

**2014**

**DIPLÔME D'UNIVERSITÉ DE GEMMOLOGIE**

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

**par**

***Melle Joëlle MASSELOT***

**DIAMANTS NOIRS POLYCRISTALLINS  
rencontrés en joaillerie**

**soutenu publiquement le 24 Avril 2014  
au Département des Sciences de la Terre et de l'Univers  
devant la commission d'examen composée de :**

<b>M. E. FRITSCH</b>	<b>Professeur</b>	<b>Président</b>
<b>M. B. RONDEAU</b>	<b>Maître de Conférences</b>	<b>Vice-Président</b>
<b>M. F. NOTARI</b>	<b>Directeur, GGTL-GemTechLab</b>	<b>Examineur</b>
<b>M. C. EWELS</b>	<b>Chargé de Recherches</b>	<b>Examineur</b>
<b>M. Y. MORIZET</b>	<b>Maître de Conférences</b>	<b>Examineur</b>
<b>M. S. KARAMPELAS</b>	<b>Chercheur, Gübelin Gemlab</b>	<b>Examineur</b>
<b>M. B. LASNIER</b>	<b>Professeur émérite</b>	<b>Invité</b>

# Sommaire

1. **Avant-propos**
2. **Remerciements**
3. **Introduction**
4. **Le diamant**
5. **Le diamant noir polycristallin, état des lieux**
  - **diamants polycristallins**
  - **diamants noirs polycristallins**
    - **carbonado:**
      - **description**
      - **habitus**
      - **origine géographique**
      - **microstructure**
      - **nature du diamant**
      - **genèse**
    - **les diamants noirs polycristallins d'impact**
  - **diamants noirs et joaillerie**
6. **Matériaux et méthodes**
  - **matériaux**
  - **méthodes**
7. **Résultats**
  - **photographies des échantillons bruts**
  - **microphotographies des échantillons bruts**
  - **microphotographies des échantillons taillés**
  - **microscopie à balayage électronique**
  - **FTIR**
  - **Raman**
8. **Discussion**
9. **Conclusion**
10. **Bibliographie**

## 1. Avant-propos

C'est dans le cadre d'une reconversion professionnelle que je me suis orientée vers la gemmologie. Après un cours d'introduction à la gemmologie je suis partie à Madagascar fin 2009 pour préparer le diplôme FGA, de la Gemmological Association of Great Britain à l'IGM, Institut de Gemmologie d'Antananarivo.

A l'issue de cette formation, beaucoup de questions restant sans réponse, j'ai voulu pousser les limites de la gemmologie classique. Le DUG de l'Université de Nantes était la voie à suivre. Malgré une forte appréhension quant aux notions rudimentaires de physique et de chimie qui étaient les miennes, les encouragements du Professeur Fritsch ont su me donner confiance et j'ai suivi la formation de l'Université de Nantes de septembre 2010 à juin 2011. En février 2011 je suis entrée comme stagiaire au laboratoire GemTechLab de Genève et depuis janvier 2012 Mr Notari m'a invitée à rejoindre son équipe.

Le DUG de Candice Caplan sur le diamant noir étant un travail conséquent, je lui ai proposé mon aide pour mener ce travail à terme. Nous avons choisi de scinder le sujet en deux parties: *le diamant noir monocristallin* d'une part, et *le diamant noir polycristallin*, qui fait l'objet du présent mémoire.

## 2. Remerciements

Mes remerciements vont en premier lieu au Professeur Emmanuel Fritsch pour m'avoir encouragée à suivre la formation du D.U.G. de Nantes.

Un merci particulièrement chaleureux à Monsieur Franck Notari pour m'avoir ouvert les portes de son laboratoire.

Un très grand merci au Dr Benjamin Rondeau pour sa patience, son encadrement, et son soutien permanent.

Merci à Mme et Mr Graux pour leur accueil chaleureux lors de mes séjours à Nantes.

Merci à Messieurs Thomas Hainschwang et Franck Notari pour le prêt des échantillons de diamants noir polycristallins sans lesquels cette étude n'aurait pas été possible.

Merci à Tobias Jenni pour la retaille de certains échantillons, ce qui n'a pas été facile.

Et enfin et surtout un infini merci à ceux qui sauront se reconnaître pour leur aide, leur confiance, leur soutien, leur amitié et leurs encouragements dans cette aventure qui parfois a été difficile.

### 3. Introduction

Le diamant noir a fait son apparition dans le domaine de la joaillerie assez tardivement, et c'est à la fin du siècle dernier qu'il acquiert ses lettres de noblesse. Parmi les diamants noirs taillés pour la bijouterie-joaillerie la proportion des polycristallins est très largement inférieure et la majorité des diamants noirs rencontrés sont monocristallins. Or les deux plus gros diamants noirs taillés connus à ce jour sont des diamants noirs polycristallins (le "Spirit of De Grisogono" et le "489.07ct").

La littérature scientifique est prolixue concernant le diamant polycristallin, et notamment le carbonado. Celui-ci bénéficie d'un intérêt industriel particulier: son extrême ténacité couplée à la dureté du diamant, en font un matériau très apprécié. Le résultat des recherches menées jusqu'à ce jour a permis de déterminer les différentes variétés de diamants et d'en constater leurs particularités. La littérature gemmologique n'est pas exhaustive en ce qui concerne le diamant noir polycristallin, pour cause sans doute sa rareté dans ce domaine.

Le carbonado est la variété de diamant noir polycristallin sporadiquement rencontré en joaillerie; un compte-rendu des connaissances à ce sujet est proposé dans l'état des lieux de ce travail.

Cependant un autre genre de diamant noir polycristallin a été rencontré au cours des dernières années dans les laboratoires d'analyse GGTL-Laboratories et quelques exemplaires taillés ont été étudiés ici pour compléter les données relatives aux diamants noirs polycristallins rencontrés en joaillerie.

## 4. Le diamant

**Diamant**, n. m. (bas lat. *diamas*, *-antis*, croisé avec *adamas*, *-antis*, aimant). 1. Pierre précieuse constituée de carbone pur cristallisé, très dur mais cassant, généralement incolore et transparent, utilisé soit en joaillerie, soit dans l'industrie. (Larousse, 1997)

### - Cristallographie

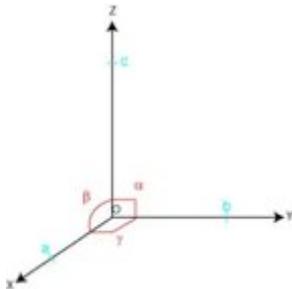
#### Composition chimique et structure cristalline

Le diamant est un minéral idéalement composé de carbone pur, C, qui cristallise dans le système cristallin cubique (Bernier et Lefrant, 1997). **Fig.1**

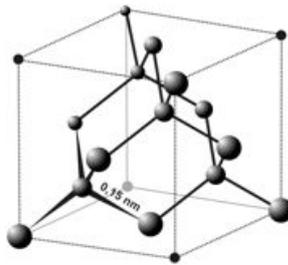
La structure cristalline du diamant montre que chaque atome de carbone est lié de façon tétraédrique. Longueur des liaisons C-C = 0,154 nm (mindat.org). **Fig.2**

La nature des liaisons entre les atomes est dite covalente: il y a partage des électrons de valence d'un atome avec son voisin direct (Klein et Hurblut, 1985).

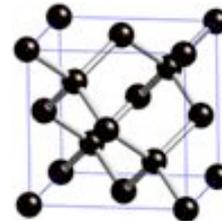
Selon la classification de Bravais, le diamant est un minéral cubique à faces centrées (CFC) puisque les nœuds de son réseau sont situés aux huit sommets du cube et au centre de chacune des faces du cube. **Fig.3**



**Figure 1:** Schéma du réseau cristallin cubique ( $a=b=c$ ;  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ )



**Figure 2:** Schéma de la maille cristalline du diamant



**Figure 3:** maille élémentaire de type « diamant »

#### Morphologie du diamant brut

Le diamant se rencontre à l'état brut sous forme d'octaèdres, de cubes et de dodécaèdres (Klein et Hurblut, 1985); mais il est plus précis de classer la croissance du diamant en trois catégories distinctes : la croissance octaédrique, la croissance cuboïde, et la croissance fibreuse.

**Fig.4** S'ajoutent à celles-ci les croissances mixtes qui combinent les trois premiers types de croissance les unes aux autres dans des phases simultanées ou consécutives. On rencontre également des macles, des déformations plastiques, des dissolutions, des clivages ou des cassures, qui offrent aux diamants bruts autant de morphologies que de combinaisons possibles. (Orlov, 1973 ; Fritsch, Cours de D.U.G. 2011).



**Fig.4 :** exemples de diamants bruts (de haut en bas): croissance octaédrique et croissance fibreuse (Collection F.Notari)

## - Propriétés physiques

**Habitus:** principalement cristaux automorphes.

**Densité:** 3.50 - 3.53 (moyenne de 3.51)

**Dureté:** le diamant est le minéral le plus dur connu, il est coté 10 sur l'échelle de dureté relative de Mohs, Fig. 5

Le diamant est doté d'une **dureté directionnelle**.

La direction la plus dure correspond au plan {100}, plan parallèle aux faces de l'octaèdre et la moins dure sur le plan {110} Fig.6 (Orlov, 1977; Klein et Hurlbut, 1977; Gaines, 1997).

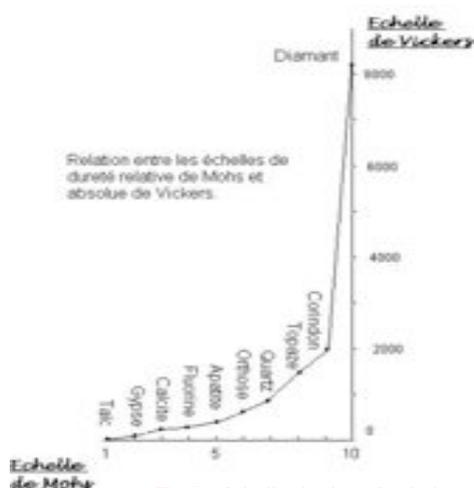


Fig.5 : échelle de dureté relative de Mohs comparée à l'échelle absolue de Vickers.

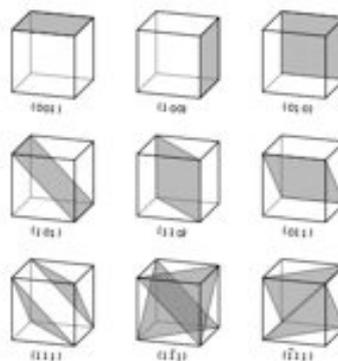


Fig.6 : indices de Miller appliqués à un cristal cubique.

**Clivage:** parfait sur le plan {111} dans les 4 directions de l'octaèdre.

**Conductivité thermique:** très bonne conductivité ; 5 à 25 watts par centimètre et par degré Celsius (Harlow, 1998).

**Conductivité électrique :** à l'exception des diamants de type IIb contenant du bore qui sont semi-conducteurs, les diamants ont une faible conductivité.

**Coefficient de dilatation:** très faible ; l'accroissement relatif de longueur par degré est d'environ un millionième à température ambiante.

**Combustibilité:** en atmosphère oxydante et en présence d'hydrogène le diamant se sublime dès  $\approx 500^\circ\text{C}$  ; la température de fusion du diamant est de  $3\,546,85^\circ\text{C}$  (Bariand et Poirot, 1998).

## - Propriétés optiques:

**Isotrope:** la lumière traverse la pierre de la même manière quelle que soit la direction empruntée dans la maille cristalline.

**Biréfringence:** bien qu'isotrope le diamant montre souvent une biréfringence anormale (anisotropie anormale) due aux tensions internes.

**Indice de réfraction:**  $n = 2,4175$  sous lumière monochromatique jaune à 589 nm (Bariand et Poirot, 1998; Roberts *et al*, 1990).

$n = 2,4175 - 2,4178$  (Gaines, 1997).

**Transparence:** transparent à opaque.

**Couleur:** toutes les couleurs.

**Eclat:** gras à adamantin.

**Dispersion:** très élevée: 0,044 (Pagel-Theisen, 2001).

**Luminescence:** variable, inerte à très forte, toutes les couleurs; phosphorescence fréquente.

## - Formation

Le diamant se forme dans les profondeurs du manteau terrestre dans des conditions de haute pression et de haute température ( $\approx 4,5$  à  $6 \text{ GPa}$  /  $1\ 100$  °C à  $1\ 400$  °C) à environ 150/200km de profondeur (Sautter et Lorand, 2001).

Typiquement les diamants sont associés à de la roche kimberlitique ou lamproïtlique.

L'exploitation se fait soit directement dans les cheminées dites diamantifères Fig.7 soit dans des dépôts alluviaux subséquents à l'érosion des gîtes primaires. Fig. 8



Fig. 7 : Mine à ciel ouvert de Udachnaya, Russie, vue d'hélicoptère (photo: Stapanov Alexander, source: wikipedia.org.)



Fig. 8: Placer ; exploitation du diamant en Angola; dépôts alluviaux, gîtes secondaires (forum-politique.org).

## - Histoire et géographie des gisements de diamants

Au VI<sup>e</sup> siècle avant J-C certaines propriétés du diamant avaient déjà été décrites par Kautilya et Vishnugupta, dans l'Arthashastra (Nord de l'Inde).

Outre Bornéo, les mines de diamants de l'antiquité se trouvaient en Inde dans les régions de Golconde et Visapur. On leur attribue la provenance de quelques-uns des plus célèbres diamants comme le Koh-i-Nor (186 carats) et le Grand Mogol (787 carats) (Harlow, 1998).

En 77 av J.C. Pline l'Ancien fait état du diamant dans son Histoire Naturelle: dureté exceptionnelle, éclat hors du commun, pureté et absence de couleur dans ces cristaux.

La découverte des mines de Diamantina en 1725 au Brésil (Minas Gérais) vint s'ajouter sur la carte des gisements mais le diamant restait toutefois un matériau très rare. Fig. 9

Le XIX<sup>e</sup> siècle, avec la découverte de diamants en Afrique du Sud, où quelques 50'000 prospecteurs se ruèrent après la découverte de Kimberley en 1866, fut le départ de la « popularisation » du diamant. Dès le milieu de XX<sup>e</sup> siècle, de nombreux pays d'Afrique de l'Ouest devinrent également producteurs de diamants. Puis dans les années 50 ce fut au tour de la Russie de prendre le relais. La découverte des gisements d'Argyle en Australie en 1983 a ouvert le champ à la commercialisation du diamant de couleur.



Fig. 9 : carte des premiers gisements de diamants (source: diamants-infos.com).

Enfin le Canada, où le diamant fut exploité dès la fin des années 1990, fait aujourd'hui partie des plus importants pays producteurs de diamant. Fig.10

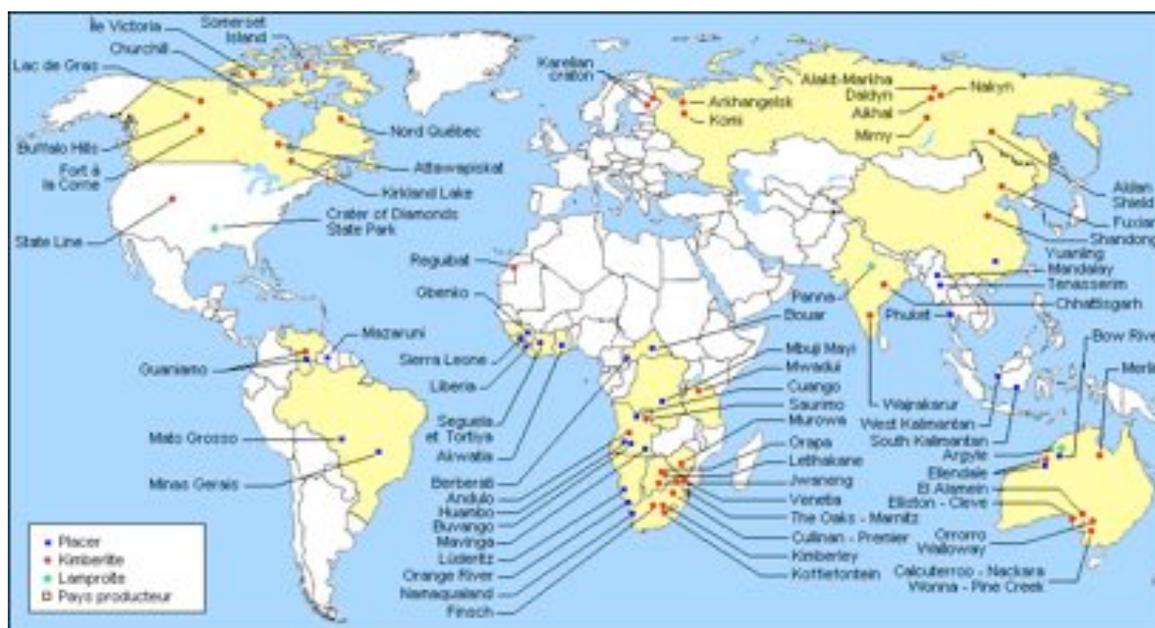


Fig.10 Carte des gisements diamantifères (diamants-infos.com).

### - Les types de diamants

Il s'agit d'une classification physique des diamants basée sur les absorptions liées à l'azote et au bore (Zaitsev, 2001) Tableau I

	Type I		Type II	
	Ia	Ib	Ila	Ilb
<b>Population</b>	~ 98 %	~ 0.1%	~ 2 %	Très rare
<b>Impuretés</b>	N: ~ 10-3000 ppm	N: ~ 25-50 ppm	N: < 10 ppm	N: Ø (< 0.1 ppm) B: 1 à 5 ppm
<b>Disposition, nature des impuretés</b>	Agrégats: - A: 2 atomes d'azote (N) substitués au carbone (C) - B: 4 atomes d'azote (N) autour d'une lacune de carbone (C) - AB: contient des agrégats A et B en quantité variable		Atomes d'azote (N) isolés	Bore (B)

Tableau I: Les différents types de diamants.

## - Les variétés de diamants

Orlov, dans son étude de 1979 sur la minéralogie du diamant, relève deux catégories de diamant : les monocristaux et les agrégats polycristallins. Il les a classés en 11 variétés : I à V : diamants monocristallins séparés selon leur type de morphologie; VI à XI : agrégats polycristallins qui se distinguent selon leur caractéristiques structurales (Orlov, 1979).

## - Les polymorphes du carbone

Les polymorphes (ou allotropes) naturels du carbone sont le **diamant**, la **chaoite**, le **graphite** et la **lonsdaleite**, (Clark, 1993). Ils sont de même composition chimique: le carbone, mais leur forme cristalline est différente.

Alors que le diamant cristallise dans le système cubique, les trois autres polymorphes naturels du carbone cristallisent dans le système hexagonal. Ce sont les conditions de pression et de température lors de leur formation qui induisent leurs différences comme exprimées dans le diagramme de phase ci-dessous. Fig.11

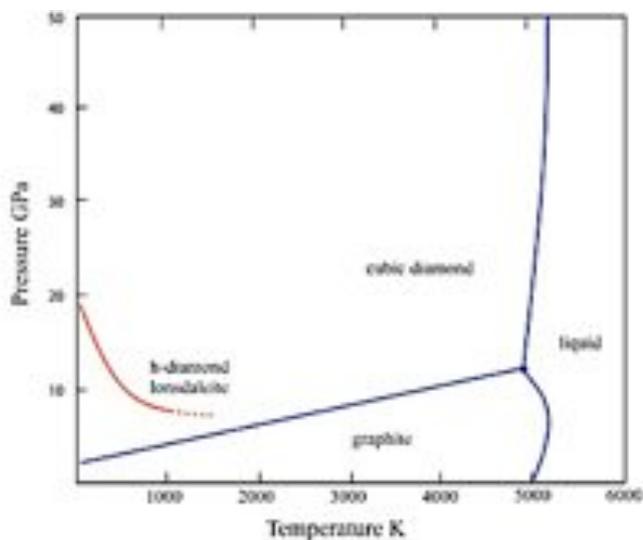


Fig.11: diagramme montrant les transitions de phases diamant / graphite / lonsdaleite, Artem Oganov et Al., 2013.

Le **graphite**, du grec *graphein* / écrire, est de loin le polymorphe du carbone le plus commun; c'est entre autres la mine du crayon à papier. Fig. 12.c

Il a été décrit et nommé par le géologue allemand A.G. Werner en 1789.

Le graphite se rencontre dans un habitus massif Fig 12.a, il est opaque, gris foncé à noir, à l'éclat mat ou métallique et cristallise dans le système hexagonal. Fig 12.b. Sa dureté est très faible, entre 1 et 2 sur l'échelle de Mohs, son clivage est parfait et facile, et sa densité de 2.09 à 2.23.



Fig. 12.a Graphite brut (source: electrographite.co.za)

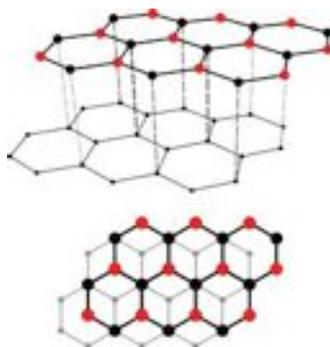


Fig. 12.b Maille cristalline du graphite (source: wikipedia.org)



Fig.12.c Graphite industrialisé: mine de crayon.



Fig.13 Inclusions noires de chaoite dans une matrice de suevite (7.0 x 5.5 x 2.5 cm). Specimen et photo JF Carpentier (source: mindat.org)

La **chaoite**, nommée en l'honneur du pétrologue Edward C.T. Chao. (Hey's 1993), a été découverte en 1968 dans le Ries Crater (Bavière, Allemagne). Elle est décrite pour la première fois par El Goresey et Donnay en 1968. C'est un polymorphe hexagonal du carbone, sa dureté est très faible, comme le graphite, de l'ordre de 1 à 2 sur l'échelle de Mohs, opaque et de densité 3.43 (mindat). Fig.13

Son origine serait liée au métamorphisme de gneiss riche en graphite suite à un impact météoritique. (Ruff.org)

La **lonsdaléite** cristallise elle aussi dans le système hexagonal Fig.14.a ; elle est très rare et les cristaux très petits Fig.14.b. Nommée en honneur de la minéralogiste britannique Kathleen Lonsdale, Fig.14.c, le minéral a été découvert à Canyon Diablo, Arizona, USA, et décrit en 1967 par Frondel et Marvin. La lonsdaléite a une dureté de 7 à 8 sur l'échelle de Mohs, sa couleur est décrite comme jaune-brun à gris, transparente avec un éclat adamantin (mindat.org).

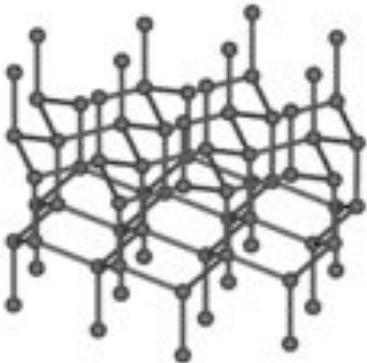


Fig.14.a Schéma de la maille cristalline de la lonsdaléite (source: wikipedia.org)



Fig.14.b Echantillon millimétrique de lonsdaléite (Coll.F.Notari)



Fig.14.c Kathleen Lonsdale (source: ucl.ac.uk)

La recherche moderne qui a permis la synthèse du diamant a également créé de nouveaux polymorphes du carbone : le **fullerène** (ou footballène), découvert en 1985 et nommé en l'honneur de l'ingénieur et philosophe Bukminster Fuller Fig.18. Il existe différentes variétés de fullerènes. La nanotechnologie a permis elle aussi d'avancer dans ce domaine: les **nanotubes** de carbone étant un matériau extrêmement dur et résistant avec un potentiel extraordinaire pour la technologie contemporaine Fig.19 (Bernier et Lefrant, 1997).



Fig.18 maille atomique du fullerène (source: wikipedia)



Fig.19 nanotube de carbone (source: wikipedia)

## 5. Le diamant noir polycristallin, état des lieux

Du grec **poly**: plusieurs, et **crystallin** : dont les atomes sont rangés de façon périodique ordonnée et répétitive.

Un matériau polycristallin est un agrégat de grains (ou cristallites) xénomorphes d'une même matière et dont la taille des grains peut varier de quelques microns à quelques millimètres. L'habitus est massif et ne présente pas de face cristalline.

### - Diamants polycristallins

Plusieurs classifications concernant les variétés de diamants ont été décrites. Orlov classe les diamants polycristallins en cinq variétés (Orlov, 1979). Il fait également une synthèse des appellations et caractéristiques des variétés de diamants polycristallins décrites entre 1912 et 1960. **Tableau II** Orlov résume ici une dizaine de descriptions de divers variétés de diamants polycristallins, avec leur morphologie, propriétés physiques et structures internes, propre à chacune. Cette liste n'est plus exhaustive à ce jour mais l'important est de voir les confusions qu'il y a longtemps eu quant à la terminologie / identification des diamants polycristallins.

Dans sa classification des diamants datant de 1979, Orlov distingue 11 variétés de diamants, fonction de leur morphologie cristalline, structure interne, propriétés physiques et impuretés: variétés I à VI: diamants monocristallins, variétés VII à IX: différents types d'agrégats polycristallins. La variété X décrit le carbonado, et la variété XI décrit un type particulier de carbonado enchevêtré avec de la lonsdaléite, qu'il nomme "yakutite".

Source	Variété	Description
Vernadskii (1912-1922)	<b>Bort</b>	Variété de diamants colorés ; solutions solides fragiles de substances non identifiées.
	<b>Carbonado</b>	Très rarement sous forme de cristal polyédrique; plus souvent constaté sous forme de cubes, octaèdres et autres formes du système cubique, imparfaits. Matériau noir, très dur, "sub-transparent", sous forme de concrétions irrégulières poreuses ou d'agrégats dendritiques de minuscules octaèdres, quelque fois sous forme de concrétions sphériques plus ou moins régulières.
Betekhin, Boldryev <i>et al</i> (1936)	<b>Bort</b>	Agrégat sphérique avec structure fibreuse radiale, contenant parfois un grand monocristal.
	<b>Carbonado</b>	Généralement massif, à grain fin; parfois agrégats poreux grisâtres, brunâtres à noirs.
Trofimov (1947)	<b>Bort (ou bortz)</b>	Cristaux irréguliers, agrégats ou sphérulites, de qualité non gemme. Généralement jaune, brun ou gris, mais peut être incolore. Peut se subdiviser en plusieurs sous-catégories en fonction de sa ténacité.
	<b>Ballas</b>	De forme sphérique: noyau entouré d'une coquille. Le centre est en général grossièrement cristallisé, le pourtour présente un grain fin plus tenace. Le ballas est plus dur, plus rare et plus transparent que le carbonado.
	<b>Carbonado (ou diamant noir)</b>	Agrégats poreux de forme ovale sans clivage distinct de microscopiques particules de diamant à grain fin, opaque, de couleurs foncées (noir, gris, plus rarement vert). La surface des particule est lisse, brillante avec un éclat résineux sub-métallique. Subdivise le carbonado en différentes catégories:

		- noir et terne : "soft". - gris foncé, en forme de dôme, avec de minuscules cavités internes. - arrondi, brillant, légèrement poreux, gris foncé et dureté moyenne.
Betekhin (1950)	<b>Bort</b>	Agrégats irréguliers ou sphériques à structure radiale.
	<b>Carbonado</b>	Agrégats poreux à grain fin, coloré par du carbone amorphe ou autres impuretés, de couleur brun-noir.
Dana <i>et al</i> (1951)	<b>Bort</b>	Diamant cryptocristallin granulaire, gris à noir, couleur due à des impuretés ou à des inclusions, sans clivage distinct. Cette catégorie inclut les diamants craquelés, <i>off-color</i> (blanc, gris, noir) et ceux de qualité non gemme.
	<b>Shot bort</b>	Bort en agrégats sphériques avec structure fibreuse radiale, blanc laiteux à gris acier, avec peu d'impuretés en inclusion, très transparent; fragile.
	<b>Hailstone bort</b>	Gris à gris-noir, de forme arrondie, ressemble au ciment et forme des couches concentriques composées de diamant terne, moins dur que le bort ordinaire.
	<b>Framesite</b>	Similaire au bort ordinaire mais plus dur à polir; montre souvent de minuscules points brillants (possiblement diamants inclus).
	<b>Stewartite</b>	Bort magnétique, contient des oxydes de fer.
	<b>Carbonado</b>	Noir ou gris- noir, massif, granulaire à compact, dureté supérieure ou égale aux monocristaux, meilleure ténacité; densité inférieure due aux pores.
Bonshtedt- Kupletskaya (1960)	<b>Bort</b>	Agrégats opaques et granulaires, plutôt gris et noir. Utilisé en industrie. Différentes catégories: shot bort, hailstone bort, framésite, diamant noir, stewartite, poussière de diamant, Congo, etc.
	<b>Ballas</b>	Agrégats sphériques extrêmement petits à structure généralement radiante.
	<b>Carbonado</b>	Agrégats poreux, ou masse à grain fin, de couleur grisâtre ou noir.

Tableau II Orlov, 1979.

### Variétés de diamants polycristallins:

Le **bort** (ou "boart", ou "bortz») est une variété granulaire de diamant de couleur grise à noire celle-ci étant due à des inclusions ou des impuretés (Clark, 1993). Le bort est décrit comme étant une variété de diamant aux formes arrondies et à l'aspect rugueux résultant d'une cristallisation radiale ou cryptocristalline. Fig.16

Le **ballas** et la **framésite** sont deux variétés de bort (Clark, 1993), la framésite ressemble grandement au carbonado mais on la rencontre dans les pipes kimberlitiques. (Heaney *et al*, 2005). Les ballas sont des sphérulites de diamant de structure fibreuse radiale. Fig.15

La **stewartite** est un bort magnétique qui contient du fer (Clark, 1993). Fig.17

Le **carbonado** est une variété de diamant polycristallin, « agrégat massif à grains fins et poreux, de couleur grise ou noire » (Dana *et al*, 1944). Le carbonado sera l'objet principal de cette étude. Fig.18

Les **diamants polycristallins d'impact** et "**yakutite**": agrégats micrométriques poreux polycristallins de diamant (Titkov *et al*, 2001). Découverte en 1966 au Nord de la Yakutie, en Russie, d'où elle tire son nom, la "yakutite" est parfois considérée comme un type de carbonado à cause de son apparence (Shibata *et al*, 1993). Cependant la nature de la "yakutite" est différente du carbonado ordinaire, et l'on pense dorénavant que la "yakutite" s'est formée par

métamorphisme de choc à partir de graphite préexistant et lié à un impact météoritique (Galimov *et al*, 1985). Fig.19 La "yakutite" n'est pas reconnue à ce jour par l'IMA (Updated list of IMA-approved minerals, avril 2014).



Fig.15 Ballas (johnbetts-fineminerals.com)



Fig.16 Bort (minerals.net)



Fig.18 Carbonado (col. Franck Notari)



Fig.17 Stewartite (RUFF.info)



Fig19. Micrographies de "yakutites". (Titkov *et al*, 2001)

## - Diamants noirs polycristallins

Comme cité précédemment, les variétés de diamants sont nombreuses. Parmi celles-ci toutes ne sont pas noires, ni polycristallines. Le carbonado et une mixture diamant / lonsdaléite sont les variétés de diamants noirs polycristallins que l'on rencontre occasionnellement en pierres taillées dans le domaine de la joaillerie.

### - Le carbonado

#### - description

Appelé aussi «carbon» (Moissan, 1895), ou «diamant noir» (Fettke et Struges, 1933), ou encore «carbone» (Bardet, 1988), le carbonado est une variété de diamant polycristallin rare et inhabituelle rencontrée dans les dépôts alluviaux du Brésil et de République Centrafricaine (RCA) (Trueb et De Wys, 1971; Bardet, 1988; Shibata *et al*, 1993; De *et al*, 1998). A l'origine le terme "carbone" désignait le diamant noir polycristallin originaire de Centrafrique et le "carbonado" celui du Brésil, mais le terme carbonado a tôt fait d'être utilisé de manière générale pour désigner les deux (Erlich et Dan Hausel, 2002). Le terme de "carbonado" a été adopté dans la littérature minéralogique (Dana, 1892; Erlich et Dan Hausel, 2002).

## - habitus

Le carbonado est une roche poreuse dont l'habitus ne présente aucune forme cristalline. La surface peut en être lisse ou rugueuse. **Fig.20** Cette roche est composée d'une matrice de grains fins de diamant, orientés aléatoirement et pouvant inclure des cristaux de diamant bien formés de taille supérieure (Bardet, 1988; Harlow, 1998; De *et al*, 1998; Trueb et De Wys, 1971). Le carbonado est opaque et de couleur généralement noir ou gris foncé, mais il peut aussi être verdâtre, rosâtre, brun, brun foncé ou violet foncé. Son éclat apparent est variable: mat à métallique (Orlov, 1979).



**Fig.20** Carbonados bruts (collection Franck Notari)

## - Origines géographiques

Le carbonado est particulier en cela qu'il n'a jamais été trouvé en association avec des kimberlites ou des lamproïtes comme c'est en principe le cas pour le diamant.

Les gisements principaux avérés de carbonados sont des dépôts alluviaux du Brésil et de République de Centrafrique (RCA) dans des zones diamantifères constituées de grès et de conglomérats datant du Crétacé (Bardet, 1988; Mc Call, 2009). **Fig. 21**

Il semblerait qu'on ait trouvé du carbonado sur l'île de Bornéo (Moissan, 1895), ainsi qu'au Venezuela (Newman *et Al*, 2009; Trueb et Buttermann, 1969) et en Guyana (Trueb et Buttermann, 1969).



**Fig.21** Carte montrant les gisements de carbonados au Brésil au Venezuela et en RCA ( Brésil: B= province de Bahia; MGr= Province du Mato Grosso; MG= Province de Minas Geiras; V= gisement vénézuélien; RCA: B= Berberati) Dépôts formés avant la séparation des continents par l'océan Atlantique (Mc Call, 2009).

## Brésil:

C'est principalement dans l'état de Bahia situé dans le sud de la région Nord-Este au Brésil, que le carbonado est exploité depuis la fin du XIX<sup>e</sup> siècle (Svisero, 1995).

Les mines se trouvent à Pirhanas, (Frettko et Struges, 1933); à Morro do Chapeu (Trueb et Buttermann, 1969); à Xique-Xique et Santo Ignacio (Bardet, 1977); à Chapada Diamantina (Pertovsky *et al*, 2010) ; à Lençóis, mine célèbre pour avoir produit le «Sergio», le plus gros carbonado brut (3'167ct) qui y fut découvert le 15 juillet 1895 par un mineur du nom de Sergis Borgès de Carvaloo (Moissan, 1895), ainsi que pour le «Casco de burro» (2'000 ct) également trouvé dans la mine de Lençóis en 1906; et enfin à Andaraí, qui donna le «Xique-Xique» un carbonado brut de 931.6ct (Svisero, 1995).

L'étude de Svisero (Svisero, 1995) dresse une liste exhaustive des mines de diamant au Brésil et ses recherches montrent que de grands spécimens de carbonado ont été trouvés dans d'autres régions que celle de Bahia: l'«Abaeté», carbonado brut de 825.7ct trouvé dans la rivière Abaeté en 1935 dans l'état du Minas Geiras, au sud de Bahia. Des carbonados ont aussi été découverts dans le bassin de la rivière Macaubas (Pertovsky *et al*, 2010). Dans l'état du Mato Grosso les régions de Diamantina et de Garcas (Pertovsky *et al*, 2010) ont également donné du carbonado ; le «Santa Ana», 319.5ct a été trouvé en 1960 à Rosario do Oeste dans l'état du Mato Grosso, un peu plus à l'ouest de Bahia.

Fig. 22



Fig. 22. Carte du Brésil.

## RCA :

Les carbonados de la République de Centrafrique (RCA) sont exploités depuis 1925 dans des dépôts alluviaux à l'ouest du pays dans la région de Bangui, de Berbezati, de Carnot et de Nola ainsi qu'à Ouadda et N'Dele au nord-est (Trueb et de Wys, 1971). Fig.23

L'étude de Trueb et De Wys reporte que les pierres trouvées à l'est sont plus petites avec en moyenne une vingtaine de carats et représentent environ 6% de la production totale de diamant, alors qu'à l'ouest elles sont beaucoup plus grandes, les spécimens pouvant atteindre la centaine de carats, et atteindre presque 30% de la production. L'une des plus grandes pierres trouvées vient de Carnot et pèse 391ct (Bardet, 1988). Un autre gros spécimen qui atteint 740,25ct est conservé au Smithsonian Institute à Washington.

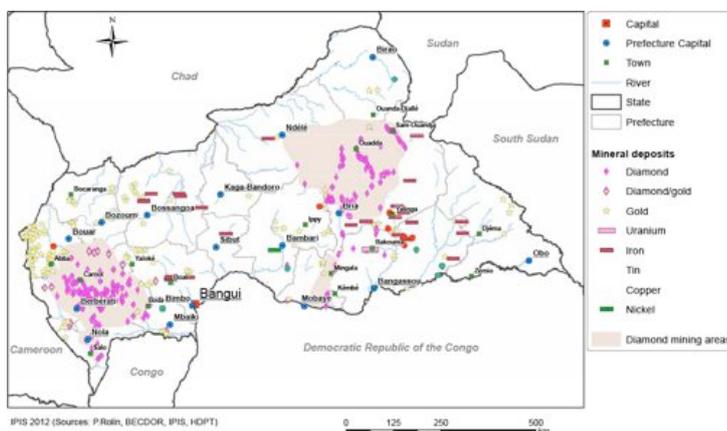


Fig.23 Carte des gîtes miniers de RCA publiée par IPIS en 2012 (source: Afriqueinside.com)

## - Microstructure

Le carbonado est un agrégat de grains de diamant imbriqués les uns dans les autres (Fettke et Struges, 1933). La micro texture du matériau est bimodale: la matrice est constituée de très fins grains de diamant, principalement xénomorphes et orientés de façon aléatoire, dont la taille varie de 0.5 à 20  $\mu\text{m}$ . Cette matrice inclut des cristaux automorphes de diamant octaédriques de plus grande taille (la longueur d'arête est généralement d'environ 250  $\mu\text{m}$  mais elle peut atteindre jusqu'à 500  $\mu\text{m}$ ) (De *et al*, 1998; Trueb et De Wys, 1969). La matrice ne présente pas de substance jouant le rôle de ciment (Trueb et De Wys, 1969) et la cohésion de l'ensemble des cristaux est vraisemblablement due à de fortes liaisons interatomiques (Trueb et De Wys, 1971). Le carbonado est particulièrement poreux: environ 10% d'espace vide entre dans sa constitution (Heaney *et al*, 2005).

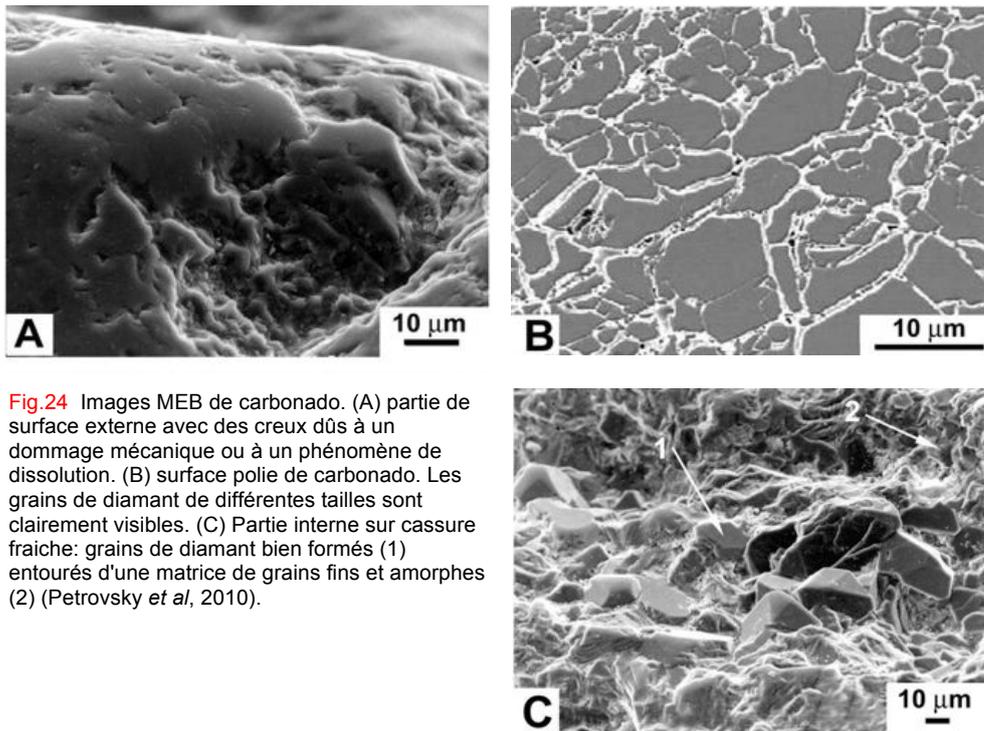
### Microstructure du carbonado et morphologie des grains

Les observations au microscope optique de Futtke et Struges en 1933 ont mis en évidence la présence de différentes tailles dans les grains de diamant du carbonado: de très fins grains et de rares et minuscules cristaux octaédriques (env. 0.063 à 0.095 mm). C'est l'enchevêtrement de façon aléatoire des grains de différentes grandeurs qui confère au matériau sa dureté et sa ténacité exceptionnelles. (Gerloch, 1924; Futtke et Struges, 1933). Les deux grandes études sur la structure du carbonado menées par Trueb et Buttermann en 1969 portant sur des spécimens brésiliens puis celle de 1971 de Trueb et De Wys portant sur des spécimens de RCA, ont permis, grâce à l'analyse d'échantillons au microscope à balayage électronique, de décrire plus avant la structure du matériau. L'examen de cassures fraîches montra une grande diversité de taille des grains: la taille moyenne variait de 0.5 à 12  $\mu\text{m}$ , pouvant parfois atteindre une taille supérieure à 20  $\mu\text{m}$ , et la grande majorité d'entre eux se situaient entre 1 et 4  $\mu\text{m}$ . Ces grains formant la matrice du matériau ne présentaient pas de morphologie propre. Cette matrice incluait souvent des cristaux de diamant de forme octaédrique dont la longueur d'arête pouvait atteindre 500  $\mu\text{m}$ .

Trueb et ses confrères ont également rapporté que la distribution des grains de diamant xénomorphes dans la matrice du carbonado était aléatoire et qu'ils étaient étroitement imbriqués les uns aux autres. Une limite nette entre les grains apparaissait clairement sur les images. Il n'y avait visiblement pas de substance jouant le rôle de ciment; ils ont alors supposé que la cohésion du matériau était due à de fortes liaisons interatomiques. Ces études de 1969 et 1971 ont également mis en évidence les similarités micro-structurelles entre les deux types de carbonados brésiliens et centrafricains (Trueb et Butterman, 1969; Trueb et De Wys, 1971).

Une des particularités du carbonado est que sa microstructure varie parfois considérablement d'un spécimen à l'autre même si l'on peut toujours le décrire comme étant un agrégat poreux de grains cryptocristallins de diamants xénomorphes qui entourent des cristaux microcristallins de diamant automorphes. [Fig. 24](#)

Les diverses observations effectuées sur ce matériau ont prouvé que la matrice est toujours faite de grains très fins sans forme définie mais que leur taille varie d'un échantillon à un autre; il en va de même pour les grains de diamant automorphes inclus dans la matrice. L'étude MEB de Petrovsky *et al* en 2010 montre que les grains de diamant automorphes du carbonado présentent des degrés de perfection morphologique très variables: dissolutions, dislocations, interpénétrations, macles, soit autant de combinaisons morphologiques qu'en présente le diamant monocristallin ordinaire. Cependant Petrovsky note que dans aucun spécimen observé les grains automorphes ne présentaient de trigone en surface (Petrovsky *et al*, 2010).



**Fig.24** Images MEB de carbonado. (A) partie de surface externe avec des creux dûs à un dommage mécanique ou à un phénomène de dissolution. (B) surface polie de carbonado. Les grains de diamant de différentes tailles sont clairement visibles. (C) Partie interne sur cassure fraîche: grains de diamant bien formés (1) entourés d'une matrice de grains fins et amorphes (2) (Petrovsky *et al*, 2010).

### Les défauts dans les grains

Outre la variation dans la taille des grains de diamants automorphes et des micro-grains formant la matrice constatée lors des études préliminaires sur le carbonado, une première étude menée par Moryiochi en 1983 à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB), puis complétée et approfondie par De *et al* en 1998 avec un microscope électronique à transmission (MET), ont permis une observation plus détaillée de la morphologie des grains composant le carbonado.

La présence de dislocations a été mise en avant par Moryiochi, puis de nombreux défauts structuraux révélés par De *et al*: ils ont fait une analyse systématique des défauts présents dans des spécimens brésiliens et centrafricains. Il en a résulté la présence de beaucoup de défauts géométriques tels que dislocations, réseaux de dislocation, micro-macles et voidites. Les grains de diamant automorphes contiennent de faibles densités de dislocation alors que dans la matrice, la forme des grains est irrégulière et montre tellement de défauts qu'il est difficile d'estimer la proportion des dislocations (De *et al*, 1998). Les dislocations peuvent aussi parfois former des enchevêtrements orientés de façon aléatoire (Moriyoshi, 1983). Deux autres types de défauts ont été révélés par De *et al* en 1998: réseaux de polygonisation au niveau du contour des grains à l'intérieur de la matrice, ainsi que des défauts en lamelles planes superposées à la fois dans les grains de la matrice et dans les cristaux automorphes.

Toutes ces caractéristiques structurales ont été également étudiées et les résultats confirmés par Chen et ses collègues en 1999 (Chen *et al*, 1999).

## Les liaisons entre les grains et ténacité

L'absence de substance jouant le rôle de ciment avait été observée par Trueb et Buttermann en 1969, et ils ont alors supposé que la cohésion de l'ensemble des cristaux composant le carbonado était due à de fortes liaisons interatomiques entre les grains. (Trueb et Buttermann, 1969).

La ténacité extraordinaire du carbonado a mené Chen à en étudier la cause. En effet la nature des liaisons inter-grains est cruciale dans la ténacité du matériau. A l'aide de la microscopie électronique à transmission à haute résolution, Chen a pu observer la microstructure du matériau en détail et selon lui des liaisons directes se créent sur les limites de grains de même orientation (Chen, 1999).

La ténacité singulière du carbonado est donc la résultante de deux facteurs: la liaison directe entre les grains, couplée avec l'orientation aléatoire des grains qui minimise la propagation des fissures ou clivages dans le corps du matériau (De *et al*, 1998).

## Les voidites

Une étude spécifique a été menée par Chen *et al* en 1998 sur les voidites (vides) dans le carbonado à l'aide d'un microscope électronique à transmission à haute résolution (HRTEM).

Cette étude a permis de distinguer deux catégories de voidites dans le carbonado en fonction de leur forme et de leur emplacement.

Dans un premier temps un type de voidites plates et allongées a été observé entre des grains adjacents de même orientation.

Dans un second temps il a été observé des voidites présentant des formes habituelles d'octaèdres, parfois déformées selon les contraintes environnantes, et alignées le long des plans de dislocation.

Les voidites contenues dans le carbonado ne sont donc pas placées de manière aléatoire mais suivent des directions bien précises dictées par les grains de diamant qui composent le matériau (Chen *et al*, 1998).

## Les pores et densité

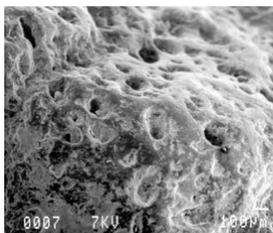
Les premières descriptions du carbonado notaient la particularité pour cette variété de diamant qu'il était poreux (Moissan, 1895).

Les observations faites par Fettke et Struges en 1933 avaient établi que la taille, la forme et le nombre des pores dans le carbonado étaient très variables d'un spécimen à l'autre ainsi qu'au sein d'un même spécimen (Fettke et Struges, 1933). Les études subséquentes ont confirmé que les pores sont présents dans toute la masse avec des formes irrégulières et que leur présence est variable tant en nombre qu'en taille (Kletetschka *et al*, 2000).

La taille des pores peut varier de 100 à 300  $\mu\text{m}$  et leur volume peut représenter environ un dixième de la masse totale du matériau (Heaney *et al*, 2005).

La présence des pores influe directement sur la densité du carbonado et celle-ci varie de 3.176 à 3.301 (Trueb et De Wys, 1971). **Fig. 25**

Certains pores observés dans le carbonado présentent les faces typiques d'un cristal négatif de diamant (Petrovsky *et al*, 2010) et peuvent s'apparenter aux voidites décrites avant.



**Fig. 25 :** Surface rugueuse d'un carbonado de RCA en raison de présence de pores (turnstone.ca)

## - Nature du diamant dans le carbonado

### Diffraction aux rayons X

Une étude du carbonado par diffraction aux rayons X faite par Greloch en 1924, mit en évidence que le matériau était du diamant. Pour ce faire il a comparé la figure de diffraction du carbonado avec celles du diamant et du graphite. Greloch a montré que le carbonado était exclusivement composé de grains de diamants imbriqués les uns à côté des autres et que le graphite n'entrait pas dans sa composition. Il proposait cependant la présence de fines particules de carbone amorphe (Greloch, 1924).

### Raman

En comparaison avec le diamant ordinaire, le spectre Raman du carbonado montre un pic élargi et légèrement décalé par rapport à celui du diamant monocristallin qui s'affiche à  $1332\text{cm}^{-1}$ . Petrovsky *et al* reportent le pic Raman du carbonado à  $1327\text{cm}^{-1}$  (Petrovsky *et al*, 2010). Kagi *et al* quant à eux reportent que la moyenne du pic Raman pour le carbonado est située en moyenne à  $1333\text{cm}^{-1}$ . Fig. 26

Le léger décalage du signal Raman du carbonado avec celui du diamant monocristallin pourrait être occasionné par une pression résiduelle (stress) à l'intérieur du matériau (Kagi *et al*, 2008; Petrovsky *et al*, 2010), mais cela pourrait être également dû à des impuretés.

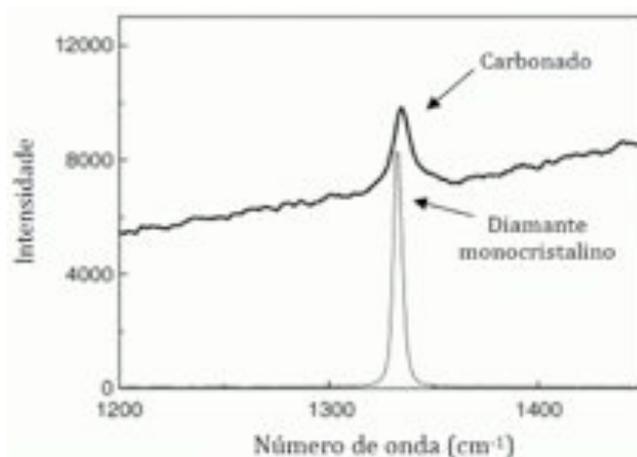


Fig. 26 Spectre Raman d'un carbonado brésilien et d'un diamant monocristallin (Rangel *et al*, 2008).

### Spectroscopie infrarouge: FTIR

La spectroscopie infrarouge n'est pas aisément applicable au carbonado; il requiert une préparation préalable afin de pouvoir interpréter les spectres: Kagi *et al* s'y sont intéressés en 1994 puis en 2008 en broyant des échantillons pour obtenir des grains d'environ 0.1 mm, puis cette poudre a été lessivée à l'acide afin de s'affranchir des inclusions minérales et fluides qui parasitaient les résultats.

La nature intrinsèque du diamant était alors visible. La présence d'azote montre une bande à  $1384\text{cm}^{-1}$  et a suggéré la présence de plaquettes d'azote dans le carbonado (Kagi *et al*, 1994; Kagi *et al*, 2008). Fig. 27

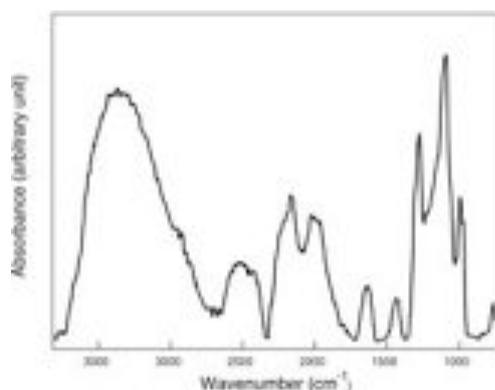


Fig. 27 Spectre d'absorption infrarouge du carbonado après nettoyage à l'acide. Les absorptions intrinsèques du diamant et de la présence d'azote sont visibles respectivement à environ  $1900\text{-}2300\text{cm}^{-1}$  et  $1000\text{-}1300\text{cm}^{-1}$ . (Kagi *et al*, 2008).

## Luminescence

La luminescence des carbonados est variable en couleur, en intensité et en disposition dans la masse. Rarement inertes, les couleurs de luminescence sont le plus souvent orange-rouge, jaune-orangé, à carmin, mais elles peuvent aussi être blanc-bleuté, blanc-rosé, ou blanchâtre avec sous teinte jaune-vert (Petrovsky *et al*, 2010). Fig. 28 Il a été noté que l'intensité de l'émission est inférieure au niveau de la limite des grains ainsi qu'au pourtour des pores (Fukura *et al*, 2005; Yokochi *et al*, 2008).

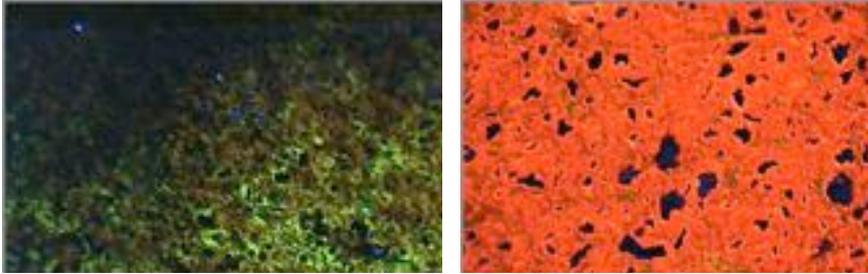


Fig. 28 Luminescence de deux échantillons de carbonado sous DiamondView montre les différences possibles de couleur et d'intensité. Dans l'échantillon de gauche la fluorescence verte proviendrait essentiellement des défauts 3H. La forte fluorescence rouge de l'échantillon de droite proviendrait des centres NV. (Wang *et al*, 2009)

## Photoluminescence

Les spectres de photoluminescence du carbonado montrent des pics nets à 504, 575 et 637 nm ; la couleur d'émission est corrélée à la position des pics d'émission (Fukura *et al*, 2005). Fig. 29

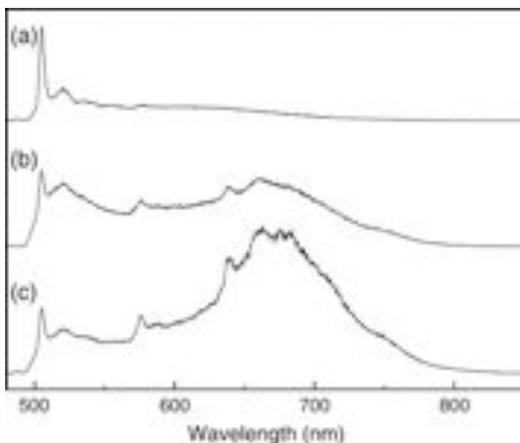


Fig. 29 Photoluminescence du carbonado: (a) sur un halo d'irradiation; (b) sur émission verte; (c) sur émission rouge (Fukura *et al*, 2005).

Les pics situés à 575 nm et à 638 nm sont liés centre NV (un atome d'azote + une lacune), celui-ci peut avoir plusieurs raisons:

- irradiation suivie de chauffage.
- déformation plastique durant le frittage de microcristaux de diamant de type Ib.
- croissance de cristaux de diamant par dépôt chimique sous phase vapeur (CVD).

(Yokochi *et al*, 2008; Zaitsev, 2001).

De faibles pics centrés à 512 et 580 nm peuvent apparaître conjointement au pic situé à 575 nm (Kagi *et al*, 1998). La luminescence dans ce cas est de couleur orange-rouge (Nadolinny *et al*, 2003).

On ne note pas la présence de GR1 (741 nm) qui apparait normalement après irradiation mais disparaît après chauffage à plus de 600°C (Nadolinny *et al*, 2003).

Le pic à 504 nm montre un défaut lié au centre H3 (N-V-N / azote - lacune - azote), il est attribué à une lacune due à l'irradiation. Le centre H3 disparaît après chauffage. (Kagi *et al*, 1998).

Le pic Raman typique du diamant à  $1332\text{ cm}^{-1}$  (522 nm) n'est pas visible du fait que l'intensité Raman est plus faible que la photoluminescence (Kagi *et al*, 1994).

En résumé il est possible de dire que le carbonado présente des grains fortement déformés, qu'il contient de l'azote et qu'il a possiblement subi une irradiation (Nadolinny *et al*, 2003).

### Isotopes carbone du carbonado

Le carbone possède 16 isotopes dont deux sont stables: le  $^{12}\text{C}$  et le  $^{13}\text{C}$ .

Le carbonado est particulier en ceci que son isotope carbone est plus léger que celui des autres variétés de diamant (De *et al*, 2001).

Il a été noté que le  $^{13}\text{C}$  est inférieur à 0.25% (Yokochi *et al*, 2000) alors que la composition isotopique pour le diamant monocristallin ordinaire est de 98.9% de  $^{12}\text{C}$  et 1.1%  $^{13}\text{C}$ .

Les études des isotopes du carbone suggèrent que le carbonado n'est pas d'origine kimberlitique et que la source de carbone à la base du carbonado serait peut-être d'origine organique (Kagi *et al*, 1998; Shibata *et al*, 1993).

### Les inclusions dans le carbonado

L'étude de la microstructure du carbonado a montré que le matériau est constitué de grains de diamant étroitement imbriqués mais qu'il y a également une grande porosité. Les carbonados de RCA et ceux du Brésil, en plus de partager les mêmes défauts de structure, montrent les mêmes assemblages d'inclusions.

Plus d'une douzaine de minéraux en relation avec la croûte terrestre ont été rencontrés: rutile, corindon, quartz, hématite, magnétite, gehlenite, calcite, chromite, orthoclase et zircon.

Fig. 30

Il a également été mis en évidence la présence de métaux natifs et d'alliages: Au, Fe, Ni-Pt, Fe-Mn, Si, Ti, Sn, et SiC. Les observations de De et de ses collègues ont montré que les inclusions sont enchevêtrées dans la matrice plutôt que dans les pores, impliquant qu'elles seraient syngénétiques (De *et al*, 1998). Notons également que les pores contiennent aussi des inclusions et qu'aucune impureté d'aucun genre n'a été observée le long des limites de grains (Moriyoshi *et al*, 1983; De *et al*, 1998).

Il est important de noter que ces inclusions sont d'origine clustrale et non mantellaire comme c'est le cas pour le diamant monocristallin (Trueb et Buttermann, 1969; Trueb et De Wys, 1969; Kaminsky *et al*, 1974; Frantsesson et Kaminsky, 1974; Moriyoshi *et al*, 1983; Yokochi *et al*, 2000). La présence d'inclusion d'origine mantellaire n'a pour l'heure pas été remarquée dans le carbonado.

Il a aussi été reporté la présence de fines particules d'agrégats argileux ( $<1\text{ }\mu\text{m}$ ) (contenant en plus du silicium, du cobalt et du tungstène), ainsi que la présence de fer, d'aluminium, de calcium, et de plomb inclus dans du quartz sont présents dans le carbonado (Yokochi *et al*, 2000).

Kagi note encore la présence de fluides hydroxylés ( $\text{H}_2\text{O}$ ) selon une étude au FTIR (Kagi *et al*, 2008).

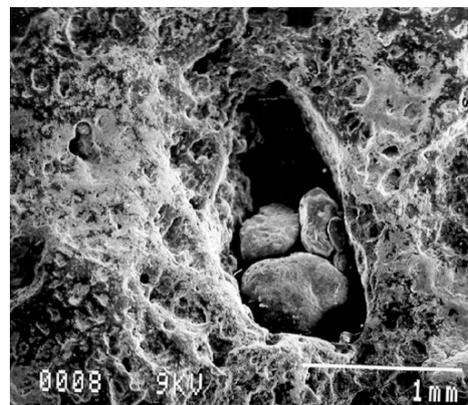


Fig. 30: vue d'une cavité millimétrique en surface d'un échantillon de carbonado, en partie remplie par des grains de quartz. Imagerie MEB électrons secondaires à 30X. (Graham Wilson, 2004).

Des halos autour d'inclusions ont été relevés par Kagi dans son étude de 2007; il propose un dommage dû à l'irradiation (Kagi *et al*, 2007).

L'inclusion prédominante dans les carbonados de RCA est un phosphate de Terres Rares: la florencite (Trueb et De Wys, 1971); elle se rencontre sous forme de cristaux automorphes à l'intérieur des pores du carbonado (De *et al*, 1998). Elle est également présente dans les carbonados du Brésil (Shibata *et al*, 1993).

La **florencite** a été nommée en l'honneur du minéralogiste brésilien Dr. William Florence (1864-1942) qui a mis en évidence la présence de Cérium dans de la florencite brésilienne.

La florencite cristallise dans le système hexagonal, de dureté 5-6, fragile, transparente à translucide, elle peut être de couleur jaune, orange à rouge, rose, brun, incolore à gris (Anthony *et al*, 2000). C'est un minéral hydrothermal appartenant au groupe de la crandallite et caractérisé par l'enrichissement en Terres Rares légères, notamment le cérium (Florencite-Ce):  $CeAl_3(PO_4)_2(OH)_6$ , le lanthanium (Florencite-La):  $(La,Ce)Al_3(PO_4)_2(OH)_6$ , et le néodyme (Florencite-Nd):  $(Nd,Ce)Al_3(PO_4)_2(OH)_6$  (Lefebvre et Gasparrini, 1980). **Fig. 31-a et -b**

La florencite-Ce est présente dans les placers diamantifères de Diamantina et aussi en RCA dans la région à l'est de Bangui, et bien qu'elle ait été en premier lieu découverte comme inclusion dans les carbonados de RCA (Trueb et De Wys, 1971) sa présence dans les carbonados brésiliens a été longtemps controversée. Relevée par Shibata *et al* en 1993 dans des spécimens brésiliens, on a aussi pu identifier un minéral dont la composition tombe dans la ligne florencite-goyazite dans des échantillons de carbonados du Brésil (De *et al*, 1998). L'association de la florencite et du carbonado dans les placers où on les trouve peut être un facteur important pour l'interprétation de l'origine du carbonado. L'étude de Shibata *et al* en 1993 a permis de prouver que les inclusions de Florencite-Ce sont similaires pour les carbonados de RCA et du Brésil (Shibata *et al*, 1993).



**Fig. 31-a** Florencite-Ce, (Collection Franck Notari).



**Fig. 31-b** Florencite-Ce (dakotamatrix.com)

## - Genèse

Le carbonado est une variété atypique de diamant et son origine reste à ce jour une énigme.

Le mode de formation des carbonados est différent des diamants "ordinaires" en cela qu'ils n'existent pas en association avec les roches kimberlitiques ni lamproïtiques, mais seulement dans des dépôts alluviaux de deux régions recensées à ce jour: RCA et Brésil.

Les conditions thermodynamiques nécessaires à la formation du carbonado, impliquant la source de carbone dont l'isotope est singulier pour du diamant, et les conditions de pression et de température favorisant une nucléation des germes de diamant associant les grains fins de la matrice à des microcristaux de diamant, ainsi que la nature des inclusions présentes dans le matériau sont autant de paramètres qui complexifient la compréhension du mode de formation du carbonado.

A ce jour cinq théories générales proposent des hypothèses sur la genèse du carbonado.

Trois d'entre elles donnent une origine clustrale au matériau (Smith et Dawson, 1985; Robinson, 1978; Kaminsky 1987, Kaminsky, 1991; Ozima, 1991); une autre hypothèse opte pour une genèse dans le manteau supérieur par cristallisation à partir de fluides enrichis en carbone provenant soit du manteau supérieur (Kagi *et al*, 1994; Mc Call, 2009; Petrovsky *et al*, 2010), soit de plus profond dans la zone de transition (Cartigny, 2010). La dernière hypothèse met en avant une origine extra-terrestre par processus CVD (chemical vapor deposition) à partir du choc d'une super nova (Haggerty, 1999; Garai, 2006).

La plupart des études effectuées sur le carbonado ont mis en avant des données impliquant une possibilité de formation.

## - Les diamants polycristallins d'impact

Dans sa classification des diamants de 1979 Orlov propose une Variété XI pour les agrégats polycristallins de diamant de type carbonado mais dont la composition se mêle à de la lonsdaléite.

En 1888 des diamants d'impact ont été découverts par Erofeev et Lachinov dans des météorites de Novo Urei en Russie, et plus tard dans les météorites de Canyon Diablo, Arizona, USA.

En 1967 ce type particulier de diamant a été découvert dans des placers au nord de la Sibérie, en Yakutie, près de l'astroblème de Popigaï. Ces diamants ont été nommés "yakutite" mais le terme n'est à ce jour pas reconnu par l'IMA (rruff.org; avril 2014). Ces diamants de la région de Popigaï ont été identifiés et décrits par Masaitis en 1972 comme étant des diamants polycristallins d'impact (Masaitis *et al*, 1972).

D'autres sources ont été découvertes par la suite: dans le cratère d'impact de Ries en Allemagne, à Kara et Puchezh en Russie, à Sudbury, province de l'Ontario au Canada, ainsi que dans le cratère d'impact de Lappajärvi en Finlande (Koeberl, 1997 ; Yelisseyev, 2013).



Fig.32 : diamants d'impact de Popigaï (Yelisseyev *et al*, 2013).

Les diamants d'impact sont généralement très petits, les bruts présentent un habitus massif de couleur jaune pâle à jaune, gris-jaunâtre, jaune sombre à brun, ainsi que gris à noir. Ils sont translucides à opaques, et pesent en moyenne de 0.05 à 0.15 carat (Koeberl, 1997).

Fig.32

La littérature parle généralement d'agrégats polycristallins de micro diamants, ou d'agrégats microcristallins: la taille des grains des diamants dans le matériau est généralement inférieure au micron : de 0.1  $\mu\text{m}$  à 1.0  $\mu\text{m}$  (Shibata *et al*, 1993 ; Koeberl, 1997).

La particularité de ce matériau est qu'il est une mixture de diamant et de lonsdaléite (polymorphe hexagonal du carbone) (Masaitis *et al*, 1972; Shibata *et al*, 1993).

Le taux de lonsdaléite varie de 20% à 80% dans la composition du matériau et semble s'intensifier à mesure que le matériau est de couleur plus foncée (Yelisseyev *et al*, 2013).

Le diamant polycristallin d'impact est un matériau extrêmement dur et tenace (Yelisseyev, 2013).

## - Diamants noirs polycristallins et joaillerie

Le diamant polycristallin, n'étant pas de qualité gemme à proprement parler, est habituellement destiné à l'industrie.

En 1996, Fawaz Gruozi, fondateur de la Maison De Grisogono, fait une opération marketing d'envergure et lance la mode du diamant noir.

### Les diamants noirs célèbres

Les deux plus gros diamants noirs taillés connus à ce jour sont des diamants noirs polycristallins: le « Spirit of De Grisogono » (312.24 ct) et le « 489.07 ct ». Leur apparition sur le marché est récente mais l'histoire compte quelques spécimens de diamants noirs exceptionnels. [Tableau IV](#)

Nom	Photo	Origine	Poids du brut	Poids taillé	Taille	Variété
<b>"489.07ct"</b>		RCA	>1000ct	<b>489.07ct</b>	Rectangle à pans coupés	<b>carbonado</b>
<b>The Spirit of de Grisogono</b>		RCA	587.00ct	<b>312.24ct</b>	Taille "Old Moghul"	<b>carbonado</b>
<b>The Black Star of Africa</b>	vu pour la dernière fois à Tokyo en 1971	Inconnue	?	<b>202.00ct</b>	?	inconnue
<b>The Table of Islam</b>		RCA	?	<b>160.18ct</b>	Rectangle pans coupés, gravé	inconnue
<b>Gruosi Diamond</b>		Inde	300.12ct	<b>115.34ct</b>	Coeur	inconnue
<b>Korloff Noir Diamond</b>		Russie	421.00ct	<b>88.00ct</b>	Rond brillant	inconnue
<b>Black Orlov Diamond</b>		Inde ou Russie	195.00ct	<b>67.50ct</b>	Coussin	monocristallin
<b>Amsterdam Diamond</b>		Afrique du Sud	55.85ct	<b>33.74ct</b>	Poire	inconnue

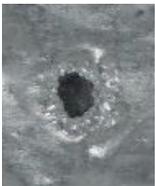
**Tableau IV** Les 8 plus gros diamants noirs, par ordre de poids.

## 6. Matériaux et méthodes

### - Matériaux

Les échantillons sélectionnés pour cette étude sont pour la plupart issus de la collection personnelle de Franck Notari, directeur du laboratoire GGTL-Laboratories de Genève, de la collection de Thomas Hainschwang, directeur du laboratoire GGTL-Laboratories au Lichtenshtein, ainsi que de pierres examinées par ces laboratoires et prêtées pour étude par des clients. Il s'agit de pierres brutes, de pierres facettées ainsi que de fragments de brut des deux plus gros diamants noirs polycristallins connus: le "Spirit of De Grisogono" et le "489.07 ct".

Tous les échantillons mentionnés ont été préalablement identifiés comme diamants noirs polycristallins par les laboratoires.

Fragments de bruts					
Réf.	Photo	Provenance	Taille	Poids	Dimensions
<b>« Spirit of De Grisogono »</b>					
	a: 	Inconnue	Fragment coupé au laser.	0.43 ct	≈ 16.2 / 4.1 / 1.1 mm
	b: 		Lamelle polie	0.03 ct	≈ 3.9 / 2.5 / 0.2 mm
<b>« 489.07ct »</b>					
		RCA	Lamelle polie	1.12 ct	≈ 3.5 / 3.3 / 0.5 mm
			Lamelle polie	0.01 ct	≈ 2.2 / 1.7 / 0.2 mm

<b>Echantillons bruts</b>					
Réf.	Photo	Provenance	Taille	Poids	Dimensions
GTL-464		RCA	Brut	11.87 ct	≈ 14.6 / 13.0 / 9.2 mm
GTL-467		RCA	Brut	22.06 ct	≈ 15.8 / 13.3 / 12.3 mm
GTL-519		RCA	Brut	27.86 ct	≈ 18.0 / 16.1 / 11.3 mm
GTL-520		RCA	Brut	30.34 ct	≈ 17.5 / 16.0 / 12.4 mm
GTL-521		RCA	Brut	19.53 ct	≈ 14.3 / 14.9 / 11.7 mm
GTL 523		RCA	Brut	11.84ct	≈ 13.1 / 12.3 / 8.7 mm
GTL 526		RCA	Brut	16.47ct	≈ 19.7 / 12.3 / 10.2 mm
GTL 683		RCA	Brut	2.48ct	≈ 8.1 / 7.5 / 4.8 mm
GTL-841		RCA	Brut	7.46 ct	≈ 12.5 / 9.1 / 7.6 mm
GTL-1172		RCA	Brut	7.78 ct	≈ 11.6 / 8.4 / 7.7 mm
GTL-9581		RCA,	Brut	12.38 ct	≈ 16.3 / 12.5 / 8.1 mm
GTL-9582		RCA	Brut	10.71 ct	≈ 15.7 / 10.3 / 9.4 mm
GTL-10014		RCA	Brut	14.57 ct	≈ 16.5 / 12.3 / 9.1 mm

Echantillons taillés					
Réf.	Photo	Provenance	Taille	Poids	Dimensions
DND-01		Inconnue	Rond brillant	0.01 ct	Ø ≈ 1.20 mm
FN 835		RCA	Rond brillant	0.06ct	Ø ≈ 2.25 / 1.7 mm
FN 899		RCA	Rond brillant	0.15ct	Ø ≈ 3.33 / 2.1 mm
GTL 5464		Inconnue	Rond brillant	0.17ct	Ø ≈ 3.45 / 1.9 mm
FN 4028		RCA	Rond brillant	0.74ct	Ø ≈ 5.50 / 3.60 mm
FN 363		Inconnue	Lamelle ronde, face polie	0.10ct	Ø ≈ 3.34 / 0.8 mm
GTL 3474		Inconnue	Rond brillant, culasse rabotée	0.23ct	Ø ≈ 4.04 / 1.19 mm
Gemlab 2.83		Inconnue	Rond brillant	0.07ct	Ø ≈ 2.50 / 1.64 mm
Gemlab 2.84		Inconnue	Rond brillant	0.14ct	Ø ≈ 3.12 / 2.03 mm
Gemlab 2.85		Inconnue	Rond brillant	0.20ct	Ø ≈ 3.62 / 2.26 mm
Gemlab 2.86		Inconnue	Rond brillant	0.15ct	Ø ≈ 3.12 / 2.20 mm

## - Méthodes

### - Photographie et microphotographie

L'observation des échantillons bruts a été faite dans un premier temps par photographie à l'aide d'un appareil photographique numérique standard. Les clichés n'ont été que très peu retouchés sur Photoshop, seulement dans le but de rendre les images le plus proche de la réalité.

Tous les échantillons ont ensuite été observés au microscope optique et des microphotographies ont été réalisées. Le matériel utilisé est un microscope binoculaire Leica M165C, couplé d'un appareil photo Leica DFC 450 d'une résolution de 5 mégapixels, relié à un écran d'ordinateur et permettant de prendre des images sur les échantillons avec un grossissement allant de 7 à 120 fois grâce au programme "Leica Application Suite" version 4.0.0. Les sources lumineuses utilisées sont variées, tant en diascopie qu'en épiscopie, illumination oblique par fibre optique, darkfield, et lumière polarisée en diascopie à l'aide de deux filtres polarisants croisés. Les clichés n'ont pas été retouchés, cependant l'exposition a souvent été augmentée dans le but d'une meilleure lisibilité.



Dispositif pour microphotographies.

### - Microscope électronique à balayage (MEB)

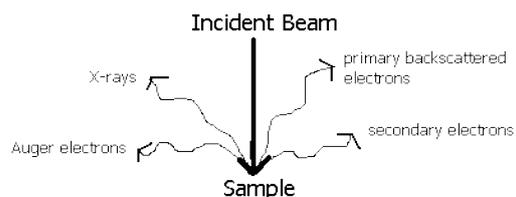
Le type de microscope électronique à balayage utilisé dans le cadre de cette recherche est un JEOL- JSM 5800 LV équipé d'un détecteur à dispersion d'énergie PGT (Princeton Gamma Tech).

L'échantillon est préalablement préparé: il est posé sur un plot métallique et relié à celui-ci par de la pâte d'argent permettant une conductivité électrique. Le tout est ensuite métallisé dans un plasma ayant pour but de recouvrir l'échantillon d'une très fine couche d'or palladié. L'échantillon ainsi préparé est placé sous vide dans un compartiment de la machine et il est balayé par un faisceau d'électrons.

En réaction à ces électrons le matériau analysé renvoie plusieurs types de réponses:

- imagerie en électrons secondaires: images en relief de l'échantillon (pénétration très faible des électrons à la surface de la matière)
- imagerie en électrons rétrodiffusés: images de la répartition des masses atomiques (les électrons pénètrent un peu dans la matière et leur énergie est fonction de la densité atomique de la matière) ceci permet d'avoir une topographie de la composition atomique du matériau.
- analyse chimique qualitative des zones topographiées.
- imagerie de cathodoluminescence: émission de lumière visible par la matière en réaction à l'excitation par les électrons.

Le microscope à balayage électronique a été utilisé ici pour l'imagerie de surface, l'analyse chimique qualitative des zones analysées et l'imagerie de cathodoluminescence. Les spectres et analyses quantitatives ont été obtenus dans les conditions suivantes : tension d'accélération = 20 kV, courant = 0,3 mA, temps d'acquisition = 200 secondes.



Réémission des électrons envoyés sur l'échantillon par le microscope à balayage électronique:

- électrons rétrodiffusés
- électrons secondaires
- Rayons-X
- électrons Auger

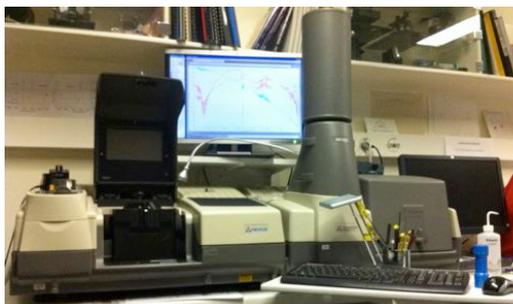
Microscope électronique à balayage JEOL-5800

## - FTIR

Le spectromètre utilisé ici un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (I.R.T.F. ou FTIR) Thermo Nicolet, modèle Nexus avec détecteur DTGS (Deutérium Tri Glycine Sulfate).

Le spectromètre infrarouge permet d'analyser la vibration moléculaire d'un matériau grâce à un rayonnement infrarouge émis par la machine, retransmis par la matière, collecté puis calculé par la transformée de Fourier nous permettant d'obtenir un spectre interprétable. Les analyses ont été effectuées en réflectance en faisant traverser le faisceau dans les échantillons translucides.

Les spectres ont été collectés à raison de 3'000 scans, à  $4\text{cm}^{-1}$  de résolution.



Installation FTIR.

## - Spectrométrie Raman

L'appareil utilisé est un spectromètre Raman à transformée de Fourier Bruker RFS100.

Le principe consiste à envoyer sur l'échantillon une lumière monochromatique et d'analyser la lumière diffusée par celui-ci, exploitant le principe de la diffusion Raman.

Cela permet de caractériser la structure cristalline en fonction de la vibration moléculaire de la structure interne du matériau, la lumière diffusée par le matériau étant modifiée. La transformée de Fourier est l'outil mathématique qui permet de calculer les émissions données par le matériau et d'obtenir un spectre interprétable traduit en fréquences.

Le protocole observé: 100 scans, résolution de  $4\text{cm}^{-1}$ , puissance 300mW.



Détail du FT Bruker RFS 100

## 7. Résultats.

### - Résultats photographiques des échantillons bruts

L'observation à l'oeil nu des échantillons permet de dire que les spécimens bruts se présentent sous forme d'habitus massif, sans face cristalline d'aucune sorte et qu'ils sont de grandeur et de forme variables.

La couleur des spécimens varie du noir au gris, mais aussi de teintes verdâtres, violet foncé, ou encore dans des nuances de brun.

Tous les échantillons observés sont opaques à la lumière.

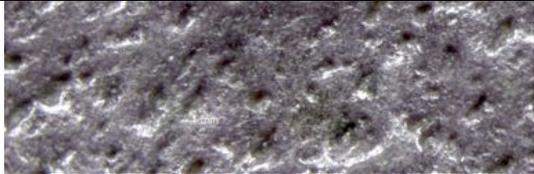
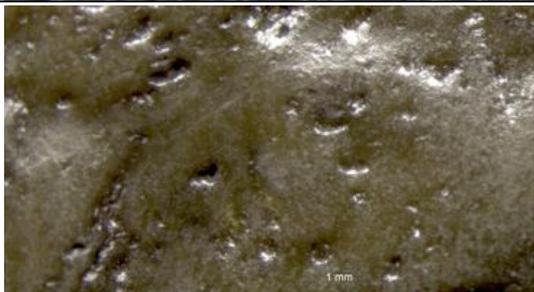
La porosité est généralement très présente sur tous les spécimens, cependant l'aspect est variable: très poreux à l'éclat plutôt mat (GTL-467) , lisse et très brillant (GTL-519), à mixte (GTL-523).

	GTL-519: carbonado brut, habitus massif, teinte verdâtre, lisse et très brillant, porosité perceptible.
	GTL-467: carbonado brut, habitus massif, gris à sous-teinte violette, mat, très poreux.
	GTL 523: carbonado brut, habitus massif, surface mixte mate et brillante, brun, porosité variable.

### - Résultats microphotographiques des échantillons bruts

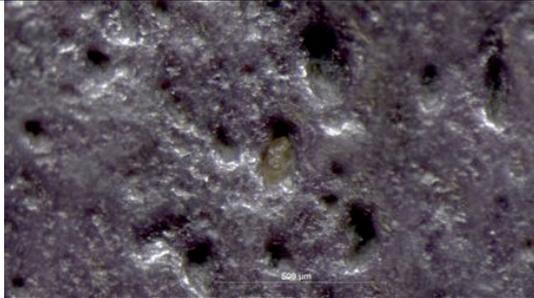
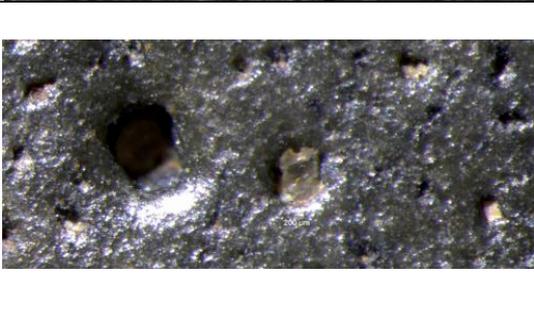
#### - la porosité

Les pores sont présents sur tous les spécimens observés et sur toutes les faces. Leur nombre, leur taille et leur profondeur sont variables d'un spécimen à un autre mais ils peuvent l'être également sur un même spécimen.

	<p>GTL-467: très nombreux pores, de différentes grandeurs, assez profonds et rapprochés les uns des autres. X32</p>
	<p>GTL-521: nombreux pores en surface, de taille assez homogène, peu profonds. X32</p>
	<p>GTL-9581: peu de pores en surface, peu profonds et assez espacés. X25</p>

### - les inclusions

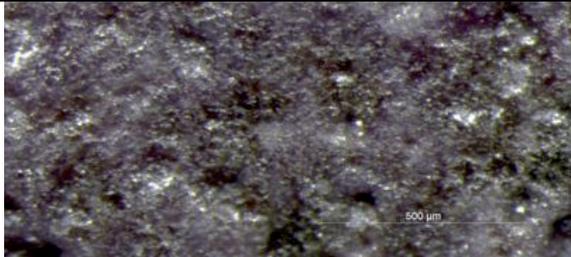
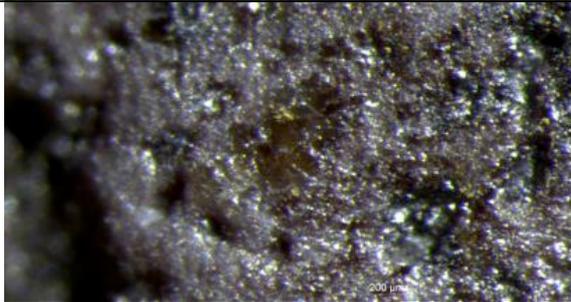
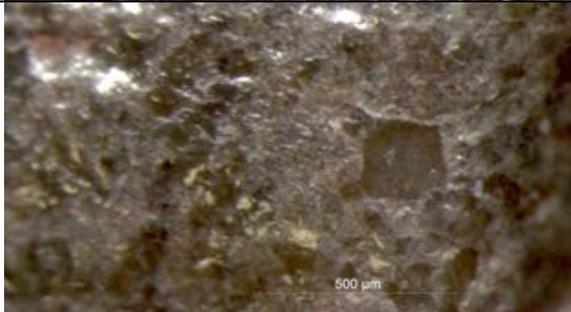
Certains spécimens présentent des inclusions à l'intérieur de certains pores. Ces inclusions sont de type cristaux automorphes de couleur jaune-orangé, translucides. Tous les spécimens étudiés n'en montrent pas, et ils varient en nombre et en taille d'un spécimen à un autre.

	<p>GTL-521: petit cristal jaune-orangé inclus dans un pore, le spécimen montre seulement quelques inclusions de ce genre à sa surface. X70</p>
	<p>GTL-519: le spécimen montre beaucoup d'inclusions minérales dans les pores, parfois plusieurs minéraux dans une même cavité, dont de petits cristaux orangés, probablement de la Ce-Florencite. X100</p>

	<p>GTL-464: inclusion minérale orange, transparente, dans un pore; ici il s'agit de la plus grosse inclusion de ce type rencontrée sur l'ensemble des échantillons étudiés; probablement de la Ce-Florencite. X50</p>
---	---

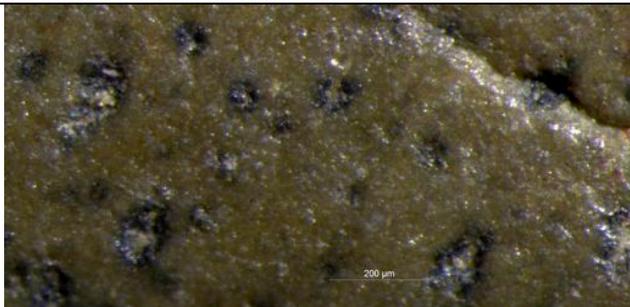
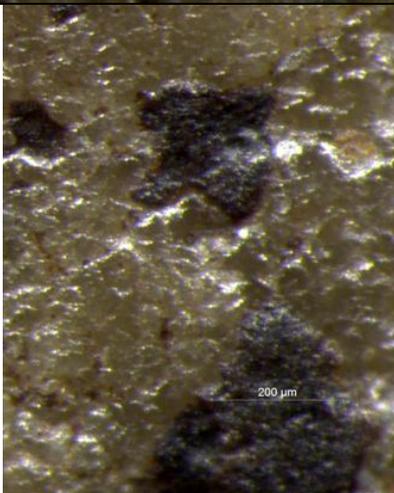
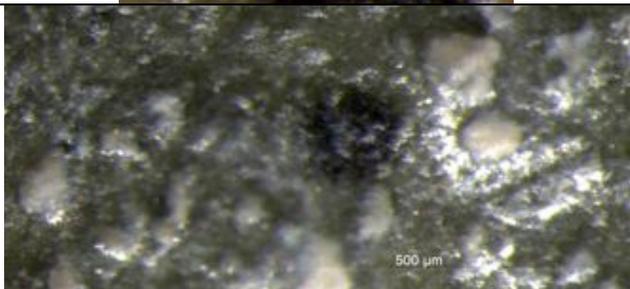
### - la granulosité

A fort grossissement (de 60X à 120X environ) il est en général possible d'observer la granulosité de la matière. Sur certains spécimens la granulosité est plus perceptible que clairement visible et identifiable (GTL-521), tandis que sur d'autres échantillons les grains sont clairement observables (GTL-9582).

	<p>GTL-521: Le grain de la matière est perceptible mais il n'est pas clairement définissable: différences de couleur et d'éclat en surface. X80</p>
	<p>GTL-841: Des grains plus gros et plus transparents que la matrice se devinent mais ils ne sont pas clairement définissables. X80</p>
	<p>GTL-526: Des grains se détachent visuellement de la matrice: couleur jaune foncée, éclat brillant, transparent. X100</p>
	<p>GTL-9582: Le grain de forme carrée se démarque clairement de la matrice environnante. D'autres grains, de teinte jaunâtre, plus petits et de formes variées sont présents sur la surface. Ils semblent transparents pour les plus petits à translucides pour le plus gros. X63</p>

### - les taches noires

Il a été observé sur de nombreux spécimens des taches noires de différentes formes: de type "léopard" (GTL-519) ces taches laissent deviner une cavité en leur centre; de type plus ronde sans cavité centrale (GTL-520); et de forme assez nette et aléatoire comme sur l'échantillon GTL-523, ici la tache noire montre un pourtour fin et brunâtre. A noter que certains spécimens ne montrent pas ou peu de taches de ce type.

	<p>GTL-519: taches noires de type "léopard", tailles variables, le centre de la tache est plus clair que la matrice environnante. X100</p>
	<p>GTL-523: ce spécimen montre un type de taches noires, de formes marquées, ainsi que de très petits points brunâtres en surface. Les taches sont totalement noires et homogènes. X120</p>
	<p>GTL-520: ce spécimen présente seulement deux taches noires: de type rond, le pourtour de la tache est légèrement diffus, toute la tache est noire. X80</p>

## - Résultats microphotographiques des échantillons taillés

L'observation au microscope des échantillons taillés a permis de les regrouper en trois groupes: les spécimens de teinte gris-noir, les spécimens de teinte verdâtre, et les spécimens translucides.

### a- Les spécimens gris-noir

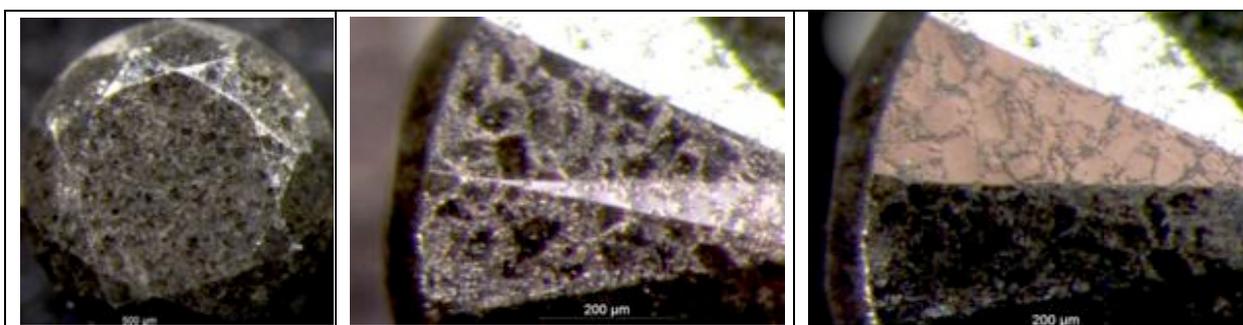
Trois échantillons ont été regroupés ici : DND-01, FN-835, et FN-5464.

Les trois sont opaques à la lumière.

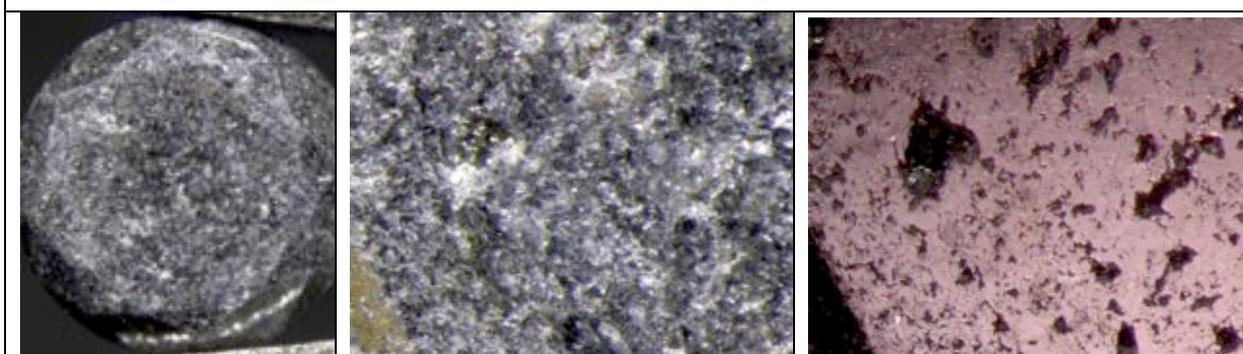
La couleur générale est gris-noir mais elle n'est pas homogène dans la masse. DND-01 montre un contraste très fort, visible à 20X alors que les deux autres présentent un effet moucheté plus diffus.

Il est intéressant de noter que des grains sont clairement visibles à fort grossissement sur l'échantillon DND-01. La limite des grains apparaît très clairement en lumière rasante.

Sur l'échantillon GTL-5464 les grains ne se distinguent pas clairement même à très fort grossissement. La lumière rasante révèle sur cet échantillon des manques de matière en surface mettant en avant la porosité du matériau. **Tableau I**



DND-01: à gauche et au centre: on peut voir des grains disséminés sur toute la surface; à droite, à 100X: la lumière rasante fait ressortir la limite des grains, l'éclat est mat sur les régions en pourtour des grains.



GTL 5464: à gauche et au centre, X100: les grains sont perceptibles mais leur limite n'est pas clairement définissable; à droite: la lumière rasante permet de révéler la grande porosité de la matière

**Tableau I** : couleur de masse gris-noir non homogène, grains et porosité des spécimens DND-01 et GTL-5464.

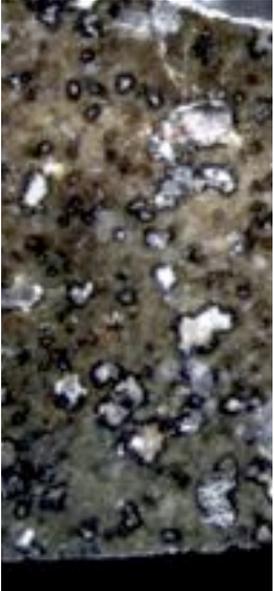
## b- Les spécimens verts

Une seconde catégorie d'échantillons a été regroupée car ils présentent des caractéristiques proches à l'observation microscopique. Il s'agit des fragments de bruts des deux plus gros diamants noirs polycristallins taillés connus à ce jour ("Spirit of De Grisogono" ("SDG") et du "489.07ct", ainsi que des échantillons FN-899 et FN-4028.

Ces échantillons sont comme le groupe précédent tous opaques à la lumière et les microphotographies sont réalisées en lumière réfléchie.

La teinte du matériau est verte; les échantillons "SPG" et "489.07ct" montrent des zonations jaune-orangé à vert dans la masse, la délimitation des couleurs n'est pas nette mais plutôt fondue. Les deux autres échantillons montrent une couleur de masse vert-jaune homogène.

**Tableau II**

	FN-4028: la couleur de masse de l'échantillon est vert-jaune, homogène dans la masse. X25
	SDG : différence de coloration de la masse: jaune sur le haut de l'échantillon à vert vers le bas. X50

**Tableau II** : différents types de coloration dans la masse des spécimens FN-4028 et SDG.

Des taches blanchâtres sont présentes sur toute la surface des échantillons "SPG" et "489.07ct". Les plus grandes de ces taches mesurent 0.5 mm et les plus petites de l'ordre d'une dizaine de microns. Leurs formes et leurs dispositions sont aléatoires, et toutes sont encerclées d'un fin halo noir.

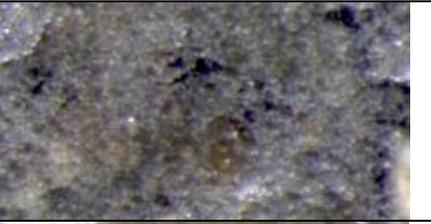
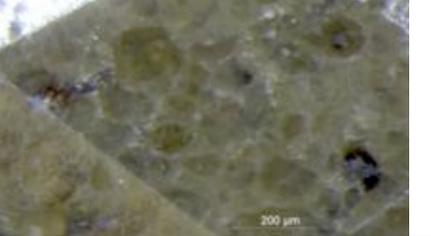
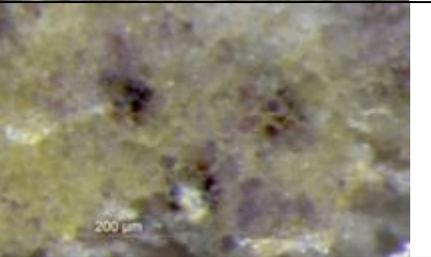
Ce type de tache se retrouve sur les deux autres échantillons mais en moindre quantité.

On remarque également que des halos noirs avec parfois un point blanc au centre ou des halos noirs seuls sont également disposés de façon aléatoire sur toute la surface. A certains endroits ces taches sont de couleur brunâtre. **Tableau III**

	<p>SDG: taches blanches à grisâtres, <math>\approx 10</math> à <math>500 \mu\text{m}</math>, de formes aléatoires et cerclées de noir sont présentes en grand nombre sur toute la surface du spécimen. X25</p>
	<p>"489.07ct": tache noire, de forme ronde de <math>\varnothing \approx 85 \mu\text{m}</math>. La limite de la tache est diffuse, et son pourtour est brunâtre. On remarque également des zones diffuses de couleur violette disposées de façon aléatoire sur la pierre. X120</p>

**Tableau III** : différents types de taches sur les spécimens "SDG" et "489.07ct".

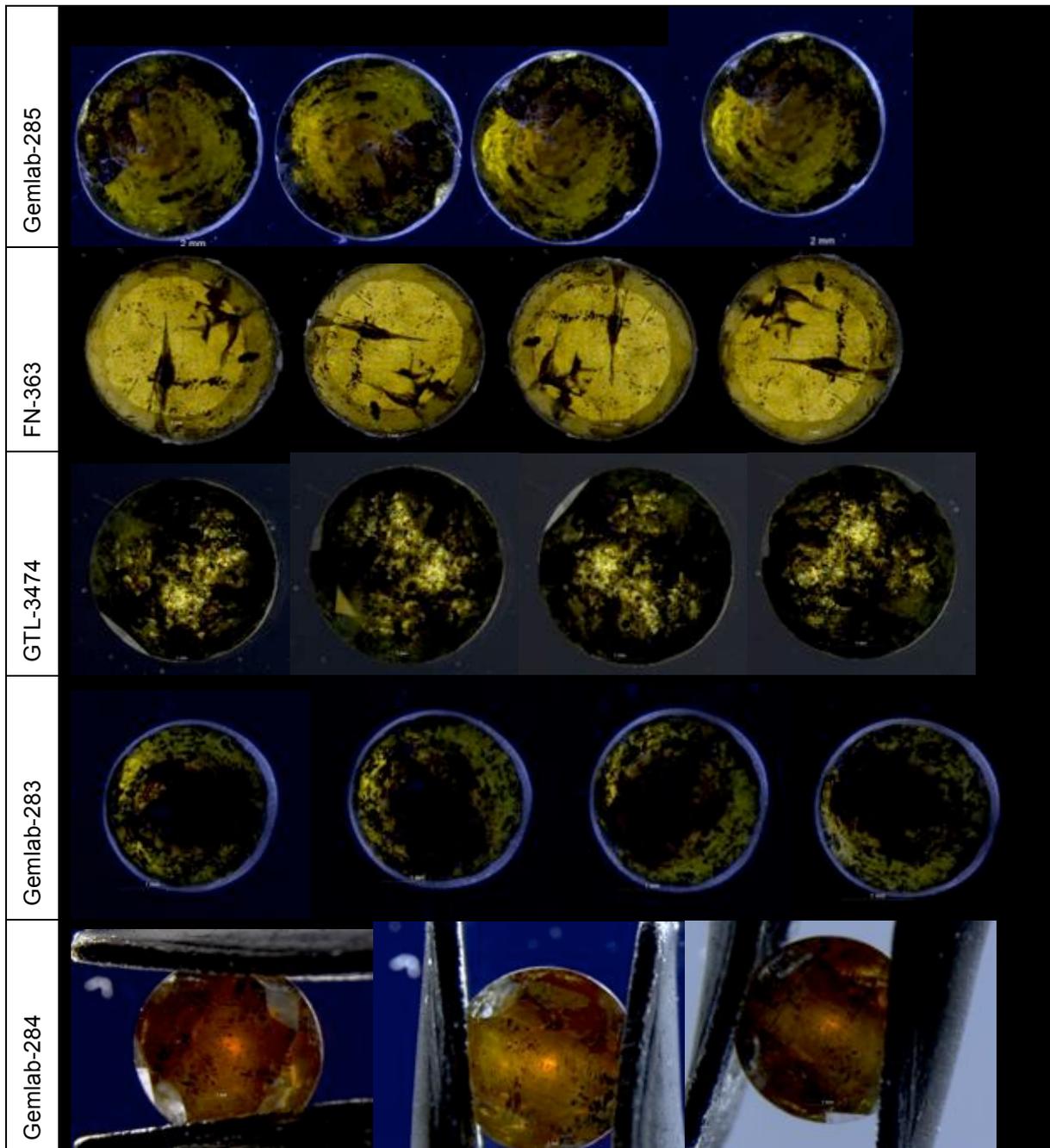
Comme dans le groupe précédent, la granulosité de la matière varie d'un spécimen à l'autre: bien visible dès un grossissement de 30X pour l'échantillon FN-899, elle devient visible à plus de 100X pour les autres échantillons. La taille des grains est variable et non homogène. On note que certains grains sont entourés d'un halo noir. **Tableau IV**

	<p>"SGD": les grains sont très petits de l'ordre de <math>\approx 2 \mu\text{m}</math>, difficilement visibles. On note cependant une différence de taille avec un grain plus grand de couleur jaunâtre au centre de l'image (<math>\approx 40 \mu\text{m}</math>). X120</p>
	<p>FN-899: sur cet échantillon les grains sont très visibles; leur contour est net et leur taille varie de <math>\approx 20</math> à <math>160 \mu\text{m}</math>. La forme et la disposition des grains semblent aléatoires. Ils semblent translucides, de teinte incolore à verdâtre. X80</p>
	<p>"489.07ct": les grains sont petits, mais il est facile d'en noter la limite; la taille des grains varie de <math>\approx 10</math> à <math>40 \mu\text{m}</math>. On note une différence de teinte parmi les grains: jaune, verdâtre, violet, brun et noir. Les grains plus foncés sont regroupés: noir au centre puis brun à violet en pourtour. X120</p>
	<p>FN-899: les grains sont clairement visibles, de l'ordre de la dizaine de microns, les 2 grains entourés sont de forme carrée avec un halo noir en pourtour partiel ou complet. Le grain en bas à droite a une longueur d'arête de <math>\approx 85 \mu\text{m}</math>. X30</p>

**Tableau IV** : variation dans la granulosité des différents spécimens: de très peu visible à clairement déterminable.

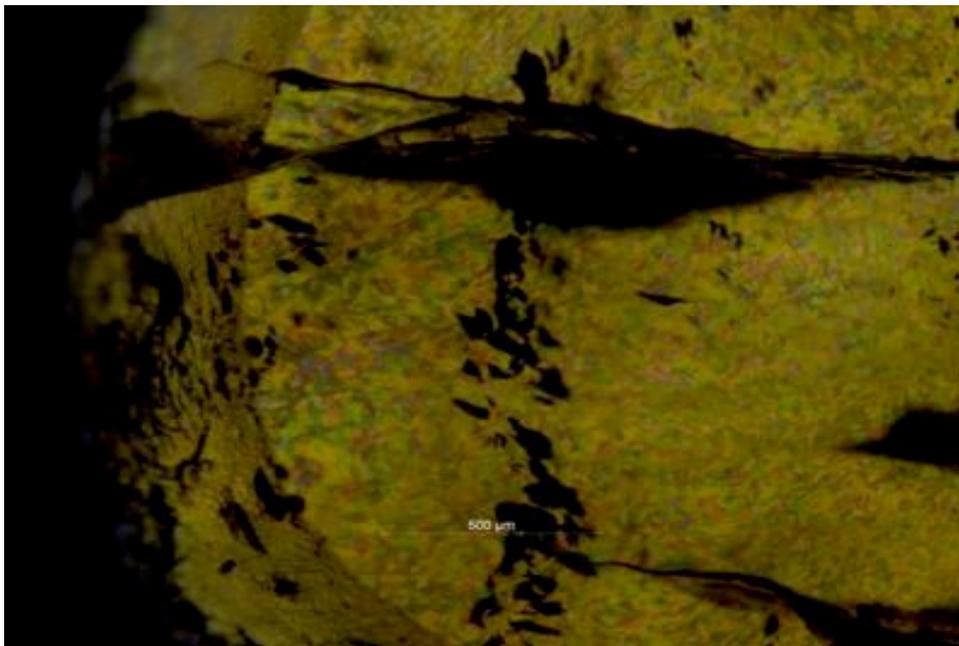
### c- les spécimens translucides

Le troisième groupe regroupe les échantillons FN-363, GTL-3474, Gemlab-283, Gemlab-284 et Gemlab-285. Tous ces échantillons présentent cette particularité qu'ils sont translucides. Le premier test effectué a été de les observer entre polariseurs croisés. Ceux-ci restent "éclairés" dans toutes les positions, comme illustré dans le tableau suivant. [Tableau V](#)



**Tableau V** : clichés des spécimens entre polariseurs croisés : les échantillons restent éclairés dans toutes les positions.

Deux spécimens montrent des figures de tensions lors de l'observation entre polariseurs croisés (GTL-3474 et FN-363). FN-363 présente des figures de tension très contrastées et disposées de façon homogène dans la masse. **Fig.1**



**Fig.1** : FN-363, 63X: entre polariseurs croisés, figures de tensions omniprésentes dans toute la masse de l'échantillon, quelque soit l'orientation de la pierre entre les polariseurs.

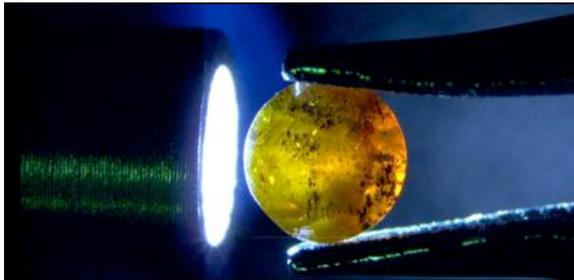
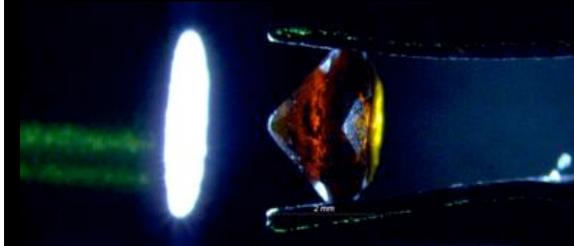
L'observation de la couleur des échantillons a révélé une caractéristique singulière: l'effet Usambara. La couleur intrinsèque des échantillons varie selon la source lumineuse et l'orientation qu'on lui confère. Les échantillons présentent une couleur homogène en diascopie, **Fig.2**, de vert, vert-jaune, orange à rouge intense. Cependant, la couleur des spécimens change en fonction de la longueur du trajet opéré par la lumière au sein de celui-ci: la teinte varie du jaune-vert à l'orange **Fig.3**, mais également de jaune à rouge intense. **Tableau VI**



**Fig.2**: FN-363, X25: l'éclairage de l'échantillon vient du dessous, la couleur de masse jaune-vert est homogène.

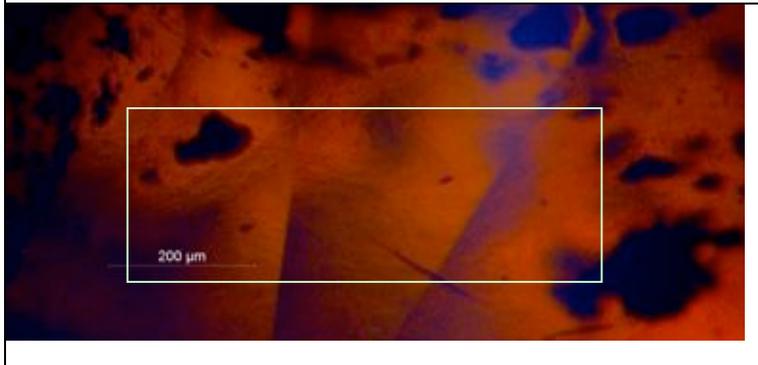


**Fig.3**: FN-363 X32: éclairage par fibre optique venant de la gauche; effet Uzambara: la couleur de masse de l'échantillon varie du jaune-vert sur la gauche à l'orange sur la droite, là où le trajet de la lumière est le plus long à traverser l'objet.

	<p>La teinte ici varie du vert sur la gauche à l'orange sur la droite, là où le trajet de la lumière est le plus long pour traverser l'objet.</p>
	<p>Sur ces deux images l'échantillon est placé de profil avec la même source lumineuse venant de la gauche; ceux-ci montrent à l'inverse une teinte orange à rouge intense sur la gauche à jaune en pointe de culasse, là où le trajet de la lumière est le plus long.</p>
	

**Tableau VI** : Gemlab-284 X12: éclairage par fibre optique venant de la gauche, effet Usambara visible sur les 3 clichés.

Deux échantillons de cette catégorie ont montré une autre spécificité: il s'agit de zone type "sirop dans l'eau" visibles à fort grossissement. **Tableau VII**

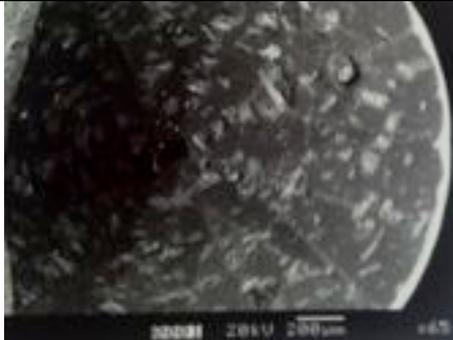
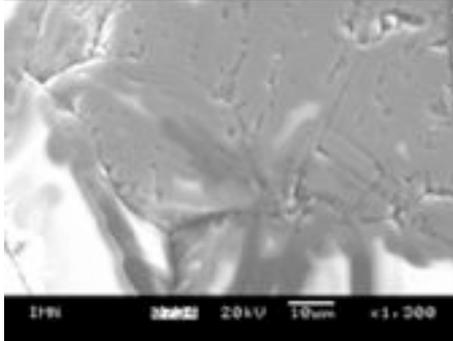
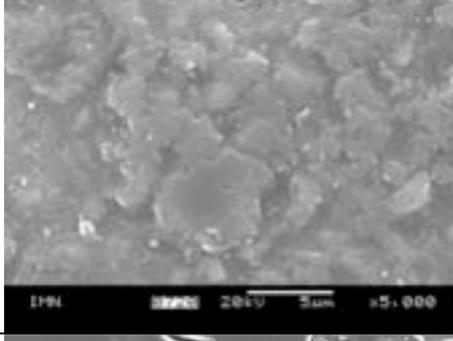
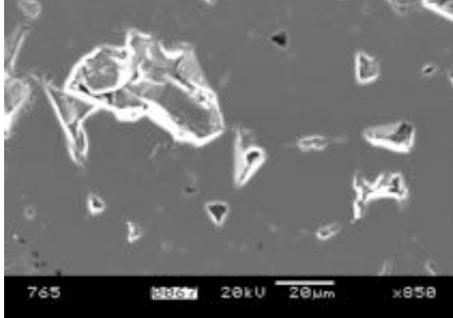
	<p>FN-383 : en diascopie, texture type "sirop dans l'eau" visible dans la masse jaune-vert du spécimen. X100</p>
	<p>Gemlab-284 : en diascopie, même type de figure trouble que dans l'image précédente mais la couleur de masse de l'échantillon est rouge sombre. X100</p>

**Tableau VII** : effet « sirop dans l'eau » visible dans les spécimens FN-383 et Gemlab-284.

## - Résultats microscopie à balayage électronique

Les résultats d'analyse au MEB ont permis une observation plus détaillée de la surface des échantillons.

La porosité de la matière est visible de façon variable sur la quasi totalité des échantillons: très forte et répartie sur toute la pierre de façon homogène, visible à moindre grossissement (FN-835), bien visible seulement à fort grossissement et homogène dans la masse (FN-1897), mais également répartie de façon plus aléatoire à la surface du spécimen (GTL-5464). La porosité des échantillons observés se retrouve explicitement sur les images en électrons secondaires. **Tableau VIII**

	<p>FN-835, imagerie électrons secondaires: forte porosité de la matière, clairement visible à 65X.</p>
	<p>FN-835: imagerie électrons secondaires: ici à 1'300X , le même échantillon que précédemment, la configuration des pores semble plus linéaire et moins homogène qu'il n'y parait à un moindre grossissement.</p>
	<p>FN-1897, imagerie électrons secondaires: forte porosité visible ici à un grossissement de 5'000X.</p>
	<p>GTL-5464, imagerie électrons secondaires: visibles à 850X, la porosité est plus faible que sur les échantillons précédents, et plus disparate quant à la taille des pores et à leur disposition.</p>

**Tableau VIII** : porosité observée en électrons secondaires, imagerie MEB.

La topographie des échantillons observés en électrons rétrodiffusés est généralement bien contrastée, formant des zones noires et des zones blanches à grises. La chimie des zones étudiées a révélé que les parties sombres des images sont principalement ou exclusivement composées de carbone, alors que les zones plus claires présentent souvent un grand nombre d'éléments chimiques. Fig. 4

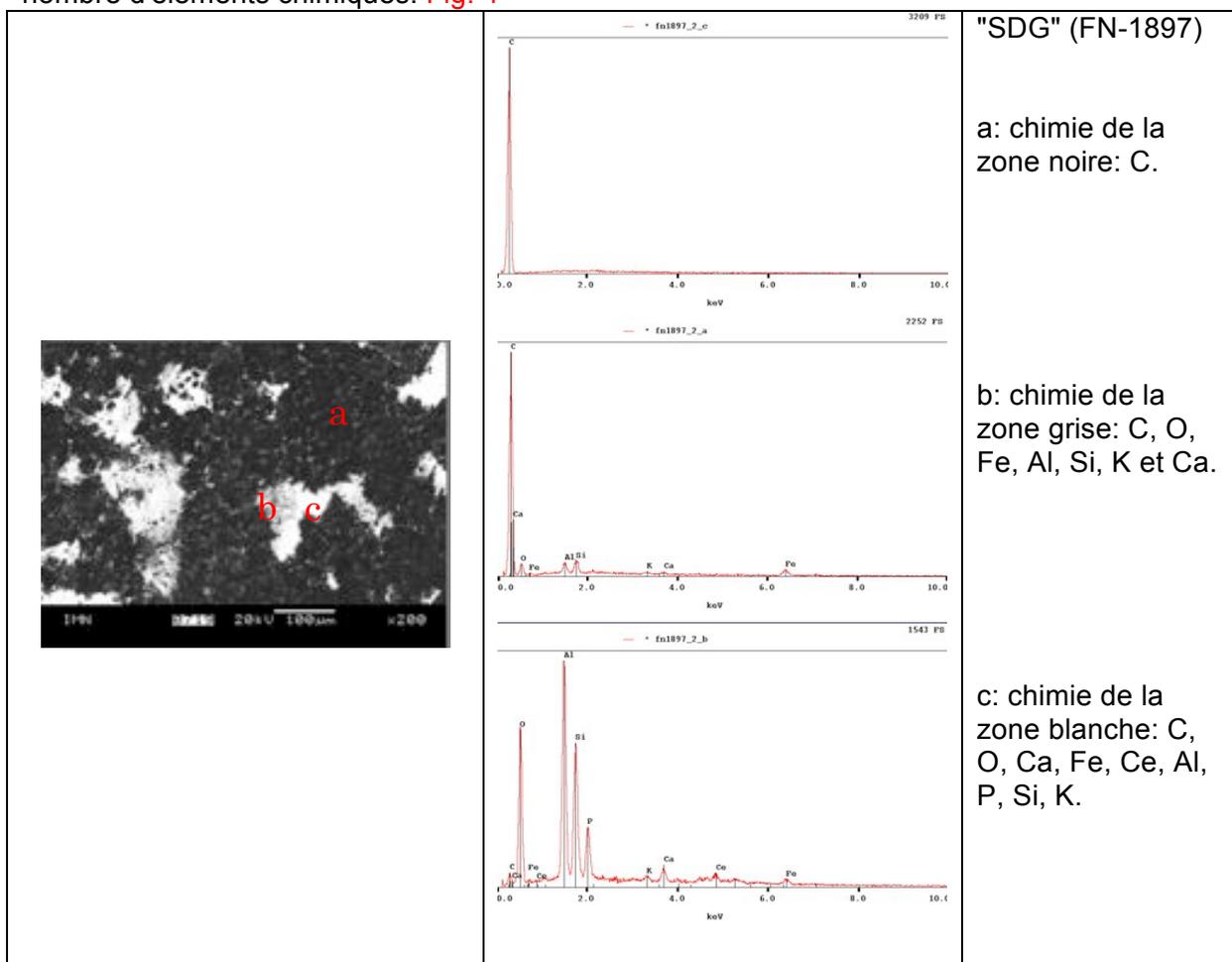
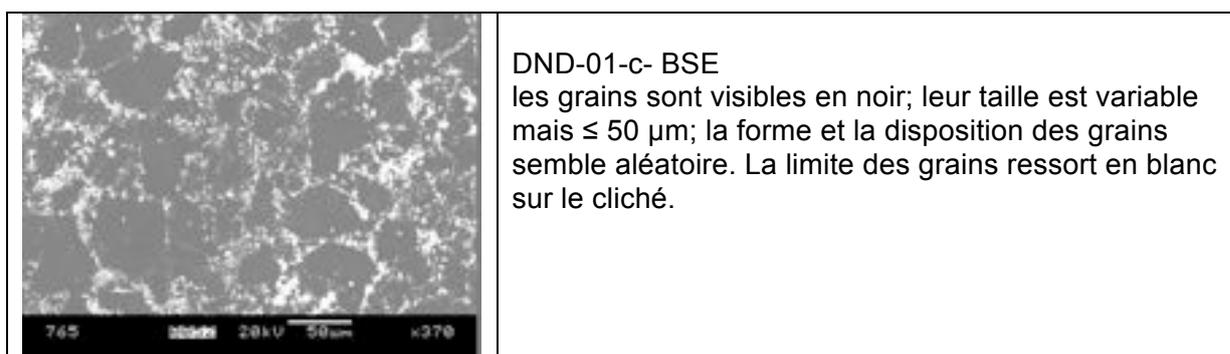
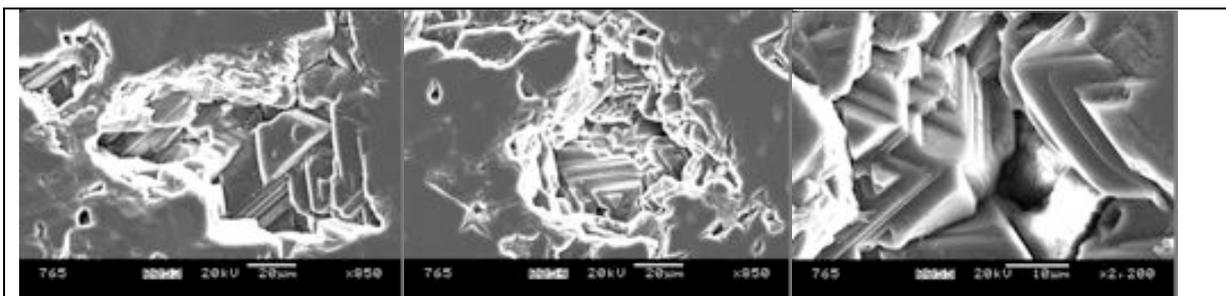


Fig. 4 : composition atomique de "SDG"(FN-1897) et analyse qualitative des zones noires, grises et blanches.

Les grains de diamant se distinguent sur certaines images, notamment sur l'image en électrons rétrodiffusés (BSE) de l'échantillon DND-01, puis d'une façon beaucoup plus explicite sur l'échantillon GTL-5464 où l'observation de l'imagerie en électrons secondaires (SE) a permis de constater une croissance octaédrique des grains de diamants. Tableau IX





GTL-5464-a-b-c-SE: petits cristaux dans une cavité. Les cristaux montrent une croissance octaédrique classique pour le diamant monocristallin. L'orientation n'est pas la même pour tous les grains.

**Tableau IX:** caractérisation des grains de diamant dans le matériau.

La cathodoluminescence n'a donné de résultat que pour peu d'échantillons.

On remarque deux types de réponses: deux échantillons montrent une surface des grains homogène (DND-01 et GTL-5464) alors que l'échantillon Gemlab-285 montre une surface en gerbes sur toute la pierre, **Tableau X** et **Fig.5**

	<p>DND-01: la limite des grains est visible en blanc. Les grains sont d'un gris uniforme; ils indiquent une croissance homogène.</p>
	<p>GTL-5464: certains grains montrent une croissance stable comme pour l'échantillon précédent alors que d'autres luminescent plus et sont moins homogènes.</p>
	<p>Gemlab-285: croissance perturbée comme des plaquettes « en plumes » ou en « gerbes », présente sur toute la pierre.</p>

**Tableau X:** cathodoluminescence, différents types de réponses: croissance stable, mixte ou perturbée des grains de diamant ou sur l'ensemble de l'échantillon.

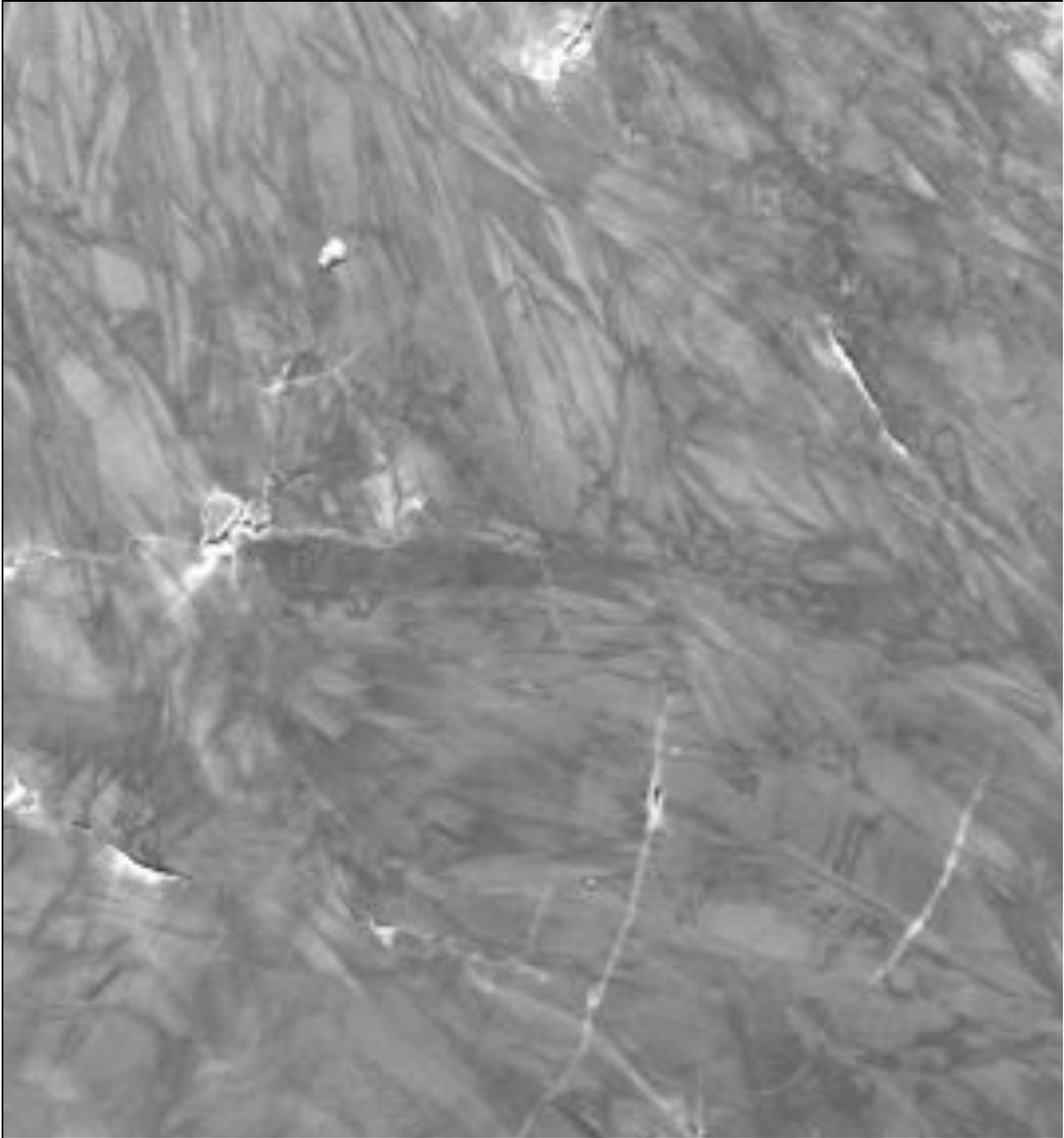
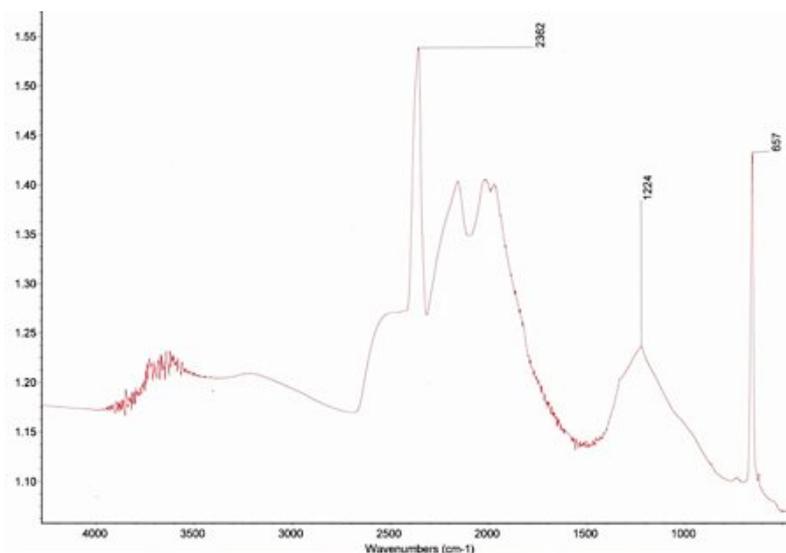


Fig. 5 Détail de la croissance en gerbe de l'échantillon Gemlab-285 en cathodoluminescence vu à 65X.

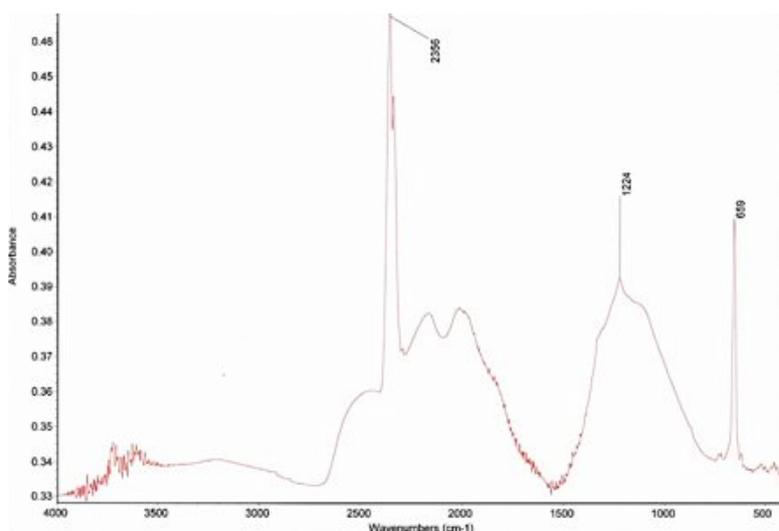
## Résultats FTIR

Les analyses en spectrométrie infrarouge n'ont pas été concluantes pour tous les échantillons: aucun des échantillons opaques n'a donné de résultat, et parmi les échantillons translucides seuls les deux qui ont été retaillés pour amoindrir leur épaisseur ont permis d'obtenir des résultats interprétables; il s'agit des échantillons FN-363 et GTL-3474. **Fig. 6** et **Fig. 7**

On note les structurels du diamant dans la région de  $2000\text{ cm}^{-1}$ , puis deux pics de forte intensité aux alentours de  $2362 / 2356\text{ cm}^{-1}$ , et aussi une bande d'absorption située à  $1224\text{ cm}^{-1}$ . Cette dernière est moins intense pour l'échantillon GTL-3474 avec des structurels du diamant typique et bien marqués, alors que pour l'échantillon FN-363 la bande à  $1224\text{ cm}^{-1}$  est plus intense alors que les structurels du diamant sont moins marqués.



**Fig. 6:** GTL-3474, 3000 scan, résolution  $4\text{ cm}^{-1}$ , réflectance.



**Fig. 7:** FN-363, 3000 scans, résolution  $4\text{ cm}^{-1}$ , réflectance.

## - Résultats Raman

Les analyses en spectrométrie Raman ont donné deux types de réponse. Dans un premier temps un pic Raman  $1332\text{ cm}^{-1}$ , typique du diamant, seul mais de très faible intensité. Fig. 8

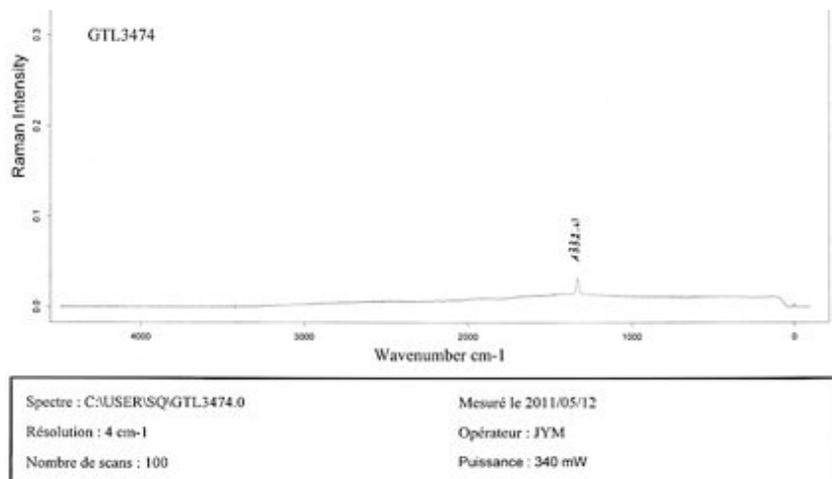


Fig. 8: GTL-3474, spectre Raman affichant un pic à  $1332\text{ cm}^{-1}$  de faible intensité.

Dans un deuxième temps les échantillons Gemlab-283 et Gemlab-286 montrent tous deux un spectre similaire dans lesquels un pic s'affiche à  $1333\text{ cm}^{-1}$  additionné d'un pic aux alentours de  $1420\text{ cm}^{-1}$  ( $1423\text{ cm}^{-1}$  pour Gemlab-286 et  $1419\text{ cm}^{-1}$  pour Gemlab-283). Fig. 9

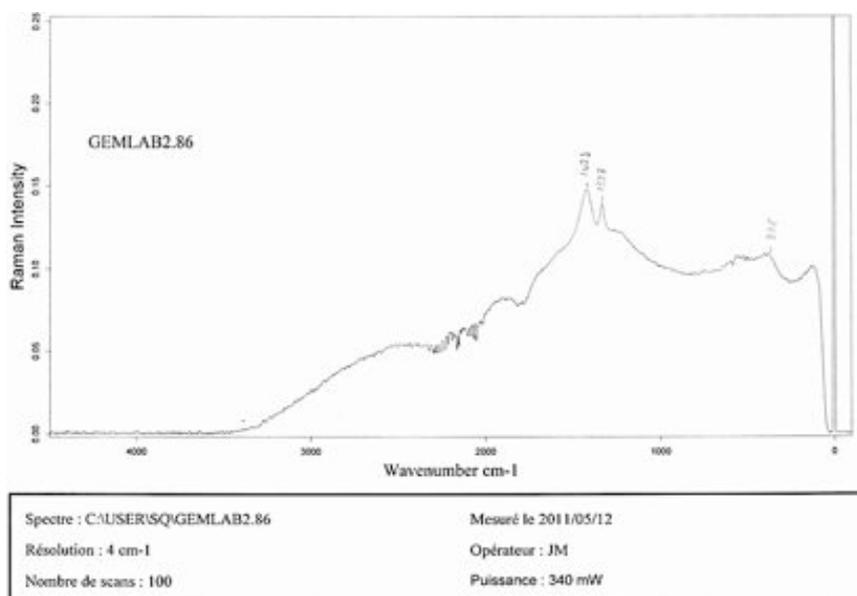


Fig. 9: le spectre Raman de l'échantillon Gemlab-286 montre un pic à  $1423\text{ cm}^{-1}$  et un pic à  $1333\text{ cm}^{-1}$ .

## 8. Discussion

Cette étude a permis de distinguer deux catégories parmi les spécimens de diamants observés. La première catégorie regroupe les spécimens opaques; ils représentent environ les trois quarts des échantillons. La seconde catégorie concerne dans une moindre proportion les spécimens translucides.

### - Les spécimens opaques:

Tous les spécimens bruts de l'étude sont regroupés ici. Les fragments du "Spirit of de Grisogono" et du "489.07ct" appartiennent aussi à cette catégorie, ainsi que les échantillons DND-01, FN-835, FN-899, GTL-5464, et FN-4028. Ils sont tous opaques à la lumière.

- Les spécimens bruts ne présentent aucune face cristalline quelle qu'elle soit. Leur couleur varie du gris au noir, verdâtre, gris à sous-teinte violette et gris-brun.

L'éclat des bruts varie également: de très brillant à mat, de façon homogène ou non dépendamment des échantillons.

- La porosité est omniprésente dans les échantillons bruts cependant la disposition des pores, leur taille et leur nombre est variable d'un spécimen à un autre, ainsi qu'à l'intérieur d'un même spécimen.

Les pores présentent ou non des inclusions, dont probablement des cristaux de Ce-Florencite, et ce en quantité et en teneur variable. Une analyse en micro Raman permettrait de confirmer cette hypothèse.

- La présence de taches noire-brunâtres, d'apparence, de grandeur et de quantité variables est elle aussi aléatoire; ces taches ne sont pas présentes sur tous les échantillons.

- Les échantillons présentent tous une granulosité. Observables en microscopie optique à fort grossissement, les grains se présentent eux aussi de façon distincte d'un échantillon à un autre: certains échantillons présentent des grains nettement visibles (environ 200  $\mu\text{m}$ ) alors que d'autres sont beaucoup plus petits (environ 2  $\mu\text{m}$ ). Ils sont disposés de façon aléatoire donnant un bon indice quant à la nature polycristalline des échantillons.

Les échantillons taillés de cette catégorie ont permis d'autres observations.

- La couleur visible à l'oeil nu de tous les spécimens est noire.

- L'observation en microscopie optique a cependant montré que la couleur de masse des échantillons varie de gris-noir à vert-jaune homogène selon les spécimens mais aussi de vert à jaune-orangé de façon similaire pour les fragments des "SPG" et "486.07ct".

- La porosité des échantillons est variable d'un spécimen à un autre: la taille, la quantité, la disposition, la forme et la profondeur des pores sont très variables.

- La présence d'inclusion n'est pas identifiable au microscope optique sur les échantillons taillés, mais l'analyse en microscopie à balayage électronique permet de constater que certaines zones sont exclusivement composées de carbone alors que d'autres proposent un panel très varié d'éléments chimiques, probablement en corrélation avec les inclusions présentes dans le matériau; une analyse en micro Raman permettrait de définir la nature exacte de ces inclusions.

- Les taches noires ou noire-brunâtres sont également présentes sur certains spécimens mais de différentes façons: certains montrent des zones noires diffuses de forme ronde, alors que d'autres montrent des grains de couleur foncée formant de petits groupes. Il serait intéressant d'analyser ces grains, pour en déterminer la nature exacte notamment en ce qui concerne la nature de leur coloration (ex: grains couleur violette dans "489.07ct").

- La nature des grains composant le matériau est également variable d'un spécimen à un autre. Leur taille varie de 2 à 200  $\mu\text{m}$ . Les grains semblent imbriqués de façon aléatoire. Une lumière rasante permet quelque fois de faire ressortir les grains. Sur l'échantillon DND-01, le contraste de réflexion de la lumière permet de distinguer les grains de la matrice. L'observation de cet échantillon au microscope à balayage électronique a permis de distinguer clairement des grains de diamant de forme octaédrique et de constater que

certains ont crus selon une même orientation alors que d'autres grains se présentent sous un angle un peu différent; cette observation permet d'avancer la thèse selon laquelle il s'agit effectivement d'un matériau polycristallin, étant donné que les grains paraissent indépendants les uns des autres. L'observation en cathodoluminescence de ces grains a permis de constater que la croissance des grains semble relativement homogène.

- L'analyse en spectrométrie Raman a montré un pic à  $1332\text{cm}^{-1}$ , caractéristique du diamant. Cependant ce pic est de très faible intensité en comparaison avec celui d'un diamant monocristallin qui présente un pic net de forte intensité.

L'observation des échantillons bruts corréle les descriptions faites dans la littérature du carbonado : il s'agit d'une roche poreuse aux formes irrégulières dont l'habitus ne présente aucune forme cristalline. Sa surface peut être lisse ou rugueuse. Il est opaque à la lumière et de couleur généralement noir ou gris foncé, ainsi que verdâtre, rosâtre, brun, brun foncé ou violet foncé. Son éclat est variable: mat à brillant (Moissan, 1895; Fetteke et Struges, 1933 ; Trueb et De Wys, 1971; Orlov, 1979).

L'étude a également permis de constater qu'il s'agit d'un agrégat de grains, imbriqués de façon aléatoire et dont la taille est variable, pouvant présenter des cristaux automorphes de diamant octaédriques comme décrits dans la littérature (Trueb et Buttermann, 1969; Trueb et De Wys, 1971; De *et al*, 1998; Petrovsky *et al*, 2010).

La présence de taches noires autour d'inclusions a été décrite dans la littérature et constatée sur des échantillons de carbonado (Kagi *et al*, 2007). Dans cette étude il semblerait que certains grains de diamant soient impliqués (coloration brunâtre ou violette en pourtour ou en totalité de certains grains). Il serait intéressant de chercher plus avant afin de pouvoir déterminer si ces grains sont ou non du diamant et si effectivement il s'agit de dégât d'irradiation, ou si la coloration des grains a une autre origine.

Les résultats de la spectrométrie Raman s'approche des résultats constatés dans la littérature mais le seul point commun est la faible intensité du pic. Dans cette étude le pic est constant à  $1332\text{cm}^{-1}$ , alors que des études proposent un pic élargi à  $1327\text{cm}^{-1}$  (Petrovsky *et al*, 2010) ou en léger décalage à  $1333\text{cm}^{-1}$  (Kagi *et al*, 2008; Petrovsky *et al*, 2010). Le faible signal est une conséquence probable d'un désordre dans le matériau.

La synthèse des résultats relevés sur les échantillons étudiés dans cette première catégorie corréle les descriptions faites du carbonado dans la littérature.

#### **- Les spécimens translucides:**

Le second groupe d'échantillons observés dans cette étude présente des caractéristiques particulières qui pour l'heure n'ont pas été décrites dans la littérature gemmologique.

Le premier point intéressant est la capacité du matériau à laisser passer la lumière. La majorité des diamants noirs taillés pour la joaillerie sont de nature monocristalline, transparents à translucides, et il est intéressant de voir si les spécimens étudiés ici s'apparentent à cette catégorie ou s'il s'agit de diamants polycristallins.

- Les échantillons observés paraissent noir à l'oeil nu.  
- Lors de l'observation en microscopie optique en diascopie on constate une couleur de masse variant d'un échantillon à un autre: jaune-vert, jaune-orangé, ou rouge intense. La couleur ainsi observée est homogène dans la masse.

- Un point d'intérêt particulier de ces échantillons est qu'ils présentent un effet Usambara. Cette particularité dans le diamant a été présentée par Notari lors d'une conférence au CRG de Nancy en 2008 (Notari *et al*, 2008) ainsi que dans toutes ses présentations pour le DUF depuis 2007. Les échantillons observés ici présentent une variation de la couleur de masse lorsque ceux-ci sont observés avec une lumière incidente latérale: avec la source lumineuse constante sur la gauche, table face à l'observateur la couleur de masse varie de gauche à droite de jaune-vert à orange. Cependant on constate que si l'observation se fait dans une autre orientation, en l'occurrence culasse à gauche, la couleur est rouge intense à cet endroit et devient jaune en s'éloignant. Y aurait-il une corrélation entre l'orientation de la pierre et l'effet constaté?

L'effet Usambara a été décrit pour la première fois par Halvorsen et Jensen en 1997 concernant des tourmalines de la Vallée d'Umba en Tanzanie; il se caractérise par un changement de teinte progressif du minéral en fonction de l'épaisseur de matière traversée par la lumière. En lumière transmise à travers une fine épaisseur de tourmaline qui présente cet effet sa couleur est verte, puis la couleur se modifie progressivement: jaune, puis orange et enfin rouge, en fonction de l'épaisseur du cristal (Halvorsen et al, 1997; O'Donoghue, 2006). Le chrome trivalent serait à la base du phénomène dans la tourmaline comme décrit par Massi en 2006. Dans une étude au micro-Raman sur les inclusions dans les diamants d'impact de l'astéroïde de Popigai, Yelissev relate la présence d'impuretés de  $Cr^{3+}$  dans certaines inclusions (Yelissev, 2013). Si l'effet Usambara est directement lié à la présence de  $Cr^{3+}$ , comme c'est apparemment le cas dans les tourmalines, il serait judicieux d'effectuer une investigation en ce sens sur les échantillons de mon étude afin d'établir une éventuelle corrélation. L'étude des inclusions n'ayant pas été effectuée ici il serait intéressant de s'attarder sur la nature de ces inclusions et leur possible implication dans l'effet constaté.

- Un autre point d'intérêt est l'anisotropie anormale constatée dans certains échantillons.

Le diamant, bien qu'il s'agisse d'un matériau cubique, présente un certain degré d'anisotropie. Cette anisotropie anormale est liée à des tensions internes. Elle est observable entre polariseurs croisés dans une majorité de diamants monocristallins. Les figures de tension observées dans les échantillons de cette étude ne ressemblent pas à celle observées en général dans le diamant monocristallin. Ici, les figures sont omniprésentes dans la masse, très petites et ne montrent pas de changement significatif selon l'orientation de la pierre. Cette observation peut laisser suggérer que le matériau est constitué d'une multitude de grains, chaque grain présentant une anisotropie anormale, ce qui serait une explication pour les figures de tension omniprésentes, petites et perpétuelles, observées dans les échantillons. Ceci appuierait l'hypothèse d'un matériau polycristallin.

- Un effet type "sirop dans l'eau" a été constaté dans 2 des 6 échantillons appartenant à ce groupe. On notera que cet effet est présent pour les échantillons qui présentent des figures de tension évidentes entre polariseurs croisés. Cet effet est-il lié à l'anisotropie anormale des échantillons?

- Les observations au microscope électronique à balayage n'ont pas permis de constater la présence de grains. Seuls des éléments chimiques non spécifiques au diamant ont pu être constatés. Une étude des inclusions pourrait en déterminer la nature.

Le point intéressant est l'imagerie en cathodoluminescence qui montre une croissance perturbée en gerbe, homogène sur toute la surface de la pierre; la cause de ce type de croissance reste là aussi à déterminer.

Une étude plus systématique des échantillons au MEB permettrait peut-être de donner des résultats plus concluants quant à la nature des éventuels grains.

- La spectrométrie FTIR a donné des résultats singuliers: le matériau est une mixture de diamant et de lonsdaléite.

Les absorptions typiques des structurels du diamant sont additionnées d'une bande à  $1225\text{ cm}^{-1}$  attribuée à la lonsdaléite (Bokii *et al*, 1986). De plus, il est intéressant de constater que pour les deux échantillons sur lesquels les analyses FTIR ont donné des résultats, l'un montre des structurels de diamant nets avec une bande de lonsdaléite d'intensité moyenne,

alors que pour le second échantillon la bande attribuée à la lonsdaléite est plus prononcée alors que les structurels du diamant s'amointrissent. On pourrait émettre l'hypothèse que la quantité de lonsdaléite présente dans le deuxième échantillon est plus importante que dans le premier, influant directement sur l'intensité du pic de lonsdaléite. Mais pourquoi les structurels du diamant sont-ils moins nets? S'agit-il d'un état de transition de la matière, intermédiaire entre diamant et lonsdaléite?

Les spectres FTIR récoltés dans mon étude sont similaires à ceux de Kroebel dans son étude sur les diamants de Popigai (Kroebel, 1997). Masaitis en 1998 décrit les diamants d'impact des cratères de Popigai et de Ries comme étant des agrégats de microcristallites de diamant mélangés à de la lonsdaléite (Masaitis, 1998).

Autre singularité observée en spectrométrie FTIR: deux pics nets de forte intensité sont présents sur les spectres FTIR et ont initialement été attribués à du CO<sub>2</sub> solide (Hainschwang, 2006). Cependant, à l'heure actuelle cette absorption reste à l'étude et il s'agirait d'une "mixture de composition inconnue qui contient du CO<sub>2</sub> dont on ne connaît pas l'état" (communication verbale, F.Notari, 2014).

Les résultats de l'étude menée sur cette seconde catégorie d'échantillons ne permettent pas d'affirmer catégoriquement qu'il s'agit de diamants polycristallins. La présence de lonsdaléite en mixture avec du diamant, comme décrit dans la littérature par Orlov dans sa catégorie XI appelée « Yakutite », ainsi que par Kroebel et par Masaitis, donnent à penser qu'il pourrait s'agir de diamants polycristallins d'impact, du même genre que ceux rencontrés dans l'astroblème de Popigai en Russie (Orlov, 1977 ; Koeberl, 1997 ; Masaitis, 1998).

Une analyse par diffraction des rayons X appliquant la méthode de Laue permettrait d'avoir la certitude quant à la nature polycristalline du matériau. En effet un diamant monocristallin montrerait un diagramme régulier reflétant l'ordre et la répétitivité de l'agencement des atomes caractéristiques d'un matériau cubique. Par contre, si la matière se révélait polycristalline le diagramme présenterait des sphères concentriques (Radovic, 2004). Dans un tel cas il serait judicieux de poursuivre les recherches et de dresser un portrait aussi exhaustif que possible de cette catégorie de diamant, détaillant la nature de leurs inclusions, cherchant la (les) cause(s) de l'effet Usambara, la nature des grains de diamants et la relation diamant-lonsdaléite. Etant donné qu'aucun échantillon brut n'a pu être trouvé il serait intéressant également de poursuivre des recherches en ce sens.

## 9. Conclusion

Deux catégories de diamants noirs ont été recensées dans cette étude: carbonado et mixture diamant / lonsdaléite.

Le carbonado est largement décrit dans la littérature et rien de nouveau n'a été noté dans cette étude. Il est difficile d'établir un profil type du carbonado en donnant une liste exhaustive des caractéristiques puisque chaque individu est singulier; il est donc préférable de s'appuyer sur un ensemble de caractéristiques : opacité, variation de couleur de masse, porosité, grains de diamant imbriqués, inclusions minérales, signal Raman faible.

La seconde catégorie de diamants noirs étudiés ici n'a jamais été décrite dans la littérature gemmologique. Ses caractéristiques sont singulières: translucide et présentant un effet Usambara, le matériau est une mixture de diamant et de lonsdaléite.

## 10. Bibliographie

- Anthony, J.W.**, Bideaux R.A., Bladh K.W., Nichols M.C. (2000), Handbook of mineralogy, Volume IV, Mineral Data Publishing, Tucson, Arizona, 680 pages.
- Baker, Lee** (2001). Evolution of water reservoirs in the early solar system through their oxygen isotopic composition. PhD thesis, The Open University
- Bardet M.G.** (1988), Géologie du diamant, Mémoires du B.R.G.M., N°83, Tome II, éditions du B.R.G.M., Paris, 223 pages.
- Bardet M.G.** (1977), Géologie du diamant, Mémoires du B.R.G.M., N°83, Tome III, éditions du B.R.G.M., Paris, 169 pages.
- Bardet M.G.** (1973), Géologie du diamant, Tome I, Editions B.R.G.M., Paris, 235 pages.
- Bariant P.** et Poirot J.P. (1998), Larousse des pierres précieuses, éditions Larousse, Paris, 2287 pages
- Bernier P.** et Lefrant S. (1997), Le carbone dans tous ses états, Gordon and Breach Publishers, Amsterdam, 564 pages
- Bokii G.B.**, Bezrukov G.N., Klyuev Yu.A., Naletov A.M., Nepsha V.I. (1986) Natural and Synthetic Diamonds, Moscow, Nauka (en russe).
- Cartigny, P.** (2010). Mantle-related carbonados? Geochemical insights from diamonds from the Dachine komatiite (French Guiana). *Earth and Planetary Science Letters*, 296(3), 329-339.
- Chen J.H.** et Van Tendeloo G. (1999), Microstructure of tough polycrystalline natural diamond, *Journal of Electron Microscopy*, 48 (2), pp. 121-129.
- Chen J.H.**, Bernaerts D., Soe J. W., et Van Tendeloo G. (1998), Voidites in polycrystalline natural diamond, *Philosophical Magazine Letters*, volume 77, N° 3, pp. 135-140.
- Clark, A. M.**, et Hey, M. H. (1993). *Hey's mineral index: mineral species, varieties and synonyms* (Vol. 671). London: Chapman & Hall.
- Dana, J. D.** (1997). *Dana's new mineralogy: The system of mineralogy of James Dwight Dana and Edward Salisbury Dana*. New York: Wiley.
- De S.**, Heaney, P. J., Vicenzi, E. P., et Wang, J. (2001). Chemical heterogeneity in carbonado, an enigmatic polycrystalline diamond. *Earth and Planetary Science Letters*, 185(3), 315-330.
- De S.**, Heaney P.J., Hargraves R.B., Vicenzi E.P., et Taylor P.T. (1998), Microstructural observations of polycrystalline diamond: a contribution to the carbonado conundrum, *Earth and Planetary Science Letters*, 164, pp. 421-433.
- El Goresy A.**, Donnay G. (1968), A new allotriomorphic form of carbon from the Ries Crater, *Science*, 161, pp.363-364.
- Erlish, E.I.** et Dan Hausel W. (2002), *Diamond deposits, Origin, Exploration, and History of Discovery*, Editions SME, 374 p.
- Fettke C.R.** et Struges F.C. (1933), Note on the structure of carbonado or Black diamond, *American Mineralogist*, 18, pp.172-174.
- Frondel C.**, et Marvin U.B. (1967), Lonsdaleite, a hexagonal polymorph of diamond. *Nature*, 214, 587-589. *American Mineralogist*, 52, p.1579.
- Fukura, S.**, Nakagawa, T., et Kagi, H. (2005). High spatial resolution photoluminescence and Raman spectroscopic measurements of a natural polycrystalline diamond, carbonado. *Diamond and related materials*, 14(11), 1950-1954.
- Gaines R. V.**, Skinner H. C., Foord E. E., Mason B., et A. Rosenzweig (1997), *Dana's New Mineralogy*, éditions John Wiley & Sons.
- Galimov, E. M.**, Kaminskiy, F. V., et Kodina, L. A. (1985). New data on carbonado carbon isotope compositions. *Geochem. Int.*, 22, 18-21.
- Garai J.**, Haggerty S.E., Rekh S. et Chance M. (2006), Infra-red absorption investigations confirm the extraterrestrial origin of carbonado diamonds. *Astrophysical Journal*, 653, pp153-156.
- Gerloch** (1924), Über die struktur des schwarzen diamanten, *Journal of Inorganic and General Chemistry*, volume 137, issue1, pp. 331-332.
- Heaney P.J.**, Vincezi E.P., De S., (2005), Strange diamonds: the mysterious origins of carbonado and framesite. *Elements* 1, 2, pp.85-89
- Haggerty, S.E.** (1999) A diamond trilogy: superplumes, supercontinents, and supernovae. — *Science*, 285, pp. 851-860.
- Hainschwang, T.**, Notari, F., Fritsch, E., Massi, L., Breeding, C. M., & Rondeau, B. (2006). Natural "CO 2-rich" Colored Diamonds. *Gems & Gemology*, 42(3).
- Halvorsen, A.**, et Jensen, B. B. (1997). A new colour-change effect. *Journal of Gemmology*, 25, 325-330.
- Harlow G.E.** (1998), *The nature of diamonds*, American Museum of Natural History, AMNH/ Cambridge, 278 pages.
- Huong, P. V.** (1992). Diamond and diamond simulants as studied by micro-Raman spectroscopy. *Materials Science and Engineering: B*, 11(1), 235-242.
- Kagi, H.**, et Fukura (2008) Infrared and Raman spectroscopic observations of Central African carbonado and implications for its origin. *European Journal of Mineralogy*, 20, pp. 387-393.
- Kagi, H.**, Sato, S., Akagi, T., et Kanda, H. (2007). Generation history of carbonado inferred from photoluminescence spectra, cathodoluminescence imaging, and carbon-isotopic composition. *American Mineralogist*, 92(1), 217-224.

- Kagi, H., Takahashi, K., Hidaka, H., et Masuda, A.** (1994). Chemical properties of Central African carbonado and its genetic implications. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(12), 2629-2638.
- Kaminsky, F. V., et Koptil, V. I.** (1993). Rare earth element patterns of carbonado and yakutite: evidence for their crustal origin. *Mineralogical Magazine*, 57, 607-511.
- Kaminsky, F. V.** (1991). Carbonado and yakutite: properties and possible genesis. In *Diamonds: characterization, genesis, and exploration, Proceedings of the Fifth International Kimberlite Conference (Vol. 2, pp. 136-143)*.
- Kaminskiy, F. V.** (1987). Origin of polycrystalline carbonado diamond aggregates. In *Dokl. Akad. Nauk. SSSR (Vol. 294, p. 439)*.
- Kaminski, F. V., Frantsesson, E. V., & Khostova, V. P.** (1974). First information on metals of the platinum group (Pt, Pd, Rh, Ir, Ru, Os) in kimberlitic rocks. In *Dokl Akad Nauk SSSR (Vol. 219, pp. 204-207)*.
- Kanda, H., Suzuki, K., Fukunaga, O., & Setaka, N.** (1976). Growth of polycrystalline diamond. *Journal of Materials Science*, 11(12), 2336-2338.
- Klein C. et Hurlbut Jr C.S.** (1985), *Manual of mineralogy (After J.D.Dana)*, 20th edition, John Wiley & Sons, New York, 599 pages.
- Kletetschka, G., Taylor P.T., Wasilewski P.J., Hill H.G.M.** (2000) Magnetic properties of aggregate polycrystalline diamond: implications for carbonado history. *Earth and Planetary Science Letters*, 181, pp. 279–290.
- Koerbel C., Masaitis V.L., Shafranovsky G.I., Gilmour I., Langenhorst F., et Schrauder M.** (1997) Diamonds from the Popigai impact structure, Russia, *Géologie*, vol.25, n°11, pp.967-970.
- Larousse** (1982) *Grand Dictionnaire Encyclopédique*. "Volume 2." Librairie Larousse
- Masaitis, V. L.** (1998). Popigai crater: Origin and distribution of diamond-bearing impactites. *Meteoritics & Planetary Science*, 33(2), 349-359.
- Masaitis, V. L., S. I. Futergendler, and M. A. Gnevushev** (1972) Diamonds in impactites of the Popigai meteorite crater. *Memoirs All-Union Mineral. Soc., Ser. 2, Part 1*, 108-112.
- Massi, L.**, (2006) *Tourmalines à effet Usambara, Rendez-Vous Gemmologiques de Paris*.
- Mc Call, G.J.H.** (2009), The carbonado conundrum, *Earth-Science Reviews*, 93, pp.85-91.
- Moissan H.** (1895), *Carbon noir du Brésil, La Nature*, page 304.
- Moriyoshi Y., Kamo M., Setaka N., et Sato Y.** (1983), The microstructure of natural polycrystal diamond, carbonado and ballas, *Journal of Materials Science*, 18, pp. 217-224.
- Nadolinny V.A., Shatsky V.S., Sobolev N.V., Twitchen D.J., Yuryeva O.P., Vasilevsky I.A., et Lebedev V.N.** (2003), Observation and interpretation of paramagnetic defects in Brazilian and Central African carbonados, *American Mineralogist*, Volume 88, pp. 11-17.
- Newman, J. A., de Newman Carvalho, D. T., Gandini, A. L., Gomes, N. S., & Rojas, A. J.** (2009). Caracterización mineralógica del diamante de los placeres aluviales del Rio Icaburu, Santa Elena de Uairen, Esatdo de Bolívar, Venezuela, *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 64(3), 472-480.
- Notari F., Hainschwang T., Fritsch E., Massi L., Breeding C.M., Rondeau B., Grobon Caplan C.** (2008) Les caractéristiques spectrales IRTF des diamants dits riches en CO<sub>2</sub> sont-elles représentatives de leurs pressions de formation. 22ème réunion des Sciences de la Terre, Nancy, 21-24 avril 2008. Résumé dans le livre des résumés.
- O'Donoghue, M.** (2006). *Gems: their sources, descriptions and identification*, 6ème édition, Ed. Butterworth-Heinemann, 873 pages.
- Oganov, A. R., Hemley, R. J., Hazen, R. M., & Jones, A. P.** (2013). Structure, bonding, and mineralogy of carbon at extreme conditions. *Rev Mineral Geochem*, 75(1), 47-77.
- Orlov, Y.L.** (1979), *The mineralogy of the diamond*, John Wiley & Sons, New York, 235 p.
- Ozima, M., M. Tatsumoto** (1997): Radiation-induced diamond crystallization: Origin of carbonados at its implication on meteoritic nano-diamonds. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61, pp. 369–376.58, numéro 12, pp. 2629-2638.
- Ozima, M., Zashu S., Tomura K., Matsuhisa Y.** (1991) Constraints from noble-gas contents on the origin of carbonado diamonds. *Nature*, 351, pp. 472-474.
- Pagel-Theisen V.** (2001), *Diamond Grading ABC: Handbook for Diamond Grading: Quality, Evaluation of Colour, Clarity, Cut and Weight with 450 Illustrations and 5 Tables, Diamond Imitations*, 9th edition, Rubin & Son, Antwerp, Belgique, 320 pages.
- Petrovsky, V.A., Shiryayev, A.A., Lyutoev, V.P., Sukharev, A.E., Martins, M.** (2010), Morphology and defects of diamond grains in carbonado: clues to carbonado genesis, *European Journal of Mineralogy*, 22, pp.35.47.
- Pline L'ancien** (traduit par Émile Littré), *Histoire naturelle*, volume XXXVII : Au sujet des pierres précieuses, chap. XV, « Collection des Auteurs latins », Paris.
- Rangel, J.J.A., Monteiro, S.N., Bobrovitchii, G.S., Skury, A.L.D.** (2008), Microstructural characteristics of brazilian graphite produced carbonado diamond, *Matéria*, vol.13, N°1.
- Radovic, L. R.** (2004) *Chemistry & Physics of Carbon (Vol. 29)*. CRC Press, 448 pages.
- Roberts, W.L., Campbell, T.J. et Rapp Jr., J.R.** (1990), *Encyclopedia of Minerals*, Eds. Chapman & Hall, New York, 979 pages.
- Robinson, D.N.** (1978): The characteristics of natural diamond and their interpretation. *Minerals Science*, 10, pp. 55–72.
- Shibata, K., H. Kamioka, F.V. Kaminsky, V.I. Koptil, D.P. Svisero** (1993) Rare earth element patterns of carbonado and yakutite: evidence for their crustal origin. *Mineralogical Magazine*, 57, pp. 607–611.
- Smith, J.V., Dawson, J.B.** (1985) Carbonado diamond aggregates from early impacts of crustal rocks. *Geology*, 13, pp. 342–343.

- Smith**, D. C., et Godard, G. (2009). UV and VIS Raman spectra of natural lonsdaleites: Towards a recognised standard. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 73(3), 428-435.
- Svisero**, D.P. (1995), Distribution and origin of diamonds in Brazil: an overview, *Journal of Geodynamics*, Volume 20, N°4, pp. 493-514.
- Tikov** S.V., Shigley J.E., Breeding C.M., Mineeva R.M., Zudin N.G., et. Sergeev A.M (2008) Natural-Color Purple Diamonds from Siberia, *Gems & Gemology*, vol.XLIV, pp. 56-64.
- 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*, 39(3), 200-209.
- Titkov**, S.V., Gorshkov A.I., Vinokurov S.F., Bershov L.V., Solodov D.I., Sivtov A.V. (2001) Geochemistry and genesis of carbonado for Yakutian diamond deposits. *Geochemistry International*, 39, pp. 228-236.
- Trueb** L.F. et **De Wys** E.C. (1971) Carbon from Ubangui, a microstructural study, *The American Mineralogist*, vol.56 (7-8), 1251-1268.
- Trueb** L.F. et **Butterman** W.C. (1969), Carbonado: a microstructural study, *The American Mineralogist*, Vol. 54, pp.412-425.
- Vleeschdrager** E. (1997), *Le diamant, réalité et passion*, Editions du Perron, Belgique, 267 pages.
- Webster**, R. (1962) *Gems; Their sources, descriptions and identification*, Edition Butterworths, 792 pages.
- Yelisseyev**, A., Meng, G. S., Afanasyev, V., Pokhilenko, N., Pustovarov, V., Isakova, A., et Lin, H. Q. (2013) Optical properties of impact diamonds from the Popigai astrobleme. *Diamond and Related Materials*, 37, 8-16.
- Yokochi** R., Ohnenstetter D., Sano Y. (2008), Intragrain variation in  $\delta^{13}\text{C}$  and nitrogen concentration associated with textural heterogeneities of carbonado, *The Canadian Mineralogist*, Volume 46, pp. 1283-1296.
- Yokochi** R., Sano Y., Takahata N., Terada K., Ozima M., et Chaves M.L.S.C. (2000), Constraints on the origin of carbonado from C and N isotopes in diamond matrix and studies of inclusion minerals, *Journal of Conference Abstracts*, Volume 5(2), page 1114.
- Zaitsev** A.M. (2001), *Optical properties of diamond, a data handbook*, Edition Springer, Berlin, 502 pages.

<http://rruff.info>

<http://www.mindat.org>

<http://www.thefullwiki.org>