

2018

DIPLÔME D'UNIVERSITÉ DE GEMMOLOGIE

présenté

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

par

Melle. Sarah CHAMARD-BOIS

*Valorisation de la page « diamant » du site  
web [www.GemNantes.fr](http://www.GemNantes.fr)*

soutenu publiquement le 01 juin 2018  
au Département des Sciences de la Terre et de l'Univers  
devant la commission d'examen composée de :

|                  |                              |                |
|------------------|------------------------------|----------------|
| M. E. FRITSCH    | Professeur                   | Président      |
| M. B. RONDEAU    | Maître de Conférences        | Vice-Président |
| M. F. NOTARI     | Directeur, GGTL Laboratories | Examineur      |
| M.C. EWELS       | Chargé de Recherches         | Examineur      |
| Mme. C. GUIVEL   | Maître de Conférences        | Examineur      |
| M. S. KARAMPELAS | Gemmologue indépendant       | Examineur      |
| M. B. LASNIER    | Professeur émérite           | Invité         |

## Remerciements

Je tiens à remercier M. Fritsch et M. Rondeau pour m'avoir encadrée et conseillée dans ce travail.

Merci à M. Notari, M. Hainschwang et toute l'équipe du GGTL-Laboratories Switzerland où j'ai effectué un stage me permettant d'avancer efficacement ce mémoire.

Merci aux divers contributeurs :

- A. Delaunay du Laboratoire Français de Gemmologie
- G. Gay
- M. Duranton

Merci à tous les dugistes de la promo 2015/2016.

Une pensée particulière à L. Pinsault, acolyte gemmologue.

Merci à mes proches de m'avoir soutenue et motivée pour aller jusqu'au bout.

Merci à Charlie pour son soutien quotidien.

# Sommaire

|                                                                   |           |
|-------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Introduction.....</b>                                          | <b>1</b>  |
| <b>1. Quelques diamants célèbres étudiés par l'équipe .....</b>   | <b>2</b>  |
| <b>2. Caractéristiques du diamant.....</b>                        | <b>5</b>  |
| 2.1. Structure atomique, propriétés Raman .....                   | 5         |
| 2.2. Eclat et dispersion (les "feux" du diamant) .....            | 6         |
| 2.3. Morphologie cristalline .....                                | 7         |
| 2.3.1. Formes de croissance .....                                 | 7         |
| 2.3.2. Croissance mixte et groupement de plusieurs cristaux ..... | 8         |
| 2.3.3. Formes de dissolution .....                                | 9         |
| 2.4. Impuretés chimiques.....                                     | 9         |
| 2.4.1. Lacune .....                                               | 9         |
| 2.4.2. L'azote .....                                              | 10        |
| 2.4.3. L'hydrogène.....                                           | 15        |
| 2.5. La couleur des diamants.....                                 | 16        |
| 2.5.1. Les diamants bruns.....                                    | 16        |
| 2.5.2. Les diamants jaunes .....                                  | 17        |
| 2.5.3. Les diamants gris .....                                    | 17        |
| 2.5.4. Les diamants roses, rouges et pourpres.....                | 18        |
| 2.5.5. Les diamants bleus .....                                   | 18        |
| 2.5.6. Les diamants verts.....                                    | 19        |
| 2.5.7. Les diamants noirs.....                                    | 20        |
| 2.5.8. Les diamants blancs.....                                   | 21        |
| 2.5.9. Les diamants orange.....                                   | 21        |
| 2.5.10. Les diamants violets .....                                | 21        |
| 2.6. Caractéristiques internes .....                              | 22        |
| 2.6.1. Les inclusions.....                                        | 22        |
| 2.6.2. Graining .....                                             | 24        |
| <b>3. Géologie du diamant.....</b>                                | <b>25</b> |
| 3.1. Géologie du diamant gemme .....                              | 25        |
| 3.1.1. Les roches diamantifères.....                              | 25        |
| 3.1.2. Les inclusions dans les diamants gemmes .....              | 25        |
| 3.2. Gisements de diamant non gemme .....                         | 29        |
| 3.3. Exploitation .....                                           | 31        |
| 3.3.1. Historique des découvertes des gisements de diamants.....  | 31        |

|           |                                                                     |           |
|-----------|---------------------------------------------------------------------|-----------|
| 3.3.2.    | Gisements primaires et gisements secondaires .....                  | 31        |
| 3.3.3.    | Méthodes d'exploitation et métallurgie du diamant .....             | 33        |
| <b>4.</b> | <b>Classification qualitative du diamant (gradation) .....</b>      | <b>34</b> |
| 4.1.1.    | Couleur .....                                                       | 34        |
| 4.1.2.    | Pureté .....                                                        | 35        |
| 4.1.3.    | Taille .....                                                        | 38        |
| 4.1.3.1.  | Proportions .....                                                   | 40        |
| 4.1.3.2.  | Symétrie .....                                                      | 41        |
| 4.1.3.3.  | Poli .....                                                          | 42        |
| 4.1.4.    | Masse .....                                                         | 42        |
| 4.1.5.    | Fluorescence .....                                                  | 43        |
| <b>5.</b> | <b>Classification infrarouge du diamant .....</b>                   | <b>45</b> |
| 5.1.      | Type II .....                                                       | 45        |
| 5.1.1.    | Type IIa .....                                                      | 45        |
| 5.1.2.    | Type IIb .....                                                      | 46        |
| 5.2.      | Type I .....                                                        | 46        |
| 5.2.1.    | Type Ia .....                                                       | 46        |
| 5.2.1.1.  | Types IaA .....                                                     | 46        |
| 5.2.1.2.  | Type IaB .....                                                      | 47        |
| 5.2.1.3.  | Type IaAB .....                                                     | 48        |
| 5.2.2.    | Type Ib .....                                                       | 48        |
| <b>6.</b> | <b>Les traitements du diamant .....</b>                             | <b>50</b> |
| 6.1.      | Irradiation seule .....                                             | 50        |
| 6.2.      | Irradiation plus chauffage .....                                    | 51        |
| 6.3.      | Traitement HPHT .....                                               | 54        |
| 6.4.      | Traitements multiples .....                                         | 55        |
| 6.5.      | Forages laser .....                                                 | 56        |
| 6.6.      | Remplissage de fractures .....                                      | 56        |
| 6.7.      | Couches minces .....                                                | 56        |
| <b>7.</b> | <b>Les synthèses du diamant .....</b>                               | <b>58</b> |
| 7.1.      | Diamant synthétique HPHT .....                                      | 59        |
| 7.1.1.    | Principe .....                                                      | 59        |
| 7.1.2.    | Critères de reconnaissances des diamants synthétiques HPHT .....    | 60        |
| 7.2.      | Diamant synthétique CVD .....                                       | 62        |
| 7.2.1.    | Principe .....                                                      | 63        |
| 7.2.2.    | Les différents diamants CVD et les critères de reconnaissance ..... | 63        |

|            |                                                                   |           |
|------------|-------------------------------------------------------------------|-----------|
| 7.2.2.1.   | Les diamants CVD synthétiques "dopés à l'azote" .....             | 64        |
| 7.2.2.2.   | Les diamants CVD synthétiques "dopés à l'azote" traités HPHT..... | 65        |
| 7.2.2.3.   | Les diamants CVD synthétiques superpurs .....                     | 65        |
| 7.2.2.4.   | Les diamants CVD synthétiques dopés au bore .....                 | 65        |
| <b>8.</b>  | <b>Les exotiques .....</b>                                        | <b>66</b> |
| 8.1.       | Diamants dits ``à CO <sub>2</sub> '' .....                        | 66        |
| 8.2.       | Diamants à oxygène .....                                          | 66        |
| 8.3.       | Diamants à ``lonsdaléite'' .....                                  | 66        |
| 8.4.       | Diamants polycristallins.....                                     | 67        |
| 8.5.       | Diamants d'astrolèmes.....                                        | 68        |
| <b>9.</b>  | <b>Les imitations (simulants).....</b>                            | <b>68</b> |
| <b>10.</b> | <b>Bibliographie.....</b>                                         | <b>69</b> |

# Introduction

"Tout bon gemmologue se doit de connaître le diamant", c'est sur ces mots que M. Fritsch m'a soumis le sujet de la page du site GemNantes sur le diamant. C'est ainsi l'occasion de me lancer le challenge de découvrir le vaste monde de cette pierre.

Etudié sous tous ses aspects, les connaissances sur le diamant ne manquent pas. Cependant elles ne sont pas toutes librement accessibles ou fiables. Le but de ce mémoire de D.U.G. est de mettre à jour, compléter et valoriser la page web du diamant du site GemNantes.fr qui présente les activités gemmologiques de l'équipe de gemmologie de l'université de Nantes. En effet la page Diamant est l'une des pages les plus consultées de ce site, en particulier par les élèves du second cycle pour la préparation des Travaux Personnels Encadrés. Pour cela les connaissances générales sur le diamant sont compilées sur l'appui de références de qualité et de livres incontournables et les pages sont illustrées de figures (photos, spectres, schémas...) originales et non pas recopiées d'autres sites ou ouvrages. Une bibliographie claire permettra de retrouver rapidement les sources des informations pour ceux qui souhaitent aller plus loin.

Ce travail a été réalisé en grande partie par la lecture de nombreux articles et ouvrages sur les différents aspects du diamant : identification des diamants synthétiques et traités, origine de la couleur, morphologie, structure interne... Composé principalement de carbone, ce matériau semblant simple, est pourvu de propriétés exceptionnelles aux intérêts variés, tel que la recherche scientifique, l'industrie ou la gemmologie. Etudié sous tous ses angles, le diamant regorge de nombreux mystères, certains décryptés et expliqués ici sous une approche gemmologique.

Pour bien débiter la lecture de ce mémoire, voici une petite liste de matériels de laboratoire, mentionnés par la suite, fréquemment utilisés pour analyser les propriétés des diamants :

- La spectroscopie UV-visible-PIR (Proche Infrarouge Rouge) : elle permet de décrire l'absorption de la lumière par la gemme, et donc sa couleur. Les spectres sont souvent obtenus à la température de l'azote liquide, ce qui permet de mieux voir les absorptions faibles mais fines, et donc d'obtenir des informations plus détaillées concernant les centres colorés présents ;
- La spectroscopie infrarouge : le spectre infrarouge ( $400 - 7000 \text{ cm}^{-1}$ ) d'un diamant montre avant tout la signature spectrale du diamant lui-même, dans les zones dites à 2 et 3 phonons. Les principaux types de diamant sont fondés sur la présence ou l'absence d'absorptions dues aux impuretés d'azote. Mais l'infrarouge permet d'obtenir bien d'autres renseignements comme la présence d'impuretés hydrogène sous différentes formes ou de détecter des traitements ;
- La fluorescence UV : elle est souvent utilisée comme critère ou indice d'identification. La connaissance détaillée des émissions permet d'en apprendre beaucoup plus sur la pierre. Elle permet aussi de séparer les diamants naturels incolores de leurs équivalents traités à Haute Pression- Haute Température (HPHT) ;
- La spectroscopie Raman : elle permet d'identifier le diamant et de le séparer facilement de tous ses simulants, qui ont des spectres Raman très différents. Les détails de la largeur de la bande Raman peuvent s'interpréter en termes de contraintes, de concentration de défauts, de mode de croissance, ou d'autres paramètres.

## 1. Quelques diamants célèbres étudiés par l'équipe



Figure 1. Chromolithographie format 59 x 46 cm. Elle représente la taillerie de Lamoura dans le Jura (haut), des diamants historiques en taille réelle (centre) et quelques tailles possibles pour un diamant (bas).

Il existe plusieurs facteurs qui influencent la réputation des diamants, comme par exemple une masse très importante ou une couleur inhabituelle. Ce sont, le plus souvent, des diamants



Figure 2. L'Œil du Tigre serti sur une aigrette de turban signée Cartier. Photo © GGTL Laboratories 2016.

parfaitement incolores, transparents et taillés avec prouesse qui restent dans l'esprit. Le facteur humain aussi prend sa place. Certains diamants deviennent célèbres grâce à leur appartenance à des familles royales, à l'aristocratie ou des personnes célèbres (Shipley, 1955). Il est intéressant de remarquer que la majorité de ces gros diamants incolores célèbres sont de type II. Ils se caractérisent par une teneur en azote non détectée par l'absorption infrarouge (cf. partie 5). L'équipe de Nantes a étudié quelques diamants célèbres, présentés ci-dessous.

L'Œil du Tigre est le plus gros diamant brun riche en hydrogène. Pesant 61,56 carats, il est de taille rond brillant (figure 2). Sa taille et sa symétrie ont été réalisées avec une telle précision qu'il peut tenir en équilibre sur la cuvette (figure 3). De type IaAB, sa couleur n'est pas due au graining brun, très fréquent dans les diamants bruns, mais à l'hydrogène. Il est catégorisé dans la famille des diamants riches en hydrogène "brun à jaune-gris à vert" (figure 4)

(Fritsch et al., 2007). La zonation de couleur suit les secteurs de croissance du diamant : les secteurs octaédriques sont incolores tandis que les secteurs cuboïdes sont bruns (Comm. pers. Notari, 2017). L'Œil du Tigre a été étudié par l'équipe en collaboration avec le GGTL-Laboratories Switzerland (Genève, Suisse) et quelques résultats sont publiés dans la thèse de L. Massi en 2006. Il fait partie d'une collection privée.



Figure 3. Diamant l'Œil du Tigre, le plus gros diamant brun riche en hydrogène connu (61,56 carats). Photo © GGTL Laboratories 2016.

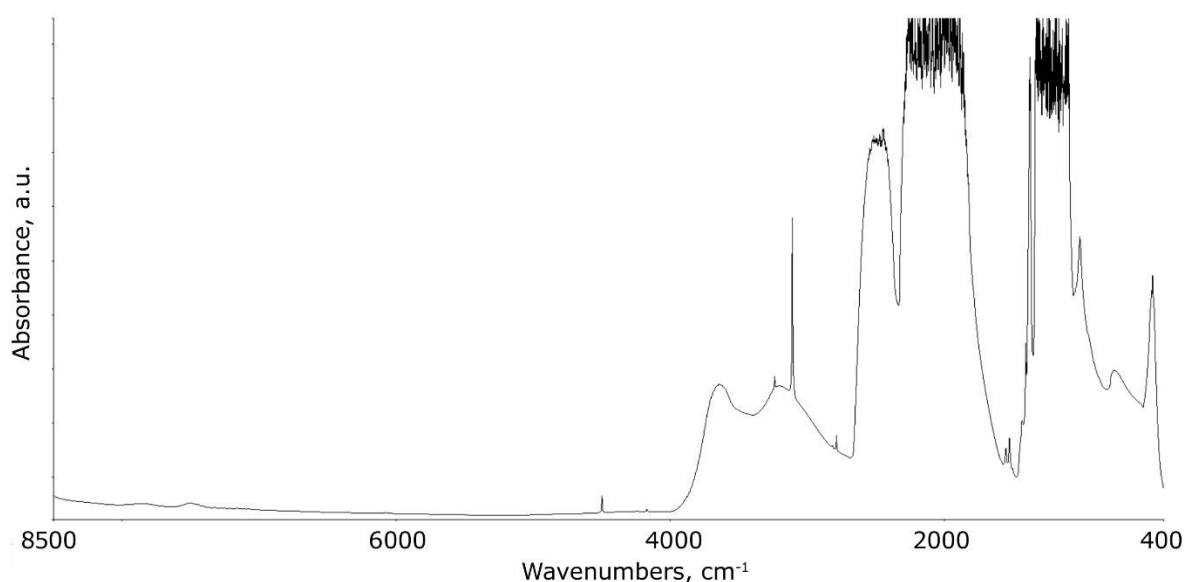


Figure 4. Spectre infrarouge de l'Œil du Tigre, diamant brun de type IaA>B riche en azote et en hydrogène (pic à  $3107\text{ cm}^{-1}$ ). Spectre © GGTL Laboratories 2016.

Le Grand Condé est un diamant rose avec une sous teinte orangée, pesant 9.01 carats (figure 5) (Quellier, 2005). Sa taille est dite pendeloque. Il est taillé en poire irrégulière aux contours arrondis et sa forme générale est aplatie. D'origine inconnue, il est référencé dans les archives de Chantilly (Oise, France) depuis 1649. Son nom provient du Duc de Condé, dont la famille possédait le diamant au XVIII<sup>ème</sup> siècle. Il se trouve actuellement au Château de Chantilly, duquel il ne peut être sorti. Ce diamant de type IIa, présente des caractéristiques gemmologiques inhabituelles (Quellier, 2005; Fritsch et al.,

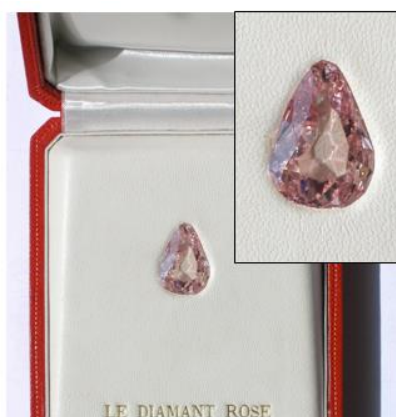


Figure 5. Le Grand Condé dans son écrin, diamant rose de 9.01 ct. L'origine de sa couleur diffère de la majorité des diamants roses naturels. Photo B. Rondeau.

2007). Sa couleur n'est pas concentrée dans les lamelles de graining rose visibles comme dans la majorité des autres diamants roses, mais elle répartie de façon homogène. Or cette couleur est due à une absorption large à 550 nm, comme les diamants roses colorés par du graining (figure 6). De plus, son spectre visible présente des pics d'absorption à 573, 586, 594, 600 et 609 nm, jusque ici trouvés dans seulement trois diamants rose à rouge-brun. Les absorptions infrarouges à 860, 960, 1050, 1115 et 1156  $\text{cm}^{-1}$  n'ont pas été répertoriées précédemment dans les diamants de type IIa (figure 7).

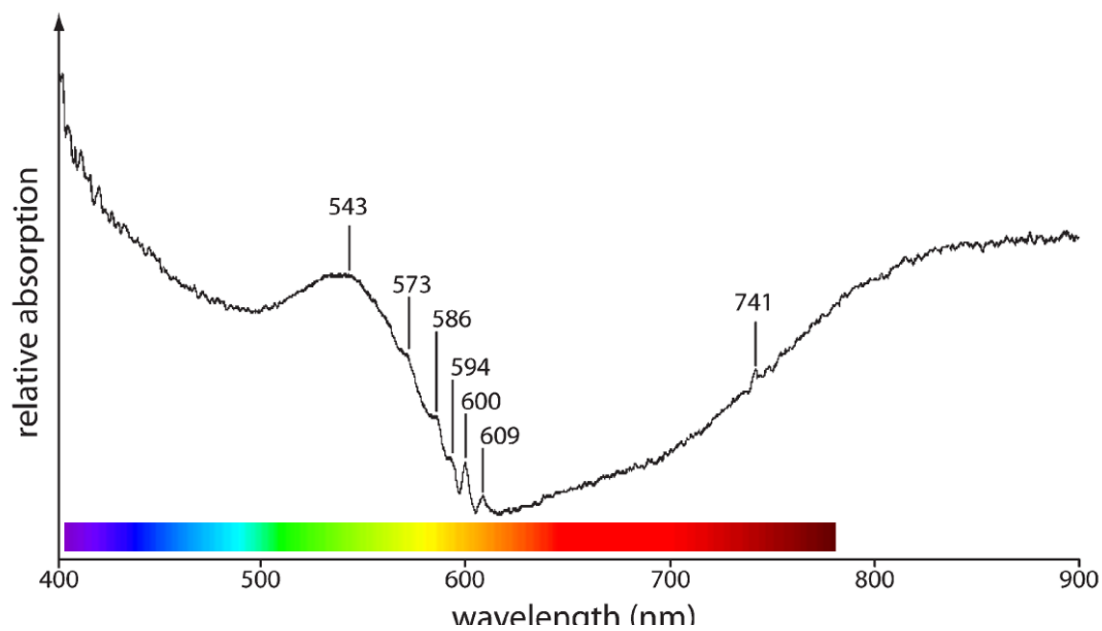


Figure 6. Spectre d'absorption dans l'UV-visible-proche infrarouge du Grand Condé. La bande large dont le maximum apparent se situe à 543 nm est responsable de la couleur rose du Grand Condé. Des pics d'absorption, situés à 573, 586, 594, 600 et 609 nm, ont été trouvés dans seulement trois diamants rose à rouge-brun. Modifié d'après Fritsch et al. (2007).

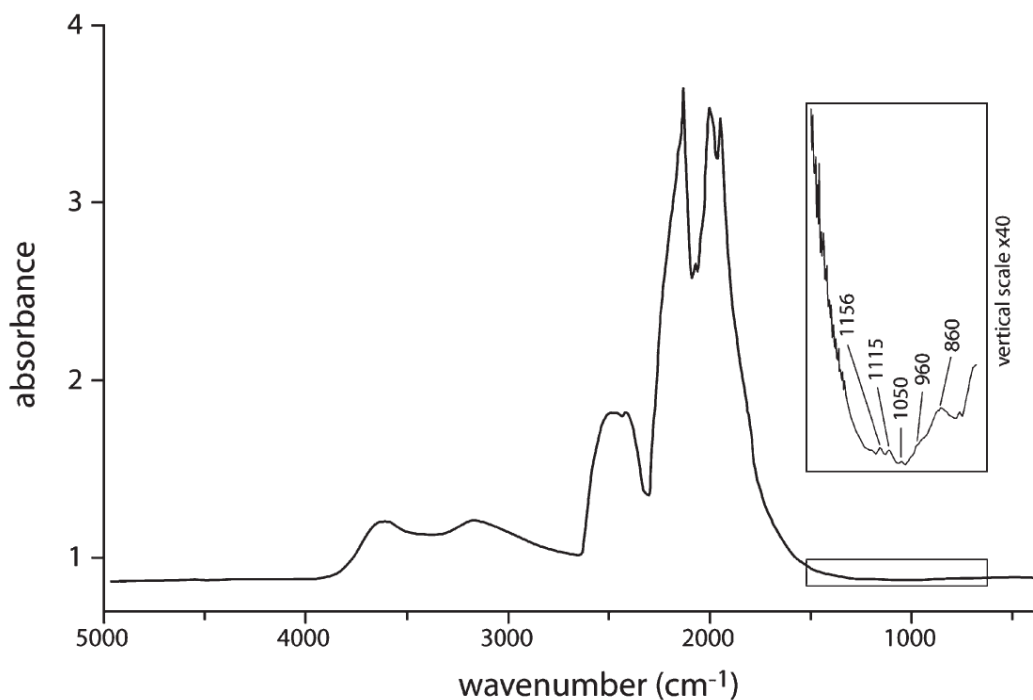


Figure 7. Spectre d'absorption infrarouge du Grand Condé, caractéristique des diamants de type IIa par l'absence d'absorptions majeures dans la zone  $500 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ . De petites absorptions non répertoriées dans les diamants de type IIa sont présentes ( $860, 960, 1050, 1115$  et  $1156 \text{ cm}^{-1}$ ). Spectre Fritsch et al. (2007).

## 2. Caractéristiques du diamant

### 2.1. Structure atomique, propriétés Raman

Un diamant pur est composé uniquement de carbone. Il cristallise dans le système cubique, sa maille cristalline élémentaire est un cube. Elle est composée de 8 atomes aux sommets du cube, 6 atomes aux centres des faces et 4 en site Td, c'est-à-dire sur les diagonales (figure 8). Ainsi toutes les morphologies observées dans les diamants bruts sont dérivées de la symétrie cubique (Harlow, 1998).

Les liaisons carbone-carbone dans le diamant sont de type covalente, chaque atome partageant un électron avec l'atome voisin. Ces liaisons sont très fortes donc solides. Cela induit aussi la grande dureté du diamant, son fort indice de réfraction et sa dispersion élevée. Bien que le diamant soit composé en moyenne de 66% de vide dans sa structure cristalline, les atomes de carbone forment un assemblage serré, expliquant sa densité élevée de 3,52 (Wilks & Wilks, 1991). Bien qu'étant le matériau le plus dur dans la nature, le diamant reste fragile par la présence d'un clivage parfait dans les directions de l'octaèdre (111). La structure et l'arrangement atomique très symétrique du diamant engendre un seul pic très intense situé à environ  $1332\text{ cm}^{-1}$  sur le spectre Raman (figure 9).

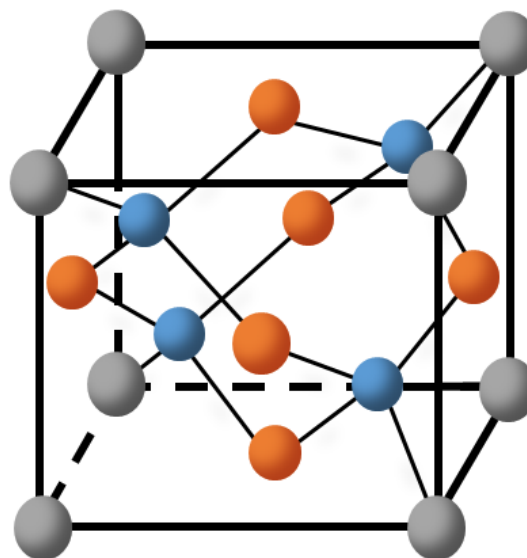
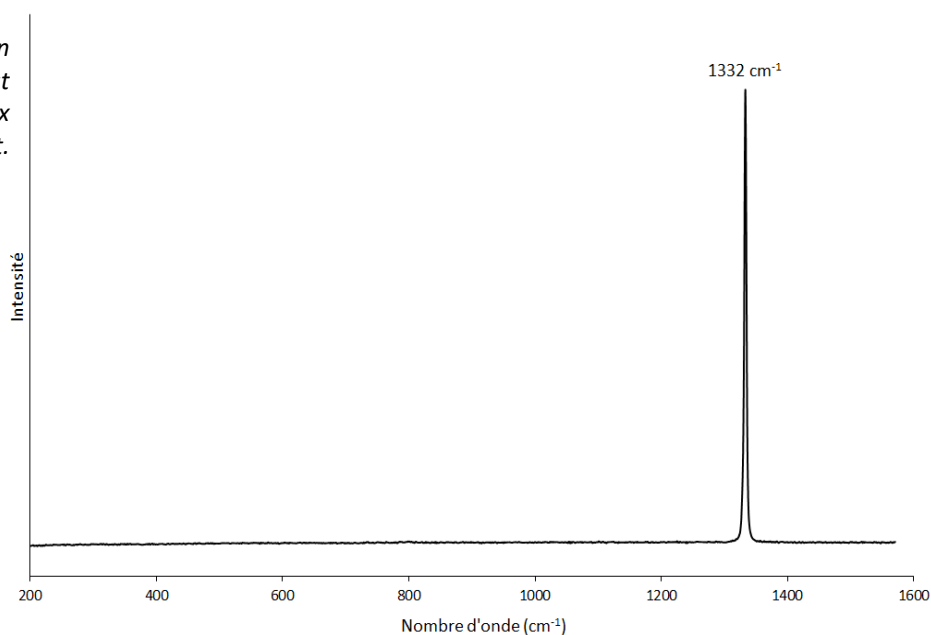


Figure 8. Schéma de la maille cristalline du diamant. Le diamant cristallise dans le système cubique composé de 8 atomes de carbone aux sommets du cube (gris), 6 atomes au centre des faces (orange) et 4 en site Td (bleu).

Figure 9. Spectre Raman d'un diamant. Le pic unique est intense et correspond aux liaisons C-C du diamant. Spectre RRUFF.



## 2.2. Eclat et dispersion (les "feux" du diamant)

Cet arrangement atomique est responsable des propriétés optiques connues pour le diamant qui sont le lustre dit "adamantin" et ses feux (figure 10). Le lustre est engendré par le phénomène de réflexion externe. Un rayon lumineux qui arrive sur un matériau est réfléchi en partie par la surface. Dans un diamant, la proportion de lumière réfléchie est forte par rapport d'autres matériaux. Ceci explique le lustre du diamant, dit lustre en éclat adamantin. Cependant la majorité du rayon lumineux est réfractée et rentre dans la pierre. Il est donc important lors de la taille de faire ressortir du diamant un maximum de lumière vers l'œil, grâce au phénomène de réflexion interne. En ressortant la lumière va être dispersée. Elle permet d'observer les feux du diamant dû à sa forte dispersion. Cette dernière est définie comme la variation de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde, donc de la couleur. Ces mécanismes physiques ont été très étudiés pour la taille des diamants afin d'exploiter au mieux les propriétés physiques du diamant.

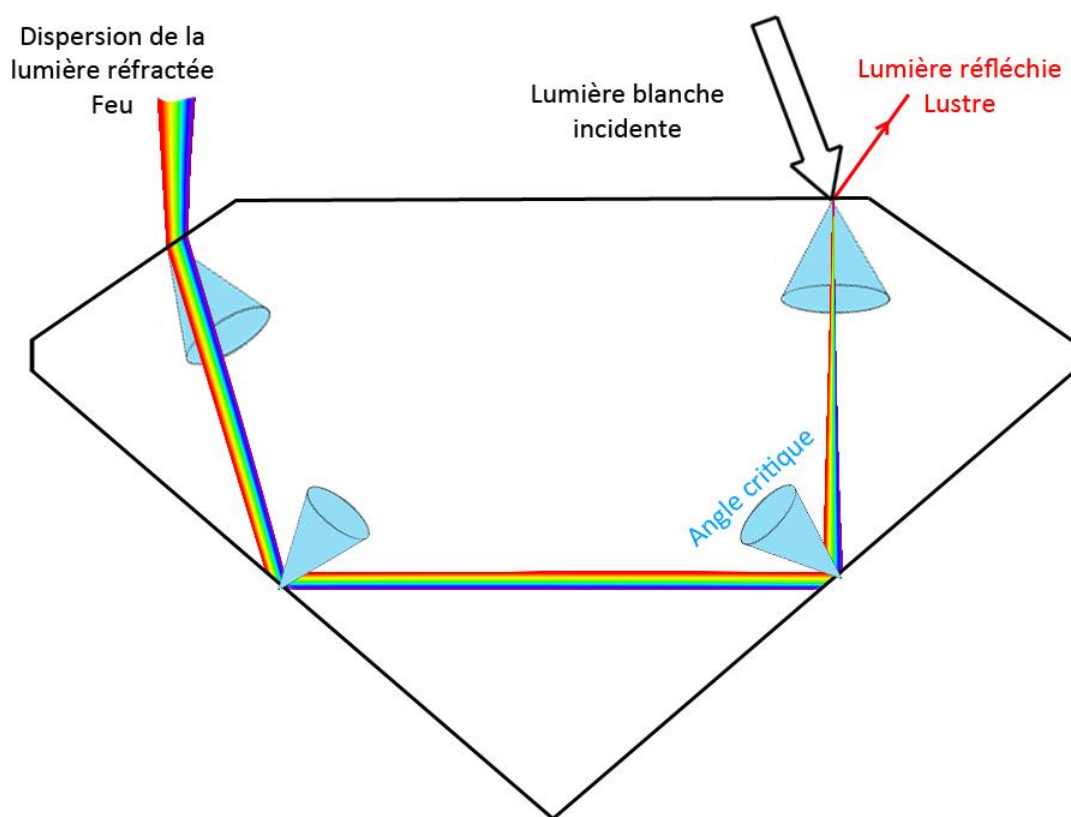


Figure 10. Schéma du chemin de la lumière dans un diamant taillé. Un rayon de lumière blanche arrivant en surface d'un diamant sera en partie réfléchi. Cette proportion de lumière va créer ce qui se nomme le lustre. La seconde partie est réfractée dans la pierre. L'enjeu est de faire ressortir un maximum de lumière vers l'œil. En traversant la pierre, les rayons lumineux sont dispersés pour créer alors les feux du diamant. L'angle critique est l'angle dans lequel un rayon lumineux peut entrer ou sortir de la pierre.

Le diamant est aussi connu pour être un isolant électrique. En effet les électrons restent liés aux atomes de carbone, ils ne sont donc pas disponibles pour former un nuage d'électrons permettant de faire circuler un courant électrique. La présence de bore dans les diamants (type IIb) les rend conducteurs électriques. Sa structure très organisée fait du diamant un excellent conducteur thermique permettant au diamant de résister aux chocs thermiques (Field, 1979). Cette propriété est mise à profit pour distinguer le diamant de toutes ses imitations (sauf la moissanite, cf. chapitre 9), grâce au micro-conductimètre thermique.

## 2.3. Morphologie cristalline

### 2.3.1. Formes de croissance

Etudier la morphologie du diamant permet de comprendre sa croissance, son histoire post-croissance et de mieux classer le brut. Le diamant brut présente de nombreuses morphologies provoquées par trois modes de cristallisation possibles, des assemblages de cristaux et des phénomènes post-croissance modifiant les formes initiales de cristallisation (Orlov, 1977; Rondeau et al., 2005a; Rondeau et al., 2005b).

Dans un premier temps, le diamant cristallise selon trois modes de croissance :



Figure 11. Diamant octaédrique à croissance lente. Les faces sont planes et les arêtes vives. Photo E. Fritsch



Figure 12. Diamant fibreux pseudo-cube fibreux. Les faces sont granuleuses engendrée par les pointes des fibres accolées les unes aux autres. Photo B. Rondeau



Figure 13. Diamant cuboïde à faces irrégulières et ondulées et aux arêtes arrondies. Photo B. Rondeau

- croissance octaédrique lente à faces planes (figure 11) : cette croissance est la plus connue des diamants. Les cristaux ont une forme d'octaèdre avec des faces planes et des arêtes vives. Elle s'effectue par dislocation-vis ;
- croissance fibreuse ou croissance octaédrique rapide (figure 12) : dans certaines conditions, la croissance est rapide. Le diamant se développe alors sous forme de fibres. Ces fibres sont des octaèdres allongés dans une direction (figure 14). Le terme exact de ce mode de croissance est la croissance dendritique. La forme résultante du diamant est un pseudo-cube dont les surfaces semblent granuleuses puisqu'elles sont constituées d'une myriade de microfaces octaédriques. Le diamant piège de nombreuses inclusions du milieu de croissance, ainsi il apparaît opaque ;

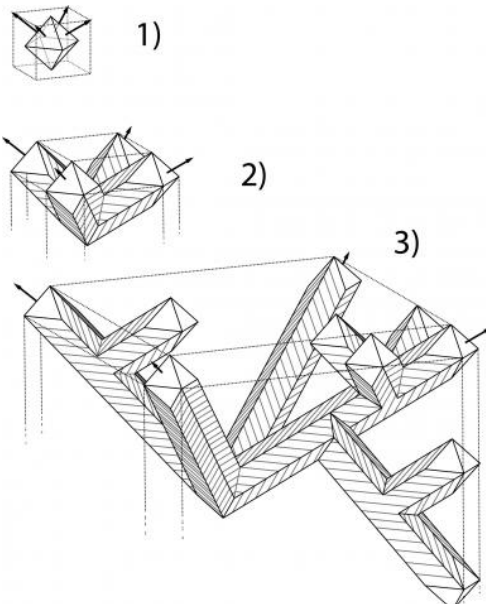


Figure 14. Schéma de la formation des fibres dans un diamant fibreux. Les fibres correspondent à des octaèdres allongés qui se ramifient jusqu'à former un cube. Schéma B. Rondeau

- croissance cuboïde lente à faces ondulées (figure 13) : la morphologie résultante est un cube aux faces irrégulières et ondulées. Ces diamants piègent de grandes quantités d'azote, d'hydrogène, ainsi que des traces de nickel et des inclusions en nuages. Le diamant cuboïde peut se confondre à l'œil nu avec les pseudo-cubes fibreux alors que leur mode de croissance est très différent. La croissance cuboïde, qui se retrouve uniquement dans les diamants naturels, ne doit pas être confondue avec la croissance cubique vraie présente uniquement dans les diamants synthétiques. Les diamants cubiques synthétiques montrent une morphologie en cube avec des faces planes et des arêtes droites et vives, ce qui n'a pas encore été observé dans la nature pour les cristaux gemmes.

### 2.3.2. Croissance mixte et groupement de plusieurs cristaux

À ces modes de croissance fondamentaux se rajoutent des modes mixtes, avec deux modes de croissance simultanés ou successifs, ces diamants sont dits diamants à croissance mixte :

- croissance simultanée selon deux modes (figure 15) : c'est le cas des diamants astériés avec une croissance cuboïde et octaédrique synchrones (Rondeau et al., 2004). Ce phénomène rare peut produire une étoile fixe à trois ou six branches au cœur du diamant lorsque les secteurs cuboïdes sont plus foncés que les secteurs octaédriques. Un second exemple est le diamant cube rentrant. Dans ce cas les secteurs octaédriques se développent plus rapidement que les secteurs cuboïdes. Ainsi les zones octaédriques forment des "pointes" saillantes, et les faces du cube paraissent creuses, d'où le nom de « cube rentrant » ;
- croissance successive selon deux modes (figure 16) : les diamants "coated" ont un début de croissance octaédrique lente créant un cœur gemme. Puis la croissance fibreuse se développe perpendiculairement aux faces de l'octaèdre et à l'aplomb des pointes et des arêtes. Le cœur gemme est donc recouvert d'une périphérie opaque remplie d'inclusions. Différentes morphologies externes peuvent en résulter en fonction de l'épaisseur de la couche fibreuse. A l'inverse, les diamants à inclusion centrale nuageuse en forme de "sugar cube" ont d'abord une croissance fibreuse puis octaédrique lente.



Figure 15. Diamant astérié formé par une croissance mixte simultanée cuboïde et octaédrique. Les secteurs cuboïdes étant plus foncés forment une étoile fixe à trois ou à six branches au centre du diamant. Photo B. Rondeau



Figure 16. Diamant "coated" composé d'un cœur gemme (non visible à droite) formé par une croissance octaédrique lente et d'une périphérie fibreuse opaque. Photo B. Rondeau

Toutes ces morphologies peuvent être complétées par des groupements de cristaux au hasard, une croissance parallèle ou des macles.

### 2.3.3. Formes de dissolution

Pour finir, les formes des cristaux peuvent être modifiées par des événements post-croissance:

- dissolution: ce phénomène courbe les faces des cristaux. Un octaèdre de croissance se transforme ainsi par dissolution en dodécaèdre à faces arrondies, puis en hexoctaèdre. Le phénomène de dissolution se traduit par de nombreuses autres figures comme les trigons ou encore les dislocations dissoutes ;
- cassure et clivage: les clivages du diamant ont une forme triangulaire. Par cassure, certains diamants finissent par avoir une morphologie externe tétraédrique. De nombreux gros diamants célèbres sont des fragments de diamants encore plus volumineux ayant une morphologie quelconque résultant de cassures multiples ;
- déformation: elle crée les graining colorés dans les diamants bruns et roses. Elle est aussi responsable des anomalies de biréfringence du diamant ;

## 2.4. Impuretés chimiques

### 2.4.1. Lacune

Il existe des défauts intrinsèques à la structure du diamant. Un défaut commun est la lacune neutre (figure 17). Ce défaut est nommé le GR1, pour "General Radiation". Ce centre est formé par le déplacement d'un atome de carbone et de ses 4 électrons pendant une irradiation (Collins, 1982; Woods & Collins 1986; Davies & Manso, 1993). Tous les types de rayonnement peuvent créer une lacune neutre. L'atome de carbone déplacé, se retrouve piégé dans un interstice, formant le centre nommé 3H (figure 17). Le GR1 absorbe dans le visible une partie du orange et le rouge car la ZPL du centre GR1 situé à 741 nm (Zaitsev, 2001). La couleur résultante est le bleu, souvent modifié en vert par une absorption dans le violet, par exemple le centre N3, très fréquent dans le diamant (Collins, 1982; Fritsch, 1998). Sur le spectre d'absorption UV-visible-PIR, les absorptions GR2 à GR8 sont visibles entre 400 et 450 nm. Ces absorptions correspondent à huit états excités de la lacune.

Le centre GR1 est observable en photoluminescence. Il forme un doublet à 740,9 et 744,4 nm. Le centre 3H engendre un pic à 503,4 nm (Zaitsev, 2001). L'irradiation génère souvent un troisième centre responsable d'une luminescence à 486 nm.

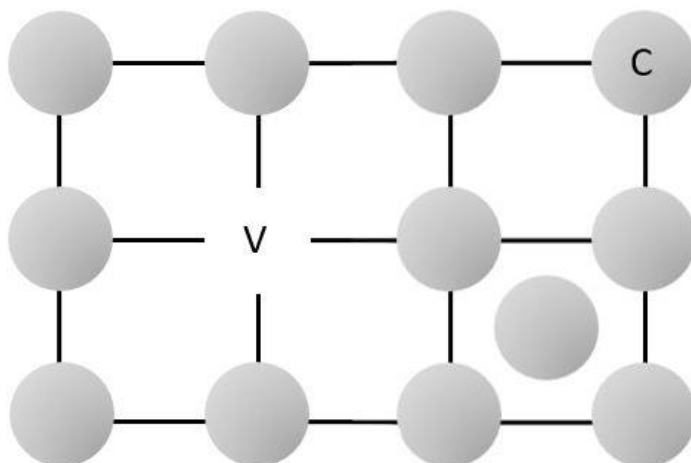


Figure 17. Schéma du centre GR1 et du centre H3. Le GR1 correspond à une lacune dans la matrice du diamant. Le centre 3H correspondant à la présence d'un atome de carbone en site interstitiel. Lors d'une irradiation des atomes de carbone se déplacent et rejoignent des intersiciels.

#### 2.4.2. L'azote

Le diamant présente dans sa structure de nombreuses impuretés chimiques. La principale est l'azote, élément chimique voisin du carbone dans la classification périodique. Il rentre dans le diamant pendant sa croissance. Des atomes d'azote isolés vont substituer des atomes de carbone (figure 18). Ce défaut est nommé le centre C. Ces atomes pendant la résidence du diamant en profondeur, vont s'agréger entre eux pour former dans un premier temps des agrégats A, correspondant à une paire d'atomes d'azote voisins (Davies, 1976; Woods, 1992b). Puis l'aggrégation continue et les atomes d'azote forment des agrégats B. Ces derniers correspondent à 4 atomes d'azote entourant une lacune (Evans & Qi, 1982; Woods, 1992c). Ces défauts sont aussi nommés des centres. Ce sont les défauts principaux trouvés dans le diamant. Les centres A, B et C s'observent en infrarouge, à respectivement 1282 et 1215  $\text{cm}^{-1}$ , 1010 et 1175  $\text{cm}^{-1}$  et 1135  $\text{cm}^{-1}$  (figure 19). Leur absence ou leur présence permet de classer les diamants selon différents types (cf. partie 5).

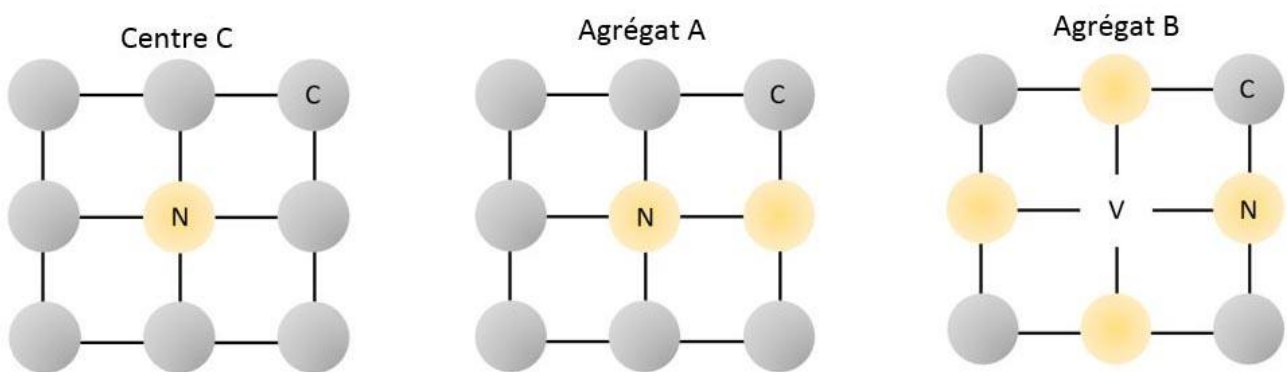


Figure 18. Schéma simplifié des défauts principaux liés à l'azote dans le diamant. En haut, le centre C correspond à un atome d'azote isolé dans la matrice du diamant. Au centre, un agrégat A, ou centre A, composé de deux atomes d'azote voisins. En bas, un agrégat B, ou centre B, correspondant à quatre atomes d'azote entourant une lacune.

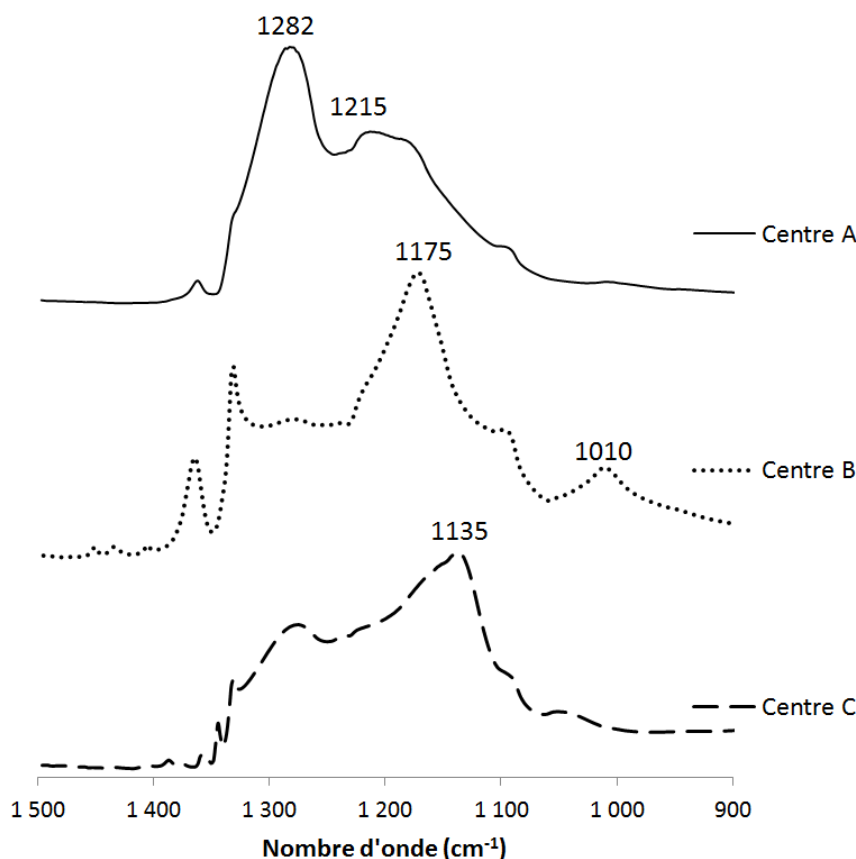


Figure 19. Spectres Infrarouge des centres A (haut), B (milieu) et C (bas). Les absorptions principales de chaque centre sont respectivement à environ 1215 et 1282  $\text{cm}^{-1}$ , 1010 et 1175  $\text{cm}^{-1}$  et 1135  $\text{cm}^{-1}$ .

D'autres défauts liés à l'azote sont aussi présents:

- Plaquettes : association d'atomes d'azote et de carbone formant des défauts planaires parallèles aux plans {001} (Woods, 1992e; Woods, 1992f). Les plaquettes se forment par dégradation des agrégats B. Les positions exactes de leur pics d'absorption infrarouge dépend des dimensions de la plaquette et se situent généralement entre 1358 et 1380  $\text{cm}^{-1}$  (figure 20) (Zaitsev, 2001) ;

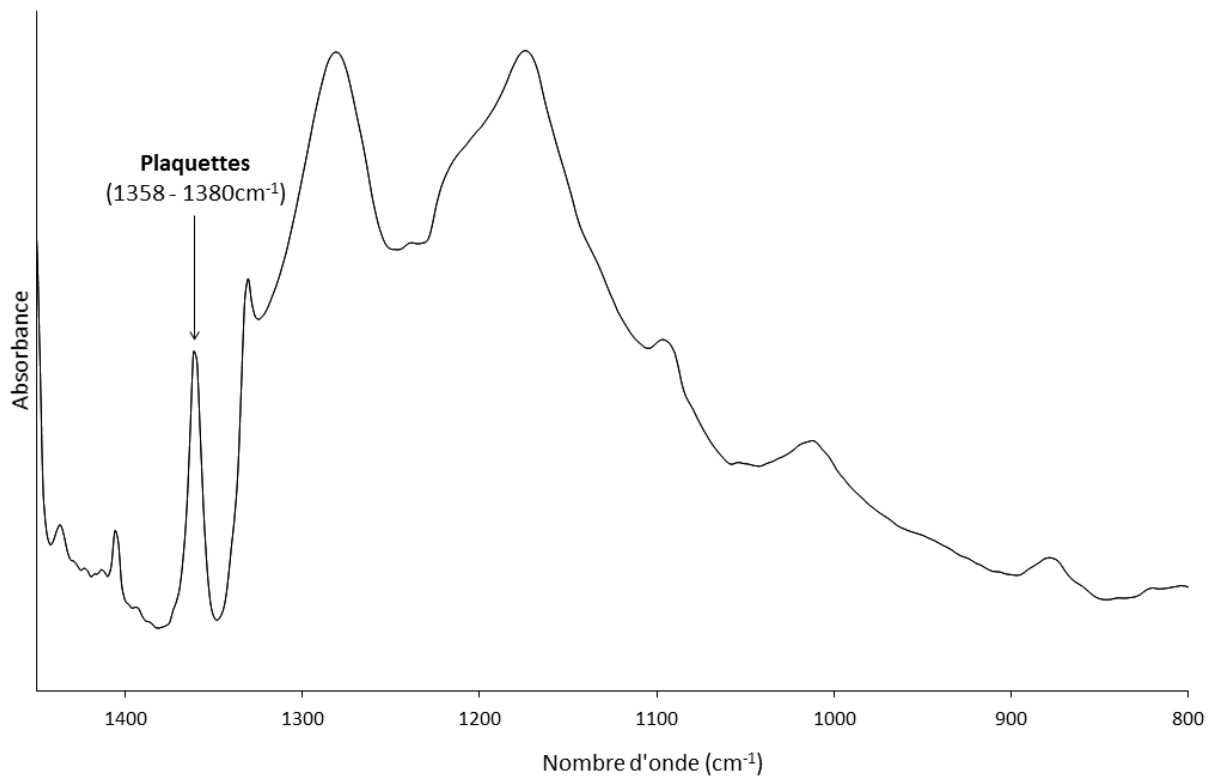


Figure 20. Spectre infrarouge d'un diamant IaAB comportant des plaquettes qui sont un défaut planaire composé de carbone et d'azote. L'absorption infrarouge de ces dernières est située entre 1358 et 1380  $\text{cm}^{-1}$ .

- H1a : ce défaut correspondrait à une liaison entre un carbone et un azote, ce dernier étant dans un interstice (Woods & Collin, 1982; Zaitsev, 2001). Il engendre une absorption dans le spectre infrarouge à 1450  $\text{cm}^{-1}$  (figure 21). Il peut être présent dans les diamants de types Ia et Ib naturels ou synthétiques qui ont été irradiés aux neutrons ou aux électrons et dans certains cas chauffés (Woods & Collins, 1986) ;
- H1b et H1c : ces défauts apparaissent généralement après l'irradiation et le chauffage des diamants de type Ia à des températures supérieures à 650-700°C (Collins et al., 1986). H1b est lié aux agrégats A et est situé à environ 4940  $\text{cm}^{-1}$  et H1c, lié aux agrégats B vers 5170  $\text{cm}^{-1}$  (figure 22). Ces bandes disparaissent lors d'un traitement HPHT ;

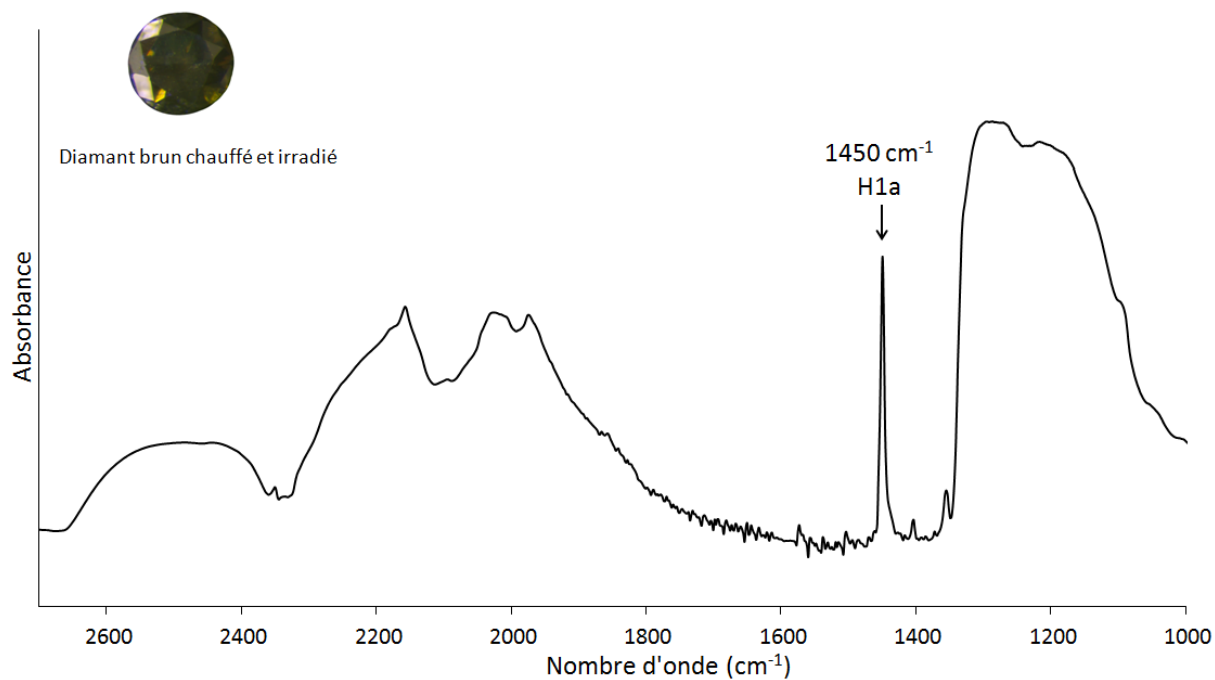


Figure 21. Spectre infrarouge d'un diamant brun irradié et chauffé. Le défaut H1a, à  $1450\text{ cm}^{-1}$ , correspond à une liaison entre un carbone et un azote en position interstitielle.

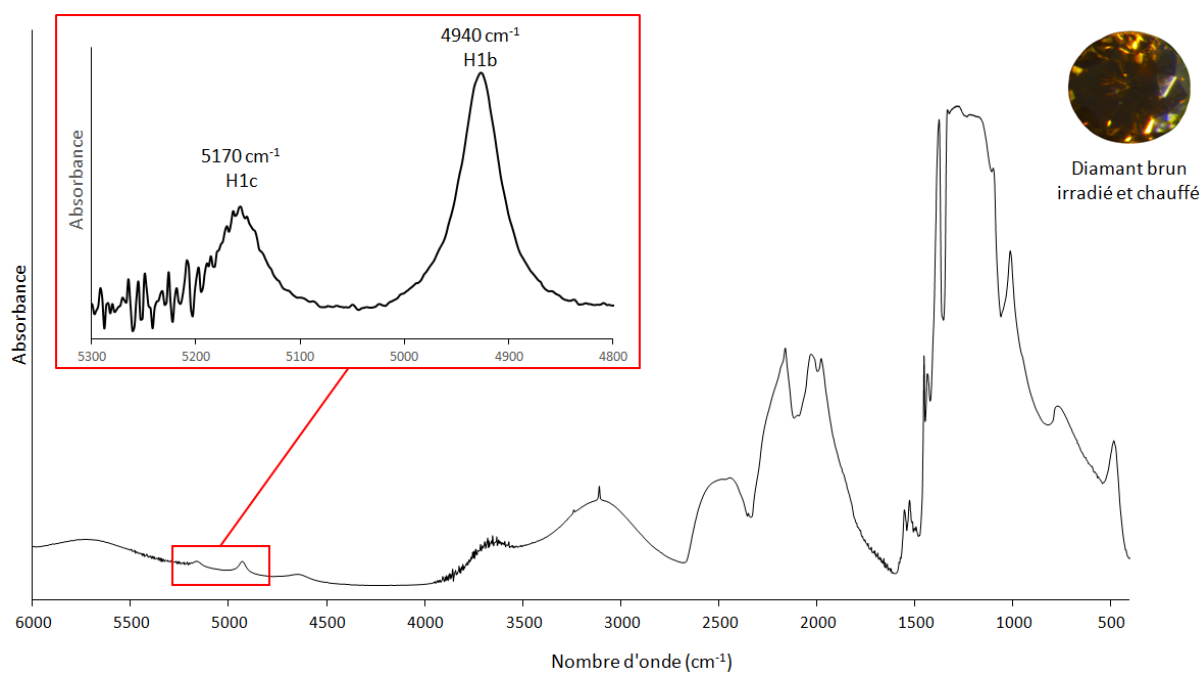


Figure 22. Spectre infrarouge d'un diamant irradié et chauffé. H1b ( $4940\text{ cm}^{-1}$ ) et H1c ( $5170\text{ cm}^{-1}$ ) apparaissent après irradiation et chauffage des diamants de type Ia.

- N3 : 3 atomes d'azote entourant une lacune (figure 23), il se forme simultanément avec les agrégats B (Bursill & Glaisher, 1985; Wilks & Wilks, 1991; Woods, 1992d). Ce défaut est très fréquent dans les diamants naturels de type Ia et évidemment beaucoup plus rare dans les diamants de type IIa (Davies & Manson, 1993). Il est responsable d'une couleur jaune et d'une luminescence bleue (Collins, 1982; Fritsch, 1998). L'absorption du centre N3 est située vers 415 nm (figures 24 et 25) (Collins, 1982; Woods, 1992d; Zaitsev, 2001). Le centre N3 comporte plusieurs états excités dont le centre N2, situé à 477 nm ;

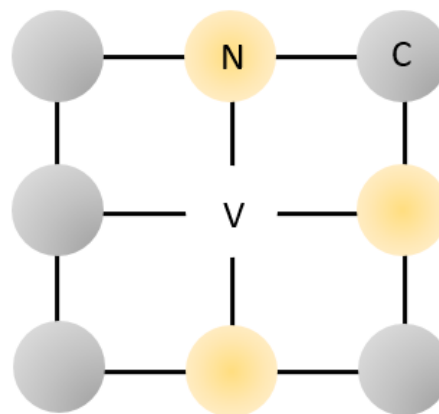


Figure 23. Schéma simplifié en 2D du centre N3. Ce centre est composé de 3 atomes d'azotes entourant une lacune.

- H3 : noté aussi  $(N - V - N)^0$  : deux atomes d'azote autour d'une lacune. L'ensemble est neutre électriquement (Collins, 1982). Ce défaut peut être présent dans les diamants naturels ou les diamants traités (Collins, 2001). Ce défaut absorbe à 503 nm, avec une structure vibronique qui absorbe le bleu et le violet, le centre H3 seul engendre une couleur jaune à orange (figures 24 et 25) (Zaitsev, 2001). Il entraîne aussi une luminescence verte. Dans les diamants de type I, le centre H3 est créé par chauffage (Bursill & Glaisher, 1985; Woods & Collins, 1986);
- H2 : noté aussi  $(N - V - N)^-$  : deux atomes d'azotes autour d'une lacune. L'ensemble est chargé négativement (Buerki et al., 1999; Collins, 2001; Zaitsev, 2001). Il se détecte dans les diamants de types Ia et Ib traités par irradiation suivi d'un chauffage ou un traitement HPHT. Le centre H2 absorbe vers 986 nm, le pied, côté visible, de sa structure vibronique absorbe le rouge. Seul, il crée donc une couleur verte désaturée ;
- H4 : quatre atomes d'azote séparés par deux lacunes, ce défaut est engendré par le piégeage d'une lacune dans un agrégat B (Collins, 1982; Davies & Manson, 1993). Il est rarement présent dans les diamants naturels de type Ia. Le centre H4 est produit par irradiation suivi d'un chauffage des diamants de type IaAB et IaB (Woods & Collins, 1986). L'absorption du centre H4 est située vers 496 nm, avec une structure vibronique qui absorbe le bleu, il donne donc une couleur jaune aux diamants (Zaitsev, 2001) ;
- NV : un atome d'azote voisin d'une lacune. Ce défaut peut être neutre  $NV^0$  ou chargé négativement  $NV^-$  (Collins, 1982; Davies & Manson, 1993). Leurs positions spectrales sont respectivement 575 nm et 637 nm (figures 24 et 25) (Zaitsev, 2001). Ils peuvent être présents dans les diamants naturels, où ils sont généralement peu intenses et dans des diamants traités. Ils sont, par exemple, responsables de la couleur rose des diamants naturels rose "Golconde" (Fritsch, 1998). Les centres  $NV^-$  sont aussi responsables de la couleur rose à pourpre des diamants traités. Ils disparaissent pendant les traitements HPHT des diamants incolores (Collins, 2001). Le centre  $NV^0$  engendre une luminescence orange.

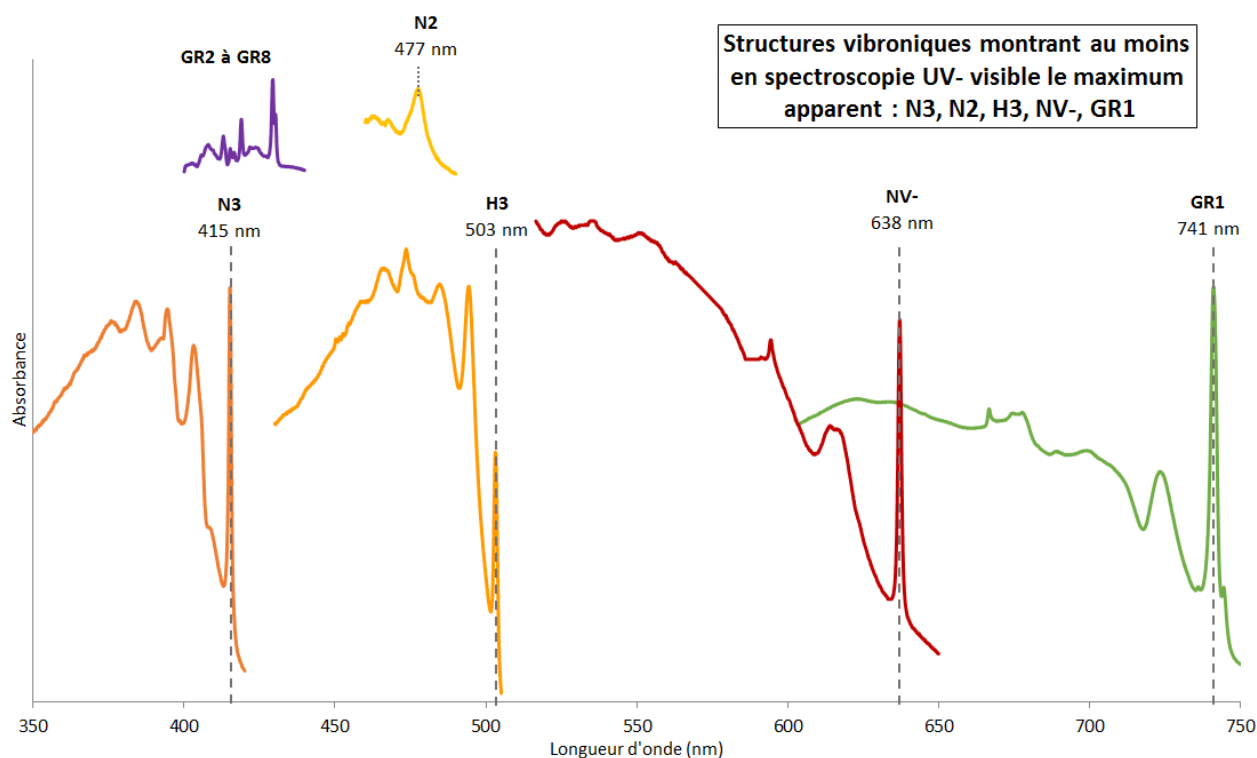


Figure 24. Principaux centres observés en spectroscopie UV-visible. La position de la ligne à zéro phonon est indexée. La majorité des centres présente des absorptions derrière cette absorption intense, nommées structure vibronique.

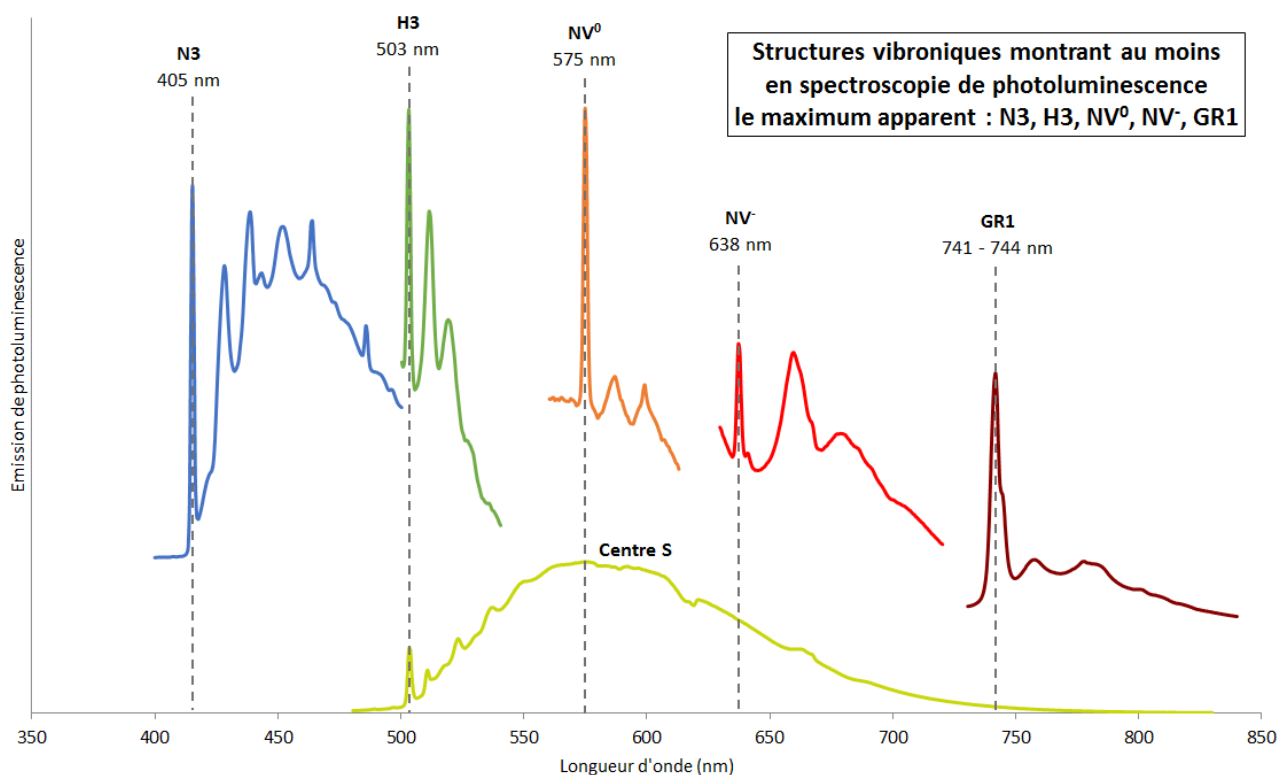


Figure 25. Principaux centres observés en spectroscopie de luminescence. La position de la ligne zéro phonon est indexée. La majorité des centres présente des émissions derrière cette émission intense, nommées structures vibroniques. Les centres S sont des émissions très larges sans vibroniques.

### 2.4.3. L'hydrogène

La seconde impureté majeure dans le diamant est l'hydrogène (Fritsch et al., 1991; Massi, 2006; Fritsch et al., 2007). La présence de ce dernier s'observe en spectroscopie l'infrarouge, où les liaisons C-H absorbent principalement à 1405, 2786, **3107**, 3236 et 4496  $\text{cm}^{-1}$  (figure 26). Les diamants "riches en hydrogène" ont une absorbance à 3107  $\text{cm}^{-1}$ , supérieure à la bande intrinsèque du diamant à 2450  $\text{cm}^{-1}$ . Ils sont de type Ia. L'hydrogène participe à des centres colorés qui peuvent engendrer des couleurs spécifiques. Il est possible de distinguer trois catégories : la famille des diamants riches en hydrogène "brun à jaune-gris à vert", "gris à bleu à violet" et les diamants caméléons.

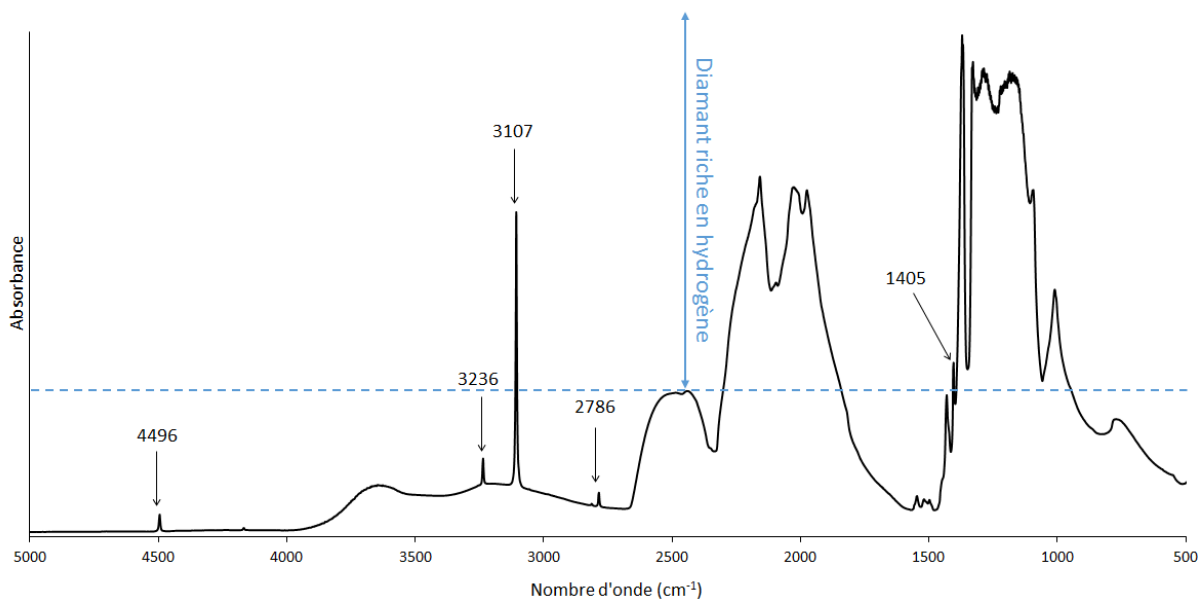


Figure 26. Spectre infrarouge d'un diamant riche en hydrogène. Les pics engendrés par les liaisons C-H se situent principalement à 1405, 2786, 3107, 3236 et 4496  $\text{cm}^{-1}$ . De plus ce diamant est considéré comme "riche en hydrogène" puisque l'absorbance du pic à 3107  $\text{cm}^{-1}$  est supérieure à l'absorbance de la bande à 2450  $\text{cm}^{-1}$ .

## 2.5. La couleur des diamants

Les diamants peuvent présenter l'ensemble des couleurs de l'arc-en-ciel. Certaines couleurs sont plus rares que d'autres. Les deux couleurs les plus connues sont le brun et le jaune. En effet, un diamant est rarement parfaitement pur donc incolore. Il présente quasiment toujours une sous-teinte jaune, brune ou grise, plus ou moins importante. Les diamants sont colorés par des défauts divers comme par exemple la présence d'impuretés telles que l'azote ou l'hydrogène, des défauts de structure cristalline (lacune) et des groupements d'atomes. Beaucoup de ces défauts responsables d'une couleur dans le diamant, sont nommés centres colorés.

### 2.5.1. Les diamants bruns



*Figure 27. Diamants bruns. La couleur peut être plus ou moins saturée avec des sous-teintes jaune, orange, verte ou rose.*

La majorité des diamants colorés sont de couleur brune (figures 27 et 28). La couleur brune est provoquée par différentes causes. Dans la majorité des cas, la couleur brune résulte d'une déformation plastique de la structure cristalline du diamant (Kane, 1980). La couleur n'est pas homogène dans la pierre. Elle est concentrée dans des lamelles parallèles, aussi nommées "graining" (figure 29) (Orlov, 1977). Ces lamelles sont parallèles aux faces de l'octaèdre et l'ont



*Figure 28. Diamants bruns avec une sous-teinte verte, aussi nommé diamants olive.*

peut donc trouver dans le même diamant une, parfois deux, rarement trois familles de lamelles parallèles brunes. Ces zones présenteraient un centre coloré formé d'environ 60 lacunes de carbone entraînant cette couleur brune (Fisher et al., 2009). Plus rarement, ils ont une couleur provoquée par la présence de défauts liés à l'hydrogène (Massi, 2006 ; cf. partie 1 L'Œil du Tigre), la présence d'azote isolé (Fritsch, 1998), les centres ambrés (Massi et al., 2005) ou la présence de CO<sub>2</sub> (Hainschwang, 2003; Hainschwang et al., 2008).



*Figure 29. Graining de couleur brune dans un diamant, grossissement x90. Le graining résulte d'une déformation plastique de la structure du diamant. Le centre coloré responsable de la couleur brune serait formé d'environ 60 lacunes. Photo © Laboratoire Français de Gemmologie.*

### 2.5.2. Les diamants jaunes

La seconde couleur la plus fréquente est la couleur jaune (figure 30). Cette couleur est, généralement, engendrée par la présence d'azote. Ces diamants jaunes peuvent être de type Ia ou de type Ib. Les diamants jaunes de type Ia ont une couleur jaune peu saturée. Ils sont aussi nommés les diamants "Cap" (Fritsch, 1998). Leur spectre visible présente les absorptions nommées N2 et N3 engendrées par le centre coloré N3 (3 atomes d'azote). Les diamants jaunes de type Ib ont une couleur jaune beaucoup plus saturée, ils sont aussi nommés diamants "Canari". Cette couleur intense est liée au fort pouvoir colorant de l'azote isolé, qui absorbe le violet et le bleu (Hainschwang et al., 2013). Dans certains cas la couleur jaune est provoquée des centres liés à l'hydrogène (Fritsch, 1998; Fritsch et al., 2007).



*Figure 30. Diamants jaunes plus ou moins saturés.*

### 2.5.3. Les diamants gris

Les diamants gris sont peu appréciés pourtant ils sont très courants. Il existe trois origines à cette couleur. La première origine est liée à la présence en nombre important d'inclusions de diverses natures, comme le carbone nanocristallin, des oxydes ou encore des métaux natifs (Massi, 2006). La seconde catégorie est celle des diamants gris de type IIb. Le bore est présent en trace, ce qui n'est pas suffisant pour donner la couleur bleue. La dernière catégorie est celle des diamants gris de type Ia riche en hydrogène (Fritsch & Scarratt, 1993; Massi, 2006; Fritsch et al., 2007). La couleur grise est engendrée par une absorption, à peu près, constante dans l'ensemble des longueurs d'ondes du visible.

#### 2.5.4. Les diamants roses, rouges et pourpres

La couleur rose des diamants a deux origines possibles (figure 31). La majorité de ces diamants doivent leur couleur à la présence de lamelles de couleur rose dans une matrice incolore



*Figure 31. Les diamants roses ont deux origines de la couleur différentes. La première est la présence de lamelles de couleurs roses à l'intérieur d'une matrice incolore. Ces diamants peuvent être roses, rouges ou pourpres. La seconde catégorie concerne les diamants Golcondes dont la couleur est rose est homogène, claire avec une sous teinte orangée.*

(Fritsch, 1998). On parle de graining rose, qui se rapproche du graining brun. Ces lamelles d'épaisseur d'environ 0,8 à 1  $\mu\text{m}$  sont engendrées par une déformation plastique après la croissance du diamant (De Weerd & Van Royen, 2001; Gaillou et al., 2010). Ces diamants sont de type Ia ou IIa. Leur spectre UV-visible-PIR présente une absorption large centrée dans l'UV, vers 385 nm, et une seconde centrée entre 550 et 560 nm engendrant une couleur rose (Hofer, 1985). Des études ont révélé que les lamelles colorées sont des zones d'accumulation des défauts dont potentiellement les macles. La question est encore étudiée. Ces derniers pourraient être en lien avec la couleur rose cependant la nature exacte du défaut n'est pas encore connue.

L'intensité de la couleur rose est corrélée au nombre de lamelles dans la pierre. Ainsi, une très forte concentration peut engendrer une couleur rose foncée donc un diamant apparaissant rouge. La présence du centre N3 dans ces diamants roses a été mise en évidence. Ce dernier absorbant le bleu, sa présence en faible quantité dans un diamant rose le fera apparaître pourpre (Titkov et al. 2008). Gaillou revient sur la cause de la couleur des diamants roses dans une conférence dans le cadre des 30 ans du DUG: <http://webtv.univ-nantes.fr/fiche/4948/eloise-gaillou-les-diamants-bleus-et-roses> (Gaillou, 2014).

La seconde catégorie de diamant rose est celle des diamants dits "Golconde". Ces diamants sont de type IIa, leur couleur est rose clair avec une sous-teinte orangée répartie de manière homogène dans la pierre (Fritsch et al., 2007). Le spectre UV-visible-PIR est différent de celui de la première catégorie de diamant rose qui absorbe le vert. De nombreux centres NV<sup>-</sup> sont présents, ils sont responsables de la couleur rose.

#### 2.5.5. Les diamants bleus

Les diamants bleus sont le plus souvent de type IIb (figure 32). Leur couleur est engendrée par la présence de bore en substitution à des atomes de carbone. Cette substitution rend les diamants conducteurs. Le bore est distribué de manière hétérogène. Plus sa concentration est importante plus la couleur bleue est saturée, variant d'un diamant à l'autre de 0,08 à 8,4 ppm (Gaillou & Rossman, 2013). Le bore engendre une absorption très importante dans l'infrarouge à 4  $\mu\text{m}$ . Cette absorption s'étend jusqu'au visible avec une absorbance qui augmente du violet vers le rouge, ainsi seul le bleu est transmis (Collins, 2001). Une conférence de Gaillou revient sur la couleur bleue dans les diamants et plus particulièrement à travers l'étude du Hope: <http://webtv.univ-nantes.fr/fiche/4948/eloise-gaillou-les-diamants-bleus-et-roses> (Gaillou, 2014). Tous les diamants bleus ne sont pas colorés par le bore, l'irradiation en créant des centres GR absorbant l'orange et le rouge peut créer des diamants apparaissant bleus (Fritsch & Shigley, 1991). Pour finir, certains diamants riches en hydrogène peuvent être bleus, ils appartiennent alors à la famille des diamants "gris à bleu à violet" (Fritsch & Scarratt, 1992). Leur couleur est peu saturé et foncé. Ils sont non conducteurs et généralement de type IaAB.



Figure 32. Le Hope, célèbre diamant bleu de 45,52 carats exposé à la Smithsonian Institution de Washington. Ce diamant est de type IIb, c'est-à-dire que la couleur bleue est engendrée par la présence de bore en substitution à des atomes de carbone. Photo G. Gay.

#### 2.5.6. Les diamants verts

Les origines de la couleur verte dans les diamants sont diverses. La première cause est l'irradiation naturelle provenant entre autres de l'uranium ou du thorium (figure 33). L'irradiation crée les défauts GR, (General Radiation) qui absorbent les longueurs d'ondes du rouge et du orange.



Figure 33. Diamant vert de Dresde de 40,70 carats exposé à la Voute verte (Grünes Gewölbe) en Allemagne. Il est coloré dans la masse par irradiation naturelle. Photo M. Duranton.

Si le diamant contient naturellement des composantes jaunes ou brunes (centre N3 par exemple), couplés à la présence des GR, le diamant apparaîtra vert (Collins, 2001; Fritsch & Shigley, 2002). Tous les types de radiation ionisante peuvent entraîner la couleur verte dans les diamants. Les rayons  $\alpha$  ont une très faible profondeur de pénétration, de l'ordre de  $25\mu\text{m}$  (Mendelssohn, 1971), par conséquent les diamants sont colorés uniquement en surface, concentrée autour d'un point, formant des taches vertes (figure 34). Ces dernières deviennent brunes lorsque le diamant est soumis à un chauffage, à partir de  $500 - 500^\circ\text{C}$ , pendant ou après l'irradiation. La teinte verte disparaît généralement à la taille. Les rayons  $\gamma$ , avec une profondeur de pénétration plus importante, donne une couleur verte dans la masse et ces diamants peuvent être taillés sans perdre leur teinte. Ils sont beaucoup plus petits et rares.

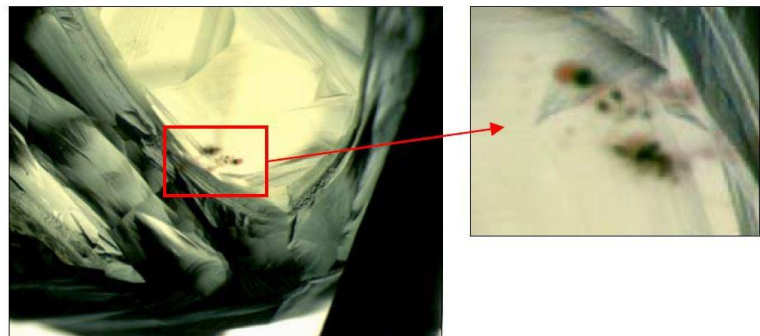


Figure 34. Taches vertes et brunes d'irradiation naturelle dans un diamant jaune-vert. En immersion, grossissement x45 (gauche) et x100 (droite). Photos A. Respinger.

Une autre catégorie de diamants verts, est celle des diamants dits "green emitter" ou diamants chartreuses (Fritsch, 1998). Ils sont de couleur jaune dans la masse et contiennent un grand



Figure 35. Diamant vert caméléon. En haut, le diamant avant chauffage présente une couleur verte peu saturée. Après chauffage (en bas) le diamant est de couleur jaune plus saturée. Photos E. Fritsch

nombre de centres H3. C'est l'émission sous la lumière visible de ce centre qui produit la luminescence verte qui cache la couleur jaune de la masse et produit une couleur verte exceptionnellement saturée.

Les diamants caméléons présentent aussi une couleur dont l'origine n'est pas encore connue, mais elle serait une transition électronique d'un défaut lié à l'hydrogène (Fritsch et al., 2007). La particularité de ces diamants est qu'ils sont photochromes et thermochromes, c'est-à-dire qu'ils changent de couleur en fonction de l'exposition ou non à la lumière ou lorsqu'ils sont chauffés (figure 35) (Hainschwang et al., 2005). Dans des conditions de stabilité, c'est-à-dire à la lumière du jour et à température ambiante ces diamants sont de couleur vert grisâtre. Lorsqu'ils sont mis dans l'obscurité ou chauffés entre 140 et 200°C, ces diamants deviennent jaunes à jaune-orange, avec une saturation plus importante.

Une autre cause de la couleur verte est la présence d'hydrogène (Fritsch et al., 2007). Le spectre UV-visible présente, en plus du continuum augmentant du rouge vers le violet, un complexe d'absorption large centré entre 700 et 750 nm. Dans de très rares cas, cela produit un vert "kaki". Une cause également rare de la couleur verte, est liée aux spectres UV-visibles en "mâchoire de caïman" "Caiman Jaw". Ces diamants verts, lorsque cette figure spectrale domine, présentent une succession de nombreux petits pics d'absorption formant une zone d'absorption centrée entre environ 620 et 700 nm (Reinitz et al., 1998).

#### 2.5.7. Les diamants noirs

Il existe quatre grandes causes à l'origine de la couleur des diamants noirs (Fritsch et al., 2008). Les diamants noirs sont généralement des diamants incolores dans la masse. La couleur noire est engendrée par la présence importante d'inclusions noires comme le carbone "graphite", plus correctement appelé carbone monocristallin (Kammerling et al., 1990). Ces diamants peuvent aussi être très fracturés. Le remplissage de ces fractures par des oxydes couleur "rouille", des argiles ou d'autres minéraux donnent une couleur noire au diamant (Titkov et al., 2003).

Des diamants blancs diffusant la lumière peuvent apparaître noirs si des inclusions sont présentes en



Figure 36. Diamant brun très foncé apparaissant noir.

grand nombre et piègent la lumière. Le plus connu de ce type de diamant noir, assez beau, est l'Amsterdamer de 35 ct. Certains diamants noirs sont en réalité des diamants bruns ou gris très foncés (figure 36). Les diamants polycristallins peuvent aussi avoir une couleur noire, en particulier les carbonados (figure 37).

#### 2.5.8. Les diamants blancs

La couleur blanche des diamants est créée par la diffusion de la lumière par de nombreuses microinclusions de nature inconnue. Ces diamants blancs sont aussi nommés diamant opalescents (Fritsch & Shigley, 2002). Ainsi, parce que ces diamants blancs existent, les diamants presque incolores ne doivent pas être appelés "diamants blancs".

#### 2.5.9. Les diamants orange

Les diamants orange sont très rares. L'orange pure nécessite l'absence de composante brune, c'est le cas pour certains diamants (Fritsch & Shigley, 2002). Leur spectre UV-visible est dominée par d'une bande large centrée à 480 nm. Elle serait liée à l'oxygène (Gali et al., 2001 ; Hainschwang et al., 2008). D'autres diamants orange sont de type Ib et de couleur orange brune.

#### 2.5.10. Les diamants violets

Les diamants violets sont aussi très rares. Ils sont riches en hydrogène. Leur spectre d'absorption est identique aux diamants gris-bleu avec une absorption centrée entre 550 et 600 nm, plus prononcée (Fritsch & Shigley, 2002). Tableau récapitulatif des causes naturelles des différentes couleurs du diamant (Fritsch & Shigley, 2002, modifié):



Figure 37. Diamant noir Spirit of De Grisogono. Ce diamant de 587 ct est un diamant polycristallin, plus précisément un carbonado provenant de République Centre Africaine. Photo J. Masselot.

|                                                                                     | Couleur          | Type      | Causes                                                      | Nom du centre          |
|-------------------------------------------------------------------------------------|------------------|-----------|-------------------------------------------------------------|------------------------|
|  | Violet           | Ia        | Défauts liés à l'hydrogène                                  |                        |
|  | Bleu             | Ilb       | Traces de bore                                              |                        |
|  | Bleu - gris      | Ia et IIa | Irradiation                                                 | GR1                    |
|  | Vert             | Ia        | Défauts liés à l'hydrogène                                  |                        |
|  | Vert - jaune     | Ia et IIa | Irradiation + composante jaune ou brune                     | GR1                    |
|  | Vert - gris      | Ia        | Fluorescence                                                | H3                     |
|  | Teintes diverses | Ia        | Défauts liés à l'hydrogène                                  |                        |
|  | Jaune            | Ia        | Défauts d'origine inconnue : caïman Jaw, diamants caméléons |                        |
|  | Jaune - gris     | Ib        | Agrégat de 3 atomes d'azote                                 | N3                     |
|  | Orange           | Ia        | Azote isolé                                                 | C                      |
|  | Orange - brun    | Ia        | Défauts liés à l'hydrogène                                  |                        |
|  | Rose, rouge      | Ia et IIa | Défaut probablement lié à l'oxygène                         | Bande à 480 nm         |
|  | Pourpre          | Ia        | N3 + lacune piégée par un agrégat d'azote                   | C                      |
|  | Rose pâle        | IIa       | Centre inconnu lié à la déformation                         | N3 + H3 et rarement H4 |
|  | Brun             | Ia        | Centre inconnu lié à la déformation                         |                        |
|  | Noir             | Tous      | Azote piégé par une lacune                                  | N-V                    |
|  | Gris             | Tous      | Centre inconnu lié à la déformation                         |                        |
|  | Gris - jaune     | Tous      | Défauts liés à l'hydrogène                                  |                        |
|  | Gris - bleu      | Tous      | Azote isolé                                                 | N                      |
|  | Blanc            | Tous      | "CO <sub>2</sub> "                                          |                        |
|                                                                                     |                  |           | Inclusions noires ou "rouille" dans les fractures           |                        |
|                                                                                     |                  |           | Diffusion de la lumière                                     |                        |
|                                                                                     |                  |           | Absorption totale                                           |                        |
|                                                                                     |                  |           | Défauts liés à l'hydrogène                                  |                        |
|                                                                                     |                  |           | Traces de bore                                              |                        |
|                                                                                     |                  |           | Diffusion de la lumière sur des microinclusions             |                        |

## 2.6. Caractéristiques internes

### 2.6.1. Les inclusions

Les inclusions dans le diamant sont généralement des inclusions minérales comme l'olivine, le grenat, le pyroxène et le spinelle (figures 38 à 42). D'autres minéraux moins communs peuvent être présents tel que le rubis, le zircon et le rutile. Elles sont généralement petites, environ 0,1 mm et bien cristallisée (Gübelin & Koivula, 2004). Ces inclusions ne peuvent pas être utilisées comme critère de localisation géographique, elles sont semblables dans tous les gisements. D'autres inclusions non minérales sont présentes dans le diamant comme les glaces qui peuvent être oxydées, des nuages de points, des naturels visibles en surface (figures 44 à 49).

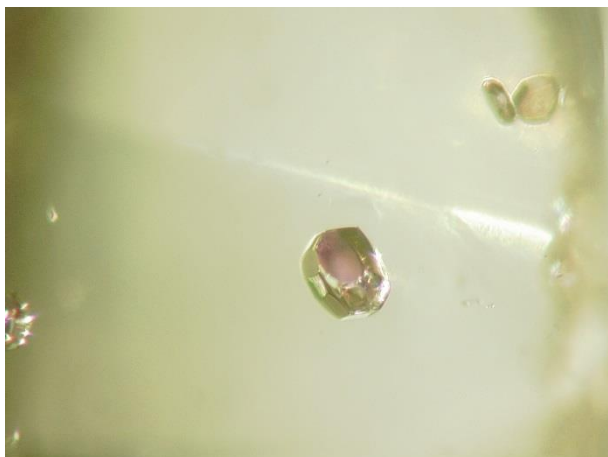


Figure 38. Inclusion cubo-octaédrique d'un pyrope. Le pyrope est un grenat de composition  $Mg_3Al_2(SiO_4)_3$ . Il fait partie de la composition de la péridotite qui est une roche constitutive du manteau supérieur. L'étude des inclusions minérales permettent d'étudier l'origine géologique et la formation des diamants. Photo E. Fritsch.

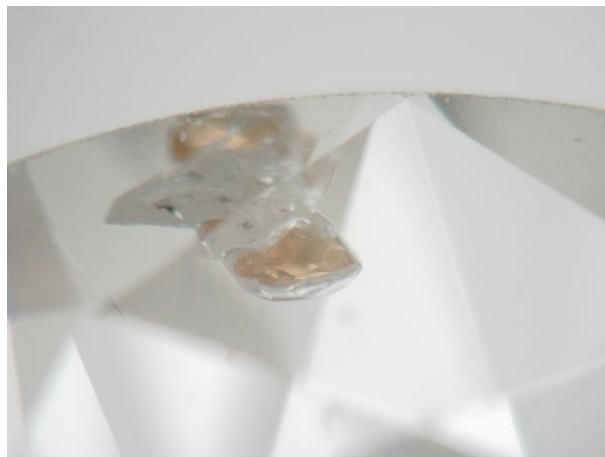


Figure 39. Inclusion de grenat orange écolitique, grossissement x160. Photo © Laboratoire Français de Gemmologie.



Figure 40. Inclusion d'un grenat dans un diamant grossissement x140. Photo © Laboratoire Français de Gemmologie.

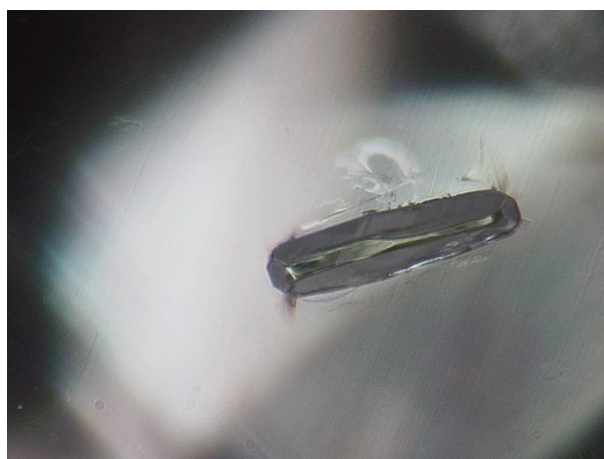


Figure 41. Inclusion de pyroxène dans un diamant, grossissement x150. Le pyroxène communément présent dans les roches du manteau est le diopside  $CaMg(SiO_3)_2$  et se retrouve en inclusion dans le diamant. Photo © Laboratoire Français de Gemmologie.



Figure 42. Inclusions de chromite  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  dans un diamant grossissement x160. La chromite est souvent associée aux olivines, ces dernières étant un minéral composant la péridotite (roche du manteau). Photo © Laboratoire Français de Gemmologie.

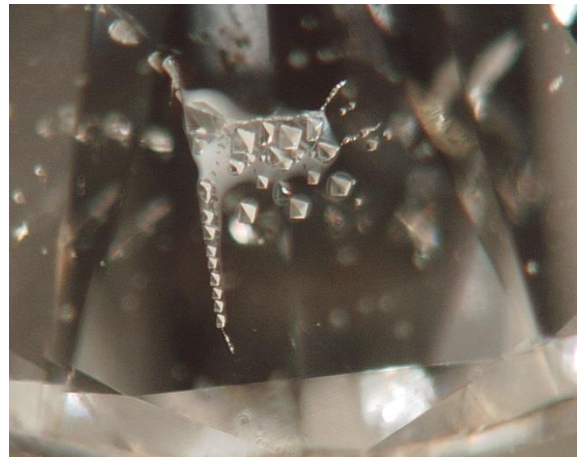


Figure 43. Nuage d'octaèdres négatifs, grossissement x80. Les cristaux négatifs sont des lacunes de cristallisation de la forme du cristal hôte. Photo © Laboratoire Français de Gemmologie.



Figure 44. Nuage de points dans un diamant. La nature exacte de ces inclusions n'est pas encore connue. Photo © Laboratoire Français de Gemmologie.

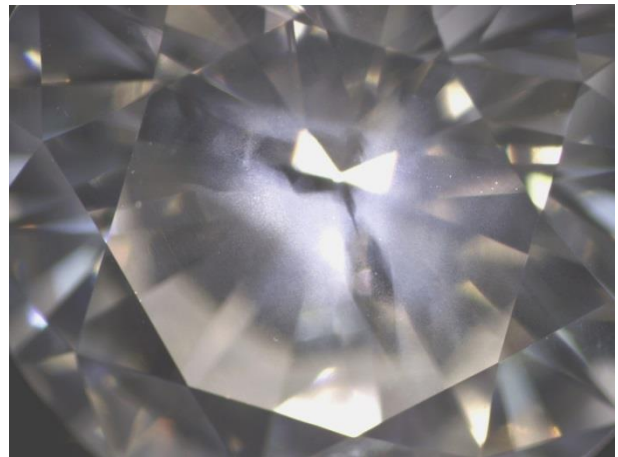


Figure 45. Nuage de points, correspondant à une croissance cuboïde, dans un diamant, grossissement x16. Photo © Laboratoire Français de Gemmologie.

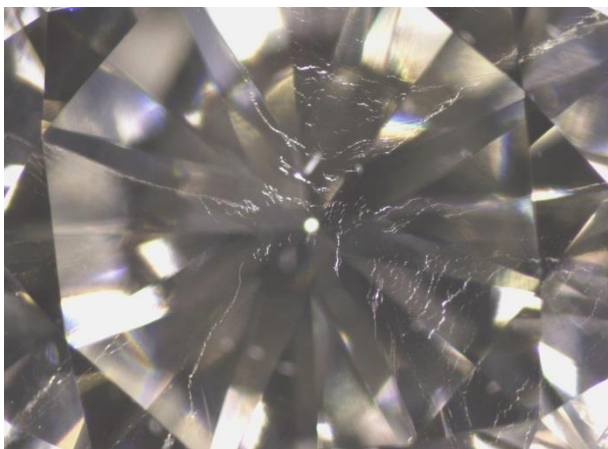


Figure 46. Twinning wisps, grossissement x20. Les twinning wisps sont définis comme des zones nuageuses produites par la distorsion du cristal, habituellement associés à des plans de déformation. Photo © Laboratoire Français de Gemmologie.

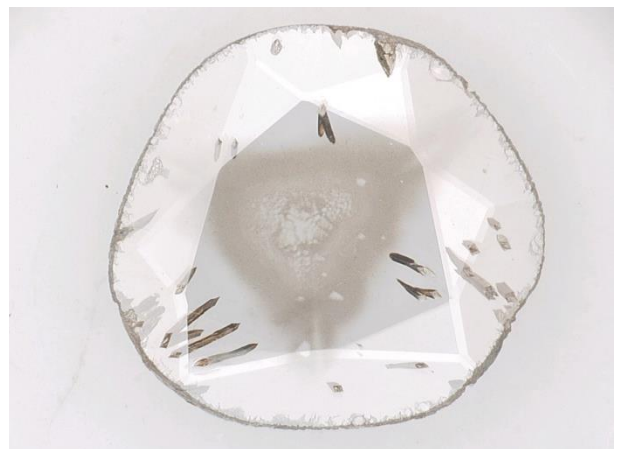


Figure 47. Canaux de Rose dans un diamant, à l'intersection de deux lamelles de macles (Schoor, 2014). Photo E. Fritsch.

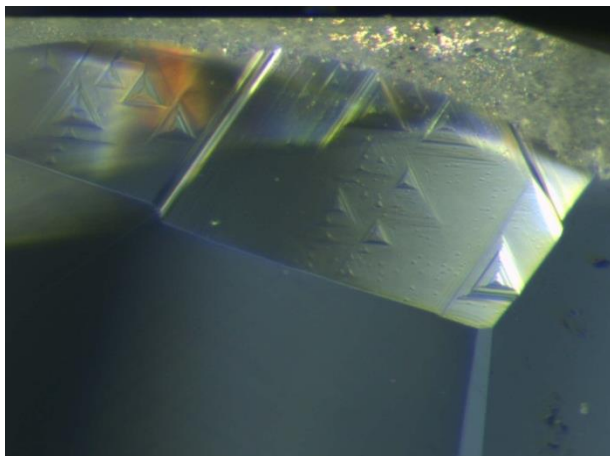


Figure 48. Structures de croissance naturelle du diamant observée sur un naturel, facette brute (non polie) d'un diamant facetté. Photo F.Notari.

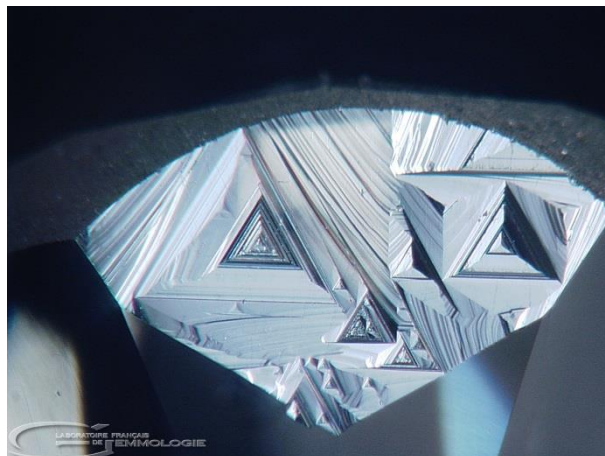


Figure 49. Trigons de dissolution à la surface d'un diamant, témoins de la forme brute, grossissement x140. Photo © Laboratoire Français de Gemmologie.

Pour en voir plus :

- Galerie photo du Laboratoire Français de Gemmologie : <https://www.flickr.com/photos/laboratoire-francais-degemmologie/albums/72157632823367588/with/8589042885/>
- Galerie photo du GGTL-Laboratories Switzerland : <http://www.ggtl-lab.org/pictures/diamonds>

### Graining

Le graining résulte de la déformation plastique et se traduit en lamelles parallèles à {111}. Il est possible de l'observer car son indice de réfraction est différent de celui du diamant (com. pers. Fritsch, 2017). Le graining peut être coloré (figure 50,) (cf. parties 2.5.1 et 2.5.4.), luminescent, ce qui est le cas du graining vert observé dans les diamants "green emitter" ou réfléchitif, principalement observé dans les diamants pourpres (Titkov, et al., 2008).



Figure 50. Graining de couleur brune dans un diamant, grossissement x90. Le graining résulte d'une déformation plastique de la structure du diamant. Le centre coloré responsable de la couleur brune serait formé d'environ 60 lacunes. Photo © Laboratoire Français de Gemmologie.

### 3. Géologie du diamant

Le diamant est la forme stable haute pression et haute température de l'atome de carbone. Les inclusions présentes dans ce minéral donnent des indices importants sur son milieu de formation et de croissance. Le diamant se trouve dans de nombreuses roches, mais seulement deux fournissent du diamant gemme (en dimensions et qualités remarquables).

#### 3.1. Géologie du diamant gemme

##### 3.1.1. Les roches diamantifères

Les principales roches porteuses de diamant gemme sont les kimberlites et les lamproïtes (Cartigny, 2002; Sautter et al., 2002; Shirey et al., 2013). Les kimberlites (figure 51) tiennent leur nom de la mine de diamant Kimberley en Afrique du Sud, où elles furent décrites pour la première fois par Lewis en 1887. Ce sont des roches volcaniques d'origine très profonde. Les kimberlites diamantifères se trouvent à la surface terrestre dans les zones les plus anciennes, les cratons (figure 55). Ces derniers sont, par définition, une lithosphère continentale épaisse et froide, âgée de plus de 2,5 milliards d'années. Environ 30% des kimberlites présentes à la surface de la Terre sont porteuses de diamants.

Les lamproïtes sont d'autres roches volcaniques, d'origine également très profonde, mais de composition chimique (et donc minéralogique) différente des kimberlites. Les lamproïtes diamantifères se situent sur des lithosphères plus jeunes, ayant tout de même un âge supérieur à 1,5 milliards d'années. Bien qu'elles soient moins diamantifères que les kimberlites, elles sont les roches hôtes d'une des plus grandes mines de diamants au monde, la mine d'Argyle en Australie (Shirey et al., 2013).



*Figure 51. La kimberlite est la roche volcanique qui transporte des diamants gemmes jusqu'à la surface. Elle est généralement composée d'une matrice magmatique sombre riche en olivine et d'enclaves de roches vertes correspondant à des morceaux de péridotite du manteau. Environ 30% des kimberlites présentes à la surface terrestre sont porteuses de diamants. Echantillon MNHN, Photo B.Rondeau.*

##### 3.1.2. Les inclusions dans les diamants gemmes

L'étude des inclusions minérales silicatées dans le diamant sont des indices précieux pour connaître leur environnement de croissance. Ces inclusions sont emprisonnées durant la croissance du diamant. Elles sont majoritairement représentées par des sulfures, des olivines, des pyroxènes et des grenats pyropes (Sautter et al., 2002; Shirey et al., 2013). Cet assemblage correspond aux

minéraux présents dans les péridotites, où les grenats sont de couleurs pourpres (figure 52) et les éclo­gites, où les grenats sont oranges et les pyroxènes sont des clinopyroxènes (figure 53) qui sont les roches constitutives du manteau terrestre. On trouve également ces roches sous forme de xénolites dans les kimberlites (Bardet, 1973). Ainsi les diamants se forment à grande profondeur, dans le manteau terrestre. Les températures de formation sont comprises entre 900 et 1300°C, avec des pressions allant de 45 à 60 kbar. Ces conditions correspondent à des profondeurs comprises entre 150 et 200 km ce qui correspond aux conditions trouvées dans le manteau supérieur sous les cratons archéens (figure 54). Certains diamants emprisonnent des inclusions de plus haute pression, par exemple les grenats dont la structure cristalline est de plus en plus compacte avec la profondeur et devient celle de la magnésio-wustite (synonyme de ferropériclase). Cette transformation se produit à plus de 670 km de profondeur, soit dans le manteau inférieur (Sautter et al., 2002). De tels diamants sont appelés "superprofonds" ("superdeep").

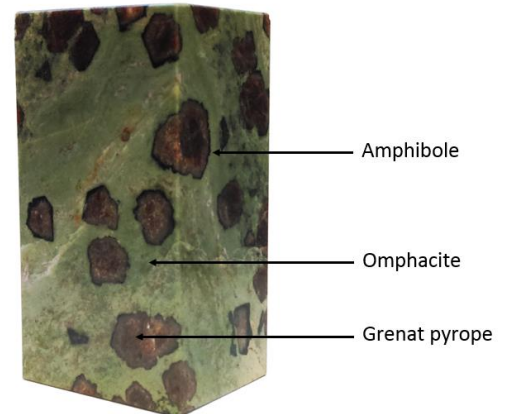
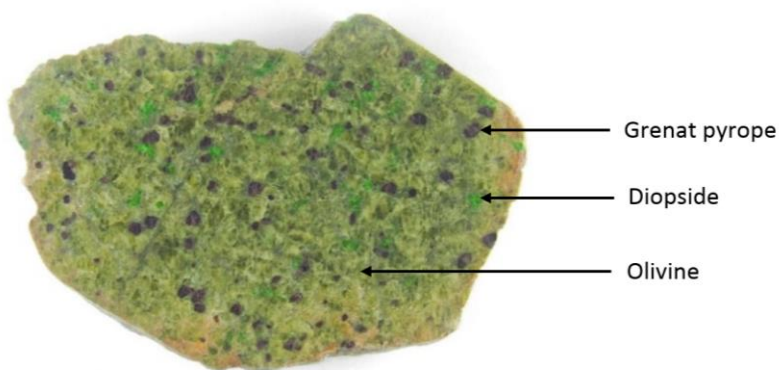


Figure 52. La péridotite est la roche constitutive majeure du manteau supérieur terrestre. Elle se compose d'olivine, de diopside chromifère (pyroxène) et de grenat pyrope. Des morceaux de cette roche sont souvent arrachés lors de la remontée du magma et forme les xénolites dans les kimberlites. Photo B.Rondeau.

Figure 53. L'éclogite est une roche métamorphique se formant lors d'une subduction. Elle fait partie du manteau et est composée principalement d'omphacite (pyroxène), de grenat pyrope et d'amphibole qui se forme entre l'omphacite et le grenat.

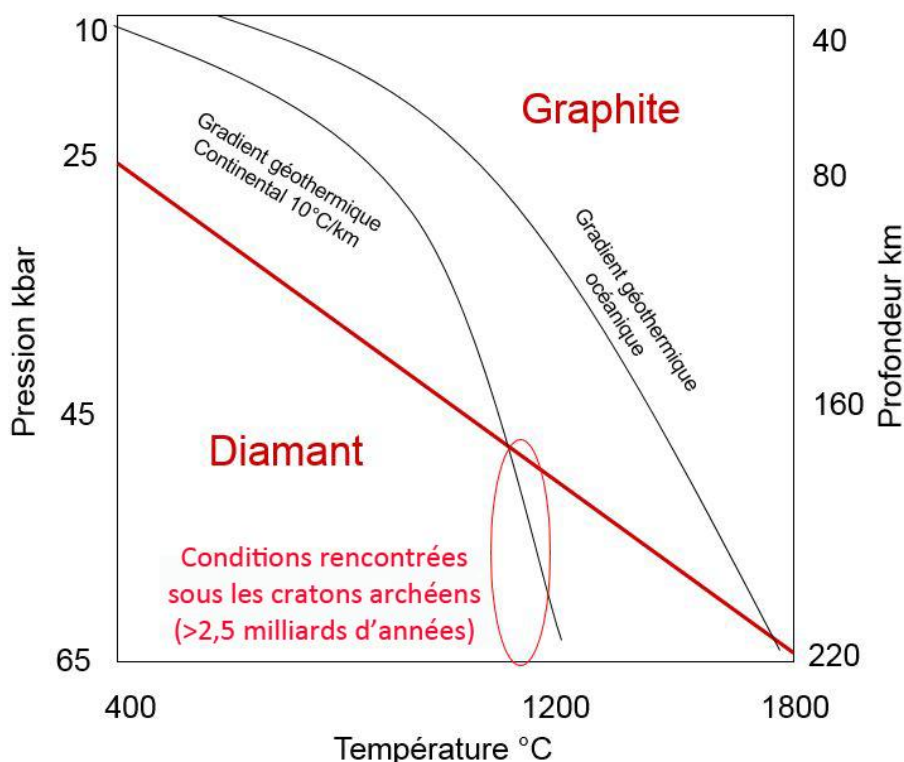


Figure 54. Diagramme de phase du carbone. La zone dans l'ellipse rouge correspond aux conditions terrestres dans lesquelles le diamant peut cristalliser. Ces conditions se retrouvent généralement sous les cratons archéens.



Le diamant fibreux apporte de nombreuses informations concernant les processus de formation du diamant. Sa croissance étant très rapide, il piège entre ses fibres des fluides présents dans son environnement de formation. L'étude de ces fluides montre la présence d'eau, de carbonates (Zedgenizov et al., 2006) et de saumures (Logvinova et al., 2008). Des micro-inclusions de minéraux hydratés et de dolomites ont été identifiées. La teneur en hydrogène du diamant fibreux, se révèle importante à la spectroscopie d'absorption infrarouge. Toutes ces informations indiquent que le diamant fibreux se forme dans des conditions de type hydrothermal, c'est-à-dire en présence de fluides. Les expériences en laboratoire ont permis de cristalliser du diamant dans différents mélanges carbonatés, sous des conditions de pression et de température reproduisant celles de la nature (Spivak et al., 2008; Bayarjargal et al., 2010). Notons que les diamants synthétiques HPHT sont réalisés dans des solutions de métal. Par conséquent, leurs propriétés physiques et chimiques diffèrent des diamants naturels. Cela indique que le milieu de croissance naturel des diamants n'est pas celui des diamants synthétiques.

Ainsi les diamants se formeraient dans le manteau supérieur et inférieur en présence de fluides carbonatés (figure 56). Ces derniers sont soit déjà présents dans le manteau (Gaillard et al., 2008) soit apportés par la subduction de croûte océanique recyclée dans le manteau (Weiss et al., 2015). Les fluides réagissent avec le manteau formant alors du diamant par des réactions redox (Shirey et al., 2013).

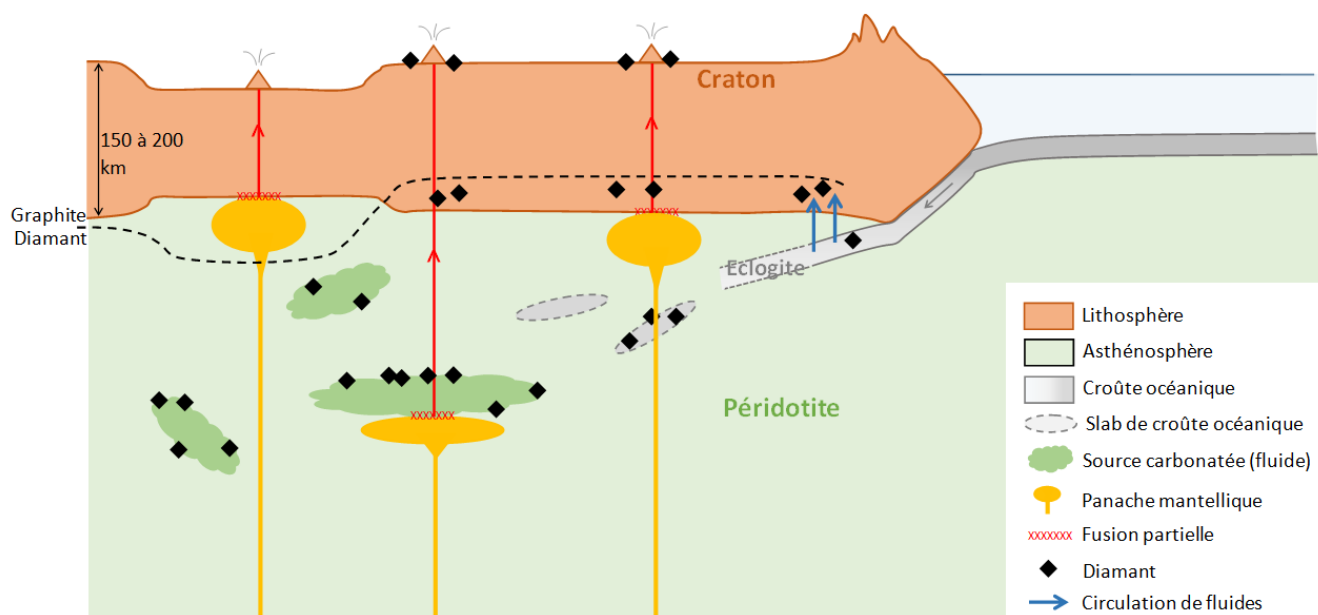


Figure 56. Schéma de la formation et du transport des diamants jusqu'en surface. Dans un premier temps les diamants se forment à la base du manteau lithosphérique et dans le manteau asthénosphérique, grâce à la présence de fluides déjà présents dans le manteau ou apportés par la croûte océanique. Leur cristallisation est possible uniquement dans la zone de stabilité du diamant (en dessous de la ligne en pointillés noirs). Les plumes, remontées ponctuelles de roches anormalement chaudes permettent la fusion partielle à la base de la lithosphère ou possiblement au contact d'une zone carbonatée générant alors la remontée d'un magma. Si ce dernier croise une zone diamantifère dans le manteau durant sa remontée alors les diamants seront apportés à la surface. Si le magma est généré sous une lithosphère plus fine (le cas le plus fréquent, à gauche) alors la kimberlite ne peut pas remonter de diamant en surface.

Ces diamants, une fois formés, doivent être remontés en surface. Ces processus de transport impliquent plusieurs conditions. Dans un premier temps le magma doit prendre source plus en profondeur que les diamants. Dans un deuxième temps, lors de sa remontée, le magma doit croiser

une zone du manteau diamantifère (figure 56). Pour finir, son ascension jusqu'à la surface doit être rapide sinon les diamants peuvent se déstabiliser en graphite, forme basse pression et basse température du carbone. Le magmatisme le plus efficace est de type kimberlitique. Les kimberlites sont donc uniquement les roches "transport" du diamant. Shirey et al. (2013) émettent l'hypothèse que les fluides générant le diamant sont directement liés aux fluides générant le magma kimberlitique.

La formation du diamant et sa remontée en surface sont toujours des sujets actuels de recherche. Certains points sont peu discutés par la communauté scientifique, par exemple les roches mères du diamant sont très certainement les éclogites et les péridotites mantelliques. D'autres questions sont fortement débattues : quelle est la source de carbone, élément fondamental du diamant ? Quelle est la source d'azote, impureté la plus importante dans le diamant ? Quel est l'âge de cristallisation des diamants ? Combien de temps un diamant met-il à cristalliser ?

### 3.2. Gisements de diamant non gemme

Le diamant sous forme commune, non gemme, est présent dans d'autres roches que la kimberlite et la lamproïte (figure 57).

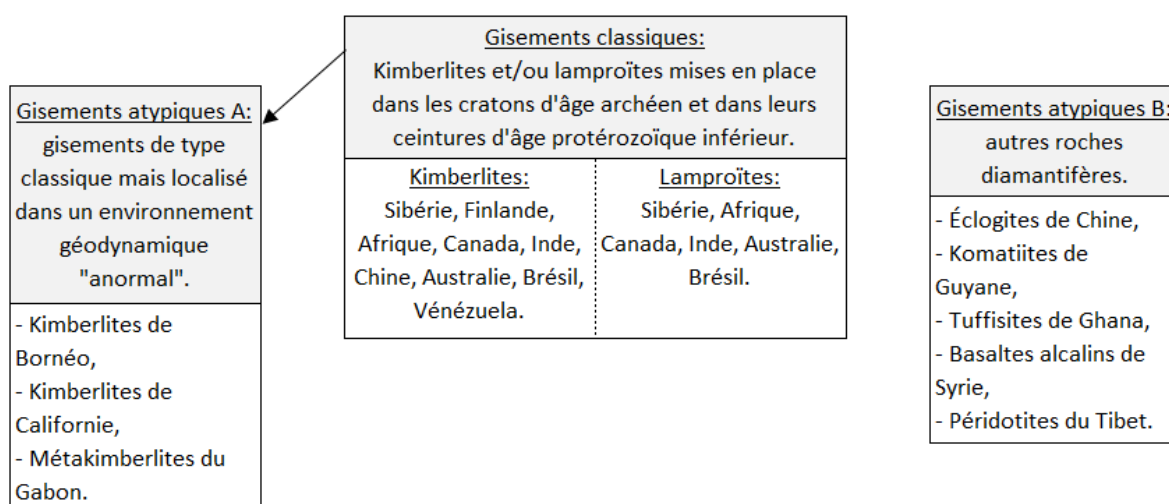


Figure 57. Typologie simplifiée des gisements primaires, modifié d'après Barthélémy et al. (2008).

Les diamants de Guyane se trouvent dans une roche volcanique ultrabasique, la komatiite, ayant subi un léger métamorphisme (Capdevilla, 2002). La source des magmas se situe à plus de 250 km de profondeur sous des zones de subduction. Les diamants sont de tailles millimétriques. La violence de l'explosion magmatique a pu briser les diamants initialement plus grands. Le gisement primaire n'est pas exploité. Il alimente de nombreux gisements secondaires alentours où le diamant est extrait.

En Chine, des diamants ont été trouvés dans des lambeaux de chaînes de collision. Les diamants de Dabie Shan sont présents dans des éclogites formées à ultrahaute pression, environ 90 kbar et haute température, 900°C (Shutong et al., 1992). L'éclogite est de la lithosphère océanique métamorphisée à plus de 100 km de profondeur au cours d'une subduction continentale. Elles auraient été remontées en surface rapidement par des processus tectoniques lors de la formation de la chaîne de montagnes. Ce gisement n'est pas exploité car les diamants ont une taille comprise entre 150 et 700 µm.

Au Tibet, des diamants sont présents dans des ophiolites. Les ophiolites correspondent à la croûte océanique remontée sur la croûte continentale lors de la création d'une chaîne de montagnes. Le diamant est associé à des minéraux, tel que la moissanite, indiquant des conditions de formation très réductrices (Yang et al., 2014). Les études montrent que ces diamants se seraient formés dans la zone de transition du manteau à des profondeurs supérieures à 300 km. Ils seraient ensuite remontés par des magmas aux rides médio-océaniques intégrant alors la croûte océanique. Les diamants sont de taille comprise entre 0,2 et 0,5 mm. Le gisement n'est pas exploité.

L'énorme gisement de Popigai en Sibérie du Nord, Russie, exploité à des fins industrielles des diamants de taille millimétrique. Ces diamants se sont formés lors de l'impact d'une météorite, il y a 35,7 millions d'années. L'étude de leur morphologie indique que ces diamants ont une structure très proche de celle du graphite. Ce dernier était présent dans la roche terrestre initiale avant l'impact. Lors de l'impact, le graphite a pu se transformer à l'état solide en diamant (Koeberl et al., 1997).

Le village d'Orgueil (Pyrénées, France) est connu depuis la chute d'une météorite en 1864. Cette météorite de 11 kg, datée d'environ 5 milliards d'années est composée de 0,2% de nanodiamants (D'Hendecourt et al., 2002). Dans ce cas, la cristallisation de diamants ne résulte pas de l'impact, ils étaient déjà présents dans la météorite. Ils auraient cristallisé dans le milieu interstellaire en dehors des enveloppes d'étoiles géantes, donc entre les étoiles. Les conditions de température, de pression et chimique seraient alors semblables aux conditions utilisées pour synthétiser du diamant CVD (cf. partie 7.2.).

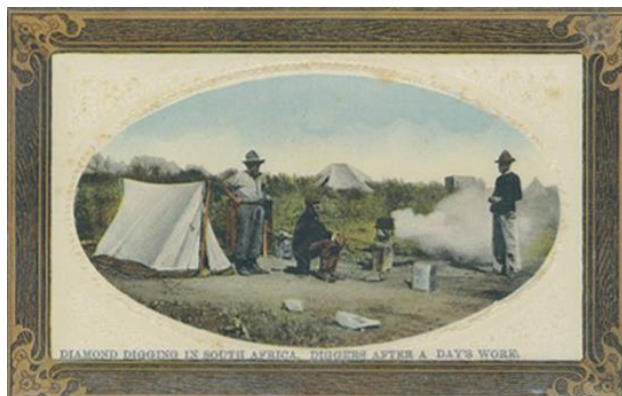
Un cas ne concerne pas un gisement mais une catégorie de diamants nommés les diamants carbonados. Pour en savoir plus sur les carbonados, reportez-vous au DUG de J. Masselot (2014). Les gisements de carbonados sont situés dans des dépôts alluviaux, c'est-à-dire des roches sédimentaires, uniquement dans deux localités : au Brésil et en République Centrafricaine. L'origine des carbonados et leurs conditions de formation sont à l'heure actuelle encore débattues car le carbonado n'a jamais été trouvé "en place", dans la roche mère ou porteuse. Plusieurs hypothèses sont avancées :

- Cristallisation des carbonados dans le manteau supérieur en présence de fluides provenant aussi du manteau supérieur (Petrovsky et al., 2010) ;
- cristallisation des carbonados dans la lithosphère continentale entraînée par la remontée de fluides provenant de plus de 300 km de profondeur dans la zone de transition du manteau (Cartigny, 2010; Sautter et al., 2011) ;
- cristallisation des carbonados par radiation dans la croûte continentale par recristallisation de graphite ou de carbone amorphe (Ozima & Tatsumoto, 1997) ;
- cristallisation des carbonados par processus CVD dans le milieu interstellaire (extra-terrestre) (Garaï et al., 2006) ;
- cristallisation des carbonados lors d'un impact de météorite sur un endroit riche en matière organique (Smith & Dawson, 1985).

### 3.3. Exploitation

#### 3.3.1. Historique des découvertes des gisements de diamants

Le diamant est connu et exploité en Inde depuis - 800 av. JC. Jusqu'au 18<sup>ème</sup> siècle, l'ensemble des diamants vient d'Inde (Bari, 2001). Les premières législations sur l'exploitation du diamant ont été écrites quatre siècles avant notre ère par le premier empereur des Indes (Bariand et al., 2004). Ce n'est qu'en 1720 que de nouveaux gisements sont découverts au Brésil tandis que la production en Inde ne couvre plus la demande mondiale (Bari, 2001; Eberlé, 2002). Le Brésil devient alors le



*Figure 58. Carte postale de chercheurs de diamants après une journée de travail en Afrique du Sud. Carte postale de la collection du C.R.G.*

producteur le plus important au monde. Cette notoriété va durer pendant 150 ans. De nouvelles mines sont découvertes à partir de 1869 en Afrique du Sud (figure 58). C'est à cette époque dans la région de Kimberley que les géologues donnèrent son nom à la roche mère des diamants : la kimberlite. La teneur en diamant des gisements d'Afrique du Sud est beaucoup plus importante que les mines indiennes et brésiliennes. Ce pays prend alors la place de leader sur le marché avec la création de la DeBeers en 1880. La découverte en 1898 de diamant en Sibérie entraîna une vague de prospection des territoires de l'ex-URSS, plus particulièrement la zone centrale de la Sibérie. Le premier véritable gisement fut

découvert en 1955. Les premières exploitations attendront 1967. Actuellement plus de 400 cheminées porteuses de diamants ont été identifiées en Sibérie. En 1969, une campagne de prospection débute en Australie. Quelques zones diamantifères sont déjà connues mais la concentration en diamant reste très faible. En 1979, la mine d'Argyle est découverte dans une région nommée également Kimberley (Shigley et al., 2001). Cette mine détient de nombreux records dont la plus grande teneur en diamant, comprise entre deux et cinq carats par tonne, permettant une extraction journalière de 20 kg (Eberlé, 2002). Bien que la majorité des diamants soit destinée à l'industrie, la mine d'Argyle est très connue pour l'extraction de diamants de couleur dont les diamants roses et les diamants bruns. Le Canada prend sa place dans l'exploitation du diamant à partir de la fin du XX<sup>ème</sup> siècle par l'ouverture de la mine d'Ekati en 1998. Elle fut découverte à la suite d'une campagne de prospection débutée en 1980 permettant la découverte de centaines de cheminées diamantifères. D'autres mines ont ouvertes par la suite dont Diavik en 2003 et Jericho en 2006 (Morrier, 2007).

#### 3.3.2. Gisements primaires et gisements secondaires

Environ une kimberlite sur 250 est diamantifère, les autres sont stériles (Eberlé, 2002). Quand les diamants sont présents, ils restent peu abondants (Cartigny, 2002). Les gisements primaires correspondent à l'exploitation du diamant directement dans la roche porteuse (kimberlite ou lamproïte) (figures 59 et 60). Le "Big Hole" (mine de Kimberley, Afrique du Sud) est l'un des gisements primaires les plus connus bien qu'épuisé depuis 1914. Initialement exploité à ciel ouvert, un trou de 240 m de profondeur a été creusé suivi d'une exploitation en galerie (figure 61).

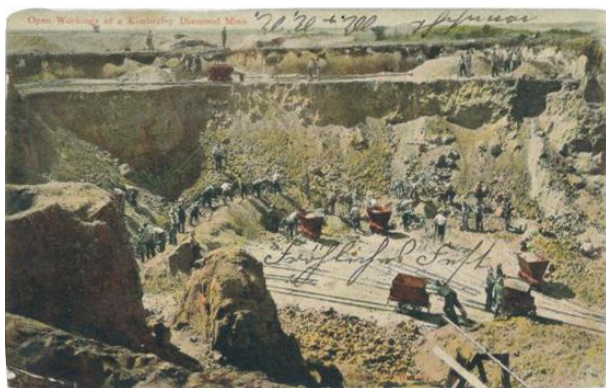


Figure 59. Carte postale montrant l'exploitation de la mine de Kimberley (Afrique du Sud) à ses débuts. Les miniers creusent la roche porteuse du diamant, la kimberlite, à ciel ouvert. Carte postale de la collection du C.R.G.



Figure 60. Le "Big Hole" de la mine de Kimberley n'est plus exploité depuis 1914 et inondé. Le trou mesure 240 mètres de profondeur. Photo L. Pinsault.



Figure 61. Reproduction d'une galerie d'exploitation souterraine de la mine de Kimberley. Photo L. Pinsault.

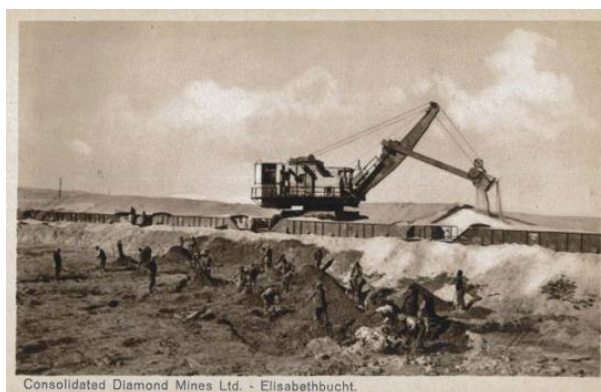


Figure 62. Carte postale d'exploitation d'une mine alluviale dans la région d'Elizabeth Bay en Namibie. La mine est exploitée par la Consolidated Diamond Mines, aujourd'hui connue sous le nom de Namdeb Diamond Corp. Carte postale de la collection du C.R.G.



Figure 63. Carte postale de la Consolidated Diamod Mines (Namibie), vue sous un autre angle. Carte postale de la collection du C.R.G.

Les diamants sont aussi exploités dans des gisements secondaires. Ces gisements correspondent à des pièges le long des réseaux hydrographiques et dans les deltas. Ils se forment à la suite de l'érosion de la roche mère puis le transport des diamants et des autres minéraux s'effectue par les rivières et fleuves. Le diamant, dont la densité de 3,5 est plus élevée que la moyenne (environ 2,6), se concentre à la base des sédiments transportés et s'accumule dans les pièges sédimentaires comme les marmites ou les fractures (Bardet, 1973). De nombreux gisements secondaires sont exploités dans le monde. Il en existe trois types qui sont rentables. Le premier correspond aux anciens conglomérats ou paléoplacers dans des roches du protérozoïque, comme à Sopa-Brumadinho au Brésil par exemple. Le second correspond aux alluvions ou les placers dans les rivières actuelles qui sont soit dans leur lit actuel soit dans leur terrasse et les plaines alluviales. Le dernier type de gisement correspond aux alluvions ou placers marins soit en bordure de rivage soit submergés, comme le gisement en Namibie (figures 62 et 63) (Bariand et al., 2004).

### 3.3.3. Méthodes d'exploitation et métallurgie du diamant

Plusieurs méthodes existent afin d'extraire et d'isoler le diamant. Elles varient en fonction de la géologie des gisements et aussi en fonction des moyens financiers. La méthode artisanale ou traditionnelle est encore abondamment utilisée de nos jours dans le cas des gisements secondaires. Elle consiste à extraire le minerai et le trier par gravité à l'aide d'une batée. Le mouvement de rotation effectué par le mineur permet d'évacuer les minéraux les moins denses et de concentrer les éléments les plus lourds, dont le diamant, au fond. Cette méthode est utilisée sur d'anciennes mines actuellement appauvries sur l'île de Kalimantan à Bornéo ou en Sierra Leone (Spencer et al., 1988; Bariand et al., 2004). Les gisements secondaires peuvent aussi être exploités de manière industrielle, en mines à ciel ouvert ou en tranchées, comme par exemple la mine de Namaqualand en Afrique du Sud qui est aujourd'hui épuisée ou les mines alluvionnaires en Namibie (figures 62 et 63) (DeBeersGroup, 2015). Généralement le minerai se situe sous une couche de stérile. Cette dernière est enlevée par des engins. Puis le minerai est grossièrement trié puis envoyé dans une usine de traitement.

Les gisements primaires peuvent être exploités à ciel ouvert s'ils affleurent en surface ou proche surface (figures 59 et 60). Ces gisements sont en marche d'escaliers reliés par des plans inclinés ce qui donne une forme de cône renversé vue du ciel (Bariand et al., 2004). Si le diamant se trouve plus en profondeur et que l'exploitation à ciel ouvert devient trop dangereuse, l'extraction souterraine est mise en place en utilisant la méthode par foudroyage. Cette dernière consiste à créer une cavité en dessous de la roche d'intérêt. Les forces naturelles, telle que la gravité, vont engendrer des tensions dans la roche provoquant la dislocation et l'écroulement des blocs. Ils vont ensuite suivre un chemin bétonné préalablement construit en dessous de la cavité afin d'être réceptionné par des wagonnets présents dans la galerie de roulage (Stellman, 2000). La mine de Snape Lake Mine au Canada est exploitée avec cette méthode (DeBeersGroup, 2015).

Dès lors que les roches porteuses de diamant sont sorties de la mine, plusieurs techniques sont employées pour les séparer de leur roche hôte. La première technique consiste à utiliser la table à graisse. La surface du diamant étant naturelle reconstruite à l'hydrogène, les diamants vont rester collés sur la table, en raison de l'affinité de l'hydrogène pour la graisse. Une seconde technique utilise la luminescence aux rayons X, dès lors qu'un diamant est détecté, une soufflette l'isole du stérile.

## 4. Classification qualitative du diamant (gradation)

La classification qualitative du diamant se fonde sur différents critères visuels afin d'établir une carte d'identité d'un diamant qui permet à la fois de le reconnaître et d'estimer la qualité commerciale. Elle utilise des critères précis : la masse, les dimensions, le type de taille, les proportions, et le fini de la taille, la pureté (la présence ou l'absence d'inclusions et de défauts internes et externes), la couleur et la fluorescence. Cette classification est aussi nommée la gradation du diamant. Elle est effectuée par deux experts au minimum selon un protocole strict et rigoureux. Elle est généralement effectuée en totalité uniquement pour les diamants naturels non sertis et taillés. Les diamants synthétiques et les diamants traités sont gradés. Leurs rapports sont rédigés sur des supports de couleur vivement différentes de ceux utilisés pour les diamants naturels pour éviter toute ambiguïté. Etant donné la complexité des différents critères, une norme ISO a été créée en décembre 1995 avec l'aide de laboratoires d'expertise: "Technical Report ISO 1211: the grading of cut diamond - terminology and classification". Communément, la gradation se résume aux "4C" qui correspondent à color (couleur), clarity (pureté), cut (taille) et carat (masse).

### 4.1.1. Couleur

La couleur est un facteur important influençant fortement le prix d'un diamant. La gradation de ce critère est apparue dans les années 1930 aux États-Unis (Pagel-Theisen, 2001). Le but est de quantifier l'importance de la déviation par rapport à l'incolore "parfait" pour les diamants presque incolores à incolores avec une sous-teinte jaune, marron ou grise (Notari, 2002; Delaunay et al., 2012). Ces diamants sont aussi dits de la série du Cape, d'après le Cap de Bonne Espérance (King et al., 2008). La couleur de ces diamants est évaluée par une lettre allant de D à Z, D étant pour la plus incolore (la plus prisée). Les diamants de couleur « inférieure » à L sont le plus souvent notés "M à Z" sans plus de précision.



Figure 64. Série d'étalons pour la gradation de la couleur des diamants de la série Cape dans leur support permettant l'observation par le pavillon. Photo F. Notari.

Le seul outil habilité à effectuer ce test est l'œil humain. Pour cela un groupe de diamants de référence, appelé "master set" ou "masterstones" permet de réaliser la gradation par comparaison de couleur (figure 64). Ces étalons sont sélectionnés à partir de critères précis: masse minimale de 0.7 ct, bonnes proportions, fluorescence négligeable et absence d'inclusion altérant la couleur (King et al., 2008). De plus ils doivent être validés et acceptés par des organismes reconnus internationalement. Dans le monde il existe différentes séries d'étalons mais les différences de grade entre chaque sont relativement faibles (figure 65). Le diamant va être gradé par un expert par comparaison avec les pierres du set d'étalonnage selon un protocole précis. Le support utilisé doit être blanc pour mieux voir les différences par rapport à l'incolore. La source lumineuse est très importante : il doit s'agir d'un équivalent à la lumière du jour (illuminant D65), sur fond blanc, dans un environnement d'observation neutre (pas de vêtements vivement colorés par exemple). Le diamant sera posé table vers le bas et le gradeur observe la couleur à travers la cuvette. Le respect du protocole permet de limiter les facteurs externes influençant la couleur (Pagel-Theisen, 2001). Le gradeur place le diamant entre deux diamants étalons. Il évalue si la couleur du diamant à certifier est intermédiaire sinon il remplace le diamant si besoin. Une fois cette opération terminée le diamant

est gradé, en fonction des laboratoires, soit avec le grade de l'étalon supérieur ou le grade de l'étalon inférieur. Par exemple, un diamant à certifier qui se situe entre les étalons F et G sera gradé F par le G.I.A. et sera gradé G par la CIBJO (figure 66).

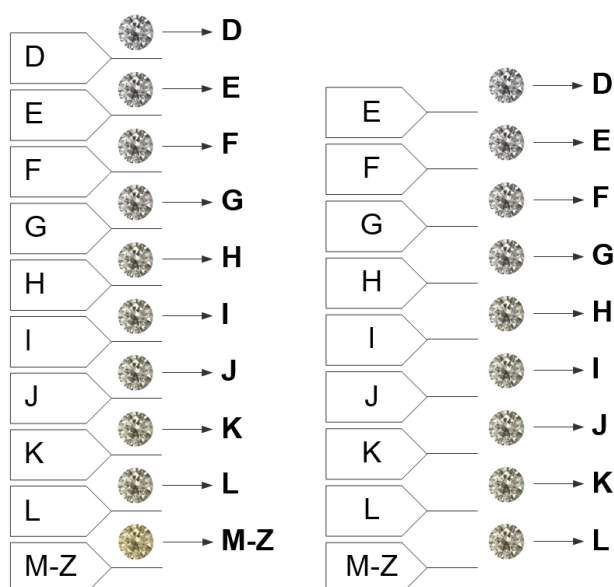
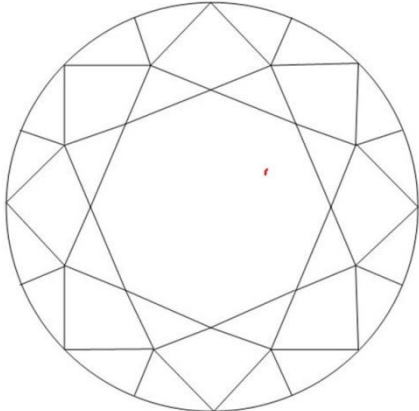


Figure 65. Série d'étalons de la CIBJO (gauche) en comparaison avec la série d'étalons du G.I.A. (droite). Un diamant situé entre deux étalons sera gradé avec la lettre du grade inférieur par l'échelle de la CIBJO. Dans le cas de l'échelle du G.I.A. le diamant sera gradé avec la lettre du grade supérieur. Photo F.Notari.

Pour les diamants ayant une teinte plus foncée que l'étalon Z, qu'ils soient jaunes ou d'autres couleurs naturelles, le terme général utilisé est diamant "fancy" (ISO/TR1211, 1993) parfois traduit en français par "fantaisie". La couleur est définie par la "nuance" (bleu, rouge, vert ou un mélange de ces couleurs), la luminosité et la saturation. Contrairement aux diamants de la série Cape, les diamants fancy sont observés à travers la table. Ainsi la couleur du diamant est décrite par le terme fancy suivi ou non d'un adjectif, telle que du plus clair au plus saturé les grades sont : fancy light, fancy, fancy intense et fancy vivid, suivie de la couleur (King, 2006; Delaunay et al., 2012). La diversité des couleurs dans les diamants est telle qu'il n'est pas possible d'avoir des "masters sets", pour toutes les couleurs. Il existe cependant des chartes de référence comme celle de King (2006) ou des logiciels tels que le GemeWizard® (GemeWizard, 2016).

#### 4.1.2. Pureté

La pureté définit l'importance des caractéristiques internes (inclusions) et des caractéristiques externes ou imperfections de surface (ISO/TR1211, 1993; Roskin, 1994). Les caractéristiques internes ou inclusions sont définies comme étant "tous les défauts et caractéristiques qui sont complètement ou partiellement dans la pierre". La gradation de la pureté s'effectue par des experts avec une loupe de grossissement 10 fois, achromatique et aplanatique sous une source de lumière équivalente à la lumière du jour (illuminant D65) en observant à travers la table. Pour chaque caractéristique interne et externe des aspects sont à prendre en compte, entre autres les dimensions, la nature, le nombre, la position, la visibilité (relief optique) et la couleur. En effet pour une inclusion de même nature et de même taille, la position dans la pierre peut avoir un impact sur le grade. L'évaluation de la pureté ne se fait pas en comparaison à des pierres étalons mais des critères indicatifs ont été mis en place (tableau 2).

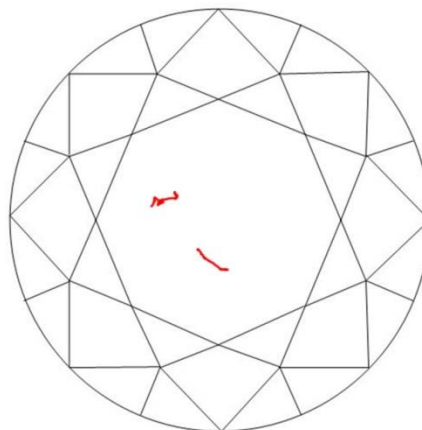
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p><b><i>Flawless (FL)</i></b><br/> <b>Aucune caractéristique interne et externe visible dans le diamant à la loupe 10 fois.</b></p> <p>Caractéristiques non prises en compte pour ce grade :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- "Extra facette" (facette supplémentaire) sur le pavillon non visible à travers la table.</li> <li>- "Naturels" (restes de la surface du cristal brut) totalement confinés sur le rondiste ne modifiant ni sa forme ni son épaisseur.</li> <li>- Graining interne non réfléchissant, blanc ou coloré et n'affectant pas la transparence de manière significative.</li> </ul>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | <p><b><i>Loupe clean (LP)</i></b><br/> <b>Aucunes caractéristiques internes visibles dans le diamant à la loupe 10 fois.</b></p> <p>Caractéristique non prise en compte pour ce grade :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Graining interne non réfléchissant, blanc ou coloré et n'affectant pas la transparence de manière significative.</li> </ul> |
| <p><b><i>Internally flawless (IF)</i></b><br/> <b>Aucune caractéristique interne et présence de caractéristiques externes mineures dans le diamant visibles à la loupe 10 fois.</b></p> <p>Caractéristique non prise en compte pour ce grade :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Graining interne non réfléchissant, blanc ou coloré et n'affectant pas la transparence de manière significative.</li> </ul>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| <p><b><i>Very very slightly included / very very small inclusions (VVS)</i></b><br/> <b>Caractéristiques internes et externes en très faible quantité et extrêmement petites visibles dans le diamant à la loupe 10 fois.</b></p> <p>2 subdivisions:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- <b>VVS<sub>1</sub></b>: caractéristiques internes en très faible quantité, extrêmement difficiles à observer à la loupe 10 fois.</li> <li>- <b>VVS<sub>2</sub></b>: caractéristiques internes en très faible quantité, très difficiles à observer à la loupe 10 fois.</li> </ul> <p>La position des inclusions peut influencer le choix de la subdivision.</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;">   </div> <p><i>Diamant gradé VVS et son schéma de localisation des inclusions. Les inclusions en très faible nombre et de couleur blanchâtre sont très difficiles à observer à la loupe 10 fois.</i></p> |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |

### ***Very slightly included / very small inclusions (VS)***

**Caractéristiques internes et externes en faible quantité, difficiles à observer à la loupe 10 fois.**

2 subdivisions:

- **VS<sub>1</sub>**: caractéristiques internes en faible quantité, difficiles à observer à la loupe 10 fois.
- **VS<sub>2</sub>**: caractéristiques internes en faible quantité, plutôt faciles à observer à la loupe 10 fois.



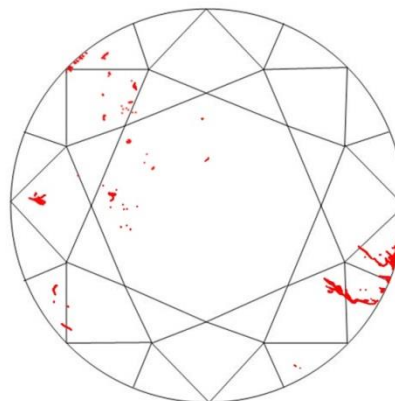
*Diamant gradé VS et son schéma de localisation des inclusions. Les inclusions en faible nombre et de couleur blanchâtre sont plutôt faciles à observer à la loupe 10 fois.*

### ***Slightly included / Small inclusions (SI)***

**Caractéristiques internes et externes en quantité notable, visibles aisément à la loupe 10 fois.**

2 subdivisions:

- **SI<sub>1</sub>**: caractéristiques internes en quantité notable, faciles à observer à la loupe 10 fois.
- **SI<sub>2</sub>**: caractéristiques internes en quantité notable, très faciles à observer à la loupe 10 fois.



*Diamant gradé SI et son schéma de localisation d'une partie des inclusions. Les inclusions en nombre sont facilement visibles à la loupe 10 fois.*

### ***Included ou Piqué (I ou P)***

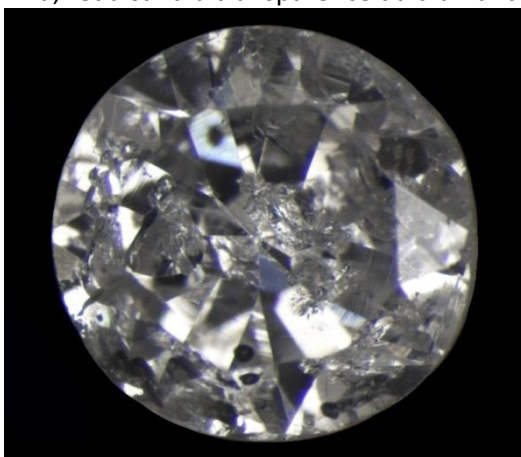
**Caractéristiques internes et externes proéminentes et visibles à l'œil nu, pouvant affecter la transparence du diamant.**

3 grades:

- **I1 ou P1**: caractéristiques internes proéminentes à la loupe 10 fois mais difficiles à observer à l'œil nu.

Dans certains cas, les caractéristiques internes et externes visibles à l'œil nu sont présentes dans les diamants dont le grade est supérieur.

- **I2 ou P2**: caractéristiques internes très proéminentes à la loupe 10 fois et faciles à observer à l'œil nu, réduisant légèrement la transparence du diamant.
- **I3 ou P3**: caractéristiques internes extrêmement proéminentes à la loupe 10 fois et très faciles à observer à l'œil nu, réduisant la transparence du diamant.



*Diamant incolore gradé P. Les inclusions de ce diamant se voient très facilement à l'œil nu.*

Tableau 2. Grades et critères discriminants associés pour la gradation de pureté des diamants. L'ensemble des observations s'effectue en regardant le diamant à travers la table. Les premiers grades de pureté diffèrent en fonction des normes. Les grades FL et IF (norme GIA) peuvent être regroupés dans une seule catégorie loupe clean (norme IDC). Les noms des grades en italiques sont les noms anglais. Modifié d'après CIBJO (2013).

Pour échapper à l'aspect forcément subjectif des limites de grade, divers atlas de référence ont été développés, dont le plus connu est celui de Gary Roskin (1994).

#### 4.1.3. Taille

La taille est évaluée en observant la forme du diamant, ses proportions et le fini : Le fini correspond à la qualité de la surface, le respect de la forme et l'arrangement des facettes (symétrie) (ISO/TR1211, 1993). Tailler des diamants requiert une grande expérience et le respect de règles optiques permettant de donner au diamant l'aspect le plus brillant possible et des couleurs de dispersion agréables (figure 64) (Tolkowsky, 1919). A l'origine les diamants étaient taillés en exploitant au mieux la forme naturelle de l'octaèdre. C'est au 16<sup>ème</sup> siècle qu'apparaît la taille "Huit-huit", c'est-à-dire huit facettes entre la table et le rondiste et huit facettes entre le

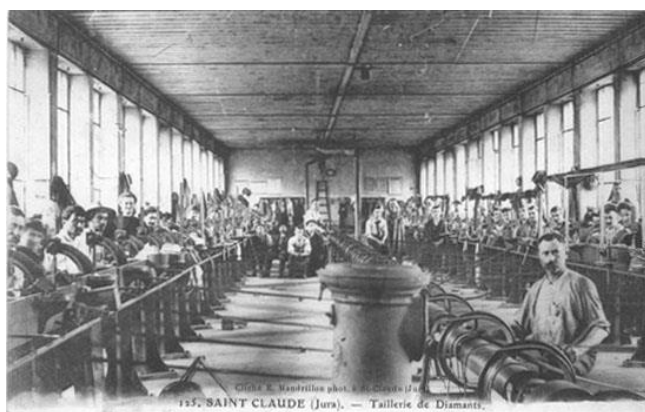


Figure 66. Carte postale d'une taillerie de diamant à Saint Claude (Jura, France) qui fut le principal centre de taille du diamant français jusque dans les années 1930. Carte postale Centre de Recherche Gemmologique.

rondiste et la culasse (figure 67). Ces tailles sont toujours utilisées pour de petites pierres, mais plus rarement qu'auparavant.

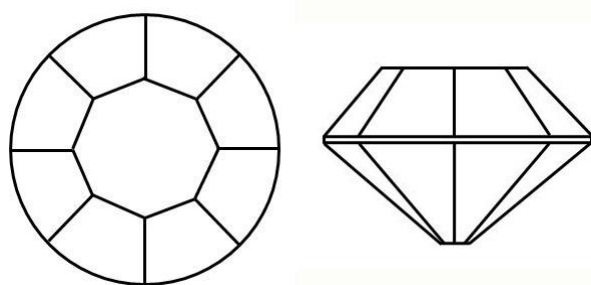


Figure 67. Schéma de la taille "Huit-huit" du diamant. Elle est composée de huit facettes sur la couronne et huit facettes sur la cuvette.

Les tailles ont évolué, avec un nombre de facettes plus important et des proportions différentes jusqu'à la taille la plus courante aujourd'hui, la taille "rond brillant" (figure 68). Ce terme est employé uniquement pour les diamants (ISO/TR1211, 1993). Généralement elle est composée d'une table, 32 facettes sur la couronne, 24 facettes sur le pavillon et dans certains cas une facette sur la cuvette (Pagel-Theisen, 2001). Dans certains cas, pour mieux exploiter le brut ou éliminer des inclusions, des extrafacettes, définies comme des facettes supplémentaires, sont présentes. Elles sont considérées comme des défauts externes (cf. partie 4.1.2.). Il est possible aussi de tailler des diamants en taille fantaisie qui permettent ainsi d'exploiter au mieux le brut, du point de vue de la forme mais aussi de la couleur. Quelques exemples sont la taille navette, la baguette, le cœur, la poire, l'ovale, le carré ou rectangle pans coupés (figure 69) (Vleeschdrager, 1983; Pagel-Theisen, 2001).

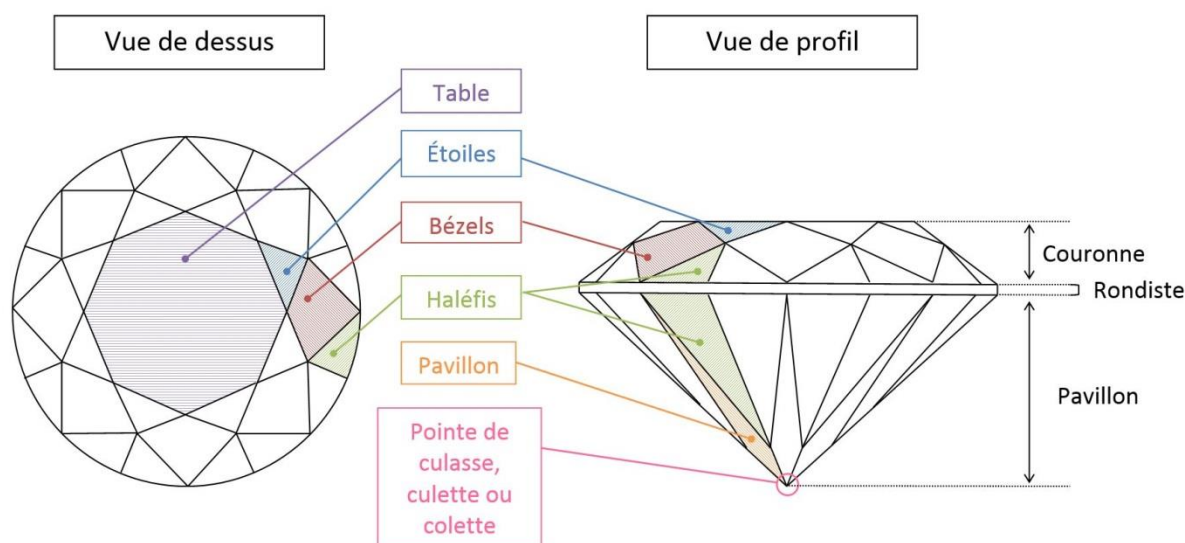


Figure 68. Schéma d'un diamant taillé rond brillant avec 57 facettes, ainsi que les noms des facettes associées (d'après Notari, 2002).

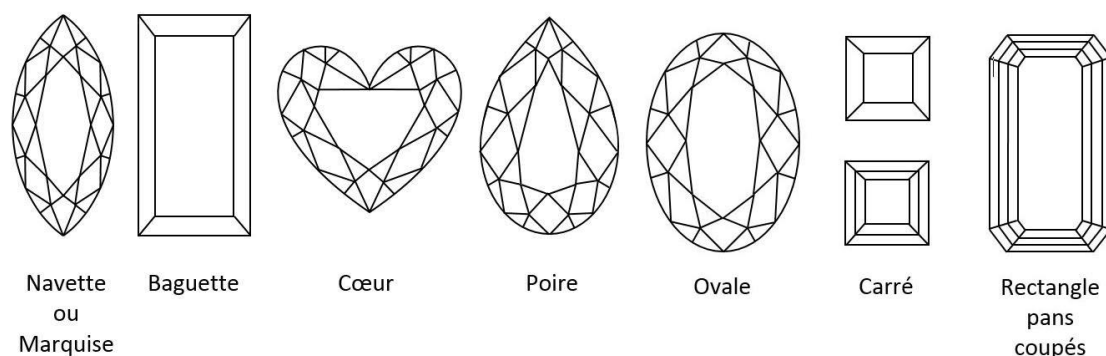
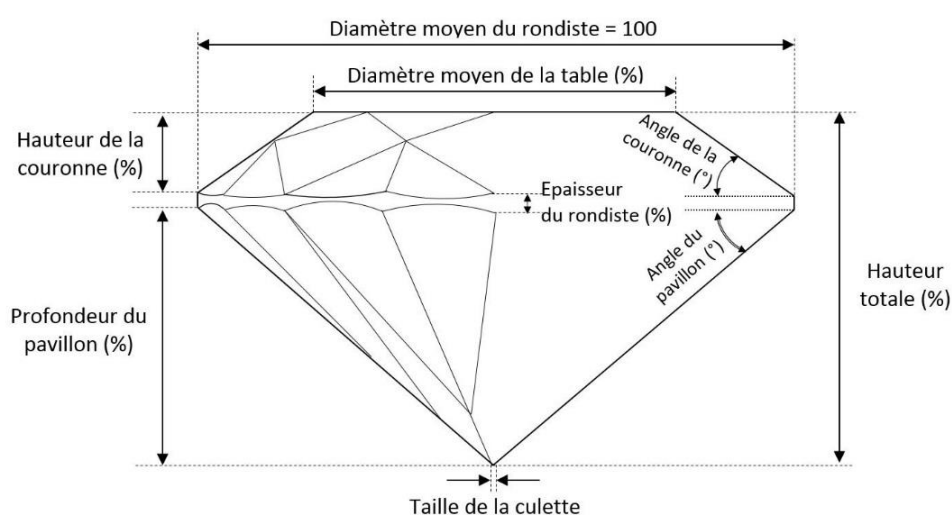


Figure 69. Exemples de tailles fantaisies possibles pour le diamant, vues de dessus. Ces tailles permettent dans certains cas de mieux exploiter le brut et donc de minimiser la perte de poids du diamant taillé final.

Une tendance actuelle (2015), due à l'implémentation encore récente des grades de taille, est de rechercher l'excellence à tout prix. De nombreux diamantaires sont confrontés à des demandes systématiques de qualité de taille "triple X". Cette qualité correspond à des grades « excellent » ("X") pour la symétrie, le poli et la taille. Cette demande est impossible à satisfaire, car peu de pierres sont taillées à pareilles exigences.

#### 4.1.3.1. Proportions

Les proportions de la taille du diamant impactent directement la brillance et le feu de ce dernier. Elles sont généralement exprimées en pourcentage par rapport au diamètre moyen du rondiste. Idéalement ce dernier est circulaire mais de manière générale ils présentent des fluctuations plus ou moins importantes (Pagel-Theisen, 2001). La valeur du diamètre moyen prendra la valeur de 100% afin de pouvoir comparer les autres proportions à celui-ci. Les deux valeurs les plus importantes ensuite sont l'angle de la couronne et l'angle du pavillon (figure 70). Ces deux angles ont un rôle important pour le trajet de la lumière dans la pierre afin qu'un maximum de lumière reparte vers l'œil, c'est-à-dire qu'elle ressorte par la table ou la couronne (Tolkowsky, 1919; Hemphill et al., 1998; Reinitz et al., 2001).



| Paramètres de proportions idéaux |                  |                       |                       |
|----------------------------------|------------------|-----------------------|-----------------------|
|                                  | Tolkowsky (1919) | Grade "excellent" GIA | Grade "excellent" IDC |
| Diamètre de la table             | 53%              | 52 à 62 %             | 53 à 66 %             |
| Hauteur de la couronne           | 16.2%            | 12.5 à 17 %           | 11 à 16 %             |
| Profondeur du pavillon           | 43.1%            | 41.5 à 45 %           | 41.5 à 45 %           |
| Hauteur totale                   | 59.3%            |                       |                       |
| Angle de la couronne             | 34.5 °           | 31.5 à 36.5 °         | 30.7 à 37.7 °         |
| Angle du pavillon                | 40.7 °           | 40.6 à 41.8 °         | 39.6 à 42.2 °         |

Figure 70. (Gauche) Schéma des paramètres de proportion d'un diamant taillé rond brillant, modifié d'après GIAEducation (2016). (Droite) Tableau des valeurs idéales des paramètres calculés à partir de modèles mathématiques (Tolkowsky, 1919). Ces valeurs sont utilisées pour estimer la qualité de la taille du diamant, le "cut grade". Les deux dernières colonnes correspondent aux valeurs utilisées par le GIA et l'IDC pour attribuer le grade: excellent.

L'angle de la couronne est exprimé en degrés (ISO/TR1211, 1993). Il correspond à l'angle moyen formé par l'intersection entre le biseau et le haut du rondiste. Cette valeur peut-être substituée ou complétée par la hauteur de la couronne. Cette dernière correspond à la distance moyenne entre la table et le haut du rondiste. Elle est exprimée en pourcentage par rapport au diamètre moyen du rondiste. L'angle du pavillon correspond à l'angle moyen formé entre le pavillon et le bas du rondiste, il est exprimé en degrés. Lui aussi peut être complété ou substitué par la profondeur du pavillon. La profondeur du pavillon correspond à la distance moyenne entre le bas du rondiste et la cuvette. Elle est exprimée en pourcentage par rapport au diamètre moyen du rondiste. La profondeur et l'angle du pavillon sont très importants pour refléter efficacement la lumière incidente vers le haut (Tolkowsky, 1919). De plus la profondeur du pavillon impacte la dimension de

la table. En effet, plus la profondeur est importante plus la table doit être large, et inversement (Pagel-Theisen, 2001).

D'autres paramètres rentrent en compte dans les proportions de la taille (figure 70). A nouveau, ils sont exprimés en pourcentage par rapport au diamètre moyen du rondiste. La hauteur totale correspond à la distance entre la table et la cuvette, le diamètre de la table et la cuvette, aussi nommée colette (Delaunay et al., 2012), est exprimée soit en pourcentage soit simplement décrite. Les termes pour la description et les valeurs en pourcentage par rapport au diamètre moyen du rondiste sont les suivants (ISO/TR1211, 1993):

- sans / point : pas de cuvette ou non visible à la loupe 10 fois ;
- très petit: difficile à observer à la loupe 10 fois ;
- petit: perceptible à la loupe 10 fois, maximum 2.5 % ;
- moyen: facilement visible à la loupe 10 fois, entre 2.6 et 4.5 % ;
- large: visible à l'œil nu, entre 4.6 et 8 % ;
- très large: facilement visible à l'œil nu, supérieure à 8 % ;

Cette description est complétée par la nature de la cuvette: polie, naturelle ou rugueuse. La cuvette est dite "fermée" si elle se termine par une pointe. Elle est dite "ouverte" si elle se termine par une facette. Une cuvette trop grande se traduit par un point noir au centre de la pierre observée à travers la table, ce qui nuira à son aspect général (Roskin, 1994). La cuvette, ayant pour but de protéger la pierre des chocs, peut aussi être endommagée par des fractures reconnaissables par une couleur blanche empêchant la lumière transmise de passer.

Pour finir, le rondiste est aussi très important pour l'aspect du diamant. En effet, il a deux impacts. Premièrement il affecte la solidité de la pierre. Un rondiste trop mince, dit en "lame de couteau" pourrait favoriser l'apparition de fractures lors des chocs et des égrisures en cas de frottement sur des surfaces dures. Deuxièmement, l'épaisseur du rondiste impacte la réflexion de la lumière à travers la pierre. Un rondiste trop épais entraîne la réfraction des rayons lumineux en dehors de la pierre, induisant la diminution du rendement de la lumière et la réduction de la brillance (Pagel-Theisen, 2001). Idéalement le rondiste apparaît comme une ligne à l'œil nu. Son épaisseur moyenne est un paramètre pris en compte dans les proportions. Il est exprimé en pourcentage par rapport à son diamètre moyen ou simplement décrit par les termes suivant: extrêmement fin, très fin (<0.5%), fin (0.5 à 2.5%), moyen (2.5 à 3.5%), peu épais, épais (3.5 à 5.0%) et très épais (>5%) (ISO/TR1211, 1993; Delaunay et al., 2012). Le fini du rondiste est variable. Il peut être facetté, ce qui augmente les réflexions internes, bruté (aspect grêlé ou givré) ou plus ou moins poli (figure 71).

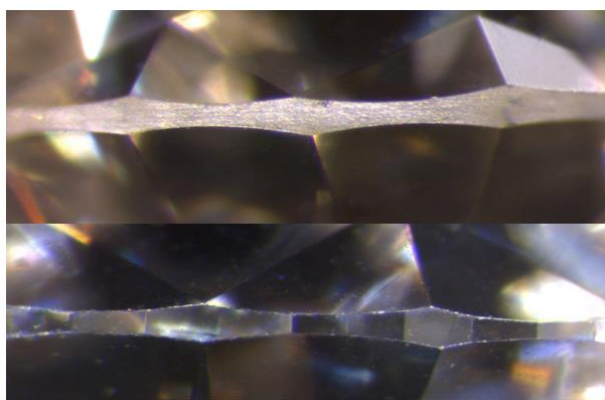


Figure 71. Rondiste bruté (haut) et rondiste facetté (bas).

#### 4.1.3.2. Symétrie

L'évaluation de la symétrie se fonde sur l'observance du style de taille que l'on s'impose, son exactitude et l'arrangement des facettes (ISO/TR1211, 1993). Elle se traduit par l'attribution d'un grade final : excellent, très bon, bon, passable, médiocre. Quand elle est observée à travers la table, la pierre doit avoir une forme ronde avec des contours réguliers (Roskin, 1994). Ensuite, en observant le diamant de profil, la table ne doit pas être trop inclinée et le rondiste doit si possible être le plus parallèle à cette dernière et d'épaisseur relativement constante. Enfin, des détails de symétrie sont

associés aux facettes. De préférence, les arêtes des facettes entre la couronne et le pavillon doivent être alignées. Les facettes doivent être de taille similaire et les arêtes se rejoignent en un point et non pas en une petite ligne.

#### 4.1.3.3. Poli

L'évaluation du poli d'un diamant caractérise la qualité des surfaces des facettes (ISO/TR1211, 1993; Delaunay et al., 2012). Elle se conclut par l'attribution d'un grade : excellent, très bon, bon, passable, médiocre. Le poli est un facteur très important, influençant l'éclat et la dispersion de la lumière (Notari, 2002). Ainsi les défauts de poli sont de deux ordres. Les premiers sont des défauts qualitatifs de finition, c'est-à-dire la présence plus ou moins importante de stries de

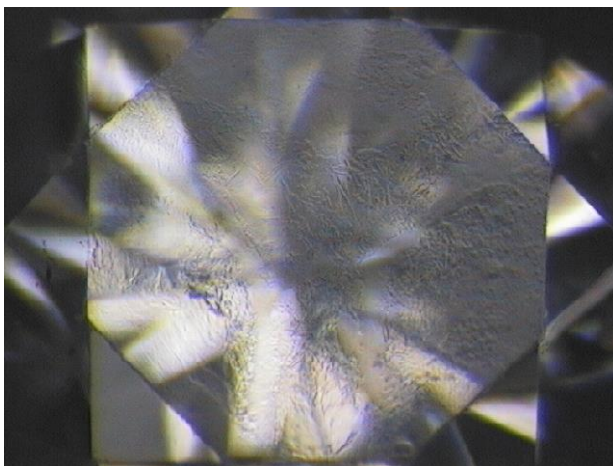
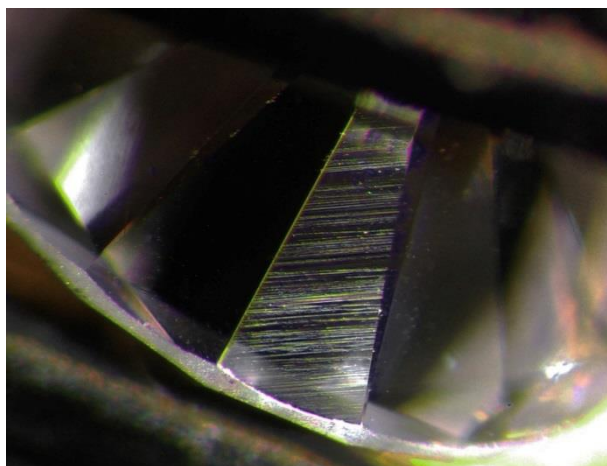


Figure 72. Stries de polissage à la surface d'un diamant. Figure 73. Marques de brûlures créées lors de l'échauffement du diamant lors du polissage. Photo F. Notari

polissage (figure 72). Les seconds sont des défauts accidentels, comme les marques de brûlures engendrées par l'échauffement de la pierre (figure 73), des marques de doigts sur des surfaces qui étaient encore chaudes. Plus rarement, des surfaces montrent un aspect "peau de lézard", écailleux, produit par une vibration du plateau de polissage (Roskin, 1994).

#### 4.1.4. Masse

La masse est devenue un facteur d'évaluation au début du 20<sup>ème</sup> siècle (Pagel-Theisen, 2001). L'unité internationale de masse du diamant est le carat métrique équivalent à 0.2 g (figure 74). Cette masse doit être indiquée avec deux décimales (ISO/TR1211, 1993).



Figure 74. Graines de caroubier. Ces graines ayant un poids d'environ 0.2g ont servi d'unité de mesure dans le commerce. Leur nom est à l'origine du mot "carat".

C'est un facteur important pour l'estimation du prix. En effet, pour une même qualité de diamant le prix augmente avec la masse (figure 75) (Rapaport, 2016). La mesure de la masse s'effectue avec une balance. On peut aussi estimer la masse du diamant à partir de ses dimensions (Carmona, 1998), ce qui est très utile pour les diamants sertis qu'on ne peut pas peser directement. Pour un diamant rond :

$$\text{masse (ct)} = \text{hauteur (mm)} \times \text{diamètre (mm)}^2 \times 0.0061$$

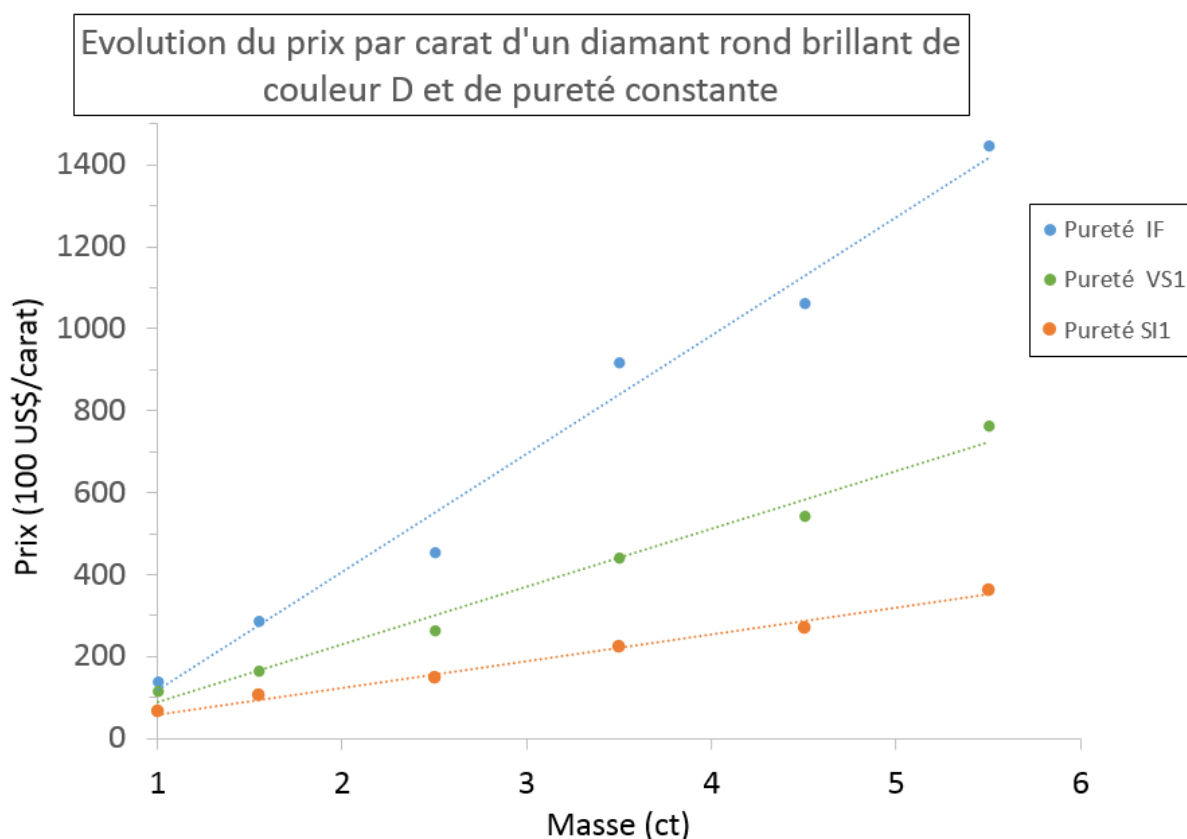


Figure 75. Graphique montrant l'évolution du prix en centaine de dollars US par carat d'un diamant de couleur D et de trois puretés différentes (IF, VS1 et SI1) en fonction de sa masse en carat (Rapaport, 2016). L'augmentation du prix est relativement linéaire avec l'augmentation de la masse.

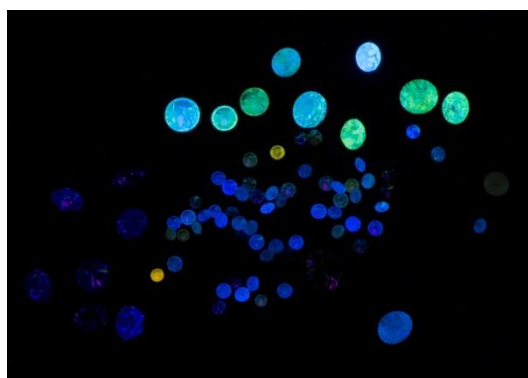


Figure 76. Diamants naturels en luminescence sous UV long (365 nm). La majorité des diamants naturels ont une luminescence bleue d'intensité variable de faible à très forte. Certains autres diamants ont une luminescence verte, jaune ou orangée.

#### 4.1.5. Fluorescence

La fluorescence est la luminescence (émission de lumière) d'un diamant sous une source de rayonnement ultraviolet (UV), émettant normalement à 365 nm, c'est-à-dire UV long (ISO/TR1211, 1993). La plupart du temps, la fluorescence est perçue comme un problème et la majorité des bijoutiers préfèrent des diamants non luminescents ou inertes (Moses et al., 1997). La fluorescence est gradée à l'aide de pierres étalons : inerte, faible, moyenne, forte et très forte (figure 76) (Delaunay et al., 2012). Seul environ un tiers des diamants gemmes montrent une fluorescence, les deux autres tiers sont inertes. La couleur de luminescence des diamants est généralement bleue

mais elle peut aussi être jaune, vert ou orange (Luo & Breeding, 2013). Dans certains cas extrêmes, une fluorescence très intense peut affecter la transparence et la couleur de la pierre (Moses et al., 1997; Cowing, 2010). Quand la fluorescence n'est que "forte" ou moins, elle n'affecte pas du tout la couleur à la lumière visible. Malgré cela, la fluorescence à mauvaise réputation : elle impacte négativement le prix du diamant. Il peut perdre jusqu'à 25% de son prix par rapport à un diamant de qualité égale non fluorescent (Rapaport, 2016). Pour finir, certains diamants présentent le phénomène de phosphorescence, c'est-à-dire que la luminescence continue après l'extinction de la lampe UV. Elle peut durer juste quelques secondes jusqu'à plusieurs heures (Eaton-Magaña et al., 2008; Taijin et al., 2008; Eaton-Magaña & Lu, 2011).

## 5. Classification infrarouge du diamant

La classification infrarouge du diamant s'appuie sur les absorptions du diamant sur une gamme spectrale d'environ  $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ , en particulier sur les absorptions dans la zone à un phonon ( $400-1500 \text{ cm}^{-1}$ ). En effet, le spectre infrarouge du diamant est divisé en trois zones, en fonction des modes de vibration des liaisons carbone – carbone ou carbone – impureté. Les zones à deux ou trois phonons, respectivement  $1500 \text{ à } 2700 \text{ cm}^{-1}$  et  $2700 \text{ à } 4000 \text{ cm}^{-1}$ , présentent les absorptions intrinsèques au diamant ainsi que la présence d'absorptions d'impuretés telles que le bore ou l'hydrogène (figure 77).

La zone à un phonon ( $400 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ ), aussi nommée « zone des défauts », témoigne des défauts dans la matrice dont la présence d'azote dans la structure (Kaiser & Bond, 1959). Ainsi en fonction de la présence ou non d'impuretés, le diamant est ensuite classé selon des types. La première division entre type I et type II a été proposée en 1934 (Robertson et al., 1934). Deux critères permettait alors de les différencier : la transparence aux UV et la présence ou non d'absorptions dans la zone à un phonon. Les diamants de type I ne sont pas transparents aux UV et présentent des absorptions liés à l'azote. Les diamants de type II sont transparents aux UV et ne présentent pas d'absorption à 1 phonon. L'absence d'absorption liée à l'azote n'indique pas que le diamant en est entièrement dépourvu mais que la concentration en azote est trop faible pour être détectée par la spectroscopie infrarouge ou que l'azote n'est pas actif en infrarouge (cf. partie 5.2).

### 5.1. Type II

Les diamants de type II représentent une très faible partie des diamants naturels. A l'inverse, l'ensemble des diamants synthétiques presque incolores sont de type II. Ce groupe est divisé en 2 sous-type, les diamants de type IIa et les diamants de type IIb. Ils étaient initialement divisés en fonction de leur caractère isolant électrique : le type IIa, isolant et le type IIb, conducteur électrique (Custers, 1955).

#### 5.1.1. Type IIa

Les diamants de type IIa sont dit "purs". Les diamants naturels de type IIa, sont généralement incolores et ils sont transparents aux UV courts. Leur spectre infrarouge ne présente pas d'absorption de l'azote (figure 77). Les absorptions correspondent aux vibrations intrinsèques du diamant, dont les principales sont à  $1975$ ,  $2152$ ,  $2505$ ,  $3225$  et  $3645 \text{ cm}^{-1}$ . Les diamants de type IIa peuvent être incolores ou de couleur rose pâle, verte ou bleus, rarement de couleur plus prononcée.

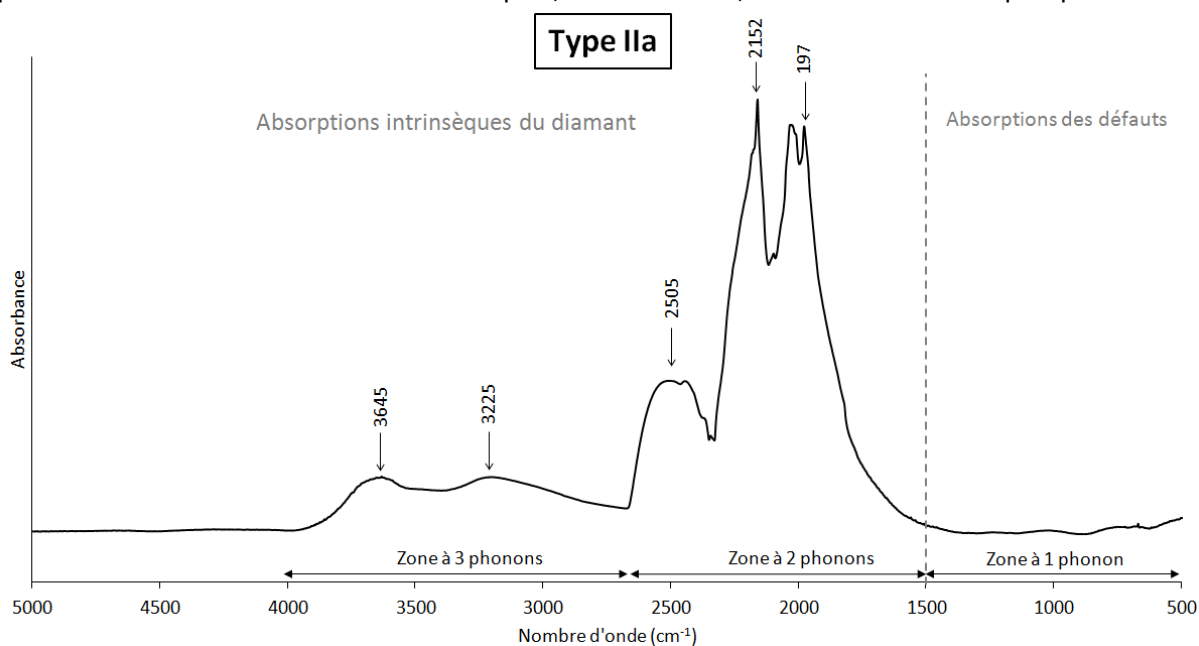


Figure 77. Spectre infrarouge d'un diamant incolore de type IIa. Le spectre est divisé en 3 zones. La zone à 1 phonon ( $400 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ ) est la zone d'absorption des défauts du diamant. Dans le cas du type IIa elle ne présente pas d'absorption. Les zones à 2 et 3 phonons montrent les absorptions intrinsèques du diamant, donc les vibrations des liaisons C-C, les principales étant à  $1975$ ,  $2152$ ,  $2505$ ,  $3225$  et  $3645 \text{ cm}^{-1}$ . D'après Moutier (2007), modifié.

### 5.1.2. Type IIb

Les diamants de type IIb sont généralement bleu à bleu gris. Ils sont transparents aux UV courts et ils sont conducteurs de l'électricité, contrairement aux autres diamants. Cette dernière caractéristique est liée à la présence d'atome de bore en substitution à un atome de carbone dans le diamant (Chrenko, 1973). Le bore est responsable d'absorption à 1290, 2455, 2805, 2930  $\text{cm}^{-1}$  ainsi que dans la zone 3500 à 5500  $\text{cm}^{-1}$  (figure 78), dont une est tellement large qu'elle s'étend jusqu'à dans le domaine du visible, dans le rouge. Elle est ainsi responsable de la couleur bleue (Zaitsev, 2001).

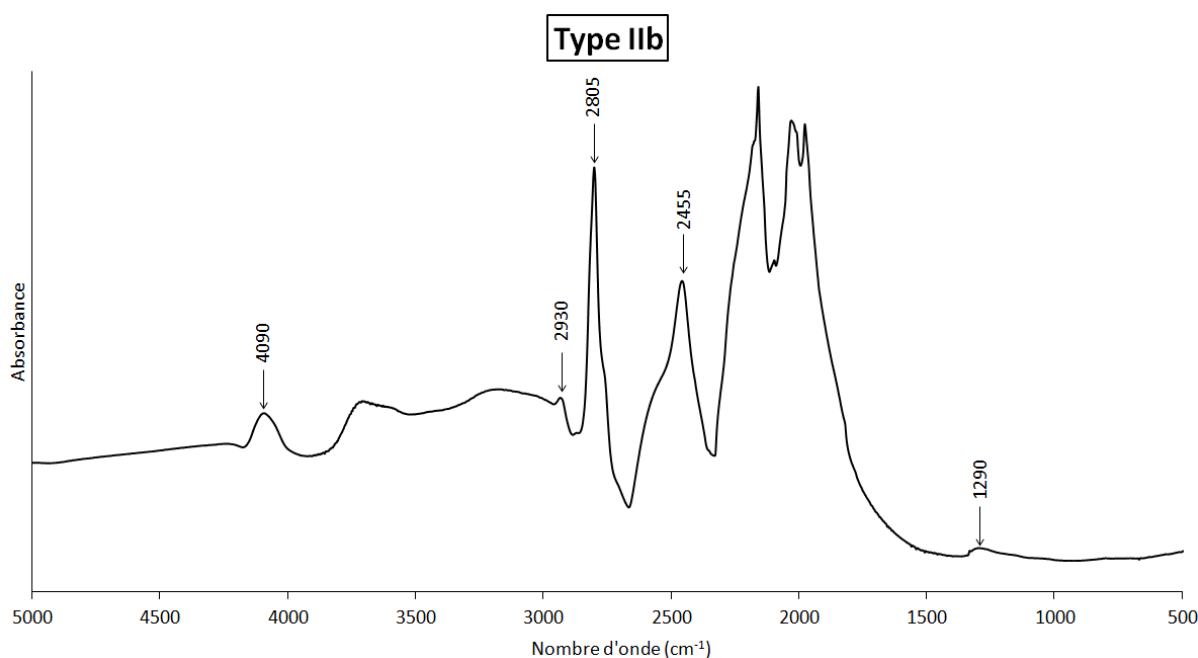


Figure 78. Spectre d'absorption d'un diamant de type IIb. Les diamants de type IIb peuvent être de couleur bleue ou grise. Le spectre, en plus de présenter les absorptions intrinsèques du diamant, comporte des absorptions liées au bore qui absorbe dans les zones à 1, 2 et 3 phonons aux nombres d'onde suivant : 1290, 2455, 2805, 2930 et 4090  $\text{cm}^{-1}$ .

## 5.2. Type I

Les diamants naturels sont pour la majorité de type I, dans lesquels de l'azote substitue du carbone dans la maille cristalline du diamant sous forme d'atome isolé (type Ib) ou en groupement (type Ia) (Dyer et al., 1965).

### 5.2.1. Type Ia

Le type Ia est lui-même subdivisé en deux sous-groupes en fonction des agrégats présents, A ou B. Un diamant est rarement composé uniquement d'un seul type d'agrégat, généralement il possède les deux en proportions variables.

#### 5.2.1.1. Types IaA

Les diamants de types IaA ont pour défaut principal les agrégats A. Ces agrégats correspondent à deux atomes d'azote voisins qui ont substitués deux atomes de carbone. Les vibrations principales des liaisons N – N se traduisent sur le spectre infrarouge à 1282  $\text{cm}^{-1}$  et 1215  $\text{cm}^{-1}$  (figure 79).

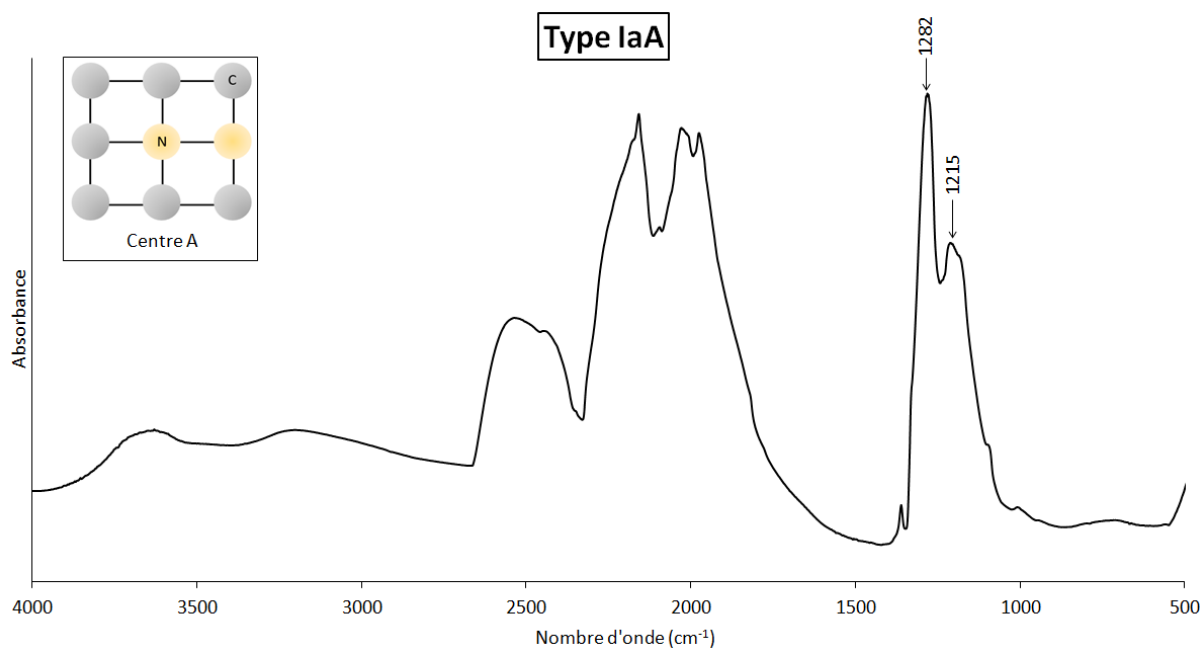


Figure 79. Spectre infrarouge d'un diamant de type IaA. Les diamants de type IaA présentent deux absorptions principales liées aux agrégats A à  $1282\text{ cm}^{-1}$  et  $1215\text{ cm}^{-1}$  dans la zone à 1 phonon.

#### 5.2.1.2. Type IaB

Les diamants de types IaB contiennent des agrégats B, qui sont des défauts composés de 4 atomes d'azote voisins entourant une lacune. Leur présence entraîne des absorptions sur le spectre infrarouge dont les principales se situent à  $1010$  et  $1175\text{ cm}^{-1}$  (figure 80). La présence d'agrégats B permet généralement l'absorption à  $1332\text{ cm}^{-1}$  qui est la vibration principale en Raman.

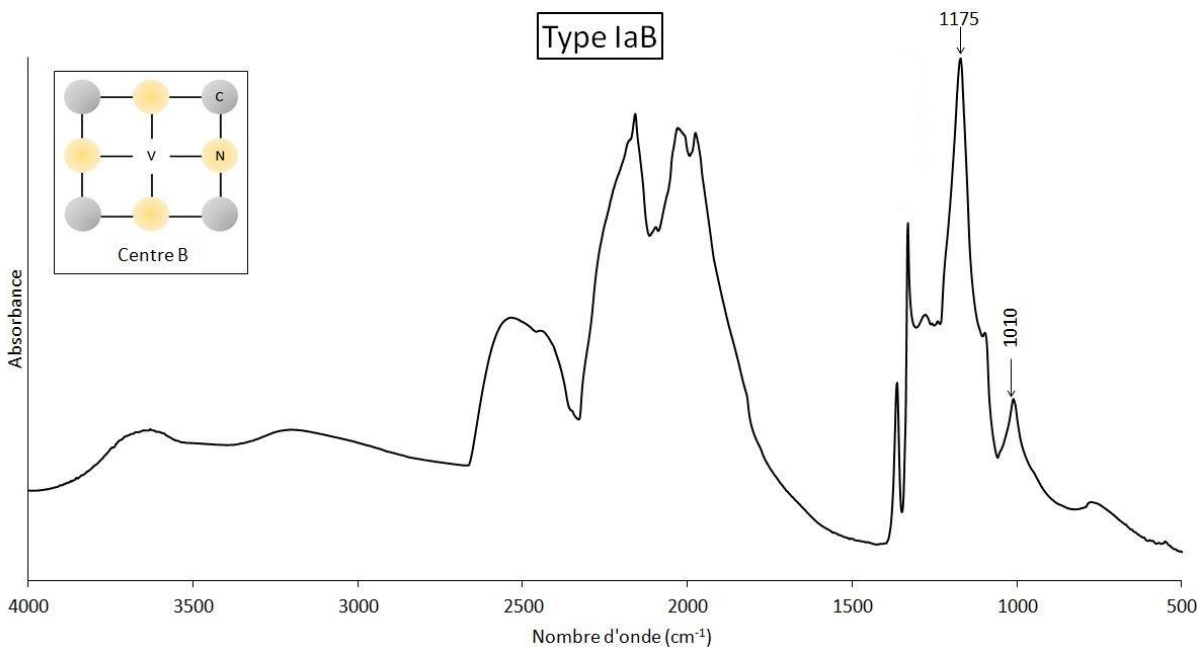


Figure 80. Spectre infrarouge d'un diamant de type IaB. Les diamants de type IaB présentent deux absorptions dans la zone à 1 phonon lié aux agrégats B ( $1175$  et  $1010\text{ cm}^{-1}$ ).

### 5.2.1.3. Type IaAB

Un diamant de type Ia contient généralement un mélange en proportions variables d'agrégats A et B. Cette catégorie porte le nom de diamants de type IaAB. Ainsi le spectre infrarouge présente les absorptions des deux agrégats (figure 81). Les proportions d'agrégats A et B peuvent varier. A peut-être supérieur à B, ces diamants sont alors de type IaA>B ou même IaA>>B et inversement pour les diamants de type IaA<B ou même IaA<<B.

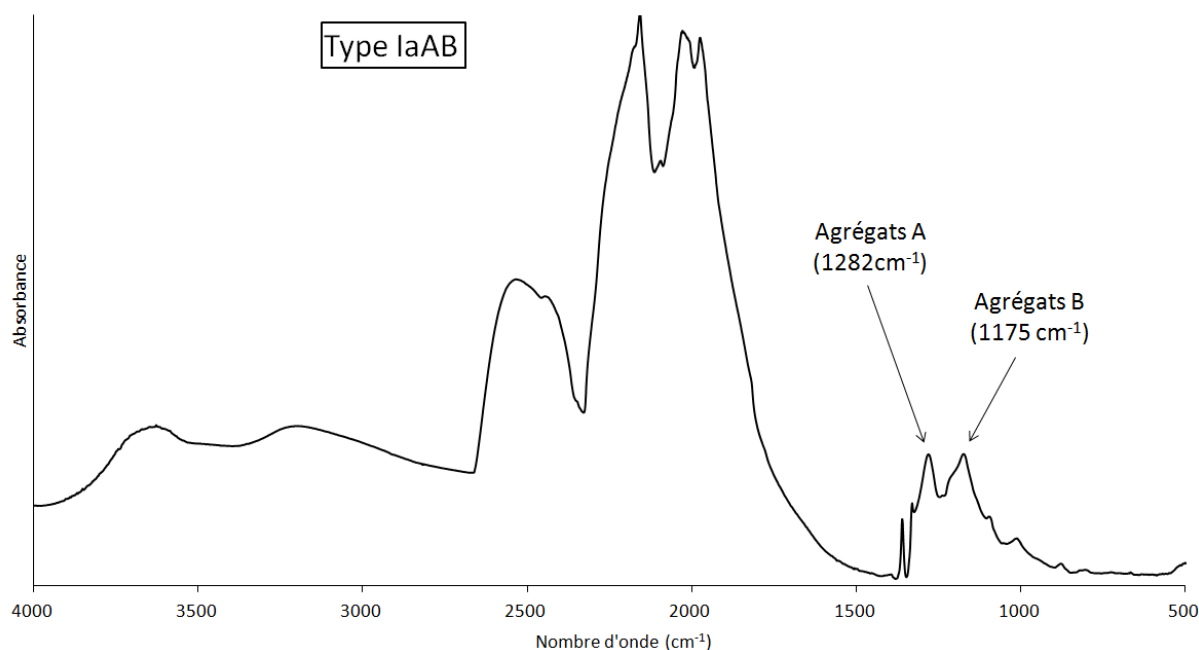


Figure 81. Spectre infrarouge d'un diamant brun de type IaAB avec une absorptions des agrégats A environ égale à celle des agrégats B. Les diamants de type IaAB présentent les absorptions dans la zone à 1 phonon des deux agrégats,  $1175\text{ cm}^{-1}$  pour les agrégats B et  $1282\text{ cm}^{-1}$  pour les agrégats A.

### 5.2.2. Type Ib

La présence d'atome d'azote isolé (dit aussi "centre C") dans les diamants de type Ib provoque sur le spectre infrarouge une absorption principale à  $1135\text{ cm}^{-1}$  (figure 82).

Les diamants de type Ib sont en principe de couleur jaune. Cette couleur est provoquée par la présence d'azote isolé. Ils sont rarement purs et sont accompagnés d'un peu d'agrégats A. Les diamants synthétiques HPHT jaunes sont généralement de type Ib.

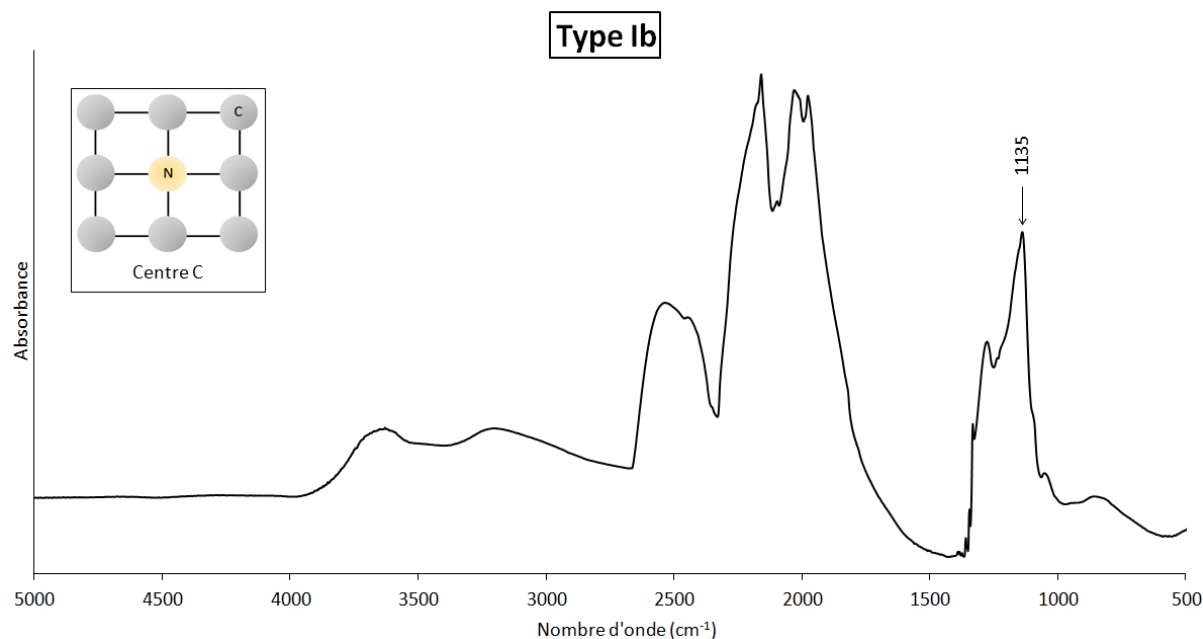


Figure 82. Spectre infrarouge d'un diamant brun de type Ib. La présence d'azote isolé (ou centre C) se traduit par une absorption principale à environ  $1135\text{ cm}^{-1}$ . Ces diamants sont en principe de couleur jaune.

|                               | Type I                                                                                                                                                       |                                   |                                                |                                           |                                                                                                                  | Type II                                                                 |                                                                                             |
|-------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------------------|-------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|
|                               | Azote détecté en IR                                                                                                                                          |                                   |                                                |                                           |                                                                                                                  | Azote non détecté en IR                                                 |                                                                                             |
|                               | Type Ia                                                                                                                                                      |                                   |                                                | Type Ib                                   | Type IIa                                                                                                         | Type IIb                                                                |                                                                                             |
|                               | Azote par paires ou en agrégats                                                                                                                              |                                   |                                                |                                           |                                                                                                                  | Impureté en bore                                                        |                                                                                             |
|                               | Type IaA                                                                                                                                                     | Type IaB                          | Type IaAB                                      | Type IaAB +Ib                             |                                                                                                                  |                                                                         |                                                                                             |
|                               | Agrégats A                                                                                                                                                   | Agrégats B                        | Agrégats A et B                                | Agrégats A, B et azote isolé              |                                                                                                                  |                                                                         |                                                                                             |
| Couleur naturelle             | Incolore, brun, rose, violet                                                                                                                                 |                                   |                                                |                                           | Brun, jaune, orange                                                                                              | Bleu à bleu gris                                                        |                                                                                             |
| Diamant synthétique           |                                                                                                                                                              |                                   |                                                |                                           | Diamant HPHT "as-grown" Jaune, orange                                                                            | Diamant CVD as-grown Incolore, brun clair                               |                                                                                             |
| Origine géographique          | Dans la majorité des gisements de diamant.<br>Ex: la plupart des damants incolores et diamants jaunes d'Afrique du Sud, diamants roses d'Argyle en Australie |                                   |                                                |                                           | Rare (<1%)<br>Ex: Inde, Brésil et Afrique du Sud                                                                 | Rare (<2%)<br>Ex: Golconde en Inde, diamants roses d'Afrique et d'Inde. | Très rare (1 <sup>0</sup> / <sub>100</sub> )<br>Ex: Inde et mine Cullinan en Afrique du Sud |
| Absorption IR                 | Agrégats A: 1282 cm <sup>-1</sup>                                                                                                                            | Agrégats B: 1175 cm <sup>-1</sup> | 1175 cm <sup>-1</sup> et 1282 cm <sup>-1</sup> | 1175, 1282, 1130 et 1344 cm <sup>-1</sup> | Azote isolé: 1130 cm <sup>-1</sup> et 1344 cm <sup>-1</sup>                                                      | Aucune                                                                  | Bore: 2458, 2803 et 2930 cm <sup>-1</sup>                                                   |
| UV-visible                    | Défaut H3: 503 nm<br><br>Défaut N3: 415 nm<br><br>Lignes de "cape": 435, 452, 465 et 478 nm                                                                  |                                   |                                                |                                           | Azote isolé : cutt-off démarrant vers 560 nm<br>Graining dans les autres types peut engendrer la même absorption |                                                                         |                                                                                             |
| Conductivité électrique       |                                                                                                                                                              |                                   |                                                |                                           | Conducteur                                                                                                       |                                                                         |                                                                                             |
| Transparence aux UVC (254 nm) | NON                                                                                                                                                          | OUI                               | NON                                            |                                           |                                                                                                                  | OUI                                                                     |                                                                                             |
| Luminescence                  | Fluorescence bleue                                                                                                                                           |                                   |                                                |                                           | Graining vert et fond orange                                                                                     | Généralement verte                                                      |                                                                                             |
|                               |                                                                                                                                                              |                                   |                                                |                                           | Tous les synthétiques presque incolore et traité HPHT : phosphorescence bleu ou rouge                            |                                                                         |                                                                                             |

Tableau 3. Tableau récapitulatif des types de diamants, leurs défauts associés ainsi que certaines caractéristiques optiques et physiques.

## 6. Les traitements du diamant

### 6.1. Irradiation seule

Les premiers tests d'irradiation sur les diamants ont eu lieu dès la découverte de la radioactivité à la fin du 19<sup>ème</sup> siècle. Les premiers diamants irradiés apparaissent sur le marché dans les années 1950 (Ehrmann, 1950). Ce traitement a pour conséquence de changer la couleur des diamants de manière permanente. Les premiers traitements s'effectuaient en plaçant un diamant dans des sels radioactifs tels que le radium. Le principal inconvénient est que l'irradiation alpha crée une implantation par effet de recul tel que des atomes d'éléments radioactifs pénètrent la structure du diamant. Le diamant devient alors radioactif et donc dangereux à porter (Shigley, 1938). D'autres méthodes d'irradiations apparaissent par la suite. Dans un premier temps le cyclotron, puis les piles atomiques et plus récemment les accélérateurs linéaires. La source la plus utilisée actuellement est l'accélérateur linéaire d'électrons (Fritsch & Shigley, 2002). Son avantage est de ne pas créer de radioactivité rémanente du diamant. Les piles atomiques et les réacteurs nucléaires sont aussi employés, ce sont les neutrons qui vont alors créer des défauts dans le diamant. Cette méthode entraîne une radioactivité rémanente de quelques heures et engendre de nombreux défauts dans le diamant.

Lors d'un traitement d'irradiation, les liaisons carbone-carbone sont cassées, ainsi un atome de carbone est éjecté de son site normal, laissant une lacune, aussi nommée le centre GR1 (pour "General Radiation 1"). Le carbone éjecté va se placer dans un site interstitiel, le centre 3H (Scarratt, 1982). Le centre GR1 est un centre coloré absorbant dans le rouge, engendrant le changement de couleur. En fonction de la couleur initiale du diamant, la couleur obtenue après traitement varie. Les diamants incolores deviennent bleus à bleu-vert (figure 83 et figure 87) (Fritsch & Shigley, 1991). Les diamants jaunes à bruns deviennent jaune-vert à verts. Plus le temps de traitement est long, plus la couleur devient foncée, le diamant peut alors paraître noir à l'œil (Pough & Schulke, 1951).



Figure 83. Diamants verts traités par irradiation présentant une couleur verte plus ou moins foncée. Photo A. Respinger.

La reconnaissance du traitement par irradiation est diverse en fonction des méthodes de traitement. L'utilisation des sels radioactifs engendre une forte radioactivité rémanente, généralement les diamants verts naturels ne sont pas radioactifs. De plus, la présence de radionucléides artificiels tels que l'américium (utilisé comme sel radioactif) indique un traitement par l'homme (Reinitz & Jonhson, 1994). Concernant l'accélérateur linéaire d'électrons, les diamants après traitement montrent une répartition de la couleur qui suit la taille du diamant. Les électrons ont tendance à s'accumuler sur les pointes par effet paratonnerre (Fryer, 1981; Fritsch & Shigley, 2002). La couleur est concentrée sur la cuvette et le long des arêtes. Le diamant apparaît de couleur homogène vue à travers la table, mais cette zonation est visible en regardant la pierre vue de profil, surtout en immersion (figure 84). Les diamants noirs traités présentent une luminescence d'arête d'autant plus visible que la luminescence dans la masse est faible (Boillat et al., 2001). A l'inverse, les diamants traités par neutrons montrent une couleur homogène dans la masse, ce qui est rare dans les diamants verts naturels.

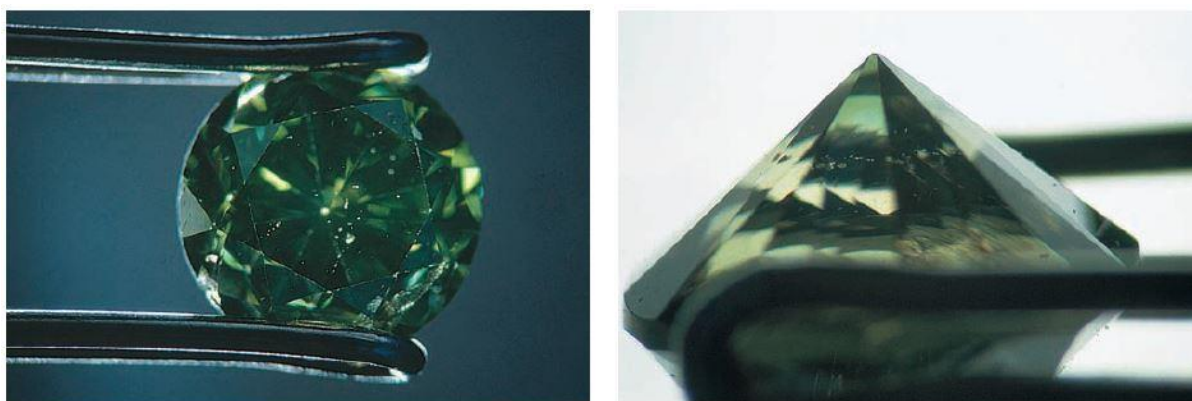


Figure 84. Concentration de la couleur dans la cuvette d'un diamant vert irradié aux électrons (effet paratonnerre). Photo Fritsch & Shigley (2002).

## 6.2. Irradiation plus chauffage

Après irradiation de nombreux diamants sont chauffés à pression ambiante. Ce traitement a pour but de modifier à nouveau la couleur (figure 85). Les températures de chauffage sont généralement comprises entre 500 et 800°C (Respinger, 2006). Les lacunes et les atomes de carbone interstitiels vont migrer. Dans certains cas, l'atome de carbone reprend sa place et le diamant retrouve sa couleur initiale avant irradiation. Dans d'autres cas, les lacunes vont être piégées par des défauts présents dans le diamant, majoritairement des défauts liés à l'azote (Busill & Glaisher, 1985; Woods & Collins, 1986; Collins, 2001). Ce piégeage va former de nouveaux centres responsables d'absorptions dans le visible :

- agrégat A + lacune  $\rightarrow$  N-V-N ( $N_2V$ ) : centre H3, qui absorbe à 503 nm ;
- agrégat B + 2 lacunes  $\rightarrow$  4N-2V : centre H4, qui absorbe à 496 nm ;
- azote isolé + lacune  $\rightarrow$  centre  $NV^0$  ou  $NV'$ , qui absorbent à respectivement 575 et 637 nm.

Dans les diamants de type Ia, les centres H3 et H4 sont formés lors du chauffage après l'irradiation (figure 86). Leur couleur finale s'étend de jaune à brun à orange (figures 85 et 87). Ces diamants traités par irradiation suivi d'un chauffage se reconnaissent par des méthodes spectroscopiques. Une bande à 595 nm dont la nature exacte n'est pas encore connue s'observe dans ces diamants traités, même avec un spectroscope à main (Scarratt, 1982). Cependant elle disparaît si le diamant est chauffé à plus de 1 100°C. La bande du GR1 diminue laissant place à la formation des centres H3 et H4 visibles en spectroscopie UV-visible-PIR. Pour finir, les pics H1b et/ou H1c apparaissent sur les spectres infrarouges des diamants irradiés puis chauffés à des températures supérieures à 800°C (Collins et al., 1986).

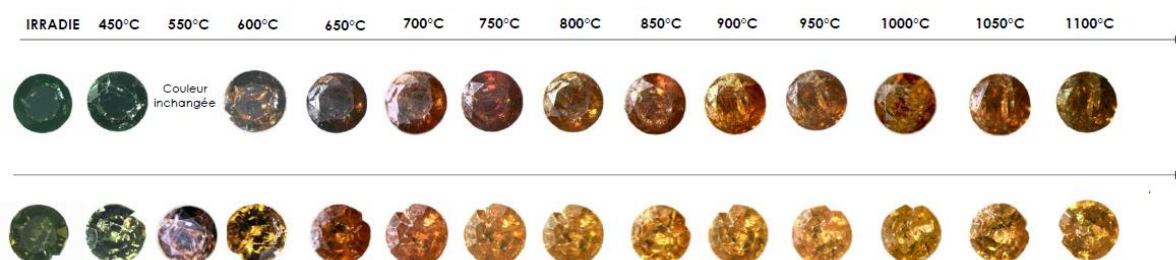
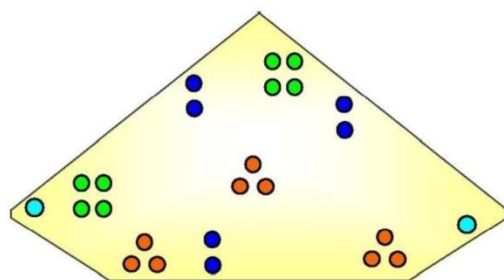


Figure 85. Évolution de la couleur de diamant précédemment irradié soumis à un chauffage. Ces diamants sont de types IaAB. La couleur passe du vert à jaune ou brun pendant le chauffage. Photo A. Respinguer. D'autres exemples sont présentés dans le mémoire de DUG d'A. Respinguer (2006).

### AVANT TRAITEMENT

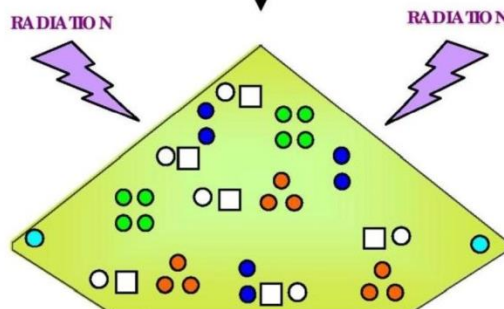
Jaune clair (quelques centres N3).



- Azote isolé (N)
- AGREGAT A (2 atomes d'azote en substitution d'atomes de carbone)
- CENTRE N3 (3 atomes d'azote entourant une lacune)
- AGREGAT B (association de 4 atomes d'azote autour d'une lacune)

### IRRADIATION

Création de lacunes.

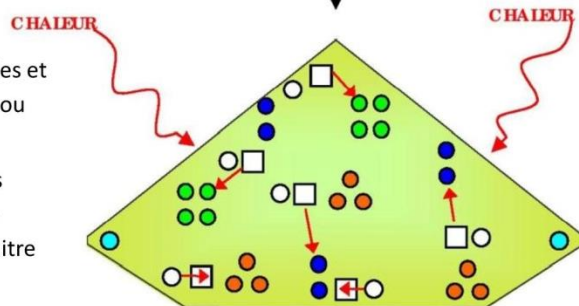


- Lacune (V)
- Carbone interstitiel

### CHAUFFAGE

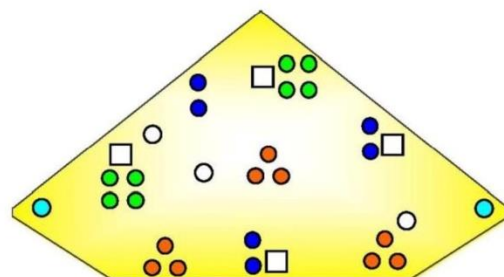
Les lacunes deviennent mobiles et sont piégées par les agrégats ou l'azote isolé.

Certains carbones interstitiels peuvent reprendre leur place d'origine et faire ainsi disparaître certaines lacunes.



### APRES TRAITEMENT

Jaune plus foncé causé par quelques centres N3 et des centres H3 et H4 nouvellement créés



- Centre H3
- Centre H4

Figure 86. Schéma simplifié des modifications des impuretés dans un diamant initialement jaune clair, irradié puis chauffé pour créer une couleur jaune plus saturée. Schéma A. Respinger

Dans les diamants de type Ib, les centres NV se forment par l'association d'une lacune et d'un atome d'azote isolé (King et al., 1996). Ces diamants alors initialement jaune-brun à vert-brun vont devenir rose, pourpre ou rouge. Le traitement se décèle grâce à une zonation de couleur qui ne suit pas le graining, contrairement à la distribution de la couleur des diamants roses naturels. Ce traitement est aussi effectué sur les diamants synthétiques Ib pour les rendre rose à rouges (Fritsch & Shigley, 2002).

Les diamants noirs peuvent avoir été chauffés dans des conditions de températures inférieures à 2000°C et/ou de pressions inférieures 7 GPa (Notari, 2002). Ce traitement engendre la graphitisation de la surface du diamant ainsi que des fractures. Les diamants utilisés sont généralement des diamants de basse qualité, fortement fracturés. Ils se reconnaissent par l'observation d'inclusions vitreuses dans les fractures, l'aspect des cavités et des fractures, et la surface du diamant qui présente généralement un poli de mauvaise qualité.



Figure 87. Diamants traités par irradiation suivie ou non d'un chauffage présentant des gammes de couleurs diverses. Photos A. Respinger (modifié).

### 6.3. Traitement HPHT

Le traitement HPHT existe depuis les années 60 (Schmetzer, 2009). L'apparition des diamants ainsi traités sur le marché commence seulement dans les années 1990 (Shigley, 2008). Ce traitement a pour but d'améliorer la couleur des diamants bruns en les décolorant ou en créant des couleurs vives et attrayantes. La technique consiste à créer, dans les mêmes presses qui permettent de fabriquer les diamants synthétiques HPHT, les conditions de stabilité du diamant afin d'éliminer certains défauts structuraux (Dobrinets et al., 2013). Dans la réalité, les conditions employées correspondent aux conditions du domaine de stabilité du graphite, avec une température comprise entre 1600 et 2500°C et une pression autour de 60 kbar. La durée de traitement est alors relativement courte pour éviter la formation trop importante de graphite, en moyenne 30 min. Le résultat dépend fortement du type de diamant ainsi que des défauts initialement présents.

Ce traitement a été en premier lieu utilisé sur les diamants bruns de type IIa. La couleur brune des diamants est généralement engendrée par des défauts structuraux localisés dans des zones de couleur, nommées graining. Ces défauts structuraux sont des clusters de lacunes. Le traitement HPHT fait diffuser les lacunes vers l'extérieur du cristal, de ce fait la couleur brune diminue et la pierre devient plus incolore (figure 88) (Fisher & Spits, 2000). De plus, durant le traitement les agrégats A (très peu abondants, par définition dans un diamant de type II) se dissocient pour former des atomes d'azote isolés et les lacunes migrent. Ainsi de nouveaux défauts apparaissent tels que les centres  $NV^0$ ,  $NV^-$  et le centre C (atome d'azote isolé). Rarement, le traitement engendre une couleur rose ou bleue en éliminant une composante brune préexistante (Fisher, 2009). De manière générale, les diamants de type IIa naturellement incolores sont rares. De plus, la présence du centre C en faible quantité en spectroscopie infrarouge est un indice supplémentaire de traitement, puisque les diamants IIa non traités n'ont pas d'absorptions liées à l'azote.

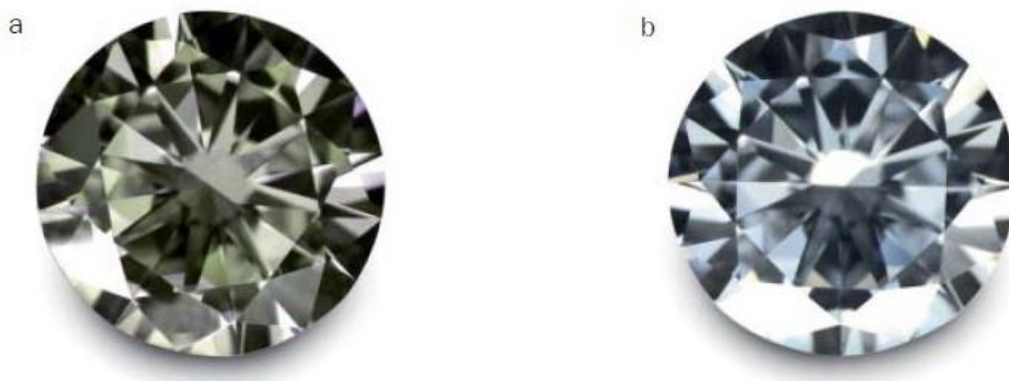


Figure 88. Diamant IIa vert-brun avant traitement (a) puis incolore-bleuté après traitement HPHT (b). Photo T. Hainschwang (Schmetzer, 2009).

Le traitement HPHT est aussi appliqué sur les diamants bruns de type Ia. La cause de la couleur naturelle est la même que pour les diamants IIa. Le traitement va entraîner la migration des lacunes qui vont s'associer aux agrégats A et B (beaucoup plus abondants que dans les diamants de type II) formant les centres H3 ( $N - V - N$ )<sup>0</sup>, H2 ( $N - V - N$ )<sup>-</sup> et H4 (4N-2V) (Vins et al., 2006; Erel, 2009). Ce dernier n'étant pas stable dans ces conditions, il va se dissocier pour former des centres H3. Ces centres sont actifs dans le visible, le centre H2 engendre une teinte verte terne et le centre H3 crée une couleur jaune et la fluorescence verte. Ainsi, après traitement les diamants deviennent jaunes à vert vif (figure 89) (Schmetzer, 2009). La teinte verte résulte en majorité de la fluorescence du centre H3 ("green transmitter"). Elle est d'autant plus importante que le centre H3 est présent en grande

quantité. Ces diamants sont reconnaissables par leur couleur qui est localisée dans le graining. Le graining jaune ou vert n'existe pas dans les diamants de couleur naturelle où il est brun, rose ou incolore. La forte luminescence du centre H3 est aussi un indice de traitement, puisque les diamants dits "green transmitters" sont rares dans la nature. Pour finir, le centre H2 visible en spectroscopie PIR n'est pas présent dans les diamants jaune saturé de couleur naturelle.

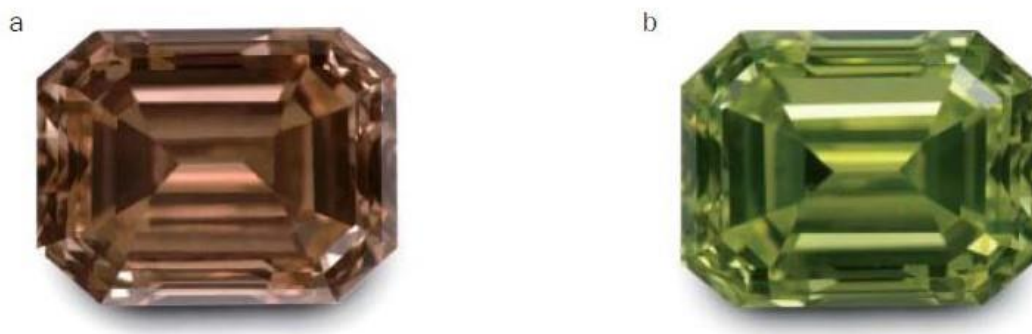


Figure 89. Diamant de type Ia brun avant traitement (a) puis vert-jaune après traitement HPHT (b). Photo T. Hainschwang (Schmetzer, 2009).

Ce traitement est rarement utilisé sur les diamants de type IIb bruns qui deviennent bleus après chauffage (Hall & Moses, 2000). Il est aussi utilisé sur les diamants synthétiques CVD et HPHT afin d'en modifier la couleur brune (Schmetzer, 2009).

D'autres moyens visuels peuvent permettre de détecter le traitement. Dans certains cas, les pierres traitées possèdent une inscription laser sur leur rondiste. Un examen minutieux à la loupe binoculaire peut permettre d'observer la graphitisation et la présence de fractures qui ont parfois un aspect givré. Il convient de rester prudent puisque ces inclusions ne sont pas rares dans les diamants naturels.

Pour en savoir plus, une conférence à ce sujet a été donnée par J-P. Chalain, dans le cadre des 30 ans du DUG: <http://webtv.univ-nantes.fr/fiche/4949/jean-pierre-chalain-contributions-de-la-gemmologie-de-laboratoire-a-l-identification-du-traitement-hpht-du-diamant> (Chalain, 2014).

#### 6.4. Traitements multiples

Comme vu précédemment une grande partie des diamants irradiés sont par la suite chauffés. Un troisième traitement peut prendre place dans cette chaîne de traitement, le chauffage HPHT. Les diamants de type Ia peuvent subir successivement un chauffage HPHT, une irradiation puis un chauffage basse pression (Wang et al., 2005; Schmetzer, 2009). Par chauffage HPHT, les agrégats vont se dissocier créant des atomes d'azote isolés. Le diamant a alors un caractère Ib. L'irradiation va créer des lacunes puis le chauffage va permettre la migration des atomes d'azote et des lacunes afin de créer les centres NV. Ces centres vont donner une couleur variant du pourpre au pourpre rouge, rouge à rose à orange, plus saturée que les diamants naturels. Ces diamants traités présentent une zonation de couleur qui suit les secteurs de croissance du diamant, à l'inverse des diamants roses naturels dont la couleur est généralement engendrée par le graining. De plus, ce traitement en plusieurs étapes produit des centres comme H3 ou N3 qui ne sont pas connus dans les diamants roses naturels, ainsi qu'un petit GR1 dans certains cas, de même que la présence de H1b et/ou H1c. Ce même traitement est appliqué sur les diamants synthétiques CVD pour leur donner une couleur rose.

## 6.5. Forages laser

Le traitement par forage laser des diamants apparaît dans les années 1970 (Crowningshield, 1970). Il a pour but d'améliorer la pureté apparente en éliminant les inclusions sombres ou noires. Cette technique consiste à percer un trou direct ou en plusieurs étapes de la surface jusqu'à l'inclusion à l'aide d'un laser (figure 90). Le laser va vaporiser l'inclusion et l'ajout de l'acide va la dissoudre. En réalité l'inclusion ne disparaît pas complètement mais elle est blanchie ce qui impacte moins sur le grade de pureté. Une technique plus récente, s'applique aux inclusions proches de la surface entourées de tensions ou de clivages (McClure et al., 2000). La pulsation d'un faisceau laser va développer ces dernières leur permettant de rejoindre la surface, ainsi l'acide peut pénétrer dans le diamant et blanchir les inclusions noires. Ce traitement est coûteux et il est utilisé principalement pour les diamants de taille supérieure à 1 carat (Fritsch & Shigley, 2002).



Figure 90. Forage laser entre la surface et une inclusion dans un diamant traité, grossissement x120. Photo © Laboratoire Français de Gemmologie.

Les traitements sont parfois combinés, comme par exemple le forage laser est parfois combiné à un remplissage afin d'atténuer la visibilité du trou du laser (Shigley, 2008).

## 6.6. Remplissage de fractures

Le remplissage a pour but d'améliorer la pureté des diamants fracturés. Ce traitement est apparu à la fin des années 1980 (Koivula, 1987). Les fractures sont remplies d'air dont l'indice de réfraction est de 1, ce qui est éloigné de l'indice de réfraction du diamant de 2,41. Cette différence crée une forte réfraction de la lumière ce qui les rend particulièrement visibles. Remplir ces fractures par une substance d'indice de réfraction proche de celui du diamant, les rendra moins visibles jusqu'à les faire disparaître en apparence (Fritsch & Shigley, 2002). Les substances de remplissage utilisées sont des verres contenant des éléments lourds, tels que le plomb ou le bismuth, permettant d'augmenter l'indice de réfraction du verre. L'inconvénient de ces verres est leur faible résistance à la chaleur, entraînant une dégradation du remplissage si le bijou est chauffé sans que la pierre ne soit protégée (Shigley et al., 2000).

Ce traitement s'identifie facilement à l'aide d'un microscope (McClure & Kammerling, 1995). Les fractures remplies créent en surface des lignes blanches ressemblant à des rayures. L'indice visuel le plus important est "l'effet flash", il correspond à une dispersion de la lumière dans les fractures. Cela entraîne des couleurs généralement très vives et différentes des couleurs d'iridescence visibles dans les fractures non remplies.

## 6.7. Couches minces

L'application de couches minces sur les diamants a pour but de changer la couleur apparente des diamants soit en améliorant le grade de couleur des diamants presque incolores ou en créant des couleurs saturées. Les diamants presque incolores présentent très souvent une sous-teinte jaune. L'ajout de couleur bleu permet de masquer la teinte jaune rendant la couleur de la pierre plus grise. Des méthodes très simples consistent à poser un tout petit peu d'encre bleue sur le rondiste ou sur la cuvette du diamant. Ce traitement été très commun dans les années 1960-1970 (Shigley, 2008).

Par la suite, la technique a évolué dans le but de créer des couleurs intenses et diverses : vert, bleu, jaune, orange et rose (Evans et al., 2005; Shen et al., 2007). Le principe consiste à déposer un film très mince, de nature variable, sur le pavillon des diamants. Vu à travers la table, la couleur du diamant semble homogène. Cette technique a permis en 1983 une supercherie à une vente aux enchères à New York. Un diamant rose exceptionnel de 9,58 ct était proposé à la vente. C'est lors des présentations privées qu'un expert gemmologue constata que ce diamant avait une apparence suspecte. En effet, un escroc avait subtilisé le fameux diamant rose et l'avait remplacé par un diamant jaune clair de 10,88 ct, coloré par une couche de vernis à ongle rose (Fryer, 1983).

D'autres matériaux, moins grossier que le vernis, peuvent être déposés par dépôt chimique en phase vapeur (Chemical vapor deposit, CVD en anglais). On a ainsi trouvé sur le marché des diamants recouverts de nanocouches de métaux, de silice dopée à l'or ou à l'argent, de fluorures dopés à l'or, d'oxydes de fer... (Shen, 2007). Un examen optique du pavillon permet de détecter le film. Les facettes présentent souvent des couleurs d'interférences, des zones colorées et des zones incolores où le film est arraché. La faible dureté du film (environ 4) engendre de nombreuses rayures visibles en surface.

Des essais d'ajout de diamant synthétique CVD sur des diamants naturels taillés ont été testés. Un film très fin de diamant synthétique de type IIb bleu a été déposé sur des diamants incolores naturels, bruts et facettés (Koivula & Kammerling, 1991; Fritsch & Phelps, 1993). Le résultat est un diamant gris bleuté. Du fait que le film recouvre mal les arêtes, elles montrent une apparence blanchâtre similaire à des traces d'abrasion. Ce processus n'a pas eu d'applications commerciales.

## 7. Les synthèses du diamant

Une synthèse est la reproduction identique par l'homme en laboratoire d'une gemme naturelle, du point de vue de la structure atomique et de la composition chimique. Ce sont donc des produits artificiels ayant une structure et des caractéristiques optiques, physiques et chimiques similaires à son homologue naturel.

Les premières expériences visant à reproduire en laboratoire le diamant ont débuté au 19<sup>ème</sup> siècle, en particulier par Henri Moissan. Les premiers succès ont eu lieu en 1953, quand l'ASAE (Allmassa Svenka Elektriska Aktiebolaget) une entreprise suédoise, réalisa les premiers diamants

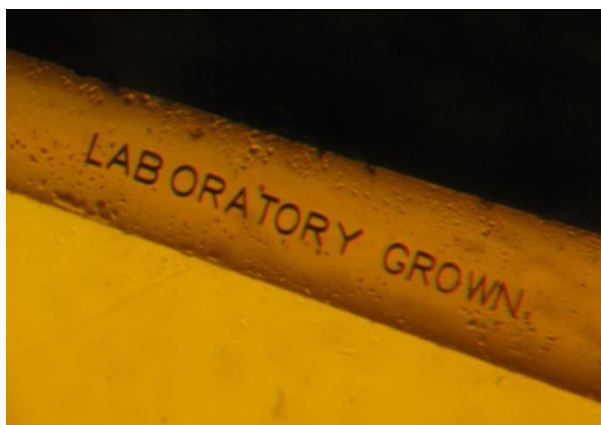


Figure 91. Inscription laser "Laboratory grown" (croissance en laboratoire) sur le rondiste d'un diamant synthétique. Photo E. Fritsch.

synthétiques à hautes pressions et hautes températures HPHT (Bariand et al., 2004). Un an après, les américains de la General Electric annonçaient à leur tour leur réussite, suivit en 1958 de la DeBeers. Ces premiers diamants synthétiques n'avaient pas d'intérêt pour la bijouterie. En 1970, la General Electric cristallisait les premiers cristaux de qualité gemme, d'environ 1 carat, provoquant une réaction extrêmement vive de la profession. L'apparition des diamants synthétiques sur le marché de la joaillerie a eu lieu au début des années 1990.

De nombreuses études et analyses permettent de différencier les diamants naturels des synthétiques bien que les progrès technologiques rendent les diamants synthétiques toujours plus convaincants. Il est important de garder à l'esprit que les diamants naturels peuvent présenter des caractéristiques de certains diamants synthétiques et inversement. Un seul critère ne peut pas être exclusif à la catégorie diamant naturel ou diamant synthétique. Dans le meilleur des cas, une inscription indiquant la cristallisation synthétique est tracée au laser sur le rondiste (figure 91). Dans de nombreux cas, seuls les laboratoires d'expertise gemmologique peuvent certifier l'origine naturelle ou synthétique des diamants car la gemmologie classique n'y suffit pas toujours.

## 7.1. Diamant synthétique HPHT

### 7.1.1. Principe

La méthode de croissance haute pression et haute température (HPHT) consiste à cristalliser du diamant en reproduisant approximativement les conditions de pression et de température de cristallisation naturelle du diamant. La synthèse a lieu entre 1350°C et 1450 °C avec des pressions allant de 50 à 60 kbar. Ce processus s'effectue dans des presses de type "Belt" (pression uniaxiale) ou "Bars" (pression isotrope) (figures 92 et 93). Dans le cas du système Belt, un milieu transmetteur de pression (pyrophyllite) va transformer la pression uniaxiale en pression isotrope. Un germe de diamant est posé en bas au centre dans un solvant métallique composé par exemple d'un alliage fer-nickel ou cobalt-nickel, qui diffère grandement du milieu naturel de croissance. En haut de la cellule expérimentale se trouve la source en carbone. Un gradient de température va permettre d'attirer les atomes de carbone de la source vers le germe et ses derniers vont cristalliser en continu sur le "cristal modèle" en bas du volume de croissance.

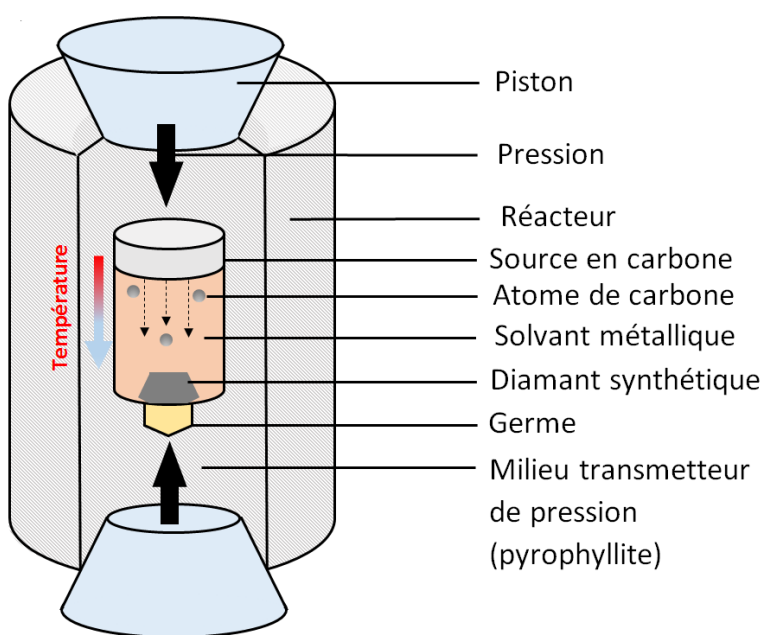


Figure 92. Schéma simplifié d'une presse pour la synthèse du diamant HPHT de type "Belt". Deux pistons, un en haut et un en bas vont faire augmenter la pression à l'intérieur de manière uniaxiale. Un cylindre chauffant (non représenté) à l'intérieur du réacteur va créer un gradient de température dans la cellule haute pression. Ainsi la température sera plus élevée au niveau de la source de carbone et plus "froide" au niveau du germe. Cela permet alors de faire croître un diamant synthétique monocristallin en continuité du germe de diamant dans le solvant métallique.

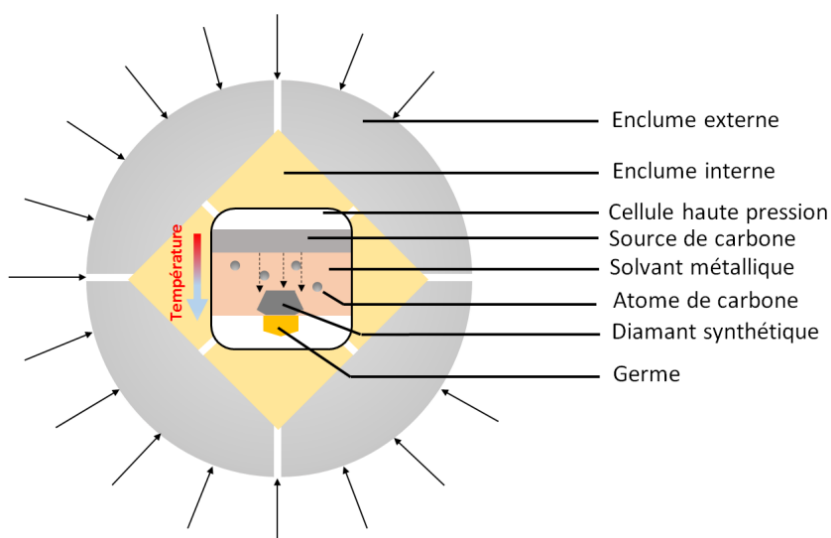


Figure 93. Schéma simplifié de la méthode Split Sphere ou "BARS". Deux enclumes entourent la cellule de haute pression au centre. La première enclume est une sphère qui forme à l'intérieur une cavité octaédrique. Dans cette cavité, une seconde enclume octaédrique forme en son centre une cavité cubique dans laquelle se trouve la cellule. Ainsi la pression créée par les enclumes est dirigée dans toutes les directions de l'espace (isotrope). De la même manière que pour la méthode "belt", un gradient de température est créé dans la cellule, permettant de cristalliser un diamant synthétique monocristallin en continuité

### 7.1.2. Critères de reconnaissances des diamants synthétiques HPHT



Figure 94. Diamants synthétiques HPHT jaunes et incolore as-grown. Le diamant à gauche montre un germe (zone noire).

Les diamants synthétiques HPHT sans traitement post-croissance peuvent présenter différentes couleurs : jaune à orange et incolore à bleu (figures 94 et 95) (Shigley et al., 2004). Les traitements post-croissance permettent d'éclaircir la couleur jaune ou de créer des diamants synthétiques rose à rouges (figure 96).

Les principaux critères de reconnaissance sont liés à la croissance des diamants synthétiques HPHT différente de celle des diamants naturels. Les diamants synthétiques HPHT ont une croissance simultanée des secteurs octaédriques et/ou cubiques. Il est possible d'y observer aussi des secteurs de croissance dodécaédriques ou trapézoédriques. Ces croissances cubiques, dodécaédriques et trapézoédriques ne sont pas observées dans les diamants naturels. En effet ces derniers présentent généralement des secteurs octaédriques et/ou cuboïdes (Fritsch & Shigley, 1993; Shigley et al., 2004).

Les observations microscopiques révèlent la présence d'inclusions métalliques dans les diamants synthétiques HPHT (figures 95 et 96). Ces inclusions sont de forme arrondie, allongée ou irrégulière. Elles sont opaques avec un éclat métallique, orientées cristallographiquement et parallèles aux limites des secteurs de croissance (Crowningshield, 1971; Shigley et al., 2004). Ces inclusions correspondent au reste du solvant métallique, elles sont composées principalement de fer et de nickel (Fritsch & Shigley, 1993). Elles peuvent être très petites et en grand nombre, formant alors un nuage de point.



Figure 95. Éventail des couleurs des diamants synthétiques HPHT as-grown: orange, jaune bleu et incolore. Photo E. Fritsch.



Figure 96. Diamants synthétiques HPHT russes taillés. Les couleurs jaune vif à jaune vert sont obtenues par traitement post-croissance. Photo E. Fritsch.

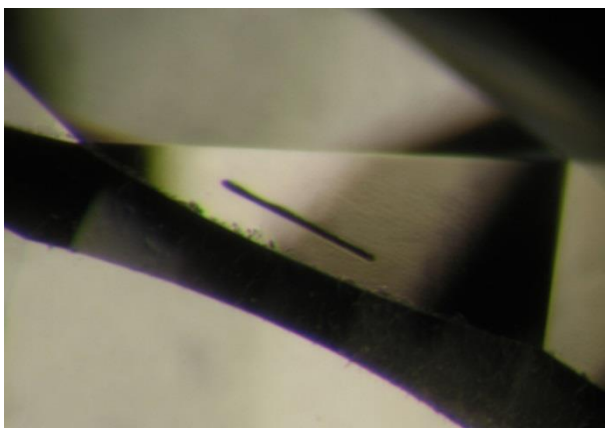


Figure 97. Inclusion typique en aiguille de métal fondu dans un diamant synthétique HPHT incolore. Photo E. Fritsch.

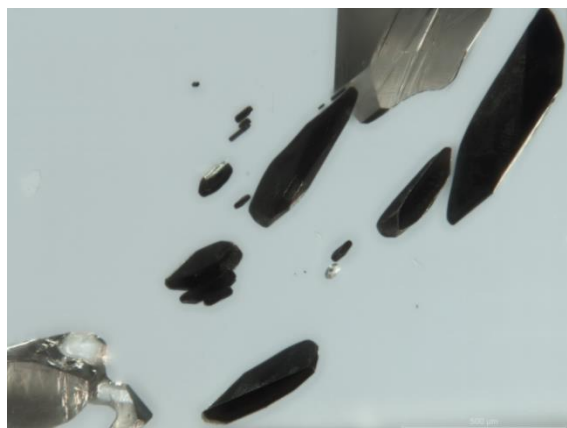


Figure 98. Inclusions métalliques orientées dans un diamant synthétique HPHT. Ces inclusions sont des restes du solvant. Elles apparaissent noires et opaques avec des formes diverses, arrondies, allongées ou irrégulières.



Figure 99. Diamant synthétique HPHT brun avec un germe noir.

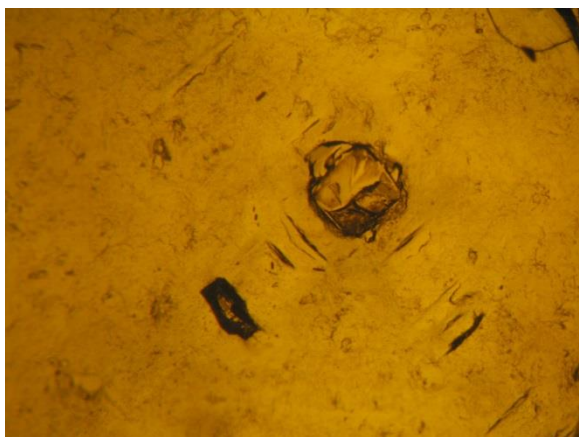


Figure 100. Trace d'un germe à la surface d'un diamant synthétique HPHT. Photo E. Fritsch.

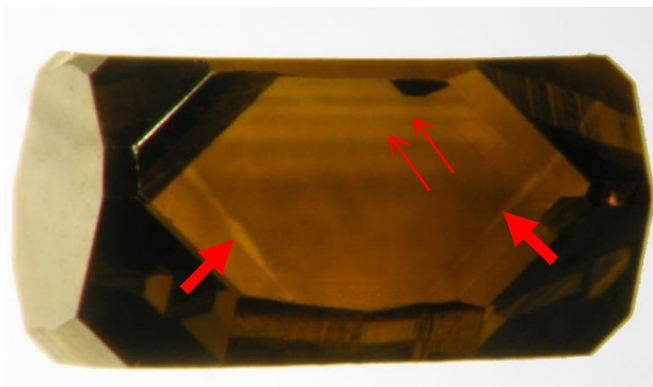


Figure 101. Diamant HPHT brun présentant des zonations de couleurs brunes rectilignes parallèles aux secteurs cubiques (flèches rouges fines) et dodécaédriques (flèches rouges épaisses). Photo E. Fritsch.

À l'inverse, elles peuvent être très grandes et très nombreuses, pouvant rendre alors la pierre magnétique (Feral, 2012). Dans certains cas, la trace du germe est visible (figures 99 et 100). La microscopie permet aussi d'observer des zonations de couleurs (figure 101). Ces zonations sont engendrées par une incorporation préférentielle des atomes colorants, tel que l'azote ou le bore, dans certains secteurs de croissance (Fritsch & Shigley, 1993). La forme géométrique de ces zonations de couleurs est très peu commune dans les diamants naturels. Il est possible d'observer les secteurs de croissances cubiques (Shigley et al., 2004). Pour finir, l'anomalie de double réfraction des diamants synthétiques HPHT est plus faible avec des couleurs d'interférences moins vives. Dans certains cas, les diamants synthétiques HPHT peuvent même être totalement éteints sous polariseurs croisés (figure 102), ce qui n'est jamais le cas dans les diamants naturels.



Figure 102. Diamant synthétique sous polariseurs légèrement décroisés (gauche) et croisé (droite). Aucune anomalie de double réfraction n'est visible. De diamant synthétique HPHT est donc parfaitement isotrope. Photo E. Fritsch.



Figure 103. Diamant synthétique HPHT luminescent en vert observé sous UV (365 nm). La luminescence des diamants synthétiques peut être verte, bleue, jaune, orange et rouge orangé.

La luminescence est aussi un bon moyen de différencier les diamants naturels des diamants synthétiques HPHT. Ces derniers sont généralement plus fortement luminescents aux UVC qu'aux UVL, tandis que les diamants naturels ont la tendance inverse (Shigley et al., 1993). Cependant, les diamants synthétiques HPHT traités HPHT sont plus luminescents aux UVL qu'aux UVC, comme les naturels. De plus, dans certains cas, les diamants synthétiques sont inertes sous les deux lampes UV (Shigley et al., 2004). Les couleurs courantes de luminescences des diamants synthétiques HPHT sont le vert, le bleu, le jaune, l'orange et le rouge orangé (figure 101). La luminescence révèle aussi les secteurs de croissance. De manière générale, les secteurs octaédriques sont inertes tandis que les secteurs cubiques luminescent (Fritsch & Shigley, 1993). Pour finir, certains diamants synthétiques HPHT sont phosphorescents, principalement les types IIa et IIb (Shigley et al., 1993). Les spectres de photoluminescence peuvent présenter des émissions engendrées par la présence du nickel ou du cobalt. Ces émissions sont un indice de synthèse cependant ils peuvent être présents sur les spectres de certains diamants naturels.

En spectroscopie infrarouge, les diamants synthétiques HPHT jaune à orange sont de type Ib (Shigley et al., 1986). Les diamants synthétiques HPHT incolores peuvent être de type IIa (Shigley et al., 1993) ou un mélange du type IIa et IIb avec la présence de bore (D'Haenens-Johansson et al., 2014). Les diamants synthétiques HPHT traités rose à rouge sont de type Ib (Shigley et al., 2004).

## 7.2. Diamant synthétique CVD

L'acronyme CVD signifie Chemical Vapor Deposition. La synthèse des diamants CVD est une méthode de dépôt chimique en phase vapeur et à basse pression. Les premières synthèses de diamant avec cette méthode ont été réalisées en 1952 par William Eversole. Une nouvelle vague d'intérêt commence à la fin des années 1970. Ces diamants de synthèse cristallisent principalement à cette époque, sous forme de films polycristallins (figures 104 et 105). Leur application est d'abord industrielle. Ils sont par exemple utilisés dans l'optique, en abrasif ou encore en composants électroniques (Prelas et al., 1997). Le diamant CVD monocristallin gemme apparaît sur le marché de la bijouterie au début des années 2000 (Wang et al., 2003). Actuellement, la taille moyenne des diamants CVD synthétiques monocristallins facettés est entre 0,75 et 2 ct (Sim, 2016).



Figure 104. Film polycristallin CVD Element Six.

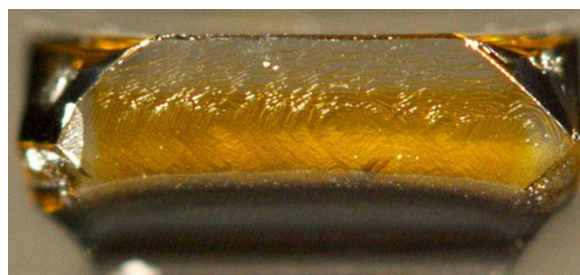


Figure 105. Diamant synthétique CVD monocristallin incolore "as-grown" sur germe jaune. Photo A. Tallaire

### 7.2.1. Principe

Le principe d'obtention d'un diamant gemme CVD monocristallin par méthode CVD est le dépôt chimique en phase vapeur à partir d'un gaz contenant du carbone. Ce gaz est généralement du méthane ( $\text{CH}_4$ ). Il est ionisé, c'est-à-dire que les liaisons chimiques des molécules sont cassées, afin d'obtenir un plasma.

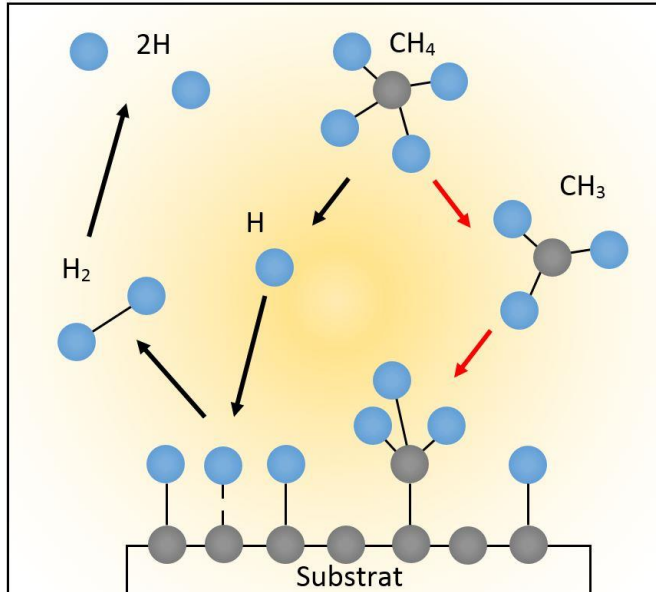


Figure 106. Schéma simplifié du processus de synthèse du diamant CVD. Le plasma permet de casser les molécules. Les hydrogènes présents dans le plasma peuvent ainsi se lier aux hydrogènes de la surface du substrat afin de laisser une liaison carbone pendante. Ainsi la molécule  $\text{CH}_3$  qui a une liaison pendante va pouvoir se lier au substrat par une liaison C-C. Le diamant CVD croît donc en couches.

Cette ionisation nécessite de l'énergie sous forme de micro-ondes, de fréquences radios, d'un courant ou d'un filament chauffant. La cristallisation se fait à basse pression, inférieure à 1 atmosphère, et des températures allant de 700 à 1000°C (Fritsch et al., 1989). La cristallisation s'effectue par un jeu de recombinaison des molécules (figure 106) (Goodwin & Butler, 1997) :

- $\text{CH}_4 \rightarrow \text{H} + \text{CH}_3$  et  $\text{H} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2$  : dissociation de la molécule de méthane en radical méthyle ;
- $\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2$  : les hydrogènes libres vont se lier aux hydrogènes liés à la surface du substrat, cassant une liaison C-H. Ainsi les radicaux méthyles pourront se lier au substrat par une liaison C-C ;

Pour résumer la réaction totale dans le système est  $\text{CH}_4 + 3\text{H} + \text{C}_d = \text{C}_d\text{CH}_3 + 2\text{H}_2$ , avec  $\text{C}_d$  le carbone diamant. La présence d'hydrogène dans le système permet de minimiser la formation du graphite, d'augmenter la vitesse de croissance et d'influencer la qualité du film CVD. Ainsi le film de diamant va pouvoir croître à une vitesse de quelques micromètres par heure.

### 7.2.2. Les différents diamants CVD et les critères de reconnaissance

Certains critères sont communs à une majorité des CVD. Ils présentent généralement des nuages de points formant un plan perpendiculaire à la direction de croissance. Observés entre polariseurs croisés, ces diamants présentent une biréfringence anormale (figures 107). Leur croissance est presque cubique et se finit à chaque coin par une croissance octaédrique. Le spectre Raman des diamants synthétiques CVD présente des contributions liées à du carbone non cristallisé sous forme de diamant. Enfin, en topographie X les diamants CVD présentent une texture en colonne ou en "brosse" (figure 108) (Martineau et al., 2004).



Figure 107. Diamant synthétique CVD Genesis observé sous polariseur croisé (gauche). Photo E. Fritsch.

Diamant synthétique CVD avec son germe observé sous polariseur croisé (droite). Photo A. Tailleure Villeteuse.

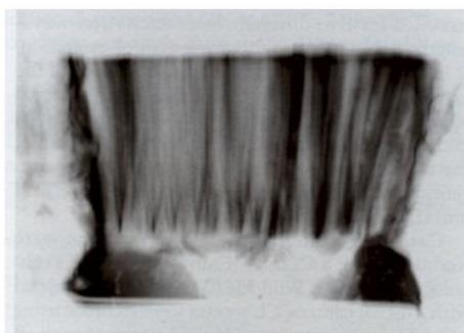


Figure 108. Topographie X d'un film de diamant CVD (haut) et analogie avec une brosse. La texture en brosse est visible dans les sections parallèles à la croissance. Photo Martineau et al., 2004 (haut) et E. Fritsch (bas).



Figure 109. Diamant synthétique CVD rose (gauche). Ce même diamant observé au DiamondView, il présente une luminescence rouge orangée. Photo E. Fritsch.

En fonction de la composition du plasma, la synthèse par dépôt en phase gazeuse crée quatre types de diamants CVD.

#### 7.2.2.1. Les diamants CVD synthétiques "dopés à l'azote".

Les diamants CVD synthétiques "dopés" à l'azote présentent généralement une couleur brun clair à brun foncé, noir dans les cas les plus extrêmes (Martineau et al., 2004). La quantité d'azote varie pendant la croissance engendrant alors une répartition de la couleur sous forme de bandes colorées brunes. Ces zonations ne doivent pas être confondues avec le "graining" observé dans les diamants bruns naturels. Certains de ces diamants sont de couleur orange à rose (figure 109) (Wang et al., 2007). Elles sont obtenues en augmentant la concentration en azote dans le plasma.

Les analyses infrarouges indiquent que la majorité des diamants CVD sont de type IIa mais dans certains cas, ils sont de type Ib. Ces diamants contiennent de l'hydrogène dont une bande caractéristique dans les CVD est le pic à  $3123\text{ cm}^{-1}$ .

La luminescence de ces diamants CVD au DiamondView est orange à rouge orangé non uniforme avec des striations généralement spécifiques (figure 109) (Martineau et al., 2004). Elle est engendrée par la présence importante de défaut N-V à 575 nm et 637 nm. La présence de liaisons silicium – lacune (Si-V) engendre une émission à 737,5 nm (figure 110). Cette dernière peut aussi se trouver dans des diamants naturels.

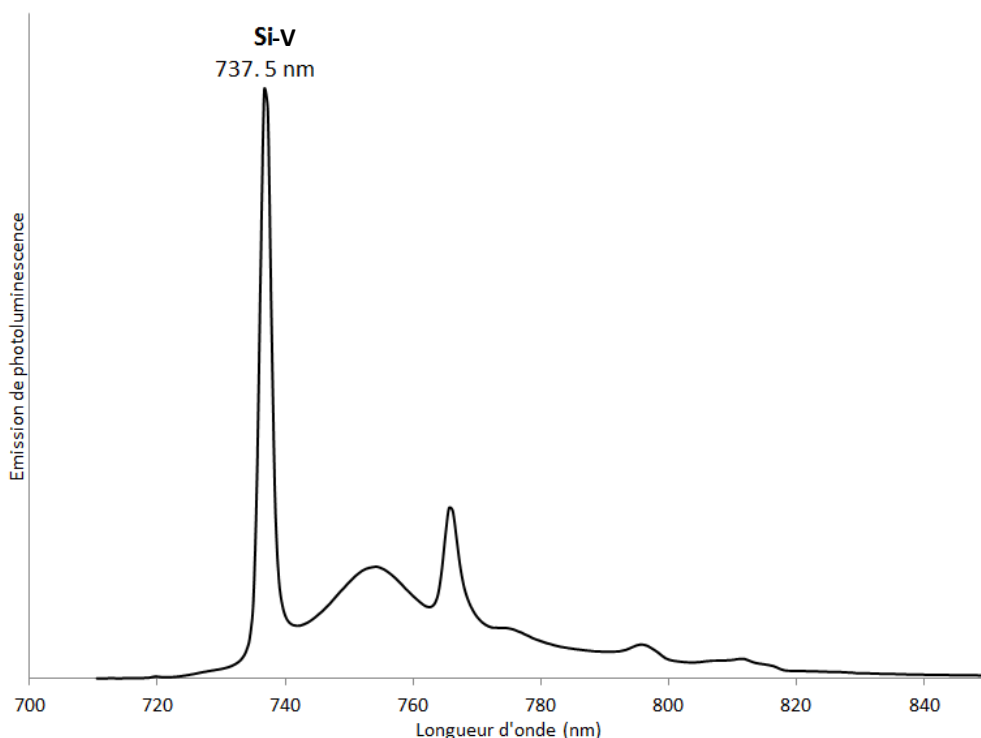


Figure 110. Centre du silicium dans un diamant synthétique CVD à 737,5 nm. Ce centre peut se trouver dans quelques rares diamants naturels.

#### 7.2.2.2. Les diamants CVD synthétiques "dopés à l'azote" traités HPHT.

A la suite de leur cristallisation, les diamants CVD synthétiques "dopés à l'azote" peuvent être traités HPHT (cf. partie 7. 3.) dans le but d'enlever la couleur brune. Etant donné que la cause de la couleur brune dans les diamants CVD synthétiques est différente de celle dans les diamants naturels, les conditions de pression et de température du traitement diffèrent légèrement (Wang et al., 2003). Le traitement HPHT rend les diamants CVD synthétiques plus incolores. Les absorptions liées à l'hydrogène en infrarouge ont disparu et le carbone non diamant visible au Raman a diminué, en devenant probablement du diamant (Martineau et al., 2004). Pour finir, la luminescence change aussi en conséquence de la diminution des défauts responsables. Elle est dominée par le vert ou le bleu vert, toujours non uniforme, avec à nouveau, des striations caractéristiques (figure 111).

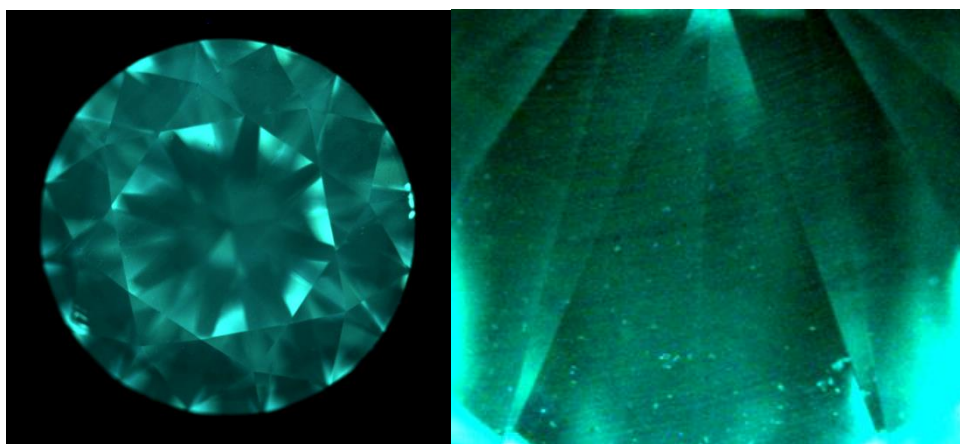


Figure 111. Diamant synthétique CVD Genesis observé au DiamondView. La luminescence est bleu-vert striée caractéristique de la luminescence de ces diamants CVD " dopés à l'azote" traités HPHT. Photo E. Fritsch.

#### 7.2.2.3. Les diamants CVD synthétiques superpurs

Ce sont les plus difficiles à différencier de leurs analogues naturels. Ces diamants CVD synthétiques superpurs sont incolores à presque incolores. Les progrès techniques de la synthèse permettent de rendre ces diamants de plus en plus incolores (Wang et al., 2007). La luminescence de ces diamants est bleue avec une forte densité de dislocation non observée dans les diamants naturels (Martineau et al., 2004). Si ces diamants CVD sont extrêmement purs, ils auront une luminescence inerte. Les analyses spectroscopiques ne montrent pas de caractéristiques associées à des impuretés ou des défauts, ce qui est relativement rare dans les diamants naturels.

#### 7.2.2.4. Les diamants CVD synthétiques dopés au bore

En ajoutant du bore dans le plasma sous forme de gaz diborane, les diamants CVD ont une couleur bleu gris clair à bleu profond (Martineau et al., 2004). La spectroscopie infrarouge révèle que ces diamants sont de type IIb, comme les diamants naturels bleus. La luminescence des diamants bleus CVD est généralement bleu clair avec des régions bleu verdâtre. Ils présentent une phosphorescence bleue. Cela ne reste pas un critère absolu, puisque que la phosphorescence est possible pour les diamants naturels, surtout pour les diamants de type IIb.

## 8. Les exotiques

Il existe de nombreuses catégories de diamant atypique, bizarre, inclassable. Voici quelques catégories de diamant étranges qui ont attiré l'attention des gemmologues nantais ou de leurs collègues proches.

### 8.1. Diamants dits "à CO<sub>2</sub>"

Le CO<sub>2</sub> est présent naturellement dans certains rares diamants bruns, généralement polycristallins et dans les diamants d'astrolèmes (Yeliseyev et al., 2013; Hainschwang et al., 2015). Ils sont dits diamants à "CO<sub>2</sub> solide". Il est possible que le CO<sub>2</sub> soit présent dans la structure du diamant et non comme inclusion (Hainschwang et al., 2006). Il se détecte à travers deux absorptions infrarouges, situées respectivement entre 644 - 660 cm<sup>-1</sup> et 2337 - 2411 cm<sup>-1</sup> (figure 112) (Schrauder & Navon, 1993). Dans certains cas, ces pics se développent par traitement HPHT dans des diamants initialement dépourvus de ces absorptions. Ils sont nommés diamants "pseudo CO<sub>2</sub>" (Hainschwang et al., 2008).

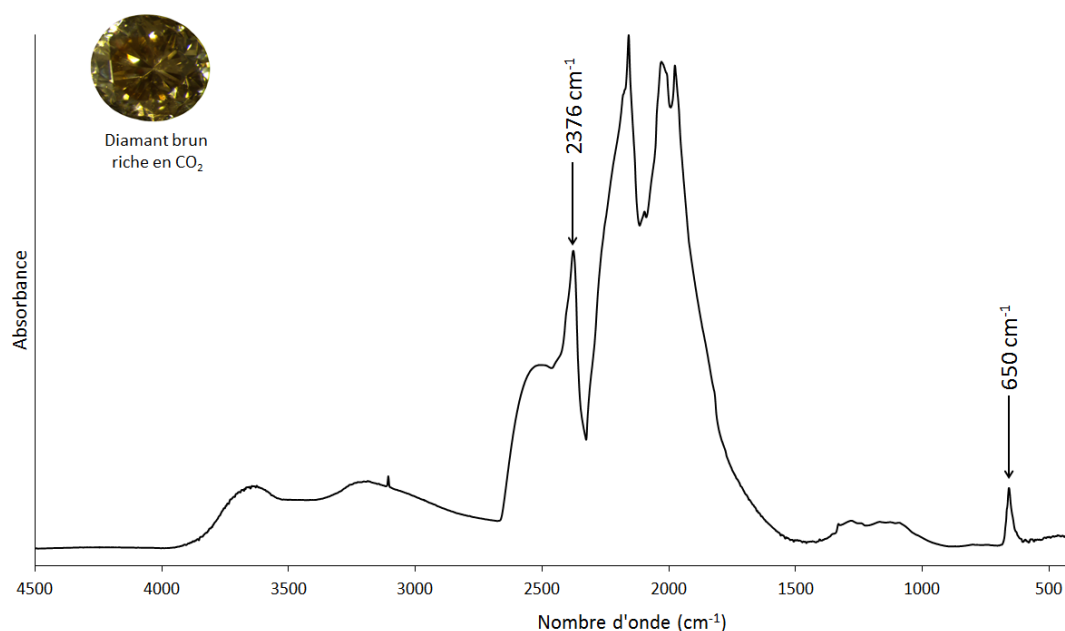


Figure 112. Spectre infrarouge d'un diamant brun à "CO<sub>2</sub> solide". Les absorptions liées au CO<sub>2</sub> sont situées entre 644-660 cm<sup>-1</sup> et 2337-2411 cm<sup>-1</sup>.

### 8.2. Diamants à oxygène

L'oxygène est présent dans le diamant dans le réseau atomique. Il serait une impureté très importante dans tous les types de diamant (Melton & Giardini, 1976). Il ne s'observe pas par les méthodes spectroscopiques.

### 8.3. Diamants à "lonsdaléite"

La lonsdaléite est le polymorphe hexagonal du carbone (Ergun & Alexander, 1962; Frondel & Marvin, 1967). Elle se trouve dans les diamants d'impact, tout particulièrement dans ceux de la météorite de Canyon Diablo (Arizona, États-Unis). Il est possible que la lonsdaléite joue un rôle dans la transformation graphite – diamant. Cependant elle n'a jamais été décrite indépendamment du diamant. Des études récentes démontrent que la lonsdaléite jusque-là décrite comme inclusion dans le diamant serait des défauts planaires selon les plans {113} et {111} (Németh et al., 2014). Récemment des chercheurs auraient réussi à cristalliser de la lonsdaléite à partir de verre de carbone dans une cellule à enclume diamant soumise à une pression supérieure à 112 GPa et une

température de 400°C (Shiell et al., 2016). La lonsdaléite forme un anneau, de largeur d'une dizaine de micromètres, autour d'un centre graphitique. Ainsi, la véritable nature de la lonsdaléite est encore au cœur de nombreuses recherches.

#### 8.4. Diamants polycristallins

Les diamants polycristallins sont des agrégats de cristaux de diamant cimentés par des grains de diamants plus petits (Orlov, 1977). Il existe de nombreuses familles classées selon divers critères. Les



Figure 113. Bruts de diamants carbonados. Le carbonado est une roche poreuse, opaque dont le brut n'a pas de forme cristalline. Son éclat est mât à brillant. Photo J. Masselot.

diamants polycristallins dits "bort" ou "boart" sont une grande famille de diamants faisant référence à une morphologie externe globuleuse. Parmi la catégorie "bort" il est possible de distinguer les "ballas" qui correspondent à des diamants composés de fibres ayant une croissance radiale. La forme générale est sphérique et la surface est granuleuse, typiques des croissances fibreuses. Les diamants "framésites" sont des nodules composés de grains de la taille du millimètre cimentés par des grains de diamants d'environ un micromètre. Ils sont similaires aux carbonados mais se trouvent dans de nombreuses mines. La "steewartite" est une variété de diamant "bort" rendue magnétique par la présence de fer en inclusion (Liddicoat, 1993).

La seconde famille de diamants polycristallins sont les "carbonados" (Heaney et al., 2005; Masselot, 2014). Ces diamants sont des roches poreuses dont les morceaux sont de formes irrégulières (figures 113, 114 et 115). Ils sont composés de cristaux de diamants de tailles comprises entre 2 et 200  $\mu\text{m}$ , orientés aléatoirement et cimentés par des grains de diamants de taille d'environ 1  $\mu\text{m}$ . La seconde grande caractéristique de ces diamants carbonados est la présence d'inclusions d'origine crustale, entre autres la florencite, l'orthoclase, le quartz et des métaux natifs. Ces derniers rendent ces diamants magnétiques. Les diamants carbonados se trouvent uniquement en République Centre Africaine et au Brésil.

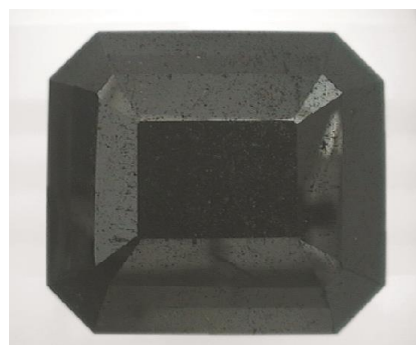


Figure 114. Le "489.07 ct" est un célèbre diamant carbonado. Photo J. Masselot.

Un dernier type de diamant polycristallin est la yakutite. Cette roche correspond à un carbonado contenant de la lonsdaléite (Orlov & Kaminskii, 1981).



Figure 115. Surface polie d'un diamant carbonado brut. Photo B. Rondeau.

La couleur des diamants polycristallins est généralement foncée, brune ou noire. Elle est engendrée par la présence importante d'inclusions diverses. Ainsi ces diamants ne sont pas gemmes et sont utilisés principalement en tant qu'abrasifs. Leurs origines géologiques sont encore débattues.

## 8.5. Diamants d'astroblèmes

Les diamants d'astroblèmes correspondent à des diamants qui se sont formés par l'impact d'une météorite sur la surface de la Terre. Le gisement le plus connu est celui de Popigai en Sibérie. La présence d'une source de carbone lors d'un impact permet de cristalliser du diamant. Ils sont généralement de très petite taille et sont exploités à des fins industrielles.

## 9. Les imitations (simulants)



Figure 116. Simulants naturels et synthétiques du diamant: (1) phénacite (2) topaze (3) zircon (4) verre (5) diamant naturel (6) moissanite synthétique (7) rutile synthétique (8) titanate de strontium synthétique, dit "fabulite" (9) saphir synthétique (10) oxyde de zirconium synthétique, dit "zircone" (11) YAG (Yttrium Aluminium Garnet) (12) spinelle synthétique.

Divers matériaux ont été utilisés ou sont utilisés afin d'imiter le diamant. Ils peuvent être d'origine naturelle ou synthétique et sont généralement presque incolores (figure 116). A l'inverse des synthèses, les simulants n'ont pas tous des propriétés physiques ou chimiques similaires à celles du diamant. Quelques tests de gemmologie classique permettent de différencier les imitations du vrai diamant. Le tableau qui suit regroupe une partie des gemmes naturelles et synthétiques employées comme simulant du diamant (tableau 3).

|                              | Caractère optique | Indices de réfraction (n)           | $\Delta n$ | Dispersion      | UV                                 | Densité     | Durété  | Divers                                  |
|------------------------------|-------------------|-------------------------------------|------------|-----------------|------------------------------------|-------------|---------|-----------------------------------------|
| <b>Diamant</b>               | Isotrope          | 2,417                               | Nulle      | 0,044           | Divers, U.V.C.<U.V.L.              | 3,52 à 3,54 | 10      |                                         |
| <b>Phénacite</b>             | Anisotrope        | Uniaxe<br>1,65 - 1,67               | 16 - 20    | 0,015<br>-0,017 | Inerte à faible (bleu, vert, rose) | 2,95 à 2,98 | 7,5 à 8 | Fort thermoconducteur, doublage faible  |
| <b>Topaze</b>                | Anisotrope        | Biaxe<br>1,607-1,63 à<br>1,617-1,64 | 8 - 17     | 0,014           | Incolore: transparente aux U.V. C. | 3,50 à 3,57 | 8       |                                         |
| <b>Zircon</b>                | Anisotrope        | Uniaxe<br>1,92 - 1,98               | 49 - 59    | 0,039           | Inerte, bleu, jaune à brun, orange | 4,10 à 4,82 | 7 à 7,5 | Doublage                                |
| <b>Verre</b>                 | Isotrope          | 1,48 - 1,70                         | Nulle      | Variable        | Inerte à variable                  | 2,30 à 4,50 | 5,5 à 6 | Inclusions bulles, figures d'écoulement |
| <b>Rutile synthétique</b>    | Anisotrope        | Uniaxe<br>2,61 - 2,90               | 26 - 29    | 0,330           | Inerte                             | 4,10 à 4,70 | 5,5 à 6 | Doublage, dispersion très forte         |
| <b>Titanate de strontium</b> | Isotrope          | 2,36 - 2,41                         | Nulle      | 0,190           | Opaque aux U.V.C.                  | 4,90 à 5,13 | 5,5     | Dispersion forte,                       |

|                                                    |            |                       |       |       |                                                             |             |         |                                                                                                                                                                                       |
|----------------------------------------------------|------------|-----------------------|-------|-------|-------------------------------------------------------------|-------------|---------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>synthétique (fabulite)</b>                      |            |                       |       |       |                                                             |             |         | inclusions "mie de pain" ou "grain de riz"                                                                                                                                            |
| <b>Saphir synthétique</b>                          | Anisotrope | Uniaxe<br>1,76 - 1,77 | 9     | 0,018 | U.V.L. : inerte<br>U.V.C. : Bleu laiteux                    | 4           | 9       |                                                                                                                                                                                       |
| <b>Oxyde de Zirconium synthétique (zircon, CZ)</b> | Isotrope   | 2,15 - 2,20           | Nulle | 0,065 | Opaque aux U.V.C.                                           | 5,15 à 6    | 8,5     | Forte densité, faible conductivité thermique                                                                                                                                          |
| <b>Yttrium Aluminum Garnet (Y.A.G.)</b>            | Isotrope   | 1,83 - 1,97           | Nulle | 0,028 | Inerte à jaune-orange, rose-orange. Transparente aux U.V.C. | 4,40 à 5    | 8       |                                                                                                                                                                                       |
| <b>Spinnelle synthétique</b>                       | Isotrope   | 1,72 - 1,73           | Nulle | 0,020 | Bleu, blanc, jaune laiteux                                  | 3,50 à 3,64 | 7,5 à 8 | Inclusions bulles et bulles étirées                                                                                                                                                   |
| <b>Moissanite synthétique</b>                      | Anisotrope | 2,62 - 2,69           | 43    | 0,104 | Inerte à jaune, orange faible                               | 3,20 à 3,22 | 9,25    | Très bon conducteur thermique, doublage, inclusions en tubules parallèles à l'axe optique. Les pierres presque incolores deviennent temporairement jaunes sous la flamme d'un briquet |

*Tableau 1. Tableau récapitulatif des propriétés typiques des simulants naturels et synthétiques du diamant. Réalisé à partir de Lulzac (2002) et Gemmes (A.F.G., 2013).*

## 10. Bibliographie

A.F.G. (2013) Gemmes. Association Française de Gemmologie. Compédit Beauregard, Paris, 267 pages.

Bardet, M. G. (1973) Géologie du diamant. Première partie: Généralités. BRGM, Vol. 83, 235 pages.

Bari, H. (2001) Histoire minière du diamant. Dans *Diamants: au coeur de la Terre, au coeur des étoiles, au coeur du pouvoir*, American Museum of Natural History, Muséum national d'histoire naturelle, Bari, H., & Musée de la civilisation. Editeur Adam Biro. Musée de la civilisation, Québec, Canada, pp. 93-133.

Bariand, P., Poirot, J.-P., Duchamp, M., Bariand, N. (2004) *Larousse des pierres précieuses fines, ornementales, organiques*. Troisième édition, Larousse, Montréal, Québec, Canada, 286 pages.

Barthélémy, F., Eberlé, J., Maldan, F. (2008) Transborder artisanal and small-scale mining zones in Central Africa: Some factors for promoting and supporting diamond mining. *Reviews in Artisanal diamond mining: perspectives and challenges*, Egmont, Gent, Belgique, pp. 20-40.

- Bayarjargal, L., Shumilova, T. G., Friedrich, A., Winkler, B. (2010) Diamond formation from  $\text{CaCO}_3$  at high pressure and temperature. *European Journal of Mineralogy*, Vol. 22, No.1, p. 29-34.
- Boillat, P. Y., Notari, F., Grobon, C. (2001) Luminescence sous excitation visible des diamants noirs irradiés: les luminescences d'arrêtes. *Revue de gemmologie AFG*, No. 141-142, p. 37-40.
- Buerki, P. R., Reinitz, I. M., Muhlmeister, S., Elen, S. (1999) Observation of the H2 defect in gem-quality type Ia diamond. *Diamond and related materials*, Vol. 8, No.6, p. 1061-1066.
- Bursill, L. A., Glaisher, R. W. (1985) Aggregation and dissolution of small and extended defect structures in type Ia diamond. *American Mineralogist*, Vol. 70, No. 5-6, p. 608-618.
- Capdevilla, R. (2002) Les diamants de Guyane. Dans *Dossier pour la Science, Les diamants*, P. Cartigny, No. 35, p. 16-17.
- Carmona, C. I. (1998) The complete handbook for gemstone weight estimation. First edition, Gerns Publishing Company, Los Angeles, Californie, Etats-Unis, 434 pages.
- Cartigny, P. (2002) La genèse du diamant. *Dossier pour la Science, Les diamants*, P. Cartigny, No. 35, pp. 12-15.
- Cartigny, P. (2010) Mantle-related carbonados? Geochemical insights from diamonds from the Dachine komatiite (French Guiana). *Earth and Planetary Science Letters*, Vol. 296, No.3, p. 329-339.
- Chalain, J. P. (2014) Contributions de la gemmologie de laboratoire à l'identification du traitement HPHT du diamant. <http://webtv.univ-nantes.fr/fiche/4949/jean-pierre-chalain-contributions-de-la-gemmologie-de-laboratoire-a-l-identification-du-traitement-hpht-du-diamant>. Consulté le 27/01/2017.
- Chrenko, R. M. (1973) Boron, the dominant acceptor in semiconducting diamond. *Physical Review B*, Vol. 7, No. 10, p. 4560.
- CIBJO. (2013) The Diamond Book. Diamond Commission, The world Jewellery Confederation, 6 pages.
- Collins, A. (1982) Colour centres in diamond. *Journal of Gemmology*, Vol. 18, No.1, p. 37-75.
- Collins, A. (2001) The color of diamond and how it may be changed. *Journal of Gemmology*, Vol. 27, No. 6, p. 341 - 359.
- Collins, A. T., Davies, G., Woods, G. S. (1986) Spectroscopic studies of the H1b and H1c absorption lines in irradiated, annealed type-Ia diamond. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, Vol. 19, p. 3933-3944.
- Cowing, M. D. (2010). The over-grading of blue-fluorescent diamonds: the problem, the proof and the solutions. *Journal of Gemmology*, Vol. 32, No. 1, p. 38-51.
- Crowningshield, G. R. (1970) Lab Notes : Laser beams in gemology. *Reviews in Gems & Gemology in Reviews : Treated diamonds*, J. E. Shigley. Gemological Institute of America, Carlsbad, California, USA, pp. 194.
- Crowningshield, R. (1971) General Electric's cuttable synthetic diamonds. *Reviews in Gems & Gemology in Reviews : Treated diamonds*, J. E. Shigley. Gemological Institute of America, Carlsbad, California, USA, pp. 4-14.
- Custers, J. F. (1955) Semiconductivity of a Type IIb Diamond. *Nature*, Vol. 176, No. 4473, p. 173-174.

Davies, G. (1976) The A nitrogen aggregate in diamond-its symmetry and possible structure. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, Vol. 9, No. 19, p. L537.

Davies, G., Manson, N. (1993) Optical properties of vacancies in diamond. *Reviews in Properties and growth of diamond, emis datareviews series n°9*, G. Davies. INSPEC, IEE, London, UK, pp. 159-164.

Davies, G., Manson, N. B. (1993) Optical properties of vacancy-nitrogen aggregates in diamond. *Reviews in Properties and growth of diamond, emis datareviews series n°9*, G. Davies. INSPEC, IEE, London, UK, pp. 173.

De Weerd, F., Van Royen, J. (2001) Defects in coloured natural diamond. *Diamond and Related Materials*, Vol. 10, No. 3, p. 474-479.

DeBeersGroup (2015) Mining. <https://www.debeersgroup.com/en/explore-de-beers/mining.html> Consulté le 19/11/2015.

Delaunay, A., Fritsch, E., Segura, O. (2012) Actualisation des procédures de gradation des diamants au Laboratoire Français de Gemmologie. *Revue de gemmologie a.f.g.*, No. 182, p. 14.

D'Haenens-Johansson, U. F., Moe, K. S., Johnson, P., Wong, S. Y., Lu, R., Wang, W. (2014) Near-colorless HPHT synthetic diamonds from AOTC Group. *Gems & Gemology*, Vol. 50, No.1, p. 2-14.

D'Hendecourt, L., Jones, A., Hill, H. (2002) Les diamants interstellaires. *Dossier pour la Science, Les diamants*, P. Cartigny, No. 35, pp. 40-43.

Diamants-Infos (2016). Géologie du diamant. <http://www.diamants-infos.com/brut/geologie.html#prettyPhoto> . Consulté le 07/ 12/2016.

Dobrinets, I. A., Vins, V. G., Zaitsev, A. M. (2013) HPHT-treated diamonds, diamonds forever. Springer, Berlin, Germany, 257 pages.

Dyer, H. B., Raal, F. A., Du Preez, L., Loubser, J. H. (1965) Optical absorption features associated with paramagnetic nitrogen in diamond. *Philosophical Magazine*, Vol. 11, No. 112, p. 763 - 764.

Eaton-Magaña, S., Lu, R. (2011) Phosphorescence in type IIb diamonds. *Diamond and Related Materials*, Vol. 20, No. 7, p. 983-989.

Eaton-Magaña, S., Post, J. E., Heaney, J., Walters, R. A., Bredding, C. M., Butler, J. (2007) Fluorescence spectra of colored diamond using a rapid, mobile spectrometer. *Gems & Gemology*, Vol. 43, No. 3, p. 332-351.

Eaton-Magaña, S., Post, J., Heaney, P. F., Klein, P., Walters, R., Butler, J. (2008) Using phosphorescence as a fingerprint for the Hope and other blue diamond. *Geology*, Vol. 36, No. 1, p. 83-86.

Eberlé, J. (2002). Les gisements de diamant. *Pour la Science, Dossier pour la Science, Les diamants*, P. Cartigny, No. 35, pp. 18-25.

Ehrmann, M. L. (1950). Bombarded diamonds. *Reviews in Gems & Gemology in Reviews : Treated diamonds*, J. E. Shigley. Gemological Institute of America, Carlsbad, California, USA, pp. 48-50.

Erel, E. (2009). Diamants de couleur traités à haute température et à haute pression. *Revue de gemmologie a.f.g.*, No.167, p. 10-17.

Ergun, S., Alexander, L. E. (1962) Crystalline forms of carbon: A possible hexagonal polymorph of diamond. *Nature*, No. 4843, p. 765-767.

Evans, D. J., Fisher, D., Kelly, C. J. (2005) Coated pink diamond-a cautionary tale. *Reviews in Gems & Gemology in Reviews : Treated diamonds*, J. E. Shigley. Gemological Institute of America, Carlsbad, California, USA, pp. 18-22.

Evans, T., Qi, Z. (1982) The kinetics of the aggregation of nitrogen atoms in diamond. (T. R. Society, Éd.) *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, Vol. 381, No. 1780, p. 159-178.

Feral, K. (2012) Detecting HPHT Synthetic Diamond Using a Handheld Magnet. *Gems & Gemology*, Vol. 48, No. 4, p. 262-272.

Field, J. E. (1979) *The properties of diamond*. First edition, Academic Press, 674 pages.

Fisher, D. (2009) Brown diamonds and high pressure high temperature treatment. *Lithos*, Vol. 112, p. 619-624.

Fisher, D., Spits, R. A. (2000) Spectroscopic evidence of GE-POL HPHT-treated natural type IIa diamonds. *Reviews in Gems & Gemology in Reviews : Treated diamonds*, J. E. Shigley. Gemological Institute of America, Carlsbad, California, USA, pp. 120-127.

Fisher, D., Sibley, S. J., Kelly, C. J. (2009) Brown colour in natural diamond and interaction between the brown related and other colour-inducing defects. *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 21, No. 36, p. 364213 - 36423.

Fritsch, E. (1998) The nature of color in diamonds. In *reviews The Nature of Diamonds*, G. Harlow, Cambridge University Press, Cambridge, UK, pp. 23-47.

Fritsch, E. M., Rossman, G. R., Hainschwang, T., Jobic, S., Dessapt, R. (2007) Thermochromic and photochromic behaviour of “chameleon” diamonds. *Diamond and related materials*, Vol. 16, No. 2, p. 401-408.

Fritsch, E., Phelps, A. W. (1993) Type IIb diamond thin films deposited onto near-colorless natural gem diamonds. *Diamond and Related Materials*, Vol. 2, No. 2, p. 70-74.

Fritsch, E., Scarratt, K. (1992) Natural-color nonconductive gray-to-blue diamonds. *Gems & Gemology*, Vol. 28, No. 1, p. 35-42.

Fritsch, E., Shigley, J. (2002) Des diamants bien traités. *Pour la Science, Dossier pour la Science, Les diamants*. P. Cartigny, No. 35, pp. 78-83.

Fritsch, E., & Shigley, J. (2002). La couleur des diamants. *Pour la Science, Dossier pour la Science, Les diamants*. P. Cartigny, No. 35, pp. 84-91.

Fritsch, E., Shigley, J. E. (1991). Optical properties of some natural color and laboratory-irradiated green-to-blue diamonds. *Review in New Diamond Science and Technology, Proceedings of the Second International Conference*. Russel, Glass, J.T., Butler, J.E., Roy, R. p.677-681.

Fritsch, E., Shigley, J. E. (1993) The separation of natural from synthetic gem-quality diamonds on the basis of crystal growth criteria. *Journal of crystal growth*, Vol. 128, No. 1, p. 425-428.

Fritsch, E., Conner, L., Koivula, J. I. (1989) A preliminary gemological study of synthetic diamond thin films. *Review in Gems & Gemology in Reviews : Synthetic diamonds*. J. E. Shigley. Gemological Institute of America, Carlsbad, California, USA, pp. 120-127.

Fritsch, E., Grobon-Caplan, C., Notari, F., Rondeau, B. (2008) Les diamants noirs: is black beautiful ? 22ème reunion des Sciences de la Terre, Nancy, 21-24 Avril.

Fritsch, E., Hainschwang, T., Massi, L., Rondeau, B. (2007) Hydrogen-related optical centers in natural diamond: An update. *New Diamond and Frontier Carbon Technology*, Vol. 17, No. 2, p. 63-89.

Fritsch, E., Hainschwang, T., Massi, L., Rondeau, B. (2007) Hydrogen-related optical centers in natural diamond: An update. *New Diamond and Frontier Carbon Technology*, Vol. 17, No. 2, p. 63 - 89.

Fritsch, E., Rondeau, B., Hainschwang, T., Quellier, M.-H. (2007) A contribution to the understanding of pink color in diamond: The unique, historical "Grand Condé". *Diamond and related materials*, Vol. 16, No. 8, p. 1471-1474.

Fritsch, E., Scarratt, K., Collins, A. T. (1991) Optical properties of diamonds with an unusually high hydrogen content. *Materials Research Society International Conference Proceedings, Second International Conference on New Diamond Science and Technology*, Washington DC, USA, pp. 23-27.

Fron del, C., Marvin, U. B. (1967) Lonsdaleite, a hexagonal polymorph of diamond. *Nature*, Vol. 214, p. 587-589.

Fryer, C. W. (1981) LabNotes : Cyclotron-treated diamonds. *Reviews in Gems & Gemology : Treated diamonds*, J. E. Shigley. Gemological Institute of America, Carlsbad, California, USA, pp. 76.

Fryer, C. W. (1983) LabNotes : Painted pink diamond: The Big Switch. *Reviews in Gems & Gemology : Treated diamonds*, J. E. Shigley. Gemological Institute of America, Carlsbad, California, USA, pp. 14.

Gaillard, F., Malki, M., Iacono-Marziano, G., Pichavant, M., Scaillet, B. (2008) Carbonatite melts and electrical conductivity in the asthenosphere. *Science*, Vol. 322, No. 5906, p. 1363-1365.

Gaillou, E. (2014). Les diamants bleus et roses. <http://webtv.univ-nantes.fr/>: <http://webtv.univ-nantes.fr/fiche/4948/eloise-gaillou-les-diamants-bleus-et-roses> Consulté le 27/01/ 2017.

Gaillou, E., Rossman, G. R. (2013) De la beauté des défauts : couleur des diamants naturels. *Revue de gemmologie afg*, No. 185.

Gaillou, E., Post, J. E., Bassim, N. D., Zaitsev, A.M, Rose, T. R., Fries, M. D., Stroud, R. M., Steele, A., Butler, J. E. (2010) Spectroscopic and microscopic characterisations of color lamellae in natural pink diamond. *Diamond and Related Materials*, Vol. 19, No.20, p. 1207-1220.

Gaillou, E., Wang, W., Post, J., King, J., Collins, A., Moses, T. (2010) The witelsbach-Graff and Hope diamonds: Not cut from the same rough. *Gems & Gemology*, Vol. 46, No. 2, p. 80-88.

Gali, A., Lowther, J., and Deak, P., 2001, Defect states of substitutional oxygen in diamond: *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 13, no. 50, p. 11607.

Garai, J., Haggerty, S. E., Rekhi, S., Chance, M. (2006) Infrared absorption investigations confirm the extraterrestrial origin of carbonado diamonds. *The Astrophysical Journal Letters*, Vol. 653, No.2, p. L153.

GemeWizard (2016) Home. <http://www.gemewizard.com/index.php>. Consulté le 31/03/2016.

GGTL-Laboratories (2016) Diamonds. <http://www.ggtl-lab.org/pictures/diamonds>. Consulté le 02/02/2016.

GIAEducation (2016). Diamond Cut: Anatomy of a round brilliant. <http://www.gia.edu/diamond-cut/diamond-cut-anatomy-round-brilliant>. Consulté le 06/04/2016.

- Goodwin, D. G., Butler, J. E. (1997) Theory of diamonds chemical vapor deposit. Review in Handbook of industrial diamonds and diamond films, M. A. Prelas. Marcel Dekker, USA. p. 527-583.
- Gübelin, E. J., & Koivula, J. I. (2004) Photoatlas of Inclusions in Gemstones, Vol. 1. Fourth edition, ABC Edition, Zurich, Swizz, 532 pages.
- Hainschwang, T. (2003) Classification and color origin of brown diamonds. Mémoire de Diplôme d'Université de Gemmologie, Université de Nantes, Nantes, France, 91 pages.
- Hainschwang, T., Fritsch, E., Notari, F., Rondeau, B., Katrusha, A. (2013) The origin of color in natural C center bearing diamonds. Diamond and Related Materials, Vol. 39, p. 27 - 40.
- Hainschwang, T., Notari, F., Fritsch, E. (2015) Natural "lonsdaleite and CO<sub>2</sub> rich " diamonds. Proceedings in : « 34<sup>th</sup> IGC 2015 », Vilnius, Lithuania, p. 30-31.
- Hainschwang, T., Notari, F., Fritsch, E., Massi, L., Breeding, C. M., Rondeau, B. (2006) Natural "CO<sub>2</sub>-rich" colored diamonds. Gems & Gemology, Vol. 42, No. 3, p. 97.
- Hainschwang, T., Notari, F., Fritsch, E., Massi, L., Rondeau, B., Breeding, C. M., Vollstaed, H. (2008) HPHT treatment of CO<sub>2</sub> containing and CO<sub>2</sub>-related brown diamonds. Diamond and Related Materials, Vol. 17, No. 3, p. 340 - 351.
- Hainschwang, T., Simic, D., Fritsch, E., Deljanin, B., Woodring, S., DelRe, N. (2005) A gemological study of collection of chameleons diamonds. Gems & Gemology, Vol. 41, No. 1, p. 20 - 35.
- Hall, M., Moses, T. (2000). LabNotes : Blue and pink HPHT annealed. Reviews in Gems & Gemology in Reviews : Treated diamonds, J. E. Shigley. Gemological Institute of America, Carlsbad, California, USA, pp. 163.
- Harlow, G. E. (1998). The nature of diamonds. Cambridge University Press, Cambridge, UK, 288 pages.
- Heaney, P. J., Vicenzi, E. P., De, S. (2005) Strange diamonds: the mysterious origins of carbonado and framesite. Elements, Vol. 1, No. 2, p. 85-89.
- Hemphill, T. S., Reinitz, I. M., Johnson, M. L., Shigley, J. E. (1998) Modeling the appearance of the round brilliant cut diamond: An analysis of brilliance. Gems & Gemology, Vol. 34, No. 3, p. 158-183.
- Hofer, J. C. (1985). Pink diamond from Australia. Gems and Gemology, Vol. 21, No. 3, p. 144-145.
- ISO/TR1211. (1993). The grading of cut diamond. First edition, Standard Organization.
- Kaiser, W., Bond, W. L. (1959) Nitrogen, a major impurity in common type I diamond. Physical Review, Vol. 115, No. 4, p. 857.
- Kammerling, R. C., Kane, R. E., Koivula, J. I., McClure, S. F. (1990) An investigation of a suite of black diamond jewelry. Gems & Gemology, Vol. 26, No. 4, p. 282-287.
- Kane, R. (1980) The elusive nature of graining in gem quality diamonds. Gems and Gemology, Vol. 16, No. 9, p. 294-314.
- King, J. (2006) GIA Colored Diamonds Color Reference Charts. First edition. Gemological Institute of America, Carlsbad, California, USA, 16 pages.
- King, J. M., Geurts, R. H., Shigley, J. E. (2008) Color gradind "D-to-Z" diamonds at the GIA Laboratory. Gems & Gemology, Vol. 44, No. 4, p. 296-321.

- King, J., Doyle, E., Reinitz, I. (1996) LabNotes: A suite of treated color pink-to-purple diamonds. Review in *Gems & Gemology in Reviews : Treated diamonds*, J. E. Shigley. Gemological Institute of America, Carlsbad, California, USA, pp. 101-102.
- Kjarsgaard, B., Levinson, A. (2002). Diamonds in Canada. *Gems & Gemology*, Vol. 38, No. 3, p. 208-238.
- Koeberl, C., Masaitis, V. L., Shafranovsky, G. I., Gilmour, I., Langenhorst, F., Schrauder, M. (1997) Diamonds from the Popigai impact structure, Russia. *Geology*, Vol. 25, No. 11, p. 967-970.
- Koivula, J. (2002). Musée des profondeurs. Pour la Science, Dossier pour la Science, Les diamants. P. Cartigny, No. 35, pp. 26-29.
- Koivula, J. I. (1987). Gem News International: Filled diamonds. Reviews in *Gems & Gemology in Reviews : Treated diamonds*, J. E. Shigley. Gemological Institute of America, Carlsbad, California, USA, pp. 212.
- Koivula, J. I., & Kammerling, R. C. (1991). Bluish gray synthetic diamond films grown on faceted diamonds. *Gems & Gemology*, Vol. 27, No. 2, p. 118-119.
- Koivula, J. I., & Kammerling, R. C. (1991). Gem News: Bluish gray synthetic diamond thin films grown on faceted diamonds. Reviews in *Gems & Gemology in Reviews : Synthetic diamonds*, J. E. Shigley. Gemological Institute of America, Carlsbad, California, USA, pp. 227.
- L.F.G. (2016) Diamant/Diamond. <https://www.flickr.com/photos/laboratoire-francais-de-gemmologie/albums/72157632823367588/with/8589042885/>. Consulté 02/02/2017.
- Liddicoat, R. T. (1993). The GIA Diamond Dictionary. Third edition. Gemological Institute of America, Santa Monica, USA, 275 pages.
- Logvinova, A. M., Wirth, R., Fedorova, E. N., Sobolev, N. V. (2008) Nanometre-sized mineral and fluid inclusions in cloudy Siberian diamonds: new insights on diamond formation. *European Journal of Mineralogy*, Vol. 20, No. 3, p. 317-331.
- Lulzac, Y. (2002) Manuel de détermination des pierres taillées de joaillerie ou de collection. Nantes, France, 139 pages.
- Luo, Y., Breeding, C. M. (2013) Fluorescence produced by optical defects in diamond. *Gems & Gemology*, Vol. 49, No. 2, p. 82-97.
- Martineau, P. M., Lawson, S. C., Taylor, A. J., Quinn, S. J., Evans, D. J., Crowder, M. J. (2004) Identification of synthetic diamond grown using chemical vapor deposition (CVD). *Gems & Gemology*, Vol. 40, No. 1, p. 2-25.
- Masselot, J. (2014) Diamants noirs polycristallins rencontrés en joaillerie. Mémoire de Diplôme d'Université de Gemmologie, Université de Nantes, Nantes, France, 55 pages.
- Massi, L. (2006) Étude des défauts dans les diamants bruns et les diamants riches en hydrogène. Mémoire de thèse de doctorat, Université de Nantes, Nantes, France, 372 pages.
- Massi, L., Fritsch, E., Collins, A. T., Hainschwang, T., Notari, F. (2005) The “amber centres” and their relation to the brown colour in diamond. *Diamond and related materials*, Vol. 14, No. 10, p. 1623-1629.

- McClure, S. F., Kammerling, R. C. (1995) A visual guide to the identification of filled diamond. Review in Gems & Gemology in Reviews : Treated diamonds, J. E. Shigley. Gemological Institute of America, Carlsbad, California, USA, pp. 262-264.
- McClure, S. F., King, J. M., Koivula, J. I., Moses, T. M. (2000) A new lasering technique for diamond. Reviews in Gems & Gemology in Reviews : Treated diamonds, J. E. Shigley. Gemological Institute of America, Carlsbad, California, USA, pp. 200-208.
- Mendelssohn M. J. (1971). Ph.D. Thesis, University of London.
- Melton, C. E., Giardini, A. A. (1976) Experimental evidence that oxygen is the principal impurity in natural diamonds. *Nature*, Vol. 263, p. 309-310.
- Morrier, Y. (2007) La caractérisation des diamants canadiens provenant des mines Ekati et Diavik. Mémoire de Diplôme Universitaire de Gemmologie, Université de Nantes, Nantes, France, 126 pages.
- Moses, T. M., Reinitz, I. M., Johnson, M. L., King, J. M., Shigley, J. E. (1997) A contribution to understanding the effect of blue fluorescence. *Gems & Gemology*, Vol. 33, No. 4, p. 244-259.
- Moutier, F. (2007) Etude d'une collection de diamants Analyse – Classification - Identification. Mémoire de Diplôme Universitaire de Gemmologie, Université de Nantes, Nantes, France, 78 pages.
- Németh, P., Garvie, L. A., Aoki, T., Dubrovinskaia, N., Dubrovinsky, L., Buseck, P. R. (2014) Lonsdaleite is faulted and twinned cubic diamond and does not exist as a discrete material. *Nature communication*, Vol. 5.
- Notari, F. (2002) Le traitement du diamant noir par graphitisation "interne". *Revue de gemmologie a.f.g.* , No. 145-146, p. 42-59.
- Notari, F. (2002) Les diamants incolores de bijouterie. *Pour la Science, Dossier pour la Science, Les diamants*. P. Cartigny, No. 35, pp. 92-104.
- Orlov, I. L., Kaminskii, F. V. (1981) Carbonado with lonsdaleite, a new (eleventh) variety of polycrystalline aggregate of diamond. *Doklady akademii nauk SSSR*, Vol. 259, No. 2, p. 459-461.
- Orlov, Y. L. (1977). *The mineralogy of the diamond*. John Wiley & Sons, New-York, USA, New York: John Wiley & Sons Inc, 248 pages.
- Ozima, M., Tatsumoto, M. (1997) Radiation-induced diamond crystallization: Origin of carbonados and its implications on meteorite nano-diamonds. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 61, No. 2, p. 369-376.
- Pagel-Theisen, V. (2001) *Diamond grading ABC The manual*. Occurrence, Mining, Trade. Quality Evaluation of Colour, Clarity, Cut. Ninth edition. Rubin & Son, Antwerp, Belgium, 320 pages.
- Petrovsky, V. A., Shiryaev, A. A., Lyutov, V. P., Sukharev, A. E., Martins, M. (2010) Morphology and defects of diamond grains in carbonado: clues to carbonado genesis. *European Journal of Mineralogy*, Vol. 22, No. 1, p. 35-47.
- Pough, F. H., Schulke, A. A. (1951) The recognition of surface irradiated diamonds. Reviews in Gems & Gemology in Reviews : Treated diamonds, J. E. Shigley. Gemological Institute of America, Carlsbad, California, USA, pp. 53-58.
- Prelas, M. A., Popovici, G., Bigelow, L. K. (1997) *Handbook of industrial diamonds and diamond films*. First Edition, Marcel Dekker Inc, USA, 1232 pages.

Quellier, M.-H. (2005) Etude gemmologique de deux diamants historiques: le Grand Condé et le Penthhièvre. Mémoire de Diplôme d'Université de Gemmologie, Université de Nantes, Nantes, France, 73 pages.

Rapaport, M. (2016) Rapaport diamond report. Rapaport, Vol. 39, No. 1, p. 81-82.

Reinitz, I. M., Fritsch, E., Shigley, J. E. (1998) An oscillating visible light optical center in some natural green to yellow diamonds. *Diamond and related materials*, Vol. 7, No. 2, p. 313-316.

Reinitz, I. M., Johnson, M. L., Hemphill, T. S., Gilbertson, A. M., Geurts, R. H., Green, B. D., Shigley, J. E. (2001) Modeling the appearance of the round brilliant cut diamond: An analysis of fire, and more about brilliance. *Gems & Gemology*, Vol. 37, No. 3, p. 174-197.

Reinitz, I., Johnson, M. L. (1994) LabNotes: Americium-treated green diamond. *Reviews in Gems & Gemology in Reviews : Treated diamonds*, J. E. Shigley. Gemological Institute of America, Carlsbad, California, USA, pp. 100.

Respinger, A. (2006) Introduction au diamant suivie d'un rapport sur: Les absorptions infrarouges peu connues, utiles à l'identification de l'irradiation suivie ou non de traitement thermique. Mémoire de Diplôme d'Université de Gemmologie, Université de Nantes, Nantes, France, 163 pages.

Robertson, R., Fox, J. J., Martin, A. E. (1934) Two types of diamond. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Character*, Vol. 232, p. 463 - 535.

Rondeau, B., Fritsch, E., Guiraud, M., Chalain, J. P., Notari, F. (2004) Three historical 'asteriated' hydrogen-rich diamonds: growth history and sector-dependent impurity incorporation. *Diamond and Related Materials*, Vol. 13, No. 9, p. 1658-1673.

Rondeau, B., Fritsch, E., Moore, M., Sirakian, J. F. (2005a) Morphologie du diamant : combinaison de plusieurs modes de croissance. Les diamants "coated" et les diamants astériés. *Revue de Gemmologie a.f.g.*, Vol. 154, p. 13 - 17.

Rondeau, B., Fritsch, E., Moore, M., Sirakian, J. F. (2005b). Diamants cubiques ou presque cubiques : quelques définitions utiles sur la morphologie. *Revue de Gemmologie a.f.g.*, Vol. 153, p. 13 - 16.

Roskin, G. A. (1994). *Photo masters for diamond grading*. Gemworld International Inc, Northbrook, Illinois, USA, 94 pages.

Sautter, V., Lorand, J. P., Cordier, P., Rondeau, B., Leroux, H., Ferraris, C., Pont, S. (2011) Petrogenesis of mineral micro-inclusions in an uncommon carbonado. *European Journal of Mineralogy*, Vol. 23, No. 5, p. 721-729.

Sautter, V., Lorand, J., Gillet, P. (2002) Le diamant, témoin des profondeurs. *Pour la Science, Dossier pour la Science, Les diamants*. P. Cartigny, No. 35, pp. 6-11.

Scarrat, K. V. (1982). The identification of artificial coloration in diamond. *Reviews in Gems & Gemology in Reviews : Treated diamonds*, J. E. Shigley. Gemological Institute of America, Carlsbad, California, USA, pp. 77-82.

Scarratt, K., Shor, R. (2006) The Cullinan diamond centennial: A history and gemmological analysis of Cullinans I and II. *Gems & Gemology*, Vol. 42, No. 2, p. 120-132.

Schoor, M. (2014) Caractérisation des secteurs de croissance dans les diamants astériés, et implications géologiques. Mémoire de Master 1 Science de la Terre et de l'Univers, Université Paris Sud, Paris, France, 43 pages.

Schmetzer, K. (2009) High pressure high temperature treatment of diamonds—A review of the patent literature from five decades (1960-2009). *Journal of Gemology*, Vol. 32, No. 1, p. 52-80.

Schrauder, M., Navon, O. (1993) Solid carbon dioxide in natural diamond. *Nature*, Vol. 365, No. 6441, p. 42-44.

Shen, A. H., Wang, W., Hall, M. S., Novak, S., McClure, S. F., Shigley, J. E., Moses, T. M. (2007) Serenity coated colored diamonds-detection and durability. *Reviews in Gems & Gemology in Reviews : Treated diamonds*, J. E. Shigley. Gemological Institute of America, Carlsbad, California, USA, pp. 24-41.

Shiell, T. B., McCulloch, D. G., Bradby, J. E., Haberl, B., Boehler, R., McKenzie, D. R. (2016) Nanocrystalline hexagonal diamond formed from glassy carbon. *Scientific Reports*, Vol. 6, p. 8.

Shigley, J. E. (2008) *Gems & Gemology in Review: Treated Diamonds*. Gemological Institute of America, Carlsbad, California, USA.

Shigley, J. E., Breeding, C. M., Shen, A. H. (2004). An updated chart on the characteristics of HPHT-grown synthetic diamonds. *Gems & Gemology*, Vol. 40, No. 4, p. 303-313.

Shigley, J. E., Chapman, J., Ellison, R. K. (2001) Discovery and mining of the Argyle diamond deposit, Australia. *Gems & Gemology*, Vol. 37, No. 1, p. 26-41.

Shigley, J. E., Fritsch, E., Reinitz, I. (1993) Two near-colorless General Electric type-IIa synthetic diamond crystals. *Gems & Gemology*, Vol. 29, No. 3, p. 191-197.

Shigley, J. E., Fritsch, E., Stockton, C. M., Koivula, J. I., Fryer, C. W., Kane, R. E. (1986) The gemological properties of the Sumitomo gem-quality synthetic yellow diamonds. *Gems & Gemology*, Vol. 22, No. 4, p. 192-208.

Shigley, J. E., McClure, S. F., Koivula, S. F., Moses, T. M. (2000) New filling materials for diamond from oved diamond company: a preliminary study. Dans J. E. Shigley, & G. I. America (Éd.), *Gems & Gemology In Review: Treated diamonds* (pp. 270 - 276). Carlsbad, California.

Shigley, R. M. (1938). Radium-treated diamonds. *Reviews in Gems & Gemology in Reviews : Treated diamonds*, J. E. Shigley. Gemological Institute of America, Carlsbad, California, USA, pp. 44.

ShIPLEY, R. (1955). *Famous diamonds of the world*. Sixth edition, Gemmological Institute of America, Los Angeles, Californie, USA.

Shirey, S. B., Cartigny, P., Frost, D. J., Kheshav, S., Nestola, F., Nimis, P., Pearson, D. G., Sobolev, N. V., Walter, M. J. (2013) Diamonds and the geology of mantle carbon. *Mineralogy & Geochemistry*, Vol. 75, No. 1, p. 355-421.

Shutong, X., Okay, A., Shouyan, J., Sengor, A., Wen, S., Yican, L., Laili, J. (1992) Diamond from the Dabie Shan metamorphic rocks and its simplcations for tectonique setting. *Science*, Vol. 256, p. 80-82.

Sim, S. (2016) The technology of lab-grown diamonds. *Rappaport*, Vol. 39, No. 4, p. 44-48.

- Smith, J. V., Dawson, J. B. (1985) Carbonado: Diamond aggregates from early impacts of crystal rocks? *Geology*, Vol. 13, No. 5, p. 342-343.
- Spencer, L., Dikinis, S. D., Kane, R. E. (1988) The diamond deposit of Kalimantan, Borneo. *Gems & Gemology*, Vol. 24, No. 2, p. 67-80.
- Spivak, A. V., Litvin, Y. A., Shushkanova, A. V., Litvin, V. Y., Shiryayev, A. A. (2008) Diamond formation in carbonate-silicate-sulfide-carbon melts: Raman-and IR-microspectroscopy. *European Journal of Mineralogy*, Vol. 20, No. 3, p. 341-347.
- Stellman, J. M. (2000). *Encyclopédie de sécurité et de santé au travail*. Bureau International du Travail, Genève, Suisse, 4838 pages.
- Taijin, L., Odaki, T., Yasunaga, K., Uesugi, H. (2008) LabNote : A colorless diamond showing strong phosphorescence. *Gems & Gemology*, Vol. 44, No. 2, p. 164-165.
- Titkov, S. V., Zudin, N. G., Gorshkov, A. I., Sivtsov, A. V., Magazina, L. O. (2003) An investigation into the cause of color in natural black diamonds from Siberia. *Gems & Gemology*, Vol. 39, No. 3, p. 200 - 209.
- Titkov, S. V., Shigley, J. E., Breeding, C. M., Mineeva, R. M., Zudin, N. G., & Sergeev, A. M. (2008). NATURAL-COLOR PURPLE DIAMONDS FROM SIBERIA. *Gems & Gemology*, Vol. 44, No. 1, p.56-64.
- Tolkowsky, M. (1919) *Diamond design: A study of the reflection and refraction of light in a diamond*. Spon & Chamberlain, London, UK, 104 pages.
- Vins, V. G., Yelisseyev, A. P., Chigrin, S. V., Grizenko, A. G. (2006). GRC Proceedings : Natural diamond enhancement: the transformation of intrinsic and impurity defects in the diamond lattice. *Reviews in Gems & Gemology in Reviews : Treated diamonds*, J. E. Shigley. Gemological Institute of America, Carlsbad, California, USA, pp. 187.
- Vleeschdrager, E. (1983) *Durété 10 : le diamant - histoire - taille – commerce*. Fourth edition, Gaston Lachurié, 1068 pages.
- Wang, W. Y., Hall, M., Moses, T. M., Shigley, J. E. (2003) Chemical vapor deposition (CVD): A new source of gem-quality laboratory-created diamond. *Reviews in Gems & Gemology in Reviews : Synthetic diamonds*, J. E. Shigley. Gemological Institute of America, Carlsbad, California, USA, pp. 229-230.
- Wang, W., Hall, M. S., Moe, K. S., Tower, J., Moses, T. M. (2007) Latest-generation CVD-grown synthetic diamonds from Apollo Diamond Inc. *Gems & Gemology*, Vol. 43, No. 2, p. 294-312.
- Wang, W., Smith, C. P., Hall, M. S., Breeding, C. M., Moses, T. M. (2005) Treated-color pink-to-red diamonds from Lucent Diamonds Inc. *Reviews in Gems & Gemology in Reviews : Treated diamonds*, J. E. Shigley. Gemological Institute of America, Carlsbad, California, USA, pp. 168-180.
- Weiss, Y., McNeill, J., Pearson, D. G., Nowell, G. M., Ottley, C. J. (2015) Highly saline fluids from a subducting slab as the source for fluid-rich diamonds. *Nature*, Vol. 524, No. 7565, p. 339-342.
- Wilks, J., Wilks, E. (1991). *Properties and applications of diamond*. Third edition, Butterworth-Heinemann, Oxford, UK, 525 pages.
- Woods, G. (1992-c) The B aggregate of nitrogen in diamond. *Reviews in Properties and growth of diamond, emis datareviews series n°9*, G. Davies. INSPEC, IEE, London, UK, p. 90-91.

- Woods, G. S. (1992-b) The A aggregate of nitrogen in diamond. Reviews in Properties and growth of diamond, emis datareviews series n°9, G. Davies. INSPEC, IEE, London, UK, p. 88-89.
- Woods, G. S. (1992-d) Other nitrogen aggregates in diamond. Reviews in Properties and growth of diamond, emis datareviews series n°9, G. Davies. INSPEC, IEE, London, UK, p. 92-93.
- Woods, G. S. (1992-e) Planar defects observed in nitrogen-rich diamond. Reviews in Properties and growth of diamond, emis datareviews series n°9, G. Davies. INSPEC, IEE, London, UK, p. 96-96.
- Woods, G. S. (1992-f) Interconversion between the various forms of nitrogen in diamond. Reviews in Properties and growth of diamond, emis datareviews series n°9, G. Davies. INSPEC, IEE, London, UK, p. 98-100.
- Woods, G. S., Collins, A. T. (1982) The  $1450\text{ cm}^{-1}$  infrared absorption in annealed, electron-irradiated type I diamonds. Journal of Physics C: Solid State Physics, Vol. 15, No. 26, p. L949.
- Woods, G. S., Collins, A. T. (1986) New developments in spectroscopic methods for detecting artificially coloured diamonds. Journal of Gemmology, Vol. 20, No. 2, p. 75-82.
- Yang, J. S., Robinson, P. T., Dilek, Y. (2014) Diamonds in ophiolites. Elements, Vol. 10, No. 2, p. 127-130.
- Yelisseyev, A., Meng, G. S., Afanasyev, V., Pokhilenko, N., Pustovarov, V., Isakova, A., Lin, Z. S., Lin, H. Q. (2013) Optical properties of impact diamonds from the Popigai astrobleme. Diamond and Related Materials, Vol. 37, p. 8-16.
- Yokochi, R., Sano, Y., Takahate, N., Terada, K., Ozima, M., Chaves, M. (2000) Constraints on the origin of carbonado from C and N isotopes in diamond matrix and studies of inclusion minerals. Reviews in Journal of Conference Abstracts, Cambridge Publications, Oxford, UK, Vol. 5, No. 2, p. 1114.
- Zaitsev, A. M. (2001) Optical properties of diamond, A data handbook. Springer-Verlag, Berlin, Germany, 502 pages.
- Zedgenizov, D. A., Shiryaev, A. A., Shatsky, V. S., Kagi, H. (2006) Water-related IR characteristics in natural fibrous diamonds. Mineralogical Magazine, Vol. 70, No. 2, p. 219-229.