



Available online at www.sciencedirect.com

SCIENCE @ DIRECT®

C. R. Geoscience 336 (2004) 187–196



Minéralogie

Phase de Laves dans la première opale CT bidisperse

Jean-Pierre Gauthier^{a,*}, Emmanuel Fritsch^b, Bertha Aguilar-Reyes^b, Alain Barreau^b, Bernard Lasnier^c

^a *Laboratoire de dynamique de la lithosphère, université Claude-Bernard, Lyon-1, 43, bd du 11-Novembre-1918, 69622 Villeurbanne cedex, France*

^b *Laboratoire de physique cristalline et Centre de microcaractérisation, institut des matériaux Jean-Rouxel (IMN), université de Nantes, 2, rue de la Houssinière, BP 32229, 44322 Nantes cedex 3, France*

^c *Laboratoire de planétologie et géodynamique & laboratoire de gemmologie, université de Nantes, 2, rue de la Houssinière, BP 92208, 44322 Nantes cedex 3, France*

Reçu le 17 juillet 2003 ; accepté après révision le 3 novembre 2003

Présenté par Zdenek Johan

Résumé

Une opale noble CT de l'État de Jalisco (Mexique) présente une structure bidisperse, formée de lépisphères framboïdes de silice, de deux tailles. Cette structure a pu être déterminée à partir de l'observation au MEB d'un échantillon fracturé selon une section proche des plans denses d'empilement. L'étude des marches régulières a permis de décrire le feuillet élémentaire, les positions des deux ensembles de sphères ainsi que le groupe d'espace du modèle théorique, $P6_3/mmc$. Ce type de structure, rare mais déjà observée dans deux opales A du Brésil [Gauthier et al., C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. IIA 320 (1995) 373–379], s'apparente aux phases de Laves, de stœchiométrie AB_2 , dont les modèles sont $MgCu_2$ pour la variété cubique et $MgZn_2$ pour la variété hexagonale. Il semble que cette dernière puisse être privilégiée. *Pour citer cet article : J.-P. Gauthier et al., C. R. Geoscience 336 (2004).*

© 2003 Académie des sciences. Publié par Elsevier SAS. Tous droits réservés.

Abstract

Laves phase in the first bidisperse CT opal. A Mexican opal from the state of Jalisco has a bidisperse, perfectly ordered structure with framboïd silica lepispheres of two different diameters. Its structure has been determined by the observation of a vicinal section, close to a dense plane. Fresh breaks along a vicinal plane emphasized regular steps, which were studied by means of SEM. We have been able to propose unit cell models, theoretical positions of the two sets of spheres, and probable space group, $P6_3/mmc$. This structure arranges similarly to that of a diatomic compound having an AB_2 stoichiometry and corresponds to a cubic ($MgCu_2$ -type) or hexagonal ($MgZn_2$ -type) Laves phase. This last variety seems to be the most probable structure. *To cite this article: J.-P. Gauthier et al., C. R. Geoscience 336 (2004).*

© 2003 Académie des sciences. Publié par Elsevier SAS. Tous droits réservés.

Mots-clés : opale noble CT ; silice ; structure bidisperse ; phases de Laves

Keywords: precious opal CT; silica; bidisperse structure; Laves phases

* Auteur correspondant.

Adresse e-mail : jean-pierre.gauthier@iutb.univ-lyon1.fr (J.-P. Gauthier).

Abridged English version

Gem opals consist of a regularly arranged array of hydrous silica spheres of uniform size, that is monodispersed spheres. In rare occasions, some gem opals have presented a three-dimensional network of spheres of two different diameters, called either 'binary' or 'bidispersed' opals. These rare opals have been mentioned in sedimentary opals from Brazil by Sanders and Murray [9], Sanders [8] and Gauthier and collaborators [5], all in opal A, i.e. amorphous by X-ray diffraction [6].

The present work describes the first bidispersed opal CT (poorly crystallized cristobalite with some tridymitic stacking [2]), found in the Los Laureles mine, near Tequila, Jalisco, Mexico. The bidispersed structure is revealed by attack with a weak hydrofluoric acid solution and examination with the scanning electron microscope. Fractures propagating approximately along a vicinal plane of a dense plane (Fig. 1) show a step-like structure with essentially steps made of small spheres (zone I) and large spheres (zone II). The structure is built up from lepispheres dissolved by chemical attack and cemented by less soluble silica nanograins, which remain and form a negative of the structure, as in many volcanic CT opals (Fig. 2). Details in Fig. 4, corresponding to the squares indicated in Fig. 3, make it possible to see the relative positions of large and small spheres. Several planes are superimposed in the structure (Fig. 5a). In the first plane, formed of small spheres *s* (0.24 μm diam. approx.), one sphere out of two is missing every other row. The second plane is made of large spheres *S* about twice as large (0.47 μm diam. approx.), sitting in the vacancies of the first plane (Fig. 5b). The third plane is identical in structure, each large sphere sitting between three large spheres of the second plane. Finally, small spheres occupy the space left between the large spheres of the second and third planes. The relation between this structure and Fig. 4 is detailed in Fig. 6. The elementary cell generating laterally the layered structure described above is drawn in Fig. 7. Fig. 8 illustrates the zigzag stacking sequence of different layers. Two basic structures may be generated, one ABCABC is cubic and analogous to MgCu_2 , the other ABAB is hexagonal and analogous to MgZn_2 . These are known as Laves phases [7]. The layer stacking sequence demonstrates that the hexagonal structure can

be chosen, with a shift or stacking fault in the middle of the sequence. The discovery of binary opal CT raises again the question of the formation of binary opals. Are the two populations generated and arranged at the same time, or successively? Why do they arrange themselves as a single phase? It is suggested an experimental approach with two groups of monodispersed synthetic silica spheres of appropriate diameter ratio to see how they would arrange themselves. It is also striking that in all bidispersed opals studied so far, would they be opal A or CT, the two spheres populations had the right radius ratio to create Laves phases, and not any other ratio. This tends to prove that sedimentary and volcanic opals form in conditions that are not as dissimilar as commonly accepted.

1. Introduction

Très généralement composée de sphères de silice hydratée isodiamétrales (ensembles *monodisperses*), l'opale noble présente, dans de très rares cas, des arrangements réguliers *bidisperses*, composés de sphères de silice de deux diamètres différents, à la manière d'un cristal diatomique. Ces arrangements mono- ou bidisperses sont responsables des « jeux de couleurs » observés, typiques du phénomène de diffraction de la lumière blanche par un réseau, de paramètres submicroniques.

Plus d'une décennie après la découverte de la structure de l'opale noble par Sanders et son équipe, Sanders et Murray [9] et Sanders [8] font état des premières opales A bidisperses d'Australie, de stœchiométrie AB_2 (arrangement analogue au modèle cristallin du diborure d'aluminium, AlB_2) ou AB_{13} (correspondant à l'alliage AgZn_{13}). Par la suite, Gauthier et al. [5] découvrent, à deux reprises, dans des opales A de Pedro Secundo au Brésil, une structure bidisperse de type AB_2 , dont ils déterminent la structure et le groupe d'espace, Fd_3m .

2. Échantillon et méthodes

Notre échantillon est une opale mexicaine de la mine de Los Laureles, à quelques kilomètres au nord

de la ville de Tequila, dans l'État de Jalisco, obtenue directement du propriétaire de la mine. C'est une opale CT classique [6], composée de cristobalite mal cristallisée, avec une certaine proportion d'empilements tridymitiques [2], semblable aux autres opales CT mexicaines par sa coloration et par son spectre Raman, par exemple [3]. Comme toutes les opales de cette région, elle est trouvée dans des amygdules d'un tuff rhyolitique tertiaire. L'échantillon est un fragment transparent jaune très clair sur gangue, d'environ un centimètre dans sa plus grande dimension. Il montre des teintes de diffraction vives très homogènes (couleurs spectrales verte ou rouge, selon l'orientation). Cet aspect très uniforme laisse pressentir un domaine continu « pseudo-monocristallin ».

Des images de sa micro- à nanostructure ont été obtenues grâce à un microscope électronique à balayage (MEB) Jeol 6400 à effet de champ, permettant une haute résolution. Cette opale a été étudiée à la fois sur cassure fraîche et après attaque HF à 10 % en volume pour en révéler les structures. Il a été métallisé avec une très fine couche d'or palladié.

3. Observations au MEB

Comme la plupart des opales CT [4], notre échantillon ne présente pas de structure remarquable sur la cassure fraîche. On voit toutefois un aspect granulaire au plus fort grossissement, avec un réseau régulier de trous d'environ 200 nm de diamètre dans une matrice constituée de grains de 20 à 40 nm de diamètre. Ces trous représentent des lépissphères dissoutes. Ceci indique que cette opale est véritablement constituée de deux types de silice, l'une plus soluble que l'autre, ayant des indices de réfraction suffisamment différents pour qu'un phénomène de diffraction de la lumière soit observable. Outre la grande régularité dans l'accolement des sphères de silice, des bandes régulièrement espacées semblent séparer des domaines formés de petites sphères s (zones I, larges bandes) de ceux formés de sphères un peu plus grosses S (zones II, stries obliques) (Fig. 1). Ces sphères semblent empilées par strates épaisses successives, à peu près perpendiculaires au plan du cliché, dans une direction sensiblement sud-est–nord-ouest. L'analyse fine des clichés montrera que cette impression première est tout à fait erronée.

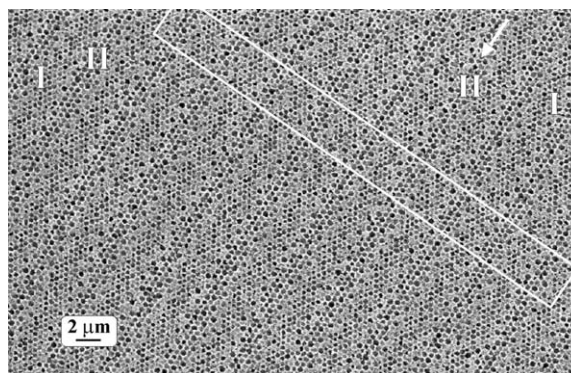


Fig. 1. Aspect au MEB de la surface de fracture de l'échantillon d'opale mexicaine. Noter que les stries sont composées de rangées parallèles qui se décalent progressivement, signe d'une légère désorientation additionnelle du plan vicinal, dans une autre direction que l'axe SW–NE. Ceci s'observe encore mieux sous incidence rasante, dans la direction d'extension latérale des marches. La zone I correspond au plan de base ajouré des petites sphères s_0 . Les grosses sphères S_1 seront détectées dans la zone II. La bande rectangulaire oblique sera reprise et détaillée sur la Fig. 8.

Fig. 1. Electron micrograph of the surface of a break in the Mexican opal sample. Note that the striations are made of parallel rows which shift progressively; this is an indication of a slight additional misorientation of the vicinal face, in another direction than the SE–NW axis. This is even more noticeable observing the image at grazing incidence, in the direction of lateral extension of the steps. Zone I corresponds to the base plane made of s_0 small spheres. Large spheres S_1 are detected in zone II. The oblique rectangular band is detailed in Fig. 8.

Plusieurs éléments rendent délicate la détermination structurale que nous nous proposons d'effectuer. D'une part, lors de la fracturation de la roche, les lépissphères ont été sectionnées à des niveaux divers, au-dessus ou au-dessous du plan diamétral, de sorte que leur section apparente ne rend pas toujours compte du diamètre réel du noyau et la distinction des deux ensembles de sphères de ce réseau bidisperse s'en trouve malaisée. Il en découle d'ailleurs une inversion de contraste : lorsque le cœur est sectionné, il apparaît en sombre sur les clichés (Fig. 2), ce qui nous amènera par la suite à travailler sur un « négatif ». Quant au contour externe de chaque lépissphère de silice soluble, il est difficile à cerner, du fait de la nature granulaire de la matrice : pour simplifier la discussion, nous utiliserons dorénavant le terme de « sphères » pour désigner les lépissphères dissoutes.

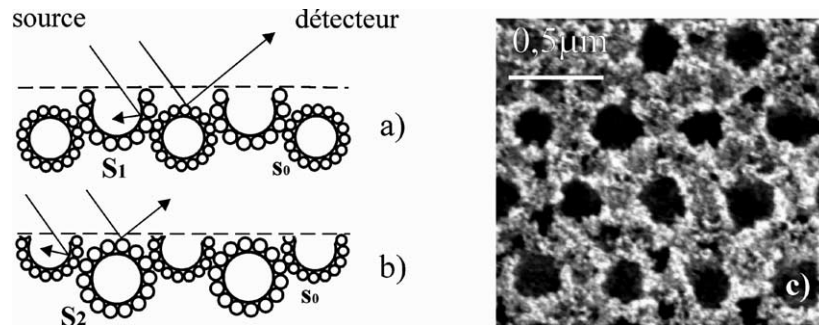


Fig. 2. Schéma permettant d'interpréter l'inversion du contraste dans une opale à structure « framboise ». Selon le niveau de la surface de fracture (a) ou (b), les sphères s apparaissent en clair ou en sombre. La même remarque serait valable pour les sphères S . (c) Cliché à fort grossissement montrant le sectionnement des « framboises ».

Fig. 2. Scheme interpreting contrast inversion in a 'framboise'-type opal. Depending on the level, (a) or (b), at which the fracture intersects the spheres, the s spheres appear light or dark. The same comment applies to the S spheres. (c) High-magnification micrograph illustrating the section through the 'framboise'-type structure.

4. Analyse topologique

L'observation méticuleuse des zones de types I et II et d'autres fragments de cet échantillon, correspondant à des sections dans d'autres directions, montre qu'il ne s'agit pas d'un système alterné de strates de sphères S et s perpendiculaires au plan de la photo, ni de micromaillage régulier, donnant lieu par exemple à du polytypisme. Les zones I ou II correspondent en fait à des gradins successifs de plans denses, générés par la fracture de l'échantillon selon un plan très voisin des plans compacts de la structure, subparallèles au plan du cliché de la Fig. 3.

Nous décrivons donc chaque strate élémentaire, non seulement dans les zones I et II, mais aussi à leurs frontières, qui ne constituent pas des marches abruptes, mais des zones de transition de plus ou moins faible largeur. Avec quelques agrandissements, nous pouvons tirer les éléments décisifs nécessaires au positionnement des deux types de sphères, S et s , de rayons R et r , respectivement. Insistons sur le fait que nous donnerons non seulement leurs positions absolues dans chaque strate, mais également les positions relatives d'une strate à la suivante.

À cet effet, nous avons utilisé un cliché de MEB enregistré à un grossissement un peu plus élevé (Fig. 3). En tenant compte de la remarque précédente sur l'inversion des contrastes en surface de fracture, nous avons, par traitement informatique, effectué un « négatif » de la moitié inférieure de la micrographie. L'on perçoit plus facilement l'empilement des sphères de

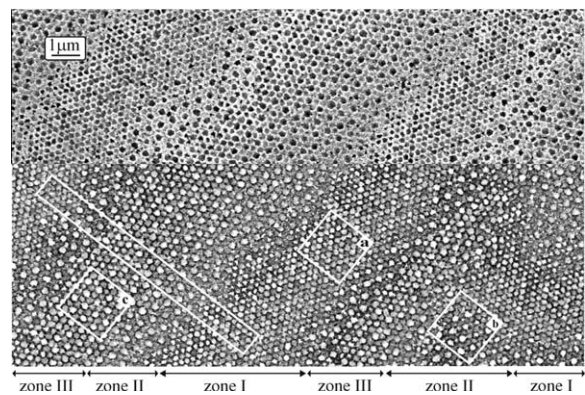


Fig. 3. Agrandissement d'une région similaire à celle de la Fig. 1. Image de la structure le long d'un plan vicinal à l'aide des prélèvements (a), (b) et (c) effectués dans les zones I et II ou dans la zone III (intermédiaire entre I et II, lorsqu'on se dirige de la droite vers la gauche). La partie supérieure du cliché est en positif, la partie inférieure en négatif. Les zones carrées sont reprises sur la Fig. 4 et la bande rectangulaire sur la Fig. 6.

Fig. 3. Magnification of a region such as that seen in Fig. 1. Image of the structure along a vicinal plane using square samples (a), (b) and (c) taken from zones I and II, or in zone III (intermediate between I and II, going from right to left). The top part of the image is a positive, whereas the bottom part is a negative. The square zones are detailed in Fig. 4 and the rectangular band in Fig. 6.

silice (l'image en « négatif » des trous, correspond à la position des sphères avant attaque à l'acide). Nous avons isolé des figures hexagonales caractéristiques de chaque zone (Fig. 4) pour lesquelles nous décrivons ci-dessous l'arrangement des sphères de silice.

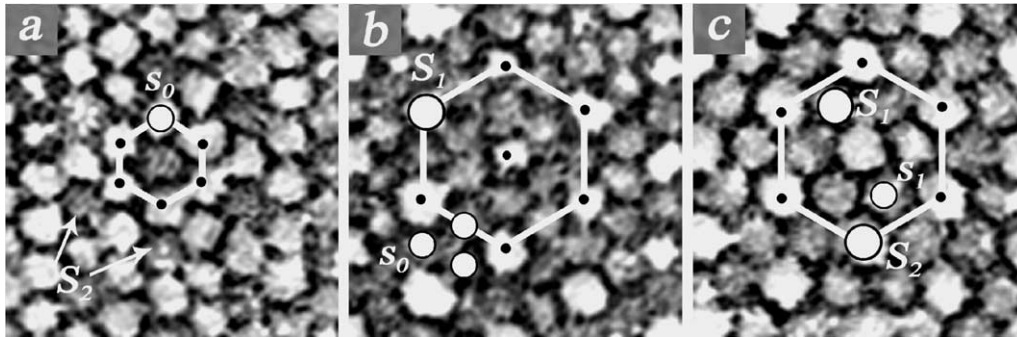


Fig. 4. Arrangements observés dans diverses régions de la Fig. 3. (a) Plans lacunaires de sphères s_0 dans une zone I. Les sphères S_0 , situées au-dessous de ce plan, plus sombres, s'observent à travers les lacunes constituées par l'hexagone de sphères s . (b) Arrangement hexagonal de sphères S_1 dans une région II, au-dessus des lacunes du plan précédent et donc au-dessus des sphères S_0 . (c) Arrangement hexagonal, dans une zone III, des sphères S_2 : chacune d'elles s'installe sur trois sphères S_1 du plan précédent pour former un tétraèdre. Sur cette photo isolée, il n'est pas évident de différencier, sur l'hexagone intérieur, les sphères additionnelles s_1 des sphères S_1 , de niveau très voisin. Échelle : le petit hexagone de la Fig. 4a vaut $2r = 0,237 \mu\text{m}$, alors que les grands hexagones des Figs. 4b et 4c ont pour côté $4r$.

Fig. 4. Arrangements observed in various regions of Fig. 3. (a) Planes of s_0 spheres in zone I. The darker S_0 spheres, located below this plane, are seen through the vacancies in the centre of hexagons made of s spheres. (b) Hexagonal arrangement of S_1 spheres in zone II, above the vacancies of the plane below, and therefore above S_0 spheres. (c) Hexagonal arrangement of S_2 spheres in zone III: each of them is set on three S_1 spheres from the plane below, the whole forming a tetrahedron. On this isolated picture, it is somewhat hard to separate, on the inside hexagon, the additional s_1 spheres from the S_1 spheres, which are at approximately the same level. Scale: the small hexagon on Fig. 4a measures $2r = 0.237 \mu\text{m}$ whereas the large hexagons of Figs. 4b and 4c measure $4r$ on the side.

4.1. Zones I

Ces régions, apparemment constituées de plans compacts de petites sphères s , paraissent les plus simples à identifier. Dans chacune des directions principales à 60° les unes des autres, une sphère sur deux est absente, dans une rangée sur deux. À travers les lacunes que nous décrivons, se profile un autre ensemble de sphères, probablement plus grosses (puisqu'elles n'ont pu se loger dans les lacunes), dont on aperçoit la surface granuleuse. Le fait que ces sphères S , notées S_0 à ce niveau, s'appuient et se projettent à travers une lacune de même taille que les sphères s , indexées s_0 pour ce plan, de la couronne hexagonale environnante (centre de la Fig. 4a) explique pourquoi, au premier abord, la zone I donnait l'impression d'un plan compact monodisperse tout à fait classique. L'existence de ces sphères S_0 sera confirmée plus tard.

4.2. Zones II

Dans ces régions, on retrouve le plan compact sous-jacent de sphères s_0 , à trous périodiques, sur lesquels s'installent des sphères S , plus grosses, que

l'on indexera S_1 . Elles se situent aux sommets et au centre de l'hexagone tracé sur la Fig. 4b. On retrouve, à l'intérieur, la couronne de sphères s_0 , siège de la sphère centrale S_1 . Notons que ces sphères S_1 ne sont pas en empilement compact, et il y a donc de la place pour y loger d'autres sphères.

4.3. Zones III

Les observations précédentes montrent que, sur la Fig. 1, l'escalier que constituent les différents gradins s'élève de la droite vers la gauche. En se propageant dans cette direction, il n'y a pas d'information supplémentaire à recueillir au passage d'une zone I à une zone II. Au contraire, la région de transition entre une zone II et une zone I, toujours dans le même sens de déplacement, est primordiale pour identifier le mode d'arrangement de l'ensemble. Nous appellerons zone III cette région, plus ou moins étroite, qui, dans le sens ascendant, rend compte de l'étage d'empilement précédant immédiatement le nouveau plan lacunaire de petites sphères s , qui seront indexées s_2 . Sur trois sphères S_1 du niveau précédent, vient s'appuyer une nouvelle sphère, qui sera justement l'analogue des

sphères S_0 définies précédemment. Ces quatre grosses sphères définissent un tétraèdre.

Mais, si l'on observe l'intérieur de l'hexagone matérialisé sur la Fig. 4c, il y a au centre une sphère S_2 , qui semble s'appuyer, non pas sur trois sphères S_1 , mais sur une couronne de six sphères, dont il est difficile d'estimer le diamètre (on rappelle d'ailleurs que ce que l'on voit, ce sont les négatifs des sphères et non leur pourtour). En anticipant un peu sur la modélisation de la structure, indiquons qu'il y a bien trois sphères S_1 et les trois autres sont des sphères s , que l'on indexera s_1 , comblant ainsi les vides laissés entre les deux plans de sphères S_1 et S_2 .

5. Modélisation

La Fig. 5a présente une construction du modèle théorique tirée des observations faites sur les trois zones I, II et III, vues de dessus. Dans ce modèle, nous soulignons également par un hexagone chacun des assemblages sélectionnés sur la Fig. 4. La Fig. 5b représente cette construction de profil, qui nous permettra de décrire le feuillet élémentaire compris entre les plans lacunaires s_0 et s_2 .

Il faut naturellement vérifier qu'il y a bien cohérence entre les dimensions des hexagones de la Fig. 4 et les valeurs correspondantes du modèle. Le côté de chaque hexagone a été évalué à l'aide de mesures sur 10 intervalles sur les rangées correspondantes entre sphères s_0 ou S_1 ou S_2 . La distance entre deux sphères s_0 (qui est aussi égale à leur diamètre) a été estimée à $0,237 \pm 0,005 \mu\text{m}$ et à $0,47 \pm 0,007 \mu\text{m}$ pour les sphères S_1 ou S_2 . Le rapport entre ces deux mesures est très voisin du rapport théorique calculé, égal à 2.

5.1. Positionnement des sphères s_1

Nous avons vu que, dans la zone II, seules des sphères S_1 apparaissent au-dessus des sièges hexagonaux de sphères s_0 . Dans la zone III (Fig. 4c), l'intervalle entre les sphères S_1 est comblé par un deuxième ensemble de sphères et, en raison de l'impossibilité de mesurer avec exactitude leurs diamètres ou même de distinguer une réelle différence entre eux, nous ne pouvons décider de la position effective de ces deux ensembles, l'un de sphères S_1 , l'autre de sphères s_1 .

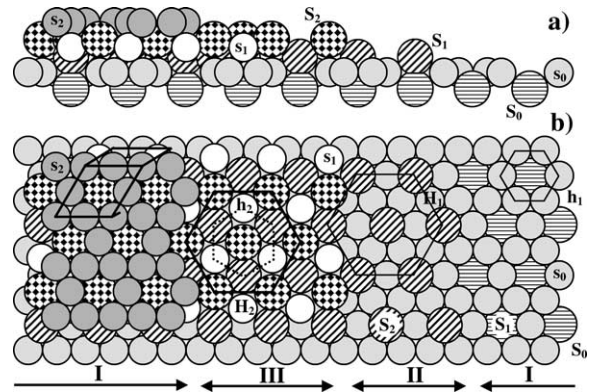


Fig. 5. Schéma d'empilement en gradins des deux types de sphères S et s , permettant d'interpréter le cliché de la Fig. 1 : (a) vue de profil et (b) vue de dessus. Les divers hexagones matérialisés par leur contour correspondent aux agrandissements de la Fig. 4 et ont permis la détermination du feuillet élémentaire. À gauche, l'ébauche de la brique élémentaire que nous retrouverons sur la Fig. 7.

Fig. 5. Scheme of a step-like segment of the stacking of the two types of spheres S and s , to be related directly to Fig. 1: (a) profile view and (b) view from above. The various hexagones outlined correspond to details in Fig. 4 and are the basis for the determination of the elementary layer. On the left, the outline of the unit cell detailed in Fig. 7.

Mais si l'on étudie attentivement, sur la Fig. 6, la bande découpée dans la Fig. 3, on pourra distinguer ces deux ensembles. Nous considérerons sur cette image, ainsi que sur le modèle (Fig. 5b), les deux directions horizontales R et R' , de droite à gauche. La «rangée» R commence dans la zone I par des sphères s_0 , avec d'ailleurs, une fois sur deux, une lacune au travers de laquelle on aperçoit les sphères S_0 (un peu plus sombres) du plan sous-jacent. Puis, le long de cette même «rangée», on saute au plan supérieur dans la zone II et l'on continue à avancer avec un ensemble de sphères S_1 . Celui-ci s'interrompt dans la zone III où commence, mais avec un décalage latéral, la rangée R' de sphères S_2 du plan suivant.

6. Définition du feuillet élémentaire

Si maintenant l'on suit, toujours vers la gauche sur la Fig. 6, à partir de cette zone III de transition, la rangée de ces nouvelles sphères S_2 en se dirigeant vers la zone I voisine, on constate que ces sphères s'estompent, passant sous le plan lacunaire de sphères s_2 de la nouvelle zone I. Elles se retrouvent vis-à-vis

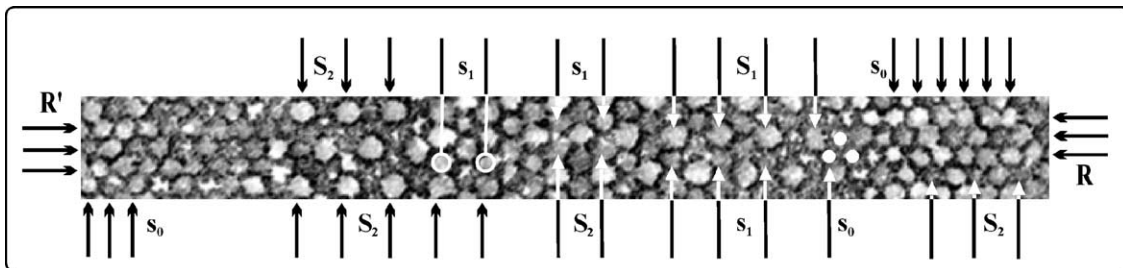


Fig. 6. Détail de la Fig. 4. Cette coupe dans une direction particulière montre le décalage des rangées de sphères, lorsque l'on traverse les diverses zones. Elle montre notamment que, même si la distinction entre sphères S_1 et s_1 sur le cliché de la Fig. 4c ne pouvait pas être faite, en raison de la difficulté d'évaluation des diamètres, il est cependant possible d'attribuer le bon site à S_1 et s_1 , respectivement.

Fig. 6. Detail of Fig. 4. This section made in a particular direction shows the shift of sphere rows along the successive zones. It demonstrates that even if it is difficult to separate S_1 and s_1 spheres on Fig. 4c because it is difficult to evaluate their diameter, it is nevertheless possible to attribute the correct position to S_1 et s_1 spheres, respectively.

du plan s_2 , dans la même position que les sphères S_0 que l'on apercevait précédemment à travers les lacunes du plan compact s_0 . Le cycle recommence donc, avec de nouvelles strates.

Si l'on reprend la partie gauche du modèle compact de la Fig. 5a et si l'on en fait une représentation éclatée (Fig. 7a), on obtient la « brique élémentaire » à la base de l'empilement. Notons dès maintenant que l'arrangement de ce feuillet élémentaire, compris entre les plans s_0 et s_2 , est identique à celui trouvé dans une opale du Brésil [5]. C'est pour cela que nous pensons que l'ensemble s_1 correspond, comme s_0 et s_2 , à de petites sphères de rayon r . Nous raisonnerons donc sur cette base pour discuter les encombrements stériques. Ces sphères s_1 s'appuient par le bas sur trois sphères du plan s_0 et par le haut sur trois sphères du plan s_2 (coordinnence octaédrique).

6.1. Rapport théorique R/r et hauteur des sphères S_1 ou S_2

Les sphères s_0 , s_1 et s_2 de la « brique élémentaire » (Fig. 7b) emprisonnent, en position symétrique par rapport au centre de cette brique, les deux sphères S_1 et S_2 . En fait, chacune d'elles est dans une cage tétraédrique, dont les faces sont composées de couronnes hexagonales de six sphères s à centres ajourés. Tout se passe comme si l'on avait retiré les sphères s du centre de ces hexagones, en les remplaçant par une sphère unique S . Dans cette cage tétraédrique de côté $6r$, de hauteur $6r\sqrt{2}/\sqrt{3}$, la sphère centrale de type S_1 se trouve à un quart de la hauteur, soit $h = r\sqrt{3}/\sqrt{2}$.

Dans ces conditions, on peut aisément calculer le rayon théorique R d'une sphère S , supposée au contact des 12 sphères s , par rapport au rayon r de celles-ci. Le calcul donne un rapport $R/r = (\sqrt{5,5} - 1) = 1,346$.

Cependant, avec un tel rapport, la sphère S dépasse par rapport au plan du siège constitué par chaque face du tétraèdre ajouré. Et, comme de part et d'autre de cette face (par exemple le plan de base s_0), existe un couple de sphères S_0 et S_1 , il y a une apparente incompatibilité. Dans une structure atomique, elle est levée par une interpénétration des orbitales (liaison covalente). Dans l'opale bidisperse du Brésil, le problème avait été naturellement résolu par la pression environnante qui avait « polyédrisé » les sphères S , évitant ainsi le dépassement de chacune d'elles au travers de la lucarne. Dans le cas présent de l'opale de Jalisco, il est possible que l'adaptation se fasse au niveau de l'arrangement des nanograins de silice formant la surface externe des lépisphères.

La structure du feuillet théorique est donc celle que l'on avait obtenue dans l'opale du Brésil [5]. Sa hauteur, calculée à partir de l'arête s_0 , s_1 , s_2 sur la Fig. 7 entre plans s_0 et s_2 est : $c_f = 4r\sqrt{2}/\sqrt{3}$.

La hauteur relative de la sphère S_1 dans le feuillet est alors $h/c_f = 3/8$; celle de la sphère S_2 est de $5/8$ (Fig. 7a).

7. Succession des feuillets

Nous venons de donner une description du feuillet élémentaire pouvant générer l'ensemble de la structure. Si l'on repère les positions projetées dans le

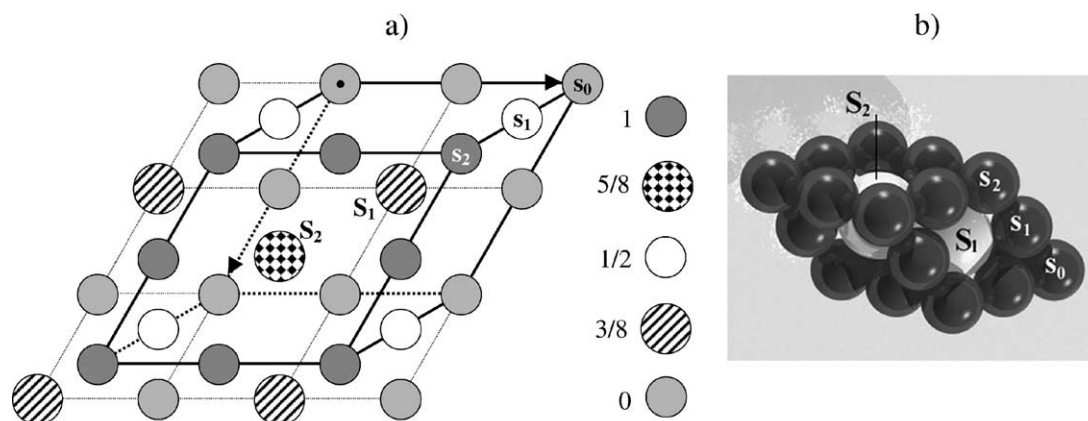


Fig. 7. Brique élémentaire correspondant à la structure du feuillet compris entre les plans s_0 et s_2 . (a) En projection sur le plan de base ; (b) Modèle tridimensionnel. Pour mieux apercevoir les sphères S_1 et S_2 , il a subi une rotation par rapport au modèle plan. La même arête, marquée par les sphères s_0 , s_1 , s_2 , est repérable sur les deux représentations. La maille élémentaire de la Fig. 9 tiendra compte de la superposition de deux feuillets analogues à celui-ci, mais en positions respectives **A** et **B**. Les vecteurs de base dans le plan horizontal de la brique élémentaire seront conservés, mais le paramètre vertical de la maille hexagonale aura une valeur correspondant à l'épaisseur de deux feuillets.

Fig. 7. The elementary brick corresponding to the structure of the layer comprised between planes of spheres s_0 and s_2 . To better see the S_1 and S_2 spheres, it has been rotated compared to the planar model. The same face junction, marked by s_0 , s_1 , s_2 spheres, can be seen on both representations. The elementary unit cell in Fig. 9 takes into account the stacking of two layers such as this one, but in respective **A** and **B** positions. Base vectors in the horizontal plane of the elementary brick are preserved, but the vertical parameter of the hexagonal cell has a value corresponding to the thickness of two layers.

même plan horizontal des plans s_0 et s_2 , on constate un glissement de l'un par rapport à l'autre, égal à $2/3$, $1/3$ ou $1/3$, $2/3$ des paramètres du plan de base (Fig. 7). Pour chaque nouveau feuillet, un tel glissement sera nécessaire, correspondant au décalage de position horizontale des sphères S_1 et S_2 , mis en évidence en zone III.

Sachant qu'il y a très classiquement deux possibilités (positions **B** ou **C**) pour installer les sphères S_2 sur les sphères S_1 elles-mêmes en position **A**, les deux types fondamentaux d'empilement de cette structure seront : **ABCABC** ou **ABAB** (analogues aux empilements compacts 3C ou 2H de nombreux éléments métalliques monoatomiques ou à un composé diatomique tel que ZnS, dont les variétés hexagonale et cubique sont, respectivement, la würtzite et la blende). L'empilement des feuillets dont nous venons de décrire l'arrangement peut conduire à des structures idéales de type cubique (dont le modèle est $MgCu_2$) ou hexagonal ($MgZn_2$). Ces structures sont connues sous le nom de phases de Laves [7]. Mais des variantes polytypiques peuvent également être attendues.

Dans le cas du composé intermétallique Co_2Ta , Dragsdorf et Forgeng [1] schématisent les phases de Laves α ou β en ne représentant que l'empilement des tétraèdres de tantale. On s'aperçoit alors que le sous-réseau de tantale s'organise comme le carbone dans le diamant, pour la variété cubique, et comme le carbone dans le graphite, pour la variété hexagonale. Est-il alors possible de savoir si l'une ou l'autre phase est privilégiée dans l'empilement des tétraèdres de sphères **S**, ou bien y a-t-il une succession aléatoire des positions **A**, **B** et **C**, créant ce qu'on a l'habitude d'appeler un désordre unidimensionnel ?

Bien entendu, toutes les variantes peuvent être attendues, depuis le maillage polysynthétique à désordre unidimensionnel (dans la direction d'empilement) jusqu'aux séquences parfaitement reproductibles de nature polytypique. Dans le cas du présent matériau, il ne sera pas évident d'exclure ou de privilégier telle ou telle séquence, ne connaissant pas la nature des forces à longue distance reliant les moins proches voisins.

Il nous a paru intéressant d'essayer, sur la Fig. 8 (agrandissement de la bande encadrée dans la Fig. 1), de relever la séquence d'empilement. Nous l'avons

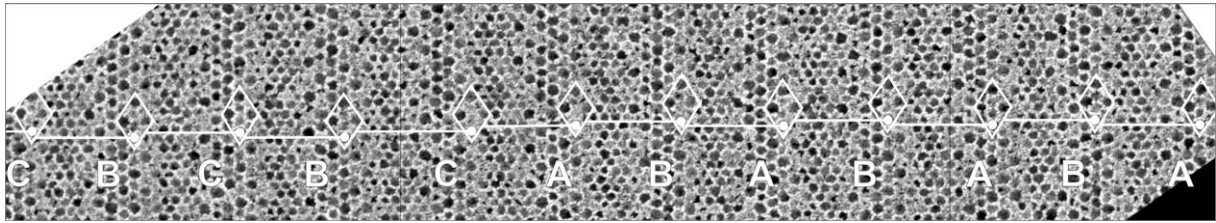


Fig. 8. Agrandissement d'une portion de la bande de type I, montrant le décalage, strate par strate, des losanges de sphères S_1 sur les sièges hexagonaux composés de sphères s_0 , conduisant à la séquence zigzag d'empilement, de droite à gauche, ABABABACBCBC.

Fig. 8. Magnification of a portion of the type-I band, showing the shift, layer after layer, of rhombs of S_1 spheres, on the hexagonal seats made of s_0 spheres, leading to a zigzag stacking sequence, from right to left, ABABABACBCBC.

matérialisée par des traits horizontaux marquant le niveau **A**, **B** ou **C** des sphères S_1 appartenant à des losanges facilement repérables au bord gauche des zones I. Nous constatons que, dans cette zone d'observation malheureusement trop limitée, la séquence est principalement de type 2H (**ABAB** ou **CBCB**). La discontinuité de séquence est marquée ci-dessous par une flèche sur la succession lue de droite à gauche sur la Fig. 8, avec apparition d'une lamelle cubique BACB :

↓
A B A B A B A C B C B C

Les deux moitiés semblent avoir été décalées par cisaillement (phénomène qu'il n'est pas rare d'observer dans ce type de matériau) d'une quantité égale à $1/3$, $2/3$ ou $2/3$, $1/3$ des paramètres horizontaux de la maille d'un empilement de type 2H. Ainsi, bien que relativement courte, la séquence observée privilégie nettement la phase de Laves $MgZn_2$ ou $\alpha-Co_2Ta$ (type 2H ou ABAB), plutôt que $MgCu_2$ ou $\beta-Co_2Ta$ (type 3C ou ABCABC) ou $\gamma-Co_2Ta$ (type 4H ou ABCBACB) – voir [1].

8. Maille cristallographique et groupe de symétrie

En privilégiant donc une structure hexagonale, nous avons une maille cristallographique extraite de deux feuillet superposés, analogues à celui de la Fig. 7, en positions respectives **A** et **B**. Elle a pour paramètres $a_h = b_h = 2r$ et $c_h = 2c_f = 8r\sqrt{2}/\sqrt{3}$. Les caractéristiques de cette structure sont les suivantes.

- Formule stœchiométrique : AB_2 ou ici $S(s)_2$.
- Nombre d'unités dans la maille : 4.
- Système cristallin : hexagonal.
- Groupe d'espace : $P6_3/mmc$.

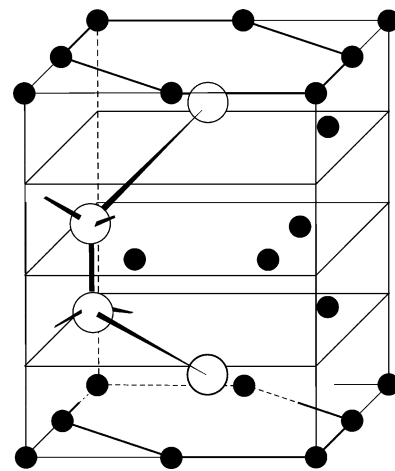


Fig. 9. Maille hexagonale, simulant l'empilement idéal construit à partir du feuillet élémentaire trouvé expérimentalement. Elle correspond à la phase de Laves de type $MgZn_2$.

Fig. 9. Hexagonal cell, simulating the ideal stacking built from the elementary layer found experimentally. It corresponds to a $MgZn_2$ -type Laves phase.

Paramètres de maille : $a_h = b_h = 0,237 \pm 0,005 \mu m$,
 $c_h = 0,774 \pm 0,005 \mu m$.

Positions des 12 sphères :

- 4 sphères **S**, $1/2, 1/2, \pm 3/16; 5/6, 1/6, 1/2 \pm 3/16$
- 8 sphères **s**, $0, 0, 0; 1/2, 0, 0; 0, 1/2, 0; 1/6, 5/6, \pm 1/4; 1/3, 1/6, 1/2; 5/6, 2/3, 1/2; 1/3, 2/3, 1/2$.

La hauteur du réseau de sphères S_1 par rapport au plan de base des sphères s_0 n'a pu être mesurée. À défaut, nous pouvons prendre sa valeur théorique, qui serait $h = r\sqrt{3}/\sqrt{2} = 0,145 \mu m$. Notons qu'elle pourrait être évaluée au moyen du microscope à forces

atomiques. La hauteur relative des sphères S_1 dans la maille à deux feuillets est de 3/16 et 11/16 et celle des sphères S_2 de 5/16 et 13/16. La maille est représentée sur la Fig. 9, dans laquelle nous avons amorcé les liaisons des tétraèdres de sphères S qui, dans cette maille hexagonale, correspondent à un sous-réseau de type graphite.

9. Discussion et conclusion

Outre la détection, pour la première fois, d'une rare opale bidisperse d'origine volcanique, l'aspect novateur de ce travail réside dans la détermination de la structure de cette opale à partir des gradins d'une face vicinale. Nous avons eu la chance, sur une fracture faite au hasard, d'obtenir un plan vicinal, très voisin des plans denses d'empilement. Du fait que les plans successifs ne sont pas tous identiques comme dans une structure monodisperse, il a été possible d'établir une maille en suivant les gradins réguliers apparaissant sur les micrographies. Plus encore, en suivant progressivement chaque marche, les décalages constatés dans la superposition des séquences nous ont permis de décider, entre deux structures théoriques possibles, de type phases de Laves, quelle était celle apparemment installée dans cet arrangement bidisperse.

Les questions amenées par une telle structure naturelle sont les suivantes. Quelles conditions locales président, non seulement à la formation de deux ensembles monodisperses différents, mais aussi à l'existence d'un rapport entre leurs rayons justement égal à celui qui permet l'obtention d'une phase de Laves (4/3 environ) ? Y a-t-il deux apports successifs ou est-ce un système bimodal, régi par un mécanisme unique ? Les sphères s'empilent-elles l'une après l'autre, trouvant progressivement leur place en fonction de l'encombrement stérique ? Ou bien forment-elles au préalable des agrégats impliquant des liaisons hydrogène (dues aux groupements hydroxyles de la silice hydratée), par exemple à partir d'une paire de sphères S liées entre elles par une couronne de six sphères s , pour laquelle il faudrait là aussi justifier l'existence d'un ensemble bidisperse et comprendre également le mécanisme d'empilement stérique ultérieur ?

Il serait intéressant d'envisager des essais de synthèse par mélange de deux ensembles calibrés dans le bon rapport, même si la fabrication artificielle de

sphères de silice à partir de composés organiques silicatés est notablement différente de la formation d'opale naturelle. Et même si l'on réussissait de cette manière à obtenir un tel arrangement, cela ne rendrait pas compte d'un éventuel mécanisme bimodal de formation des sphères S et s .

L'échantillon que nous avons étudié n'amène pas de réponse directe aux questions ci-dessus, mais une contrainte supplémentaire importante : le même feuillet de base a été obtenu à partir de deux environnements géologiques, sédimentaire [5] et volcanique, considérés a priori comme radicalement différents. Ceci veut dire que le processus d'obtention de l'opale bidisperse, CT ou A, en environnement volcanique ou sédimentaire, est fondamentalement le même. Nous proposons comme hypothèse de travail qu'il s'agit probablement, dans les deux cas, d'un processus essentiellement supergène, où l'eau majoritairement météoritique dissout une partie de la silice dans l'encaissant (grès ou tuff) pour la déposer dans les espaces libres, le plus vraisemblablement sous forme de gel. À partir de ce gel s'élaborera la structure bidisperse dans des conditions exceptionnelles et qui restent à préciser.

Références

- [1] R.D. Dragsdorf, W.D. Forgeng, The intermetallic phases in the cobalt-tantalum system, *Acta Crystallogr.* 15 (1962) 531–536.
- [2] J.M. Elzea, S.B. Rice, TEM and X-ray diffraction evidence from cristobalite and tridymite stacking sequences in opal, *Clays Clay Miner.* 44 (4) (1996) 492–500.
- [3] E. Fritsch, B. Rondeau, M. Ostrooumov, B. Lasnier, A.M. Marie, A. Barreau, J. Wery, J. Connoué, S. Lefrant, Découvertes récentes sur l'opale, *Rev. Gemmol. AFG* 138–139 (1999) 34–40.
- [4] E. Fritsch, M. Ostrooumov, B. Rondeau, A. Barreau, D. Albertini, A.-M. Marie, B. Lasnier, J. Wery, Mexican gem opals: nano- and microstructure, origin of color and comparison with other common opals of gemmological significance, *Aust. Gemmol.* 21 (2002) 230–233.
- [5] J.P. Gauthier, J. Caseiro, S. Rantsordas, D. Bittencourt Rosa, Nouvelle structure d'empilement compact dans de l'opale noble du Brésil, *C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. IIA* 320 (1995) 373–379.
- [6] J. Jones, R. Segnit, The nature of opal, nomenclature and constituent phases, *J. Geol. Soc. Aust.* 18 (1) (1971) 57–68.
- [7] F. Laves, *Theory of Alloys Phases*, American Society for Metals, Cleveland, OH, 1956, pp. 124–198.
- [8] J.V. Sanders, Close-packed structures of spheres of two different sizes. I. Observation on natural opals, *Phil. Mag. A* 42 (1980) 705–720.
- [9] J.V. Sanders, M.J. Murray, Ordered arrangements of spheres of two different sizes in opal, *Nature* 275 (1978) 201–202.