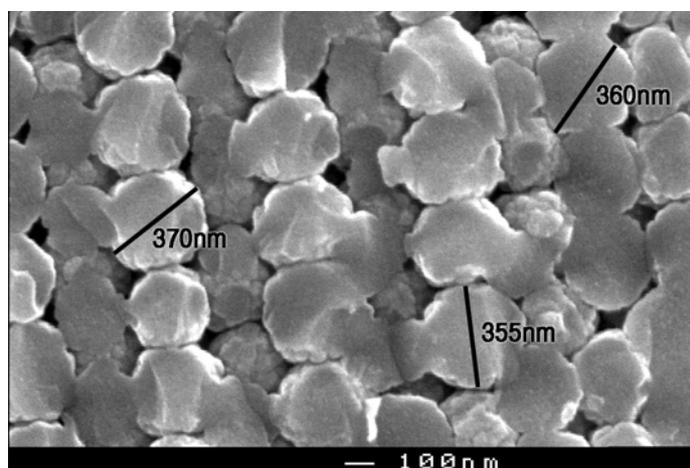


figure III-2 : Micrographie d'une opale noble laiteuse du Honduras sur cassure fraîche (n° 789B). La taille des sphères, qui est d'environ 360 nm, indique que c'est le plan (200) qui diffracte ou bien que l'on a un ordre 2 de diffraction.

III.3.1.1. La structure interne des sphères

La structure interne des billes d'opales A nobles est en tous points similaire à celles des opales A communes. Les sphères sont en effet composées de nanograins d'environ 25 nm de diamètre. Pour donner la structure sphérique, ces nanograins s'arrangent de façon concentrique (structure en oignon, figure III-3), ou dans le rare cas des opales du Honduras en structure radiale à cœur concentrique (figure III-4). Ces structures sont plus ou moins visibles selon la différence de réaction à l'acide fluorhydrique (HF) des couches successives de nanograins.

Toutefois, la structure radiale d'une partie des opales nobles du Honduras peut être très difficile à observer. En effet, les cœurs concentriques de ces opales semblaient avoir une taille constante d'environ 200 nm. Ainsi, il ne reste que deux ou trois couches de nanograins qui peuvent s'agencer radialement, et il est parfois difficile de distinguer cette structure radiale peu épaisse (figure III-4). Dans le cas des opales communes du Honduras, ce problème ne se

présente pas, car les sphères ont généralement un diamètre supérieur à 300 nm qui permet de différencier les deux types de structure, la structure radiale ayant alors un volume relatif plus important.

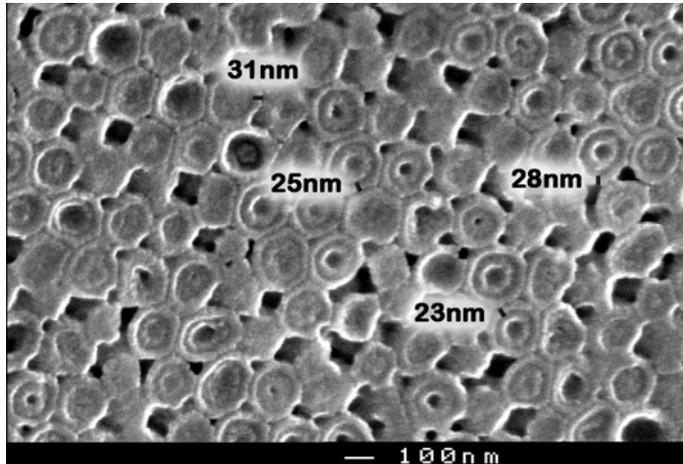
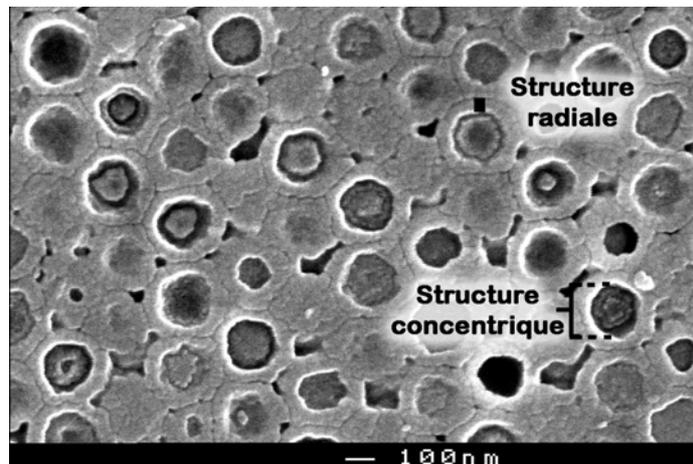


figure III-3 : Micrographie d'une opale A noble laiteuse de Slovaquie, après attaque à HF (n°714N). La structure concentrique est remarquable (structure « en oignon »), chaque couche étant constituée de nanograins d'une épaisseur d'environ 25 nm.

figure III-4 : Micrographie d'une opale A noble laiteuse du Honduras, après attaque HF (n° 684B). Deux structures internes des sphères se juxtaposent : le cœur d'environ 200 nm de diamètre présente un arrangement concentrique, tandis que la bordure est constituée de deux couches de nanograins arrangés radialement.



III.3.1.2. La cimentation des sphères

Comme pour les opales communes, la cimentation des sphères des opales nobles est tout aussi abondante. Il est même assez rare que les opales présentent des sphères totalement individualisées. La célèbre photo de la couverture du livre *Silica* (Heaney *et al.*, 1994) présentant ce type de comportement n'est pas la structure typique (figure III-5). La légende de cette photo indique que la structure est celle d'une opale de feu australienne. Cependant, à notre connaissance, il n'existe aucune opale A « de feu » australienne. De plus, aucun de nos échantillons provenant d'Australie n'a présenté une telle structure en billes bien individualisées. Nous avons appris de l'auteur de la photo, M. Wessicken (par l'intermédiaire de M. Bosshart), que cette opale n'était pas de l'opale australienne mais une opale de Slovaquie (vers Cervenica, gisement de la célèbre « opale de Hongrie »). Cette nouvelle

donnée est en accord avec nos résultats. Nous avons en effet remarqué que certaines opales A de Slovaquie et du Honduras pouvaient avoir des sphères non cimentées entre elles, ce qui représente un très faible pourcentage des opales (cf. figure III-1). Ces opales sont alors de la variété hydrophane, présentant une forte porosité (happent à la langue). Cette photo ne représente donc ni une opale de feu, ni une opale d'Australie.

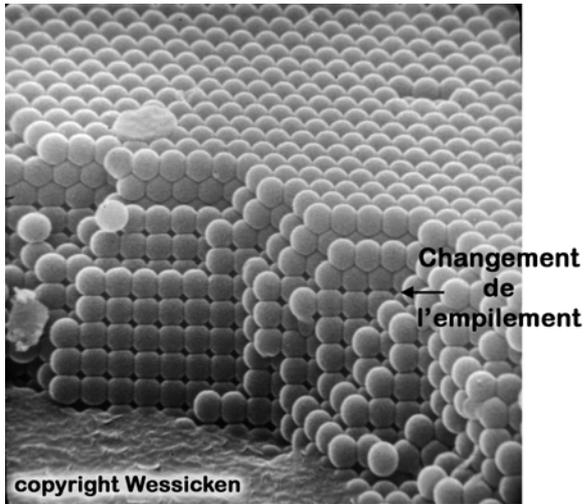
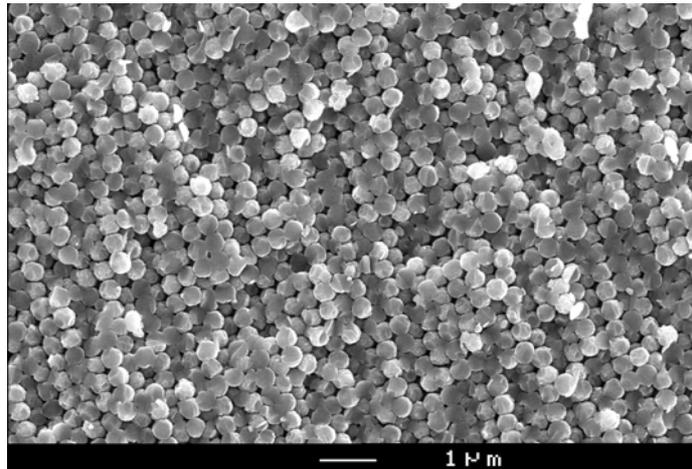


figure III-5 : Micrographie d'une réplique d'opale A noble de Slovaquie (copyright R. Wessicken). Les sphères font environ 250 nm de diamètre. Il est possible de remarquer un changement d'empilement des sphères vers la partie supérieure (de (100) à (111)), les deux parties étant séparées par un plan de macle.

figure III-6 : Micrographie d'une opale hydrophane noble du Honduras sur cassure fraîche (789B). Les sphères sont bien individualisées, sans ciment pour les lier entre elles.



De même que pour les opales A communes, la plupart des opales nobles présentent un ciment entre leurs sphères (cf. figure III-7). Nous n'avons observé qu'un seul échantillon (toutes provenances confondues) pour lequel la cimentation était parfaite, c'est-à-dire sans aucun vide laissé entre les sphères. Cet échantillon est présenté en figure III-8.

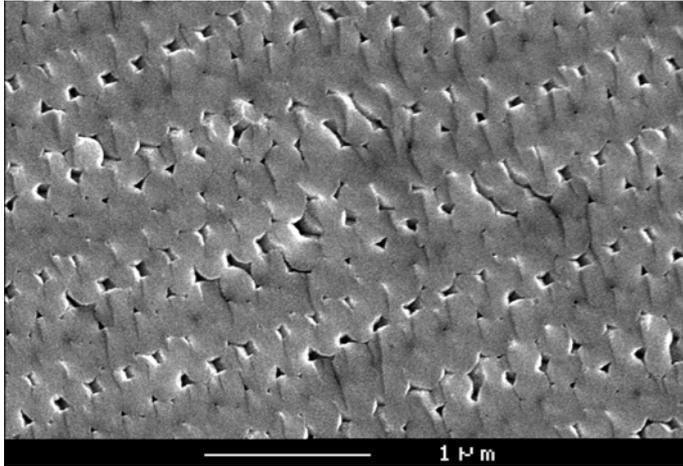
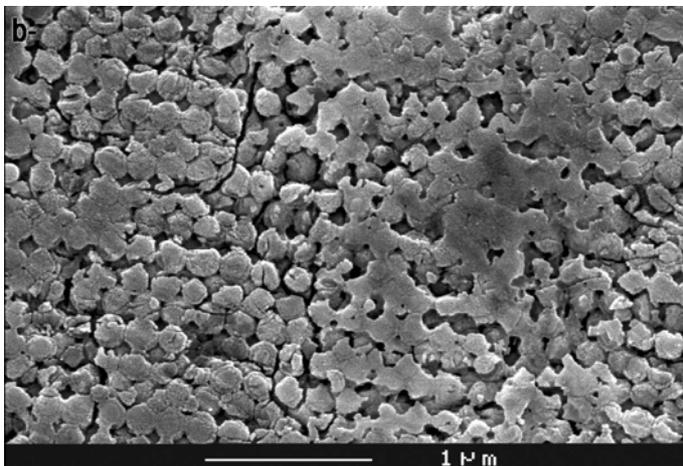
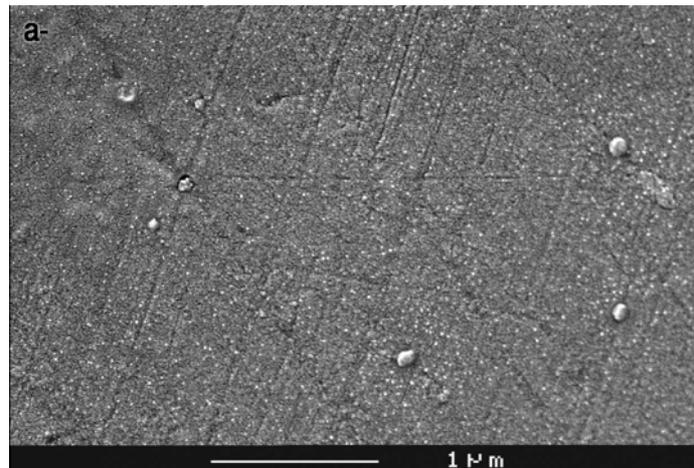


figure III-7 : Micrographie d'une opale noble gris clair de Mintabie, Australie, sur cassure fraîche (n° 846). Les sphères sont partiellement enrobées dans un ciment, on perçoit encore la structure sous-jacente en sphères bien arrangées. Cette structure est bien plus typique de l'opale A en général que celle présentée en figure III-5.

figure III-8 : Micrographies d'une opale grise noble de Lightning Ridge, en Australie (n° 235N). a- sur cassure fraîche ; il est impossible de distinguer les sphères, car le ciment a comblé tous les vides entre elles. b- l'attaque à l'HF révèle les sphères, en dissolvant le ciment.



III.3.1.3. La compaction des sphères

Selon que la coupe de l'empilement cubique à faces centrées présente un plan de type (100) ou (111), la section diamétrale des sphères sera, en raison de la compaction, octogonale (figure III-9) ou hexagonale (figure III-10). Dans le cas d'une structure cubique compacte

maclée ou d'une structure hexagonale compacte (e.g. Monroe *et al.*, 1969), on peut voir apparaître simultanément ces deux formes.

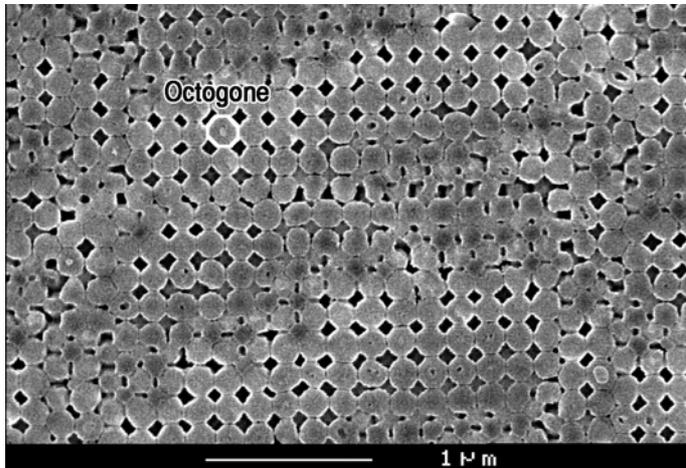
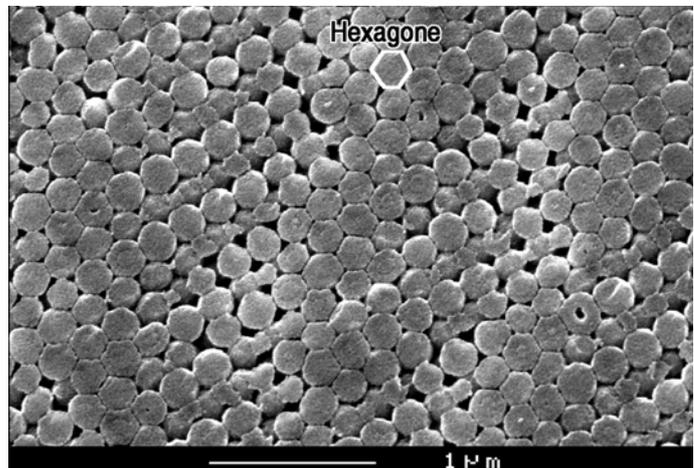


figure III-9 : Micrographie d'une opale noble gris clair de Coober Peddy, Australie, après attaque HF (n° 835). Le plan de sphères de type (100) montre que leur section diamétrale a tendance à prendre une forme octogonale.

figure III-10 : Micrographie d'une opale noble blanche laiteuse de Coober Peddy, Australie, après attaque HF (n° 831). La compaction des sphères leur confère une section diamétrale hexagonale, dans les plans denses de type (111).



III.3.2. Structure de l'opale CT noble

Toutes les opales CT nobles ont une structure composée de lépisphères bien ordonnées, avec ou sans ciment. Ces lépisphères sont visibles uniquement dans le cas où il n'y a pas de ciment entre elles. Si la structure à base de lépisphères visibles est très courante pour les opales CT géologiques, ce n'est pas le cas des opales CT gemmes.

III.3.2.1. Lépisphères sans ciment

Les opales CT, nobles ou communes, formées à partir de lépisphères non cimentées sont rares (environ 15 %). La seule opale noble présentant une telle structure est une opale en provenance du Mexique, dans l'État de Jalisco, mine de El Cobano (figure III-11a), elle est

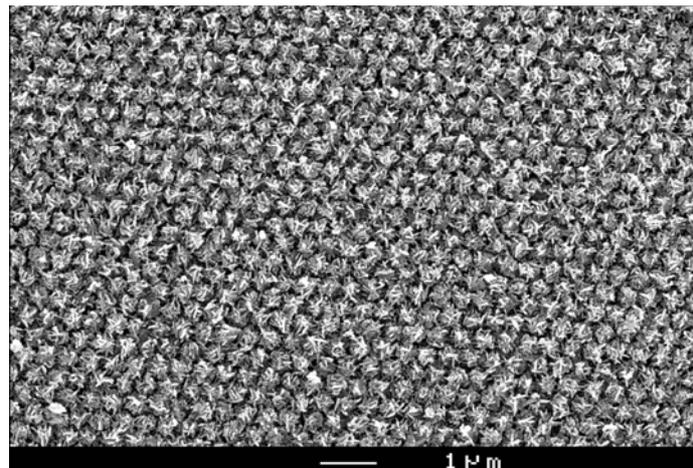
dénommée opale « tizates » (cf. figure 3 planche III). Comme toutes les opales ayant cette structure, elle est hydrophane, à cause de la porosité engendrée par les vides entre les lépispères, et à l'intérieur même des lépispères. Cette opale présente des jeux de couleurs plus faibles que l'opale noble standard. Les opales provenant de ce gisement sont d'ailleurs traitées, et « fumées » pour les colorer en noir, afin de mieux faire ressortir les jeux de couleurs. Ce processus consiste à chauffer au chalumeau les opales qui ont été préalablement placées dans un papier cartonné, et entourées de pierres ponce. Le gaz carbonique provenant du chalumeau entre alors dans les pores de l'opale.

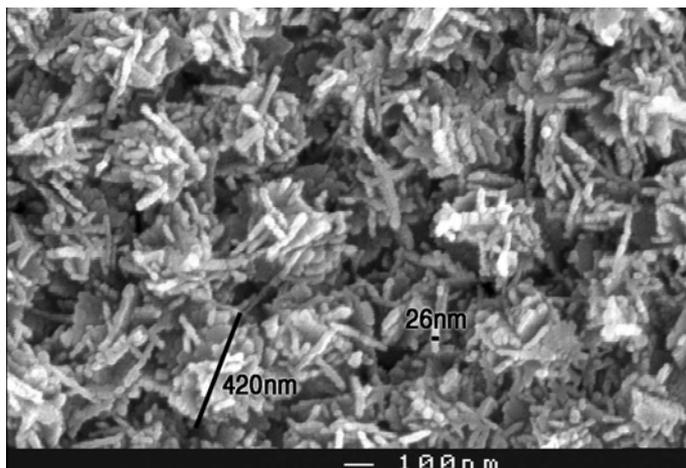
Nous nous sommes aperçus que, pour notre échantillon au moins, les jeux de couleurs n'étaient visibles que lorsqu'on regarde la pierre avec un angle d'incidence du rayon lumineux (θ) qui est différent de 90° . La taille des lépispères est en effet trop importante (cf. figure III-11b, environ 420 nm) pour être théoriquement observable à un angle de 90° . Cependant, quand on regarde attentivement cette pierre pour un tel angle de 90° , on aperçoit de très faibles jeux de couleurs, qui peuvent être attribués cette fois à une diffraction d'ordre 2.

Sur la figure III-11 apparaissent deux micrographies de cette opale qui présente un plan dense d'empilement compact des sphères. L'attaque HF n'est pas nécessaire, puisqu'il n'y a pas de ciment. On remarque que les lépispères sont composées de tablettes entrecroisées d'environ 25 nm d'épaisseur, ce qui représente la taille du nanograin élémentaire.

figure III-11 : Micrographies de l'opale « Tizates » noble de El Cobano, Jalisco, Mexique, sur cassure fraîche (n° 349).

a- Sa structure révèle des lépispères non cimentées entre elles, et très bien ordonnées. Le plan observé est un plan dense de type (111). Les lépispères font environ 420 nm de diamètre. Elles sont elles-mêmes composées de tablettes entrecroisées d'environ 25 nm d'épaisseur.





b- Les lépisphères font environ 420 nm de diamètre. Elles sont elles-mêmes composées de tablettes entrecroisées d'environ 25 nm d'épaisseur.

Les lépisphères étant bien individualisées, il a été possible de remarquer assez facilement des défauts structuraux. La figure III-12a montre deux lacunes au sein d'une matrice bien ordonnée. La figure III-12b présente une marche entre les plans (111) et (100) d'un empilement cubique close-packed (ccp). Une micromacle est visible dans la figure III-12c. S'il est assez fréquent de voir ce phénomène de macle en optique, il a été peu observé au MEB. L'opale noble, par ses défauts structuraux, possède les propriétés d'un « pseudo-cristal ».

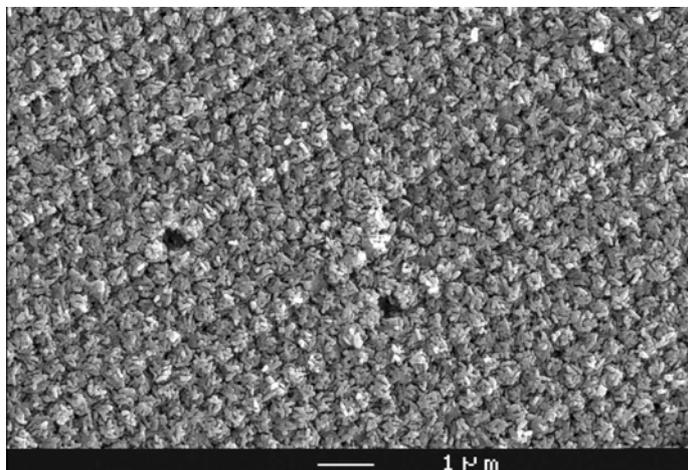
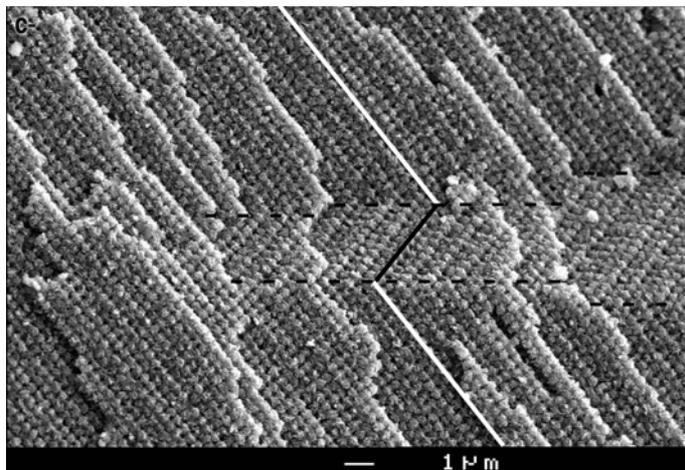
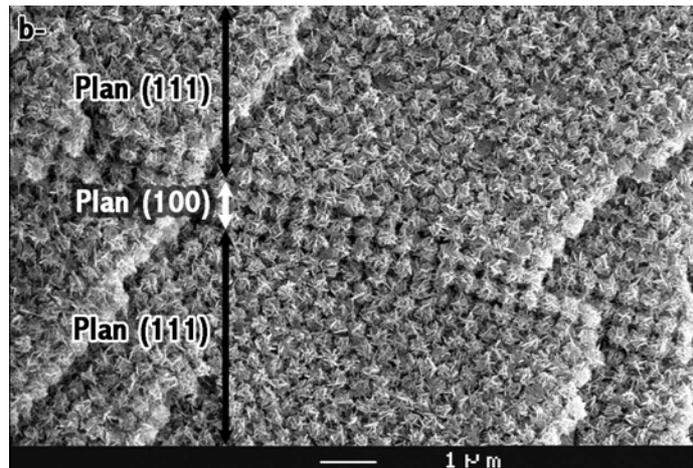


figure III-12 : Micrographies de l'opale « Tizates » noble de El Cobano, Jalisco, Mexique, sur cassure fraîche (n° 349).

a- Deux lacunes sont visibles.

*b- Marche à l'intérieur d'une structure ccp.
Il est possible de voir localement le plan
(100), encadré du plan (111).*



*c- Micromacle localisée entre les pointillés.
Le changement d'orientation de
l'empilement des lépisphères est souligné par
les traits en noir et blanc.*

III.3.2.2. Lépisphères cimentées

Presque toutes les opales CT nobles présentent une structure composée de lépisphères cimentées. Sur cassure fraîche, il est alors impossible de voir une quelconque structure, mais peut-être une apparence granuleuse (figure III-13a). Dans de très rares cas, il est possible de deviner une structure sous-jacente, comme dans la figure III-14a. Dans les deux cas, l'attaque HF permet de dissoudre les lépisphères, alors que les nanograins non ordonnés servant de ciment ne sont que très peu attaqués (figure III-13b ; figure III-14b). Ce ciment a finalement la même structure que les opales communes composées uniquement de nanograins, qui ne sont que peu dissous par l'attaque à l'HF. Mais surtout, il n'empêche pas la diffraction de la lumière d'avoir lieu, une infime différence d'indice entre les lépisphères et le ciment est suffisante pour diffracter.

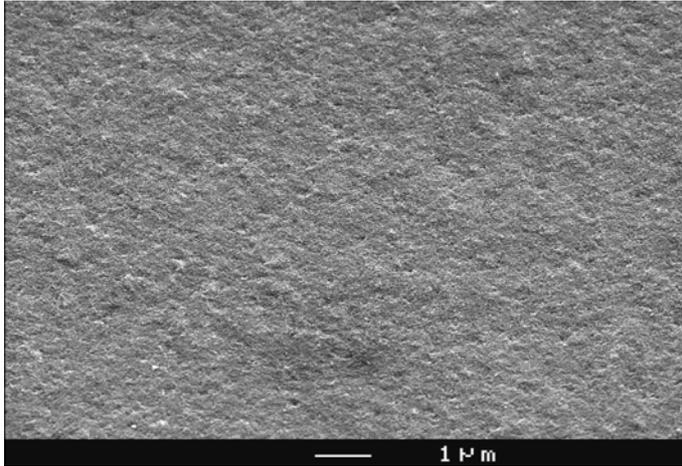


figure III-13 : Micrographie d'une opale noble, blanche laiteuse, du Honduras (n° 681).

a- Sur cassure fraîche, seule une structure vaguement granuleuse est observable.

b- L'attaque HF révèle des trous bien ordonnés, correspondant à l'empreinte des lépispères. Remarquer l'effet de coupe, formant un effet en bande sur la photo.

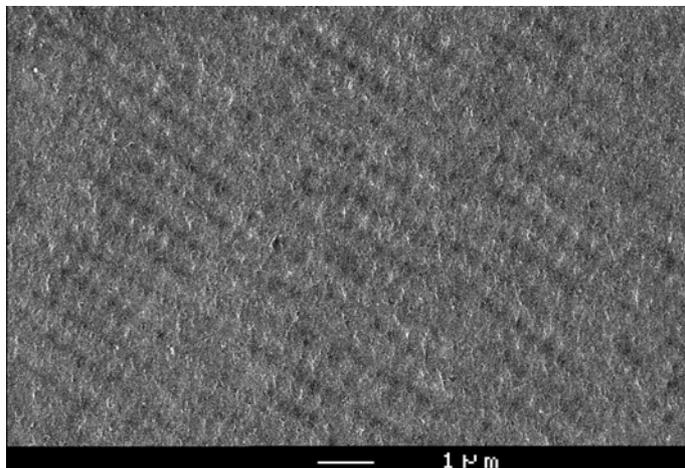
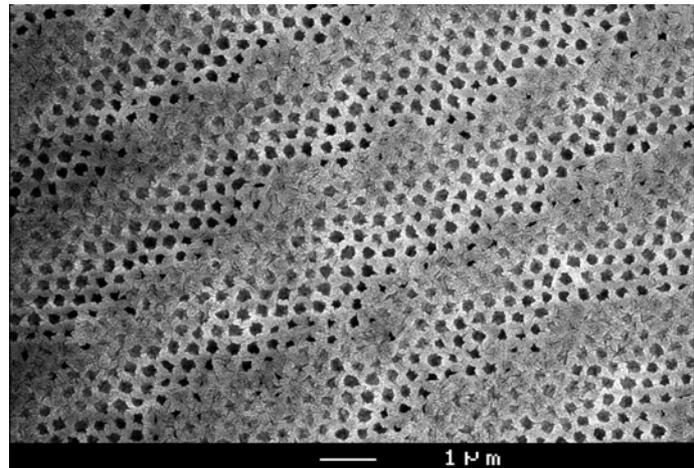
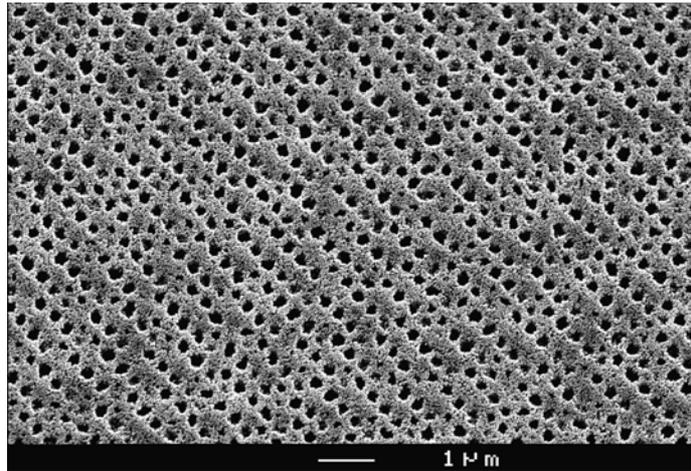


figure III-14 : Micrographie d'une opale jaune noble du Mexique (La Fe, Queretaro, n° 733).

a- Sur cassure fraîche, une structure sous-jacente ordonnée est perceptible. Ce phénomène est rare.

b- L'attaque HF révèle une structure bien ordonnées, semblable à la figure III-13b. Noter également un effet de coupe.



Des opales possédant des lépissphères cimentées bien ordonnées de taille comprises entre 275 et 538 nm (pouvant donner une diffraction du 2^e ordre) ont été observées. Cependant, macroscopiquement, ces opales ne présentaient aucun jeu de couleurs, même faible, qui aurait pu être associé au 2^e ordre de diffraction.

III.3.2.3. Opale CT noble bidisperse de Somalie

Gauthier *et al.* (2004b) ont découvert la première opale CT bidisperse, qui est d'origine mexicaine. Lors de cette étude, une autre opale CT bidisperse a été découverte. Son origine est somalienne. Cette structure, composée de deux tailles de lépissphères différentes, n'est pas des plus faciles à observer, et de nombreux clichés ont dû être pris afin de la mettre en évidence. La figure III-15 présente une micrographie où l'aspect bidisperse est bien visible.

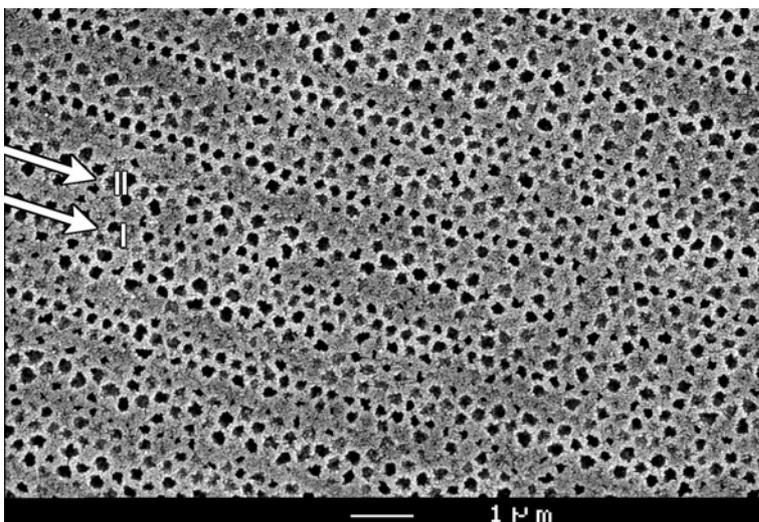


figure III-15 : Micrographie d'une opale chocolat noble de Somalie, après attaque HF (n° 567). La zone I est composée de petites lépissphères d'environ 180 nm de diamètre, tandis que la zone II est composée de plus grosses lépissphères, d'environ 230 nm.

Si l'on reprend la nomenclature de Gauthier *et al.*, il est possible de distinguer la zone I, composée des petites lépisphères, de la zone II, composée des plus grosses lépisphères. Les lépisphères de la zone I ont un diamètre d'environ 180 nm, tandis que celles de la zone II font environ 230 nm. Le rapport des diamètres est donc de $230 / 180 = 1,28$, ce qui est proche de la valeur attendue pour une phase de Laves (1,346). Cette structure s'apparente donc aux phases de Laves, avec une stœchiométrie AB_2 . Il semblerait que l'empilement soit de type hexagonal, suivant le modèle $MgZn_2$.

III.4. Discussion et conclusion

Cette étude a permis de démontrer que toutes les opales, qu'elles soient A, CT, nobles ou communes, sont construites à partir du nanograin élémentaire de 25 nm de diamètre environ. La seule exception à cette règle est l'opale AN qui montre une cassure lisse, comme celle du verre, et qui ne présente jamais de jeux de couleurs. Sa texture est donc très homogène.

Nous avons pu constater que les opales nobles ne sont pas aussi parfaites qu'on les décrit généralement, et que de simples zones localisées avec un empilement parfait suffisent à donner des jeux de couleurs, même s'ils sont moins intenses que ceux d'une opale avec un arrangement parfait de (lépi)sphères. D'un point de vue microstructural, la séparation entre opale noble et opale commune n'est donc pas toujours évidente. De plus, pour la première fois, la possibilité d'un ordre 2 de diffraction a été proposé. Il s'est également avéré que la loi de Bragg simplifiée retenue dans de nombreuses publications depuis celles de Darragh *et al.* en 1976 n'a finalement pas lieu d'être autant réduite, tout du moins en ce qui concerne l'angle d'incidence θ et l'ordre de diffraction. Rappelons ici que d'ailleurs ces auteurs mettent en équation le cas d'un empilement cubique simple, alors que nous avons vu que les (lépi)sphères des opales semblaient principalement s'empiler suivant un réseau cubique compact.

La structure de l'opale A est finalement bien plus complexe et variée que celle qui a été publiée jusqu'à aujourd'hui. La complexité se marque par la structure interne de ses billes, qui prend généralement la structure en oignon, avec différentes couches de nanograins successives, mais qui peut également être radiale ; la présence de ces deux structures pour une

même opale n'étant pas incompatible. La variété s'exprime surtout dans l'opale A commune, où les sphères peuvent être polydisperses, et de taille bien plus grande que celles décrites jusqu'à présent (jusqu'à environ 8 μm pour les opales jaunes à orange de France et d'Autriche), ou dans de très rares cas de taille plus petite. Un ciment est souvent présent entre les sphères des opales A, et il ne remplit totalement les vides que très rarement.

La structure de l'opale CT montre une gradation de l'organisation des nanograins. Ces derniers peuvent rester à l'état individuel, comme c'est le cas de la plupart des opales de feu (pas d'ordre). Ce type de structure est le moins soluble dans l'acide fluorhydrique. On la retrouve dans le ciment qu'il est possible de trouver entre les sphères (ou lépispères). Dans de très rares cas, les nanograins s'agencent en fibres (ordre à une dimension), guidés par des inclusions ayant cette forme agissant en « template ». Les nanograins peuvent également s'arranger pour former des tablettes, qui sont des cristaux de cristobalite- α désordonnée (ordre à 2 dimensions). Ces tablettes peuvent s'ordonner de façon radiale pour donner une forme globalement sphérique, donnant les lépispères. Ces lépispères (ordre à 3 dimensions) peuvent s'ordonner entre elles (ordre à 4 dimensions), cette dernière structure permettant la diffraction de la lumière visible, dans les opales CT nobles. Ces lépispères peuvent être cimentées ou non.

Nous pouvons émettre l'hypothèse que la structure des opales A et CT, et plus précisément l'arrangement des nanograins, pourrait dépendre de la vitesse de croissance, induite par l'environnement. Si on fait le parallèle avec un cristal, les paramètres contrôlant la vitesse de croissance sont par exemple la modification de la concentration (par évaporation), ou la température (Sunagawa, 2005). Pour les opales A, la structure concentrique correspondrait à une croissance lente, et la structure radiale, à une croissance plus rapide. Ainsi, pour les opales du Honduras, il y aurait eu une période de croissance lente suivie d'une croissance plus rapide. Il faut cependant remarquer qu'une structure uniquement radiale n'a jusqu'alors jamais été observée pour les opales A. En revanche, les lépispères des opales CT sont la conséquence d'une croissance « radiale » des nanograins, mais pas fibroradiée. Peut-être est-ce ici le lien entre la structure des opales A et CT : quand la croissance se fait trop rapidement, la formation d'opale A n'est peut-être plus possible, et on passe alors à une structure de type lépispère, et donc à la formation d'opale CT. Plus la vitesse de croissance augmente, et moins les nanograins ont le temps de s'organiser, formant alors des tablettes, le cas extrême étant celui des nanograins isolés.

Dans la suite de cette étude, nous allons essayer de comprendre pourquoi il existe plusieurs types d'opales (A et CT). En effet, les opales présentent des différences à l'échelle moléculaire et structurale, qui ne peuvent être comprises par la seule étude de la microstructure.

Planche du chapitre III

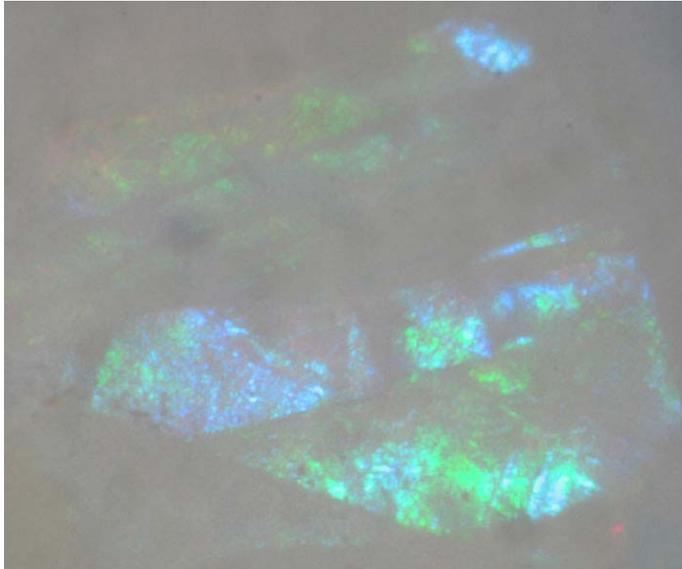


figure 1 : Photographie (non retouchée) de l'opale A noble n° 789 du Honduras. Cette opale présente des jeux de couleurs de faible intensité (à comparer avec la figure 2), attribués au 2^e ordre de diffraction. Taille de la zone photographiée : 5 mm de largeur.

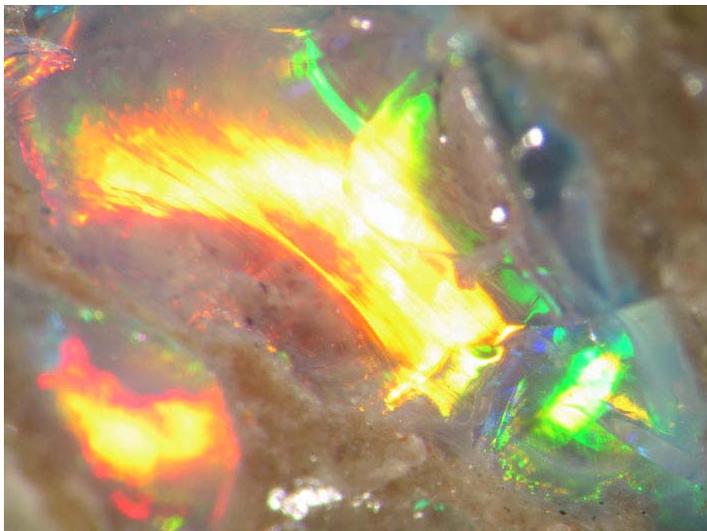


figure 2 : Photographie (non retouchée) d'une opale A noble « standard » du Honduras. Les jeux de couleurs possèdent une forte intensité et sont provoqués par une diffraction du 1^{er} ordre. Taille de la zone photographiée : 1,5 cm de largeur.

figure 3 : Photographie (non retouchée) de l'opale CT noble « tizates » n° 349 de la mine de El Cobano, Jalisco, Mexique. Cette opale possède des jeux de couleurs de faible intensité (à comparer avec la figure 4), attribués au 2^e ordre de diffraction. Taille de la zone photographiée : 2,5 cm de largeur.

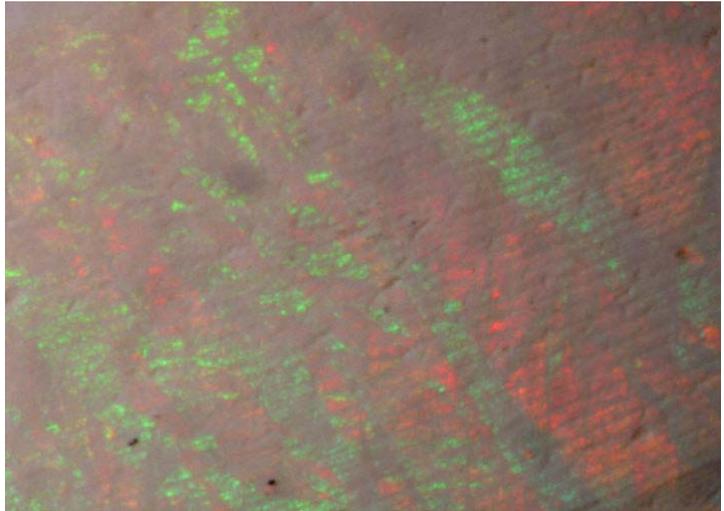


figure 4 : Photographie (non retouchée) d'une opale noble CT « standard » du Mexique (Olimpia, Queretaro). Les jeux de couleurs intenses sont provoqués par une diffraction du 1^{er} ordre de la lumière visible. Taille de la zone photographiée : 1,5 cm de largeur.

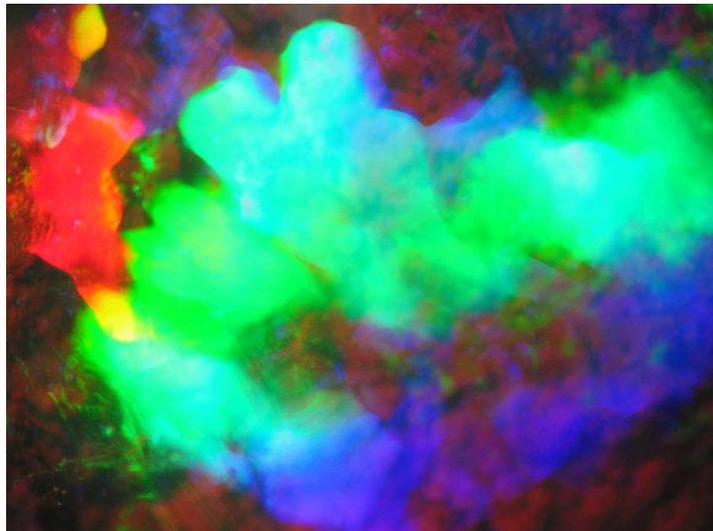


figure 5 : Opale-CT noble bidisperse de Somalie n° 567.



Chapitre IV : Spectrométrie Raman des opales

IV. Spectrométrie Raman des opales

IV.1. Introduction

Le travail conduit dans cette partie a pour objectif de généraliser les résultats obtenus dans les précédents travaux (Ostrooumov *et al.*, 1999 ; Smallwood, 1999 ; Aguilar-Reyes, 2004 ; Rondeau *et al.*, 2004), grâce à un grand nombre d'échantillons étudiés provenant de nombreuses localités (décrites dans le chapitre II). Il s'est de plus avéré que la spectrométrie Raman pouvait non seulement caractériser la variété d'opale, mais parfois également déterminer la nature des phases (colorantes ou non) en inclusions.

IV.2. Signal typique des opales

Le signal Raman des opales A, CT et C a déjà été étudié (Ostrooumov *et al.*, 1999 ; Smallwood, 1999 ; Aguilar-Reyes, 2004 ; Rondeau *et al.*, 2004). Il s'avère que les opales CT et C forment une série continue, et possèdent un signal très semblable (Aguilar-Reyes, 2004). Dans ces études, ce sont principalement des opales d'Australie, du Mexique et de Slovaquie qui ont été étudiées. Nous nous sommes ici attachés à examiner si le signal Raman varie avec la provenance des opales, ou leur variété structurale (voir chapitre III).

Les spectres typiques des opales A et CT de quelques localités étudiées sont présentés en figure IV-1a et b respectivement. Dans la région des basses fréquences, c'est la bande de déformation Si-O-Si qui prédomine ; elle se situe vers 410 cm^{-1} pour les opales A, et vers 335 cm^{-1} pour les opales CT. Un épaulement de cette bande principale se remarque vers 495 cm^{-1} dans le cas de l'opale A, et vers 415 cm^{-1} dans le cas de l'opale CT (figure II-1). La bande d'élongation symétrique de Si-O-Si se situe en moyenne à 790 cm^{-1} pour les opales A, et plutôt vers 780 cm^{-1} pour les opales CT. La bande d'élongation asymétrique de Si-O-Si quant à elle se localise vers 1070 et 1080 cm^{-1} respectivement pour l'opale A et CT. La bande des groupes silanol, située vers 970 et 960 cm^{-1} pour l'opale A et CT respectivement, est bien plus intense (en proportion relative vis-à-vis de la bande principale) dans l'opale A que dans l'opale CT. Vue par cette sonde, l'opale A posséderait une quantité plus importante de groupements silanol que l'opale CT. L'eau moléculaire se retrouve dans une bande très large et asymétrique aux alentours de 3200 cm^{-1} dans le cas des deux variétés d'opale. On observe autour de cette valeur une variation d'environ $\pm 20\text{ cm}^{-1}$. De plus, suivant chaque opale, l'intensité de cette bande varie.

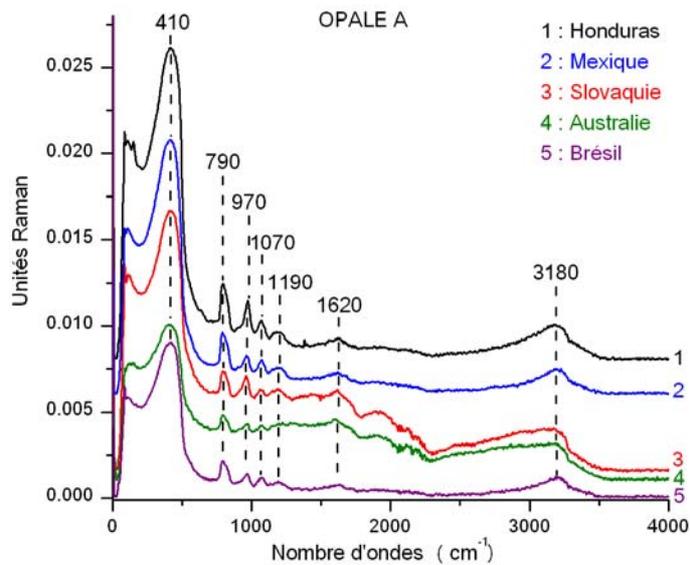
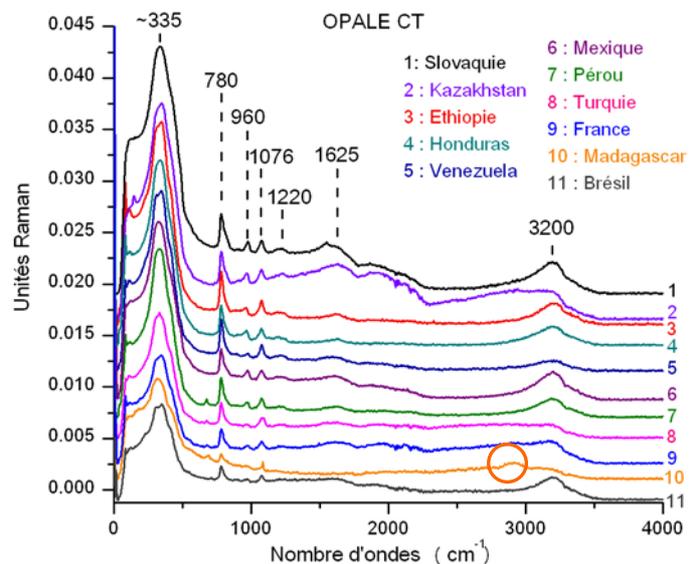


figure IV-1 : Spectres Raman typiques d'opales de quelques localités étudiées. Les spectres ont été décalés en hauteur pour une meilleure lisibilité.

a- Spectres d'opales A. La bande principale se localise vers 410 cm⁻¹. Un épaulement à la droite de la bande principale se dessine, et se situe vers 495 cm⁻¹. Les spectres se ressemblent fortement d'une localité à l'autre.

b- Spectres d'opales CT étudiées. La bande principale se localise vers 335 cm⁻¹. Un épaulement à la droite de la bande principale se dessine, il est situé vers 415 cm⁻¹. Les spectres sont fort similaires d'une localité à l'autre. L'opale de Madagascar présente une bande vers 2900 cm⁻¹ (zone entourée), signe d'une déstabilisation.



Il est donc possible de remarquer de faibles différences de position des bandes secondaires entre l'opale A et l'opale CT. Par exemple, Piriou et McMillan (1983) démontrent que dans le domaine de 900 à 1200 cm⁻¹, le mouvement des atomes d'oxygène domine et les fréquences croissent avec le degré de polymérisation. Ainsi donc le décalage de la bande d'élongation asymétrique de 1070 à 1080 cm⁻¹ entre les opales A et CT respectivement, est probablement dû au fait que l'opale CT présente une structure plus ordonnée (plus grande polymérisation) que l'opale A.

Aguilar-Reyes *et al.* (2005) ont démontré que la teneur en eau de l'opale se reflétait dans l'intensité de la bande Raman à 3200 cm⁻¹. Ainsi, plus cette bande est intense (comparativement à la bande principale), plus l'opale contient d'eau. Ces mêmes auteurs ont également mis en évidence la présence d'une bande située vers 2900 cm⁻¹ dans des opales

déstabilisées qui correspondrait à de l'eau « cristobalitique ». En effet, ce massif se retrouve dans la cristobalite, bien que cette phase soit considérée comme une phase nominale anhydre. Cette bande s'accompagne parfois d'une bande moins intense vers 1445 cm^{-1} . Ces observations ont été confirmées sur d'autres échantillons. Ainsi, par exemple, l'opale de Madagascar de la figure II-1b (spectre n°10) présente visiblement le massif à 2900 cm^{-1} . L'échantillon, de couleur jaune (référence 948), présente en effet un aspect laiteux, caractéristique des opales déstabilisées (ou en cours de déstabilisation).

Comme on pouvait s'y attendre, il s'est avéré que la position de la bande principale (ou de toute autre bande), que ce soit pour l'opale A ou pour l'opale CT, n'est pas fonction de la localité. En effet, le matériau reste le même, peu importe l'origine géographique. Le signal Raman des opales CT possède typiquement la bande principale centrée vers 335 cm^{-1} avec un écart-type (σ) de 9 cm^{-1} . La bande principale de l'opale A est typiquement située vers 408 cm^{-1} avec un écart-type de 13 cm^{-1} . Ainsi les signaux des deux variétés d'opale ne se recoupent pas. Le tableau IV-1 rassemble les données relatives au signal Raman de la bande principale de l'opale, pour les localités étudiées. Il est ainsi possible de constater qu'au sein d'un même gisement, les valeurs de cette bande principale ne sont pas forcément les mêmes. La détermination de l'origine géographique est donc impossible par cette méthode. La figure II-1 illustre bien ce fait.

Ce qui est plus étonnant, c'est que le signal Raman ne varie pas non plus selon la structure de l'opale. En effet, que l'opale CT possède une structure à base de nanograins non ordonnés, ou de nanograins arrangés en tablettes ou en lépisphères, le spectre de l'opale est le même. On retrouve les mêmes variations de la position de la bande principale que celles décrites précédemment pour les différentes localités. Il en va de même pour l'opale A, avec par exemple les opales du Honduras qui possèdent une structure radiale à cœur concentrique, comparées aux autres opales possédant uniquement une structure concentrique. La structure moléculaire est donc la même au sein de la même variété d'opale. Cependant, nous avons noté dans le chapitre III que certains nanograins étaient préférentiellement sensibles à l'acide fluorhydrique. Peut-être qu'une étude Raman à l'échelle nanoscopique pourrait révéler des différences entre les nanograins du ciment et des (lépi)sphères par exemple, toujours est-il qu'à plus grande échelle, aucune différence ne peut être mise en évidence. Dans le futur, une investigation par Scanning Near-field Optical Microscopy (SNOM) pourrait répondre à cette

interrogation, il faudra attendre pour cela que sa sensibilité soit adéquate afin d'analyser de si petits objets.

Signal Raman	Min. (cm ⁻¹)	Max. (cm ⁻¹)	Moy. (cm ⁻¹)	Signal Raman	Min. (cm ⁻¹)	Max. (cm ⁻¹)	Moy. (cm ⁻¹)
Opale CT				Opale A			
Australie				Australie			
- Tintenbar	330	336	333	- L.R.	380	400	387
Brésil				Autriche		400	
- Pará	349	359	353	Brésil			
Éthiopie	328	350	335	- Piauí	400	420	412
France	319	354	339	France		400	
Honduras	320	347	336	Honduras	400	427	414
Kazakhstan	344	349	346	Madagascar	405	408	407
Madagascar	315	350	337	Mexique			
Mali	334	346	343	- Queretaro		316	
Mexique				Slovaquie	385	422	412
- Jalisco	315	330	324	USA	386	405	396
- Nayarit	316	338	327				
- Queretaro	320	345	331				
Pérou	327	339	335				
Serbie	344	344	344				
Slovaquie	322	350	338				
Somalie	325	347	336				
Tanzanie	330	347	338				
Turquie	320	350	332				
USA	325	341	335				
Venezuela	345	346	346				
Extrêmes	315	359	335	Extrêmes	380	427	408

tableau IV-1 : Signal Raman de la bande principale des opales A et CT provenant des différentes localités étudiées.

IV.3. Signal des inclusions dans l'opale

Certaines opales nous ayant été confiées se sont en fait avérées avoir des signaux Raman additionnels qui viennent se superposer à celui de l'opale. Le cas le plus fréquent est le signal du quartz, qui est la phase de silice cristallisée (et non hydratée) à pression et température ambiantes. Ce signal est souvent récupéré dans des opales transparentes qui possèdent de la roche hôte en plus ou moins grande quantité. Le signal du quartz est d'ailleurs souvent accompagné d'autres signaux (que nous n'avons pas identifiés) qui proviennent

certainement de la roche hôte. Un exemple est donné avec une opale du Mexique en figure IV-2 (cf. figure 1 de la planche IV).

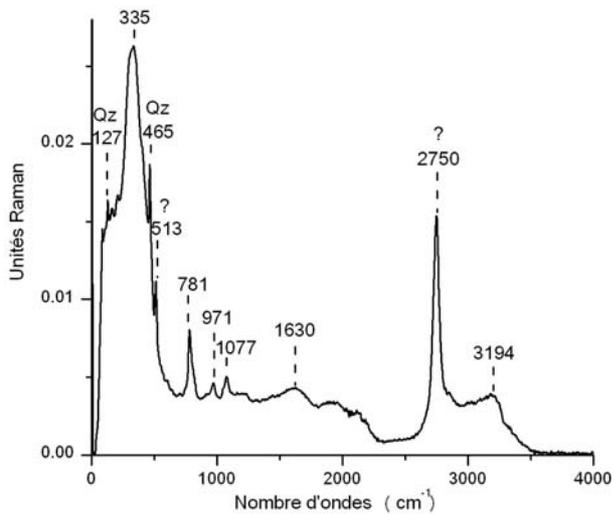


figure IV-2 : Spectre d'une opale rouge de Mexico (Queretaro, Olimpia, n° 737). Des signaux se superposent à celui de l'opale. Il s'agit du quartz (Qz), et d'une autre phase non identifiée dont le pic principal se trouve à 2750 cm^{-1} (les bases de données Raman n'étudient généralement les minéraux que dans la gamme de 100 à 1300 cm^{-1}).

D'autres inclusions provoquent la coloration des matériaux. C'est par exemple le cas des opales jaunes à orange (dont les opales de feu) à brunes (dont les opales chocolats) qui contiennent des inclusions nanoscopiques ferrifères (Fritsch *et al.*, 1999 ; Aguilar-Reyes, 2004). Cependant, certaines inclusions sont beaucoup plus inhabituelles, et permettent de remonter à des informations quant à leur formation et/ou à leur origine géographique.

IV.3.1. L'opale orange d'Autriche et de France (St-Nectaire)

La couleur jaune-orange des opales d'Autriche (nommées forchélite) et de France (à St-Nectaire, Puy de Dôme) n'est pas comparable à celle des opales de feu, car d'une part la couleur est jaune à jaune-orangé vif, et d'autre part, elle est opaque (cf. figure 2 de la planche IV). Sur nos échantillons, nous avons pu constater que leur couleur pouvait finalement varier du blanc (variété « laitière ») à une couleur vive orange (variété « fermière »). La couleur de ces opales a été longtemps attribuée à l'orpiment (As_2S_3) à cause de la similitude de couleur, jaune d'or caractéristique (e.g. Lacroix, 1896 ; Meixner, 1950). Bojar et Taucher (1994, 1995) ont démontré par microanalyse que la phase colorante de la forchélite n'était pas l'orpiment mais le réalgar (AsS). Pour l'opale de St-Nectaire, la question était jusqu'alors en suspens. Rondeau (1998) puis Fritsch *et al.* (1999) ont remarqué la présence d'arsenic et de soufre, qu'ils auraient volontiers attribué à l'orpiment, mais la spectrométrie Raman est venue infirmer cette idée.

Afin de caractériser la variété d'opale, les spectres Raman ont été acquis sur les parties les plus claires des échantillons, les parties colorées étant dominées par le signal des inclusions. Il s'avère que ces opales sont des opales A avec un maximum de la bande principale vers 400 cm^{-1} (cf. figure IV-3 et figure IV-4), non pas des opales CT comme les opales de feu mexicaines par exemple. On peut toutefois remarquer la présence de soufre natif dans l'opale blanche de St-Nectaire (figure IV-4) que l'on ne retrouve pas dans la forchérîte (figure IV-3). Le soufre natif n'est donc pas la phase colorante.

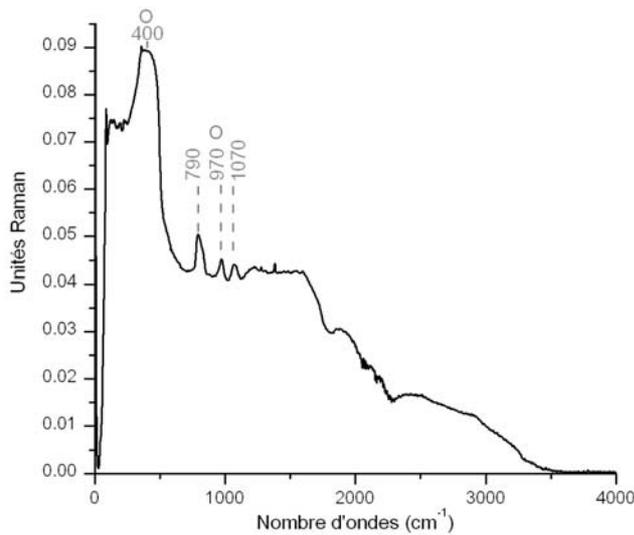
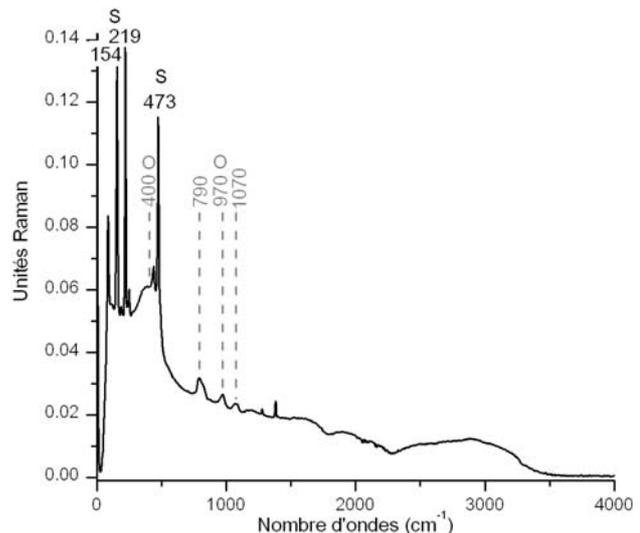


figure IV-3 : Spectre Raman de la partie blanche de la forchérîte (n° 275B). Le signal est dominé par l'opale (O), qui est de l'opale A (maximum de la bande principale vers 400 cm^{-1}).

figure IV-4 : Spectre Raman de la partie la plus claire de l'opale de St-Nectaire (n° 950B). Le signal de l'opale (O) est facilement reconnaissable parmi les autres pics provoqués par des inclusions de soufre (S). La bande principale de l'opale se situe vers 400 cm^{-1} , définissant de l'opale A.



La structure de ces opales a également été regardée au MEB afin de trouver d'éventuelles inclusions, car à la binoculaire aucune n'était observable, au moins à cause de l'opacité de ces opales. Les structures de la forchérîte et de l'opale de St-Nectaire sont très similaires (cf. figure IV-5 et figure IV-6), et constituée de sphères, comme toutes les opales

A. Cependant, ces sphères ont des tailles beaucoup plus importantes que les opales A standards, avec des diamètres de 2 à 10 μm environ, et ont un aspect mamelonné. Les inclusions se présentent sous forme de petits bâtonnets qui viennent transpercer ces sphères (figure IV-7), mais dont on ne voit souvent que l’empreinte (figure IV-6). La section circulaire de ces bâtonnets est généralement d’environ 120 nm de diamètre, même si parfois de plus grosses inclusions sont visibles. Aucune inclusion octaédrique d’arsénolithe n’a été observée, alors que Bojar et Taucher (1994) en avait identifiée sur leur échantillon de forchélite.

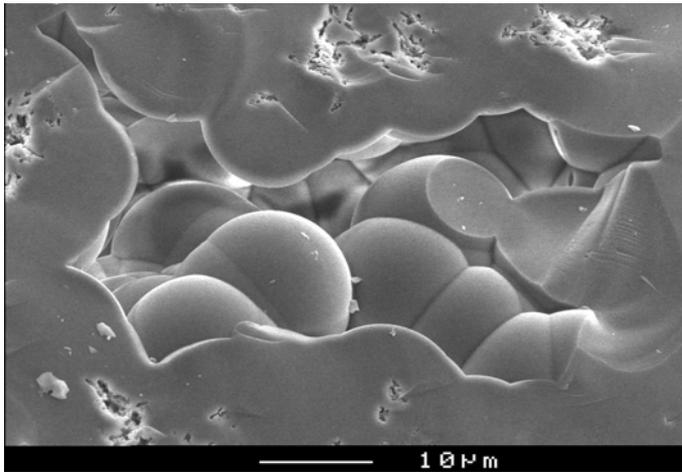
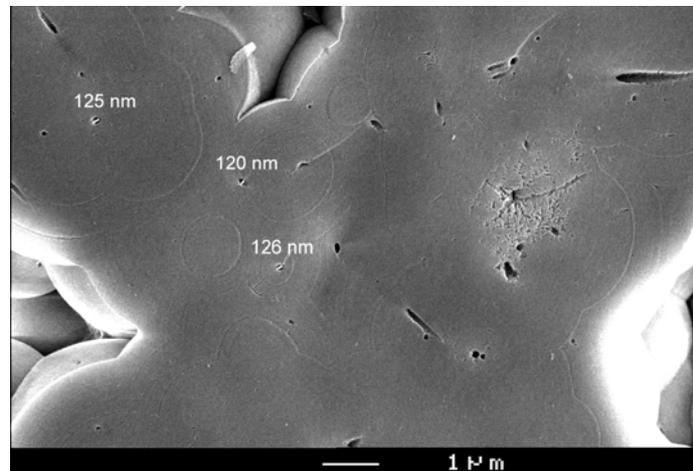


figure IV-5 : Micrographie typique d'une forchélite, sur cassure fraîche (n° 275J). Les sphères, ici d'environ 10 μm , ont un aspect mamelonné. À cette échelle, les inclusions ne sont pas visibles.

figure IV-6 : Micrographie typique d'une opale de St-Nectaire, après attaque HF (n° 949). Les empreintes en forme de bâtonnets laissés par les inclusions de réalgar - pararéalgar sont bien visibles. Leur section circulaire est typiquement d'environ 120 nm de diamètre environ (trois exemples sont donnés sur l'image). Remarquer également la structure concentrique des sphères.



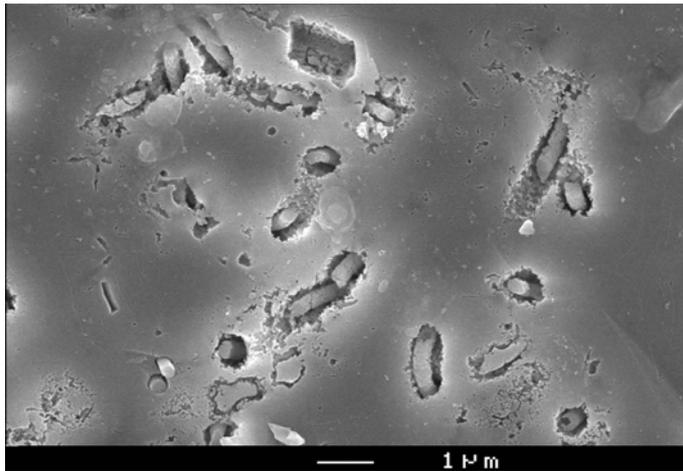


figure IV-7 : Micrographies d'inclusions de réalgar - pararéalgars dans de l'opale de St-Nectaire (n° 949), après attaque HF (ou « des nano-vers dans le St-Nectaire »). En cet endroit, l'opale en est particulièrement riche, et les inclusions sont grosses (jusqu'à 600 nm de diamètre environ).

L'analyse par spectrométrie Raman des parties colorées de ces opales a révélé, dans le cas de la forchélite comme dans celui de l'opale de St-Nectaire, la présence de réalgar (figure IV-8 et figure IV-9 respectivement). Bojar et Taucher (1994) l'avaient déjà remarqué pour la forchélite seulement, par analyse chimique. Cependant, dans les deux opales, cette phase n'est pas la seule. En effet, il nous a été possible de reconnaître le pararéalgars, polymorphe du réalgar. Ce polymorphe est identifiable en Raman (Muniz-Miranda *et al.*, 1996), mais ne l'est évidemment pas par les analyses chimiques effectuées par les auteurs précédemment cités. La présence du pararéalgars peut s'expliquer par photodégradation du réalgar : sous l'effet de la lumière du soleil ou de la lumière artificielle polychromatique, le réalgar se transforme en pararéalgars (Douglass *et al.*, 1992 ; Kyono *et al.*, 2005). Ceci est vrai pour des longueurs d'onde inférieures à 650 nm (Muniz-Miranda *et al.*, 1996). Nous avons d'ailleurs remarqué sur nos échantillons que la longueur d'onde utilisée lors de nos mesures (1064 nm) ne provoquait en effet aucun changement, et que la présence du signal du pararéalgars n'était pas un artefact provoqué par le laser. La transformation d'un polymorphe à l'autre a précédemment été mesurée, le signal Raman évoluant en une série continue (Muniz-Miranda *et al.*, 1996). Le signal se transforme avec principalement un doublet à 184 - 196 nm pour le réalgar qui diminue au profit d'un doublet à 230 - 236 nm pour le pararéalgars, doublets qui différencient ces deux polymorphes.

Dans le cas de la forchélite, c'est principalement le signal du réalgar qui domine (figure IV-8), même si celui-ci a été légèrement « altéré » par la lumière du soleil en pararéalgars. Dans l'opale de St-Nectaire, c'est la présence du pararéalgars qui prédomine, même si quelques pics de réalgar sont présents (figure IV-9). Le doublet à 230-236 cm^{-1} caractéristique de la phase pararéalgars n'est pas visible (Muniz-Miranda *et al.*, 1996), seul un pic vers

232 cm^{-1} l'est, ce qui signifie que la transformation en pararéalgars n'est pas complète. La diffraction des rayons X est venue confirmer ce résultat (non présenté ici, car n'apportant pas plus de renseignements). Il semble que les inclusions des opales de St-Nectaire ont donc subi une « altération » plus importante que celles de la forchérinite. Cependant, nous envisageons que d'un échantillon à l'autre, et plus précisément d'un échantillonnage à l'autre, la quantité relative des deux polymorphes puisse varier.

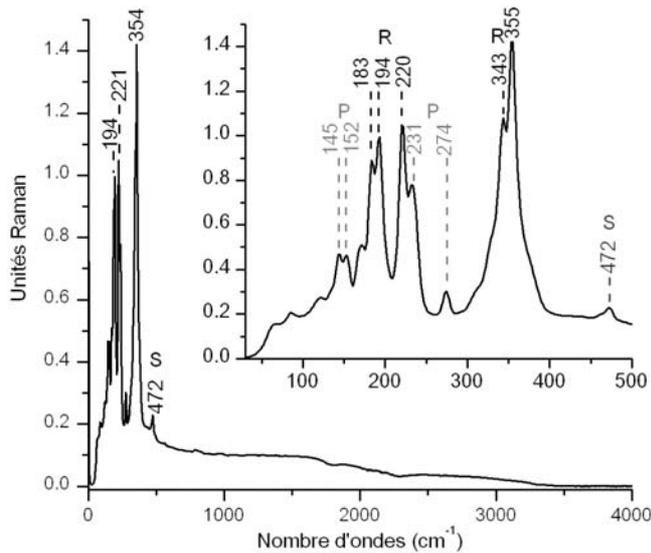
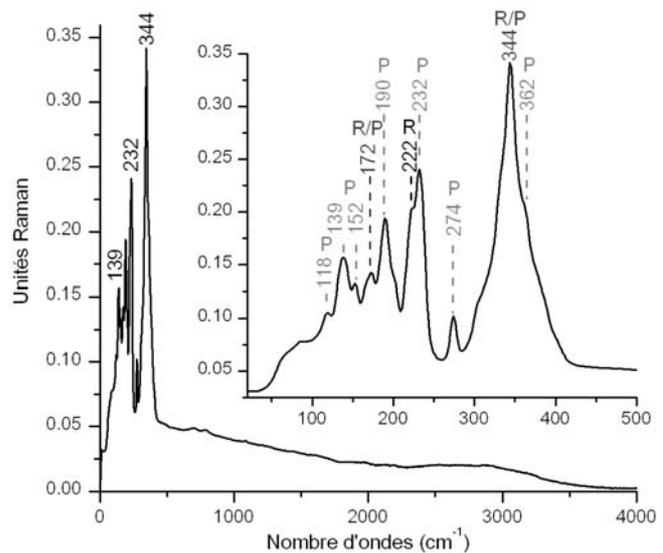


figure IV-8 : Spectre Raman de la forchérinite, dans la partie orange (n° 275). Le signal est principalement celui du réalgar (R), même s'il est possible de voir quelques pics de son polymorphe, le pararéalgars (P), signe d'une « altération » provoquée par la lumière.

figure IV-9 : Spectre Raman de la partie bien orange de l'opale de St-Nectaire (n°949). Le signal est dominé par le pararéalgars, même si quelques pics de réalgar sont présents.



L'arsenic et le soufre qui sont présents dans la forchérinite et les opales de Saint Nectaire le sont également dans les eaux hydrothermales traversant les gisements (Barbier, 2001). Ces éléments contenus typiquement dans les eaux hydrothermales sont d'ailleurs à la base de certains soins des cures hydrothermales à St-Nectaire. Ces eaux percolent le long des fractures dans des gneiss (Autriche, Bojar & Taucher, 1994) ou dans des granites (St-Nectaire,

observations de terrain), dans lesquelles se forment ces opales. Arsenic et soufre cristallisent, généralement associés pour former du réalgar, parallèlement à la formation de l'opale, qui se colore donc en orange quand la concentration en inclusion devient assez importante.

Il faut cependant noter que la couleur du réalgar est normalement rouge, et nos opales sont au plus coloré en orange vif. Ceci peut être expliqué par un pseudo effet de confinement des cristaux de réalgar, effet que l'on retrouve dans les nanomatériaux. En effet, du fait de la petite taille des cristaux de réalgar (120 nm environ), la largeur de la bande interdite de ce matériau augmente, et sa couleur est décalée du rouge vers l'orange (communication personnelle, Stéphane Jobic, 2006). Ceci s'observe également quand le réalgar est réduit en poudre (cf. figure 3 planche IV, photographie de Benjamin Rondeau), même si dans ce cas, un défaut lié au broyage ne peut être exclu.

IV.3.2. L'opale-cristobalite

Les spectres Raman d'opales provenant de plusieurs gisements ont montré la présence de cristobalite- α en plus ou moins grande quantité. Il s'agit d'opale blanche laiteuse de Madagascar (Gaillou *et al.*, 2005, article présenté à la fin de ce paragraphe), des opales blanches, bleues et de feu d'Oregon (Opal Butte et Owyhee), des opales bleues d'Arizona, des opales bleues du Pérou, et des opales vert-jaune du Mali (cf. figures 4 à 8 planche IV). Certaines de ces opales montrent clairement le signal de l'opale CT associé à celui de la cristobalite (opales blanches et de feu d'Oregon, opales du Mali), comme le montre la figure IV-10. Cependant pour les autres opales (opales de Madagascar et opales bleues d'Oregon et d'Arizona), le signal de la cristobalite domine entièrement le spectre (figure IV-11). La question était alors de savoir si de tels échantillons étaient bien un mélange entre de la cristobalite et de l'opale ou seulement de la cristobalite pure. Afin de répondre à cette question, il est nécessaire d'analyser plus en détails les spectres Raman de ces opales.

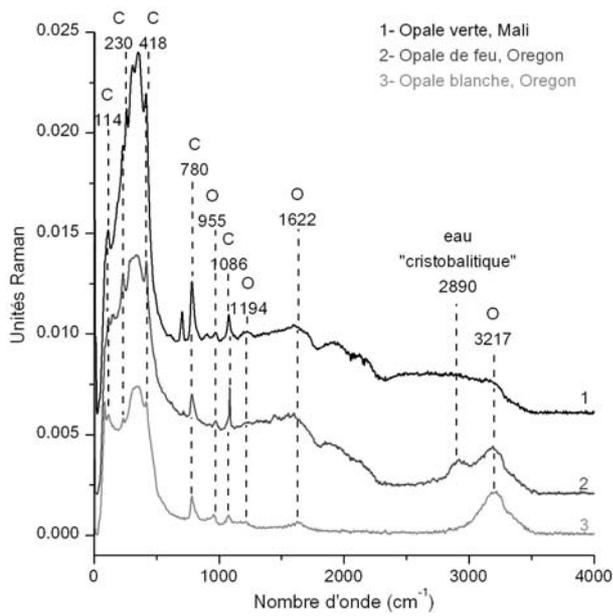
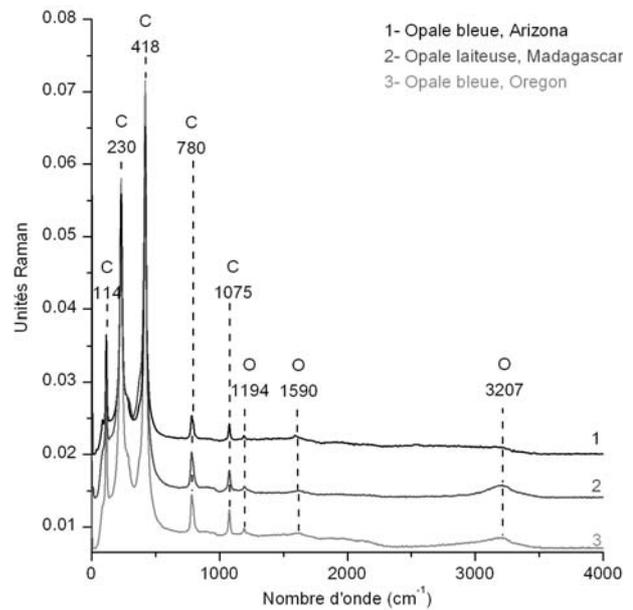


figure IV-10 : Spectres Raman d'une opale verte du Mali, d'une opale de feu et d'une opale blanche d'Opal Butte, Oregon. Au signal de l'opale (O) se superpose celui de la cristobalite (C). Remarquer la présence d'eau « cristobalitique » dans le spectre de l'opale de feu d'Oregon, signe d'une déstabilisation de ladite opale.

figure IV-11 : Spectres Raman d'une opale bleue d'Arizona, d'une opale laiteuse de Madagascar, et d'une opale bleue d'Oregon. Le signal de l'opale (O) n'est visible que dans la zone entre 1100 et 4000 cm^{-1} , le reste du signal étant dominé par celui de la cristobalite (C).



La figure IV-12 présente le spectre Raman d'une opale laiteuse de Madagascar encadré de ceux d'une opale CT et d'une cristobalite. Il est alors possible de constater que le spectre de l'opale malgache ressemble à celui de la cristobalite, mais seulement dans la région allant de 0 à 1100 cm^{-1} . Des pics sont toutefois en commun entre l'opale et la cristobalite, seulement beaucoup plus élargis dans l'opale, comme les pics à 114 et 418 cm^{-1} . Entre 1100 et 4000 cm^{-1} (qui est principalement la région de l'eau), le spectre de l'opale malgache ressemble fortement à celui de l'opale CT. Ce spectre qui semblait être celui de la cristobalite pure est en fait celui d'un matériau composé à la fois de cristobalite et d'opale.

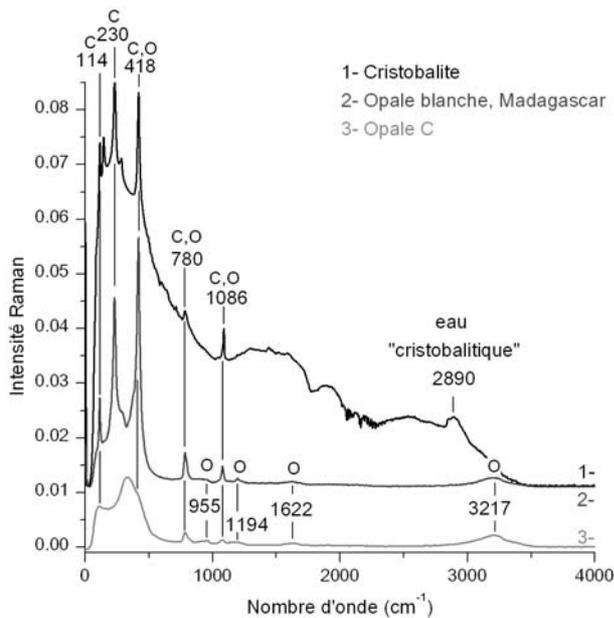


figure IV-12 : Spectres Raman d'une référence de cristobalite, de l'opale laiteuse de Madagascar, et d'une opale C. Ainsi, dans le spectre de l'opale laiteuse de Madagascar, se superposent le spectre de la cristobalite (visible dans la zone entre 0 et 1100 cm^{-1}) et celui de l'opale C (visible entre 1100 et 4000 cm^{-1}). C : signal de la cristobalite. O : signal de l'opale.

La DRX semble beaucoup moins sensible à ce genre de problème puisque les résultats obtenus sur de telles opales renvoyaient à de la cristobalite pure, pas même à de l'opale C. D'après les travaux d'Elzea & Rice en 1996, la différence entre l'opale CT, l'opale C et la cristobalite est donnée par la largeur à mi-hauteur de la bande principale. Dans ce cas, elle s'est avérée être de 0,008 Å, ce qui correspond à de la cristobalite pure.

Les mesures de gemmologie classique ont également été pratiquées sur ces échantillons, et sont présentées dans le tableau IV-2. Ils permettent de confirmer les résultats obtenus par spectrométrie Raman.

Échantillon	n	M.S.	Inclusions (binoculaire)
<i>Opale blanche de Madagascar</i>	<i>1,454</i>	<i>2,18</i>	Pas d'inclusion
	<i>1,466</i>	<i>2,192</i>	
Opale blanche d'Opal Butte, Oregon, USA	1,43	1,94	Pas d'inclusion
Opale de feu d'Opal Butte, Oregon, USA	1,44	2,03	Pas d'inclusion
<i>Opale bleue d'Owyhee, Oregon, USA</i>	<i>1,468</i>	<i>2,21</i>	Pas d'inclusion
<i>Opale bleue, Arizona, USA</i>	<i>1,47</i>	<i>2,22</i>	Pas d'inclusion
<i>Opale bleue du Pérou</i>	<i>1,47</i>	<i>2,12</i>	Pas d'inclusion
Opale verte du Mali	1,46	2.16	Inclusions cubiques et rhomboédriques
Opale CT standard	1,44	2,00	cf. chapitre I
Cristobalite (Roubault, 1963)	1,485	2,27	-

tableau IV-2 : Opale-cristobalite des différents gisements connus, et leurs propriétés gemmologiques (n : indice de réfraction ; M.S. : masse spécifique ; en gras et italique : opale dont le spectre Raman est dominé par le signal de la cristobalite).

D'après ce tableau, toutes ces opales ont des valeurs d'indice de réfraction et de masse spécifique trop faibles pour être de la cristobalite, mais trop élevées pour être de l'opale. On remarque également que les opales possédant un spectre à dominance d'opale CT ont des valeurs très proches de l'opale CT, tandis que celles possédant un spectre à dominance de cristobalite ont les valeurs les plus proches de la cristobalite. Ces matériaux se comportent donc comme des mélanges. Ceci confirme donc les résultats précédemment obtenus.

A la loupe binoculaire, il nous a été parfois donné d'observer des inclusions, les plus spectaculaires se rencontrant dans les opales du Mali (cf. figure 9 planche IV). Des inclusions aussi bien cristallisées ne peuvent être que des inclusions de cristobalite, d'après les précédents résultats. Cependant, pour être sûr de cette interprétation, certains échantillons (ceux qui ne sont pas taillés) ont été examinés par MEB. Il s'est avéré que toutes ces opales possèdent en quantité plus ou moins importante des inclusions. Les opales bleues des USA et de Madagascar possèdent des inclusions très nombreuses et assez petites, d'environ 15 sur 1 μm , comme le montre la figure IV-13. Ces inclusions étant dans ces cas orientées et se trouvant dans des plans, elles ne sont pas toujours visibles, selon le plan de cassure de l'échantillon au MEB. Les analyses chimiques ont révélé la présence de Si, O (et H, les analyses ne bouclant pas à 100 %) dans ces inclusions, dans une matrice d'opale composée de Si, O et H, mais également de Al et Mg en faible quantité ($\text{Al} + \text{Mg} = 0,6 \%$). La nette différence de composition de ces deux phases nous a permis de conclure que ce sont bien ces inclusions de cristobalite qui provoquent les signaux Raman de cristobalite, et pas toute la matrice qui s'avère être de l'opale. La matrice possède une structure typique d'opale CT, composée de nanograins non ordonnés. Remarquons encore une fois que cette analyse révèle la présence d'eau dans la cristobalite, tout comme l'indique le spectre Raman de notre référence.

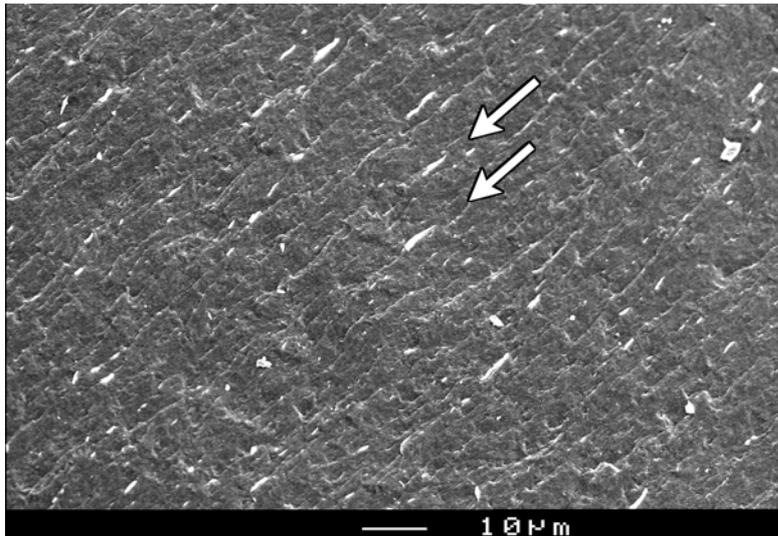


figure IV-13 : Micrographie d'une opale-cristobalite laiteuse de Madagascar sur cassure fraîche. Les inclusions, de 15 sur 1 µm, sont orientées, et se trouvent dans un plan. La matrice correspond à de l'opale CT classique.

Ces inclusions sont à l'origine de la couleur bleue des opales d'Oregon, et de la couleur blanche laiteuse des opales de Madagascar (opalescence) : ce sont des couleurs dues à la diffusion de la lumière sur ces inclusions (diffusion de Mie), provoquée par une différence d'indice, même faible ($n = 1,485$ et 1.47). L'obtention de la couleur blanche ou bleue est due à la taille des inclusions : la couleur bleue est provoquée par des inclusions de plus petite taille (de l'ordre du micromètre) que la celles qui donnent la couleur blanche.

La couleur de l'opale bleue turquoise du Pérou est nettement différente de celle des autres opales, dénotant une origine différente (l'origine de sa couleur sera appréhendée dans le chapitre VI, p. 245). Dans les autres opales, les inclusions sont beaucoup plus dispersées.

Les gisements d'opales-cristobalites ne sont actuellement pas connus. Cependant, la présence de cristobalite- α semble indiquer un milieu volcanique (Deer *et al.*, 1992).

L'article publié dans *Gems & Gemology* (Gaillou *et al.*, 2005) sur les premières opales-cristobalites de Madagascar est présenté ci-après.

Gems and Gemology (2005), vol. 40, pp. 339-340

A new gem material from Madagascar: A mixture of α -cristobalite and opal.

Eloïse Gaillou (eloise.gaillou@cnrsmn.fr) and Blanca Mocquet, Centre de Recherches Gemmologiques Jean-Pierre Chenet, Nantes, France.

Emmanuel Fritsch (Emmanuel.Fritsch@cnrsmn.fr), IMN, University of Nantes, France.

These contributors recently studied a round, milky white, 6.84 ct cabochon (figure 1) that represents an apparently new gem material from Madagascar. The spot refractive index was 1.45, typical for opal, but the hydrostatic S.G. value was 2.18, which is higher than expected for an opal with that R.I. Based on extensive opal research done by one of these contributors (EF), an opal with this R.I. would be expected to have an S.G. value in the range of 1.98-2.10. Therefore, we examined the sample in more detail to check for the presence of inclusions, high porosity, or another factor that would cause this anomalous behavior.



figure 1. This 6.84 ct cabochon (26.5 x 26.5 x 6.8 mm) from Madagascar is composed of a mixture of highly crystalline cristobalite and opal. Photo by Alain Cossard.

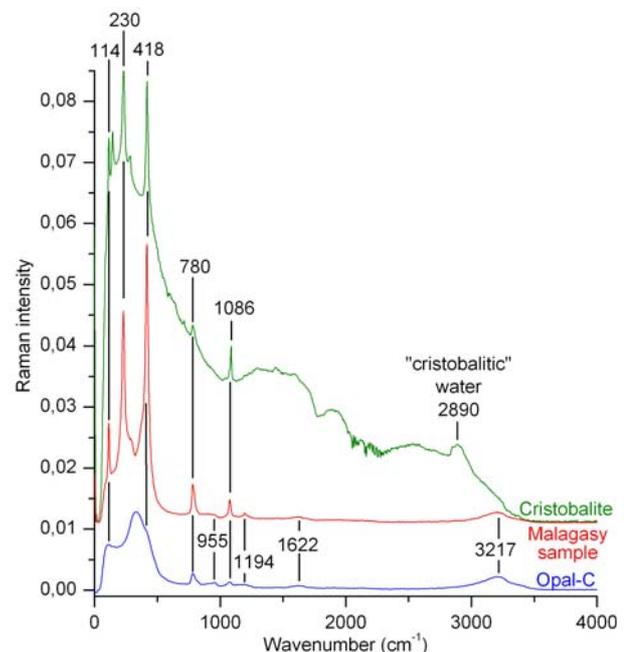


figure 2. FT-Raman spectra of α -cristobalite, opal-C, and the Madagascar cabochon are shown here. The spectrum of the cabochon is dominated by features associated with cristobalite, but there are also some small features typical of opal.

When viewed with a microscope, this sample presented two unusual characteristics: (1) a central apparent separation plane; and (2) sphere-, spicule-, and rod-like polarization features. The sphere-like features, which were about 0.5 mm in diameter, revealed a typical uniaxial optic figure between crossed polarizers, with a fibrous, polycrystalline rim of about 0.1 mm.

As we suspected the material to be opal, we used X-ray diffraction (XRD) and Raman scattering to investigate the sample further. Through the use of a special sample holder, XRD analysis was performed nondestructively on the near-flat base of the cabochon with a D-5000 Bruker powder diffractometer and a fixed reflection geometry. According to our reference (J. M. Elzea and S. B. Rice, “TEM and X-ray diffraction evidence for cristobalite and tridymite stacking sequences in opal,” *Clays and Clay Minerals*, Vol. 44, No. 4, 1996, pp. 492–500), the pattern obtained was that of α -cristobalite (a polymorph of SiO_2). The full width at half maximum (FWHM) of the main peak was 0.08° , much lower than that for opal-C (a poorly crystallized cristobalite, with a FWHM of 0.2 to 0.9), and even lower than that of the reference α -cristobalite given by Elzea and Rice (0.15).

Fourier-transform Raman spectra were obtained with a Bruker RFS100 spectrometer. The spectrum of our sample (figure 2) was compared to reference spectra of opal-C from Mexico and α -cristobalite (taken from devitrified glass). On the basis of this comparison, we concluded that our sample was a mixture of α -cristobalite with a small amount of opal-C. The spectrum was dominated by cristobalite features, in particular peaks at 418 and 230 cm^{-1} , but there were small features typical of opal-C (or opal-CT, composed of disordered cristobalite with some tridymite-like stacking) at 1194 and 955 cm^{-1} , which are absent from the spectrum of cristobalite. In addition, the water signal around 3000 cm^{-1} was dominated by the water signal of opal, with a broad band centered at about 3220 cm^{-1} . The absence of “cristobalitic” water in the spectrum indicated that the cristobalite crystals in our sample contained little water compared to our reference specimen.

In XRD, the signal from a crystalline phase will always dominate the diffractogram; hence, it was not surprising that the opal signal was missing from our pattern, which was dominated by α -cristobalite. Also, the presence of cristobalite explains the relatively high S.G. value. As in many materials consisting of admixtures with silica, the R.I. is dominated by the silica matrix, whereas the S.G. reveals the presence of the included phase. Here the R.I.

is typical for opal (1.45, versus 1.485 for cristobalite), but the S.G. of 2.18 is clearly affected by the presence of cristobalite (2.27-2.32); as noted, a typical S.G. value for opal with an R.I. of 1.45 is about 2.0. The cristobalite is apparently present as submicroscopic domains, as evidenced by the consistency of Raman spectra recorded on multiple points of the cabochon. The milky appearance of the material is consistent with the scattering of light from a mixture of submicroscopic domains, in this case of cristobalite and opal.

To the best of our knowledge, this is the first time that a mixture of highly crystalline cristobalite and opal has been documented as a gem material.

Since characterizing this cabochon, we have had a chance to briefly examine another milky white gem from Madagascar (a 10 ct emerald cut) which presented gemological properties and a Raman spectrum similar to those described for the 6.84 ct cabochon. However, the separation plane and polarization features noted in that cabochon were not seen in any of these additional samples.

IV.3.3. Les opales œil-de-chat

L'effet œil-de-chat est présent dans diverses gemmes. C'est une raie lumineuse causée par la réflexion de la lumière sur des inclusions en forme d'aiguilles orientées cristallographiquement (axe A2). Les raies sont perpendiculaires aux inclusions. Cependant, l'opale est amorphe, et les inclusions ne devraient pas présenter d'orientation préférentielle. Or dans deux gisements d'opale (Brésil et Tanzanie), cet effet est observé, et nous allons expliquer pourquoi et comment.

IV.3.3.1. Les opales œil-de-chat du Brésil

Ces opales, déjà décrites par Cassedanne et Cassedanne (1975) et Henn (1998), sont issues d'un gisement dans le nord de l'État de Bahia. Leur allure est facilement reconnaissable : la serpentine de couleur verte est localement plus ou moins opalisée pour donner une chatoyance ; la couleur de l'opale est jaune. Parfois, les gemmes sont taillées à la fois dans la serpentine et dans l'opale, comme l'échantillon 944 en figure 10, planche IV. Ceci est probablement fait afin de conserver le maximum de volume, certainement parce que la silicification s'est principalement produite dans des veines. La serpentine est principalement composée de chrysotile.

Les données gemmologiques sont regroupées dans le tableau IV-3. Il s'avère que les valeurs mesurées pour l'échantillon taillé sont trop élevées pour de l'opale pure. Comme nous avons vu précédemment, les opales possédant un indice de réfraction supérieur à 1,46 ne sont pas pures.

	n	Poids spécifique
Échantillon 944	1,47	2,19
Opale standard	1,44	2
Chrysotile	1,569 - 1,57	2.53

tableau IV-3 : Données gemmologiques de l'échantillon 944 d'opale œil-de-chat, taillé en cabochon, ainsi que celles d'une opale standard et du chrysotile (Roubault, 1963). n : indice de réfraction. L'opale œil-de-chat possède des valeurs trop élevées pour de l'opale pure. n : indice de réfraction.

Une étude en spectrométrie Raman de ces opales a permis de montrer que le spectre est dominé par le signal du chrysotile (que l'on différencie facilement de la lizardite et de l'antigorite en Raman, Rinaudo *et al.*, 2003), comme nous le montre la figure IV-14. La bande

principale de l'opale est sous-jacente, et se situe vers environ 345 cm^{-1} , caractéristique de l'opale CT. Ainsi, cette opale est constituée en partie de fibres de chrysotile. Ces fibres orientées ont donc été ultérieurement partiellement opalisées, conservant leur orientation préférentielle, et permettant l'apparition de l'aspect chatoyant, et de l'œil-de-chat. Cet effet n'est cependant possible que si le matériau présente une différence d'indice de réfraction, ce qui implique que les fibres de chrysotile ne doivent pas être totalement opalisées. Ceci est ici confirmé d'une part par l'indice de réfraction trop élevé du matériau, ainsi que par les signaux Raman de l'opale et du chrysotile combinés.

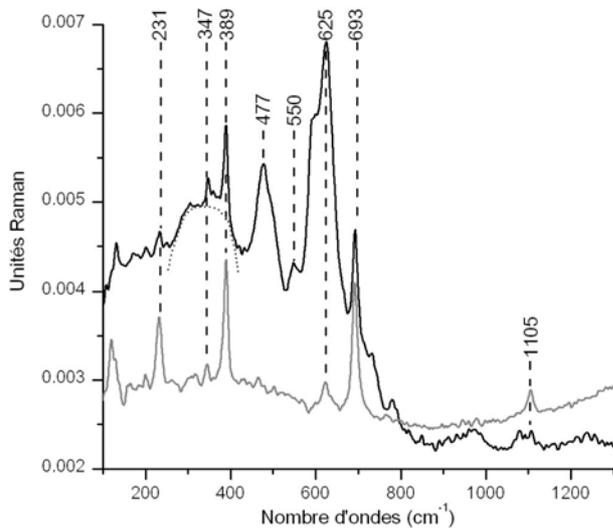


figure IV-14 : Spectre Raman d'une opale œil-de-chat du Brésil (en noir). Le spectre est dominé par la phase cristallisée du chrysotile (spectre en gris du chrysotile de Rinaudo et al., 2003). Le signal de l'opale est cependant visible par une bande large centrée vers 345 cm^{-1} (courbe en pointillée), caractéristique d'une opale CT.

IV.3.3.2. Les opales œil-de-chat de Tanzanie

Les opales œil-de-chat de Tanzanie ressemblent par la couleur (jaune à jaune - orangé) et par la chatoyance aux opales du Brésil décrites précédemment. Seulement, la roche hôte n'est apparemment jamais taillée avec. Les échantillons en notre possession possèdent une taille assez importante : $2 \times 2 \times 1\text{ cm}$ pour l'échantillon brut, et 5,5 ct pour le gros échantillon taillé (cf. figure 11, planche IV). La nature des inclusions qui provoquent la chatoyance est supposée être de la goethite (Henn, 1998).

L'observation à la binoculaire révèle en effet la présence de fines aiguilles sombres et orientées dans la masse de l'opale. Il est cependant impossible d'en déduire la nature de ces inclusions. L'analyse Raman a permis d'établir que ces opales œil-de-chat sont des opales CT, la bande principale se trouve vers 325 cm^{-1} (cf. figure IV-15). Les inclusions provoquant

la chatoyance étant nombreuses, il est possible de voir sur certains spectres Raman, comme celui de la figure IV-15, le signal de ces inclusions. Elles se révèlent être de la calcite.

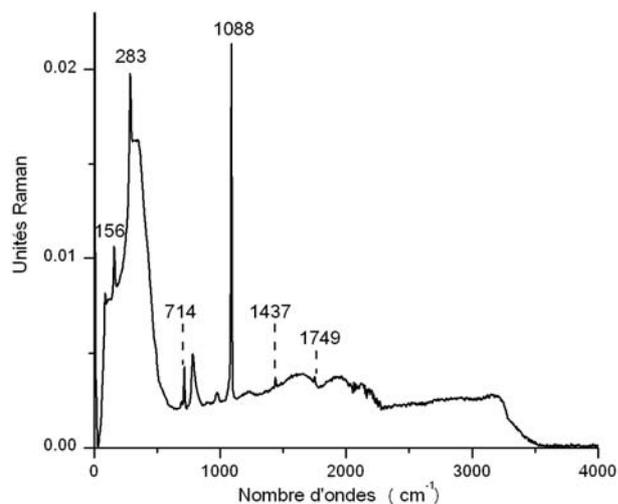


figure IV-15 : Spectre Raman d'une opale œil-de-chat de Tanzanie. La bande principale de l'opale se trouve vers 325 cm^{-1} , caractérisant de l'opale CT. Le signal des inclusions de calcite (pics avec les valeurs indiquées) se superpose à celui de l'opale.

Afin de localiser exactement la provenance des signaux de calcite dans l'opale, une analyse chimique au MEB a été tentée. Le repérage des inclusions en aiguilles a été pratiqué à l'aide du MEB à haute résolution. La figure IV-16 présente une micrographie de ces inclusions orientées. Comme il est possible de le voir sur cette photo, ce ne sont pratiquement que des empreintes d'inclusions qu'il est possible de voir. La cassure de l'opale, ainsi que l'effet du vide secondaire nécessaire à l'observation, ont dû altérer, voire expulser ces inclusions affleurantes. La présence de calcium n'a été détectée que dans les débris visibles à la surface des échantillons. Ainsi, cette méthode destructive n'est pas la meilleure pour l'analyse d'un tel échantillon. Au FT-Raman, le volume analysé est beaucoup plus important, permettant d'analyser la surface, mais également une partie du volume de l'échantillon. Ainsi, il nous a été possible au Raman de nous focaliser sur une zone riche en inclusions et d'en sortir le signal de la calcite, sans pour autant abîmer la gemme.

La calcite a ici cristallisé sous forme de fibres très fines. Ceci est connu pour être une cristallisation (en forme de peignes) synchrone de l'ouverture d'une fracture, dans laquelle l'opale s'est par la suite déposée (e.g. Short & Johnson, 2006).

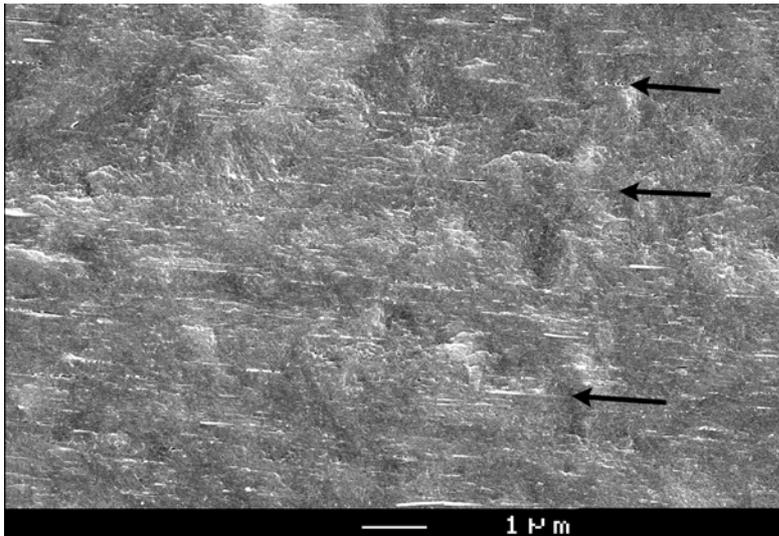


figure IV-16 : Micrographie d'une opale œil-de-chat de Tanzanie sur cassure fraîche. Une orientation générale est visible (suivant la direction des flèches), due à la présence d'inclusions orientées probablement de calcite. Les inclusions sont très abîmées, pour la plupart, ce ne sont d'ailleurs plus que des empreintes qu'il est possible de voir.

IV.3.4. Les opales roses

Trois variétés d'opales roses peuvent être distinguées. Elles se différencient par le minéral qu'elles possèdent en inclusion. Leur provenance est également très spécifique à chaque variété. Il faut signaler l'existence d'une quatrième variété d'opale rose qui provient du Montana, dont la variété (opale CT) et l'origine de la couleur (inclusions de cinabre HgS) sont connues (Rondeau, 1998, Fritsch *et al.*, 1999).

IV.3.4.1. L'opale rose de France : la quincyite

Cette opale rose se trouve dans un seul gisement, situé autour la ville de Quincy, dans le Cher, en France. Elle est actuellement appelée « quincyite ». Elle se rencontre dans un environnement sédimentaire de type calcaire, représentant un ancien lac d'âge Éocène, et ayant subi un processus de silicification postérieur suivi d'une diagenèse (Louis *et al.*, 1968 ; Watts *et al.*, 1975). Dans ce gisement, un autre minéral coloré en rose se rencontre, il s'agit d'une sépiolite (phyllosilicate du groupe de la palygorskite), de formule $Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2 \cdot 6(H_2O)$, qui a été appelée « quincyite » (à ne pas confondre avec l'opale appelée quincyite). Lacroix (1896) a tout d'abord remarqué que la couleur rose de l'opale provenait probablement de cette sépiolite rose en inclusion. Ceci a été confirmé par Louis *et al.* en 1968. Cependant, la sépiolite est généralement blanche, et pas rose. Des études ont révélées que la substance colorante provient d'une matière organique (Louis *et al.*, 1968) du groupe des quinones, qui est adsorbée par la sépiolite (Watts *et al.*, 1975). Ce pigment

organique a été analysé en détail par Prowse *et al.* (1991) et se révèle être du 2,8-di-isopropyl-*peri*-xanthenoxanthène-4,10-quinone, provenant probablement de champignons.

Ces opales ont une couleur souvent assez mal répartie, avec des zones blanches, rose clair à rose foncé (cf. figure 12, planche IV). Louis *et al.* (1968) ont déterminé que ce zonage était dû à la distribution de la sépiolite, qui s'était introduite préférentiellement dans les petites zones où, d'après l'observation de ces auteurs, l'opale s'était transformée en quartz.

La quinciyite possède typiquement un indice de réfraction de 1,45 et une masse spécifique de 1,99. Elle présente une luminescence orange forte aux ultraviolets longs (UVL) et faible aux ultraviolets courts (UVC).

Le spectre Raman obtenu pour la quinciyite révèle en effet un mélange de plusieurs phases (figure IV-17). Le signal de l'opale est net, et la bande principale se situe vers 325 cm^{-1} , constituant le signal d'une opale CT. À celui-ci se superpose le signal des quinones qui se trouve dans la zone entre 1500 et 1650 cm^{-1} (comme prévu par Agarwal & Attala, 2000), le signal du quartz, et le signal de la sépiolite, très faible. Il semble donc qu'ici, le signal de la sépiolite ressorte assez mal en Raman. En revanche, nous avons pu remarquer que les zones les plus riches en quartz l'étaient également en quinones, et sont donc les zones les plus colorées en rose, comme l'avait déjà remarqué Louis *et al.* (1968) sur lames minces. Cependant, nous ne pouvons donner d'interprétation à ce fait. Le Raman a de nouveau permis de façon non destructive de déterminer toutes les phases en inclusions, nombreuses dans cette opale. Il faut également ici noter que les quinones sont à l'origine de la luminescence orange de la quinciyite (e.g. Dérivé, 1961 ; Mathey & Lukins, 1998)

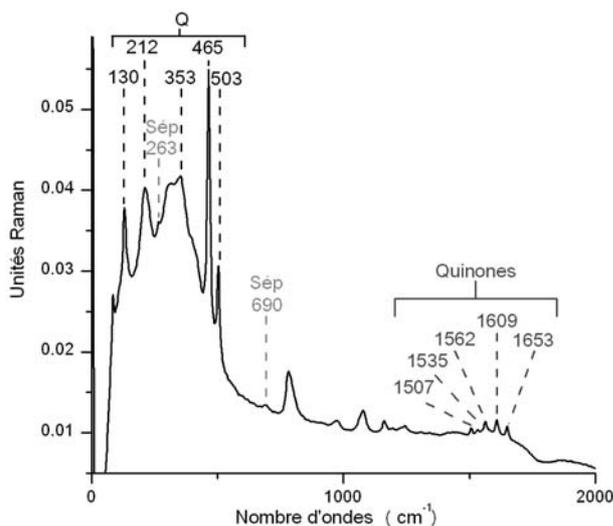


figure IV-17 : Spectre Raman de l'opale de Quincy dans une zone très colorée. Sur le signal de l'opale (bande principale vers 325 cm^{-1}), se superpose celui du quartz (Q), des quinones, et de la sépiolite (Sépi) qui est très faible. 5000 scans ont été accumulés afin d'améliorer le rapport signal / bruit pour faire ressortir le signal des quinones du bruit de fond.

IV.3.4.2. L'opale rose du Mexique et du Pérou

Il existe au moins trois gisements en Amérique du Sud et Amérique Centrale où l'opale rose se forme. Le premier se trouve au Pérou, dans la région d'Acari ; les autres sont au Mexique, l'un dans l'État de Durango et l'autre dans l'État de Michoacan. Nous avons même récemment acquis une opale rose qui serait issue de l'État de Jalisco (cf. figure 13, planche IV). À ce jour, l'opale rose en provenance du Pérou est très courante sur le marché mondial, taillée en cabochon de toutes formes ; elle représente donc actuellement une des variétés d'opale commune les plus commercialisées, après l'opale de feu. Aucune étude précédente n'a rendu compte de l'origine de sa couleur. Berdesinski *et al.* (1977) ont cependant remarqué la présence d'inclusions de palygorskite, qui est une variété de phyllosilicate très proche de la sépiolite, vue dans la quincyite.

L'article qui suit a été publié par Fritsch *et al.* (2004) et détaille la structure et l'origine de la couleur de ce matériau gemme qui connaît un grand succès commercial.

Résumé :

Les opales roses translucides du Mexique (États de Mapimi et Michoacán) et du Pérou (région d'Acari, près d'Arequipa) sont des opales CT, contenant de 10 à 40 % de palygorskite, comme démontré par la DRX, l'absorption infrarouge et les mesures de masse spécifique. Leur structure est inhabituelle, en paquet de fibres de 20 à 30 nm de diamètre minimum, liée à la nature fibreuse des cristaux de palygorskite, comme démontré par la microscopie électronique à balayage. Une absorption complexe centrée vers environ 500 nm est la cause de la couleur rose. Il est proposé que l'absorption est due à des quinones fossiles, associées aux fibres du phyllosilicate. La spectrométrie Raman de la palygorskite monoclinique est déduite de celle du mélange avec l'opale. L'association opale CT - palygorskite - quinone est un marqueur géologique d'un environnement spécifique, vraisemblablement d'un environnement de lac fossile dans une région volcanique.

European Journal of Mineralogy (2004), vol. 16, pp. 743-752

Relationship between nanostructure and optical absorption in fibrous pink opals from Mexico and Peru

Running title: **nanostructure and optical absorption in fibrous pink opals**

Emmanuel FRITSCH^a, Eloïse GAILLOU^b, Mikhail OSTROUMOV^c,
Benjamin RONDEAU^d, Bertrand DEVOUARD^e, Alain BARREAU^a

^aInstitut des Matériaux Jean Rouxel (I.M.N.), Laboratoire de Physique Cristalline & Centre de Microcaractérisation, 2 rue de la Houssinière, B.P. 32229, 44322 Nantes Cedex 3, France.

^bLaboratoire de Planétologie et Géodynamique, U.F.R. des Sciences et des Techniques, 2 rue de la Houssinière, B.P. 92208, 44322 Nantes Cedex 3, France.

^cUniversidad de Michoacan de San Nicolas de Hidalgo, Ciudad universitaria, Fransisco J. Mujica S/N, Apartado postal 52B, C.P. 58000 Morelia, Michoacan, Mexico.

^dMuseum National d'Histoire Naturelle, Laboratoire de Minéralogie, 61, rue Buffon, 75006 Paris, France.

^eLaboratoire Magmas et Volcans, Université Blaise Pascal - CNRS - OPGC, 5 rue Kessler, 63038 Clermont-Ferrand Cedex, France.

email of corresponding author: fritsch@cnrs-immn.fr

Abstract: Translucent pink opals from Mexico (states of Mapimi and Michoacan) and Peru (Acari area, near Arequipa) are opal-CT, containing from 10 to 40 % palygorskite, as demonstrated by XRD, infrared absorption and specific gravity measurements. Their nanostructure is unusual, with bunches of fibres 20 to 30 nm in minimum diameter, related to the fibrous nature of palygorskite crystals, as demonstrated by electron microscopy. A complex absorption centered at about 500 nm is the cause of the pink colour. It is proposed

that the absorption is due to quinone fossil products associated with the phyllosilicate fibres. The Raman spectrum of monoclinic palygorskite is deduced from that of its mixture with opal. The opal-CT-palygorskite-quinone association is a geological marker of a specific environment, presumably of a fossil lake environment in a volcanic region.

Keywords: opal, optical absorption, nanostructure, Raman, palygorskite.

1. Introduction

The opals studied here depart from the caricatural image of this mineral: a perfect stacking of monodisperse spheres. This applies only to opal showing a play of colour (Sanders, 1964). Many opals of geological interest, although they lack the regular stacking, still contain silica as lepispheres (Graetsch, 1994), with diameters of the order of a micrometer. The opals discussed here are of a fibrous nature, at a scale much smaller (tens of nanometers) than the size of the spheres cited above.

As stated above, opals have been extensively studied from a structural standpoint (Eyles 1964; Sanders, 1964, 1976, 1981; Sanders and Dietz, 1967; Flörke *et al.*, 1975, 1976, 1991; Sanders and Murray, 1978; Leechman, 1984; Barnes *et al.*, 1992; Graetsch, 1994). However, most references deal with various aspects of play of colour opals: they are typically described as a perfect stacking of amorphous, hydrous silica spheres of identical diameter, ranging from 150 to 300 nm (Monroe *et al.*, 1969; Jones and Segnit, 1971; Sanders and Murray, 1978; Murray and Sanders, 1980). The gemological opal classification is based on the presence or absence of play of colour, caused by visible light diffraction on the above stacking. Play-of-colour opal, sometimes referred to as noble opal, shows this effect, whereas common opal does not. Indeed, there are few studies of common opals of gemological interest, with the exception of Australian “potch” opal (Bayliss and Males, 1965; Barnes *et al.*, 1992). There are, however, extensive studies of some common opals of geological significance (Kastner *et al.*, 1977; Kano 1983; Diester-Haass *et al.*, 1986; Hurd, 1986 ; Jansen and Van der Gaast, 1988; Maliva and Siever, 1988; Botz and Bohrmann, 1991; Graetsch, 1994; Rayot, 1994; Lu *et al.*, 1995; Cady *et al.*, 1996; Nagase and Akizuki, 1997; Elsass *et al.*, 2000).

Some common opals are attractive because of their usually opaque to translucent body colour: purple for some Malagasy, Mexican and American opals, blue-green for some opals from Peru, green for chrysopal from Tanzania and Brazil, yellow for opals from Saint Nectaire, France, orange for Austrian “forcherite”, transparent orange to red for fire opal from Mexico and many other localities around the world, pink for some opals from France, Peru

and Mexico (Lacroix, 1896; Cassedanne and Cassedanne, 1975; Koivula and Fryer, 1984; Fritsch, 1991; Koivula and Kammerling, 1991; Kammerling and Fryer, 1994; Fritsch *et al.*, 1999, 2002). A number of these opals have a significant commercial value, and in our case, pink opals from Acari have been successful in the trade for a few years (Hyrsl, 2001).

Recent studies have shown that coloured common opals are coloured by micro- or nano-meter size inclusions, when the origin of colour could be established (Fritsch *et al.*, 1999). However, the microstructure of common opals of gemological interest has not been much studied, except, again, for Australian patch.

We studied in detail three pink opals to correlate origin of colour with microstructure. Although they come from localities far remote from one another, they represent basically the same material, with only small variations from one deposit to the next.

There are few publications on pink opals, except for “quincyite”, pink opal from Quincy, Cher, France. It is coloured by organic compounds adsorbed or intercalated in sepiolite inclusions (Lacroix, 1896; Watts *et al.*, 1975; Debrand-Passard, 1976; Mathey & Luckins, 1998). It occurs in limestones of an Eocene lake. The microstructure of quincyite was never studied. Pink opals from Mapimi, Mexico and Acari, Peru, have been described as a mixture of opal with palygorskite, a phyllosilicate with chemical formula $(\text{Mg,Al})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH}) \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ (Berdiesinski, 1977; Hyrsl, 2001). Scanning electron microscopy (SEM) applied to Mapimi pink opal revealed an unusual fibrous structure (Rondeau, 1998; Fritsch *et al.*, 2002).

Jones and Segnit (1971) created a mineralogical classification of opals based on X-ray diffraction. They distinguish opal-C (relatively well-ordered α -cristobalite, with minor evidence of tridymite), opal-CT (disordered α -cristobalite with α -tridymite-type stacking; Elzea and Rice, 1996), and opal-A (highly disordered, near amorphous). In fact, there is a continuous series between opal-C and opal-CT. Opal C is rare, gem opal-CT is typically found in a volcanic environment whereas gem opal-A is typically found in a sedimentary environment (Jones and Segnit, 1971; Ostrooumov *et al.*, 1999)

However, X-ray diffraction on powders, as it is used in most gemological laboratories, is a destructive method, inadequate for gems. So another classification was proposed based on non-destructive Raman spectrometry (Ostrooumov *et al.*, 1999). A Fourier Transform (FT) Raman spectrometer with a 1064 nm laser avoids the luminescence problem encountered with lasers in the visible range (Smallwood *et al.*, 1997). Using this approach, opal-A typically has its main band around 400 cm^{-1} , whereas opal-CT has the equivalent band at about 325 cm^{-1} .

2. Materials and methods

We have studied pink opals from the three following deposits : Acari, Peru ; Mapimi, state of Durango, Mexico; Uruapan, state of Michoacan, Mexico. A sample of quincyite was also examined to compare its microstructure with that of our opals.

Mapimi is an old mi town in the extreme North of the state of Durango (25°49N; 103°51W). The town is located amongst sedimentary rocks from Quaternary, Triassic and Cretaceous with some undifferentiated Tertiary extrusive rocks as well (Choubert & Faure-Muret, 1976). Although pink opals from Mapimi have been sold for many years, we could not find further details regarding this deposit.

The town of Uruapan is in the state of Michoacan (19°25N; 102°04W). It is located in the same undifferentiated extrusive rocks as Mapimi. Although the local pink opal has been successfully test-marketed, the exact location is proprietary for commercial protection. Production is currently hampered by drug trafficking in the area (Satochi Mochizugi, pers. comm., 2002).

Acari is in the area of Arequipa, Peru (15°25S; 74°36W). Rocks are cretaceous intrusive volcanic (diorite, monzonite, tonalite) or volcanosedimentary rocks. There is a commercial production of this material (Hyrsl, 2001) but no field study has been done at present.

We obtained a reference palygorskite from the Museum National d'Histoire Naturelle (MNHN) in Paris (catalog number MNHN 110.356) after treatment with 10% vol. HCl to remove calcite inclusions. Its identity was doubled checked with X-ray diffraction, which confirmed it to be pure monoclinic palygorskite.

A refractometer of Russian manufacture was used to measure the index of refraction (RI) with an optical contact liquid of 1.81 RI. Unlike some opals, our samples did not absorb any of the liquid. Specific gravity (SG) was determined with an Accupyc 1330 pycnometer using helium in calibrated platinum cavities. Thermogravimetric analysis (TGA) was done with a Setaram TG-DSG111 instrument, which goes up to 830°C for a sample mass of 100 mg. Ultraviolet (UV) photoluminescence was observed using an A. Krüss UV 240 shortwave (254 nm) and longwave (365 nm) UV lamp.

Thin sections were examined with a petrographic microscope. X-ray diffraction was performed with a Siemens D5000 diffractometer, with a current of 25 mA, a voltage of 30kV, in a Bragg-Brentano configuration with the CuK α radiation. Diffractograms were identified using the JCPDS International Centre for Diffraction Data (ICDD) database. Raman spectrometry was done with a Bruker RFS 100 Fourier Transform Raman spectrometer.

Because opals are poor Raman scatterers, 1000 scans were accumulated at a power of 350 mW and a resolution of 4 cm^{-1} , to duplicate conditions used by Ostrooumov *et al.* (1999) or Smallwood (1997). Under these conditions, opal is not damaged. Infrared spectra were collected using a Nicolet 20SX Fourier-Transform infrared (FTIR) spectrometer, accumulating 100 scans at a resolution of 4 cm^{-1} . Samples were prepared as KBr pellets.

UV-Visible absorption spectra in the range 300 and 800 nm were obtained using a UNICAM UV4 spectrophotometer with the VISION V3.40 software. Opals were cut in thick sections of 2 mm thickness, so that they would be translucent. The spectral bandwidth was 1 nm, the sampling 1 nm, and the scanning speed 30 nm/min.

Two types of SEM were used: qualitative chemical analyses were performed on a Jeol-5800LV scanning electron microscope (SEM) equipped with a Princeton Gamma Tech (PGT) energy dispersive IMIX-PTS detector, observing uncovered thin sections. High resolution images were obtained with a JEOL 6400 equipped with a field-effect electron gun. Samples were either fresh breaks “as is” or treated with hydrofluoric acid at 10 % during 30 seconds (standard attack to reveal opal microstructure), metallized with a thin Au-Pd film.

Transmission electron microscopy (TEM) was performed on a Jeol-2000fx microscope operated at 200 kV. Semi-quantitative microanalysis, with a spatial resolution of about 50 nm, was allowed by a Tracor TN 5502 EDS equipment. Small opal samples were mechanically thinned down to 30 microns, then glued to 3mm copper slot grids and ion-thinned to electron transparency on a Gatan PIPS ion mill. Two samples, from Mapimi and Uruapan, were observed with TEM, and yield similar results.

3. Results

Some bulk properties are listed in table 1. Index of refraction (RI) and density are within the range reported for opal (Deer *et al.*, 1992). Pink opal of Uruapan has a lower density and RI than other pink opals. Water content increases from 9 to almost 13% with palygorskite content. A water content of about 9%, as seen in our purest opals, is actually typical of many volcanic opals, such as fire opal (Holzhey, 1997 and references therein). During sample preparation, it was noticed that those opals are much more resistant to breaking than other opals, such as Australian play of colour opal or Mexican fire opal.

	Uruapan		Mapimi		Acari	
Colour distribution	Very uneven: opal is pink, mixed with white chalcedony and black dendrites.		Relatively homogeneous. Light pink, can be cloudy; thin black and white associated layers.		Two different samples: - white quartzite layers between very pink opal levels, colour is very uneven - small pale pink stones	
Relative proportion of palygorskite (%)	13.1		28.8		37.8	
Index of refraction	1.450		1.470		1.475	
Density (Accupyc)	2.06		2.13		2.17	
water % (TGA)	9.0		9.9		12.8	
	pink areas	white areas	pink areas	white areas	pink areas	white areas
Luminescence UV short wave	very weak orange	strong white	very weak orange	strong green-yellow	very weak orange	strong white
Luminescence UV long wave	weak orange	strong white	weak orange	very strong green-yellow	weak orange	strong white
Phosphorescence UV short wave	weak orange	weak white	none	none	weak orange	weak white
Phosphorescence UV long wave	very weak orange	weak white	weak orange	weak green	weak orange	weak white

table 1: Summary of the optical and physical properties of the three pink opal varieties.

Optical microscopy of thin sections revealed the same basic texture for the three pink opals: a matrix of isotropic opal with optically undeterminable phyllosilicates with high birefringence. The isotropic nature of the opal rules out the presence of lussatite as a significant component (Graetsch, 1994). No obviously pink inclusion was observed. The phyllosilicates form bundles, further associated in different orientations.

On the same thin sections, chemical analyses made using the SEM proved that the major part of the material is actually SiO₂. The phyllosilicates contain Mg and Al, which is consistent with a palygorskite composition. No significant quantitative analysis could be made because the phyllosilicates are very thin and the electron beam necessarily probed the opal matrix at the same time.

Pink opals X-ray diffractograms are presented in figure 1. We determined that the phyllosilicate was indeed palygorskite as it fits satisfactorily JCPDS-ICDD file PDF#210957. According to Jones and Galan (1988) the details of the diffraction pattern correspond to the monoclinic variety. Opal diffractograms were compared to the JCPDS-ICDD catalogue: PDF#030267 for α -cristobalite and PDF42#1401 for orthorhombic α -tridymite. All three opals are opals-CT. Acari opal contains the most palygorskite whereas the Uruapan one contains the least. Within the Acari deposit, we had light- and dark-coloured samples. The darker ones contain systematically significantly more palygorskite than the lighter ones.

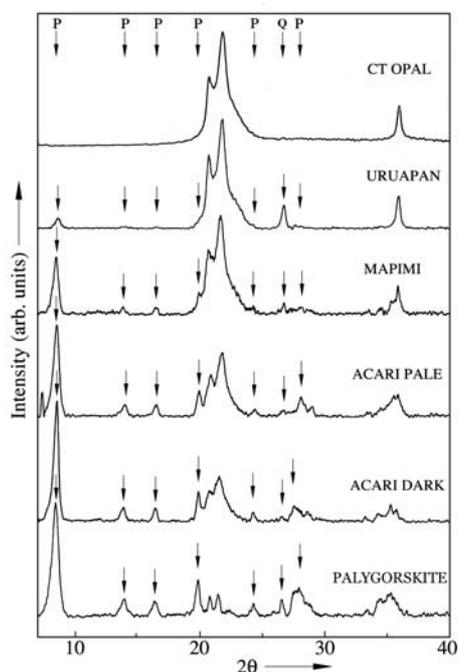


figure 1: Pink opals X-ray diffractograms. “P” indicates main peaks of palygorskite, and “Q” common quartz impurities. Pink opal from Uruapan contains the least palygorskite, whereas Acari pink opal contains the most. Note that the darkest coloured samples from Acari have more palygorskite than the lightest one.

To compare with results obtained with X-ray diffraction, infrared spectra are presented in figure 2.

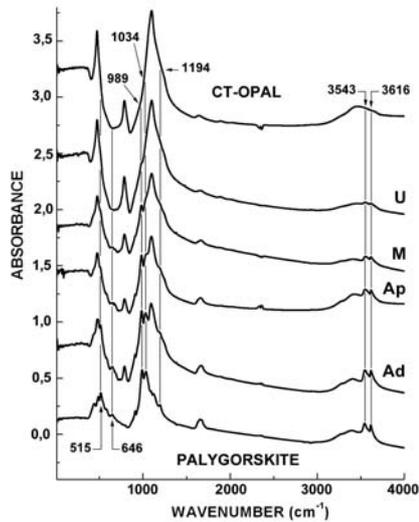


figure 2: FTIR spectra of pink opals (U:Uruapan; M: Mapimi; Ap: Acari pale; Ad: Acari dark). Spectra are shifted for clarity. Vertical lines highlight some of the palygorskite (P) peaks. Pure palygorskite and opal-CT are presented as references. Acari's pink opal contains the most palygorskite, whereas Uruapan's opal contains the least, in agreement with XRD results.

A typical opal-CT spectrum of a Mexican fire opal is also shown in figure 2. The spectra of all three pink opals are a linear combination of those of palygorskite and opal-CT. FTIR spectrometry shows that Acari opal has the most intense palygorskite signal whereas Uruapan has the smallest, while the one for Mapimi is intermediate. This is consistent with X-ray diffraction results.

Raman spectrometry was used to compare our work with that of Ostrooumov *et al.* (1999). The spectra presented in figure 3a are consistent with opal-CT, as the main peak is at about 325 cm^{-1} .

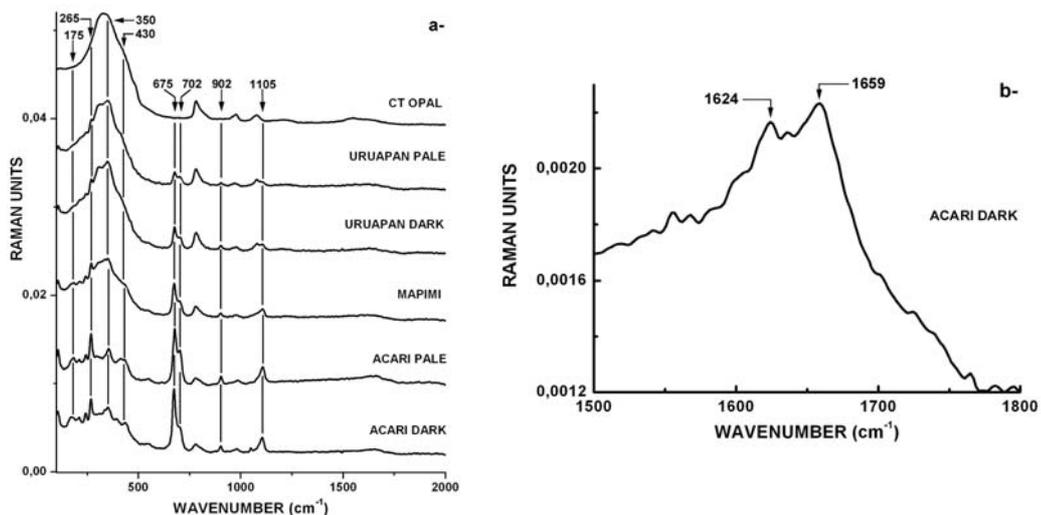


figure 3: Raman spectra of pink opals (a). Spectra are shifted for clarity. Vertical lines highlight some of the peaks attributed to palygorskite (P). Acari's pink opal contains the most palygorskite, whereas Uruapan's opal contains the least, in agreement with XRD and FTIR results. An enlargement of the $1500\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$ zone in the darker samples, obtained with an accumulation of 5000 scans, is presented in figure 3b. Note a sharp doublet at about 1624 and 1659 cm^{-1} , correlated to the colouring agent.

We could not find any reference Raman spectrum for palygorskite. Nevertheless, several peaks correlate with the amount of palygorskite present, as deduced from FTIR or XRD measurements. Hence, these spectra can be used to deduce the main Raman peaks for monoclinic palygorskite, which are at approximately 175, 211, 242, 265, 350, 430, 546, 675, 702, 902 and 1105 cm^{-1} . In addition, we find two weak, sharp peaks at about 1624 and 1659 cm^{-1} superimposed on the wider absorption of water in opal at about 1610 cm^{-1} . These sharp peaks are not detected under standard conditions, and are seen only when 5000 scans are accumulated to increase the signal/noise ratio. Under those conditions, they are barely detectable in the lighter samples, and are most distinct (fig. 3b) in the darker Acari samples. They are therefore correlated to the colouring agent.

In order to elucidate the origin of the pink colour, optical absorption spectra of the three materials were obtained and are presented in figure 4. All spectra are similar in shape, although not identical. They are all superimposed on a continuum rising slowly from near infrared towards the UV, which is due to light scattering in these translucent samples. The major true absorption is a complex broad band between approximately 400 and 600 nm, with a maximum about 500 nm. This is a typical absorption pattern for a pink material. Furthermore, the palest opal (Mapimi) has the weakest feature, whereas the most coloured one (Acari) has the strongest. Similarly, within the same deposit (Acari), the colour is more pronounced when this absorption is more intense. Hence, the pink colour is due to this complex band alone.

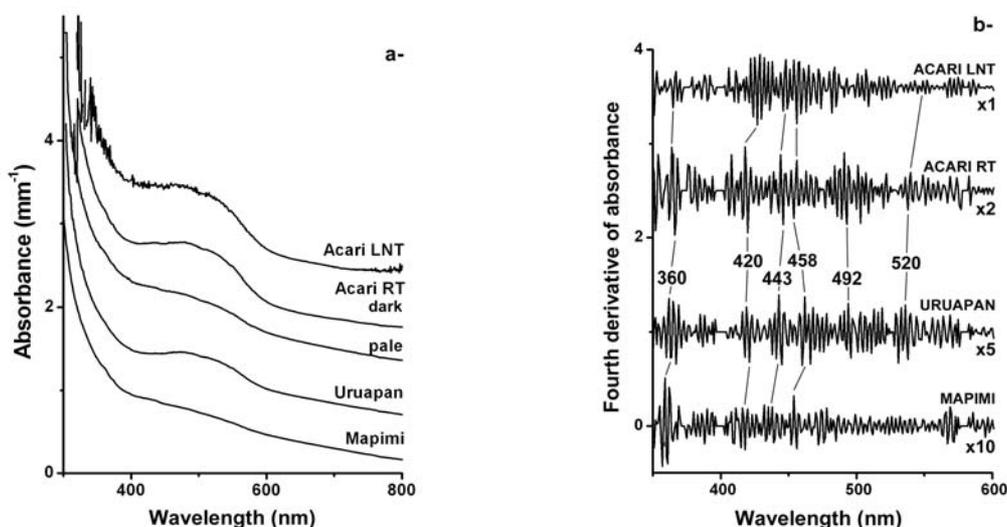


figure 4: Absorption spectra of the three pink opals (a) and their fourth derivatives (b) (see also table 2). The broad band responsible for the pink colour has a maximum at about 500 nm. It can be decomposed in a complex absorption pattern consistent with those known for quinones.

In order to gain more details of the absorption, the spectrum of the most coloured Acari sample was obtained at liquid nitrogen temperature. There are overall few differences with the room temperature spectrum, the various component absorptions being only slightly better resolved. This indicates that the absorber has a fairly rigid atomic structure, probably covalently bonded.

As it is difficult to identify the various components of the complex feature by simple observation, we used the fourth derivative, for which maxima correspond to maxima of the original function. The fourth derivatives are presented in figure 4b. There is some variation from sample to sample, but they are overall similar. Maxima found are summarized in table 2. There are three main absorption maxima found in all three pink opals: 420 nm, 443 nm, and 458 nm approximately. There are some minor related peaks between 400 and 550 nm, and one more at about 360 nm.

Mapimi	Uruapan	Acari	Acari TIN_2^a
359	362	354	368
420	419	418	422
432	443	444	443
454	458	456	451
	494	491	
	520	522	519

*table 2: Approximate position in nanometers of the maxima of the optical absorption fourth derivatives.^a
 TIN_2 : liquid nitrogen temperature*

The microstructure of the three pink opals was explored with the SEM. Results were similar for fresh breaks or surfaces treated with HF (this is not always the case for opal-CT, see Fritsch *et al.*, 2002). Three micrographs of those opals are presented in figure 5, and compared with one of quinciyite.

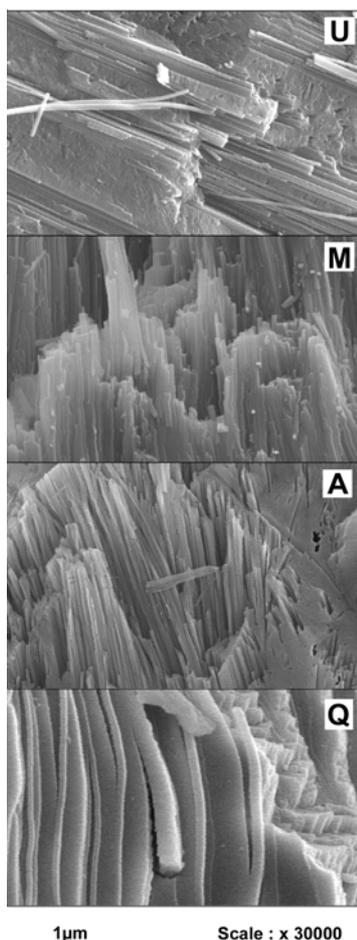


figure 5: SEM micrographs of Mexican and Peruvian pink opals as well as quinciyite. U represents pink opal from Uruapan, M pink opal from Mapimi, A pink opal from Acari and Q quinciyite. Mexican and Peruvian pink opals have the same microstructure: fibres of 20 to 30 nm in diameter, which form bundles. These bundles associate themselves in different orientations. For quinciyite, the microstructure consists of sheets of 20 nm minimum thickness, which seems on this micrograph to be shredded in smaller fibres about 20 nm wide.

In the case of Mexican and Peruvian pink opals, the microstructures are very similar : they are long fibres of 20 to 30 nm in minimum diameter. These form bundles of ten microns or more, these bundles being distributed in different orientations. This corresponds to what was seen in optical microscopy. By contrast, quinciyite has a lamellar structure, with sheets of 20 nm minimum thickness. But these lamellae appear sometimes to be shredded in smaller lath or fibres, the smallest being approximately 20 nm wide.

TEM observations of opals from Mapimi and Uruapan helped determine the exact nature of the fibres and their relationship to opal (Fig. 6).

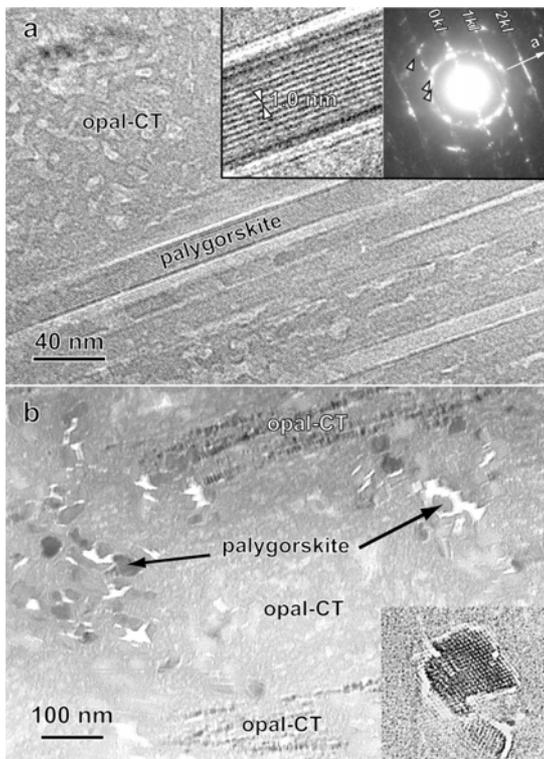


figure 6: TEM micrograph of palygorskite fibres in opal. Opal-CT is recognized by its blotted contrast and irregular fibres or grains.

(a) Bundle of palygorskite fibres seen in length-wise section. Insets: left: Enlargement of the fiber in the middle of the picture, showing resolution of the (011) lattice planes of palygorskite with 1.0 nm d-spacing. Right: Corresponding SAED pattern showing the broad double ring at 0.42 nm^{-1} and the weaker ring at 0.25 nm^{-1} (arrowed), characteristic of opal-CT, as well as 0kl, 1kl and 2kl rows of reflections from palygorskite fibres rotated around their [100] axes.

(b) Bundles of palygorskite fibres seen in cross section. Inset: high-resolution image of a single fiber section, showing resolution of the {011} lattice planes.

Opal-CT has a typical blotted contrast, with irregular grains or laths. Selected-area electron diffraction (SAED) patterns show a broad double ring at about 0.42 nm^{-1} and a weaker ring at 0.25 nm^{-1} , characteristic of opal-CT (Cady *et al.*, 1996). Embedded in the opal, long fibres, with low contrast but sharp outlines, could be imaged both parallel and perpendicular to the electron beam direction. SAED patterns of bundles of these fibres perpendicular to the beam (Fig. 6a) are indicative of the palygorskite structure, showing a central row with various sets of 0kl reflections (011, 002, 040...), a weak lateral row consistent with 1kl reflections, and a densely populated lateral row of 2kl reflections. This indicates that the palygorskite fibres are elongated along their [100] direction, and than individual fibres within the bundle are randomly rotated around this axis. Individual fibres, 10

to 30 nm wide, have irregular diamond-shaped sections bounded by {011} faces (Fig. 6b). These fibres are arranged as approximately 100 nm-wide bundles of parallel fibres rotated around their elongation axis. In turn, these 100 nm bundles are grouped to form roughly parallel, larger bundles up to several microns in diameter. Even within the most closely-packed bundles, palygorskite fibres are separated by opal material, and no microanalysis of pure palygorskite could be recorded.

4. Discussion

Mexican and Peruvian pink opals are opal-CT, as seen by X-ray diffraction, electron diffraction, FTIR and FT Raman. Although palygorskite has several crystallographic varieties, the same monoclinic one is present in the different pink opals, as ascertained by X-ray diffraction and Raman scattering.

Peruvian and Mexican pink opals are in essence the same material: they have the same components, similar ultraviolet-visible absorption spectra, and the same microstructure. To summarize compositional variations, we can plot d -spacing of the main cristobalite diffraction peak versus relative percentage of palygorskite/opal (figure 7). This d -spacing increases from pure cristobalite to pure tridymite; the d -spacing we measured corresponds also to the wide maximum of broadening disorder in opal-CT as defined by Elzea and Rice (1996).

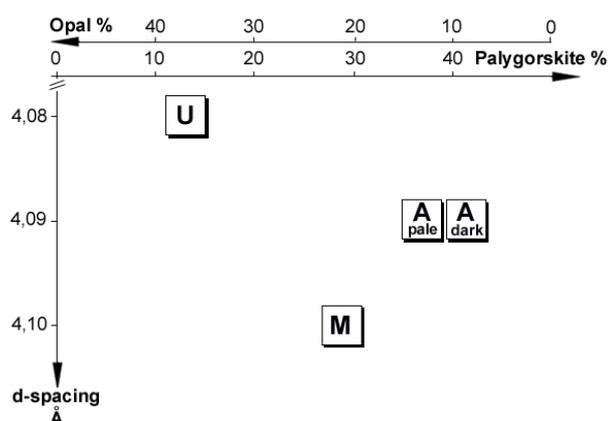


figure 7: Quantitative percentage of palygorskite/opal as a function of the d -spacing of tridymite-like stacking in opal. U represents pink opal from Uruapan, M from Mapimi, A from Acari.

The theoretical density of palygorskite is listed as 2.45, although experimental determinations are typically lower, never more than 2.2 (Barthelmy, 2002). We determined the density of our purified palygorskite sample using the Accupyc pycnometer and we

obtained a value of 2.45, found to be similar to the theoretical value for the first time, to the best of our knowledge.

As we saw in table 1, pink opal from Uruapan has a density and a RI lower than those of the other pink opals. It also has the least palygorskite. Palygorskite has a density of 2.45 and an RI of approximately 1.56 (average from Brown, 1962: $n_p = 1.57$; $n_g = 1.54$ to 1.55). On the other hand, opal has a density of approximately 2.0 and an RI of about 1.45. Hence, the higher the content of palygorskite, the higher the RI and SG. We can use our estimated value of pink opal SG (the RI are determined with less precision and may vary with orientation) to derive an approximate concentration of the included mineral. The results listed in table 1 are consistent with XRD and FTIR measurements.

The fibrous microstructure of Mexican and Peruvian pink opals is remarkable and unusual: to our knowledge, only some pink opals have this structure among gem opals. The fibres form bundles in which they are near-parallel. Bundles associate themselves randomly. That is why the material is very resistant mechanically, since it has a jade-like structure. This is also why it is not as porous as most play-of-colour opals.

Both SEM and TEM reveal that palygorskite fibres and opal nanograins or laths are intermixed at a very small scale (about 20 nm). This explains why no proper analyses of pure palygorskite could be obtained, even with the 50 nm spatial resolution of TEM/EDS microanalysis. On SEM images, for the same reason, a fibrous texture is observed but it is often difficult to distinguish palygorskite fibres from their imprints on the opal, since the samples preferably part along fiber directions.

The elementary building block of opals appears to be a nanograin about 20 nm in diameter (Fritsch *et al.*, 2002). This is consistent with observations on these pink opal samples as well as on quincyite, which is a mixture of minor sepiolite in opal. Sepiolite is known to crystallise in a lamellar structure (Lacroix, 1896; Brown, 1962) and sepiolite-containing opal has a lamellar structure. The smallest separation between lamellae is also about 20 nm, consistent with the thickness of an elementary opal nanograin.

The presence of phyllosilicates also explains the link between fibrous structure and pink colour. Berdesinski and his collaborators (1977) have found that the colour was a function of palygorskite content in the Acari deposit, and we confirm here this finding. XRD and FTIR demonstrate the positive correlation between palygorskite and the pink colour for the Acari and Uruapan deposits, the only ones for which significant variations of the intensity of colour are observed. Therefore, the pink colour comes from the palygorskite component, as the pink colour in quincyite comes from the sepiolite component.

These phyllosilicates can fix (either adsorb or intercalate) organic molecules. In quincyite, sepiolite contains peri-xanthenoxanthenequinones, which are known to induce a pink colour (Prowse *et al.*, 1991). In the Quincy deposit, pink sepiolite is found alone, outside the opal, and quinones are therefore relatively easy to extract.

Fibrous pink opals are likely coloured by quinones as well. The peak positions in the visible absorption spectrum are close to those of quinones described by Watts *et al.* (1975) and Prowse *et al.* (1991). Although the bands seem less well defined in our case, the overall width of the main absorption complex is comparable to that of quinones in solution (about 150 nm; Watts *et al.*, 1975). In addition, it has been demonstrated that quinones spectra may show a similarly broad absorption band around 500 nm in certain conditions (Medda *et al.*, 1999). Also the rigid nature of the colouring agent molecule, derived from low temperature UV-Visible absorption, is consistent with an organic molecule such as a quinone.

The two weak, sharp peaks found at about 1624 and 1659 cm^{-1} in FTRaman (fig. 3b) correlate with colour and are consistent with the main Raman peaks documented for quinones (Agarwal & Atalla, 2000). These pigments are not seen in FTIR as this technique is less sensitive to quinones than Raman scattering (Agarwal & Atalla, 2000).

Another argument in favor of quinone colouration comes from ultraviolet photoluminescence. These opals show both a green emission due to uranium (Fritsch *et al.*, 2001) and an orange emission. Quinones do fluoresce orange (Dérivé, 1961; Mathey and Luckins, 1998). This luminescence intensity is roughly proportional to the colour intensity, as we observed.

To know more about quinones in our opals, it would be necessary to do an extraction directly on fibrous pink opal, because pink palygorskite alone from this deposit is not available, and has not been reported. This would be difficult because the concentration of pigments in the opal is very low: for example, a powder of pink sepiolite from Quincy is still pink, whereas a powder of our pink opals obtained in the same manner is white. This means that the comparatively low concentration of a similar colouring agent in our opal induces a weak absorption, which is dominated by light scattering in a powder. In this case, we simply do not have enough material to attempt an extraction.

Fibrous pink opals may occur only in a very specific geologic environment in which products as different as opal, palygorskite and quinones can form. These opals are opal-CT, often found associated with volcanism, as is likely the case for our materials based on the scant geological information available. Quinones are biogenics. Quincyite, the sepiolite-containing pink opal, formed in a fossil lake. Palygorskite is known to form also in open

lacustrine settings (Long *et al.*, 1997). Palygorskite associated with CT-opal has been found in sediments of a Tertiary terrestrial confined basin formed between two eruption cycles of basalt in China (Chen *et al.*, 2002). Even pink authigenic palygorskite (colouring agent unspecified) has been reported in a confined sedimentary environment (Polyak & Güven, 2000). We propose that fibrous pink opals-CT, containing either sepiolite or palygorskite, may be considered authigenic minerals formed in a fossil lake within a volcanic environment. Field studies are necessary to confirm this hypothesis. It is nevertheless very likely that pink fibrous opals could be used as markers of this very specific geological environment.

Acknowledgments: The authors are grateful to ECOS contract number M98P02 for financial support. Jaroslav Hyrsl, Kolin, Czech Republic, Sadao and Satochi Mochizuki, Guadalajara, Mexico, provided information and samples. Stéphane Grolleau, and Jean-Charles Ricquier from the IMN, and Bernard Lasnier from the gemology laboratory, all at the University of Nantes, helped with experimental procedures. TEM was performed at CRMC2-CNRS, Marseille, part of the CNRS/INSU French TEM National Facility.

References

- Agarwal, U.P., Atalla, R.H. (2000) Using Raman spectroscopy to identify chromophores in lignin-lignocellulosics. ACS symposium series 742. Lignin: historical, biological, and materials perspectives. Washington, DC: American Chemical Society: chapter 11, 250-264.
- Barnes, L.C., Townsend, I.J., Robertson, R.S., Scott, D.C. (1992) Opal South Australia's Gemstone. Series : Handbook number 5. Department of Mines and Energy, Geological Survey of South Australia, Adelaide, 176 p.
- Barthelmy, D. (2002) <http://www.webmineral.com/data/Palygorskite.shtml>, consulted: 21-03-2002.
- Bayliss, P., Males, P.A. (1965) The similarity of precious and common opal from Australia. *Mineral. Mag.*, **28**, 429-431.
- Berdesinski, W., Schmetzer, K., Müller, M. (1977) Palygorskite aus Peru und Mexiko, *Z. Dt. Gemmol. Ges.*, **26**, 1.

- Botz, R., Bohrmann, G. (1991) Low-temperature opal-CT precipitation in Antarctic deep-sea sediments : evidence from oxygen isotopes. *Earth Planet. Letters*, **107**, 612-617.
- Brown, G. (1962) The X-ray identification of clay minerals, Mineral Society, London, United Kingdom, 327 p.
- Caillère, S. & Hénin, S. (1962) The X-Ray identification of clay minerals, George Brown editor, Mineral Society, London, 325-353.
- Cady, S.L., Wenk, H.R., Downing, K.H. (1996) HRTEM of microcrystalline opal in chert and porcelanite from the Monterey Formation, California. *Amer. Min.*, **81**, 1385-1395.
- Cassedanne, J.-P. & Cassedanne, J.-O. (1975) L'opale verte de la Fazenda Brejinho (Brésil). *Revue de gemmologie a.f.g.*, **45**, 6-7.
- Chen, T., Xu, H., Xu, X., Yue, S. (2002) Oscillation of opal-A et opal-CT layers as indicator of paleoclimate and paleohydrology changes. Denver Annual Meeting (October 27-30, 2002), session n° 170, The Geological Society of America.
- Choubert, G. & Faure-Muret, A., (1976) Geological Atlas of the World. Unesco, Paris, 22 sheets.
- Debrand-Passard, S. (1976) Notice de la carte géologique de Bourges au 1/50000, BRGM, Orléans, France, 16 p.
- Deer, W.A., Howie, R.A., Zussman, J. (1992) The Rock Forming Minerals, Longman, Harlow, United Kingdom, 696 p.
- Déribéré, M. (1961) La fluorescence des porphyrines concentrées dans des éléments minéraux d'origine biologique. *Bull. SFMC.*, **82**, 94-95.
- Diestler-Haass, L., Meyers, P.A., Rothe, P. (1986) Light-dark cycles in opal-rich sediments near the plio-pleistocene boundary, DSDP Site 532, Walvis Ridge continental terrace. *Marine Geology*, **73**, 1-23.
- Elsass, F., Dubroeuq, D., Thiry, M. (2000) Diagenesis of silica minerals from clay minerals in volcanic soils of Mexico. *Clay Minerals*, **35**, 477-489.
- Elzea, J. M., 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.
- Eyles, W.C. (1964) The book of opals, Charles E. Tuttle Company, Rutland, U.S.A., 221 p.
- Flörke O.W., Jones J.B., Segnit E.R. (1975) Opal-CT crystals. *N. Jahrb Min Mh*, pp. 369-377.

- Flörke O.W., Hollmann R., Rad U., Rösch H. (1976) Intergrowth and twinning in opal-CT lepispheres. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **58**, pp. 235-242.
- Flörke O.W., Graetsch H., Martin B., Röller K., Wirth R. (1991) Nomenclature of micro- and non-crystalline silica minerals, based on structure and microstructure. *N. Jahrb. Min. Abh.*, **163**, pp. 19-42.
- Fritsch, E. (1991) Gem News: Fine greenish-blue opal. *Gems & Gemology*, **27**, 120-121.
- Fritsch, E., Rondeau, B., Ostrooumov, M., Lasnier, B., Marie, A.M., Barrault, A., Wery, J., Connoué, J., Lefrant, S. (1999) Découvertes récentes sur l'opale, *Revue de gemmologie a.f.g.* **138/139**, 34-40.
- Fritsch, E., Mihut, L., Baibarac, M., Baltog, I., Ostrooumov, M., Lefrant, S., Wery, J. (2001) Luminescence of oxidized porous silicon: surface-induced emissions from disordered silica micro- to nano-structures. *J. Appl. Phys.*, **90**, 4777-4782.
- Fritsch, E., Ostrooumov, M., Rondeau, B., Barreau, A., Albertini, D., Marie, A.M., Lasnier, B., Wery, J. (2002) Mexican gem opal: nano- and micro-structure, origin of colour and comparison with other common opals of gemmological significance, *The Australian Gemmologist*, **21**, 230- 233.
- Graetsch, H. (1994) Structural characteristics of opaline and microcrystalline silica minerals. in SILICA physical behavior, geochemistry and materials applications, edit. Heaney P.J., Prewitt C.T., Gibbs G.V., Reviews in Mineralogy, Paul Ribbe series editor, Mineralogical Society of America, Washington D.C., U.S.A., 209-232.
- Holzhey G.(1997) Feueropal von Opal Butte, Oregon, USA. *Z. Dt. Gemmol. Ges.*, **46**, 161-167.
- Hurd, D.C. (1986) Transmission electron microscopy, gas adsorption, and high-pressure mercury porosimetry used to describe Monterey silica diagenesis. *Bull. A. A. P. G.* , **70**, 603.
- Hyrsl, J. (2001) Gemstones of Peru, *J. of Gemm.*, **27**, 328-334
- Jansen, J.H.F. & Van der Gaast, S.J. (1988) Accumulation and dissolution of opal in quaternary sediments of the Zaire deep-sea fan (northeastern Angola Basin). *Marine Geology*, **83**, 1-7.
- Jones, J.B. & Segnit, E.R. (1971) The nature of opal. Part 1: Nomenclature and constituent phases, *J. of Geol. Soc. Austral.*, **18**, 57-68.

- Jones, B.F. & Galan, E. (1988) Sepiolite and palygorskite. In hydrous phyllosilicates (exclusive of micas), edit. Bailey, S.W., Reviews in Mineralogy, Paul Ribbe series editor, Mineralogical Society of America, Washington D.C., U.S.A., 632-674.
- Kammerling, R.C. & Fryer, C.W. (1994) Gem news: Opal translucent greenish blue. *Gems & Gemology*, **30**, 43-44.
- Kano, K. (1983) Ordering of opal-CT in diagenesis. *Geochemical Journal*, **17**, 87-93.
- Kastner, M., Keene, J.B., Gieskes, J.M. (1977) Diagenesis of siliceous oozes-I. Chemical controls of the rate of opal-A to opal-CT transformation. An experimental study. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, **41**, 1041-1059.
- Koivula J.I. & Fryer, C.W. (1984) Green opal from East Africa. *Gems & Gemology*, **20**, 226-227.
- Koivula, J.I. & Kammerling, R.C. (1991) Gem news: Fine greenish blue opal. *Gems & Gemology*, **27**, 120-121.
- Lacroix, A. (1896) *Minéralogie de la France*, A. Blanchard, Paris, 1962 reedition, III, 316-337 & IV, 745-747.
- Leechman, F. (1984) *The Opal Book*. Lansdowne Press, Sydney, Australia, 227 p.
- Long, D.G.F., McDonald, A.M., Facheng, Y., Houjei, L., Zili, Z., Xu, T. (1997) Palygorskite in palaeosols from the Miocene Xiacaowan Formation of Jiangsu and Anhui Provinces, P.R. China. *Sedimentary Geology*, **112**, 281-295.
- Lu, T., Zhang, X., Sunagawa, I., Groves, G.W. (1995) Nanometre scale texture in agate and Beltane opal. *Mineral, Mag.*, **59**, 103-109.
- Maliva, R.G., Siever, R. (1988) Pre-Cenozoic nodular cherts; evidence for opal-CT precursors and direct quartz replacement. *Am. J. of Science*, **288**, 798- 809.
- Mathey, A. & Luckins, P. (1998) Spatial distribution of perylenequinones in lichens and quincyite (rock) using confocal fluorescence microscopy. Focus on microscopy 1998, abstracts, 46.
- Medda, R., Padiglia, A., Bellelli, A., Pedersen J.Z., Finazzi Agro, A., Floris, G. (1999) Cu^I-semiquinone radical species in plant copper-amine oxidases. *FEBS Letters*, **453**, 1-5
- Monroe, E.A., Sass, D.B., Cole, S.H. (1969) Stacking faults and polytypism in opal, SiO₂nH₂O. *Acta. Cryst.*, **A 25**, 578-580.

- Murray, M.J. & Sanders, J.V. (1980) Close-packed structures of spheres of two different sizes. II. The packing densities of likely arrangements. *Phil. Mag. A*, **42**, 721-740.
- Nagase, T & Akizuki, M. (1997) Texture and structure of opal-C in volcanic rocks, *Can. Mineral.*, **35**, 947-958 .
- 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.
- Polyak, V.J., Güven, N. (2000) Clays in caves of the Guadalupe Mountains New Mexico. *Journal of Cave and Karst Studies*, **62** (2), 120-126.
- Prowse, W., Arnot, K., Recka, J., Thomson, R, Maxwell, J.(1991) The Quincyte pigments: fossil quinones in an Eocene clay mineral. *Tetrahedron*, **47**, 1095-1108.
- Rayot, V. (1994) Alterations du centre de l'Australie: rôle des solutions salines dans la genèse des silcrètes et des profils blanchis. Mem. Sc. de la Terre, No. 22.
- Rondeau, B. (1998) Origine de la couleur et structure des opales communes, Memoir, Diplôme d'Université de Gemmologie, University of Nantes, France, 60 p..
- Sanders, J.V. (1964) Colour of precious opal. *Nature*, **204**, 1151-1153.
- Sanders, J.V. (1976) The structure of star opals, *Acta Cryst.*, **A 32**, 334-338.
- Sanders, J.V. (1981) Jelly opal from White Cliffs. *The Australian Gemmologist*, **14**, 161-168.
- Sanders, J.V. & Dietz, R.W. (1967) Precious opal from California. *Gems and Minerals*, **360**, 16-19.
- Sanders, J.V. & Murray, M.J. (1978) Ordered arrangements of spheres of two different sizes in opal. *Nature*, **275**, 201-203.
- Smallwood, A.G., Thomas, P.S., Ray, A.S. (1997) Characterisation of sedimentary opals by Fourier Transform Raman spectroscopy. *Spectrochimica Acta*, **A53**, 2341-2345.
- Watts, C.D., Simoneit, B.R., Maxwell, J.R., Ragot, J.P. (1975) The quincyte pigments. A novel series of fossil "dyes" from an Eocene sediment, *Advances in organic geochemistry 1975 : actas del 7th congreso Internacional de Geoquímica Organica*, Septiembre 16-19, 1975, Madrid, Spain, 223-235.

IV.4. Conclusion

Les études spectroscopiques d'Ostrooumov (1999), de Smallwood (2000a) et d'Aguilar-Reyes (2004) ont été confirmées, généralisées et précisées. Ainsi, les opales présentent des bandes larges correspondant aux modes de vibration de la silice de la cristobalite- α et de la tridymite- α , ainsi que des vibrations correspondant à l'eau (groupements silanol et eau moléculaire) qui entrent également dans la composition de l'opale. L'opale A présente typiquement la bande principale centrée vers 408 cm^{-1} ($\sigma = 13\text{ cm}^{-1}$), bande principale qui est à 335 cm^{-1} ($\sigma = 9\text{ cm}^{-1}$) dans l'opale CT. Toutes les autres bandes sont également décalées suivant la variété d'opale. Ceci a été expliqué par Aguilar-Reyes (2004, dans un article non soumis) par une différence de quantité de domaines cristallisés (cristobalite- α) bien supérieur dans l'opale CT (et C) que dans l'opale A.

Notre étude a révélé que la signature Raman n'était pas dépendante de l'origine géographique de l'opale, ceci n'étant pas étonnant, puisque le matériau reste le même. En revanche, nous avons établi que ce signal n'était pas non plus dépendant de la structure propre de chaque opale A et C. Ainsi par exemple, que l'opale CT possède une structure en nanograins non arrangés ou arrangés en lépissphères (cimentées ou non), le signal varie dans la même gamme de valeurs.

Nous avons de plus démontré que la spectrométrie Raman permet d'identifier certaines inclusions dans les opales, quand elles sont en quantités suffisantes. La couleur de certaines opales est en effet due à des inclusions, comme c'est le cas :

- des opales jaunes à brunes par des nanoinclusions ferrifères, probablement de ferrihydrite (Fritsch *et al.*, 1999 ; Aguilar-Reyes, 2004),
- des opales orange de St-Nectaire et d'Autriche colorées par des inclusions de réalgar / pararéalgar,
- des opales roses de France, du Pérou et du Mexique colorées par des inclusions de quinones adsorbées sur des phyllosilicates.

Il a également été possible d'identifier la nature d'autres inclusions provoquant l'effet « œil-de-chat », très recherché en gemmologie. Ainsi, cette variété d'opale possède des inclusions orientées de chrysotile dans les opales du Brésil, et de calcite provenant possiblement de la pseudomorphose de serpentine dans les opales de Tanzanie.

Si ces informations sont intéressantes d'un point de vue matériau, elles le sont également d'un point de vue de la genèse. Les éléments et inclusions présents ne sont pas banales et impliquent un environnement de formation très particulier. Ainsi, la présence

d'arsenic et de soufre en grande quantité n'est possible que dans certaines eaux hydrothermales à partir desquelles se forment les opales. C'est pourquoi des opales possédant les propriétés telles que celles de la forchélite sont finalement rares. La présence de phyllosilicates tels que la sépiolite ou la palygorskite est significative d'un environnement de formation sédimentaire lacustre, et celles des quinones dénotent la présence d'une flore (ou faune ?) assez particulière (possiblement de la famille des champignons). L'inclusion la plus difficile à interpréter du point de vue de l'analyse des spectres Raman (d'autant plus des diffractogrammes) est celle de cristobalite. De telles inclusions ne sont possibles que dans un environnement de formation volcanique, et plus précisément rhyolitique, où la présence de cristobalite est finalement courante.

L'utilisation de la spectroscopie Raman possède donc de nombreux avantages pour l'identification non destructive de matériaux. De plus, pour nos recherches et interprétations, la diffraction des rayons X sur les opales ne révèle pas plus de renseignements que la spectroscopie Raman. Au contraire même, dans le cas de l'opale à inclusions de cristobalite, la DRX nous aurait conduit sur la piste d'un matériau purement cristobalitique plutôt que sur un mélange de deux phases. Le cas des opales roses montre la puissance de la spectroscopie Raman, où trois phases ont pu être reconnues en un seul spectre : deux phases minérales différentes, et une phase organique.

Planche du chapitre IV

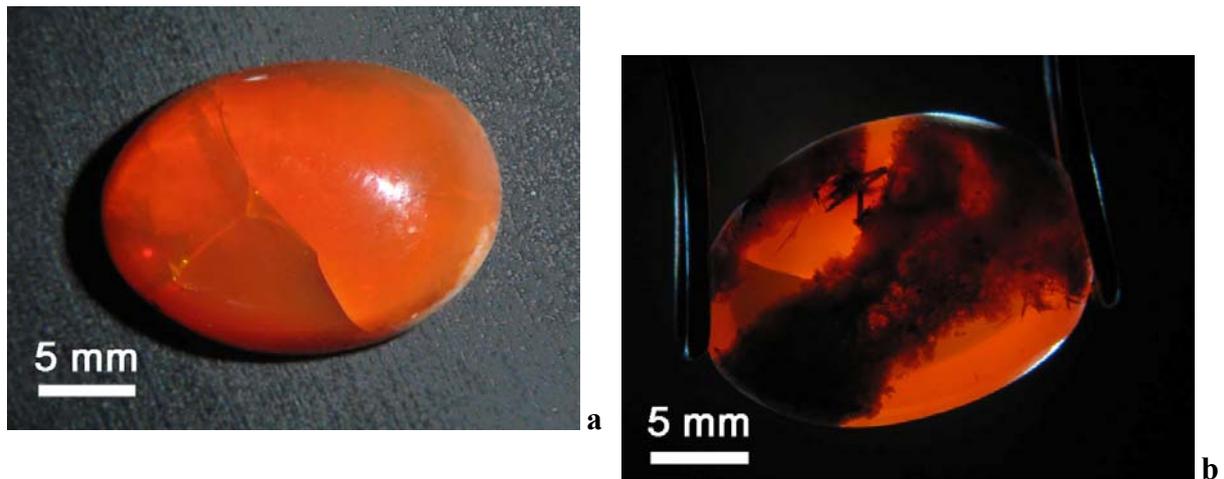


figure 1 : Photographies de l'opale n° 737 de la mine Olimpia, Queretaro, Mexique. Ce cabochon (a) présente sur sa face inférieure un peu de roche mère.

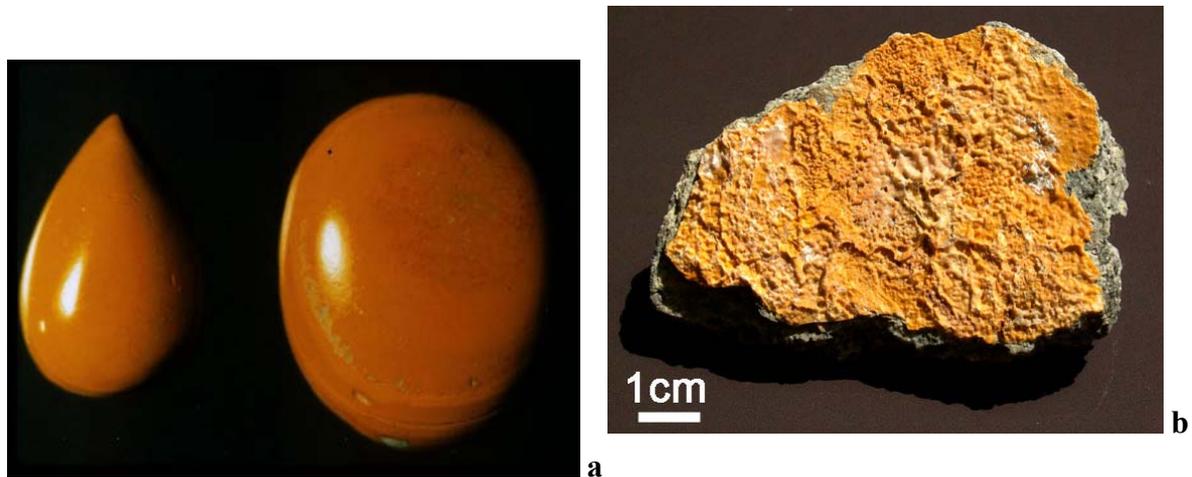


figure 2 : Photographie des opales jaune-orangé, a- cabochons d'Autriche, « forchélite », copyright A. Cossard ; b- sur gangue de granite, Saint-Nectaire.

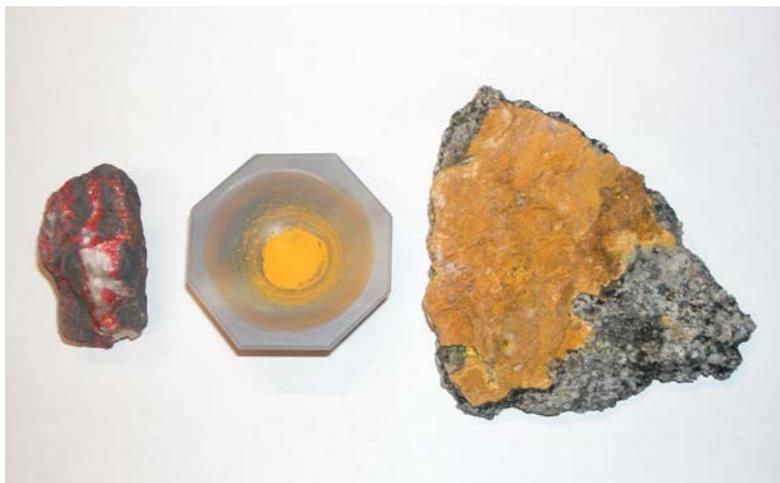


figure 3 : Photographie (de gauche à droite) de réalgar sur gangue, de réalgar réduit en poudre et d'une opale de Saint Nectaire. Le réalgar, de couleur rouge, présente une couleur jaune-orangé lorsqu'il est broyé.

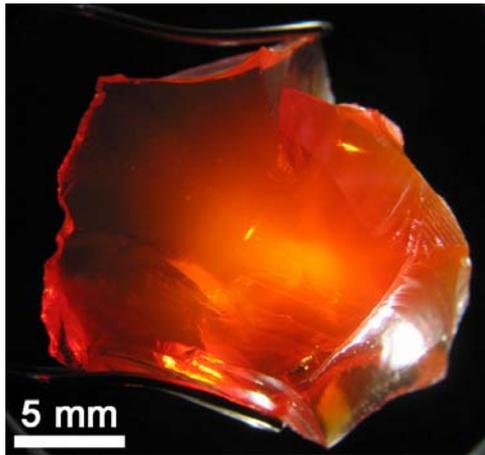


figure 4 : Opale de feu d'Opal Butte, Oregon (n°797).

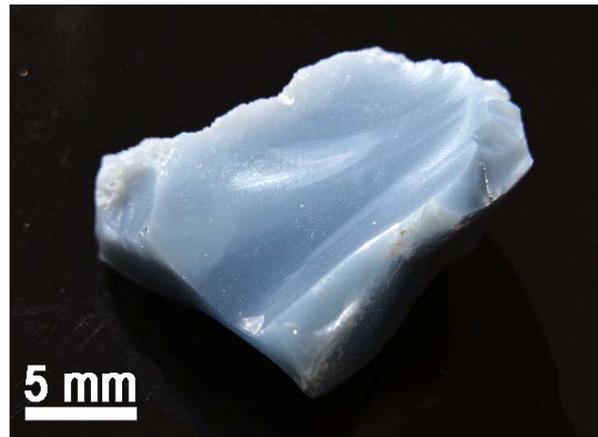


figure 5 : Opale bleue d'Owyhee, Oregon (n° 795). La couleur bleue provient de la diffusion de la lumière.



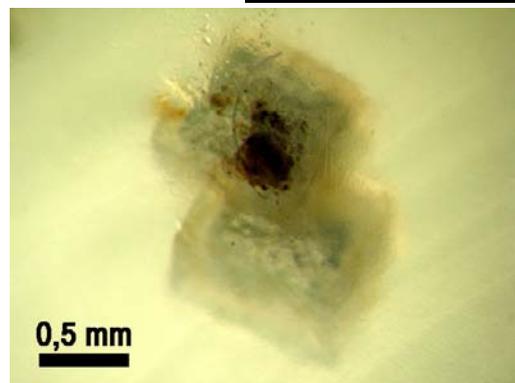
figure 6 : Opale bleu d'Arizona (n° 400). La couleur provient de la diffusion de la lumière.



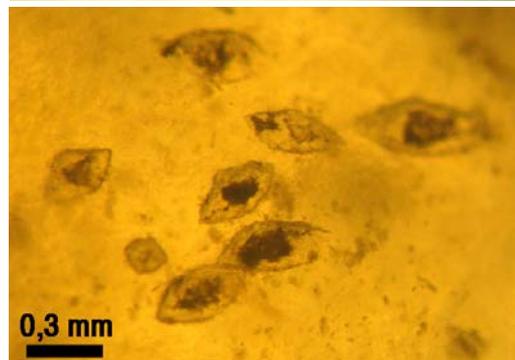
figure 7 : Opale bleue du Pérou (n° 904). La couleur provient d'inclusions cuprifères.



figure 8 : Opale verte du Mali (n°934). Des inclusions (agrandies dans la figure 7b) sont visibles.



a



b

figure 9 : Inclusions dans de l'opale verte du Mali. a- Inclusions quadratiques dans l'opale n° 923. b- Inclusions dans l'opale n° 934.



figure 10 : Opale œil-de-chat du Brésil (n° 944). Le cabochon a également été taillé dans la serpentine.



figure 11 : Opale œil-de-chat de Tanzanie.

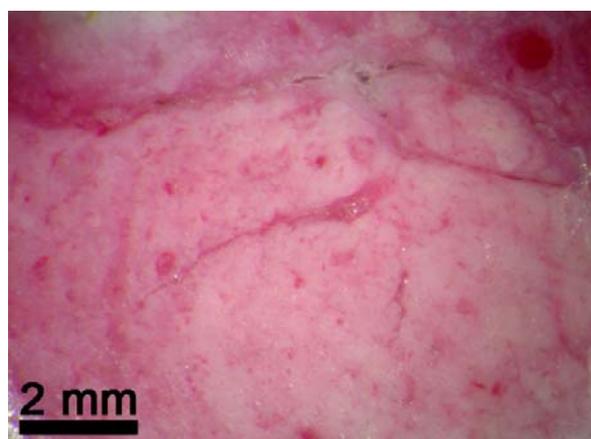


figure 12 : Détail d'une opale rose de Quincy (n° 615). La couleur rose est répartie de façon très hétérogène.



figure 13 : Opale rose de Jalisco, dénommée « Piel del Angel » (n°729).

Chapitre V : Spectrométrie de photoluminescence des opales

V. Spectrométrie de photoluminescence des opales

V.1. Introduction

Nous avons distingué trois types de fluorescence dans l'opale, que nous allons développer ci-après. La luminescence de couleur bleue est généralement attribuée aux opales nobles, ou aux opales d'Australie (e.g. Smallwood, 1999). La luminescence verte quant à elle est par opposition attribuée aux opales communes. Lors de l'étude systématique de nos échantillons, nous nous sommes aperçus que cette règle n'a pas raison d'être. La plupart des opales ne montrant pas de luminescence sont des opales présentant une couleur dans la masse de jaune à brune, dont la coloration est attribuée à la présence de nano-inclusions ferrifères (Fritsch *et al.*, 1999). Le dernier type de luminescence, de couleur orange, se rencontre uniquement dans les opales roses. Seuls les échantillons présentant une forte luminescence ont été analysés pour des raisons techniques (cf. chapitre II), ils sont présentés dans le tableau V-1.

n°	Provenance	Couleur	A/ CT	J.d.c.	UVC	UVL	Phosph.
Luminescence bleue à blanche							
234	Australie	gris	A	oui	bleutée forte	bleutée forte	> 15 sec
236	Australie	grise	A	oui	bleutée forte	bleutée forte	15 sec
237	Australie	gris	A	oui	blanche t. forte	blanche t. forte	15 sec
242	Australie	noire	A	oui	bleue modérée	bleutée modérée	15 sec
246	Australie	gris	A	oui	bleue modérée	bleutée forte	10 sec
247	Australie	gris	A	oui	bleue forte	bleue t. forte	10 sec
274	Australie	jaune	CT	non	blanche forte	blanche t. forte	25 sec
388	Australie	incolore	A	oui	bleutée forte	bleutée forte	>15 sec
H9	Honduras	blanche	CT	oui	blanche forte	blanche modérée	non
348	Mexique	blanche	CT	oui	bleue modérée	blanche forte	non
Jal4	Mexique	blanche	CT	non	bleue modérée	blanche forte	15 sec
520	Slovaquie	blanche	A	non	bleutée t. forte	blanche forte	15 sec
Luminescence bleue à blanche + verte							
356	Mexique	blanche	CT	zonés	verte t. forte	blanche forte	non
359	Mexique	blanche	CT	zonés	verte t. forte	blanche forte	non
Luminescence verte à jaune							
584	Éthiopie	blanche	CT	non	verte t. forte	blanche forte	5 sec
H3	Honduras	incolore	CT	oui	verte forte	verte faible	non
267	Mexique	blanche	CT	non	verte forte	jaune modérée	non
552	Mexique	jaune	CT	non	verte t. forte	verte faible	non
268	Madagascar	blanche	CT	non	verte t. forte	jaune modérée	non
274	Australie	jaune	A	non	verte t. forte	jaune modérée	> 20sec
Luminescence orange							
120	France	rose	CT	non	orange modérée	orange modéré	5 sec

tableau V-1 : Liste des échantillons étudiés dans le cadre de la photoluminescence. Ces échantillons ont été choisis pour leur forte luminescence, afin d'avoir assez de signal. J.d.c. : jeux de couleurs ; Phosph. : phosphorescence ; t. : très.

V.2. Opales à luminescence orange

Les seules opales présentant une luminescence orange sont les opales roses de France, du Mexique et du Pérou. Le point commun entre ces opales est la présence de quinones adsorbées par des phyllosilicates (sépiolite / palygorskite) en inclusions. Cependant, seules les opales roses de France (quincyites) ont donné des spectres exploitables ; les autres opales roses possèdent en effet également une luminescence verte qui domine largement le spectre de fluorescence.

Un spectre d'émission typique de la quincyite est présenté en figure V-1. L'émission possède deux pics, le premier à 580 nm et le second à 614 nm. Ces résultats sont tout à fait comparables à ceux obtenus par Mathey et Lukins (1998) sur la sépiolite de Quincy (quincyite) colorée par des quinones. C'est en effet cette matière organique qui provoque une telle luminescence, ce qui explique pourquoi elle est limitée aux opales roses.

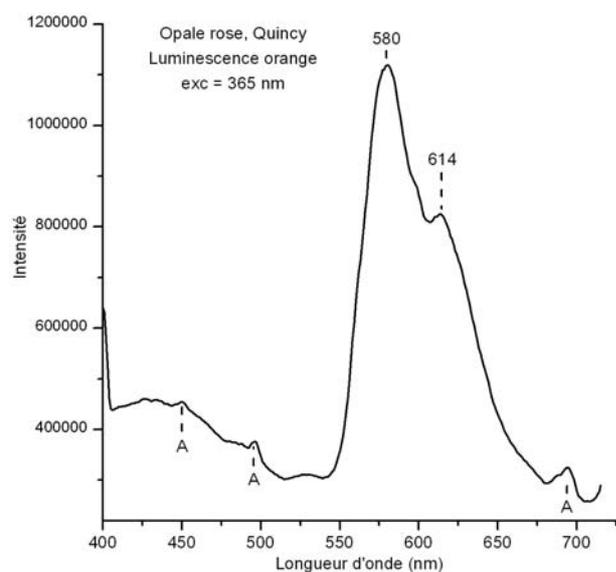


figure V-1 : Spectre d'émission d'une opale rose de Quincy (n° 120) pour une longueur d'onde excitatrice à 365 nm. Les deux bandes d'émission se situent à 580 et 614 nm. Une bande large centrée vers 430 nm pourrait correspondre à une luminescence bleue, non visible à l'œil nu. A : artefact.

Le spectre de la figure V-1 montre également une bande large, centrée vers environ 430 nm, tout à fait caractéristique de la luminescence bleue. Cette luminescence n'est toutefois pas visible à l'œil nu dans ces échantillons, une couleur rose (orange + bleue) n'étant pas observée.

V.3. Opales à luminescence verte

La luminescence verte des opales a fait l'objet de deux études (Fritsch *et al.*, 2001 ; 2003), mais avec seulement deux échantillons (Mexique, Mapimi, n° 267 et Madagascar, n° 268). Il s'agit donc dans ce travail de généraliser l'étude préliminaire sur ces matériaux à luminescence verte, de voir si les spectres d'émission sont reproductibles entre deux spectrophotomètres différents (obtention des spectres de l'article de Fritsch *et al.*, 2001 sur un spectromètre SPEX double monochromateur), et d'en faire les spectres d'excitation. Les opales ayant servi aux articles de Fritsch *et al.* (2001, 2003) ont été de nouveau analysées avec un autre instrument, ainsi que d'autres opales de différentes localités (cf. tableau V-1).

V.3.1. Spectres d'émission

Toutes les opales possédant une luminescence verte à l'œil nu (cf. figure 1 planche V) donnent le même spectre d'émission typique, que ce soit pour des opales A ou CT, nobles ou communes. La figure V-2 présente le spectre d'une opale d'Éthiopie, tout à fait typique des échantillons de la même catégorie (cf. tableau V-1). L'émission présente trois pics larges bien marqués à 504, 525 et 547 nm, accompagnés d'un pic d'intensité plus faible à 574 nm. Une telle fluorescence est provoquée par le groupement uranyle UO_2^{2+} (Fritsch *et al.*, 2001 ; 2003). Par comparaison, un spectre d'émission de l'uranyle dans une dent de requin fossile est présenté en figure V-3 (Gaft *et al.*, 1996). Il est très semblable au spectre de l'opale présenté en figure V-2, aux artefacts de la machine près.

Par observation préalable à la lampe UV classique, nous avons remarqué que l'intensité de cette fluorescence était toujours plus forte aux UVC qu'aux UVL. Ceci est confirmé par la spectrométrie de luminescence. La figure V-4 présente la même opale (qui est l'opale du Mexique, Mapimi, n° 267, utilisée dans les articles de Fritsch *et al.*, 2001 et 2003) pour des longueurs d'onde excitatrices de 300 (a) et 345 nm (b). Les deux spectres ont été acquis pour une même position de l'échantillon. L'émission excitée à 300 nm est plus intense ($3,3 \times 10^7$ pour le pic principal) qu'à 345 nm ($7,9 \times 10^6$).

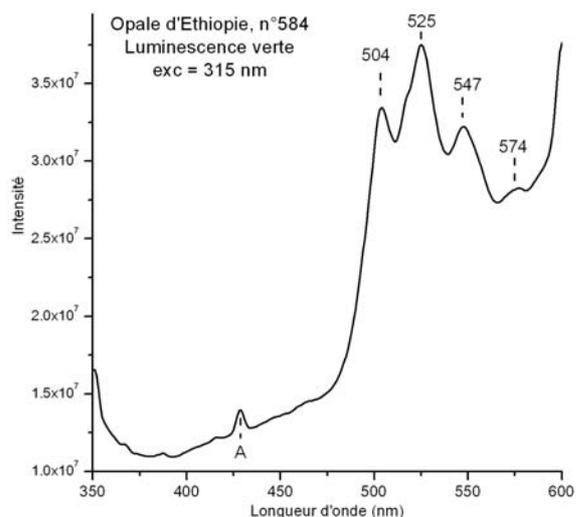


figure V-2 : Spectre d'émission d'une opale d'Éthiopie, pour une excitatrice à 315 nm. La luminescence verte se traduit par 3 pics bien marqués à 504, 525 et 547 nm, plus un pic d'intensité plus faible à 574 nm. Ce signal est typique de l'uranyle.

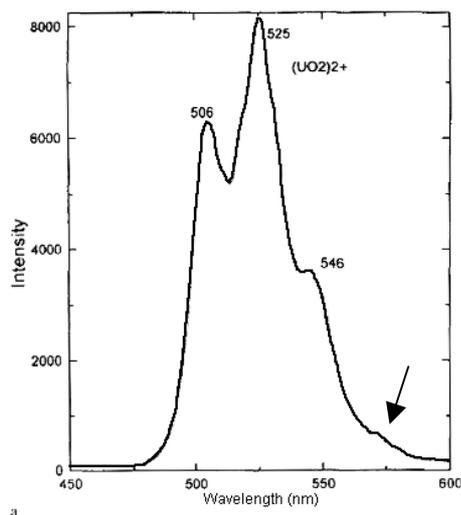


figure V-3 : Spectre d'émission d'une dent de requin fossile, d'après Gaft et al. (1996). 3 pics sont bien marqués à 506, 525 et 546 nm. Les auteurs n'indiquent pas le petit pic pourtant visible vers 575 nm.

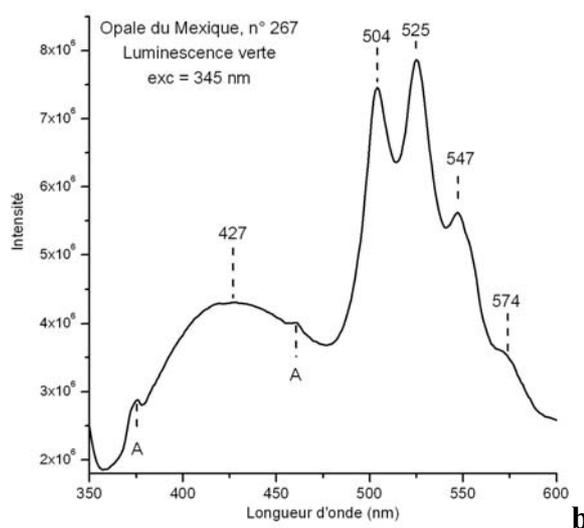
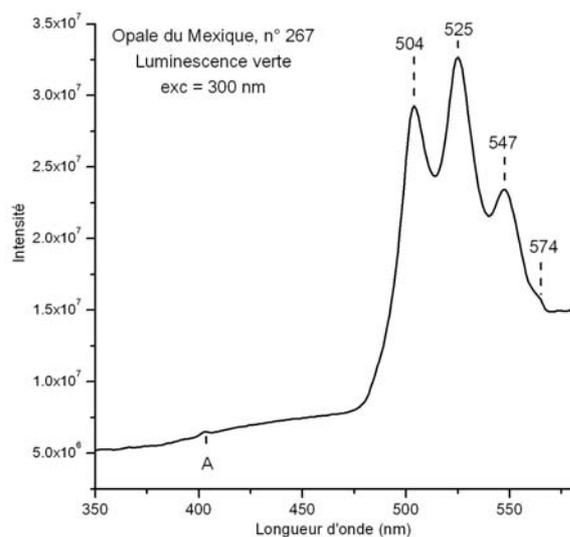
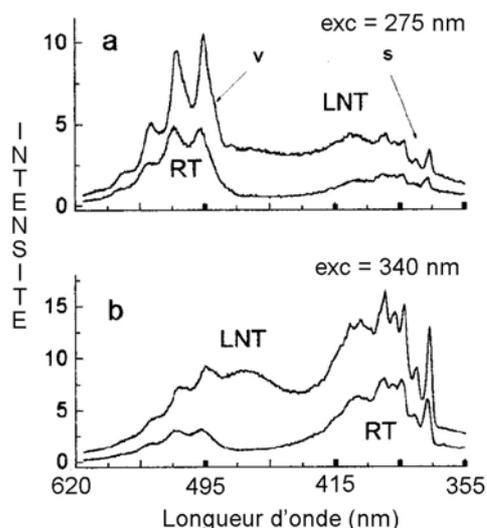


figure V-4 : Spectres d'émission pour une opale du Mexique, pour une longueur d'onde d'excitatrice a- à 300 nm, b- à 345 nm. Les différences entre les deux spectres se marquent d'une part par l'intensité de la luminescence, plus faible dans le spectre b, et d'autre part par la présence d'une bande large centrée vers 427 nm dans le spectre b.

Pour des longueurs d'onde correspondant aux UVL (345 nm sur la figure V-4b), une bande large centrée vers 427 nm se superpose au signal du groupement uranyle. Cette bande large donne une émission du violet au bleu. Elle est visible pour tous les échantillons aux UVL. Son maximum apparent varie d'un échantillon à l'autre, d'environ 420 à 435 nm. Cette émission représente certainement la luminescence bleue décrite ci-après. Pour des longueurs d'onde d'excitation inférieures à environ 320 nm, elle n'est plus visible, la luminescence verte dominant tout le spectre.

V.3.2. Comparaison des spectres d'émission avec Fritsch *et al.*

Par comparaison avec l'article de Fritsch *et al.* (2001), nous avons pu observer quelques différences dans les spectres d'émission (comparaison avec les spectres à température ambiante). Dans le domaine entre 450 et 600 nm, nos observations sont identiques, soit la présence de 4 pics dus au groupement uranyle. Dans le domaine entre 350 et 450 nm, les spectres sont différents. Que ce soit pour une excitatrice à 275 ou 340 nm, ces auteurs observent une bande large centrée vers 382 nm sur laquelle se superpose une structure vibronique, composée de 5 pics principaux entre 372 et 393 nm (figure V-5). Dans tous les spectres d'émission de silice présentés par ces auteurs, la même structure vibronique est observée. Puisque qu'une telle structure n'est pas visible sur le spectrofluorimètre FLUOROLOG-3 de la marque Jobin-Yvon de l'Institut des Matériaux de Nantes alors qu'elle l'est sur le SPEX double monochromateur utilisé dans l'article de Fritsch *et al.* (2001), avec pourtant les mêmes échantillons, deux conclusions sont possibles. La première est que la bande large centrée vers 420 nm visible dans nos spectres correspond à la bande large centrée à 380 nm possédant la structure vibronique de l'article de Fritsch *et al.* (2001). La seconde est que la structure vibronique observée par ces auteurs est un artefact de la machine. Afin de conclure, l'étude de la luminescence bleue des opales doit également être comparée.



*figure V-5 : Spectres d'émission de l'opale du Mexique n° 267, d'après Fritsch *et al.* (2001). La luminescence verte possède la même structure que celle observée dans nos spectres, avec plus d'intensité aux UVC (a) qu'aux UVL (b). Cependant, la luminescence observée entre 355 et 420 nm environ est composée d'une structure vibronique que l'on n'observe pas dans nos spectres. A la température de l'azote liquide (liquid- nitrogen temperature LNT), les émissions sont plus marquées qu'à température ambiante (room temperature : RT). Attention : ces spectres sont présentés des plus hautes énergies vers les plus basses, inversement aux spectres présentés précédemment.*

V.3.3. Spectres d'excitation

Les spectres d'excitation de la luminescence verte ont été acquis pour les quatre différentes émissions sur tous les échantillons, et sont tous identiques. La figure V-6 présente les spectres d'excitation pour les émissions à 504 nm (a), 525 nm (b) et 547 nm (c). Le spectre d'excitation de l'émission à 574 nm n'apporte pas plus de renseignement, montrant simplement une plus faible intensité comparée aux autres spectres.

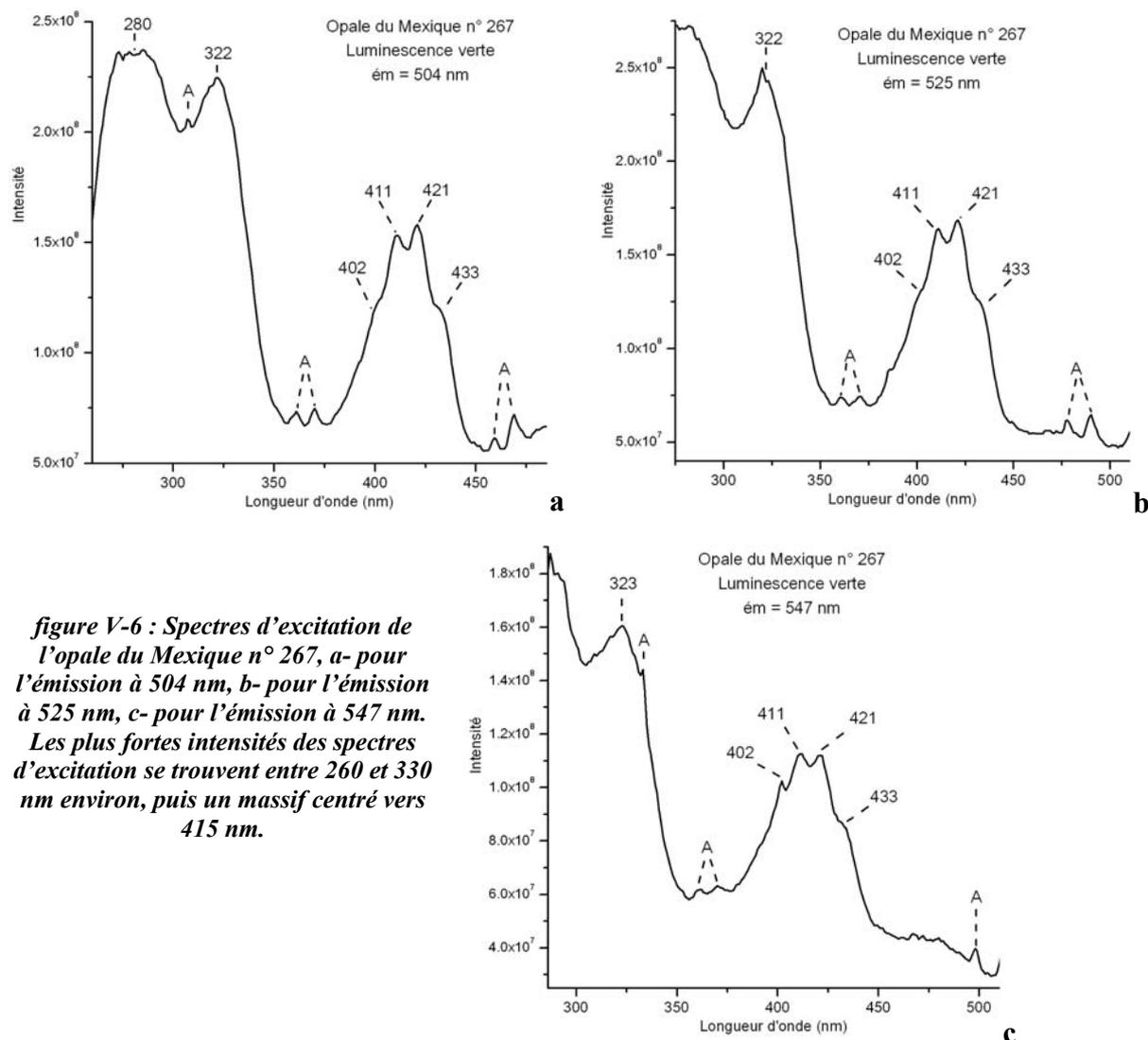


figure V-6 : Spectres d'excitation de l'opale du Mexique n° 267, a- pour l'émission à 504 nm, b- pour l'émission à 525 nm, c- pour l'émission à 547 nm. Les plus fortes intensités des spectres d'excitation se trouvent entre 260 et 330 nm environ, puis un massif centré vers 415 nm.

Deux massifs de maximum d'excitation sont identifiables dans chacun de ces spectres. Le premier se situe en deçà de 330 nm, et possède la plus grande intensité. Il est principalement visible dans la figure V-6a, où l'acquisition a pu se faire dès 260 nm. Ce massif est composé de deux maximums, l'un à 280 nm environ (il n'est pas très bien résolu), et l'autre à 322 nm. Ceci explique que la fluorescence la plus intense observée autant à l'œil

nu qu'avec le spectrophotomètre est obtenue pour les longueurs d'onde les plus faibles. Notons ici qu'une longueur d'onde d'excitation à 280 nm ne peut être choisie pour avoir de meilleurs spectres d'émission, car l'artefact du double de l'excitatrice se trouve alors au niveau du signal (560 nm). Le second massif est composé de quatre pics à 402, 411, 421 et 433 nm, et correspond à l'absorption de l'uranyle (e.g. De Houwer & Görller-Walrand, 2001). Les spectres d'absorption donnés dans la littérature se limitent souvent à ce massif. Par exemple, dans la dernière référence, le spectre d'absorption n'est donné qu'entre 357 et 500 nm. Ainsi, nous ne pouvons savoir si le massif en deçà de 330 nm que nous observons est dû à l'absorption ou non. On peut supposer que s'il était visible en absorption, il serait étudié. On peut donc émettre l'hypothèse que cette excitation est provoquée par transfert de charge par exemple.

V.4. Opales à luminescence bleue

Les opales ayant une luminescence bleue proviennent principalement d'Australie. Cependant, d'autres localités peuvent donner occasionnellement des opales à luminescence bleue, elles sont alors souvent de couleur blanche dans la masse (cf. tableau V-1). Toutes ces opales présentent toujours une forte luminescence aux UVL (cf. figure 2 planche V), et très faible aux UVC (observation à la lampe UV). La couleur observée varie de blanc-bleuté à violet.

V.4.1. Les spectres d'émission

Les spectres d'émission présentent la même allure générale, soit une bande large asymétrique, dont le maximum apparent varie d'un échantillon à l'autre, suivant la longueur d'onde excitatrice. À 365 nm, valeur de l'excitatrice pour laquelle les meilleurs spectres sont obtenus, la bande large est située entre 420 et 440 nm suivant les échantillons (cf. figure V-7). Plus on augmente la longueur d'onde de l'excitatrice, plus cette bande large se déplace vers les longueurs d'onde les plus élevées (red shift), et vice versa. La figure V-8 montre le spectre d'émission des opales d'Australie n° 236 et 274 pour une longueur d'onde d'excitatrice à 400 nm. Il est possible d'observer que le spectre de l'opale n° 236, ayant un maximum à 420 nm pour une longueur d'excitatrice à 365 nm, possède dans ce cas un maximum à 443 nm ; de plus son intensité a diminué de presque 10. Le spectre d'opale d'Australie n° 274 a quant à lui évolué d'un maximum à 430 nm vers un à 462 nm.

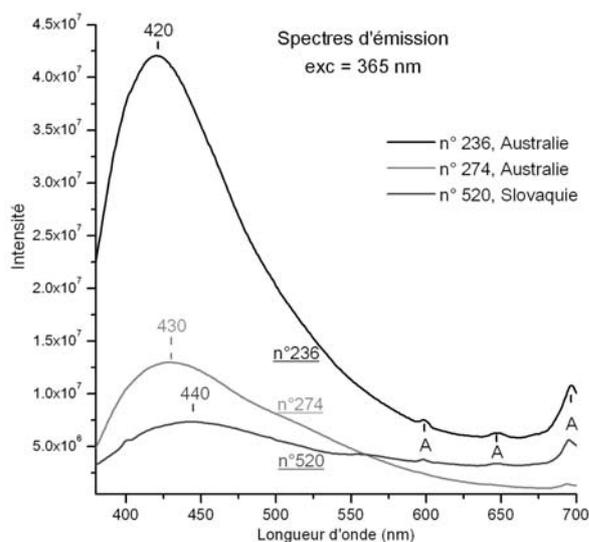


figure V-7 : Spectres d'émission, pour une longueur d'onde d'excitatrice à 365 nm, de trois opales à luminescence bleue. L'émission se manifeste par une bande large asymétrique centrée suivant les échantillons entre 420 et 440 nm.

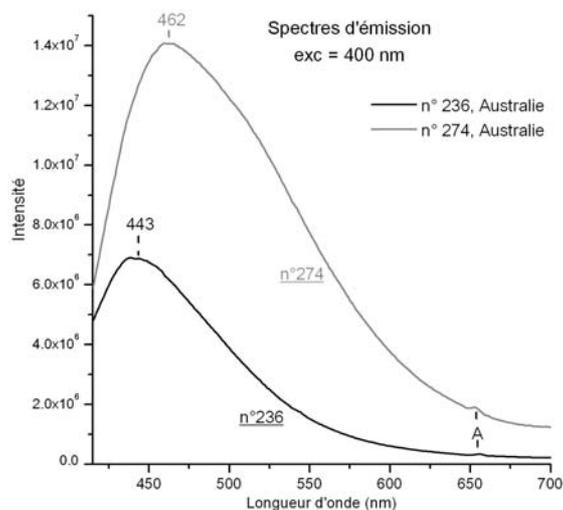


figure V-8: Spectres d'émission, pour une longueur d'onde d'excitatrice à 400 nm, de deux opales à luminescence bleue. L'émission s'est déplacée avec la longueur d'onde de l'excitatrice de 430 à 462 nm pour l'opale 274, et de 420 à 443 nm pour l'opale 236, comparée à l'excitation à 365 nm.

Ces variations (d'un échantillon à l'autre et d'une longueur d'onde d'excitatrice à l'autre) peuvent s'expliquer par la présence de plusieurs bandes sous-jacentes à la bande principale. Son allure asymétrique le confirme. D'après la littérature, la forme de la bande d'émission ainsi que sa position peut être attribuée à des défauts intrinsèques à la silice (Skuja, 1998 ; Fritsch *et al.*, 2001). Cette émission dans le bleu ressemble d'ailleurs à celle que l'on peut observer dans les nanofils de silice (e.g. Chen *et al.*, 2005 ; Kar & Chaudhuri, 2005). Dans ces nanofils, l'émission consiste en deux pics, plus ou moins visibles suivant le degré d'amorphisation, à 414 nm et à environ 460 nm. Des essais de décomposition des spectres ont été tentés sur la base de la position de ces deux pics. Pour les opales possédant des spectres avec la bande d'émission vers 420 nm (2/3 des échantillons), cette décomposition est adaptée. La figure V-9 présente le cas de l'opale d'Australie n° 236. Si l'on prend à présent le spectre de l'opale n° 274 pour une longueur d'onde excitatrice à 400 nm, il est nécessaire d'introduire deux gaussiennes de positions différentes afin d'expliquer l'allure asymétrique du spectre. La figure V-10 montre la décomposition en deux gaussiennes seulement de ce spectre. Nous n'avons en effet pas pu introduire la gaussienne à 414 nm, notre spectre n'ayant pas été acquis vers des longueurs d'onde assez faibles. Ceci induit d'ailleurs un shift de la bande à 460 nm vers 454 nm.

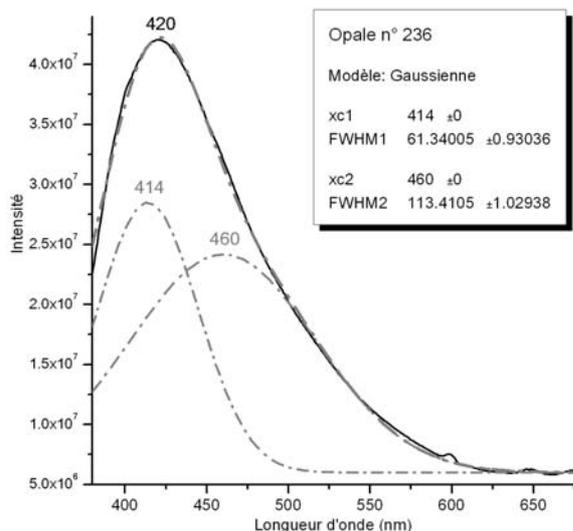


figure V-9 : Décomposition du spectre d'émission de l'opale d'Australie n° 236, pour une longueur d'excitatrice à 365 nm. Deux gaussiennes permettent d'obtenir la bande d'émission asymétrique, une à 414 nm, et l'autre à environ 464 nm.

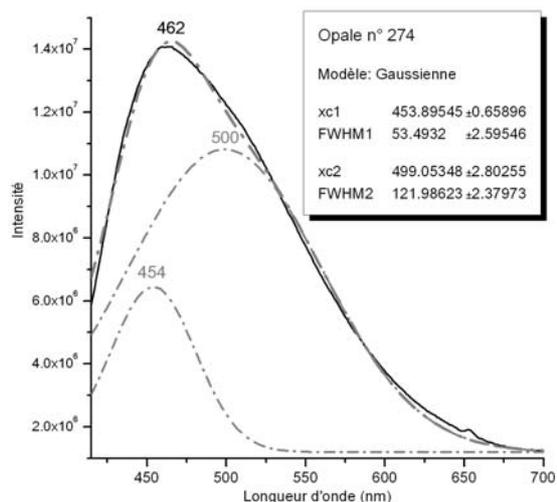


figure V-10 : Décomposition du spectre d'émission de l'opale d'Australie n° 274, pour une longueur d'excitatrice à 400 nm. Ici, le spectre ne va pas assez loin vers les courtes longueur d'onde afin d'intégrer la gaussienne à 414 nm. Il faut introduire une gaussienne vers 500 nm afin d'expliquer l'allure asymétrique du spectre.

Toutes les opales présentent donc au moins deux bandes d'émission, la première vers 460 nm, et la seconde vers 414 nm. L'émission à 460 nm peut être attribuée à des défauts d'oxygène non pontant, appelés oxygen-deficiency centers (ODC) par Skuja (1998). Il s'agit plus précisément d'ODC(II), correspondant à la configuration non-relaxée de la lacune neutre d'oxygène. La figure V-11 présente ce modèle : si la charge est distribuée inégalement entre les deux atomes de Si entourant la lacune, une configuration métastable (= non-relaxée) peut se former. Cela est dû à une interaction électrostatique de l'atome de Si à coordination 3 chargé positivement avec la charge négative de l'oxygène voisin.

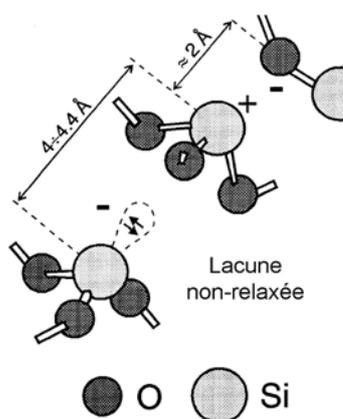


figure V-11 : Modèle du ODC(II), revu par Skuja (1998), qui est la configuration non relaxée de la lacune neutre d'oxygène.

Dans les nanofils, l'émission à 414 nm est attribuée par plusieurs auteurs (e.g. Yu *et al.*, 1998 ; Kar & Chaudhuri, 2005) à des défauts diamagnétiques intrinsèques à la silice, tel celui correspondant à un atome de Si en coordination 2 ayant une paire d'électrons libres : O - Si - O. Cette interprétation n'est cependant pas la seule possible. D'après les résultats de Skuja (1998), cette position d'émission pourrait également correspondre à des ODC(II), mais cette fois, non pas situés sur le Si mais sur le germanium (Ge). Toutefois, la différence entre ces deux types d'ODC(II) est assez difficile à établir, puisqu'ils produisent tous deux une émission entre 460 et 400 nm correspondant de façon satisfaisante à nos observations.

V.4.2. Comparaison des spectres d'émission avec Fritsch *et al.*

Si l'on compare ces résultats avec ceux obtenus par Fritsch *et al.* (2001) sur les opales d'Australie (Lightning Ridge, n° 234, 237 et 247), on remarque qu'ils ne sont pas similaires (cf.figure V-12).

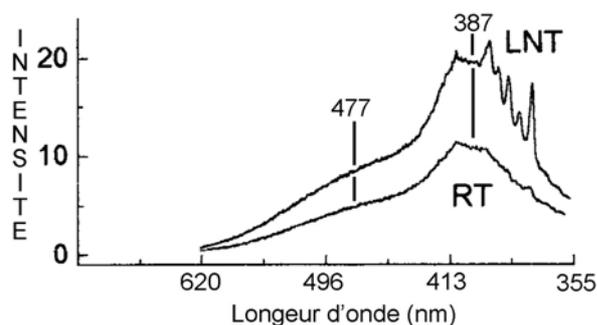


figure V-12 : Spectres d'émission d'une opale d'Australie (Lightning Ridge), pour une excitatrice à 340 nm, d'après l'article de Fritsch *et al.*, 2001. LNT : à température de l'azote liquide. RT : à température ambiante. Le signal est composé de deux bandes larges, une centrée vers 387 nm, et l'autre vers 477 nm.

On observe bien une même bande large principale, qui est asymétrique. Elle est centrée vers 387 nm, avec un épaulement vers 477 nm. Dans nos acquisitions, le maximum de la bande d'émission n'a jamais été placé à des positions plus faibles que 420 nm, y compris sur les échantillons utilisés dans l'étude de Fritsch *et al.* (2001). Nous avons de plus fait des tests de répétitivité sur nos échantillons. Ainsi, si l'intensité n'est pas reproductible (tout simplement car il est impossible de repositionner nos échantillons exactement de la même manière d'une fois à l'autre), l'allure et la position du spectre restent identiques. Nous avons également effectué quelques tests avec le spectromètre de luminescence femtoseconde, en régime stationnaire. Les résultats obtenus par ce biais confirment la position de la bande d'émission dont les spectres ont été acquis avec le Fluorolog. De plus, les résultats préliminaires de Smallwood (1999) viennent en accord avec nos spectres. Ainsi, la « structure vibronique » qui est révélée à basse température dans l'article de Fritsch *et al.* (2001) ne serait

peut-être qu'un artefact de la machine. L'émission sous-jacente que nous observons vers 420 nm est certainement noyée par cet artefact. La position de l'épaulement estimée vers 477 nm dans l'article correspond probablement à l'émission observée à environ 460 nm.

V.4.3. Spectres d'excitation

Nous étudierons ici les deux cas extrêmes, c'est-à-dire les opales pour lesquelles l'émission la plus intense correspond d'une part à environ 414 nm (n° 236) et d'autre part à 460 nm (n° 274).

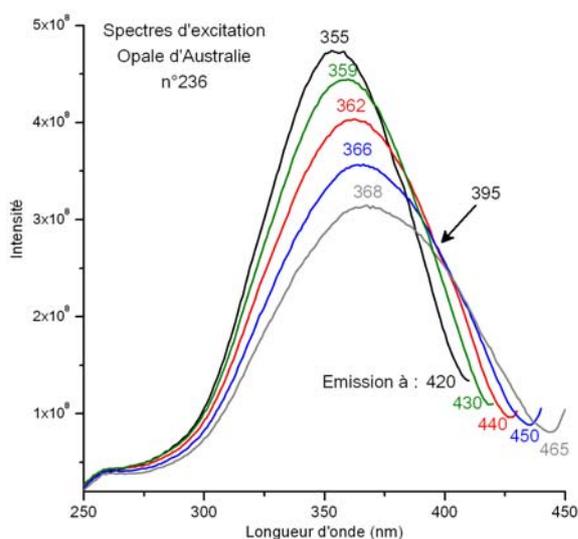


figure V-13 : Spectres d'excitation pour différentes longueurs d'onde d'émission pour l'opale d'Australie n° 236. L'émission à 420 nm possède un maximum d'excitation à 355 nm. La bande d'émission observée par décomposition du spectre vers 465 nm possède une maximum d'excitation centré vers 368 nm avec un épaulement vers 395 nm.

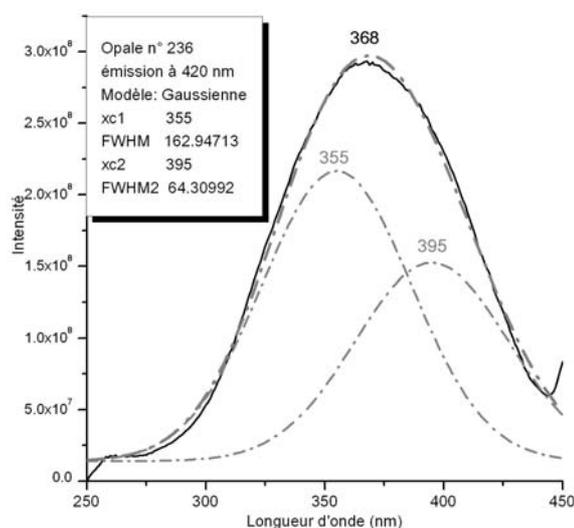


figure V-14 : Décomposition du spectre d'excitation de l'opale n° 236 pour l'émission à 465 nm. Le spectre peut être décomposé en deux gaussiennes qui ont des maximums à 355 et 395 nm.

Les spectres d'excitation de l'opale d'Australie n° 236 sont présentés dans la figure V-13. Plusieurs spectres à différentes longueurs d'onde d'émission ont été acquis afin d'observer l'évolution de l'excitation. Le maximum apparent d'excitation pour l'émission la plus intense à 420 nm est observé à 355 nm. Quand on augmente la longueur d'onde d'émission jusqu'à 460 nm, on peut observer que le spectre d'excitation devient asymétrique, avec un épaulement vers 395 nm environ. La décomposition de ce spectre (cf. figure V-14) peut se faire grâce à deux gaussiennes dont les maximums se trouvent à 355 et 395 nm environ.

Les spectres d'excitation de l'opale d'Australie n° 274 sont présentés dans la figure V-15. L'émission à 450 nm donne une excitation maximale à 389 nm. L'émission à 420 nm a un léger épaulement de l'excitation vers 355 nm. La décomposition de ce spectre (figure V-16) peut se faire grâce à deux gaussiennes, dont les maximums sont à 359 et 390 nm environ.

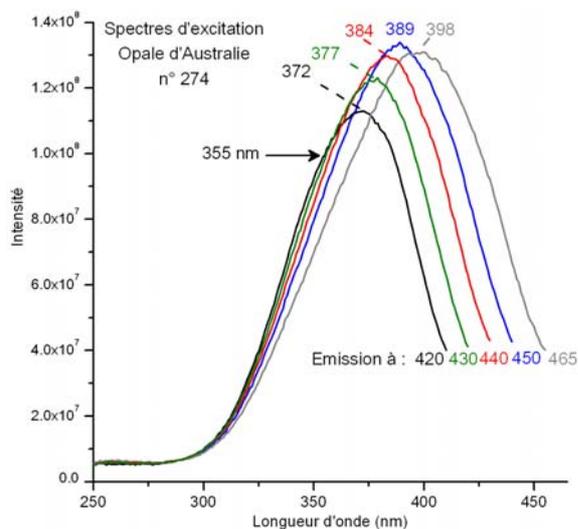


figure V-15 : Spectres d'excitation pour différentes longueurs d'onde d'émission pour l'opale d'Australie n° 274. Le maximum d'émission à 450 nm donne la bande d'excitation la plus intense vers 389 nm. Pour l'émission à 420 nm, la bande d'excitation possède un épaulement vers 355 nm.

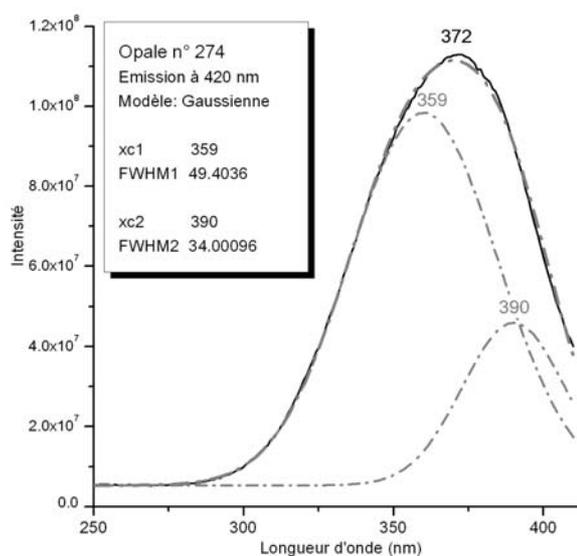


figure V-16 : Décomposition du spectre d'excitation de l'opale n° 274 pour l'émission à 420 nm. Le spectre peut être décomposé en deux gaussiennes, dont les maximums sont à environ 359 et 390 nm.

On retrouve donc dans les deux échantillons des maximums d'émission vers 355-359 et 390-395 nm. Le tableau V-2 résume ces résultats. Nous avons précédemment interprété la bande d'émission à 460 nm comme émanant de défauts de surface ODC(II). Cette interprétation est cohérente avec l'excitation de cette bande à environ 390 nm (394 nm dans du dioxyde de silicium amorphe d'après Skuja, 1998). L'interprétation de la seconde bande d'émission à 414 nm n'est pas totalement cernée. Elle est également due à la présence de lacune d'oxygène dans la silice, mais le choix entre l'hypothèse O - Si - O ou Ge ODC(II) reste ouvert. Yu *et al.* (1998) ne donnent pas l'excitatrice associée à la bande d'émission à 414 nm. Pour le défaut Ge ODC(II), Skuja (1998) prévoit une excitation à 335 nm. Nous observons cette excitation avec un maximum apparent à 355 nm. La décomposition spectrale n'est ici pas satisfaisante avec deux gaussiennes à 335 et 394 nm. Nous n'avons malheureusement pas analysé cet élément par géochimie, cette hypothèse ayant été trouvée

après les séries d'analyses. Nous préférons donc affirmer que la luminescence bleue est bien due à des défauts de surface liés à des lacunes d'oxygène, comme l'avait déjà remarqué Fritsch *et al.* (2001, 2003). Il est ici possible de préciser que ces défauts sont liés à des ODC(II), soit des centres de défauts d'oxygène possédant une configuration non relaxée. Skuja (1998) précise que ce type de défauts possède des émissions entre 460 et 400 nm associées à deux bandes d'excitation entre 388 et 335 nm, ce qui correspond à nos spectres.

Luminescence bleue	<u>O - Si - O</u> ou <u>Ge ODC(II)</u>	<u>Si ODC(II)</u>
Maximum d'émission	≈ 414 nm (3,0 eV)	≈ 460 nm (2,7 eV)
Maximum d'excitation	≤ 355 nm (≥ 3,5 eV)	≈ 394 nm (3,15 eV)

tableau V-2 : Récapitulatif des spectres d'émission et d'excitation obtenus pour la luminescence bleue, et leur interprétation.

V.4.4. La luminescence bleue associée aux autres luminescences

Nous avons précédemment remarqué que les opales montrant une luminescence verte ou orange présentent également une bande d'émission centrée vers 430 nm (cf. figure V-1 et figure V-4b). Lors d'une excitation aux UVL, cette bande émet donc dans le bleu et le violet, même si cette émission n'est pas visible à l'œil nu. Nous venons de prouver que la luminescence bleue, possédant une émission centrée entre 420 et 440 nm environ, est provoquée par des défauts intrinsèques à la silice. Ceci est ici confirmé par la présence de cette luminescence qui se superpose à la luminescence verte ou orange des opales. Les seules opales qui ne montrent pas cette luminescence bleue sont des opales dont toutes les luminescences possibles sont inhibées, probablement à cause de la présence de Fe³⁺ (Fritsch *et al.*, 1999).

La luminescence bleue n'est donc visible à l'œil nu que lorsque la luminescence verte ou orange est absente, et que la concentration en Fe n'est pas assez importante pour inhiber toute luminescence.

V.5. Conclusion

La différenciation entre la luminescence bleue / verte suivant la variété gemmologique d'opale est sans fondement. Il a pu cependant être constaté que les opales australiennes

possédaient généralement une luminescence bleue, et celles des autres gisements dans le monde généralement une luminescence verte.

La luminescence orange du matériau opale est le marqueur d'un environnement spécifique (lacustre), où de la matière organique (quinone) a pu être incorporée à l'opale. La luminescence verte est due à des groupements uranyles en impuretés dans l'opale. Les spectres d'émission ont été améliorés par rapport à l'article de Fritsch *et al.* (2001). De plus les spectres d'excitation de la luminescence verte de l'opale ont été acquis pour la première fois. La luminescence bleue quant à elle est provoquée par des défauts de surface liés à l'oxygène. La nature de ces défauts a été précisée grâce à l'acquisition de spectres d'émission mais également d'excitation : il s'agit d'ODC(II). La luminescence bleue est un caractère intrinsèque au matériau opale. On retrouve cette émission dans tous les spectres de luminescence, qu'elle soit seule, ou accompagnée d'une luminescence verte (ou orange). Elle ne peut apparemment se voir nettement que lorsque que l'uranium est absent de l'opale, ce qui est apparemment le cas pour les gisements d'Australie. Les opales provenant d'autres gisements possèdent en effet souvent une luminescence verte. Elles proviennent d'environnements volcaniques, environnements qui s'avèrent donc être la source de l'uranium de ces opales. Si la couleur de luminescence des opales peut être un critère pour identifier les opales provenant d'Australie, il ne doit cependant pas être le seul afin de conclure sur l'origine.

La figure 3 de la planche V présente le cas de deux opales, possédant deux luminescences. Ceci montre ainsi l'hétérogénéité du fluide suivant les phases d'altération-déposition donnant naissance à l'opale : les éléments présents à chaque génération de formation de l'opale sont différents. La figure 4 de la planche V montre une opale de feu dont la couleur rouge est très zonée. Rappelons ici que cette couleur rouge est provoquée par la présence de fer. Cette opale montre une luminescence verte uniquement dans les parties claires, où le fer est certainement présent mais en moins grande quantité. En plus de l'hétérogénéité de cette opale, celle-ci illustre bien le fait que le fer quench la luminescence.

Planche du chapitre V

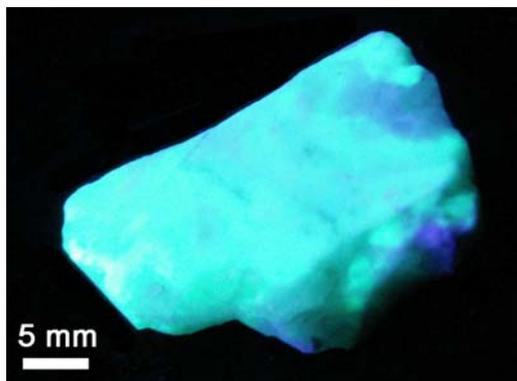


figure 1 : Opale n° 267, Mexique, Mapimi, à luminescence verte (UVC).

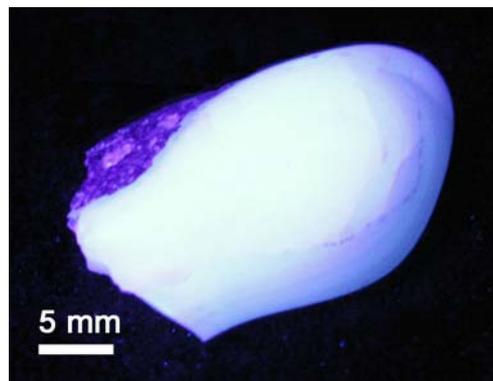
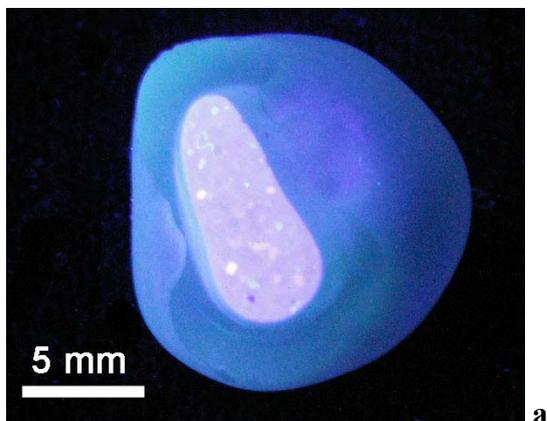
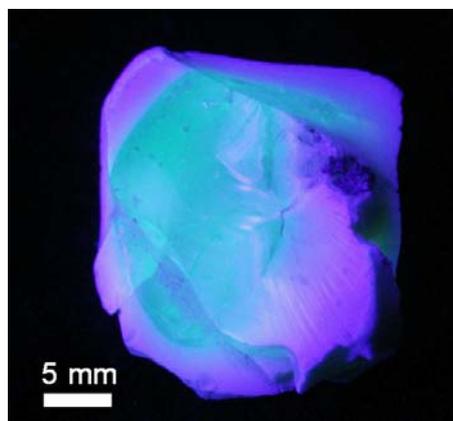


figure 2 : Opale n° 520, Slovaquie, à luminescence blanc-bleuté (UVL).

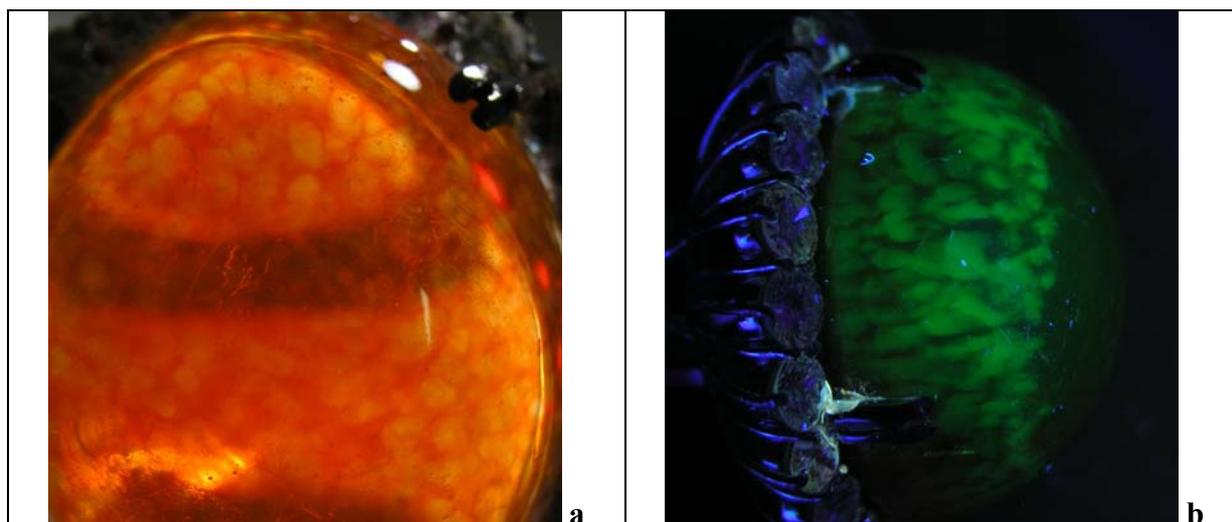


a



b

figure 3 : Opales possédant une luminescence combinée verte et blanc-bleuté (UVC). a- Opale n° 356, Mexique, Nayarit : le cœur de l'opale (avec jeux de couleurs visibles) luminesce blanc, tandis que le pourtour luminesce vert. b- Opale n° 359, Mexique, Nayarit, La Guadalupana : le cœur de l'opale luminesce vert, tandis que le pourtour est blanc-bleuté.



a

b

figure 4 : Opale de feu montée sur bague, avec couronne de diamants © T. Hainschwang. Taille de l'opale : 29 x 23,9 m. a- Noter l'hétérogénéité de la couleur rouge. b- La luminescence verte se localise dans les zones peu colorées, où le fer (qui quench la luminescence) est beaucoup moins présent.

Chapitre VI : Article sur la géochimie de l'opale

VI. Article sur la géochimie de l'opale

L'étude géochimique permet de mieux cerner les conditions géologiques de formation de l'opale. L'article ci-après présente les données obtenues sur des échantillons provenant des gisements les plus représentatifs des opales sur le marché actuellement. Les interprétations qui en découlent renseignent sur le mode de formation, mais également sur la possibilité de différencier les opales suivant leur origine géologique et géographique. Cet article a été soumis à *Ore and Geology Reviews* en Juin 2006, et paraîtra dans le cadre d'une édition spéciale de ce magazine sur les gisements de gemmes. Afin de faciliter la lecture, les tableaux ont été placés à la fin de l'article, avant les références.

Résumé :

Soixante-dix sept opales provenant de 11 pays ont été analysées par inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) via un processus de dilution, afin d'établir la nature des impuretés. Les résultats sont corrélés au mode de formation et aux propriétés physiques. Ils contribuent de plus à établir l'origine géographique d'une opale donnée. La géochimie d'une opale est démontrée comme être dépendante principalement de la roche hôte (au moins pour le cas du Brésil et du Mexique), même si elle est quelque peu modifiée par les processus d'altération.

Les principales impuretés sont, dans l'ordre de concentration décroissante Al, Ca, Fe, K, Na et Mg (plus de 500 ppm). D'autres éléments en quantité notable sont Ba, Zr, Rb, U et Pb. Pour la première fois, la géochimie des opales permet de déterminer certaines variétés d'opales. La teneur en Ba, ainsi que les spectres de terres rares normalisés aux chondrites, sont des éléments clés pour distinguer les opales sédimentaires (Ba > 110 ppm, anomalies en Eu et Ce) des opales volcaniques (Ba < 110 ppm, peu ou pas d'anomalie en Eu et Ce). La teneur en Ca (et dans une moindre mesure celle en Mg, Al, K et Nb) permet d'identifier les différents environnements volcaniques. Les concentrations, qui se trouvent dans une gamme limitée pour les opales nobles comparées aux opales CT, indiquent que les opales nobles doivent donc se former dans des conditions plus spécifiques ou plus restreintes.

Nous avons essayé d'interpréter la présence d'impuretés en termes de cristallographie, même si l'opale n'est qu'un matériel très faiblement cristallisé ou amorphe. Le principal remplacement est la substitution de Si^{4+} par Al^{3+} et Fe^{3+} . La charge manquante induite par cette substitution est compensée essentiellement par Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ba^{2+} , K^+ et Na^+ .

En terme d'origine de la couleur, les concentrations importantes en fer induisent les couleurs foncées (de jaune à brun « chocolat »). Le fer rentre également dans le processus d'inhibition de la luminescence pour des concentrations supérieures à 1000 ppm, alors qu'une faible teneur en uranium (≤ 1 ppm) provoque une luminescence jaune-vert.

Mots clés (provenant du catalogue PAAS) : 02- composition chimique, analyse d'éléments en trace, genèse des gisements de minéraux, ICP-MS, opale.

Article soumis à Ore and Geology Reviews

The geochemistry of opals as evidence of their origin.

Eloïse GAILLOU^{1*}, Aurélien DELAUNAY¹, Benjamin RONDEAU², Martine BOUHNİK-LE-COZ³, Emmanuel FRITSCH¹, Guy CORNEN⁴, Christophe MONNIER⁴.

*Corresponding author: Eloïse Gaillou: Eloise.Gaillou@cnrs-immn.fr

¹ Université de Nantes, Nantes Atlantique Universités, CNRS, Institut des Matériaux Jean Rouxel (I.M.N.), UMR 6502, 2 rue de la Houssinière, B.P. 32229, Nantes, F-44000 France.

² Muséum National d'Histoire Naturelle, Département Histoire de la Terre, USM 201-Minéralogie, CNRS UMR 7160 Minéralogie-Pétrologie, 61 rue Buffon, CP 52, Paris, F-75005, France. (rondeau@mn-hn.fr)

³ Laboratoire de Géochimie, Bâtiment 14B C.A.R.E.N. Géoscience Rennes, av. du Gl Leclerc, F-35042 Rennes, France Cedex (martine.bouhnik-le-coz@univ-rennes1.fr)

⁴ Université de Nantes, Nantes Atlantique Universités, Laboratoire de Planétologie et Géodynamique, U.F.R. des Sciences et des Techniques, 2 rue de la Houssinière, B.P. 92208, Nantes, F-44322, France (Guy.Cornen@univ-nantes.fr; Christophe.Monnier@univ-nantes.fr).

Abstract

Seventy-seven opals from 11 countries were analyzed by inductively coupled plasma–mass spectrometry (ICP-MS) through a dilution process, in order to establish the nature of the impurities. The results are correlated to the mode of formation and physical properties. Also, they are instrumental in establishing an opal's geographical origin. The geochemistry of an opal is shown to be dependant mostly on the host rock (at least for Mexico and Brazil), even if modified by weathering processes.

The main impurities present are, in order of decreasing concentration, Al, Ca, Fe, K, Na, and Mg (more than 500 ppm). Other noticeable elements in lesser amounts are Ba, followed by Zr, Sr, Rb, U, and Pb. For the first time, opals geochemistry helps to discriminate some varieties of opals. Ba content, as well as the REE pattern normalized to chondrite, are key to separate sedimentary opals (Ba >110 ppm, Eu and Ce anomalies) from volcanic opals (Ba < 110 ppm, no Eu or Ce anomaly). The Ca content (and to a lesser extent that in Mg, Al, K and Nb) helps to distinguish opals from different volcanic environments. The limited range

of concentrations for all elements in play-of-color opals, compared to common opals, indicates that this variety must have very specific, or more restricted, conditions of formation.

We tentatively interpreted the presence of impurities in terms of crystallochemistry, even if opal is a poorly crystallized or amorphous material. The main replacement is the substitution of Si^{4+} by Al^{3+} and Fe^{3+} . The induced charge imbalance is compensated chiefly by Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ba^{2+} , K^+ , and Na^+ .

In terms of origin of color, greater concentrations of iron induce darker colors (from yellow to “chocolate brown”). This element inhibits luminescence for concentrations above 1000 ppm, whereas already a low content in U (≤ 1 ppm) induces a greenish-yellow luminescence.

Keywords: 02- chemical composition, trace-element analysis, mineral deposits genesis, ICP mass spectra, opal.

Introduction

Opal is an amorphous (opal-A) or poorly crystallized (opal-CT) hydrated silica, $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Jones and Segnit, 1971). The mode of formation of gem opal has been the subject of much speculation. Surprisingly, only a few detailed geochemical analyses have been conducted, mainly on Australian material (Bartoli *et al.*, 1990; Mc Orist *et al.*, 1994; Mc Orist & Smallwood, 1995; Mc Orist & Smallwood, 1997). Furthermore, those analyses were performed only on opals-A, and not on opals-CT which are however more widely distributed around the world.

The main objective of this study is to understand the mode of formation of gem opals on the basis of trace element chemistry. Secondly, the gemological objective is to identify the geographic and geologic origin of such gems. Sellers want to know where gems come from: some localities are more valuable than others (for example, fire opal from Mexico is better known, and hence more valued, than any other fire opal in the world), and depending on this, some gems are thus easier to sell. The knowledge of the geographical origin is also useful for archaeometry, to study ancient routes of gem trade (i.e. Chaussidon *et al.*, 2000). Finally, we will consider the influence of geochemistry on some physical properties such as color or luminescence. With this goal in mind, 77 opals coming from 10 different countries were characterized (Raman, scanning electron microscopy -SEM-, luminescence spectroscopy),

then analyzed for trace elements using inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). Host rocks from Mexico and Brazil were also analyzed (ICP-MS, ICP Atomic Emission Spectrometry) in order to understand the mobilization of elements during opal deposition.

1. Background

Several classifications of opal are useful for our purposes. The first is based on its appearance: “play-of-color” or “noble” opals are more valuable than common opals, which do not display this optical phenomenon. The play-of-color is due to diffraction of visible light on a perfect network of silica spheres having the adequate diameter, between 150 and 300 nm (see e.g., Sanders, 1964). Common opals can still be very valuable as gems for their transparency and their body color which spans a large spectrum. Another classification is based on XRD (Jones and Segnit 1971), and depends on opal “crystallinity”. It distinguished first three varieties of opals: opal-A for amorphous, opal-CT for disordered α -cristobalite with α -tridymitic stacking, and opal-C for α -cristobalite (with only a small amount of α -tridymite). Then, Elzea and Rice (1996) postulated that opals-CT and -C form a continuous series. That is why we chose to restrict our notation to opal-A and opal-CT, abandoning the term opal-C. At present, the distinction between these two varieties can be done non-destructively with Raman spectroscopy (Ostrooumov et al., 1999).

Opal forms either in volcanic or sedimentary deposits. It is believed to come from the weathering of silicic rocks (rhyolite or sandstones for example), and the precipitation from a SiO₂-enriched liquid in cavities of rock (e.g., Des Cloizeaux, 1862; Lacroix, 1896; Gübelin, 1986; Koivula *et al.*, 1983; Payette, 1999; Smallwood, 1999; Horton, 2002).

Opal is not a pure form of silica as it contains water as a component, and some impurities and trace elements can also enter its structure. The most frequent impurity is aluminum, which substitutes for silicon (Bartoli et al., 1990). Opals from Australia are the most studied (Bayliss and Males, 1965; Mc Orist *et al.*, 1994; Mc Orist & Smallwood, 1995; Mc Orist & Smallwood, 1997), probably because they represent 95 % of the world production (e.g. Horton, 2002; Pewkliang, 2004). Some other opals have been semi-quantitatively analyzed, from Opal Butte, Oregon, USA (Holzhey, 1997) and Brazil (Bartoli et al., 1990). From these data, one can establish that “impurities”, elements present at concentrations above 500 ppm, are for opals Al, Ca, K, Mg, Fe and Na. Elements at concentrations below 500 ppm are named by contrast “trace elements”. They are mainly Ba, Sr, Rb, Mn, Ti, and sometimes

U; it seems that the presence of Nb is typical of Somalian and Ethiopian opals (Johnson *et al.*, 1996; Kinnaird & Jackson, 2000). In some deposits, the U concentration in opals is high enough (around 100 ppm) to determine ages of alteration, as in Virgin Valley or Yucca Mountain, Nevada (Zielinski, 1982; Neymark *et al.*, 2000).

The influence of trace elements chemistry on physical properties such as color or luminescence has been partially studied. The body color of opal is usually due to colored mineral inclusions (e.g. Fritsch *et al.*, 1999). Not all opals are fluorescent, and two types of luminescence have been recognized. The first has a yellow to green color and is attributed to uranyl groups (Fritsch *et al.*, 2001, 2003). It is believed to be typical of common opals. The second is reportedly induced by intrinsic oxygen-related defects typical of amorphous silica structure. These defects may be non-bridging oxygen (NBO), which are localized on the internal surface of such materials (Fritsch *et al.*, 2001, 2003). This blue luminescence is well known for opals from the Great Artesian Basin in Australia; this property is used there to find opals during prospecting, as it is believed to be typical of play-of-color opals.

Some authors tried to establish geochemical differences between opals of different colors, lightness, deposits and between play-of-color and common opals (Mc Orist *et al.*, 1994; Mc Orist & Smallwood, 1995, 1997). They noticed that green, blue and pink opals have a higher concentration in several trace elements than other opals (Mg and Cu for green and blue opals, Mg and Al for pink opals). No element seems to be characteristic of a specific deposit. Typically, play-of-color opals contain fewer impurities than common opals.

2. Materials and methods

2.1. Materials

Our sampling covers most commercial opal localities worldwide, and not only Australian sources, more commonly studied. Samples are listed in table 1 with their principal characteristics: geographical origin, appearance and Raman type. Some samples from Australia were of course analyzed to compare with previous works (10 samples). Mexico, being the second world producer because of its large number of deposits all over the country, is widely represented in this study with 32 samples coming from 11 deposits in 4 states. Most of these opals were sampled in the field during four trips to the Mexican high plateaus. Other

samples come from Ethiopia (8 samples), Honduras (7), Brazil (6), USA (4), Kazakhstan (3), Slovakia (3), Peru (2) and Tanzania (2). Samples are all gem, common or play-of-color opals, opal-A or opal-CT and come from volcanic or sedimentary environments. Their body color spans almost the entire visible spectrum: blue, green, yellow, orange, red, pink, white, brown, grey and black, and they are transparent to opaque. Table 1 lists the samples identifying characteristics.

In order to characterize opal formation and mobilization of elements, some analyses were also performed on 10 host rocks, listed in table 2. Host rocks of Mexican opals were collected in the field together with opals, and 9 were analyzed. One host rock of opal from Piauí, Pedro II mine, Brazil, was donated and analyzed. Unfortunately, wholesalers do not sell host rock of opal limiting our sampling. Analyses were done on both the host rock and opal coming from this rock, or sometimes on opal coming from the same deposit (three samples).

2.2. Methods

2.2.1. Determination of gemological properties

In order to verify that our samples were indeed opals, a refractometer of Russian manufacture was used to measure the index of refraction (RI) with an optical contact liquid of 1.79 RI. The specific gravity was measured by the hydrostatic method. Ultraviolet (UV) photoluminescence was observed using an A. Krüss UV 240 shortwave (254 nm) and longwave (365 nm) 4W UV lamp.

The mineralogical classification of opal-A versus -CT was done using a Bruker RFS 100 Fourier transform Raman spectrometer. To duplicate conditions used by Ostrooumov et al. (1999) and Smallwood et al. (1997), 1000 scans were accumulated at a power of 350 mW and a resolution of 4 cm^{-1} . The Nd YAG laser used for excitation has a wavelength of 1064 nm, preventing most luminescence.

2.2.2. Chemical analyses

Opal trace element concentrations were determined by ICP-MS using an Agilent Technologies HP4500 at Rennes University. Each decontaminated sample (between 50-300 mg) was digested by treatments using hydrofluoric and nitric acid. Internal standard solution (In, 100 ppb) and external geostandards (SLRS-4 and BHVO) were used for instrument calibration. It must be noted that Ti, Zr, V, Nb, As and P were not calibrated by

references standards. We also tried to use the laser ablation process (LA-ICPMS), which consumes much less material and is a key toward non-destructive measurements, but we encountered technical difficulties: it was impossible to focus the laser on some samples, especially colorless transparent ones.

Trace element compositions of whole rock samples were measured on a VG Plasma Quad 2+ ICP-MS, using purified lithium tetraborate fusion of rock powder. The internal standard solution (Ge, Mo, Rh, Re and Bi at 10 ppb each) and external geostandards (BR and BHVO) were used for instrument calibration.

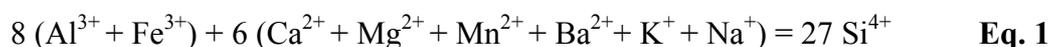
Major element compositions of whole rock samples were measured on a ULTIMA C Jobin-Yvon ICP-AES, using purified lithium tetraborate fusion of rock powder. The ICP-AES analytical conditions are given in Cantagrel and Pin (1994) and international rock standards (BHVO, BR, GH and DRN) were used for instrument calibration.

3. Results

3.1. Main features of opal trace element chemistry

Impurities are, in order of decreasing average concentration, Al (around 4500-5000 ppm) then K, Fe and Ca (about 1000 ppm) and finally Na and Mg (around 500 ppm; for all data, see table 3). Trace elements are, in order of decreasing concentration, Ba, Zr (not standardized), Sr, Rb, Mn, Zn, Y, Pb and Cu for the most important. Such impurities are overall typical of silicates. However, some trace elements such as U, Pb, or Ba are not especially characteristic of silicate minerals because of their incompatible behavior.

Despite the absence of stoichiometry and of a well defined crystallographic structure, relations of substitution and proportionality exist between some elements in opals. These relations provide some information on the pseudo-crystallochemistry of this poorly crystallized to amorphous material and on the affinities between elements. Silicon atoms can be substituted by aluminum or iron atoms (Webb, 1987; Bartoli et al., 1983, 1990). The replacement of Si^{4+} by Al^{3+} or Fe^{3+} induces a charge imbalance, which must be compensated by the contribution of divalent or monovalent cations (such as Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Ba^{2+} , Mg^{2+}). So there is a correlation between $\text{Al} + \text{Fe}$ and the sum of the most common divalent and monovalent cations in opal (fig. 1). The relation of substitution is formalized in Eq. 1:



The coefficient of the correlation line between Al, Fe and Ca, Mg, K, Na, Mn, Ba as seen on figure 1 is 0.75 (6/8), which is exactly that determined from Eq. 1. Note that opal from Mapimi and Peru are absent from this figure, because they contain extra phases as inclusions (palygorskite) and thus the equation would be meaningless. Four samples are under the correlation line (fig. 1), as well as two others with particularly high Fe concentration (from Mexico), not shown in this figure. Some elements are of course missing from this equation, H⁺ for example, not analyzed for. Another possibility is that Al and Fe are in excess in these opals because of some inclusions (for example inclusion of some phyllosilicates, we will see further that such an association is possible); it is probably the case of the four Fe- rich opals from Mexico.

If substitution does exist, elements may also be incorporated in other ways. For example, Fe may be in the form of oxide or hydroxide at a nanometric scale in the body of the opal. Bivalent and monovalent cations may be incorporated either in the whole mass or on the surface of nanograins, which are the elementary block of at least opal-CT (Fritsch et al., 2002).

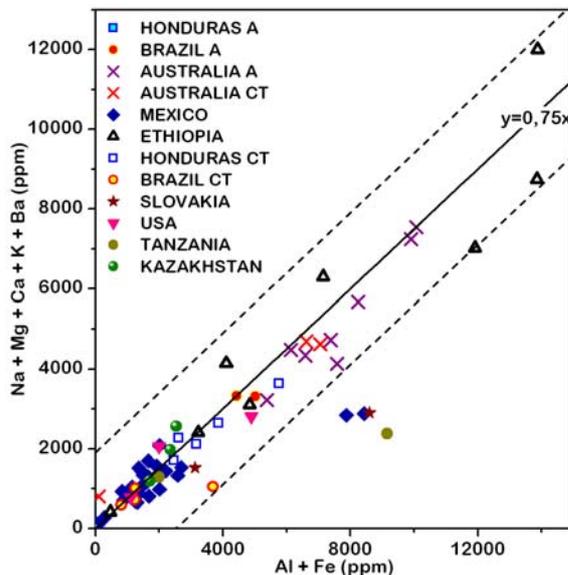


figure 1: Correlation between the sum of the most common trivalent ions (Al + Fe) and monovalent and divalent ions (Na + Mg + Ca + Ba + K). It is explained by a “pseudo-crystallochemistry” of opals. The charge imbalance produced by the substitution of Al and Fe for Si is compensated by some monovalent and divalent ions. A small number of opals do not follow perfectly this rule, but are nevertheless close to the general trend.

3.2. Opal colored by other phases

The body color of opals (when it could be established) has so far always been linked to inclusions (Louis et al., 1968; Bojar, 1994, 1995; Fritsch et al., 1999, 2004).

- Pink opals from Mexico (Durango state, Mapimi area) and from Peru (Acari area) are known to contain palygorskite, a phyllosilicate as inclusions, with the chemical formula

$(\text{Mg,Al})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH}) \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ (Fritsch et al., 2004). These authors estimated from specific gravity measurements that the palygorskite content in pink opals is about 29 % for Mapimi and about 38 % for Peru. From our measurements of Al and Mg concentration, we can estimate a proportion of palygorskite in those opals, that is 25 % palygorskite in material from Mapimi and 40 % in stones from Peru. Those contents are consistent with previous work. Assuming that the palygorskite content is typical of each locality, its measurement is a clue for determining the geographical origin of a pink opal.

A white opal from Mapimi has been analyzed (sample n°267). This opal also contains palygorskite as an inclusion, with a calculated concentration of 8.7 %. This confirms that the pink color is not due to the inclusion of palygorskite itself, but to an organic substance which belongs to the quinone family, adsorbed by palygorskite (Fritsch et al., 2004).

- The cause of color in blue opal from Peru was deduced by observation of the color zoning in previous work to be inclusions of chrysocolla ($(\text{Cu, Al})_2 \text{H}_2 \text{Si}_2 \text{O}_5 (\text{OH})_4 n\text{H}_2\text{O}$). The presence of Cu was established by micro-analyses with a scanning electron microscope (SEM; Fritsch et al., 1999). The high Cu concentration of this opal (7140 ppm in our measurement) was confirmed, whereas other opals contain almost no Cu. Furthermore, we observed a particularly high Mg concentration (about 7200 ppm more than in a typical opal), but no Al in excess. There are some Cu silicates which are known to color silica (e.g. Koivula et al., 1991; Koivula et al., 1993; Vasconcelos et al., 2002; Koivula and Tannous, 2003), but their precise identification is difficult. Here, we can assume that the color is effectively due to inclusions. Their nature remains uncertain, but can be constrained to a few possibilities like pure chrysocolla (without Al), or plancheite ($\text{Cu}_8 [(\text{OH})_4 \text{Si}_8 \text{O}_{22}] \text{H}_2\text{O}$). Perhaps a more convincing hypothesis is that Mg, as it appears correlated to Cu, might be present in the form of “bisbeeite” (a Mg-rich variety of shattuckite). Note that only opals from Peru and France (Biot, Alpes-Maritimes, but not commercially worked) have such a blue color associated with Cu silicate inclusions. Blue opals from other places in the world (example: opal from Owyhee, Oregon) due their body color to a light scattering phenomenon.

- The orange body color of fire opal has been attributed to nano-inclusions of iron-containing products (Fritsch, 1999, 2002). In this study, we observed that the intensity of the orange color (from yellow to orange to red to “chocolate”-brown) correlates with the Fe concentration. No element correlates to Fe. This is consistent with the proposal that these colors are due to iron-containing nanoinclusions.

3.3. Luminescence and chemical composition

Opals which emit a luminescence are known to contain uranium (green luminescence) or oxygen-related defects (blue luminescence). An excess of Fe^{3+} may quench the luminescence (Fritsch et al., 1999). We use here our results to quantify these luminescence phenomena.

Uranium is found in variable amounts in opals showing a green luminescence (up to 130 ppm). All opals with at least 1 ppm of U display such a luminescence (fig. 2); a U concentration as low as 0.02 ppm is sometimes sufficient for a green emission. Blue luminescence does not correlate to any particular trace element, which is consistent with an origin linked to oxygen-related defects (fig. 2). One can note that blue luminescence occurs only when the U content is strictly inferior to 1 ppm. No luminescence, either blue or green, occurs when the Fe content is higher than 3000 ppm. This confirms that Fe, probably as Fe^{3+} , quenches any emission.

We also observed that green luminescence is not restricted to common opals, and that blue variety is not limited to play-of-color opals. The greenish yellow emission affects play-of-color opals as well, including some Australian opals. The blue luminescence concerns mostly Australian opals (both common and play-of-color opals) but also gems from other localities (Mexico, Honduras and Slovakia), especially when they are white. This indicates that the distinction between the luminescence of play-of-color and common opals has no chemical ground. Either common or play-of-color, opal luminesces green when $\text{U} \geq 1$ ppm and $\text{Fe} < 1000$ ppm, and blue when $\text{U} < 1$ ppm and $\text{Fe} < 1000$ ppm.

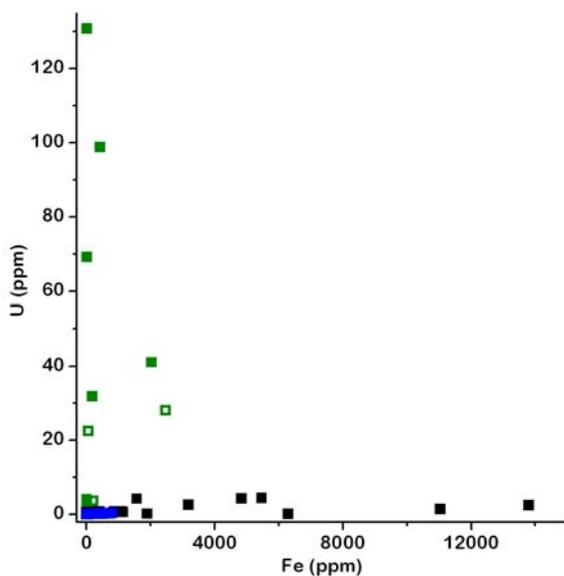


figure 2: Green versus blue luminescence, as a function of U and Fe content. Green and blue squares represent respectively intense green and blue luminescence, whereas empty squares represent weak luminescence. Black squares represent inert opals. The more Fe an opal contains, the less it luminesces. The green luminescence is correlated with U content. Blue luminescence occurs when $\text{U} < 1$ ppm and $\text{Fe} < 1000$ ppm.

3.4. Geochemistry of opal's host rocks

Raw chemical analyses are presented in table 2 for rocks and in table 3 for opals. Mexican samples were chosen to represent volcanic environment, and a Brazilian one to represent sedimentary environment. The host rocks from Mexico are rhyolites or rhyolitic tuffs. These rocks have experienced various degrees of weathering (see loss on ignition: LOI). In fact, opal was never found next to unaltered mother rock. That is why the rock n° 774 (La Lupita mine, Jalisco) was sampled: it is an obsidian found in the layer over the opal-bearing rhyolite, and it represents the unaltered rock, which composition must be very similar to the primary rhyolite. The host rock from Brazil is a sandstone. Multi-elements and REE patterns presented in this work are normalized to chondrite (C1) in order to compare directly compositions of volcanic and sedimentary opals.

The host rocks multi-element diagrams are presented in figures 3 and 4. All host rocks from Mexico show typical patterns for rhyolite (fig. 3). They are all enriched compared to chondrite and have Eu, Sr and also Ba negative anomalies, which represent plagioclase feldspar fractionation. The multi-element diagram of the Brazilian sandstone (fig. 4) is compared to the post Achaean Australian shale (PAAS, Taylor and McLennan, 1983), in order to compare the sandstone pattern with that of typical sedimentary rocks. The two patterns are indeed similar, except for Rb and Sr concentrations, which are lower in the Brazilian sandstone.

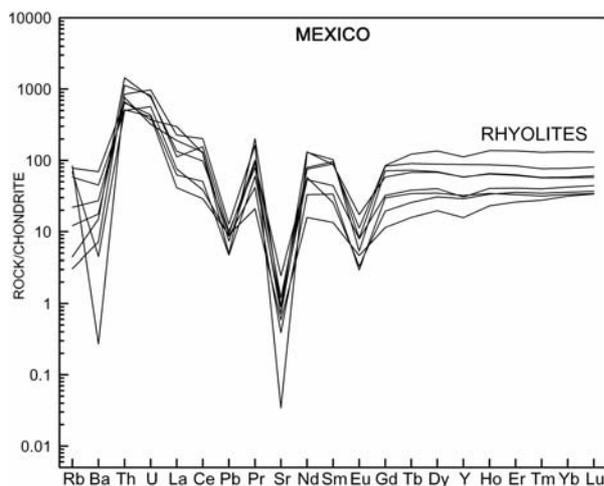


figure 3: Multi-element diagram of Mexican opal's host rocks normalized to chondrite. They have a typical pattern for rhyolites, with Ba, Sr and Eu negative anomalies.

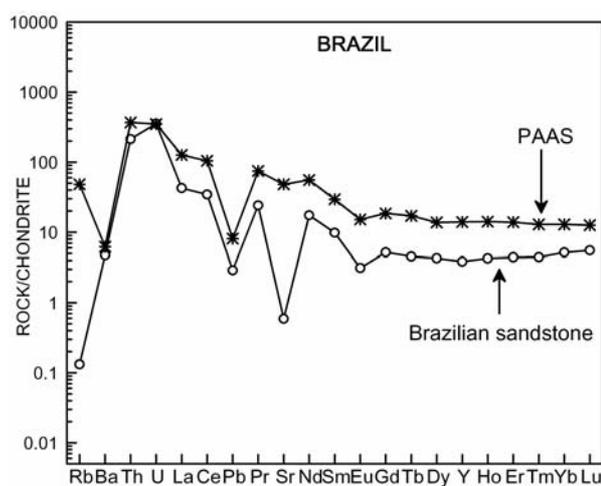


figure 4: Multi-element diagram of Brazilian opal's host rock and PAAS (Taylor and McLennan, 1983) normalized to chondrite. Brazilian sandstone and PAAS are near parallel, which means that the sandstone is a typical sedimentary rock.

The comparison between opals and their host rocks are presented in figures 5 and 6, with multi-elements diagrams, normalized to chondrite (C1, Sun & McDonough, 1989). For Mexico, results for a representative host rock and its corresponding opal are shown in figure 5. Other host rock / opal pairs have the same behavior, the only difference being the variation in concentrations between opal and its mother rock. Host rock and opal patterns are very similar in shape. Opals always have a lower concentration in all elements compared to the mother rock. This can be attributed to a dilution. The two patterns are near parallel, with however a progressive depletion from Gd to Lu compared to the mother rock. The light rare earth elements (LREE) - heavy rare earth elements (HREE) ratio is still higher in opal than in its host rock. In the example in figure 5 (couple n° 765), $La/Yb = 23$ for opal and $= 2.3$ for the rhyolite, which means that HREE are more fractionated in opal. This is consistent with the hypothesis of opal coming from host rock dilution: HREE are known to be more incompatible than LREE, and so stay preferentially in the rock.

The Brazilian sandstone and the associated opal patterns (pair n° 766) are presented in figure 6. The parallelism between rock and opal is here still visible. However, some elements are preferentially concentrated in the opal compared to the host rock, such as Rb, Ba, K, or Sr. Those correspond to elements presents in alkali feldspar (e.g. Icenhower and London, 1996). This is because this sandstone is very weathered, as we had previously noticed from the comparison to PAAS (fig. 4). There are actually no remaining feldspar crystals in the sandstone, all left during weathering, and concentrated in opal. Furthermore, HREE are also less concentrated in opal than in the sandstone: $La/Yb = 19$ in opal and 8 in the sandstone.

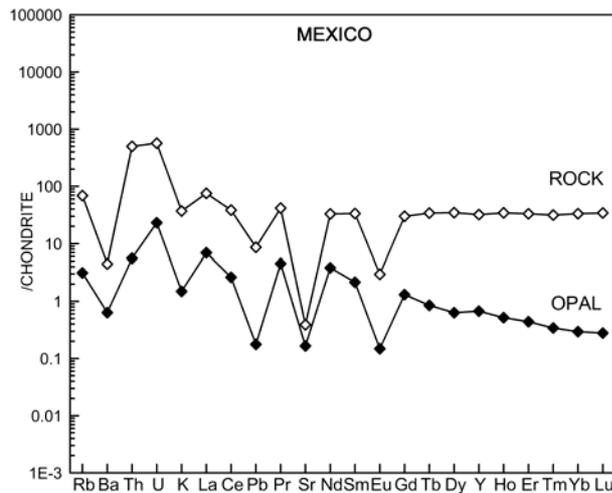


figure 5: Multi-element diagram of a Mexican opal compared to its rhyolitic host rock normalized to chondrite (couple n° 765). The two patterns are near parallel, with always a lesser element concentration in opal compared to its host rock. The depletion in HREE compared to LREE (La/Yb greater in opal than in rhyolite) is explained by a lesser mobility of HREE, which stay preferentially in the rock during weathering.

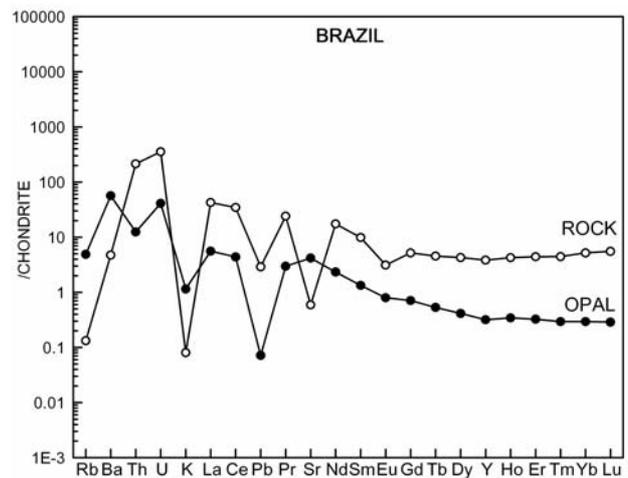


figure 6: Multi-element diagram of a Brazilian opal compared to its sandstone host rock normalized to chondrite (couple n° 766). The two patterns are near parallel, except for Rb, Ba, K, Sr, which are more concentrated in opal. Depletion in HREE compared to LREE is explained by a lesser mobility of HREE, which stay preferentially in the rock during weathering.

Both Mexican and Brazilian opals, either volcanic or sedimentary, come from the dilution of the mother rock. However, we cannot deduce a dilution factor. Indeed, we would expect that the most altered rocks (with high LOI) will give the highest trace element concentration in “concentrated” opals. This is not true, and can be explained by a further alteration of the host rock, after opal formation.

3.5. Opal-A versus -CT

Opal-A and -CT are the two mineralogical kinds of opal, recognizable by their X-ray diffractograms or Raman spectra. From our sampling covering a broad range of deposits around the world, we have observed that opal-CT is always found in a volcanic environment. On the contrary, opal-A forms either in sedimentary (which is the most widespread) or in volcanic environment (examples: Honduras, Slovakia and Mexico).

From our data, the distinction between opal-A and -CT is not related to a specific chemical element: at first sight, the impurity and trace elements concentration cover the same range of values. However, a single deposit (such as Honduras) may produce both opal-A and -CT. In this case, concentration of all impurities and traces elements are much lower in opal-A compared to opal-CT sometimes by a factor superior to 100. We therefore hypothesize that

opal-A may form preferentially when elements are less concentrated, at least in a volcanic environment.

3.6. *Play-of-color versus common opal*

Some authors noticed that some play-of-color opals contain fewer impurities than common opals (McOrist and Smallwood, 1997). Our work does not confirm this result. In fact, in both varieties of opals, impurities and trace elements have an average summed concentration of about 0.96 %. However, play-of color opals have a more constant impurity content than common opals that can have very high or very low concentrations. Concentration of impurities and trace elements in play-of-color opals varies by a factor of 10 between the minima and the maxima value, whereas in common opals it varies by a factor of more than 430. This applies to REE as well. A comparison of Brazilian play-of-color and common opal's REE patterns is given in figure 7. It appears that play-of-color opals are restricted to a smaller range of elements concentration than common opals. This is true for all deposits we sampled.

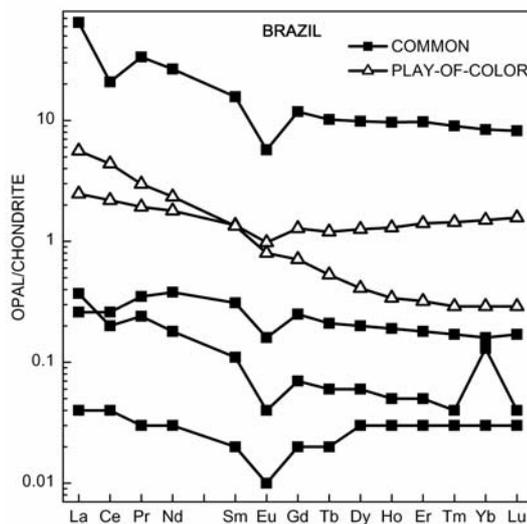


figure 7: REE distribution patterns for play-of-color and common opals from Brazil. Play-of-color opals are restricted to a narrower range of REE content variations than common opals.

3.7. *Volcanic versus sedimentary opal*

From our analyses, Ba seems to be characteristic of the geological environment of opal formation (fig. 8). Sedimentary opals contain always more than 110 ppm of Ba, whereas volcanic opals hold always less. From the literature, biogenic sedimentary opal-A contains at least 120 ppm Ba (e.g. Dehairs et al., 1980). It seems that this concentration is the minimum

for sedimentary opal in general. Sedimentary opals are formed in sandstones, which formed by the alteration of continental rocks. Ba, most often contained in detrital feldspars, has been liberated through multiple weathering cycles, and is easily dissolved in water from which opals form (e.g. Fagel et al. 1999; Davidson et al. 2005). In a volcanic environment, feldspars have undergone only one cycle of weathering, hence the Ba content in water is much lower.

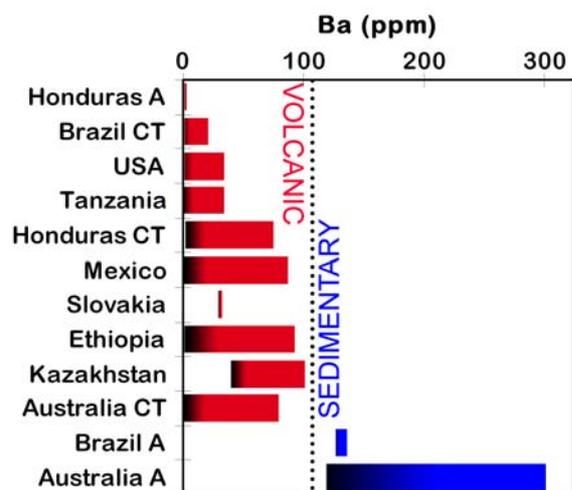


figure 8: The Ba content of opal can help separate volcanic (< 110 ppm) from sedimentary (> 110 ppm) gem opals.

Furthermore, REE diagrams of opals from volcanic or sedimentary environment show significant differences. Figure 9 presents typical examples of sedimentary opals from Australia compared to volcanic ones in Mexico. They both generally show depletion from HREE to LREE, and have concentration from about 500 times depleted to 400 times enriched in LREE. The REE patterns of volcanic opals show the typical negative Eu anomaly, already presents in the host rock (fig. 9a). A Ce anomaly is almost always present in opal REE patterns; it can be positive or negative. This anomaly is not present in the host rock (fig. 3), which means that it appears during weathering. The transformation of Ce^{3+} into Ce^{4+} occurs under oxidizing conditions, giving a positive anomaly (and vice versa). REE patterns of sedimentary opals have little to no Eu anomaly (fig. 9b), and no Ce anomaly. Typically, sedimentary rocks have a little Eu anomaly (fig 4, with Brazilian sandstone and PAAS), which is also visible in the opal pattern, but generally reduced.

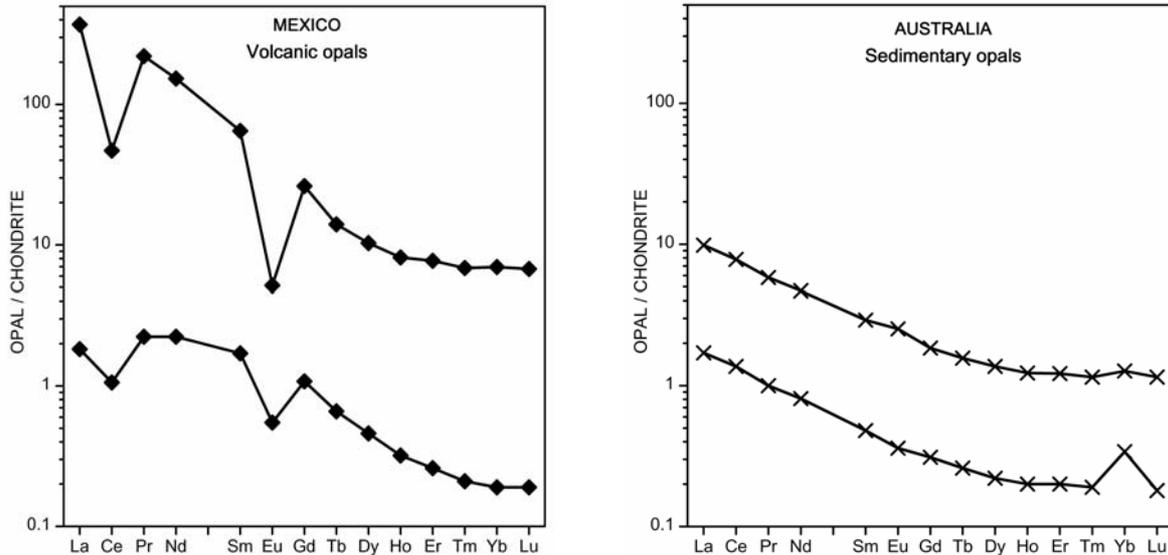


figure 9: Chondrite-normalized REE distribution patterns of opals of volcanic and sedimentary origin, represented by examples from Mexico and Australia respectively. They both present a depletion from HREE to LREE. a- The range of patterns for Mexican opals, which always have a negative Eu anomaly and often a negative Ce anomaly. b- The range of patterns for Australian opals, which have little to no Eu and Ce anomalies.

3.8. Variations with geographic origin

Ca is the only element that varies somewhat significantly with the geographic origin of the samples (fig. 10). Opals-A from Honduras have the lowest concentrations in Ca, whereas opals from Ethiopia have the highest. Ca concentration can often be useful, in combination with other criteria to determine the geographical origin of an opal.

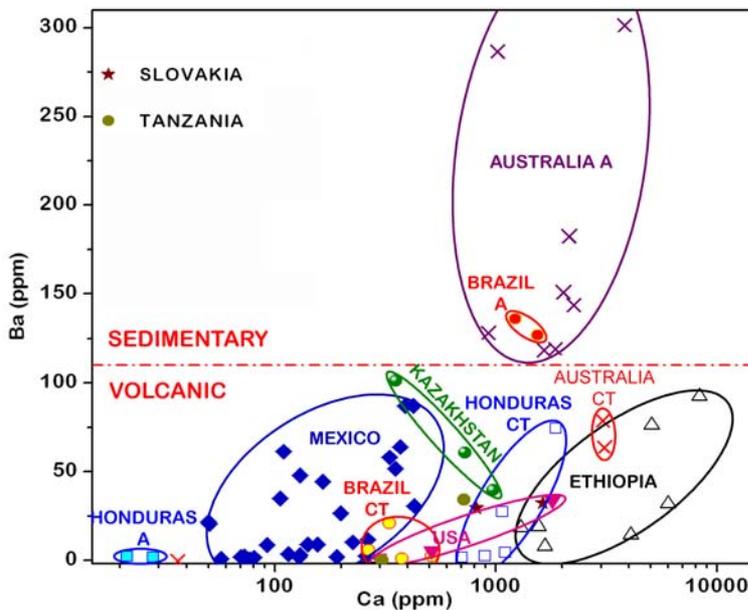


figure 10: Ba versus Ca diagram to identify an opal geographic origin. Ellipsoids represent a visual guide for the dispersion of points for each opal-producing region.

Opals coming from very different deposits can look very much alike in color, play-of-color or crystallinity (opal-A and -CT). For example, fire opals (and yellow to brown opals in general) are found in Mexico (the most famous source of this kind of opal), Ethiopia, Kazakhstan or the USA (Opal Butte, Oregon). This makes the determination of opal's geographical origin uneasy. Nonetheless, some colors are found in few localities only: for example, pink opals are found only in Mexico, Peru and France.

Geochemical criteria explored in this work may help in determining the geographical origin, in particular of fire opals and white opals. Ba concentration and the shape of REE pattern are strong indications of the geologic environment of opals, and Ca concentration is useful to separate some deposits (fig. 10 and 11). The most useful criteria are listed below for each color category of opal.

* Orange to brown opals

This series is widespread in volcanic deposits, and we studied such opals from Mexico, Ethiopia, Kazakhstan, Slovakia and the USA. Opals colored with supposed Fe-containing nano-inclusions can have a yellow to orange to red to brown color.

Opals from Ethiopia are easily distinguishable from other opals because of their high value in Ca (> 1000 ppm; fig.10), combined with the presence of Nb (> 2 ppm). However, it was said in previous works (Johnson et al., 1996; Kinnaird and Jackson, 2002) that Nb was an element only present in opal from Ethiopia. Even if indeed all Ethiopian opals contain Nb, opals from other localities can have significant concentration in Nb, such as those from Tintenbar, Australia (around 3 ppm), and Mexico (opal n° 769: 32 ppm). Ethiopian opals show generally (7 out of 8) a REE pattern with a positive Ce anomaly, whereas elsewhere in volcanic environment, opals have a negative Ce anomaly (fig. 11a). This may indicate that during the formation of Ethiopian opals, conditions were oxidizing.

Slovakian gem orange opals are distinct from those of other localities because they are opals-A. Other deposits of fire opals are in a volcanic setting, and so form mainly opal-CT. Their REE patterns are however typical of a volcanic environment (fig. 11b).

Opals from Opal Butte, Oregon, USA (in general, not only fire opals) have a unique REE pattern (fig. 11c), with a flat "V" form. Instead of being depleted in HREE like other opals, they are enriched in HREE compared to LREE, with highest concentration for middle REE (MREE).

Mexican and Kazakhstan opals overlap in the Ca/Ba diagram (fig. 10). Their REE patterns are both typical of volcanic deposits (fig. 3b-11d respectively). However, Kazakhstan

opals have a lesser Eu anomaly than Mexican samples. They can be otherwise separated on the basis of their Mg and Sr concentration, higher for Kazakhstan than Mexico (more than 250 ppm and 15 ppm respectively).

Mexican deposits cannot be differentiated among themselves by their trace elements. Indeed, the opal host rock is of a remarkably constant nature the country over, at least enough to give rise to opals with essentially the same chemical profile. The only exception is the Los Laureles mine (Jalisco), as mentioned above, with a characteristic REE pattern in a flat inverse "U" form (fig. 11e), whereas the general shape of Mexican opals is depleted from LREE to HREE (fig.3b).

* White opals

White (or milky) opals come especially from Australia, with a lesser percentage in Brazil and Honduras. They can be common or play-of-color opals, the last variety being naturally more in demand. First, white opals formed in volcanic and sedimentary environments can be separated in on the basis of their Ba content, so there remains to separate Australian from Brazilian opals-A, and Honduran from Brazilian opals-CT. Honduran and Brazilian opals are not overlapping in the Ba/Ca diagram (fig. 10), so these opals-CT are easily separated. Another criterion to distinguish Honduran from Brazilian opals-CT is their Al and K content, which is more important for Honduran opals (> 2400 ppm and > 600 ppm respectively) than for Brazilian opals (<1700 ppm and < 400 ppm respectively).

Australian and Brazilian opals-A can be differentiated through their Al and Mg concentration. Australian opals have Al/Mg ratio > 20, while it is < 10 for Brazilian opals.

Australian opals formed in the Great Artesian Basin cannot be separated from each other on the basis of their chemical composition. As for Mexican opals, the geological formation in which these opals form is the same and provides no significant differences in chemical signature. On the contrary, Australian opals-CT are easy to recognize, because of the differences in the geological setting: opals from Norseman contain only a few impurities (just Al, Na, Mg, and Fe mainly) and no REE, by contrast with opals from Tintenbar, which look much like Mexican opals. So it is possible to distinguish opal provinces, not individual mines in general.

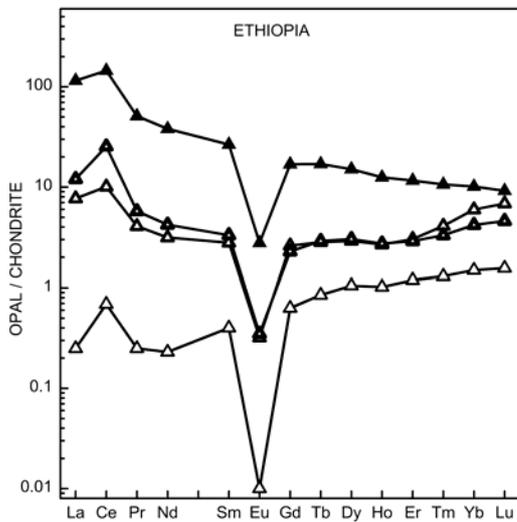
* Pink opals

Pink opals come from Peru and Mexico. As stated above, they can be separated on the basis of their concentration in palygorskite (see section 4.1.2.). The French pink opal

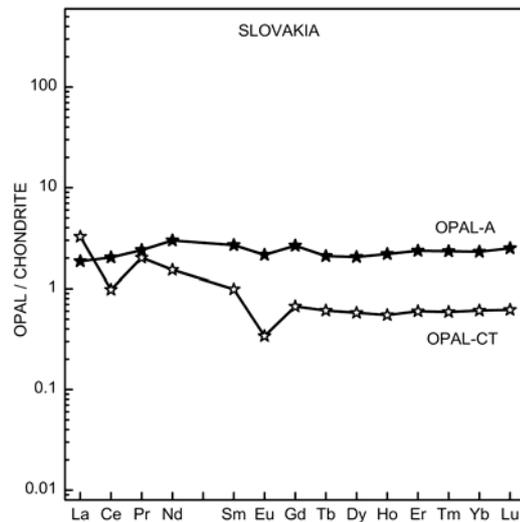
("Quincyte") is unambiguously identified by its sepiolite (another variety of phyllosilicate) inclusions.

For other varieties (blue opals for ex.), we did not have enough samples to derive meaningful criteria.

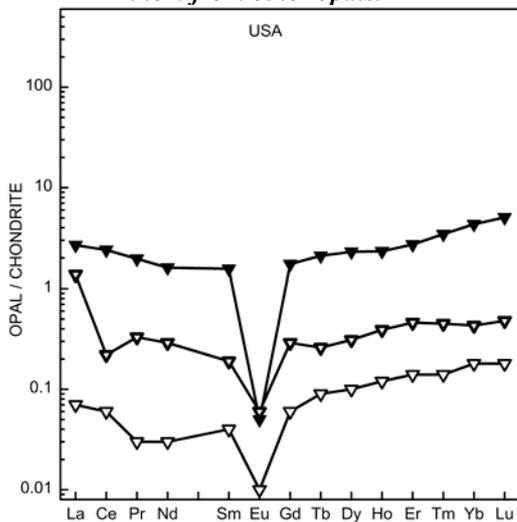
figure 11: Chondrite-normalized REE distribution patterns of opals from different geographic origins.



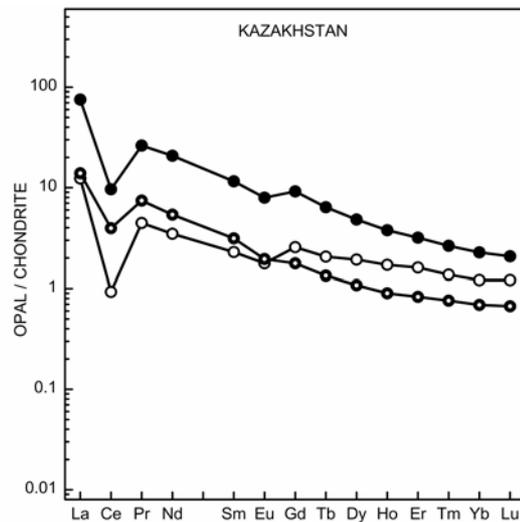
a- Ethiopia: typical depletion from LREE to HREE, Eu negative anomaly and generally a positive Ce anomaly (one sample not), helpful to distinguish them from other opals.



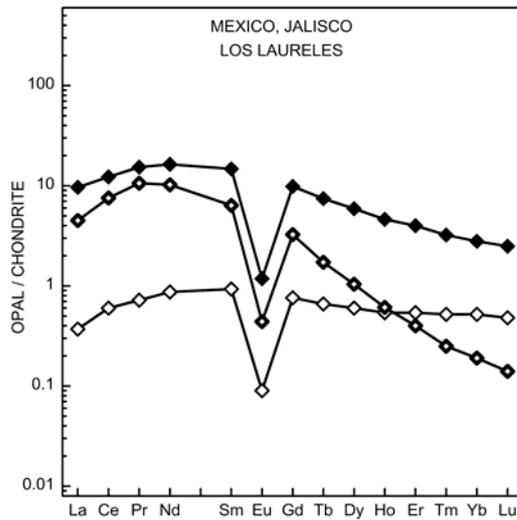
b- Slovakia: almost flat shape, only a small negative Eu anomaly.



c- USA: flat "V" shape with a high negative Eu anomaly, characteristic of opals from this origin.



d- Kazakhstan: typical depletion from LREE to HREE; small negative anomaly in Eu, less intense than that in Ce.



e- Los Laureles mine, Jalisco, Mexico: this deposit is the only one which can be differentiated from other Mexican deposits, with its REE patterns in flat inverse "U"; the intense negative anomaly in Eu is present, as in other Mexican deposits.

4. Conclusion

The trace elements chemistry of opals is linked to that of the host rock. Indeed, opals and their host rocks have nearly identical REE patterns. The only differences are a "dilution factor" in opal compared to its host rock, and a depletion from LREE to HREE (explained by the higher mobility of LREE compared to HREE). This result confirms that opals, either opals-A or -CT, are deposited by circulating fluids.

Furthermore, we found actually no systematic chemical differences between opals-A and -CT. This means that the crystallinity is independent from the chemical composition of the host rocks. This is consistent with Rondeau et al. (2004), who proposed that it is in fact dependent on the temperature of formation, which is "low" for opal-A (about 45°C) and "high" for opal-CT (about 170°C). Other, non chemical parameters may possibly come into play.

The formation of play-of-color versus common opals seems however to depend on the chemistry. Play-of-color opals do not have less impurities in general as McOrist et al. (1997) stated, but they are formed in a more restricted set of chemical composition than common opals: the content in trace and impurities describes a narrower range of values. However, considering that there is an overlap between the two varieties of opals, another factor at least must be implicated in the formation of one or the other variety.

The composition of opals influences some physical properties. Not surprisingly, color is often dependent on chemical impurities. Some opals are colored by inclusions. This is the case of Peruvian blue opals which contain some Cu silicate, and of fire opals (and most

yellow to brown opals) which contain Fe^{3+} in the form of nano-crystalline compounds. Other examples are known in the literature, such as orange opaque opals from Austria (“forcherite”), which are colored by inclusion of realgar (Bojar, 1994, 1995). The luminescence is influenced by elements too. The presence of traces of U induces a greenish-yellow luminescence (always if >1 ppm), whereas Fe inhibits any luminescence above a certain concentration (about 3000 ppm), presumably via the well known $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ charge transfer. Furthermore, blue luminescence is particularly common in sedimentary environments, or more generally in environments which do not contain U.

The geologic and geographic origin of opals can be inferred from trace element analyses. Opals from sedimentary environments are characterized by a high Ba concentration (from 118 to 300 ppm), and a typical REE patterns (which show depletion from LREE to HREE, without any noticeable anomaly). On the opposite, opals from volcanic environment have lower Ba concentration (below 110 ppm) and typical REE patterns with negative anomaly in Eu, and positive or negative anomaly in Ce (depending on the oxidation conditions).

Determining the geographic origin of an opal is often possible. This can be achieved through the determination of the nature of the inclusions (seen in Raman for example) or by combining trace elements concentrations with rare earth patterns. Within the same deposit or opal-bearing region (opals from the Great Artesian Basin in Australia and opals from the central high plateaus of Mexico), it is generally not possible to distinguish between the different mines, because of the overall similar chemical signature of the mother rock. But above the regional scale, there are enough differences to distinguish the different provenances.

Our analyses on opals were performed by dilution with an ICP-MS, and we were not able to run the laser ablation correctly. The next step is to make laser ablation possible in order to make the procedure almost non destructive (only small craters of up to 50 μm would be left at the surface), and thus apply it to cut stones of high value.

Acknowledgements

Deocleciano Bittencourt Rosa, François Champreux, Jean-Pierre Gauthier, Susan Hendrickson, Jaroslav Hyrsl, Yves Lulzac, Francesco Mazzero, Sadao and Satochi Mochizuki, Blanca Mocquet, Juergen Schuetz, Cédric Simonet, Mark Tremonti and Alexandre Wolkonsky, provided information and samples.

table 1: Characteristics of opal samples in this study (Abbreviations: Qr, Queretaro; Jal, Jalisco; Nay, Nayarit; C, common opal; P, play-of-color opal; Lum, luminescence; G-Y, greenish yellow; B, blue).

Sample	Country, state, mine	Color	C / P	Raman	Lum.
Peru					
620	Acari	Blue	C	CT	G-Y
QOP3	Acari	Pink	C	CT	G-Y
Mexico					
643	Durango, Mapimi	Pink	C	CT	G-Y
267	Durango, Mapimi	White	C	CT	G-Y
267	Durango, Mapimi	White	C	CT	G-Y
799	Qr, Olimpia	"Fire"	P	CT	No
730	Qr, Olimpia	Yellow	C	CT	G-Y
801	Qr, Guacamaya	"Fire"	C	CT	No
767B	Qr, Guacamaya	Red	C	CT	No
768A	Qr, Iris	Milky white	C	CT	No
768B	Qr, Iris	"Fire"	C	CT	No
770	Qr, Carbonera	Red	C	CT	No
771	Qr, Cerro Viejo	Yellow	C	CT	No
626	Qr, Cerro Viejo	Milky white	C	CT	No
627	Qr, Cerro Viejo	Fire	C	CT	No
628	Qr, Cerro Viejo	Red	C	CT	No
798	Qr, La Fe	"Fire"	C	CT	No
747	Qr, La Fe	Milky white	C	CT	G-Y
Jal2S	Jal, Los Laureles	Red	C	CT	No
Jal2D	Jal, Los Laureles	Opaque orange	C	CT	G-Y
800	Jal, Los Laureles	"Fire"	P	CT	No
629A	Jal, Los Laureles	Yellow	C	CT	No
629B	Jal, Los Laureles	Uncolored	C	CT	No
630	Jal, Los Laureles	Red	C	CT	No
772	Jal, Lupita	Light yellow	C	CT	G-Y
774	Jal, Lupita	Red	P	CT	No
773	Jal, San Martin	Yellow	C	CT	No
769	Jal, San Martin	Brown	C	CT	No
631	Jal, San Martin	Red	C	CT	No
765	Nay, Guadalupe	Cream	C	CT	G-Y
623A	Nay, Guadalupe	Chocolate	C	CT	No
623B	Nay, Guadalupe	Brown	C	CT	No
624	Nay, Guadalupe	Fire	C	CT	No
625	Nay, Guadalupe	White	P	CT	B
Ethiopia					
580		Chocolate	C	CT	No
581		Cream	C	CT	G-Y
726		Uncolored	C	CT	G-Y
727		Contraluz	P	CT	G-Y
584		White	C	CT	G-Y
617		Chocolate	P	CT	No
618		Yellow	P	CT	G-Y
619		Yellow	C	CT	G-Y

Sample	Country, state, mine	Color	C / P	Raman	Lum.
Honduras					
632A		Milky white	C	CT	B
632B		White	C	CT	B
633		White	P	CT	B
634		Light yellow	C	CT	No
635		Uncolored	C	CT	G-Y
787		White	C	A	G-Y
791		White	C	A	G-Y
Brazil					
621		Yellow green	C	CT	G-Y
622	Rio Grande do Sul	Yellow	C	CT	No
761	Pará	Yellow	C	CT	No
762	Pará	White	C	CT	G-Y
763	Piauí, PedroII	Milky white	P	A	G-Y
766	Piauí, PedroII	Milky white	P	A	G-Y
Australia					
827	NSW, Lightning Ridge	Grey	P	A	G-Y
234	NSW, Lightning Ridge	Grey	C	A	B
234	NSW, Lightning Ridge	Grey	P	A	B
847	SA, Mintabie	Grey	C	A	B
839	SA, Quilpie	White	P	A	B
832	SA, Coober Pedy	White	P	A	B
835	SA, Coober Pedy	White	P	A	B
844	SA, Andamooka	Cream	C	A	B
818	WA, Norseman	White	C	CT	B
387C	NSW Tintenbar	Brown	C	CT	B
387N	NSW, Tintenbar	Brown	P	CT	B
Slovakia					
204.2		Orange	C	A	No
650		Brown	C	CT	No
Kazakhstan					
107		"Fire"	C	CT	No
652		"Fire"	C	CT	No
653		"Fire"	C	CT	No
Tanzania					
793		Yellow	C	CT	No
794		Green	C	CT	No
USA					
795	Oregon, Owyhee	Blue	C	CT	No
796	Oregon, Opal butte	White	C	CT	No
797	Oregon, Opal Butte	"Fire"	C	CT	No

table 2: Concentration in major and trace elements of opal host rocks from Mexico and Brazil. The corresponding opals have the same sample number than their host rock (Qr, Queretaro; Guaca, Guacamaya; Carbo., Carbonera). Numbers marked with a "" represent rocks sampled in the same deposit than opal, but not in direct contact with opal.*

%oxide	MEXICO									BRAZIL
	Qr	Qr	Qr	Qr	Qr	Jalisco	Jalisco	Jalisco	Nayarit	Piauí
	La Fe 747*	Guaca. 767B	Iris 768B	Carbo. 770	C.V. 771*	Martin 769	Lupita 772*	Lupita 774*	Guaca. 765	Pedro II 766
SiO ₂	76,75	78,94	77,13	77,86	79,49	76,62	76,46	75,96	79,06	96,26
Al ₂ O ₃	11,38	10,83	12,26	11,42	12,21	13,99	14,36	11,06	10,52	1,33
Fe ₂ O ₃	1,77	1,37	1,06	1,72	1,06	2,73	1,62	2,89	1,21	0,46
MgO	0,28	0,07	0,09	0,10	0,09	0,11	0,09	0,07	0,08	0,07
CaO	0,39	0,05	0,08	0,07	0,05	0,07	0,06	0,17	0,05	0,04
Na ₂ O	2,72	2,78	0,06	3,56	0,73	0,15	0,16	5,18	2,44	0,03
K ₂ O	4,13	4,22	0,14	4,83	1,29	0,53	0,07	4,36	4,42	0,01
TiO ₂	0,11	0,15	0,15	0,11	0,12	0,20	0,17	0,12	0,12	0,47
MnO	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,05	0,00	0,03
P ₂ O ₅	0,03	0,03	0,04	0,04	0,04	0,05	0,04	0,03	0,03	0,10
H ₂ O+	0,45	0,47	2,98	0,34	0,57	0,60	0,65	0,03	0,24	0,62
H ₂ O-	1,27	1,19	5,13	0,56	4,44	5,56	5,87	0,43	1,15	1,27
Total	99,28	100,12	99,14	100,62	100,09	100,63	99,56	100,35	99,32	100,68

(ppm)	747*	767B	768B	770	771*	769	772*	774	765	766
Rb	134,46	247,60	10,32	180,73	50,84	28,16	7,12	193,75	159,90	0,31
Sr	4,25	3,10	8,72	6,65	6,51	17,79	5,21	0,25	2,82	4,30
Y	24,69	230,61	175,85	92,21	48,06	45,58	137,49	91,22	50,32	6,04
Zr	387,14	1486,86	1488,13	506,67	533,84	800,76	1265,05	953,40	461,79	332,99
Nb	23,92	71,43	71,53	26,20	32,54	67,23	101,37	72,96	35,47	4,99
Ba	108,19	18,88	36,04	166,44	65,52	42,61	17,31	0,65	10,79	11,43
La	9,83	2,56	31,76	70,69	14,81	44,88	26,45	53,53	17,87	10,11
Ce	17,75	16,99	59,91	77,00	30,95	80,09	95,16	123,56	23,56	21,13
Pr	1,99	1,46	9,53	19,12	5,69	8,79	7,55	15,41	3,95	2,29
Nd	7,39	8,84	35,14	61,49	25,03	26,91	37,12	60,65	15,42	8,14
Sm	2,05	10,50	13,70	13,33	6,76	3,91	14,64	15,65	5,12	1,51
Eu	0,27	0,43	0,65	1,01	0,46	0,19	0,48	0,31	0,17	0,18
Gd	2,34	23,74	17,41	12,00	6,64	3,98	17,06	14,69	6,14	1,07
Tb	0,59	6,35	4,57	2,55	1,43	0,96	3,37	2,73	1,28	0,17
Dy	5,00	43,97	34,42	17,23	10,17	7,78	22,49	17,63	8,80	1,09
Ho	1,30	9,25	7,74	3,65	2,28	1,90	4,91	3,70	1,95	0,24
Er	4,30	25,04	22,47	10,22	6,76	5,88	13,89	10,37	5,48	0,73
Tm	0,70	3,44	3,31	1,45	1,02	0,88	1,94	1,46	0,80	0,11
Yb	5,35	22,60	22,49	9,67	7,17	6,07	13,09	9,90	5,65	0,88
Lu	0,86	3,36	3,33	1,46	1,12	0,94	2,05	1,55	0,87	0,14
Hf	11,43	38,30	37,98	13,64	15,16	20,15	30,49	24,38	12,35	8,35
Ta	1,87	5,36	5,26	2,17	2,54	4,98	7,65	5,96	2,66	1,35
Pb	22,19	11,69	23,14	12,03	11,57	18,20	24,93	31,41	21,34	7,17
Th	14,88	41,83	41,71	19,33	18,59	22,04	32,64	24,70	14,51	6,20
U	3,30	11,75	6,16	2,95	3,49	2,57	6,57	7,79	4,55	2,84

Chapitre VI : Géochimie de l'opale

table 3: Impurity and trace element content (ppm) in opals determined by ICP-MS. (D.L., detection limits; n.d., non detected; n.s., non standardized).

	Na	Mg	Al	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Y	Zr	Nb
PERU																					
620	406	7447	514	113	491	0,06	n.d.	20,69	0,36	0,37	181,7	0,06	4,73	7139,68	168,49	0,46	0,49	2,03	0,31	n.d.	n.d.
QOP3	121	35755	24041	780	818	0,19	232,72	23,47	0,27	780,30	2482,5	21,43	6,46	31,29	13,36	0,51	3,93	5,59	0,87	3,80	1,01
MEXICO																					
<i>Durango, Mapimi</i>																					
643	135	22891	14373	61	490	0,15	41,58	30,69	0,12	154,69	434,7	5,61	4,12	44,73	20,94	0,21	0,40	3,03	0,17	3,63	0,50
267	68	8797	4034	22	348	0,01	n.d.	11,72	0,42	22,95	23,4	0,19	2,79	31,61	16,80	n.d.	0,08	1,87	0,03	n.d.	n.d.
267	74	7621	2907	11	317	0,01	n.d.	13,52	0,14	12,69	22,6	0,13	1,06	22,24	10,88	n.d.	0,02	1,45	0,01	n.d.	n.d.
<i>Queretaro</i>																					
799	44	99	1493	445	199	0,43	2,78	0,38	0,13	0,66	189,6	0,09	0,11	0,65	1,03	0,03	4,47	6,44	3,39	62,12	0,11
730	471	84	947	100	191	0,08	1,01	0,00	0,01	0,26	16,2	0,01	0,08	0,20	2,59	0,00	1,64	0,84	2,60	4,77	0,14
801	348	11	1225	1014	57	0,02	29,40	0,03	0,02	2,77	220,8	0,04	0,09	0,16	6,26	0,00	16,32	0,49	4,78	12,09	2,14
767B	225	12	1252	996	70	0,02	17,34	0,05	0,02	10,95	399,2	0,07	0,08	1,32	25,58	0,00	11,95	0,52	6,51	20,04	1,33
768A	158	28	802	259	259	0,01	2,06	0,09	0,06	0,81	71,6	0,01	0,29	0,10	1,14	0,03	2,79	2,14	1,38	12,59	3,70
768B	76	1	257	192	0	0,01	1,94	0,01	0,01	0,98	25,5	0,00	0,22	0,07	6,81	0,00	2,33	0,03	0,66	8,97	0,23
770	698	25	1412	465	110	0,03	18,60	0,02	0,01	2,27	549,3	0,00	0,13	0,35	7,24	0,00	6,28	0,47	10,04	20,04	1,94
771	193	77	1470	658	352	0,01	0,86	0,01	0,01	1,55	24,7	0,01	0,02	0,04	1,80	0,00	7,19	4,89	2,39	10,15	0,07
626	412	2	1356	1027	50	0,02	n.d.	0,01	0,00	0,51	9,0	0,00	0,24	0,05	5,45	0,00	9,95	0,31	13,94	n.d.	n.d.
627	488	38	1880	1081	389	0,04	n.d.	0,02	0,01	3,00	128,5	0,01	0,22	0,08	14,55	0,01	13,35	3,92	15,75	n.d.	n.d.
628	398	9	1344	961	51	0,17	n.d.	0,12	0,46	4,73	866,0	0,01	1,14	0,64	12,71	1,37	9,45	0,35	18,65	n.d.	n.d.
798	169	76	1503	933	331	0,15	39,10	0,29	0,03	1,79	413,4	0,01	1,14	0,21	2,49	11,74	5,63	4,67	8,60	40,80	1,69
747	21	23	159	50	73	0,01	0,09	0,27	0,02	0,04	4,0	0,00	0,04	0,03	0,44	0,00	0,36	0,73	0,06	0,77	0,01
<i>Jalisco</i>																					
JAL2S	69	35	821	472	92	0,06	11,60	0,25	0,04	8,16	435,1	0,00	0,13	0,08	0,92	0,34	6,87	1,75	1,15	28,80	1,32
JAL2D	80	51	785	372	141	0,07	14,79	0,35	0,08	6,35	526,2	0,00	0,32	0,08	33,98	0,02	4,87	3,10	0,99	29,31	1,39
800	98	74	1611	1246	264	0,22	2,40	0,04	0,02	14,11	48,6	0,01	0,07	0,05	1,14	0,02	11,30	2,36	0,70	6,18	0,00
629A	126	38	833	494	106	0,04	n.d.	0,01	0,03	5,30	258,6	0,00	0,47	0,16	0,42	0,00	6,55	2,94	1,92	n.d.	n.d.
629B	93	46	1026	561	130	0,06	n.d.	0,00	0,04	7,17	340,2	0,00	0,33	0,23	0,84	0,00	8,51	3,71	2,48	n.d.	n.d.
630	120	106	1220	547	165	0,18	n.d.	0,71	0,35	9,03	791,8	0,04	0,29	0,53	6,55	0,00	8,71	5,08	9,17	n.d.	n.d.
772	120	9	814	685	115	0,06	4,01	0,05	0,06	5,62	20,8	0,01	0,03	0,10	2,87	0,00	7,11	1,23	4,36	14,74	1,30
774	347	20	1396	616	156	0,09	7,66	0,03	0,01	5,88	180,7	0,01	0,03	0,03	0,65	0,01	4,99	1,16	1,41	55,80	0,68
773	123	61	1136	614	225	0,16	5,10	0,05	0,00	12,56	8,8	0,01	0,07	0,07	1,25	0,00	6,93	2,08	2,06	9,43	0,22
769	257	247	48174	1212	424	2,74	564,65	4,92	1,70	15,66	11041,2	0,35	0,91	8,10	36,59	2,24	16,42	12,18	36,44	377,89	31,99
631	175	220	68202	763	371	2,41	n.d.	6,39	2,40	25,98	13802,4	0,38	2,17	11,43	45,71	1,21	12,09	11,87	40,93	n.d.	n.d.
<i>Nayarit</i>																					
765	155	22	1125	812	80	0,01	1,78	0,00	0,01	9,48	340,0	0,01	0,04	0,16	1,67	0,10	7,25	1,21	1,06	7,15	0,18
623A	392	19	3034	2295	130	0,33	n.d.	0,29	0,08	29,96	4838,8	0,01	1,19	0,24	12,22	3,32	17,94	0,72	15,94	n.d.	n.d.
623B	395	18	2964	2335	129	0,37	n.d.	0,35	0,05	31,75	5472,7	0,01	4,25	4,20	14,03	3,69	19,68	0,54	17,23	n.d.	n.d.
624	415	7	1719	829	77	0,11	n.d.	0,01	0,00	17,38	869,1	0,00	0,26	0,05	1,63	0,26	6,97	0,35	3,08	n.d.	n.d.
625	43	103	2682	918	430	0,02	n.d.	0,21	0,18	0,14	13,3	0,00	0,64	0,14	3,00	0,00	27,45	11,28	15,93	n.d.	n.d.
ETHIOPIA																					
580	378	405	8720	1104	5062	0,38	222,47	0,22	0,05	63,93	3192,7	0,19	0,24	0,36	12,38	1,75	7,67	47,26	15,09	115,55	37,36
581	153	108	2972	463	1675	0,12	23,90	0,06	0,01	7,76	254,3	0,01	0,03	0,34	1,01	0,08	3,36	10,88	4,98	49,61	9,41
726	552	144	7134	1519	4076	0,08	7,26	1,54	0,00	0,12	13,8	0,01	0,04	0,08	0,27	0,04	17,43	38,03	7,75	68,98	15,82
727	462	146	13849	2964	8338	0,09	3,30	0,55	0,01	0,18	27,1	0,03	0,14	0,13	0,23	0,00	46,99	97,29	2,07	57,33	22,49
584	56	9	469	84	266	0,01	0,77	0,07	0,00	0,02	0,0	0,00	0,11	0,03	0,26	0,00	0,57	1,66	0,88	10,95	2,05
617	1124	72	3267	582	1304	0,13	n.d.	0,01	0,08	25,22	1573,3	0,03	0,42	0,10	3,01	0,08	2,81	10,52	3,09	n.d.	n.d.
618	689	64	4090	1811	1565	0,03	n.d.	0,02	0,02	4,40	21,5	0,01	0,02	0,03	0,12	0,00	5,94	13,92	3,13	n.d.	n.d.
619	380	568	13773	1759	6010	0,12	n.d.	0,04	0,09	3,84	81,0	0,17	0,75	3,24	6,22	0,59	17,28	70,17	1,60	n.d.	n.d.
HONDURAS																					
632A	87	122	2455	602	898	0,19	n.d.	0,04	0,01	0,03	10,5	0,00	1,26	0,11	0,47	0,01	6,16	0,76	0,01	n.d.	n.d.
632B	119	174	3167	726	1073	0,19	n.d.	0,04	0,02	0,31	10,4	0,00	0,18	0,05	0,33	0,01	7,12	2,44	0,12	n.d.	n.d.
633	123	458	5759	1099	1878	0,25	n.d.	0,02	0,02	0,29	6,6	0,00	0,76	0,11	0,32	0,01	11,28	1,82	0,11	n.d.	n.d.
634	246	126	3811	1157	1105	0,15	n.d.	0,09	0,01	0,46	60,2	0,01	5,47	0,03	0,58	0,04	9,15	0,93	0,07	n.d.	n.d.
635	433	35	2596	1094	702	0,04	n.d.	0,05	0,01	0,14	19,6	0,00	0,40	0,03	0,27	0,00	5,10	0,37	0,04	n.d.	n.d.
787	15	7	150	112	28	0,01	0,20	0,49	0,03	0,06	0,0	0,00	0,14	0,04	0,10	0,00	0,72	0,85	0,05	0,01	0,00
791	6	5	98	59	22	0,02	0,15	0,10	0,06	0,02	0,0	0,00	0,05	0,04	0,07	0,02	0,40	0,75	0,04	0,03	0,00
BRAZIL																					
621	78	423	1659	167	377	2,04	n.d.	73,69	13,35	4,85	2033,5	0,02	1,16	3,36	12,33	0,00	0,81	2,63	14,25	n.d.	n.d.
622	41	78	1173	376	513	0,41	n.d.	0,05	0,11	0,64	69,3	0,02	0,43	0,04	0,45	0,02	4,39	3,79	0,07	n.d.	n.d.
761	67	104	781	146	267	0,02	0,18	0,06	0,08	0,12	28,7	0,01	0,20	0,02	0,28	0,01	2,34	1,06	0,05	2,75	0,05
762	83	146	1200	142	330	0,14	0,31	0,04	0,11	1,60	31,8	0,66	0,68	0,08	1,82	0,01	3,61	1,81	0,33	2,25	0,05
763	436	491	4318	720	1550	3,89	12,31	0,22	0,09	18,88	112,8	0,24	0,57	1,62	0,88	0,00	9,82	1			

Chapitre VI : Géochimie de l'opale

839	735	207	5314	1218	933	0,31	1,59	0,02	0,02	6,21	60,8	0,25	0,29	0,94	1,17	0,00	12,13	44,27	1,16	54,61	0,00
832	1506	261	9122	1350	3824	0,23	6,99	0,10	0,04	11,54	786,1	0,06	0,09	0,22	0,41	0,04	15,90	184,97	0,69	104,30	0,06
835	679	147	6292	1527	1869	0,32	18,75	0,27	0,05	5,47	298,9	0,17	0,16	0,23	0,32	0,07	12,72	85,86	0,33	177,42	0,06
844	1444	442	9735	3261	2255	0,14	26,33	0,34	0,13	30,44	328,4	0,66	0,98	3,07	3,55	0,21	16,35	99,81	3,57	50,81	0,26
818	554	208	5	8	36	0,07	0,22	0,31	0,30	0,56	99,3	0,39	4,18	0,37	0,66	0,00	0,01	0,53	0,00	0,05	0,00
387C	771	91	6964	607	3094	0,31	375,80	1,51	0,22	3,68	95,3	0,02	0,11	0,35	0,86	0,07	3,61	64,61	0,72	73,78	3,86
387N	692	165	6512	707	3046	0,23	187,80	5,71	0,70	4,52	108,4	0,32	0,32	1,97	1,05	0,11	3,31	57,11	2,00	15,42	0,94
SLOVAKIA																					
204.2	80	255	7506	899	1635	1,14	8,39	0,11	0,04	13,31	1090,7	0,77	0,28	0,21	2,39	0,08	19,60	18,25	4,12	1,03	0,11
650	41	279	1989	356	820	0,25	58,83	8,67	1,97	2,30	1136,9	0,04	0,29	0,30	0,88	11,78	3,87	7,61	0,86	4,85	0,32
KAZAKHSTAN																					
107	246	255	1462	236	354	0,90	2,26	0,18	1,57	1,67	247,7	0,20	3,01	1,27	2,21	0,34	6,53	31,20	4,00	1,27	0,00
652	260	268	2053	665	726	1,29	5,01	0,59	0,99	10,41	299,9	0,20	0,91	0,33	1,98	0,15	3,76	17,51	1,52	1,40	0,00
653	191	411	2358	947	975	0,78	3,31	0,42	0,42	1,70	181,9	0,05	0,42	0,27	1,09	0,02	3,68	19,71	5,61	1,10	0,00
TANZANIA																					
793	15	961	93	7	306	0,03	8,28	2,95	0,35	0,92	1900,4	0,00	0,80	0,91	3,07	0,02	0,03	0,64	0,07	1,23	0,19
794	31	1466	2853	128	719	0,95	76,10	1,16	0,47	2,40	6301,4	2,41	3,12	9,00	122,21	0,01	1,24	4,19	4,50	6,53	0,15
USA																					
95	629	15	1989	890	514	0,34	1,70	0,17	0,05	0,87	6,5	0,00	0,17	0,10	0,17	0,07	24,76	7,19	4,72	6,72	0,54
796	107	352	4882	508	1806	0,07	0,15	0,02	0,02	2,20	10,7	0,01	0,04	0,07	0,37	0,00	4,99	15,85	0,97	3,37	0,08
797	213	19	892	251	295	0,15	10,01	0,10	0,04	2,46	215,3	0,00	0,02	0,13	0,10	1,55	1,49	0,48	0,19	5,06	1,18
<i>D.I.</i>	1,03	0,02	0,02	380	3,75	n.s.	n.s.	n.s.	0,03	0,02	10,13	n.s.	n.s.	0,006	0,01	n.s.	0,004	0,0004	n.s.	n.s.	n.s.

	Cd	Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Pb	Th	U	
PERU																					
620	3,64	0,38	0,47	0,337	0,442	0,073	0,304	0,059	0,008	0,053	0,007	0,046	0,010	0,032	0,005	0,042	0,009	0,23	0,03	31,77	
QOP3	0,08	n.d.	63,76	0,517	1,277	0,198	0,847	0,200	0,029	0,174	0,026	0,160	0,032	0,095	0,014	0,093	0,019	0,04	0,20	28,03	
MEXICO																					
<i>Durango</i>																					
643	0,05	n.d.	0,29	0,118	0,385	0,047	0,186	0,040	0,007	0,033	0,005	0,030	0,006	0,018	0,002	0,022	0,005	0,09	0,08	98,78	
267	0,04	n.d.	0,12	0,013	0,024	0,003	0,014	0,002	0,000	0,002	0,000	0,004	0,000	0,003	0,000	0,010	0,003	0,16	0,00	69,26	
267	0,02	n.d.	0,03	0,003	0,004	0,001	0,004	0,001	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,001	0,000	0,006	0,002	0,03	0,00	130,72	
799	0,12	0,49	26,52	2,743	2,657	0,725	2,877	0,629	0,033	0,625	0,090	0,515	0,096	0,243	0,029	0,175	0,022	0,82	0,30	0,04	
<i>Queretaro</i>																					
730	0,02	n.d.	1,88	1,672	5,056	0,583	2,255	0,562	0,025	0,483	0,082	0,517	0,096	0,273	0,038	0,241	0,033	0,33	0,32	1,60	
801	0,01	0,67	0,75	2,817	5,007	1,071	4,264	1,119	0,021	0,938	0,138	0,800	0,139	0,364	0,045	0,252	0,033	1,89	0,57	0,17	
767B	0,03	n.d.	1,87	2,643	4,686	0,989	4,034	1,145	0,025	1,187	0,195	1,113	0,208	0,533	0,064	0,356	0,050	2,67	0,50	0,30	
768A	0,01	n.d.	2,54	0,345	0,737	0,141	0,533	0,160	0,003	0,159	0,027	0,182	0,038	0,144	0,031	0,238	0,034	0,21	0,10	22,41	
768B	0,00	n.d.	0,13	0,668	1,177	0,258	0,958	0,219	0,005	0,168	0,023	0,121	0,021	0,055	0,007	0,041	0,005	0,27	0,12	0,13	
770	0,05	n.d.	61,27	21,681	2,215	6,192	23,514	4,657	0,181	3,397	0,334	1,360	0,187	0,383	0,037	0,194	0,024	1,26	0,88	0,17	
771	0,01	n.d.	51,66	0,744	2,775	0,462	2,221	0,520	0,020	0,479	0,057	0,293	0,050	0,118	0,013	0,074	0,009	0,06	0,05	0,16	
626	0,02	1,00	21,67	78,874	4,074	20,330	70,639	9,587	0,274	4,919	0,370	1,522	0,215	0,486	0,045	0,239	0,031	0,20	0,09	0,35	
627	0,08	1,77	87,16	39,900	6,289	7,575	28,328	3,986	0,153	3,322	0,367	1,947	0,358	0,927	0,114	0,654	0,086	0,64	0,99	0,34	
628	0,04	0,92	20,61	87,950	28,687	20,943	71,485	9,929	0,299	5,385	0,523	2,617	0,460	1,275	0,174	1,182	0,171	11,24	5,18	0,72	
798	0,12	0,67	58,04	7,940	10,257	1,532	5,369	1,344	0,077	1,374	0,254	1,707	0,356	1,078	0,162	1,091	0,159	4,40	4,48	0,72	
747	0,00	n.d.	2,33	0,016	0,020	0,006	0,028	0,008	0,000	0,008	0,001	0,010	0,001	0,005	0,000	0,006	0,000	0,01	0,03	0,78	
<i>Jalisco</i>																					
JAL2S	0,02	n.d.	8,66	0,134	0,470	0,104	0,601	0,190	0,006	0,201	0,029	0,170	0,033	0,093	0,012	0,081	0,011	0,17	0,38	0,13	
JAL2D	0,02	n.d.	8,91	0,086	0,365	0,068	0,404	0,142	0,005	0,156	0,024	0,151	0,030	0,089	0,013	0,088	0,012	0,29	0,45	0,12	
800	0,10	1,40	11,59	0,433	0,651	0,212	1,045	0,261	0,032	0,222	0,024	0,115	0,017	0,043	0,005	0,032	0,004	0,19	0,09	0,24	
629A	0,01	0,53	34,81	1,066	4,621	1,008	4,772	0,972	0,025	0,667	0,064	0,264	0,034	0,066	0,006	0,032	0,003	0,04	0,02	0,21	
629B	0,02	0,69	47,81	1,521	6,461	1,398	6,594	1,328	0,033	0,890	0,083	0,342	0,045	0,088	0,007	0,038	0,004	0,08	0,03	0,14	
630	0,03	0,67	44,39	2,287	7,497	1,457	7,636	2,251	0,068	2,022	0,278	1,499	0,261	0,660	0,082	0,473	0,063	1,37	1,29	0,44	
772	0,02	n.d.	3,48	3,164	2,572	1,021	4,109	0,964	0,016	0,885	0,126	0,707	0,126	0,333	0,043	0,257	0,034	0,62	0,60	1,10	
774	0,03	n.d.	8,97	0,440	1,038	0,256	1,240	0,321	0,010	0,312	0,044	0,239	0,040	0,101	0,012	0,083	0,009	0,09	0,33	0,12	
773	0,01	n.d.	10,19	0,221	0,749	0,214	1,260	0,411	0,057	0,413	0,058	0,326	0,059	0,158	0,021	0,129	0,018	0,14	0,16	0,22	
769	0,15	n.d.	87,10	8,615	15,020	2,074	8,918	3,095	0,186	4,723	0,920	6,179	1,276	3,665	0,524	3,341	0,493	6,65	9,62	1,40	
631	0,25	1,17	63,93	26,367	45,533	4,571	16,597	4,871	0,206	5,637	1,164	8,321	1,824	5,810	0,926	6,318	0,945	14,14	16,19	2,49	
<i>Nayarit</i>																					
765	0,01	n.d.	1,53	1,646	1,607	0,429	1,787	0,328	0,008	0,268	0,031	0,160	0,029	0,072	0,008	0,050	0,007	0,44	0,16	0,18	
623A	0,08	2,47	3,04	9,320	20,116	2,931	12,076	3,075	0,089	3,018	0,496	3,074	0,615	1,774	0,256	1,647	0,232	24,26	15,63	4,23	
623B	0,08	2,48	1,91	9,508	21,204	2,950	12,174	3,115	0,092	3,143	0,520	3,259	0,655	1,903	0,275	1,763	0,252	28,25	17,48	4,37	
624	0,02	1,89	0,61	2,475	4,412	0,576	2,332	0,532	0,015	0,559	0,083	0,496	0,096	0,261	0,035	0,226	0,032	1,92	1,17	0,72	
625	0,01	4,33	30,65	19,026	1,392	5,883	23,565	4,454	0,119	3,689	0,441	2,294	0,435	1,113	0,131	0,689	0,106	0,32	0,10	0,15	
ETHIOPIA																					
580	0,09	n.d.	76,25	27,296	88,722	4,846	17,812	4,066	0,160	3,474	0,634	3,830	0,707	1,922	0,270	1,720	0,233	4,44	6,37	2,57	
581	0,02	n.d.	8,07	1,825	6,175	0,386	1,465	0,427	0,018	0,537	0,105	0,737	0,151	0,501	0,104	1,016	0,173	0,08	1,72	0,69	
726	0,03	n.d.	14,49	0,116	10,847	0,082	0,404	0,242	0,018	0,472	0,135	1,116	0,256	0,767	0,110	0,755	0,116	0,64	0,34	4,04	
727	0,02	n.d.	92,51	0,060	0,420	0,023	0,107	0,060	0,000	0,129	0,031	0,266	0,057	0,196	0,033	0,252	0,039	0,04	0,23	0,95	
584	0,01	n.d.	1,25	0,006	0,108	0,003	0,016	0,010	0,000	0,023	0,008	0,090	0,026	0,139	0,037	0,306	0,044	0,11	0,08	22,99	
617	0,02	0,17	18,39	2,851	15,555	0,546	1,969	0,506	0,020	0,469	0,108	0,768	0,154	0,478	0,084	0,712	0,116				

Chapitre VI : Géochimie de l'opale

619	0,08	0,83	31,88	0,335	0,333	0,051	0,225	0,058	0,003	0,113	0,022	0,151	0,036	0,120	0,017	0,138	0,021	1,01	0,20	0,13
HONDURAS																				
632A	0,03	0,65	2,53	0,003	0,005	0,001	0,002	0,000	0,000	0,001	0,000	0,001	0,000	0,001	0,000	0,001	0,000	0,02	0,00	0,49
632B	0,01	1,28	27,28	0,186	0,851	0,023	0,156	0,023	0,004	0,022	0,003	0,020	0,004	0,011	0,001	0,011	0,001	0,22	0,00	0,22
633	0,00	2,61	74,37	0,012	0,005	0,002	0,008	0,002	0,003	0,004	0,001	0,007	0,002	0,007	0,001	0,008	0,001	0,34	0,02	0,02
634	0,00	0,62	4,40	0,059	0,120	0,014	0,055	0,012	0,001	0,010	0,001	0,010	0,002	0,006	0,001	0,008	0,001	0,06	0,03	0,68
635	0,01	0,41	1,62	0,016	0,038	0,004	0,017	0,004	0,000	0,004	0,000	0,006	0,001	0,004	0,000	0,005	0,001	0,03	0,01	1,11
787	0,11	0,02	1,64	0,020	0,042	0,004	0,017	0,002	0,000	0,004	0,000	0,005	0,001	0,004	0,000	0,006	0,001	0,01	0,00	0,67
791	0,09	0,01	2,11	0,017	0,016	0,003	0,012	0,002	0,000	0,002	0,000	0,004	0,000	0,002	0,000	0,003	0,000	0,00	0,00	0,35
BRAZIL																				
621	0,02	0,02	0,98	15,321	12,745	3,179	12,426	2,401	0,331	2,430	0,381	2,501	0,546	1,612	0,229	1,430	0,208	0,07	0,68	40,98
622	0,01	0,57	2,29	0,086	0,123	0,023	0,082	0,017	0,002	0,014	0,002	0,014	0,002	0,007	0,001	0,021	0,001	0,04	0,10	0,15
761	0,00	n.d.	5,74	0,009	0,024	0,003	0,013	0,003	0,000	0,004	0,000	0,006	0,001	0,004	0,000	0,005	0,000	0,00	0,01	0,02
762	0,01	n.d.	21,01	0,061	0,162	0,033	0,176	0,047	0,009	0,051	0,008	0,049	0,010	0,030	0,004	0,027	0,004	0,01	0,01	0,02
763	0,02	n.d.	126,92	0,585	1,339	0,183	0,834	0,208	0,057	0,262	0,045	0,319	0,073	0,233	0,036	0,255	0,039	0,06	0,31	0,88
766	0,01	n.d.	136,11	1,326	2,685	0,283	1,094	0,204	0,046	0,146	0,019	0,105	0,019	0,053	0,007	0,050	0,007	0,18	0,36	0,33
AUSTRALIA																				
827	0,07	2,15	118,66	1,796	4,213	0,442	1,705	0,333	0,097	0,266	0,042	0,256	0,051	0,154	0,023	0,193	0,024	1,68	0,86	0,25
234	0,06	n.d.	182,66	2,331	4,775	0,552	2,191	0,446	0,146	0,379	0,058	0,348	0,069	0,201	0,029	0,216	0,029	2,53	1,12	0,30
234	0,05	n.d.	151,02	1,039	2,135	0,246	0,991	0,199	0,061	0,172	0,026	0,163	0,033	0,098	0,014	0,117	0,014	0,94	0,59	0,17
847	0,14	1,52	286,90	1,092	1,593	0,179	0,653	0,107	0,019	0,093	0,013	0,079	0,015	0,041	0,005	0,034	0,003	0,16	0,13	0,05
839	0,14	1,26	128,40	0,363	1,297	0,203	1,034	0,250	0,063	0,240	0,034	0,204	0,041	0,119	0,016	0,115	0,016	0,02	0,02	0,01
832	0,22	4,21	301,49	0,824	1,524	0,151	0,608	0,110	0,019	0,109	0,015	0,094	0,019	0,053	0,007	0,057	0,005	0,03	0,10	0,03
835	0,19	3,02	119,41	0,404	0,840	0,094	0,376	0,073	0,020	0,063	0,009	0,056	0,011	0,032	0,004	0,057	0,004	0,15	0,26	0,07
844	0,08	1,81	143,75	1,065	2,495	0,310	1,413	0,501	0,193	0,783	0,112	0,670	0,133	0,361	0,049	0,315	0,045	1,03	0,86	0,15
818	0,00	0,00	0,03	0,001	0,004	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,02	0,00	0,06
387C	0,00	1,30	63,83	0,632	0,916	0,090	0,343	0,073	0,011	0,091	0,016	0,111	0,024	0,071	0,010	0,075	0,010	0,49	0,48	0,28
387N	0,00	0,81	78,90	2,077	3,371	0,395	1,625	0,380	0,077	0,401	0,062	0,378	0,075	0,204	0,025	0,142	0,019	0,17	0,87	0,38
SLOVAKIA																				
204.2	0,17	11,21	32,34	0,439	1,244	0,227	1,395	0,411	0,124	0,544	0,078	0,519	0,123	0,390	0,059	0,393	0,063	0,01	0,05	0,74
650	0,10	3,82	29,41	0,772	0,599	0,191	0,716	0,152	0,019	0,138	0,022	0,147	0,031	0,098	0,015	0,102	0,015	0,43	0,29	0,65
KAZAKHSTAN																				
107	0,09	2,29	101,26	2,925	0,566	0,422	1,623	0,350	0,102	0,526	0,077	0,490	0,097	0,266	0,035	0,206	0,030	0,06	0,70	0,27
652	0,06	0,12	60,80	3,298	2,417	0,706	2,518	0,478	0,113	0,364	0,050	0,273	0,050	0,137	0,019	0,117	0,017	1,21	0,63	0,26
653	0,06	0,14	39,57	17,856	5,902	2,491	9,709	1,770	0,460	1,889	0,239	1,224	0,213	0,526	0,067	0,385	0,053	0,95	0,85	0,71
TANZANIA																				
793	0,17	0,01	0,26	0,049	0,192	0,016	0,068	0,018	0,004	0,015	0,002	0,013	0,002	0,008	0,001	0,013	0,002	0,06	0,02	0,18
794	0,17	0,13	34,13	1,873	1,323	0,535	2,279	0,523	0,128	0,618	0,102	0,676	0,144	0,414	0,059	0,371	0,057	0,20	0,09	0,08
USA																				
795	0,20	5,27	5,25	0,635	1,468	0,186	0,747	0,238	0,002	0,357	0,078	0,584	0,131	0,450	0,088	0,736	0,128	0,04	0,13	0,11
796	0,05	1,13	33,78	0,323	0,133	0,031	0,134	0,028	0,003	0,060	0,009	0,079	0,022	0,075	0,011	0,073	0,012	0,01	0,01	0,11
797	0,05	0,33	1,34	0,016	0,039	0,003	0,014	0,005	0,000	0,012	0,003	0,026	0,006	0,022	0,003	0,029	0,004	0,20	0,18	3,67
<i>L.d.</i>	0,003	n.s.	0,003	0,0002	0,0002	0,0002	0,0007	0,0007	0,0003	0,001	0,0001	0,0005	0,0002	0,0003	0,0001	0,0004	0,0001	0,003	0,002	0,0002

References

- Bartoli, F., Meyer, R., Moura, F., Samama, J.C., 1983. Caractérisation chimico-minéralogique de l'opale noble des gisements nord-est du Brésil. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris*, 296, 625-630.
- Bartoli, F., Bittencourt Rosa, D., Doirisse, M., Meyer, R., Philippy, R., Samama, J.C., 1990. Role of aluminium in the structure of Brazilian opals. *European Journal of Mineralogy*, 2, 611-619.
- Bayliss, P., Males, P.A., 1965. The mineralogical similarity of precious and common opal from Australia. *Mineralogical Magazine*, 35, 429-431.
- Bojar, H.-P., Taucher, J., 1994. 659: Arsenolith, Realgar und Auripigment im "Forcherit" vom Ingeringgraben bei Knittelfeld, Steiermark. In: Niedermayr V.G.; Bojar, H.P., Brandstätter, F., Hammer, V.M.F., Moser, B., Postl, W., Taucher, J., *Neue Mineralfunde aus Österreich XIII. Carinthia II*, 184/104, 265-266.
- Bojar, H.-P., Taucher, J., 1995. 996: Pharmakosiderit von der "Forcheritfundstelle" im Ingeringgraben bei Knittelfeld, Steiermark. In: Niedermayr, V.G., Bojar, H.P., Brandstätter, F., Hammer, V.M.F., Moser, B., Postl, W., Taucher, J., *Neue Mineralfunde aus Österreich XIV. Carinthia II*, 185/105, 163.
- Cantagrel, F., & Pin, C., 1994. Major, minor and rare-earth element determinations in 25 rock standards by ICP atomic emission spectrometry. *Geostandards Newsletter*, 18, 123-38.
- Giuliani, G., Chaussidon, M., Schubnel, H.-J., Piat, D., Rollion-Bard, C., France-Lanord, C., Giard, D., De Narvaez, D., Rondeau, B., 2000. Oxygen isotopes and emerald trade routes since antiquity. *Science*, 287, 631-633.
- Dehairs, F., Chesselet, R., Jedwab, J., 1980. Discrete suspended particles of barite and the barium cycle in the open ocean. *Earth and Planetary Sciences*, 49, 528-550.
- Des Cloizeaux, A., 1862. *Manuel de Minéralogie*. Dunod (Ed.) Paris, 572 p.
- Elzea, J.M., 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.
- Fleischer, M., 1969. New mineral names. *American Mineralogist*, 54, 990-994.
- Fritsch, E., Rondeau, B., Ostrooumov, M., Lasnier, B., Marie, A.-M., Barrault, A., Wery, J., Connoué, J., Lefrant, S., 1999. Découvertes récentes sur l'opale, *Revue de gemmologie a.f.g.*, 138/139, 34-40.

- Fritsch, E., Mihut, L., Baibarac, M., Baltog, I., Ostrooumov, M., Lefrant, S., Wéry, J., 2001. Luminescence of oxidized porous silicon: surface-induced emissions from disordered silica micro- to nanotextures. *Journal of Applied Physics*, 90, 4777- 4782.
- Fritsch, E., Ostrooumov, M., Rondeau, B., Barreau, A., Albertini, D., Marie, A.-M., Lasnier, B., Wery, J., 2002. Mexican gem opal: nano- and micro-structure, origin of colour and comparison with other common opals of gemmological significance, *The Australian Gemmologist*, 21, 230- 233.
- Fritsch, E., Wéry, J., Jonusauskas, G., Faulques, E., 2003. Transient photoluminescence from highly disordered silica-rich natural phases with and without nanostructures. *Physics and Chemistry of Minerals*, 30, 393-400.
- 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. *European Journal of Mineralogy*, 16, 743-752.
- Gübelin, E., 1986. Les opales mexicaines. *Revue de gemmologie a.f.g.*, 88, 3-6.
- Holzhey, G., 1997. Feueropal von Opal Butte, Oregon, USA. *Zeitung Deutsche Gemmologische Gesellschaft*, 46, 161-167.
- Horton, D., 2002. Australian sedimentary opal: why is Australia unique? *The Australian Gemmologist*, vol. 21, p.8
- Icenhower, J., London, D., 1996. Experimental partitioning of Rb, Cs, Sr, and Ba between alkali feldspar and peraluminous melt. *American Mineralogist*, 81,719-734.
- Johnson, M.L., Kammerling, R.C., DeGhionno, D.G., Koivula, J.I., 1996. Opal from Shewa province, Ethiopia. *Gems & Gemology*, 32, 112-120.
- Jones, J.B., Sanders, J.V., Segnit, E.R., 1964. Structure of opal. *Nature*, 204, 990-991.
- Jones, J.B., Segnit, E.R., 1971. The nature of opal. Part 1: Nomenclature and constituent phases. *Journal of the Geological Society of Australia*, 8, 57-68.
- Kinnaird, J.A., Jackson, B., 2000. Somaliland – a potential gem producer in the Mozambique belt. *Journal of Gemmology*, 27, 139-154.
- Kinnaird, J.A., 2002. A note on chocolate-brown opal associated with volcanic rocks in Somaliland. *Journal of Gemmology*, 28, 81-84.
- Koivula, J.I., Fryer, C.W., Keller, C.P., 1983. Opal from Queretaro, occurrence and inclusions. *Gems & Gemology*, 19, 87-98.
- Koivula, J.I., Kammerling, R.C., 1991. Gem News: Drusy gems in jewelry. *Gems & Gemology*, 27, 49.

- Koivula, J.I., Kammerling, R.C., Fritsch, E., 1993. Gem News: Chalcedony colored by mineral inclusions. *Gems & Gemology*, 29, 208-209.
- Koivula, J.I., Tannous, M., 2003. Lab Note: Chrysocolla « owl » agate. *Gems & Gemology*, 39, 314.
- Lacroix, A., 1896. *Minéralogie de la France*. 1962 reprint, A. Blanchard Ed., Paris. volume II, p. 446 and volume III, pp. 316-337.
- Louis, M., Guillemin, C.J., Goni, J.C., Ragot, J.P., 1968. Coloration rose-carmin d'une sépiolite Eocène, la quincyte, par des pigments organiques. *Advances in Organic Geochemistry*, 553-566.
- McOrist, G.D., Smallwood, A., Fardy, J.J., 1994. Trace elements in Australian opals using neutron activation analysis. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 185, pp. 293-303.
- McOrist, G.D., Smallwood, A., 1995. Trace elements in coloured opals using neutron activation analysis. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 198, 499-510.
- McOrist, G.D., Smallwood, A., 1997. Trace elements in precious and common opals using neutron activation analysis. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 223, 9-15.
- Neymark, L.A., Amelin, Y.V., Paces, J.B., 2000. ^{206}Pb - ^{230}Th - ^{234}U - ^{238}Pb and ^{207}Pb - ^{235}U geochronology of Quaternary opal, Yucca Mountain, Nevada. *Geochimica et Cosmochimica acta*, 64, 2913-2928.
- Payette, F., 1999. A propos de l'opale australienne. *Revue de gemmologie a.f.g.*, 138-139, 67-71.
- Pewkliang, B., Pring, A., Brugger, J., 2004. Opalisation of fossil bone and wood: clues to the formation of precious opal. *Regolith*, 264-268.
- Ostrooumov, M., Fritsch, E., Lasnier, B., Lefrant, S., 1999. Spectres Raman des opales : aspect diagnostique et aide à la classification, *European Journal of Mineralogy*, 11, 899-908.
- Rondeau, B., Fritsch, E., Guiraud, M., Renac, C., 2004. Opals from Slovakia (« Hungarian » opals): a re-assessment of the conditions of formation. *European Journal of Mineralogy*, 16, 789-799.
- Sanders, J.V., 1964. Colour of precious opal. *Nature*, 204, 1151-1153.
- Smallwood, A.G., Thomas, P.S., Ray, A.S., 1997. Characterisation of sedimentary opals by Fourier Transform Raman spectroscopy. *Spectrochimica Acta A*, 53, 2341-2345

- Smallwood, A.G., 1999. Chemical and physical evaluation of Australian Precious Opal. Masters of Science Memoir, Australia.
- Sun, S.-S., McDonough, W.F., 1989. Chemical and isotopic systematics of ocean basalts: implications for mantle composition and processes. In: *Magmatism in the Ocean Basins*, Geological Society Special Publication, Eds: Saunders, A.D., Norry, M.J., 42, 313-345.
- Vasconcelos, P., Cohen, B., Calos, N., 2002. Colour in quartz: from atomic substitutions to nanoinclusions. *Australian Gemmologist*, 21, 278.
- Webb, J.A., Finlayson, B.L., 1987. Incorporation of Al, Mg, and water in opal-A: evidence from Speleothems. *American Mineralogist*, 72, 1204-1210.
- Zielinski, R.A., 1982. Uraniferous opal, Virgin Valley, Nevada: conditions of formation and implications for uranium exploration. *Journal of Geochemical exploration*, 16, 197-216.

Chapitre VII : Conclusion générale

VII. Conclusion générale

L'opale est un nanomatériau complexe et surprenant. Sa **structure**, longtemps considérée à l'échelle microscopique, est constituée de **nanograins** qui s'arrangent différemment selon la variété d'opale, mais également probablement selon des facteurs extérieurs contrôlant la vitesse de sédimentation, telles la température ou la concentration en silice du gel à partir duquel l'opale sédimente. Si toutes les opales sont formées à partir de nanograins élémentaires, leur signature moléculaire est pourtant différente. Nous avons également démontré que la taille des (lépi)sphères permettant la diffraction qui est généralement admise depuis l'article de Darragh *et al.* en 1976 (soit entre 138 et 269 nm) est finalement partiellement fautive. En effet, les opales présentent généralement un empilement cubique compact (et pas cubique simple, réseau qui est utilisé par ces auteurs afin de simplifier la loi de Bragg) ; de plus, l'angle d'incidence qui a été arbitrairement fixé à 90° par ces auteurs ne représente pas la façon dont on observe couramment l'opale ; pour terminer, l'indice de réfraction choisi pour être introduit dans l'équation semble inexact. Cette équation semble donc avoir été simplifiée à l'extrême depuis des années, et ne reflète en rien la réalité de ce que l'on a pu observer. Une étude exhaustive de cette diffraction serait donc à développer, de préférence sur « monocristaux », c'est-à-dire des opales qui présentent de larges champs de jeux de couleurs uniformes, afin de bien cerner tous les paramètres qui rentrent en compte et de pouvoir les quantifier.

La spectrométrie de **diffusion Raman** nous a permis d'**identifier des inclusions** dans certaines opales, permettant dans les cas les plus favorables de remonter à leur localisation précise et de renseigner sur leur mode de formation. C'est par exemple le cas des opales roses, qui, par leurs inclusions de quinones adsorbées sur des phyllosilicates, permettent de caractériser un environnement lacustre fossile.

Cette méthode a également permis de découvrir des **différences de structures** entre l'opale A et CT, particulièrement pour la bande principale (vers 410 cm⁻¹ au lieu de 335 cm⁻¹ pour l'opale A et CT respectivement). Il s'agit à présent de comprendre pourquoi de telles différences existent, et si elles sont induites par certaines propriétés physiques, comme par exemple une construction différente de ces deux variétés d'opale. Nous avons de plus remarqué des **hétérogénéités de comportement des nanograins** vis-à-vis de l'attaque à l'acide fluorhydrique, que ce soit dans les opales A ou CT. La question est de savoir s'il

existe réellement des différences de structure suivant que ces nanograins sont plus ou moins solubles, car les analyses ne donnent qu'un signal moyenné. Pour pourvoir à cet examen, il faudra attendre le développement de la sensibilité du scanning near-field optical microscopy (SNOM) à de si petites échelles.

La **luminescence bleue** est un **caractère intrinsèque** au matériau, qui présente des défauts structuraux liés à l'oxygène. Certaines opales présentent de plus une luminescence provoquée par de l'**uranium** en trace (≥ 1 ppm). Ces résultats de luminescence ont infirmé certains détails spectraux obtenus par Fritsch *et al.* (2001), l'interprétation générale ayant en revanche été confirmée.

L'analyse d'éléments en faible concentration, tels l'uranium cité précédemment, a été permise grâce à l'ICP-MS. Certains éléments sont déterminants pour la **reconnaissance de l'origine géologique et géographique** d'une gemme donnée (tels Ba ou Ca). Il reste à présent à confirmer et à développer ces résultats par des méthodes quasi non destructives, tels que l'ICP-MS à ablation laser, ou encore la laser induced breakdown spectroscopy (LIBS), afin de pouvoir appliquer ces critères aux gemmes taillées et soumises aux laboratoires d'expertise.

Si l'opale est actuellement considérée comme un matériau école pour la création de cristaux photoniques à bande interdite, elle constitue en fait un nanomatériau naturel très complexe. Nous n'avons à présent qu'une vue moyennée de l'opale, car les instruments ne possèdent pas encore les résolutions spatiales adéquates pour travailler à l'échelle des nanograins. On a donc encore du mal à saisir la « nanoréalité » de ce matériau.

Annexe : Notes de terrain sur quelques gisements d'opale du Mexique

VIII. Annexe : Notes de terrain sur quelques gisements d'opale du Mexique.

VIII.1. Introduction

L'étude de la formation de l'opale passe évidemment par l'étude de ses gisements. Ces derniers étant assez détaillés pour les opales sédimentaires (voir chapitre I), ce travail est plus focalisé sur l'étude des gisements de type volcanique. Grâce au programme ECOS, nous avons pu étudier plus spécifiquement les gisements d'opale du Mexique. Lors d'un séjour de trois semaines sur place, j'ai eu l'occasion de découvrir plusieurs mines qui vont être décrites ci-après. Des campagnes préalables ont été effectuées par le Professeur Fritsch, expliquant le grand nombre d'échantillons de cette provenance.

VIII.2. Description des gisements

La gîtologie des opales mexicaines n'a été que survolée dans les ouvrages de géologie du Mexique (Cardenas Vargas, 2002a, b). Dans cette documentation, malgré leur faible teneur, les Mexicains préfèrent s'intéresser à l'or ou l'argent, qui possèdent une valeur commerciale plus importante. Ainsi, pour l'État de Jalisco qui est le 1^{er} producteur d'opale au Mexique, seules cinq lignes sur 108 pages sont consacrées à ce matériau. Les gisements actuels ont été découverts par hasard car à ce jour, aucun critère de prospection n'a été établi. Des précisions sont données à l'échelle du gisement dans quelques revues à caractères gemmologiques (Barron, 1958 ; Mallory, 1969 ; Heylmun, 1983a, b, c, 1984a, b ; 1986 ; Gubelin, 1986) dont découlent quelques grandes lignes. Tout d'abord, les opales se rencontrent toujours dans des rhyolites qui sont généralement des tufs, d'âge Tertiaire. Ce type de roche possède en effet une grande porosité, se manifestant principalement sous forme de vacuoles dans lesquelles l'opale peut se former. Les gisements étudiés se trouvent dans l'État de Queretaro et dans celui de Jalisco.

VIII.3. Gisement étudié dans l'État de Jalisco

Les opales s'y rencontrent dans une formation de tufs rhyolitiques d'âge Tertiaire (formation Tertiaire volcanique, Tv). Le gisement étudié est celui de **La Lupita** (proche de

San Simon) dans le département de **Magdalena**. Cette région est connue, car c'est le lieu par excellence de plantation d'agave, cactus utilisé pour faire la fameuse Tequila. La ville et le volcan de Tequila se trouvent d'ailleurs à environ 20 kilomètres de Magdalena. La mine de la Lupita se localise à quelques kilomètres de la ville, mais il faut compter environ 20 min de route. Elle est accessible en 4x4... ou à cheval. Son propriétaire, Senior Javier Lopez, a tout d'abord commencé son exploitation par une excavation « souterraine » (cf. figure 1), « pour faire pareil que les australiens ». Ce mode d'exploitation permet également de protéger les mineurs de la chaleur. Toutefois, cette première mine a vite été abandonnée, car n'était pas des plus faciles à exploiter, et représentait un coût assez élevé. À présent, une deuxième excavation d'environ 30 m de diamètre a été faite à ciel ouvert (cf. figure 2). L'exploitation se fait aux explosifs, les roches sont ensuite extraites à la masse et au marteau. Il s'ensuit un tri à la main de chaque morceau de la paroi, réduit à un simple fragment, afin d'extraire l'opale (cf. figure 3).

La couleur rose de la roche est typique des tufs rhyolitiques légèrement kaolinisés. Au sein de cette roche, l'opale se forme dans les nombreuses vacuoles de taille millimétrique à centimétrique, ainsi que dans les fractures. La coloration de l'opale est généralement orange à rouge, les variétés nobles étant souvent incolores. Plusieurs générations d'opales peuvent se succéder souvent au sein de la même géode. Généralement, elles forment un litage, indiquant la paléo-horizontale. Un très beau spécimen (trop cher pour être acheté), composé d'opale de deux générations différentes imbriquées, est présenté en figure 4.

Le propriétaire possède un magasin dans le village de Magdalena, où il vend directement le matériel de la mine. D'après les données recueillies par le Professeur Fritsch, la production annuelle de cette mine est :

- d'environ 10 kg d'opale commune, non exploitable en bijouterie,
- d'environ 1500 ct d'opale de qualité moyenne, taillable en cabochon,
- et d'environ 100 ct de la meilleure qualité.

VIII.4. Gisements étudiés dans l'État de Queretaro

VIII.4.1. Mina Iris, département de Colon

Cette mine est l'une des plus connues du Mexique. Est-ce par sa proximité avec une grande route ? Ou parce qu'elle est l'une des plus anciennes du pays (135 ans) ? Le propriétaire actuel, Senior Carlos Ledsma Caballo, a réuni les deux mines Iris et El Iris par

une tranchée. Actuellement, cette mine n'est pas exploitée pour l'opale, mais pour la rhyolite qui est utilisée en tant que matériau de construction. Ce sont les acheteurs des « camions » de rhyolite qui cherchent l'opale.

La tranchée qui mène à la carrière à ciel ouvert actuelle, composée d'ignimbrite, est totalement stérile. Elle ne possède aucune infractuosités permettant la sédimentation d'opale. La roche hôte de l'opale est une rhyolite rose. L'opale se rencontre dans les amygdales, clairement provoquées par le dégazage de la roche volcanique lors de sa mise en place (cf. figure 5). C'est d'ailleurs dans ce type de cavité que la qualité d'opale est la meilleure. Elle se forme également dans les fractures, préalablement remplies de matériel brun (certainement de l'hématite), et est alors toujours de couleur rouge. Cette opale n'est quant à elle pas exploitable, à cause de son opacité. Un dernier type d'opale se trouve en encroûtement au niveau de fractures de la roche (cf. figure 7), elle est alors orange opaque. Lors de mon passage, j'ai principalement vu de l'opale orange à rouge dans cette mine. Le propriétaire n'avait pas de spécimens représentatifs à me montrer, car il ne s'y intéresse pas directement.

VIII.4.2. Mine La Fe, département de Tequisquiapan.

Le propriétaire de cette mine, Senior Javier Gonzalez (cf. figure 8), exploite sa mine depuis 26 ans. Il a d'ailleurs construit sa maison à côté de son exploitation. La 1^{ère} excavation qui n'est plus exploitée aujourd'hui est à flanc de colline. La zone actuellement exploitée est constituée de deux grands « trous » dans lesquels on descend à la corde (cf. figure 9). La roche est une rhyolite rose à blanche (kaolinisée). L'opale se rencontre principalement dans la partie bien indurée de la roche. De nombreuses amygdales sont remplies d'opale et d'hématite. L'ingénieur Victorio Morales qui m'accompagnait m'a signalé qu'il avait déjà observé dans cette mine la présence de gypse et de lechatérite, mais je n'en ai pas constaté par moi-même. J'ai pu remarquer la présence d'opale noble dans les petites vacuoles, même si, d'après les échantillons que m'a montrés le propriétaire, ce n'est pas toujours le cas. Le remplissage des plus grandes amygdales se fait souvent par plusieurs générations d'opale, montrant souvent une variation de couleur suivant les générations, comme le montre la figure 10. On remarque également sur cette photo une plus grosse vacuole partiellement remplie d'opale. Ces différentes observations tendent à montrer que l'opale se forme à partir d'un fluide qui circule dans la porosité de la roche. Le paléo niveau horizontal est semblable à l'actuel ce qui implique que la roche n'a pas subi de mouvement depuis le début de formation de ces opales.

Le propriétaire possède de très beaux échantillons, à la fois d'opale de feu, d'opale noble incolore ainsi que d'opale contraluz. Il m'a dit que les plus beaux spécimens issus de sa mine montrent des jeux de couleurs dans toutes les positions de l'échantillon : en regardant avec la lumière en réflexion, mais également en transmission (soit opale noble standard et contraluz sur le même échantillon). Certains échantillons présentent des inclusions comme les opales n° 732 et 736 dans lesquelles sont présents des cristaux de hornblende plus ou moins altérés. L'opale n° 736 (figure 11) possède un cristal probablement de hornblende. L'opale n° 732 (figures 12, 13) présente des petits cristaux probablement d'hématite cristallisés sur la hornblende. Dans la figure 12, on peut noter la présence de taches rouges, provoquées par la présence d'hématite. Dans la figure 13, il est possible de voir une auréole autour de l'inclusion certainement provoquée par une pseudomorphose du cristal. La figure 14 montre une opale que je suppose être issue de cette mine (achetée sur le marché de Tequisquiapan, n° 728). Elle est traversée par de nombreux cristaux de hornblende, qui possèdent une couche d'altération donnant un aspect granuleux. Ces cristaux se déploient en gerbe.

VIII.4.3. Mine Olimpia, département de Tequisquiapan.

Cette mine se trouve encore dans la commune de Tequisquiapan, à la limite de celle d'Ezequiel Montes. Elle appartient à Placido Moreno (cf. figure 15). C'est une petite exploitation, qui consiste en une seule excavation à flan de colline, qui s'avère être une grande brèche de rhyolite (cf. figure 16). L'opale se dépose principalement dans les fractures, brèches et vacuoles de la roche. C'est une fois encore dans ce dernier type de localité que l'on rencontre la meilleure qualité d'opale. L'hématite est omniprésente dans la roche, souvent en petits cristaux aciculaires.

Le propriétaire m'a montré de l'opale commune et noble de très belle qualité. Dans les déchets laissés par l'exploitant, il m'a été possible de trouver de l'opale noble, souvent blanche ou incolore, ainsi que de l'opale rouge translucide. Ici encore, on retrouve plusieurs générations d'opale au sein de la même amygdale.

Les trop petits échantillons d'opale noble ou ceux qui sont fracturés, sont montés dans une matrice synthétique de couleur foncée (afin de faire ressortir les jeux de couleurs). Cette composition en forme de doublet m'a été présentée comme un matériel très précieux, certainement dû au fait qu'il essaie d'imiter les opales noires d'Australie. La pièce d'environ 1 x 0,5 cm est vendue 500 pesos (environ 35 euros), ce qui est exorbitant à côté du prix des

opales naturelles. J'ai d'ailleurs acquis deux très belles opales nobles pour la modique somme de 300 pesos (environ 20 euros).

VIII.5. Conclusion

Toutes les mines d'opales visitées ont les mêmes caractéristiques. Les tufs rhyolitiques sont très poreux, lités et appartiennent aux formations du Tertiaire Tv ou Tsv. Il y a toujours des zones où la roche est blanche, témoignant d'une forte kaolinitisation et où il n'y a pas d'opale. Généralement, la roche contenant l'opale est certes altérée, mais néanmoins endurée. Nous n'avons pas remarqué que les gisements se situaient au niveau d'anciens événements (bouches d'évacuation de gaz volcaniques), ce qui aurait pu favoriser l'infiltration d'eau météorique et donc favoriser l'altération de la roche. La très forte porosité de la roche suffit à une importante percolation de l'eau. Comme nous avons pu l'observer à Mina Iris, l'ignimbrite est stérile, car ne possédant pas de porosité pour accueillir l'opale. L'hématite semble être un des premiers minéraux à se former lors de l'altération. Les vacuoles sont donc parfois recouvertes d'une pellicule noire d'hématite sur laquelle se dépose l'opale, lui donnant ainsi une couleur orange à brune par incorporation d'inclusions ferrifères. Nous n'avons remarqué nulle part la présence de zéolites. Le litage des opales de certaines amygdales de la rhyolite démontre le fait que l'opale se forme à partir d'un gel, ou plus largement d'une solution liquide. Il est également possible de remarquer que les opales ne se forment pas toutes au même moment et que plusieurs périodes de forte altération et de percolation de fluide dans la roche permettent de former des opales différentes. Le dernier type d'opale qui se forme est celui que l'on retrouve en encroûtement dans des fractures et s'avère être de l'opale A.

Les échantillons que j'ai eu l'occasion de voir concurrencent souvent l'opale d'Australie en qualité. Certes, les opales sont différentes, puisqu'il n'existe que très peu d'opale noble « noire ». Les opales nobles montrent pourtant souvent des jeux de couleurs intenses (ex : figures 13 et 14). Ainsi, l'exemple du propriétaire de la mine Olimpia, avec ses doublets imitant l'opale noire d'Australie est très évocateur : les mexicains cherchent à « faire » de l'opale australienne. Les opales communes peuvent posséder une très belle transparence ainsi qu'une couleur orange à rouge très vive et attrayante.

Les mexicains évoquent souvent le problème de la stabilité de l'opale : en effet, certaines opales et plus spécifiquement les opales de feu (Aguilar-Reyes *et al.*, 2005) se déstabilisent en formant une zone blanche opaque. Il existe également des opales qui se fendillent. Ce problème de stabilité pourrait pourtant être assez facilement contourné. En Australie et aux USA (Oregon), les exploitants stockent leurs opales pendant quelques années (2 à 5 ans) afin d'écartier toute la production qui se déstabilise (e.g. Smith, 1988). Il serait certainement possible de faire la même chose pour les opales du Mexique. Le problème est qu'actuellement, l'exploitation se fait à petite échelle, et sans moyen. De plus, les exploitants préfèrent vendre le plus rapidement leur production à des fins économiques, sans se soucier du problème et de la mauvaise réputation du matériau propagée par leur comportement commercial. Il y aurait pourtant une ressource énorme pour ce matériau, au vu du volume des tufs rhyolitiques de la formation Tertiaire (Tv et Tsv) qui est présente dans toute la portion centrale - sud du pays (Cardenas Valgas, 2002b). Ainsi, des compagnies qui sont implantées au Mexique, pour l'exploitation de certains métaux par exemple, pourraient développer des prospections systématiques de l'opale dans cette formation géologique spécifique. Des stockages avant vente seraient alors envisageables, mettant fin à la crainte de l'acheteur de voir son opale « mourir » et permettant également une meilleure évaluation économique du matériau. La possibilité de développer un marché mondial de l'opale mexicaine existe, il « suffit » d'une volonté politique.

Planche de l'annexe

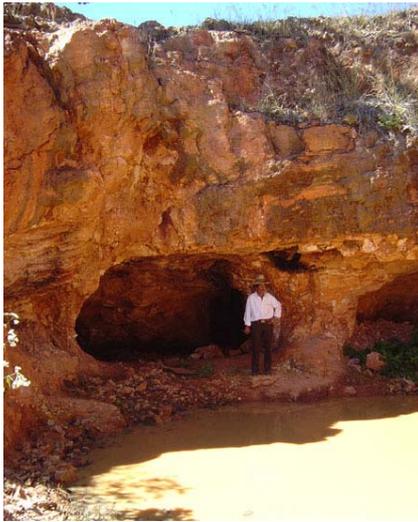


figure 1 : 1^{ère} excavation de la mine La Lupita, Jalisco.



figure 2 : Excavation actuellement exploitée, à ciel ouvert, La Lupita, Jalisco.

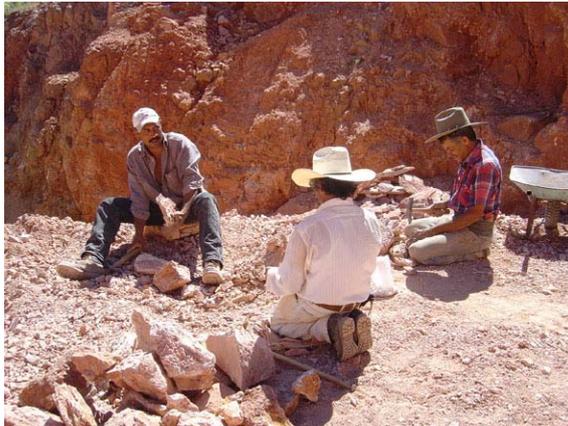


figure 3 : Mineurs cassant la rhyolite afin de trouver l'opale, La Lupita, Jalisco.

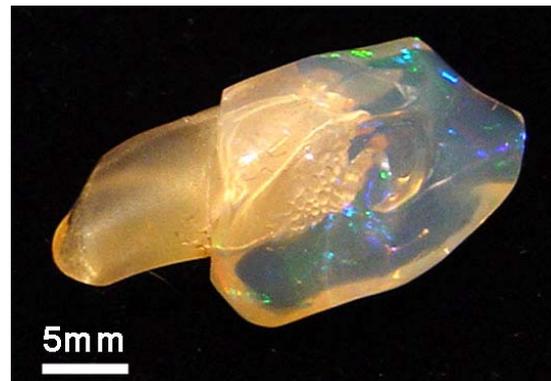


figure 4 : Spécimen de la mine de La Lupita, Jalisco. Deux opales de générations différentes sont imbriquées l'une dans l'autre.



figure 5 : Opale rouge ayant remplie toute une vacuole de la rhyolite. Mina Iris, Queretaro.



figure 6 : Brèche localisée dans une fracture, remplie par de l'opale orange opaque. Mina Iris, Queretaro.

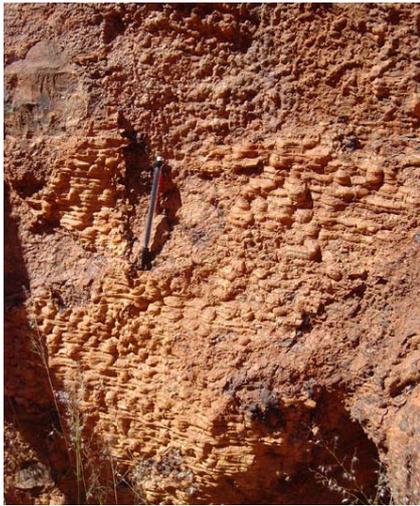


figure 7 : Opale A orange opaque en encroûtement d'une fracture. Les concrétions marquent le paléoniveau de l'eau. Ce type d'opale n'est pas exploitable en tant que gemme. Mina Iris, Queretaro

figure 9 : Une des carrières de la mine La Fe, Queretaro. On y accède par une corde. Attention à la descente !



figure 8 : Senior Javier Gonzalez, et en arrière plan les trous correspondant aux exploitations actuelles de la mine de La Fe, Queretaro.



figure 10 : Détail de la rhyolite de la mine de La Fe, Queretaro. Les géodes sont remplies de divers matériaux. Géode indiquée par le doigt : remplissage par deux générations d'opale de la vacuole. En haut à gauche : la vacuole n'est que partiellement remplie d'opale.

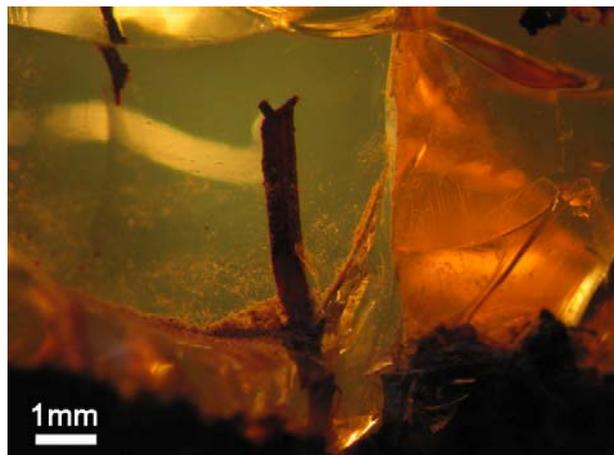


figure 11 : Cristal, probablement de hornblende, dans une opale orange (n° 736) de la mine de La Fe. Ce cristal est relié à la roche, en noir au bas de la photographie.

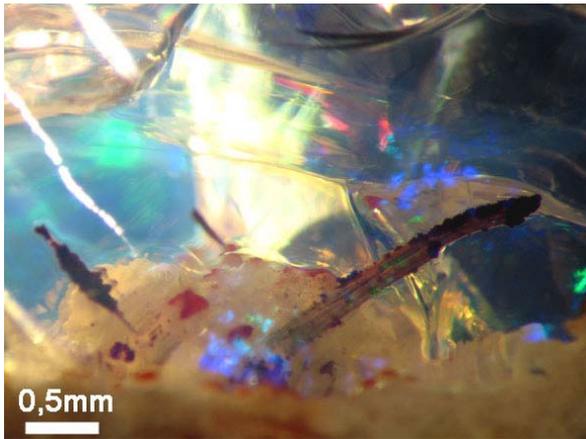


figure 12 : Cristal, probablement de hornblende dans l'opale noble n° 732 de la Mine la Fe, Queretaro. En surface du cristal, on peut voir que des petits minéraux ont recristallisés. Il s'agit probablement d'hématite, que l'on retrouve à côté par des taches rouges.

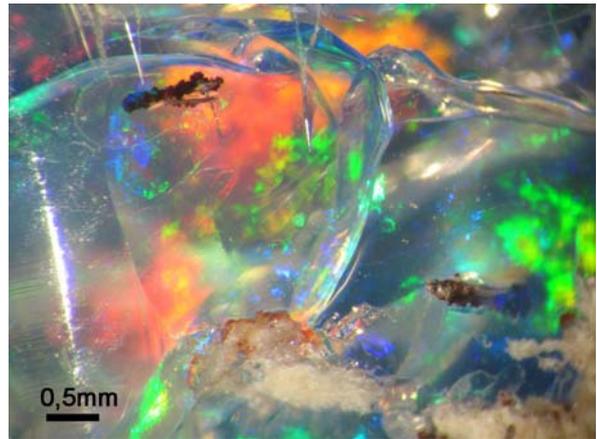


figure 13 : Même opale que la figure 12. On peut noter que le cristal en haut à gauche possède une auréole, certainement provoquée par une pseudomorphose (en goéthite ?).



figure 14 : Opale n° 728, provenant du département de Tequisquiapan. Les cristaux de hornblende sont bien visibles. Ils possèdent une couche d'altération de goéthite en surface. Ces cristaux se rejoignent tous en une gerbe à droite de l'opale.



figure 15 : De droite à gauche : le propriétaire de la mine Olimpia (Queretaro) Placido Morena et sa fille, et l'ingénieur Victorio Morales. La coccinelle est la voiture typique du Mexique.



figure 16 : La petite mine d'Olimpia, Queretaro, qui est placée sur une fracture, dans la rhyolite.

Bibliographie

Bibliographie

- Abrarov S. M., Yuldashev S. U., Kim T. W., Kwon Y. H. & Kang T. W. (2006) Deep level emission of ZnO nanoparticles deposited inside UV opal. *Optics Communications*, **259**, pp. 378-384.
- Adams J.S., Hawkes G.E. & Curson E.H. (1991) A solid state ^{29}Si nuclear magnetic resonance study of opal and other hydrous silicas. *American Mineralogist*, **76**, pp. 1863-1871.
- Agarwal, U.P. & Atalla, R.H. (2000) Using Raman spectroscopy to identify chromophores in lignin-lignocellulosics. ACS symposium series 742. *Lignin: historical, biological, and materials perspectives*. Washington, DC : American Chemical Society : chapitre 11, pp. 250-264.
- Aguilar-Reyes B.O. (2004) Etude microstructurale des opales : application à la déstabilisation par blanchissement. Thèse de Doctorat de l'Université de Nantes, France.
- Aguilar-Reyes B.O., Ostrooumov M. & Fritsch E. (2005) Estudio mineralogico de la desestabilizacion de opalos mexicanos. *Revista Mexicana de Ciencias Geologicas*, **22**, 3, pp. 391-400.
- Akizuki M. (1970) Fractured surface of opal. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **28**, 1, pp. 57-61.
- Anonymous (1986) Opal in South Australia. Mineral Information Series, South Australia Department of Mines and Energy, Parkside, SA, Australie, 18 p.
- Auvray E., Bresse J.-F., Champigny M., Dubus A, Dussac M., Grillon F., Ruste J., Tholomier M. & Vicario E. (1985) Pratique du microscope électronique à balayage. Association Nationale de la Recherche Technique, groupement 8. Paris. 188 p.
- Barbier J. (2001) Occurrences naturelles de l'arsenic en France : roches, sols, milieux associés. *Les Techniques de l'Industrie Minérale*, **11**, pp. 51-56.
- Barnes L.C., Townsend I.J., Robertson R.S. & Scott D.C. (1992) Opal South Australia's Gemstone. Série : Handbook (South Australia. Department of Mines and Energy), p. 5.

Bibliographie

- Barron E.M. (1958) The gem minerals of Mexico. *Lapidary Journal*, **12**, 1, pp. 4-16
- Bartoli F., Bittencourt Rosa D., Doirisse M., Meyer R., Philipppy R. & Samama J.C. (1990) Role of aluminium in the structure of Brazilian opals. *European Journal of Mineralogy*, **2**, pp. 611-619.
- Bayliss P. & Males P.A. (1965) The mineralogical similarity of precious and common opal from Australia. *Mineralogical Magazine*, **35**, pp. 429-431.
- Berdesinski W., Schmetzer K. & Müller (1977) Palygorskite aus Peru und Mexiko, *Zeitung der Deutsche Gemmologische Gesellschaft*, **26**, p. 1.
- Berget V. (1996) Les BIPS, ou comment réfléchir la lumière avec des trous. *La Recherche*, **290**, pp. 74-79.
- Beudant (1822) Voyage Minéralogique et Géologique en Hongrie (1818) Tome I, pp. 332-333. Tome II, pp. 179-182-192. Tome III, pp. 484-509, 568.
- Bittencourt-Rosa D. (1988) Les gisements d'opale noble de la région de Pedro II dans l'Etat de Piauí (région nord-est du Brésil). Thèse de docteur-ingénieur, I.N.S.G., Nancy, 224 p.
- Blanchard N. & Forre P. (2003) Géologie et géographie de l'opale résinite et de l'opalite en Centre-Ouest. *Feuillets mensuels de la Société Nantaise de Préhistoire*, **411**, pp. 34-39.
- Bojar, H.-P. & Taucher, J. (1994) 659: Arsenolith, Realgar und Auripigment im "Forcherit" vom Ingeringgraben bei Knittelfeld, Steiermark. In: Niedermayr, G. *et al.* (1994): Neue Mineralfunde aus Österreich XIII. Carinthia II, 184/104, 265-266.
- Bojar, H.-P. & Taucher, J. (1995) 996: Pharmakosiderit von der "Forcheritfundstelle" im Ingeringgraben bei Knittelfeld, Steiermark. In: Niedermayr, G. *et al.* (1995): Neue Mineralfunde aus Österreich XIV. Carinthia II, 185/105, p.163.
- Bouhnik-Le Coz M., Petitjean P., Serrat E. & Gruau G. (2001) Validation d'un protocole permettant le dosage simultané des cations majeurs et traces dans les eaux douces naturelles par ICP-MS. Cahiers Techniques de Géosciences Rennes, **1**, 76 p. Ed : Géosciences Rennes, France.
- Bozkurt R. (2003) The state of semi-precious stones in Turkey. Sur internet à : http://www.turkishtime.org/sector_2/26_en.asp. Magazine : TURKISHTIME.

- Buerger M.J. & Shoemaker G.L. (1972) Thermal effect in opal below room temperature. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **69**, 11, pp. 3225-3227.
- Cantagrel F. & Pin C. (1994) Major, minor and rare-earth element determinations in 25 rock standards by ICP atomic emission spectrometry. *Geostandards Newsletter*, **18**, pp. 123–38.
- Cardenas Vargas J. (2002) Monografía Geologico Minera del Estado de Jalisco. Series Geological Mining Monographs. Consejo de Recursos Minerales, Pachuca, Hidalgo, Mexico (ISBN: 968-6710-09-4).
- Cardenas Vargas J. (2002) Monografía Geologico Minera del Estado de Queretaro. Series Geological Mining Monographs. Consejo de Recursos Minerales, Pachuca, Hidalgo, Mexico (ISBN: 968-6710-06-X), 108 p.
- Cassedanne J.P. (1968) L'opale au Brésil. *Bulletin de l'a.f.g.*, **16**, pp. 12-14.
- Cassedanne J.P. & Cassedanne J.O. (1975) L'opale verte de la Fazenda Brejinho (Brésil). *Bulletin de l'a.f.g.*, **45**, pp. 6-7.
- Chen Z., Wang Y., He H., Zou Y., Wang J. & Li Y. (2005) Mechanism of intense blue photoluminescence in silica wires. *Solid State Communications*, **135**, pp. 247-250.
- Chunhua T., Guanghan F., Tianming Z., Shutu L. & Huiqing S. (2005) Preparation of InP-SiO₂ 3D photonic crystals. *Physica B.*, **363**, pp. 1-6.
- Cole S.H. & Monroe E.A. (1967) Electron microscope studies of the structure of opal. *Journal of Applied Physics*, **38**, pp. 1872-1873.
- Collyer T.A. & Kotschoubey B. (2000) The Sao Geraldo do Araguaia deposit, Pará, Brazil. *Revista Brasileira de Geociencias*, **30**, 2, pp. 251-255.
- Dabdoub T. (1985) Opal report from Honduras: « The fire still burns », *Tropical Gem Explorations*, Metairie, LA, USA, 61 p.
- Darragh P.J. & Gaskin A. J. (1966) The nature and origin of opal. *Australian Gemmologist*, **66**, 5, pp. 80-90.
- Darragh P.J., Gaskin A.J., Terrell B.C. & Sanders J.V. (1966) Origin of precious opal. *Nature*, **209**, 5018, pp. 13-16.
- Darragh P.J., Gaskin A.J. & Sanders J.V. (1976) Opals. *Scientific American*, **234**, 4, pp. 84-95.

Bibliographie

- Deer W.A., Howie R.A., Zussman J. (1992) An introduction to the rock forming minerals. Editeur : Longman, Angleterre. 696p.
- De Houwer S. & Görrler-Walrand C. (2001) Influence of complex formation on the electronic structure of uranyl. *Journal of Alloys and Compounds*, **323-324**, pp. 683-687.
- Déribéré M. (1961) La fluorescence des porphyrines concentrées dans des éléments minéraux d'origine biologique. *Bulletin de la Société Française de Minéralogie et Cristallographie*, **LXXXIV**, pp. 94-95.
- Des Cloizeaux A. (1862) Manuel de Minéralogie. Tome premier. Paris, Dunod éditeur. 572 p. (pp. 22-27).
- Dodony, I. & Takacs, J. (1980) Structure of precious opal from Cervenica. *Annales Universitatis Scientiarum Budapestinensis de Rolando Eötvös nominante, Sectio Geologica*, **22**, pp. 37-50.
- Douglass D.L., Shing C. & Wang G. (1992) The light-induced alteration of realgar to pararealgar. *American Mineralogist*, **77**, 11-12, pp. 1266-1274.
- Dowell K., Mavrogenes J., McPhail D. & Chappell J. (2003) Fantastic Australian opals. *Advances in Regolith*, pp. 100-103.
- Eberhart J.-P. (1997) Analyse structurale des matériaux. Ed : Dunod ; Paris. 614 p.
- Elzea J.M. & Rice S.B. (1996) TEM and X-ray diffraction evidence for cristobalite and tridymite stacking sequences in opal. *Clays and Clay Minerals*, **44**, 4, pp. 492-500.
- Filin S.V., Puzynin A.I. & Samoilov V.N. (2003) Some aspects of precious opal research. *Australian Gemmologist*, **21**, 7, pp. 278-282.
- Flörke O. W., Jones J.B. & Segnit E.R. (1973) The genesis of hyalite. *Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte*, pp. 82-89.
- Flörke O.W., Jones J.B. & Segnit E.R. (1975) Opal-CT crystals. *Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte*, pp. 369-377.
- Flörke O.W., Hollman R., von Rad U. & Roesch H. (1976) Intergrowth and twinning in opal-CT lepispheres. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **58**, 3, pp. 235-242.
- Flörke O.W., Graetsch H., Martin B. Röller K. & Wirth R. (1991) Nomenclature of micro- and non-crystalline silica minerals, based on structure and microstructure. *Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte*, **163**, pp. 19-42.

- Fritsch E. (1991) Gem News: Fine greenish-blue opal. *Gems & Gemology*, **27**, 2, pp. 120-121.
- Fritsch E., Rondeau B., Ostrooumov M., Lasnier B., Marie A.M., Barrault A., Wery J., Connoué J., & Lefrant S. (1999) Découvertes récentes sur l'opale. *Revue de Gemmologie a.f.g.*, **138/139**, pp. 34-40.
- Fritsch E., Mihut L., Baibarac M., Baltog I., Ostrooumov M., Lefrant S. & Wery J. (2001) Luminescence of oxidized porous silicon: surface-induced emissions from disordered silica micro- to nanotextures. *Journal of Applied Physics*, **90**, 9, pp. 4777- 4782.
- Fritsch E., Ostrooumov M., Rondeau B., Barreau A., Albertini D., Marie A.M., Lasnier B. & Wery J. (2002) Mexican gem opal: nano- and micro-structure, origin of colour and comparison with other common opals of gemmological significance, *The Australian Gemmologist*, **21**, 6, pp 230- 233.
- Fritsch E., Wéry J., Jonusauskas G. & Faulques E. (2003) Transient photoluminescence from highly disordered silica-rich natural phases with and without nanostructures. *Physics and Chemistry of Minerals*, **30**, pp. 393-400.
- Fritsch E., Gaillou E, Ostrooumov M., Rondeau B., Devouard B., Barreau A. (2004) Relationship between nanostructure and optical absorption in fibrous pink opals from Mexico and Peru. *European Journal of Mineralogy*, **16**, pp. 743-752.
- Fritsch E., Gaillou E., Rondeau B., Barreau A., Albertini D., Ostrooumov M. (2006) The nanostructure of fire opal. *Journal of Non Crystalline Solids*, **352**, pp. 3957-3960.
- Fröhlich F., Mari G. & Mari D. (1998) Les silifications hydrothermales à opale de Biot (Alpes-Maritimes). *Rivière Scientifique*, pp. 15-28.
- Fryer C .W. (1997a) Gem news: Opal, with true chatoyancy. *Gems & Gemology*, **33**, 1, p. 59.
- Fryer C.W. (1997b) Gem news: Botryoidal white opal from Milford, Utah. *Gems & Gemology*, **33**, 1, p. 63.
- Fumey P. (1986) Historique de la première découverte d'opales précieuses en territoire sud-Australien. *Revue de Gemmologie a.f.g.*, **86**, pp. 17-20.
- Gaillou E., Mocquet B., Fritsch E. (2005) A new material from Madagascar: A mixture of cristobalite and opal. *Gems & Gemology*, **40**, 4, pp. 339-340.

Bibliographie

- Gaillou E., Fritsch E., Aguilar-Reyes B., Rondeau B., Barreau A., Ostroumov M. (2006) Common gem opal: an investigation of micro- to nano-structure. En préparation, à soumettre à *American Mineralogist*.
- Gauthier J.P. (1985) Observation directe par microscopie électronique à transmission de diverses variétés d'opale. I. Opale noble. *Journal de Microscopie et de Spectroscopie Electroniques*, **10**, 2, pp. 117-128.
- Gauthier J.P. (1986a) Observation directe par microscopie électronique à transmission de diverses variétés d'opales: II. Opale synthétique. *Journal de Microscopie et de Spectroscopie Electroniques*, **11**, pp. 37-52.
- Gauthier J.P. (1986b) L'opale noble au microscope électronique. *Revue de Gemmologie a.f.g.*, **86**, pp. 21-26.
- Gauthier J.P., Caseiro J., Rantsordas S. & Bittencourt-Rosa D. (1995). Nouvelle structure d'empilement compact dans l'opale noble du Brésil. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Série II, Sciences de la Terre et des Planètes*, **320**, Série IIa, pp.373-379.
- Gauthier J.P., Bittencourt Rosa D., Rantsordas S. & Samama J.C. (2003) Le contexte minéralogique des gisements d'opale de la région de Sao Geraldo do Araguaia, Etat de Pará (Brésil). *Revue de Gemmologie a.f.g.*, n° 148-149, pp. 18-21.
- Gauthier J.P. (2004) L'opale de synthèse. *Revue de Gemmologie a.f.g.*, **149**, pp. 15-26.
- Gauthier J.P., Mazzero F., Mandaba Y. & Fritsch E. (2004a) L'opale d'Ethiopie : gemmologie ordinaire et caractéristiques exceptionnelles. *Revue de Gemmologie a.f.g.*, **149**, pp. 15-23.
- Gauthier J.P., Fritsch E., Aguilar-Reyes B., Barreau A. & Lasnier B. (2004b) Phase de Laves dans la première opale CT bidisperse. *Comptes Rendus Geosciences*, **336**, pp. 186-197.
- Graetsch H., Gies H. & Topalovic I. (1994) NMR, XRD, and IR study on microcrystalline opals. *Physics and Chemistry of Minerals*, **21**, p. 166.
- Graetsch H. (1994) Structural characteristics of opaline and microcrystalline silica minerals. Dans : SILICA physical behavior, geochemistry and materials applications, edit. Heaney P.J., Prewitt C.T., Gibbs G.V. *Reviews in Mineralogy*, pp. 209-232.
- Grundmann G. & Hochleitner R. (2004) Schwarzopal aus Honduras unter der Lupe. *Lapis*, **10**, pp. 55-59.

- Gübelin E. (1985) Opale aus Mexico, *Lapis*, **1**, pp. 23-30.
- Gübelin E. (1986) Les opales mexicaines. *Revue de Gemmologie a.f.g.*, **88**, pp. 3-6.
- Gübelin E. (1988) Lightning Ridge: die Wiege der australischen Schwarzopale. *Lapis*, **2**, pp. 15-30.
- Gübelin E.J. & Koivula J.I. (2004) Photoatlas of inclusions in gems, **1**, 4^e édition Opinio Verlag, Basel, 532 p.
- Gübelin E.J. & Koivula J.I. (2006) Photoatlas of inclusions in gems, **2**, 1^{ère} édition Opinio Verlag, Basel, 829 p.
- Harman M. & Chovanec V. (1981) Mikrotextury dubnických opalov a ich vzťah k opalizácii. *Mineralia Slovacia*, **13**, 3, pp. 209-220.
- Heaney P.J. (1994) Low pressure silica polymorphs. Dans : SILICA physical behavior, geochemistry and materials applications. Edt : Heaney P.J., Prewitt C.T., Gibbs G.V., *Reviews in Mineralogy*, pp. 1-40.
- Henn U. (1998) Opal-Katzenaugen. *Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte*, **47**, 2, pp. 100-103.
- Heylmun E.B. (1983a) Map of the Queretaro opal mines, Mexico. *Lapidary Journal*, **5**, p. 344-345.
- Heylmun E.B. (1983b) Opal localities in west central Mexico. *Lapidary Journal*, **7**, pp. 598-602.
- Heylmun E.B. (1983c) Four opal localities in Mexico. *Lapidary Journal*, **9**, pp. 880-882.
- Heylmun E.B. (1984a) Zimapan opal: are the mines lost? *Lapidary Journal*, **38**, 6, p. 794.
- Heylmun E.B. (1984b) Varieties of Mexican opal. *Lapidary Journal*, **8**, pp.746-747.
- Heylmun E.B. (1986) Opal from Magdalena. *Lapidary Journal*, **6**, pp. 49-53.
- Holzhey G. (1991) Feueropal aus Aleksejewskoje, Kasachische SSR, USSR- ein Beitrag zur vergleichenden gemmologisch-mineralogischen Untersuchungen mikrokristalliner SiO₂-Mineral. *Zeitung Deutsche Gemmologische Gesellschaft*, **40**, 1, pp. 11-23.
- Holzhey, G. (1997) Feueropal von Opal Butte, Oregon, USA. *Zeitung Deutsche Gemmologische Gesellschaft*, **46**, 3, pp.161-167.

Bibliographie

- Holzhey G. (2000) Gelbgrüner Opal-CT aus Madagaskar. Ein Beitrag zur Untersuchung mikrokristalliner Opale. *Zeitung der Deutsche Gemmologische Gesellschaft*, **49**, 2, pp. 85-94.
- Horton D. (2002) Australian sedimentary opal: why is Australia unique? *The Australian Gemmologist*, **21**, p. 8.
- Hoover D.B., Yohannes T.Z. & Collins D.S. (1996) Ethiopia: A new source of precious opal. *Australian Gemmologist*, **19**, 7, pp. 303-307.
- Johnson M.L., Kammerling R.C., DeGhionno D.G. & Koivula J.I. (1996) Opal from Shewa province, Ethiopia. *Gems & Gemology*, **32**, 2, pp. 112-120.
- Johnson M.L. & Koivula J.I. (1997a) Gem news: "Leopard opal" from Mexico. *Gems & Gemology*, **32**, 1, pp. 54-55.
- Johnson M.L. & Koivula J.I. (1997b) Gem news: More on opal from Shewa, Ethiopia. *Gems & Gemology*, **33**, 3, p. 225.
- Johnson M.L. & Koivula J.I. (1998) Gem News: Cat's eyes opal from Tanzania. *Gems & Gemology*, **34**, 2, pp. 138-140.
- Jones J.B., Sanders J.V. & Segnit E.R. (1964) Structure of opal. *Nature*, **204**, 4962, pp. 990-991.
- Jones J.B. & Segnit E.R. (1966) The occurrence and formation of opal at Coober Pedy and Andamooka, *Australian Journal of Science*, **29**, 5, pp. 129-133.
- Jones J.B. & Segnit E.R. (1969) Water in sphere-type opal. *Mineralogical Magazine*, **37**, 287, pp. 357-361.
- Jones J.B. & Segnit E.R. (1971a) Genesis of cristobalite and tridymite at low temperatures. *Journal of the Geological Society of Australia*, **18**, pp. 419-422.
- Jones J.B. & Segnit E.R. (1971b) The nature of opal. Part 1: Nomenclature and constituent phases. *Journal of the Geological Society of Australia*, **18**, 1, pp. 57-68.
- Jones R.L. (1963) Some mineralogical and chemical properties of opal. *Soil Science*, **96**, pp. 357-359.
- Kammerling R.C. & Fryer C.W. (1994) Gem news: Opal translucent greenish blue. *Gems & Gemology*, **30**, 1, pp. 43-44.

- Kammerling R.C., Koivula J.I. & Fritsch E. (1995a) Gem news: Update on opal from Ethiopia. *Gems & Gemology*, **31**, 2, p. 132.
- Kammerling R.C., Koivula J.I., Johnson M.L. & Fritsch E. (1995b) Gem news: Green opal from Serbia. *Gems & Gemology*, **31**, 3, p. 208.
- Kar S., Chaudhuri S. (2005) Catalytic and non-catalytic growth of amorphous silica nanowires and their photoluminescence properties. *Solid State Communications*, **133**, pp. 151-155.
- Kievlenko E.Y. (2003) Precious opal. In *Geology of gems*, Ocean Picture Ltd, pp. 120-131.
- Kinnaird J.A. & Jackson B. (2000) Somaliland – a potential gem producer in the Mozambique belt. *Journal of Gemmology*, **27**, 3, pp. 139-154.
- Koivula J.I., Fryer C.W. & Keller C.P. (1983) Opal from Queretaro, occurrence and inclusions. *Gems & Gemology*, **19**, 2, pp. 87-98.
- Koivula J.I. & Fryer C.W. (1984) Green opal from East Africa. *Gems & Gemology*, **20**, 4, pp. 226-227.
- Koivula J.I., Kammerling R.C. (1991a) GN: Drusy gems in jewelry. *Gems & Gemology*, **27**, 1, pp. 49.
- Koivula J.I. & Kammerling R.C. (1991b) Gem News: Fine greenish blue opal. *Gems & Gemology*, **27**, 2, pp. 120-121.
- Koivula J.I. & Kammerling R.C. (1991c) Gem news: More on Peruvian Opal. *Gems & Gemology*, **27**, 4, pp. 259-260.
- Kyono A., Kimata M. & Hatta T. (2005) Light induced degradation dynamics in realgar: in situ structural investigation using single-crystal X-ray diffraction study and X-ray photoelectron spectroscopy. *American Mineralogist*, **90**, 10, pp. 1563-1570.
- Lacroix A. (1922) *Minéralogie de Madagascar*. Editeur Augustin Challamel, Paris, tome 1, pp. 269-273.
- Lacroix A. (1896) *Minéralogie de la France* (réédité en 1962 chez A. Blanchard, Paris), tome II, p. 446, tome III, pp. 316-337.
- Laurs B., Fritsch E., Hanny H., Scaratt K., Schmetzer K., Shigley J. & Smith C. (2003) Gem News: Peruvian blue opal. *Gems and Gemology*, **4**, p. 332.

Bibliographie

- Landon P.B. & Glosser R. (2004) Self-assembly of spherical colloidal silica along the [100] direction of the FCC lattice and geometric control of crystallite formation. *Journal of Colloidal and Interface Sciences*, **276**, 1, 92-96.
- Langer K. & Flörke O.W. (1974) Near infrared absorption spectra (4000-9000 cm^{-1}) of opals and the role of « water » in these $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ minerals. *Fortschrift der Mineralogie*, **52**, p. 18.
- Leechman F. (1984) The opal Book: A complete guide to the famous gemstone. Lansdowne Press, Sydney (1^{ère} édition: 1961), 264 p.
- Long D.A. (2002) The Raman effect: a unified treatment of the theory of Raman scattering by molecules. John Wiley & Sons edition, Chichester, Uk, 250 p.
- Louis M., Guillemin C.J., Goni J.C. & Ragot J.P. (1968) Coloration rose-carmin d'une sépiolite Eocène, la quincyte, par des pigments organiques. *Advanced in Organic Geochemistry*, pp. 553-566.
- Mallory L.D. (1969) Opal mining in western Mexico. *Lapidary Journal*, part 1 ; **23**, 3, pp. 420-428 ; part 2, 6, pp. 572-579.
- Mandaba Y. (2003) Particularités des opales d'Ethiopie. Diplôme d'Université de Gemmologie de Nantes, 89 p.
- Mandarino J.A. (2004). Fleischer's Glossary of Mineral Species. *The Mineralogical Record Inc.* Tucson, 309p.
- Mathey A. & Luckins P. (1998) Spatial distribution of perylenequinones in lichens and quincyite (rock) using confocal fluorescence microscopy. *Focus on Microscopy 1998*, abstracts 46.
- Maurice F., Meny L. & Tixier R. (1984) Microanalyse et microscopie électronique à balayage. Les éditions de Physique ; les Ullis, France. 534 p.
- Mazzero F. (2003) A la découverte des gisements d'opale du Shewa, relation de voyage en Ethiopie. *Revue de Gemmologie a.f.g.*, **148**, pp. 27-31.
- McOrist G.D., Smallwood A. & Fardy J.J. (1994) Trace elements in Australian opals using neutron activation analysis. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **185**, 2, pp. 293-303.

- McOrist G.D. & Smallwood A. (1995) Trace elements in coloured opals using neutron activation analysis. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **198**, 2, pp. 499-510.
- McOrist G.D. & Smallwood A. (1997) Trace elements in precious and common opals using neutron activation analysis. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **223**, 1-2, pp. 9-15.
- McMillan P.F., Hofmeister A.M. (1988) Infrared and Raman Spectroscopy. Dans : Spectroscopic methods in mineralogy and geology. *Reviews in Mineralogy*, Mineralogical Society of America, F.C. Hawthorne edition, **18**, pp. 99-160.
- Meixner H. (1950) Kurzbericht über neue Kärntner Minerale und Mineralfundorte IV. - *Der Karinthin*, **11**, pp. 255-257.
- Monroe E.A., Sass D.B. & Cole S.H. (1969) Stacking faults and polytypism in opal, SiO₂.nH₂O. *Acta Crystallographica*, **A25**, pp. 578-580.
- Muniz-Miranda M., Sbrana G., Bonazzi P., Menchetti S. & Pratesi G. (1996) Spectroscopic investigation and normal mode analysis of As₄S₄ polymorphs. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy Section*, **52**, 11, pp. 1391-1401.
- Murray M.J. & Sanders J.V. (1980) Close-packed structures of spheres of two different sizes. II. The packing densities of likely arrangements. *Philosophical Magazine A, Physics of Condensed Matter, Defects and Mechanical Properties*, **42**, 6, pp. 721-40.
- Nagase T. & Akizuki M. (1997) Texture and structure of opal-C in volcanic rocks. *The Canadian Mineralogist*, **35**, pp. 947-958.
- Neymark L.A., Amelin Y.V. & Paces J.B. (2000) ²⁰⁶Pb-²³⁰Th-²³⁴U-²³⁸Pb and ²⁰⁷Pb-²³⁵U geochronology of Quaternary opal, Yucca Mountain, Nevada. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **64**, 17, pp. 2913-2928.
- Ostrooumov M., Fritsch E., Lasnier B. & Lefrant S. (1999) Spectres Raman des opales : aspect diagnostique et aide à la classification, *European Journal of Mineralogy*, **11**, pp. 899-908.
- Payette F. (1999) A propos de l'opale australienne. *Revue de Gemmologie a.f.g.*, **138-139**, pp. 67-71.
- Pearson G. (1985) Role of water in cracking of opal. *Australian Gemmologist*, **15**, 12, p. 435.

Bibliographie

- Perry N. & Perry R. (1969) Opal fields in Australia. Dans : Australian opals in colour, Reed Books Pty Ltd, French Forest NSW Australia, pp. 10-14.
- Pewkliang B., Pring A. & Brugger J. (2004) Opalisation of fossil bone and wood: clues to the formation of precious opal. *Regolith*, pp. 264-268.
- Piriou B. & McMillan P. (1983) The high-frequency vibrational spectra of vitreous and crystalline orthosilicates. *American Mineralogist*, **68**, 3-4, pp. 426-443.
- Prowse W., Arnot K., Recka J., Thomson R., Maxwell J. (1991) The Quincyite pigments: fossil quinones in an Eocene clay mineral. *Tetrahedron*, **47**, pp. 1095-1108.
- Raman C.V. & Jayaraman A. (1953a) The structure of opal and the origin of its iridescence. *Proceedings of the Indian Academy of Science A*, **38**, pp. 101-108.
- Raman C.V. & Jayaraman A. (1953b) The structure and optical behaviour of iridescent opal. *Proceedings of the Indian Academy of Science A*, **38**, pp. 343-354.
- Rinaudo, D. Gastaldi & Belluso E. (2003) Characterization of chrysotile, antigorite and lizardite by FT-Raman spectroscopy. *Canadian Mineralogist*, **41**, pp. 883-890.
- Rodgers K.A., Browne P.R.L., Buddle T.F., Cook K.L., Greatrex R.A., Hampton W.A., Herdianita N.R., Holland, G.R., Lynne B.Y., Martin R., Newton Z., Pastars D., Sannazarro K.L. & Teece C.I.A (2004) Silica phases in sinters and residues from geothermal fields of New Zealand. *Earth Science Reviews*, **66**, 1-2, pp. 1-61.
- Rodriguez I., Atienzar P., Ramiro-Manzano F., Meseguer F., Corma A. & Garcia H. (2005) Photonic crystals for applications in photoelectrochemical process. Photoelectrochemical solar cells with inverse opal topology. *Photonics and Nanostructure - Fundamentals and Applications*, **3**, pp. 148-154.
- Rondeau B. (1998) Origine de la couleur et structure des opales communes. Diplôme d'Université de Gemmologie, Nantes, France. 61 p.
- Rondeau B., Fritsch E., Guiraud M. & Renac C. (2004) Opals from Slovakia (« Hungarian » opals): a re-assessment of the conditions of formation. *European Journal of Mineralogy*, **16**, 5, pp. 789-799.
- Roubault M. (1963) Détermination des minéraux des roches au microscope polarisant. Ed.Lamarre-Poinat, 365 p.
- Sanders J.V. (1964) Colour of precious opal. *Nature*, **204**, 4964, pp. 1151-1153.

- Sanders J.V. (1968) Diffraction of light by opals. *Acta Crystallographica*, **A24**, 4, pp.427-434.
- Sanders J.V. (1976a) The structure of star opals, *Acta Crystallographica. Section A*, **32**, pp. 334-338.
- Sanders J.V. (1976b) Precious opal in the Warrumbungles. *The Australian Mineralogist*, **3**, pp. 9-11.
- Sanders J.V. (1985) Structure of opals. *Journal de Physique*, colloque C3, supplément au n°3, tome 46, p. C3-1.
- Sanders J.V. & Darragh P.J. (1971). The Microstructure of precious opal. *The Mineralogical Record*, **2**, 6, pp. 261-268.
- Sanders J.V. & Murray M.J. (1978). Ordered arrangements of spheres of two different sizes in opal. *Nature*, **275**, 5677, pp. 201-203.
- Scaratt K. (1981) Notes from the laboratory (examen d'opales synthétique Gilson). *Journal of Gemmology*, **17**, 8, pp. 606-614.
- Segnit E.R., Stevens T.J. & Jones J.B. (1965) The role of water in opal. *Journal of the Geological Society of Australia*, **12**, pp. 211-226.
- Segnit E.R., Anderson C.A. & Jones J.B. (1970) A scanning microscope study of morphology of opal. *Search (Sydney)*, **1**, 6, pp. 349-351.
- Short H.A., Johnson S.E. (2006) Estimation of vorticity from fibrous calcite veins, central Maine, USA. *Journal of Structural Geology*, **28**, 7, pp. 1167-1182.
- Skuja L. (1998) Optically active oxygen-deficiency-related centers in amorphous silicon dioxide. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **239**, pp. 16-48.
- Smallwood A. (1997) A new area for opal nomenclature. *Australian Gemmologist*, **19**, pp. 486-496.
- Smallwood A.G., Thomas P.S. & Ray A.S. (1997) Characterisation of sedimentary opals by Fourier Transform Raman spectroscopy. *Spectrochimica Acta, Part A*, **53**, pp. 2341-2345.
- Smallwood A.G. (1999) Chemical and physical evaluation of Australian precious opal. Degree of Master of Science, Australia.

Bibliographie

- Smallwood A.G. (2000a) A preliminary investigation of precious opal by laser Raman spectroscopy. *The Australian Gemmologist*, **20**, 9, pp. 363-366.
- Smallwood A.G. (2000b) 35 years on a new look at synthetic opal. *Australian Gemmologist*, **21**, pp. 438-447.
- Smith K.L. (1988) Opals from Opal Butte, Oregon. *Gems and Gemology*, **24**, 4, pp. 229-236.
- Smith C.P. (1990) Opal with an unusual inclusion. *Gems & Gemology*, **26**, 3, p. 222.
- Sosnowska I., Buchenau U., Reichenauer G., Graetsch H., Ibel K. & Frick B. (1997) Structure and dynamics of the opal silica-water system. *Physica-B*, **234-236**, pp. 455-457.
- Spencer R.J., Levinson A.A. & Koivula J.I. (1992) Opal from Queretaro, Mexico: Fluid inclusion study. *Gems & Gemology*, **28**, 1, pp. 28-33.
- Stöber W., Fink A. & Bohn E. (1968) Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *Journal of Colloidal and Interface Science*, **26**, pp. 62-69.
- Strack E. (2001) Die faszinierende Welt des Opals. Eine gemmologische Betrachtung - Teil 4. *Goldschmiede Zeitung*, **9**, pp. 90-92.
- Sujatmiko H., Einfalt H.C. & Henn U. (2005) Opals from Java. *Australian Gemmologist*, **22**, pp. 254-259.
- Sunagawa I. (2005) Crystals: Growth, Morphology and Perfection, 296 p. Cambridge University Press.
- Taliaferro N.L. (1935) Some properties of opal. *American Journal of Sciences*, **30**, University of California, Berkeley, Californie.
- Tishkina V.B. & Lapina M.I. (2004) Mineralogical-geochemical features of the andesite-hosted agate-opal mineralization in the Raduznoe deposit (Primorsky Krai, Russia). *Interim IAGOD conference on Metallogeny of the Pacific Northwest: Tectonics, magmatism and metallogeny of active continental margins*. 12-14 September, Vladivostok, Russia.
- Vlasov Y. A., Luterova K., Pelant I. & Hönerlage B. (1997) Enhancement of optical of semiconductors embedded in three-dimensional photonic crystals. *Applied Physics Letters*, **71**, 12, pp. 1616-1618.

- Vlasov Y. A., Luterova K., Pelant I., Hönerlage B. & Astratov V.N. (1998) Optical gain and lasing in a semiconductor embedded in a three-dimensional photonic crystal. *Journal of Crystal Growth*, **184/185**, pp. 650-653.
- Vogt M. (2004) Bei den Opalsuchern auf Honduras. *Lapis*, **10**, pp. 43-54.
- Watts C.D., Simoneit B.R., Maxwell J.R., Ragot J.P. (1975) The quincyte pigments. A novel series of fossil « Dyes » from an Eocene sediment. *International Meeting on Organic Geochemistry* (7th, 1975, Madrid), pp. 223-235.
- Webster R. (1975) Opal. *Gems, their sources, description and identification*, révisé par B.W. Anderson, 3^e édition chez Butterworths, Londres. pp. 199-209.
- Wise R.W. (1993) Queensland boulder opal. *Gems & Gemology*, **29**, 1, pp. 4-15.
- Yu D.P., Hang Q.L., Ding Y., Zhang H.Z., Bai Z.G., Wang J.J., Zou Y.H. (1998) Amorphous silica nanowires: intense blue light emitters. *Applied Physics Letters*, **73**, 21, pp. 3076-3078.
- Zeitner J.C. (1979) The opal of Queretaro. *Lapidary Journal*, **7**, pp. 868-880.
- Zielinski R.A. (1982) Uraniferous opal, Virgin Valley, Nevada: conditions of formation and implications for uranium exploration. *Journal of Geochemical Exploration*, **16**, 3, pp. 197-216.

Relations entre nanostructure, propriétés physiques et mode de formation des opales A et CT.

Nous avons démontré que l'opale, matériau amorphe (opale A) ou mal cristallisé (opale CT), possède une grande variété de structures, dont le bloc élémentaire est un nanograin de silice de 25 nm de diamètre environ. Dans l'opale A, les nanograins s'agencent en sphères, le plus souvent de façon concentrique, mais parfois radialement. Dans l'opale CT, ils peuvent s'organiser ou non, avec jusqu'à quatre degrés d'ordre, incluant certaines structures inédites. Nous avons établi que la détermination d'inclusions est possible par spectrométrie Raman, méthode non destructive. Les inclusions montrent souvent un environnement de formation spécifique qui permet de remonter jusqu'aux conditions de formation, voir même jusqu'à la provenance exacte de l'opale. Ainsi les opales roses, qui possèdent des quinones adsorbées sur des phyllites, indiquent un environnement de formation lacustre fossile. Des critères géochimiques ont été élaborés permettant l'identification de l'origine géographique de tous les gisements étudiés. L'origine géologique est quant à elle déterminée par la teneur en baryum : > 110 ppm pour les opales sédimentaires, < 110 ppm pour les opales volcaniques. Certains éléments modifient des caractères physiques tels que la couleur ou la luminescence. La luminescence est activée par la présence d'uranium (émission verte, quand $U \geq 1$ ppm et $Fe < 1000$ ppm) ou celle de défauts structuraux liés à l'oxygène (émission bleue, $U < 1$ ppm et $Fe < 1000$ ppm), et donc inhibée par la présence de fer. Il a donc été possible de prouver l'existence d'interrelations étroites entre nanostructure, propriétés physiques et mode de formation du matériau opale.

Mots clef: opale, cristal photonique, microstructure, nanograin, diffusion Raman, photoluminescence, géochimie, terres rares, Ba.

Relationship between nanostructure, physical properties and the formation mode of opal-A and -CT.

We have demonstrated that opal, which is an amorphous (opal-A) or poorly crystallized (opal-CT) material, shows a wide variety of structures, and is built from elementary silica nanograins of about 25 nm in diameter. In opal-A, nanograins arrange themselves in spheres, most often concentrically, sometimes radially. In opal-CT, they can organize or not, with up to four degrees of order, including several structures described here for the first time. We have established that identification of inclusions is possible by Raman spectrometry, a non-destructive method. Inclusions are often characteristic of a specific environment, helping to identify formation conditions, even sometimes the exact locality. Thus, pink opals, which contain quinones adsorbed on phylliteous minerals, indicate a fossil lake environment. Geochemical criteria have been determined, permitting the identification of the geographical origin of all deposits studied. Geological origin is reflected in the barium content: > 100 ppm for sedimentary opals, < 110 ppm for volcanic opals. Several elements influence physical properties such as color or luminescence. Luminescence is activated by uranium (green emission, when $U \geq 1$ ppm and $Fe < 1000$ ppm) or by oxygen-related defects (blue luminescence, when $U < 1$ ppm and $Fe < 1000$ ppm), and inhibited by iron. It was possible to establish a narrow range of relationships between nanostructure, physical properties and the mode of formation of opal.

Key words: opal, photonic crystal, microstructure, nanograin, Raman diffusion, photoluminescence, geochemistry, REE, Ba.