

2007

Diplôme d'Université de Gemmologie

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

Par
M. Aurélien Delaunay

**L'Hydrogène dans le Diamant
et
Etude d'un Diamant Fibreux**

Soutenu publiquement le 15/10/2007
Au Département des Sciences de la Terre et de l'Univers
Devant la commission d'examen composée de :

M. E. Fritsch	<i>Professeur</i>	Président
M. B. Rondeau	<i>Maître de Conférences</i>	Examineur
M. H. Garcia-Guillerminet	<i>Dir. du Laboratoire Français de Gemmologie</i>	Examineur
M. F. Notari	<i>Dir. GemTechLab</i>	Examineur
M. B. Lasnier	<i>Professeur émérite</i>	Invité

Image de couverture : Diamant octaédrique brun vert de 2,44 ct.

Sommaire

Remerciements	p. 4
Motivations	p. 5
Liste des Abréviations	p. 6
Introduction générale	p. 7
I. Etat des connaissances sur le diamant	p. 8
1. Généralités sur le diamant	p. 8
1.1 Caractéristiques du diamant	p. 8
1.2 Formation du diamant	p. 9
2. Classification du diamant	p. 11
2.1 Diamants de type I	p. 13
2.2 Diamants de type II	p. 15
3. Défauts et impuretés dans le diamant	p. 16
4. Synthèse du diamant	p. 18
4.1 HPHT : Haute Pression, Haute Température	p. 18
4.2 CVD : Chemical Vapor Deposition	p. 19
5. Traitements du diamant	p. 20
5.1 Irradiation	p. 20
5.2 Chauffage	p. 20
5.3 Remplissage de fracture	p. 21
5.4 Laser	p. 21
5.5 Enrobage synthétique	p. 21
II. Etude sur l'hydrogène dans le diamant	p. 22
1. L'hydrogène dans le diamant	p. 22
1.1 Positions théoriques de l'hydrogène dans le réseau	p. 22
1.2 Spectroscopie infrarouge	p. 25
1.2.1 Le système à 3107 cm^{-1}	p. 25
1.2.2 Le système à 3236 et 4703 cm^{-1}	p. 25
1.2.3 Systèmes mineurs	p. 26
1.2.4 Les diamants riches en hydrogène	p. 26
1.3 Spectroscopie UV-Vis-PIR	p. 28
1.3.1 Famille des diamants bruns à jaune-gris à verts	p. 28
1.3.2 Famille des diamants gris à bleus à violets	p. 30
1.3.3 Famille des diamants caméléons	p. 31

1.3.4	Famille des diamants blancs	p. 31
1.3.5	Famille des diamants jaunes à oranges à bruns de type Ib et diamants « ABC »	p. 32
1.3.6	Famille des diamants jaunes à oranges de type Ia	p. 32
2.	Matériel et méthodes	p. 33
2.1	Description des échantillons	p. 33
2.2	Méthodes	p. 35
2.2.1	Spectroscopie UV-VIS-PIR	p. 35
2.2.2	Spectroscopie infrarouge	p. 36
3.	Résultats	p. 38
3.1	Diamants gris à bleus à violets	p. 38
3.2	Diamants bruns à jaunes à verts	p. 39
3.3	Diamants caméléons	p. 42
3.4	Récapitulatif des absorptions liées à l'hydrogène en UV-Vis-PIR	p. 43
4.	Discussion - Conclusion	p. 43
III.	Etude d'un diamant fibreux	p. 44
1.	Les diamants fibreux	p. 44
2.	Matériels et méthodes	p. 44
2.1	Description de l'échantillon	p. 44
2.2	Méthodes	p. 46
2.2.1	DiamondView	p. 46
2.2.2	Spectroscopie infrarouge	p. 46
2.2.3	Microsonde Raman	p. 46
3.	Résultats	p. 47
3.1	Figures de croissance	p. 47
3.2	Nature des inclusions	p. 48
3.2.1	Absorptions infrarouges	p. 48
3.2.2	Analyse Raman	p. 52
4.	Discussion - Conclusion	p. 53
IV.	Conclusion générale et Perspectives	p. 55
V.	Références Bibliographiques	p. 56
VI.	Annexes	p. 60
	Liste des Figures	p. 66
	Liste des Tableaux	p. 69

Remerciements

Je tiens à remercier toutes les personnes qui m'ont aidé dans la réalisation de ce travail, qu'elles perçoivent dans ces quelques lignes toute ma sympathie.

Tout d'abord, merci à tous les membres du jury d'avoir accepté d'évaluer ce travail.

Prof. Emmanuel Fritsch, pour son aide dans le long apprentissage de la gemmologie, ainsi que les docteurs et futurs docteurs Eloïse Gaillou, Stefanos Karamelas, Laurent Massi, pour leurs aides et leurs conseils depuis mon stage de Master 2 Recherche sur les opales en 2004.

M. Franck Notari pour le prêt d'échantillons ainsi que ses conseils depuis 2003.

M. Benjamin Rondeau pour son aide sur le diamant fibreux.

M. Héja Garcia Guillerminet, ainsi que mes collègues du Laboratoire Français de Gemmologie, pour le prêt d'échantillons et pour leur aide.

Mes camarades et amis du DUG pour les bons moments passés et à venir.

Je ne remerciais jamais assez ma famille qui m'a aidé et soutenu dans tous mes choix notamment depuis le baccalauréat et même avant... Un merci particulier aussi à Sab, partenaire de tous les jours, sans elle, ce mémoire n'aurait pas été aussi lisible et clair...

Enfin merci à Pascal Entremont pour m'avoir fait découvrir le monde des pierres précieuses.

Motivations

Ce mémoire a été rédigé dans le cadre du Diplôme d'Université de Gemmologie (DUG) de l'Université de Nantes. Ma passion prononcée pour les sciences de la Terre et de l'Univers et plus particulièrement pour celle des pierres précieuses, m'a poussé à vouloir approfondir mes connaissances sur les gemmes. J'ai étudié les sciences de la Terre et de l'Univers pendant 5 ans aux Universités d'Angers et de Nantes. Dans le même temps, j'ai voulu me spécialiser dans les gemmes avec un stage sur les saphirs du Cachemire au laboratoire GemTechLab (Genève, Suisse) en 2004 sous la direction de M. Franck Notari. L'année suivante, j'ai eu la chance de faire un stage de 6 mois lors de mon Master 2 Géosciences Planétaires sous la direction du Pr. Emmanuel Fritsch. Ce stage était basé sur l'étude géochimique des opales (ce stage s'intégrant dans la thèse de M^{elle} Eloïse Gaillou soutenue en septembre 2006). A la fin de mon stage de Master 2 sur les opales, le Prof. Emmanuel Fritsch m'a proposé un sujet sur les diamants qui se voulait être la continuité d'une thèse achevée en septembre 2006 par M. Laurent Massi. L'un des sujets abordés lors de sa thèse a été l'hydrogène dans le diamant. Il nous a semblé alors que cet axe de recherche pouvait être plus approfondi et pourrait faire l'objet d'un sujet de DUG.

Le diamant, gemme très courante en gemmologie, est une pierre particulière par sa formation, sa grande variabilité morphologique, structurale et chimique. Il fallait que je me familiarise avec cette pierre afin de parvenir à mon objectif professionnel qui est devenir expert/chercheur dans un laboratoire gemmologique.

La formation du DUG m'a permis de me familiariser avec le diamant, de me servir de nombreuses techniques (spectromètres UV-Vis, Infrarouge, Raman, DiamondView...). J'ai pu apprendre beaucoup de choses sur le diamant, notamment sa classification et ses divers défauts. L'étude du diamant fibreux m'a permis de connaître encore plus les diverses facettes du diamant et de faire une étude de ses inclusions.

Liste des Abréviations

cm : centimètre

CVD : Chemical Vapor Deposition

GPa : gigapascal

HPHT : Haute Pression Haute Température

IR : infrarouge

K : Kelvin

km : kilomètre

nm : nanomètre

PIR : Proche Infrarouge

ppm : partie par millions

UV : ultraviolet

V : vacancy (lacune)

Vis : visible

W : anomalie de Wood

Introduction générale

Le diamant est l'un des matériaux les plus étudiés au monde en raison de sa forte valeur marchande et de ses caractéristiques physiques exceptionnelles (dureté, isolant, conducteur thermique...). Il est principalement constitué de carbone (C) et se forme à des profondeurs et pressions importantes (150 kilomètres (km), 4 gigapascals (GPa)). Il contient de nombreuses impuretés comme l'azote (N), le bore (B), le nickel (Ni) et l'hydrogène (H). Cette dernière impureté a fait l'objet de nombreuses études, depuis sa découverte par Charrette en 1959. Aujourd'hui, l'évolution des techniques permet de cerner un peu plus les mécanismes d'introduction de cet élément dans le réseau du diamant. Il a été démontré que l'hydrogène s'incorporait facilement dans les diamants synthétiques CVD (Chemical Vapor Deposition) : (Titus *et al.*, 2006). Cependant, l'incorporation d'hydrogène dans les diamants synthétiques n'est pas régie de la même manière que pour les diamants naturels. Il faut aussi tenir compte que tout l'hydrogène présent dans les diamants n'est pas obligatoirement actif en infrarouge et en UV-Visible.

Le but de cette étude est, dans une première partie, de synthétiser tous les travaux scientifiques au sujet de l'hydrogène dans le diamant. Une étude basée sur la spectrométrie UV-Visible de quelques diamants riches en hydrogène a permis de réviser la classification de ces diamants sur la base de leur spectre. Dans une deuxième partie, un diamant fibreux provenant de la collection du Laboratoire Français de Gemmologie a été analysé. Son spectre infrarouge contient des absorptions atypiques, ce type de diamant ayant la particularité de contenir diverses inclusions comme des carbonates, phosphates, eau et silicates (Klein-Ben David *et al.*, 2006). Une étude du spectre infrarouge de ce diamant a été réalisée afin de déterminer ses inclusions et émettre des hypothèses sur sa formation.

I. Etat des connaissances sur le diamant

1. Généralités sur le diamant

1.1 Caractéristiques du diamant

Le diamant est un minéral constitué d'atomes de carbone (C) tout comme ses trois polymorphes le graphite, la chaoite et la lonsdaleite. Leur différence réside dans l'agencement et la structure de leurs atomes. Le diamant cristallise dans le système cubique et se trouve le plus souvent sous les formes octaédrique et cubique (il peut aussi y avoir des croissances mixtes, Figure 1), alors que les autres polymorphes cristallisent dans le système hexagonal.



Figure 1 : Schémas de diamants à croissance mixte cubique et octaédrique (modifié d'après Rondeau *et al.*, 2004)

Il existe trois modes de croissance des diamants : octaédrique, cuboïde et fibreux. Les modes octaédrique et cuboïde sont des modes de croissance selon les faces de l'octaèdre et du cube. Ces morphologies sont les plus répandues et sont caractéristiques des minéraux cubiques (ex : fluorite, grenat, etc.). Les diamants fibreux sont constitués de fibres correspondant chacune à un octaèdre allongé suivant une direction (111). Ce mode de croissance est rapide et très favorable à l'incorporation d'inclusions sub-microscopiques comme des fluides aqueux, des carbonates, phosphates ou silicates (cf. Chapitre III, Rondeau *et al.*, 2007).

Le diamant est le matériel le plus dur existant sur Terre. Il est utilisé en abrasion et en découpe grâce à ses propriétés mécaniques. Il possède un coefficient de frottement très faible ainsi que le module de Young (ou module d'élasticité longitudinale) le plus élevé (1 000 GPa) d'où sa rigidité (Référence internet 1). Cette caractéristique est aussi mise à profit dans la

presse à enclume diamant utilisée en géologie expérimentale pour atteindre des pressions équivalentes à plusieurs GPa.

Il possède également des propriétés thermiques et électriques très intéressantes pour les métiers de l'industrie comme une conductibilité thermique élevée ou une forte capacité d'isolation électrique.

1.2 Formation du diamant

Le diamant est une forme métastable du carbone sur Terre, c'est-à-dire qu'il ne devrait pas être stable dans les conditions où on l'observe, à la surface du globe. Il se forme à 150 km de profondeur et plus, à des pressions et des températures de l'ordre de 4 GPa et 1200 à 1400 degrés Celsius (°C).

Les diamants se forment dans le manteau supérieur (enveloppe de la Terre située entre 150 et 670 km environ) ; ils peuvent ainsi être d'origine péridotitiques ou éclogitiques selon la nature des inclusions qu'ils contiennent. Des inclusions d'olivine, de pyroxène, de chromite ou de grenat riche en magnésium (pyrope) caractérisent un milieu de formation péridotitique. D'autres inclusions plus rares comme celles de grenat riche en calcium (grossulaire) et de pyroxène riche en sodium (omphacite) caractérisent une origine plus profonde relative aux éclogites. Après leur formation, les diamants sont ensuite brassés par les cellules convectives du manteau et stockés sous la croûte des anciens continents à environ 150 km de profondeur (Figure 2). Dans ces zones de stockage, il peut y avoir une augmentation de pression amenant à des éruptions volcaniques. Ces éruptions font remonter le magma qui échantillonne le manteau terrestre et la croûte. Mais, la caractéristique particulière de ces éruptions est la vitesse de cette remontée. En effet, si la remontée était classique, le diamant aurait le temps de se transformer dans sa forme basse pression-basse température : le graphite. Ce type de volcanisme cataclysmique est appelé kimberlitique (du nom de la célèbre mine d'Afrique du Sud : Kimberley). Les gisements kimberlitiques, type le plus courant de gisement, se sont formés à travers des cratons archéens, c'est-à-dire des croûtes continentales anciennes (antérieures à -2,5 milliards d'années). Une autre sorte de gisement existe, le gisement lamproïtique qui eux se sont formés en traversant des cratons moins anciens datant du Protérozoïque (entre -542 millions d'années et -2,5 milliards d'années). Seul exemple de ce type de gisement, celui d'Argyle en Australie (Figures 2 et 3, gisement 22).

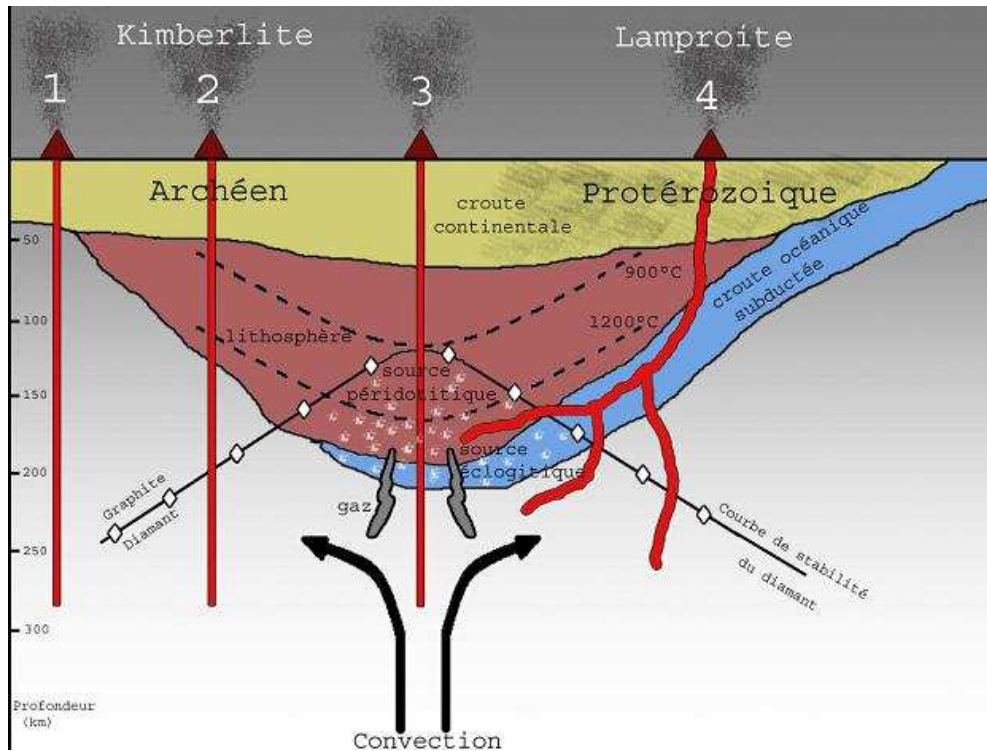


Figure 2 : Coupe schématique de 4 gisements kimberlitiques et lamproïtiques (les gisements 1 et 2 étant stériles, car ils ne traversent pas de zones de stockage des diamants). Les deux sources de diamants sont représentées : péridotitique et éclogitique. Les diamants sont stockés dans leur zone de stabilité, sous les croûtes continentales anciennes et profondes de l'Archéen (gisement 3) et du Protérozoïque (gisement 4, ex : Argyle ; modifié d'après Haggerty *et al.*, 1986).

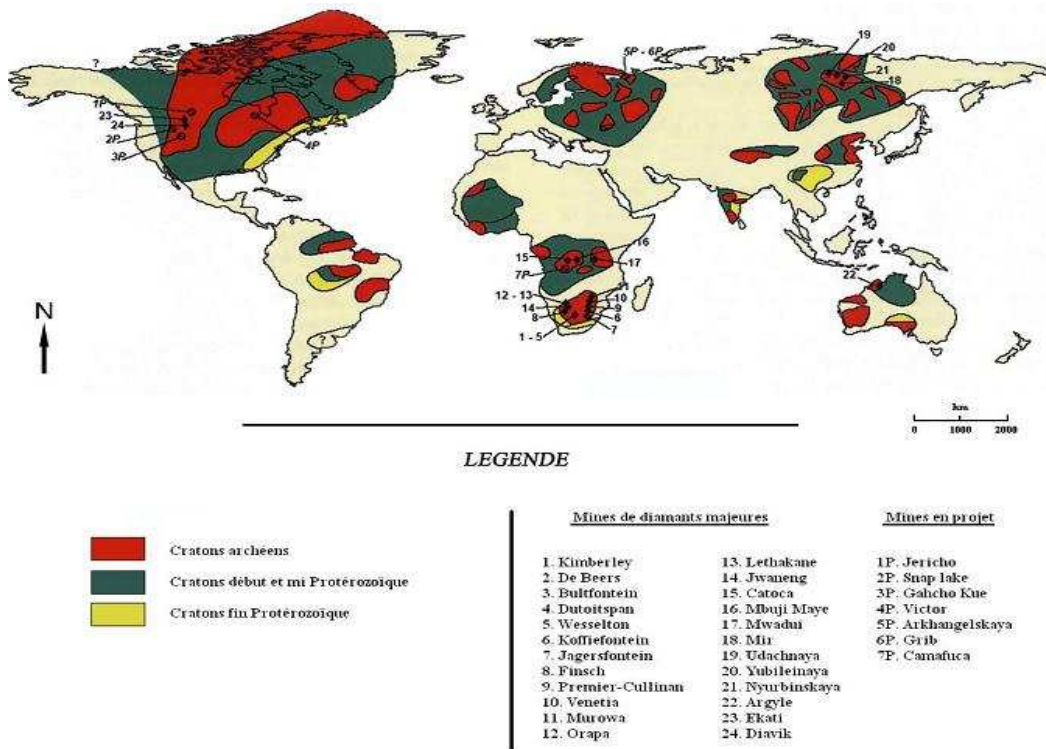


Figure 3 : Carte mondiale des gisements majeurs de diamants localisés sur les croûtes continentales anciennes, principalement des cratons archéens mis à part pour le gisement d'Argyle (22) sur un craton protérozoïque (modifié d'après Janse, 2007).

2. Classification du diamant

De nombreuses études ont été réalisées afin de caractériser au mieux le diamant. Robertson et ses collègues, en 1934, ont différencié deux types de diamants. Les diamants de **type I** qui ne sont pas transparents au rayonnement UV et les diamants de **type II** qui au contraire le sont et ce jusqu'à environ 230 nanomètres (nm) (Fritsch et Scarratt, 1992). Kaiser et Bond en 1959 ont permis de préciser cette classification grâce à la teneur en azote sous forme d'impuretés dans le réseau. En effet, les diamants de **type I** contiennent une quantité significative d'azote, pouvant atteindre 4000 parties par millions (ppm ; Zaitsev, 2001), tandis que les diamants de **type II** en sont quasiment dépourvus (< 2 ppm, inobservable avec un spectromètre d'absorption (Woods, 1992)). La technique utilisée aujourd'hui pour définir et classer les diamants est la spectrométrie vibrationnelle d'absorption en infrarouge car c'est dans ce domaine de longueur d'onde que les absorptions dues à l'azote sont visibles.

- Spectrométrie Raman

Le spectre d'un diamant pur, monocristallin, sans aucune impureté, ne présente qu'une seule raie fine à 1332 cm^{-1} avec une largeur à mi-hauteur de $1,5\text{ cm}^{-1}$. Elle correspond à un mode de vibration T_{2g} du carbone (Figure 4 ; Knight et White, 1989).

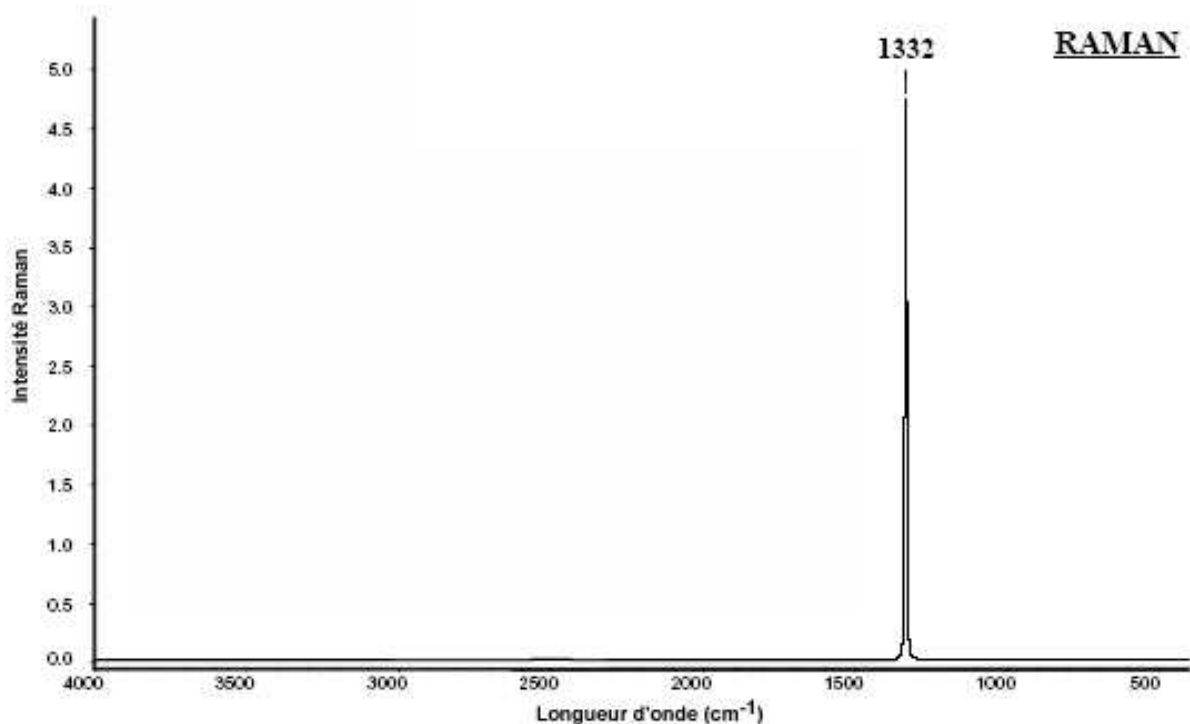


Figure 4 : Spectre Raman d'un diamant présentant la raie fine à 1332 cm^{-1} (obtention du spectre Laurent Massi).

- Spectroscopie infrarouge

Le spectre infrarouge d'un diamant est subdivisé en 3 parties correspondant chacune à une zone de vibration faisant intervenir un nombre de phonons, ou particules élémentaires de vibration, précis (zones à 1, 2 et 3 phonons ; Figure 5). Au-delà de 3 phonons, les probabilités de transitions sont trop faibles pour être mesurables.

Pour des raisons de symétrie au sein de la structure diamant, la zone à 1 phonon est interdite en infrarouge alors qu'elle est permise en Raman. Elle s'étend de 400 à 1500 cm^{-1} . Elle est appelée « zone des défauts » ou « région de l'azote ». Certains défauts dans le diamant peuvent faire apparaître la bande Raman, à 1332 cm^{-1} , dans un spectre infrarouge.

La zone à 2 phonons est comprise quand à elle entre 1500 et 2700 cm^{-1} . Elle correspond à la zone des bandes d'absorption intrinsèques du diamant.

Cette zone est suivie de la zone à 3 phonons qui continue jusqu'à 3900 cm^{-1} environ.

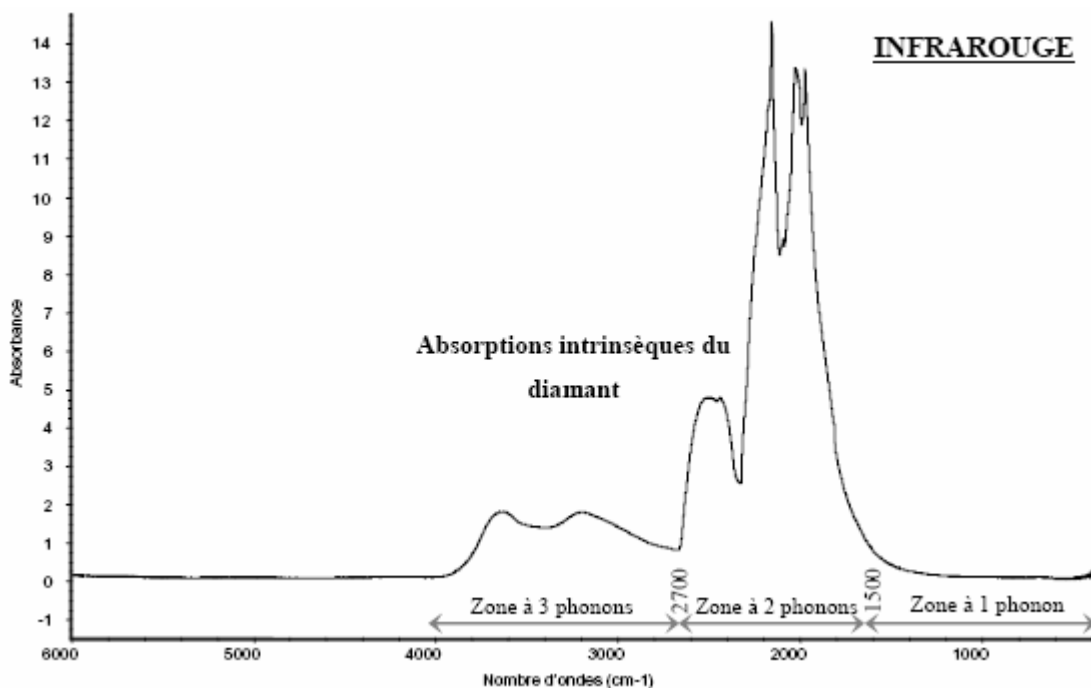


Figure 5 : Spectre infrarouge d'un diamant subdivisé en trois zones (obtention du spectre Laurent Massi).

Le spectre intrinsèque du diamant est connu et très bien répertorié. Les absorptions qui vont modifier ce spectre, notamment dans la zone à un phonon, vont être causées par des impuretés ou des éléments en traces au sein du réseau. La classification des diamants va alors être définie sur la base de ces absorptions.

2.1 Diamants de type I

Les diamants de type I (types Ia et Ib) sont caractérisés par la présence d'azote. Les diamants de type Ia contiennent des atomes d'azote agrégés alors que les diamants de type Ib contiennent des atomes d'azote isolés.

Diamants de type Ia : Parmi les diamants de type Ia, on peut distinguer deux types selon le style d'agrégation des atomes d'azote : IaA et IaB.

Diamants de type IaA : l'azote se trouve sous la forme d'**agrégats A** qui sont formés de deux atomes d'azote substitués. La symétrie de l'agrégat est C_{3v} . En infrarouge, cet agrégat, visible dans la zone à un phonon, est représenté par une bande principale à 1280 cm^{-1} et une bande à 1212 cm^{-1} (Figure 6). Ces diamants sont relativement courants.

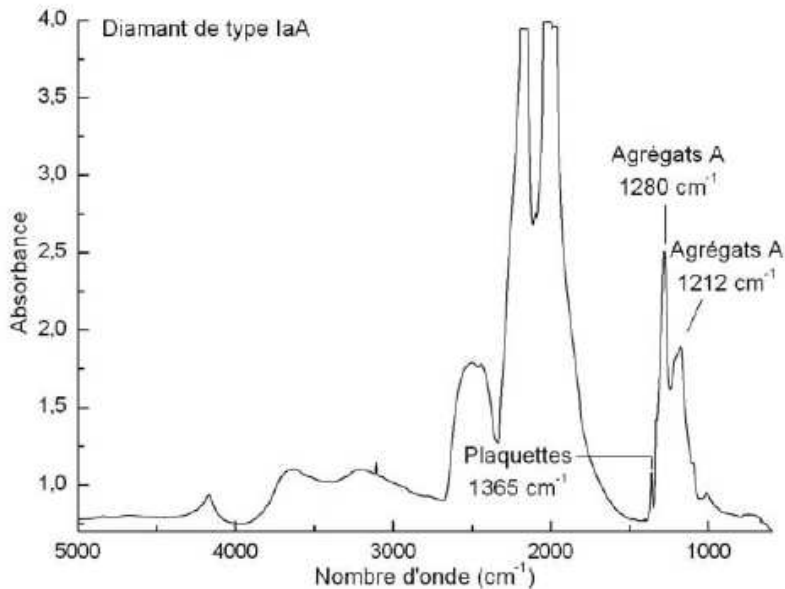


Figure 6 : Spectre infrarouge d'un diamant de type IaA (Réf : dia512). Ce type de diamant est caractérisé par la présence d'agrégats A représenté par des pics à 1280 cm^{-1} et 1212 cm^{-1} . De plus, la présence de plaquettes dans ce diamant est visible grâce au pic à 1365 cm^{-1} (obtention du spectre : Laurent Massi).

Diamants de type IaB : l'azote se trouve sous la forme d'**agrégats B** qui sont formés par l'association de quatre atomes d'azote autour d'une lacune de carbone dans une symétrie tétraédrique. Cet agrégat est visible en infrarouge dans la zone des défauts. Il est représenté par des pics fins à 1332 cm^{-1} , 1180 cm^{-1} (avec un épaulement à 1096 cm^{-1}) suivi d'un autre à 1010 cm^{-1} (Woods, 1992). Ces diamants sont peu courants.

Diamants de type IaAB : diamants possédant des agrégats A et B en proportions variables. Ce type de diamant est très courant. La proportion d'agrégats A par rapport à celle d'agrégats B peut être signalée par les symboles > et < (Figure 7).

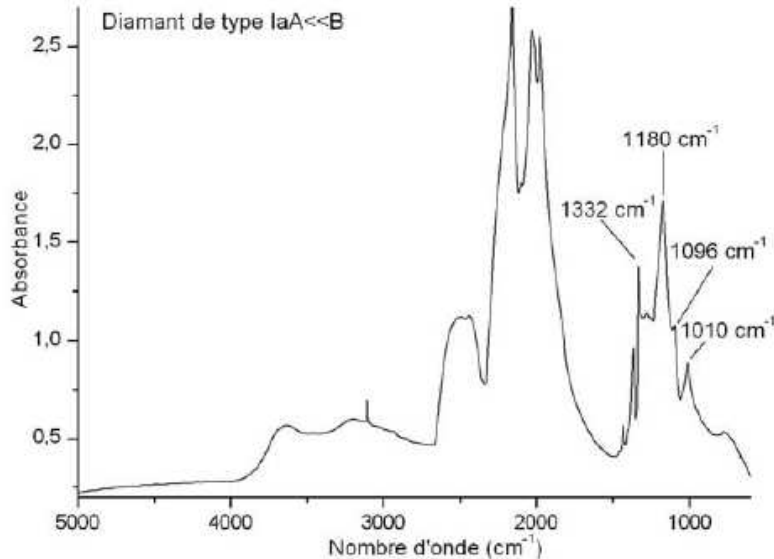


Figure 7 : Spectre infrarouge d'un diamant brun rosé de type IaA<<B. Les agrégats B sont identifiés grâce à la présence de pics d'absorptions à 1010, 1096, 1180 et 1332 cm^{-1} (Obtention du spectre : Laurent Massi).

Absorption B' : ces diamants contiennent de l'azote qui s'est aggloméré jusqu'à former des **plaquettes**. Ces défauts plans suivant (001) sont formés par l'association d'atomes de carbone et d'azote lorsque le diamant est riche en azote. Ils ont été observés au microscope électronique à transmission par Evans et Phaal (1962). La dimension des plaquettes varie de quelques nanomètres à quelques micromètres. Leur présence dans un diamant est visible grâce à la bande d'absorption à 1365 cm^{-1} environ.

Diamants de type Ib : l'azote est incorporé lors de la croissance du diamant sous la forme d'atome isolé sur un site carbone (**centre C ou N**). Ces diamants sont très rares naturellement (0,1% environ ; Woods, 1992) mais très répandu parmi les synthétiques. Ce défaut est visible en infrarouge au niveau de la zone des défauts par des absorptions à 1130 cm^{-1} et 1344 cm^{-1} accompagné par un pic à 1240 cm^{-1} (Figure 8, Woods et Collins, 1983). L'intensité de ces pics est proportionnelle à la teneur en azote dans le diamant.

Diamants de type IaAB+Ib : également appelés diamants « ABC » car contenant des agrégats A, B et des centres C.

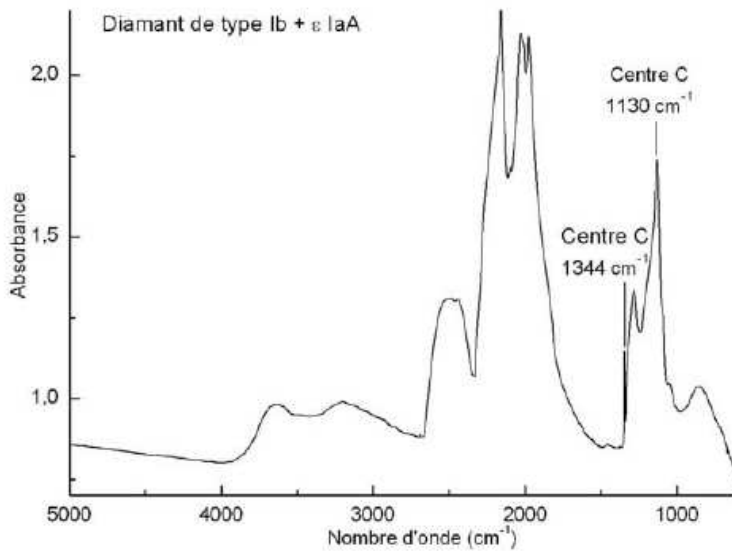


Figure 8 : Spectre infrarouge d'un diamant synthétique russe de type Ib >> IaA, montrant le centre C (spectre obtenu par L. Massi ; Massi, 2006).

2.2 Diamants de type II

Les diamants de type II, seulement 1 à 2% des diamants naturels, ne montrent aucune trace des absorptions liées à l'azote sur leur spectre infrarouge (Zaitsev, 2001).

Diamants de type IIa : ce sont les diamants « purs » et isolants électriques. Ils ne contiennent aucune impureté ou défaut visible en infrarouge. La zone à un phonon est pratiquement vierge de toute absorption (Figure 9). Ces diamants sont transparents aux UV jusqu'à 230 nm (cf. p.11).

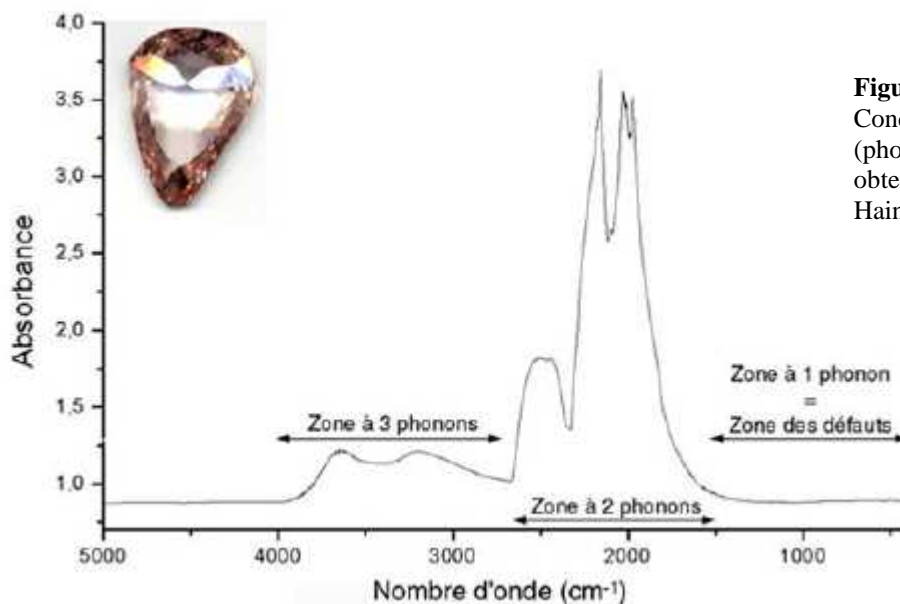


Figure 9 : Spectre infrarouge du Grand Condé, diamant « pur » de type IIa (photographie : Benjamin Rondeau, obtention du spectre : Thomas Hainschwang).

Diamants de types IIb : ces diamants contiennent du bore (B) en substitution au carbone. Ce type de diamant possède une caractéristique intéressante du fait de sa teneur en B (supérieure à celle de l'azote) : c'est un semi-conducteur électrique contrairement aux autres diamants qui sont des isolants. La concentration en B dans les diamants naturels est de l'ordre de 1 à 5 ppm (Chrenko et Strong, 1975). Ces diamants sont bleus à gris car la présence de B engendre des absorptions dans le visible et notamment du rouge responsable de la couleur bleue. Les principaux pics de ces diamants en infrarouge sont : 1290 cm^{-1} et ceux à 2456, 2800, 2931 et 4090 cm^{-1} (Figure 10).

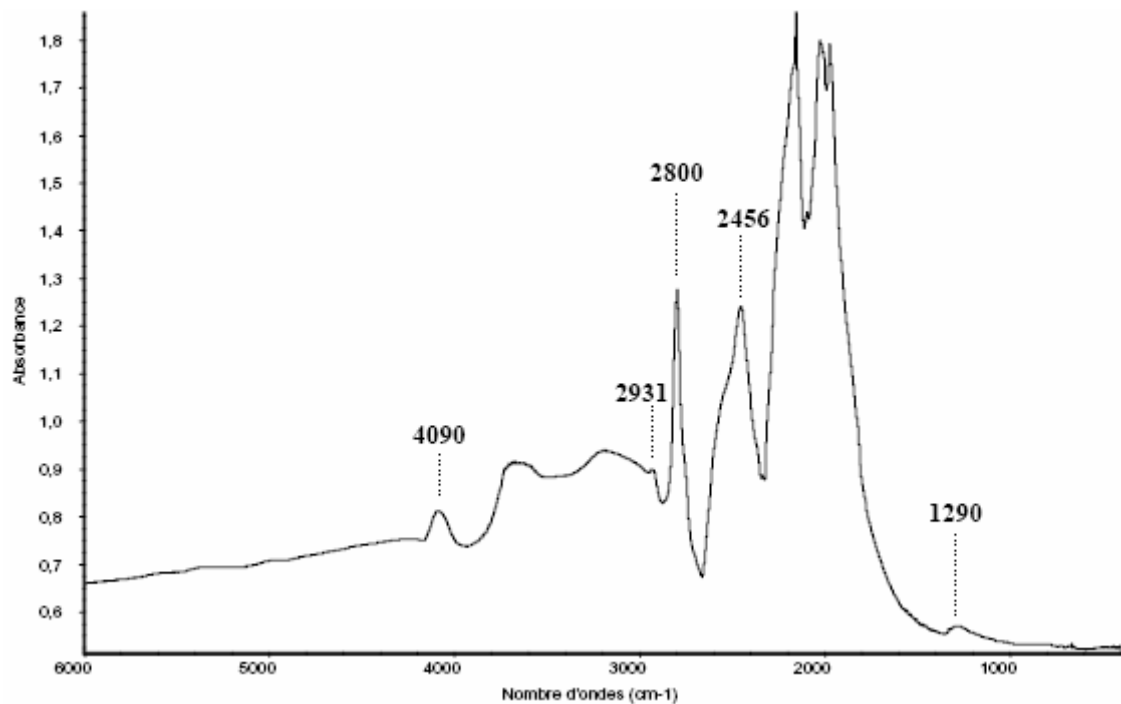


Figure 10 : Spectre infrarouge typique d'un diamant de type IIb, avec les absorptions caractéristiques dues au bore : 1290, 2456, 2800, 2931 et 4090 (obtention du spectre : L. Massi).

3. Défauts et impuretés dans le diamant

Les défauts dans le diamant sont principalement dus à l'incorporation d'atomes d'azote dans le réseau. Mais il existe aussi d'autres éléments qui viennent s'insérer dans le diamant comme le nickel (Ni), le bore (B), le soufre (S), le phosphore (P) et surtout l'hydrogène (H) qui est la troisième impureté majeure dans le diamant, après l'azote et l'oxygène (O) n'induisant pas d'absorption dans le visible et le proche infrarouge. En plus des agrégats A et B, centre C et plaquettes décrits précédemment, voici les autres défauts communément présents dans les diamants :

Lacune V (pour vacancy) : un atome de carbone manque dans le réseau et laisse un site vacant ainsi que 4 liaisons insaturées. Ce défaut peut être créé par irradiation naturelle ou artificielle.

Centre N-V : ce défaut s'appelle ainsi car il associe une lacune V sur deux sites carbone adjacents avec un atome d'azote (centre N). Il peut avoir plusieurs états de charge : $N-V^{\circ}$ qui laisse trois liaisons insaturées (Bursill et Glaisher, 1985) avec une absorption à zéro phonon à 575 nm, et $N-V^{-}$ qui laisse deux liaisons insaturées avec une absorption à zéro phonon à 637 nm. Ces deux absorptions présentent une structure vibronique dans le visible qui est faible pour $N-V^{\circ}$ et forte pour $N-V^{-}$, par exemple dans certains diamants roses traités (Gaillou, 2005).

Centre H3 : c'est l'association d'un agrégat A et d'une lacune V, laissant deux liaisons insaturées (Bursill et Glaisher, 1985). Ce défaut a une absorption à zéro phonon à 503 nm et possède une structure vibronique dans le visible. Le centre H3 provoque l'absorption du bleu et l'apparition de la couleur jaune.

Centre H4 : c'est l'association d'un agrégat B avec une lacune V sans liaison insaturée (Collins, 1982). Ce défaut a une absorption à zéro phonon à 496 nm et possède une structure vibronique dans le visible. Ce centre H4 provoque, tout comme le centre H3, l'absorption du bleu et l'apparition de la couleur jaune.

Centre N3 : ce défaut est formé par l'association de trois atomes d'azote autour d'une lacune de carbone (Bursill et Glaisher, 1985). Il est produit lors du passage de l'agrégat A à l'agrégat B et se retrouve très fréquemment dans les diamants de type Ia où il se développe en parallèle des agrégats B (Woods, 1992). De plus, l'intensité du centre N3 est normalement proportionnelle à celle des bandes d'absorption dues aux plaquettes et aux agrégats B (Woods, 1986). Il présente une absorption à zéro phonon à 415 nm qui possède une structure vibronique dans le visible. N3 possède plusieurs états excités dans le gap, dont un correspond à une absorption notée **N2** à 478, 462 et 452 nm. Le centre N3 absorbe dans le violet alors que N2 absorbe dans le bleu ce qui provoque une couleur jaune.

Centre N4 : le centre N4 est très courant dans les diamants de type I. Il est attribué à une transition électronique orientée perpendiculairement à la transition du centre N3. Les bandes d'absorption caractéristiques du centre N4 sont une bande principale à 344 nm et une autre à 348 nm (Zaitsev, 2001).

Centre N5 : le centre N5, courant dans les diamants de type IaA, est attribué à des transitions internes des agrégats A. Il se distingue par une absorption à 329 nm (Zaitsev, 2001).

Autres impuretés :

Les défauts liés au nickel (Ni) : l'impureté Ni dans les diamants a été observée pour la première fois dans un diamant synthétique polycristallin formé à haute température et haute pression à partir d'un solvant contenant du nickel (Loubser et Van Ryneveld, 1966). Il existe dans les diamants de nombreux centres différents liés au nickel. Ils ont été répertoriés par Noble et collègues en 1998 et nommés de NE1 à NE7. Récemment, des centres contenant du nickel, toujours lié à l'azote, ont été mis en évidence dans des diamants bleus naturels riches en hydrogène provenant de la mine d'Argyle (Australie) (Noble *et al.*, 1998). Il s'agit de centre NE2 (Ni entouré de 3 atomes d'azote voisins) et d'un autre centre visible seulement dans les diamants naturels se présentant sous la forme d'un atome de nickel sur un site carbone avec un atome d'azote sur un des 4 sites carbone les plus proches. Les centres liés au nickel sont visibles en résonance paramagnétique électronique (RPE), en luminescence ainsi qu'en absorption (Noble *et al.*, 1998).

4. Synthèse du diamant

Il existe trois types de synthèse du diamant : Haute Pression – Haute Température (HPHT), par dépôt en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition, CVD) et enfin, la synthèse balistique. Cette dernière est basée sur l'impact de gazes à très grande vitesse et permet la synthèse de diamants micrométriques inutilisables en joaillerie (Kryukov, 1999).

4.1 HPHT : Haute Pression - Haute Température

Le principe de cette méthode est de mettre en solution du carbone à HPHT dans la zone de stabilité du diamant. La solution utilisée est composée de métaux fondus : Ni, Fe (fer), Co (cobalt), Mn (manganèse), le diamant étant plus soluble dans ces conditions. Elle est ensuite portée à très haute température et pression : 5-6 GPa et 1300-1400°C. La cristallisation se fait sur un germe (un diamant synthétique orienté suivant les faces du cube en général) par établissement d'un gradient de température dans la cellule. La source de

carbone est généralement constituée de diamants synthétiques plutôt que de graphite afin d'éviter la chute de pression lors de la transition graphite/diamant induisant une baisse de volume. La plupart des diamants HPHT sont jaunes (azote isolé, type Ib). Il est possible de fabriquer des diamants d'autres couleurs en stoppant l'intégration d'azote dans le système par l'incorporation de « pièges à azote » (« nitrogen getters ») comme l'aluminium, le titane ou le zirconium qui vont former des nitrures stables. L'élément le plus approprié est l'aluminium car le titane peut aussi former des carbures de titane (mais cela peut s'annihiler en ajoutant du cuivre). Il est alors possible, lorsque le diamant possède moins de 1 ppm d'azote de faire des diamants incolores, bleus (incorporation de 1 ppm de bore), verts (domaine Ib dans un diamant Ib, ou incorporation de nickel qui va absorber dans le proche infrarouge).

- Critères d'identification :

- Morphologie de croissance : les diamants synthétiques HPHT présentent la morphologie octaédrique, les vraies faces du cube, les vraies faces du dodécaèdre (qui sont en fait des troncatures sur les arêtes de l'octaèdre), et des fois les faces du trapézoèdre qui ne sont jamais visible dans les diamants naturels. Ces morphologies de croissance sont visible en luminescence (figure en croix, principe du DiamondView, cf. p.45)
- Impuretés de solvant piégées : inclusions métalliques classiques, géométriques et orientées cristallographiquement qui peuvent être à l'échelle atomique. Elles sont magnétiques.
- Pas ou peu d'agrégation d'atome d'N : ce critère se remarque en spectroscopie par la non présence du centre N3 (415 nm), d'agrégats B (1010, 1096, 1180 cm^{-1}) et plaquettes (1366 cm^{-1}).
- Fluorescence aux UV courts : les diamants synthétiques HPHT fluorescent aux UV courts seulement si ce sont des diamants de types Ib.
- Phosphorescence : les diamants synthétiques HPHT de type IIa phosphorescent beaucoup plus longtemps que les diamants de type IIa.

4.2 CVD : Chemical Vapor Deposition

Le principe de cette méthode est d'ioniser des particules de carbone sous forme de plasma afin qu'elles se déposent ensuite sur un substrat (généralement un diamant synthétique HPHT taillé suivant les faces du cube afin d'optimiser la croissance). La réaction de base de cette technique est : $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_{\text{dia}} + 2\text{H}_2$, le carbone se dépose sous la forme diamant (sp_3) car l'hydrogène réagit avec le carbone graphite (sp_2). Les diamants CVD sont généralement de

petite taille mais maintenant, il est possible de synthétiser des diamants noirs, bruns ou incolores de 2,5 mm (Com. Pers. de B. Linares à E. Fritsch, 2003).

- Critères d'identification :

- Type : les diamants synthétiques CVD sont tous de type IIa.
- Luminescence : ils possèdent une faible luminescence orange rouge aux UV courts
- Couleur : distribution particulière de couleur sous la forme de lamelles.

5. Traitements du diamant

5.1 Irradiation

Le principe de l'irradiation est d'envoyer un faisceau ionisant grâce à un accélérateur de particules (électrons, neutrons...) sur le diamant afin de casser les liaisons entre les atomes de carbone. Les atomes de carbone peuvent aussi être éjectés et laisser ainsi un site vacant. Ces lacunes neutres sont les centres GR1 absorbant dans le rouge à 741 nm. Ce type de traitement permet à des diamants incolores à bruns de devenir vert puis bleu après chauffage. Ils peuvent être détectés par l'observation de la culasse qui peut avoir une coloration plus intense que le reste du diamant due à l'effet paratonnerre de la pointe qui va diriger le faisceau. Ce critère n'est pas visible sur les pierres de petite taille.

5.2 Chauffage

Ce type de procédé permet de modifier la couleur des diamants. C'est le cas, par exemple, des diamants synthétiques HP-HT de couleur marron. Après un chauffage de 1600 à 2100°C, à une pression de 6 GPa, ces diamants deviennent incolores lorsqu'il y a recristallisation totale de C amorphe ou alors jaunes, jaune-vert lorsqu'il y a recristallisation de C amorphe et création de centres H3 accompagnés de lacunes. Les diamants vert à bleu deviennent incolores après un chauffage à environ 200-600°C. Les diamants de type Ia deviennent vert, jaune, orange, ou marron après un chauffage commençant à 500°C jusqu'à 1400°C. Enfin, les diamants de type Ib passent de la couleur jaune vert à rose après un chauffage supérieur à 800°C.

5.3 Remplissage de fracture

Les fractures sont remplies par un matériau d'indice de réfraction proche de celui du diamant ($n=2,4$), afin d'améliorer la pureté apparente de la pierre. Ce traitement a été mis au point en 1989 en Israël puis ensuite par les USA. Le matériau servant à remplir les fractures sont souvent des verres très chargés en plomb, bismuth ou brome. Ce traitement peut avoir des problèmes de durabilité.

- Critères d'identification :

- Ligne blanche à la surface du diamant : affleurement de la fracture et concentration des rayons sur le ménisque.
- Effet flash : couleur vive en regardant dans le plan de la fracture.

5.4 Laser

Ce traitement s'applique sur des pierres contenant des inclusions noires. Un canal est creusé au Laser dans la pierre jusqu'à l'inclusion afin de pouvoir décolorer cette dernière par traitement chimique. Cette technique est facilement détectable grâce au « forage » réalisé par le laser.

5.5 Enrobage synthétique

Ce traitement permet la modification de la couleur de la pierre. Elle est recouverte par un film coloré de quelques micromètres.

II. Etude sur l'hydrogène dans le diamant

1. L'hydrogène dans le diamant

Dans l'état actuel des connaissances, l'hydrogène est la troisième impureté majeure dans le diamant, après l'oxygène et l'azote. Sa présence dans le diamant est connue depuis la fin des années 1950. Charrette en 1959 mit en évidence la présence de bandes d'absorption qu'il définit comme *le groupe 1405 cm⁻¹* (1405, 2787, 3107, 3154, 3237 et 4495 cm⁻¹). La concentration en cet élément varie entre 0,1 et 1% (De Weerd et Kupriyanov, 2002). L'hydrogène peut être aussi bien présent dans les diamants naturels que dans des diamants synthétiques HPHT ou CVD (cela dépend s'il y a introduction d'hydrogène dans le milieu de formation de ces diamants), car l'hydrogène réduit les défauts actifs électriquement, influence la croissance des diamants CVD et HPHT ainsi que les mouvements de dislocation lors de la croissance (De Weerd et Kupriyanov, 2002).

L'hydrogène dans le diamant a été étudié grâce à diverses méthodes : les calculs théoriques afin de situer les divers sites cristallographiques possibles pour l'hydrogène dans le réseau du diamant ainsi que les spectroscopies infrarouge et UV-Visible. Cette dernière technique a servi à classer les diamants suivant leurs absorptions. Lors de cette étude, 24 échantillons ont été analysés en spectrométrie UV-Visible. Les spectres les plus représentatifs de chaque famille de diamant ont été sélectionnés et ont permis de réviser cette classification.

1.1 Positions théoriques de l'hydrogène dans le réseau

Il existe plusieurs emplacements théoriques de l'hydrogène dans le réseau du diamant. Il peut se présenter sous la forme d'atome interstitiel, complexes H-H, complexes H-V (hydrogène avec une lacune), complexes H-X (où X est une impureté dans le diamant comme l'azote, le bore... ; Goss, 2003). Dans les schémas qui suivent, les atomes de carbone sont représentés en noir, l'hydrogène en blanc, et les impuretés en gris.

Hydrogène interstitiel

La façon la plus simple d'imaginer l'hydrogène dans le réseau du diamant est de le voir sous la forme d'atome isolé. Cet atome isolé peut se trouver dans différents

emplacements théoriques (Figure 11). Les sites interstitiels idéaux sont représentés par de petits cercles blancs. Le site T est équidistant de 4 atomes de C. Le site H est situé à la moitié entre 2 sites T. Le site C est situé entre un atome de C et un site T et le site BC est situé au milieu d'une liaison entre 2 atomes de C (illustré par la figure suivante et la dilatation de la liaison C-C). Le site AB est quand à lui très mal spécifié et se situe quelque part entre un site de substitution et un site T. Les lignes en pointillés figurent les arêtes du réseau cubique du diamant.

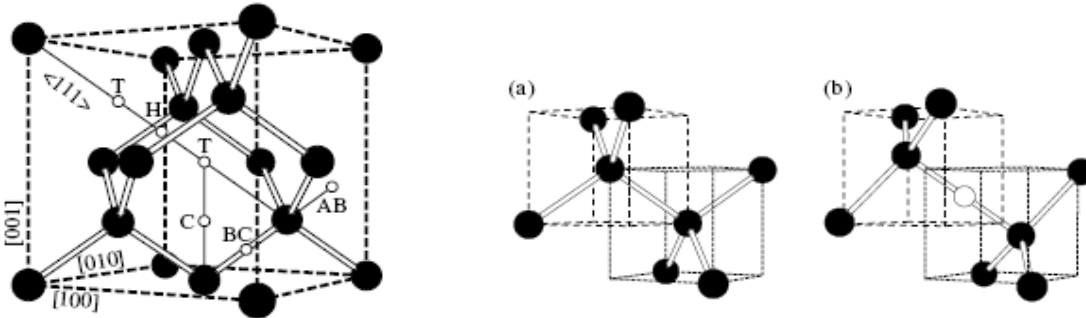


Figure 11 : Illustration des sites interstitiels possibles pour un atome d'hydrogène dans la structure du diamant (d'après Goss, 2003).

Complexes H-H

L'impureté H_2 dans le diamant est représentée par deux schémas structurels (Figure 12). Tout d'abord, le défaut H_2^* , les liaisons C-H sont dans la même orientation, alors que pour le défaut di-liens centrés, les atomes d'hydrogène sont juxtaposés (Goss, 2003).

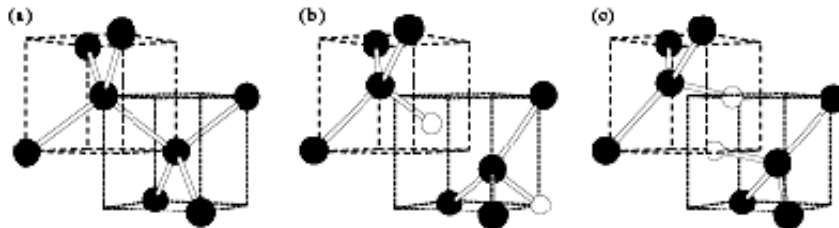


Figure 12 : Représentation schématique du défaut H_2^* (b) et du défaut di-liens centrés (c) (d'après Goss, 2003).

Complexes H-X

Une autre théorie d'incorporation de l'hydrogène dans un diamant est l'interaction avec une autre impureté comme le nickel (Lang *et al.*, 2003). Goss, en 2003, a représenté schématiquement les 5 positions différentes possibles pour un atome d'hydrogène lié avec une impureté (Figure 13).

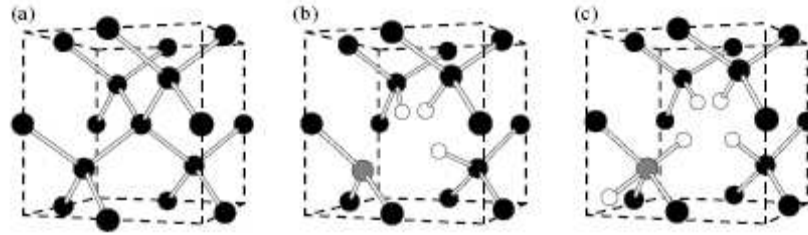
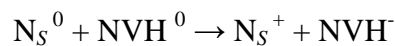


Figure 13 : Représentation schématique de la position d'un atome d'hydrogène lié avec une impureté (d'après Goss, 2003).

Complexe N-V-H

Le complexe N-V-H (Nitrogen-Vacancy-Hydrogen Complex) associe un atome d'hydrogène avec un atome d'azote lié à une lacune dans le réseau du diamant. Ce complexe se retrouve plus fréquemment dans les cristaux synthétiques CVD que dans les diamants naturels ou les synthétiques HP-HT (Glover *et al.*, 2003). Le centre N-V peut avoir plusieurs états de charge $N-V^0$, stable, et $N-V^-$ qui est lui un piège pour l'hydrogène H^+ (cf. p.17). Glover et ses collègues, en 2003, ont montré grâce à des mesures en infrarouge et en résonance paramagnétique nucléaire (EPR) que la concentration en N_S^+ (atome d'azote isolé et chargé positivement) était environ égale à celle en complexe NVH^- . Ceci indique qu'il y a un transfert de charge :



Complexe V-H

Le complexe V-H (Vacancy-Hydrogen Complex) est constitué d'un atome d'hydrogène lié à une lacune. Glover et collègues, en 2004, ont identifié la présence de complexes V-H dans les diamants synthétisés par CVD. L'hydrogène, situé au voisinage d'une lacune, est lié à un atome de carbone (Figure 14).

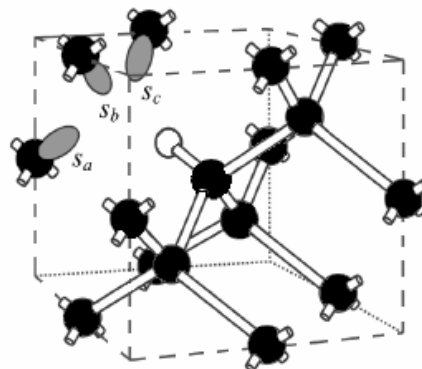


Figure 14 : Représentation schématique du complexe V-H dans le diamant. Les atomes de carbone entourant la lacune sont représentés en noir et l'atome d'hydrogène en gris (Glover *et al.*, 2004).

1.2 Spectroscopie infrarouge

1.2.1 Le système 3107 cm⁻¹

Tout d'abord, un système est mis en évidence en comparant l'intensité de plusieurs bandes d'absorption. Si une relation de proportionnalité est déterminée entre l'intensité de ces bandes, nous pouvons dire qu'elles sont dues au même défaut.

Le système 3107 cm⁻¹ était nommé le « groupe à 1405 cm⁻¹ » par Charrette en 1959. Chrenko, Mc Donald et Darrow (1967) ont noté la présence de bandes d'absorption à 3107 et 1405 cm⁻¹ dans le spectre infrarouge du diamant. Ils ont assigné à ces pics les vibrations des liaisons C-H. En analysant des diamants de type Ia, Runciman et Carter (1971) ont montré que les pics à 3107 cm⁻¹ et 1405 cm⁻¹ se corrélaient en intensité. Ils les ont attribués respectivement à l'élongation de la liaison C-H (stretching ν_s) et à sa déformation angulaire (bending ν_b). De plus, Woods et Collins (1983) ont montré que la bande à 3107 cm⁻¹ était accompagnée d'une bande 3098 cm⁻¹. Cette fine bande d'une intensité de l'ordre de 1% de la bande à 3107 cm⁻¹ est attribuée à la vibration de la liaison ¹³C-H, contrairement à la bande à 3107 cm⁻¹ qui est assignée à la vibration de la liaison ¹²C-H. Rondeau et collègues en 2004 ont proposé que dans le système 3107 cm⁻¹, l'hydrogène était piégé au niveau d'une liaison C-N où N appartient à un agrégat A ou B.

Dans la majorité des diamants, la bande à 1405 cm⁻¹ est cachée partiellement par la bande à 1365 cm⁻¹ environ due aux plaquettes ou par la bande large à 1426 cm⁻¹ (Woods et Collins, 1982).

Les bandes à 3107 cm⁻¹ et 1405 cm⁻¹ sont aussi liées à d'autres bandes qui sont leurs harmoniques et combinaisons : 2786 cm⁻¹ : 2 ν_b ; 4167 cm⁻¹ : 3 ν_b ; 4496 cm⁻¹ : $\nu_s + \nu_b$; 5555 cm⁻¹ : 4 ν_b ; 5880 cm⁻¹ : $\nu_s + 2\nu_b$; 6070 cm⁻¹ : 2 ν_s .

1.2.2 Le système à 3236 et 4703 cm⁻¹

La bande à 3236 cm⁻¹ est souvent observée dans les diamants ayant une forte absorption à 3107 cm⁻¹. De plus, elle est très intense dans les diamants « riches en hydrogène » de couleur gris à bleu à violet provenant notamment d'Argyle et n'est jamais détecté dans les diamants pauvres en azote.

L'intensité de la bande à 3236 cm⁻¹ a été comparée à celle de la bande à 4703 cm⁻¹. Il en découle une proportionnalité qui indique que ces deux bandes proviennent du même

défaut. La bande à 3236 cm^{-1} a été attribuée soit à la vibration de la liaison du groupement amine N-H (Woods et Collins, 1983 ; De Weerd *et al.*, 2003), soit à la vibration de la triple liaison $\text{C}\equiv\text{CH}$ du groupement alcyne (Simmons, 1978 ; Iakoubovskii et Adriaenssens, 2002). Si la bande à 3236 cm^{-1} est attribuée à une élévation, il devrait exister une absorption due à la déformation angulaire de la liaison. Or, on n'observe pas dans les diamants d'absorption correspondant aux déformations angulaires de groupement amine (entre 1580 et 1650 cm^{-1}) ou alcyne ($575 - 730\text{ cm}^{-1}$). On a vu que les bandes à 3236 et 4703 cm^{-1} étaient liées, donc en admettant que la bande à 4703 cm^{-1} soit la première combinaison entre la déformation angulaire et l'élévation d'un même défaut, alors, l'absorption due à la déformation angulaire de la liaison devrait se situer vers 1467 cm^{-1} , ce qui se rapprocherait plus d'un groupement amine. Ceci expliquerait aussi que nous retrouvons les bandes à 3236 et 4703 cm^{-1} que dans des diamants riches en azote.

1.2.3 Systèmes mineurs

D'autres absorptions ont été comparées entre elles et plusieurs systèmes ont été mis en évidence sans pour autant savoir quel défaut en était responsable.

- Système 3050 et 3155 cm^{-1}

Ce système, mis en évidence par Rondeau et ses collègues, en 2003, a été détecté seulement dans les secteurs de croissance cuboïdes de diamants astériés, c'est-à-dire dans des diamants présentant les deux modes de croissance cuboïde et octaédrique. Ces bandes d'absorption sont indépendantes des systèmes à 3107 et 3236 cm^{-1} .

- Système 3055 et 2982 cm^{-1}

Hainschwang et ses collègues, en 2005, ont décrit ce système grâce à l'étude de diamants à effet caméléon inverse riches en azote ainsi que dans des diamants gris à violets provenant d'Argyle.

1.2.4 Les diamants riches en hydrogène

Les diamants riches en hydrogène ont été définis en 1991 comme des diamants de type Ia ayant une bande d'absorption à 3107 cm^{-1} supérieure ou égale en intensité à la bande intrinsèque du diamant à 2450 cm^{-1} (Figure 15 ; Fritsch *et al.*, 1991). Le fait que ces diamants soient tous de type Ia, c'est-à-dire contenant de l'azote tendrait à montrer que l'hydrogène est lié à cette présence ou à celle d'autres impuretés.

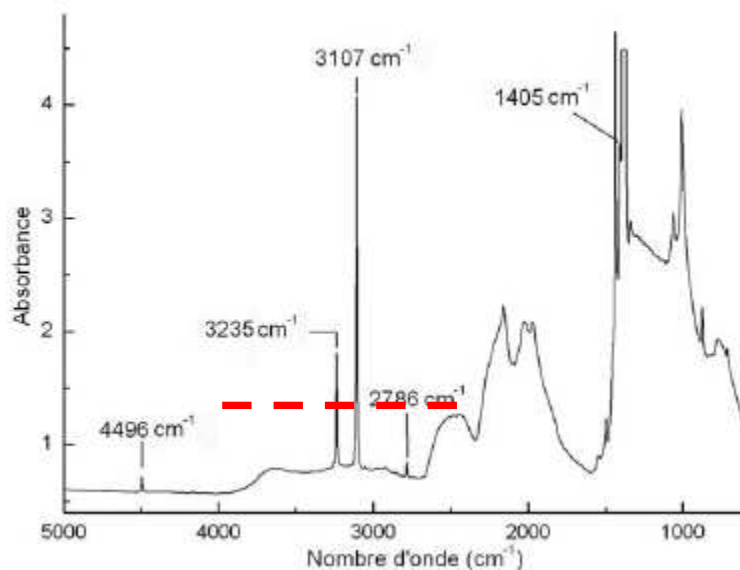


Figure 15 : Spectre infrarouge caractéristique d'un diamant très riche en hydrogène (Obtention du spectre : Laurent Massi).

Fritsch et ses collègues, en 1991, ont défini plusieurs groupes de diamants riches en hydrogène sur la base de leur spectre infrarouge, UV-Visible et de leurs propriétés gemmologiques :

- Diamants presque incolores de type Ia, se rencontrent souvent. Les absorptions liées à l'hydrogène sont peu intenses et se limitent au système 3107 cm^{-1} .
- Diamants jaunes à bruns à verts et les diamants blancs à gris colorés par des inclusions. Ces diamants ont un spectre infrarouge typique avec de nombreuses absorptions liées à l'hydrogène. De plus, l'azote présent dans ces diamants est à un stade d'agrégation moins avancé que dans les autres familles.
- Diamants gris à bleus à violets, ces diamants proviennent, entre autre, de la mine d'Argyle (Australie). L'azote contenu dans ces diamants est à un stade avancé d'agrégation. Ce sont souvent des diamants de type IaB. De plus, la bande à 3236 cm^{-1} est très intense par rapport aux autres familles.
- Diamants caméléons qui changent de couleur réversiblement du gris vert à jaune vif sous l'effet de la chaleur et/ou de la lumière. Les diamants caméléons sont tous de type IaA (deux atomes d'N substitués en association) avec un caractère Ib (Hainschwang *et al.*, 2005).
- Diamants jaunes à oranges intenses de type Ia ayant un spectre infrarouge caractérisé par le système à 3107 cm^{-1} très marqué ainsi que les bandes du

caractère Ib et une bande étroite à 3472 cm^{-1} . Ces diamants sont caractérisés par une forte concentration en azote.

- Diamants jaunes à oranges à bruns de type Ib et diamants « ABC » sont des diamants ayant de nombreuses bandes autour du système à 3107 cm^{-1} . Leurs spectres infrarouges montrent de nombreuses combinaisons d'absorptions dues aux liaisons hydrogène accompagnées d'un caractère Ib très prononcé. Ces diamants sont rares, de petite dimension, et de couleur sombre.

Les diamants riches en hydrogène présentent souvent des zonations de couleurs. Certains secteurs cristallographiques ont des concentrations nettement supérieures à d'autres. En 2004, Rondeau et ses collaborateurs ont montré que les secteurs octaédriques avaient des concentrations en azote plus forte que dans les secteurs cuboïdes et inversement pour les concentrations d'hydrogène. C'est-à-dire que soit l'azote entre plus facilement dans le réseau du diamant dans les secteurs octaédriques et empêche ainsi l'hydrogène d'y être incorporé, soit l'hydrogène se concentre plus facilement dans les secteurs cuboïdes.

1.3 Spectroscopie UV-Visible-PIR

L'hydrogène est la cause d'absorptions dans le spectre UV-Visible-Proche Infrarouge (PIR) des diamants de type I riches en hydrogène. Les différentes familles de diamants vues ci-dessus se distinguent aussi sur la base de leur spectre UV-Vis-PIR (Fritsch *et al.*, 1991 ; Fritsch et Scarratt, 1993 ; Massi, 2006) : bruns à jaune gris à verts, gris à bleus à violets, caméléons et blancs.

1.3.1 Famille des diamants bruns à jaune gris à verts



L'exemple le plus connu de diamant appartenant à cette famille est l'Oeil du Tigre monté sur une aigrette par Cartier Londres.

Figure 16 : L'Oeil du Tigre, diamant brun monté sur une aigrette par Cartier Londres (61,56 ct).

Les diamants bruns à jaune gris à verts sont caractérisés par une absorption croissante, avec un continuum du rouge au violet, cause principale de la couleur brune. A ce continuum se superpose une bande large entre 700-750 nm et un complexe de trois bandes étroites à 825, 836 et 845 nm (Figure 17). Récemment, cette famille de diamants a été élargie à la couleur verte parfois provoquée par ces absorptions (Massi, 2006). De nombreuses bandes liées à l'hydrogène ont été répertoriées dans la littérature (Tableau 2 en annexe).

De plus, d'autres absorptions non liées à l'hydrogène sont aussi souvent répertoriées dans ces diamants telles que celles liées aux centres N2 (477 nm et sa structure vibronique à 452 et 462 nm), N3 (415 nm plus sa structure vibronique à 375, 384, 394, et 403 nm), N4 (344 nm), N5 (329 nm), et au centre S3 (496 nm). Le centre S3 est souvent observé dans les diamants ayant une croissance mixte octaédrique et cuboïde. L'intensité de ce centre est corrélée avec l'intensité des absorptions du système à 3107 cm^{-1} (Zaitsev, 2001 ; Field, 1992 ; Welbourn *et al.*, 1989). Un possible modèle pour le centre S3 est N-V-Ni-V-N.

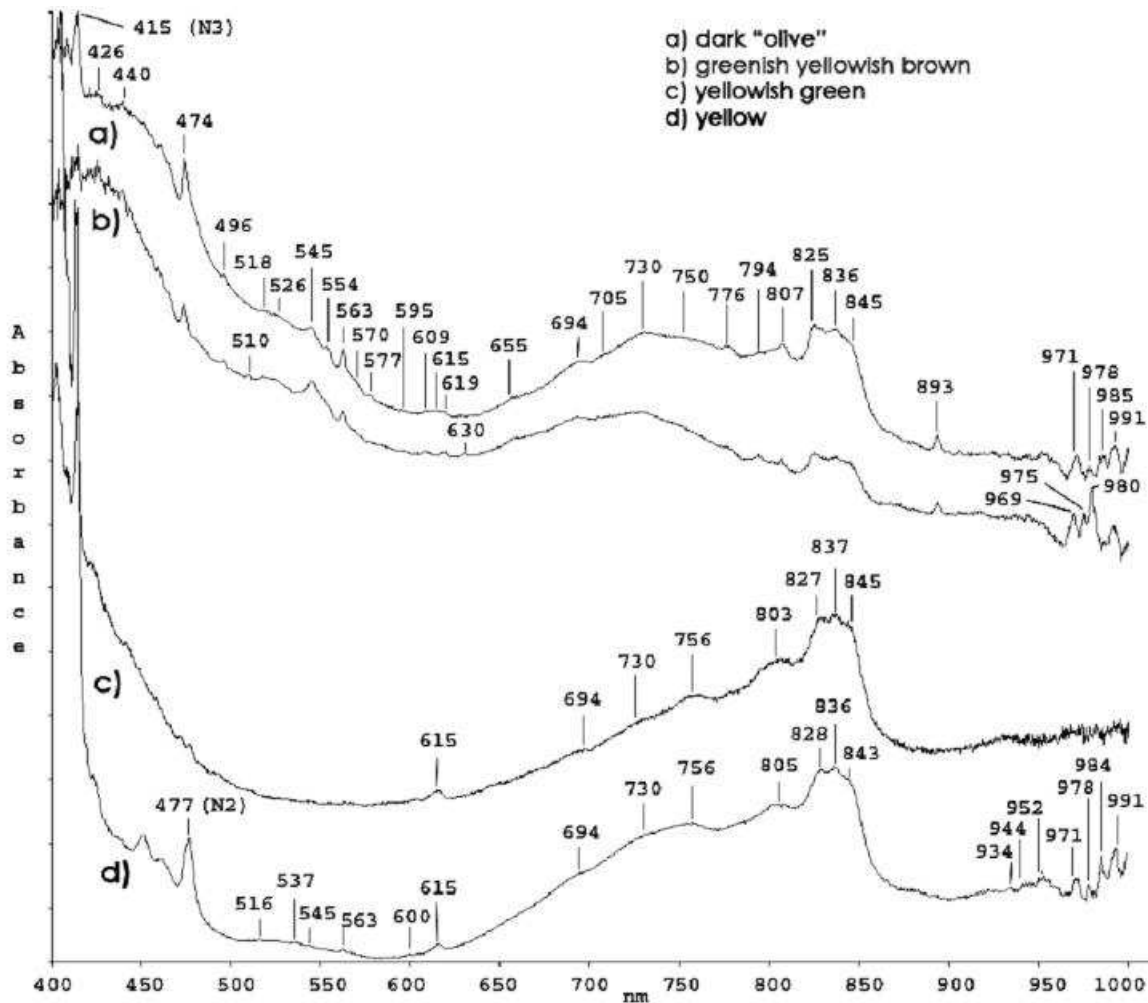


Figure 17 : Spectre visible-PIR de diamants appartenant à la famille des diamants bruns à jaune gris à verts (Fritsch *et al.*, 2007).

1.3.2 Famille des diamants gris à bleus à violets

Ces diamants ont un spectre UV-Vis typique caractérisé par deux bandes larges entre 520 et 565, et entre 730 et 750 nm. De plus, il existe deux autres bandes larges plus intenses à 836 nm (avec le triplet composé des bandes à 829, 837 et 844 nm tout comme pour la famille précédente) et à 945 nm accompagné de bandes étroites à 969, 975, 979 et 991 nm (Figure 18). Iakoubovskii et Adriaenssens, en 2002, ont répertorié ces bandes ainsi que d'autres bandes étroites à 425, 443, 594, 608, 617, 631, 786, 806, 883 et 916 nm. Les centres N2 et N3 sont très peu marqués voir absents.

La couleur de ces diamants est le résultat des deux zones de transmission dans le bleu (470 nm) et dans le rouge orange (610 nm).

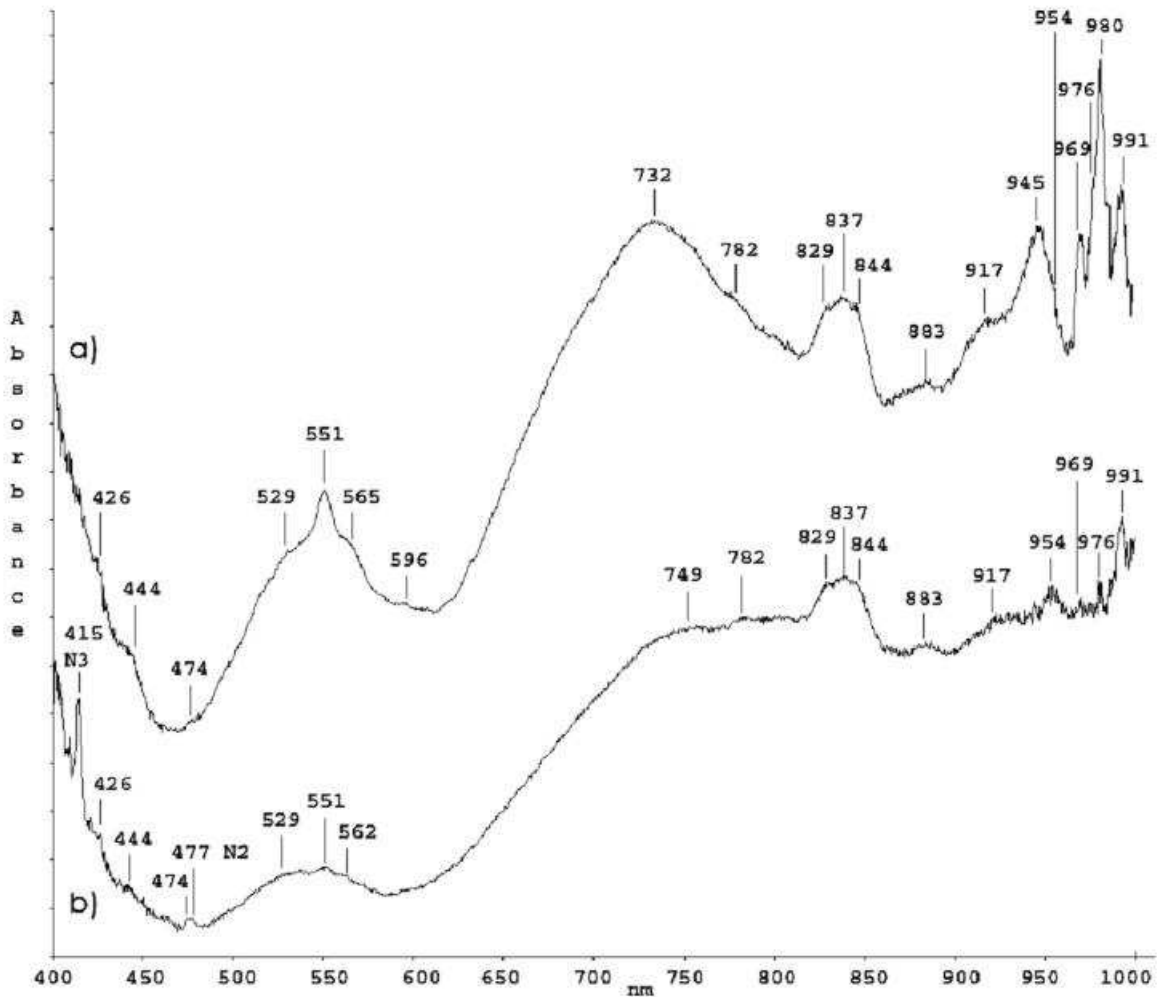


Figure 18 : Spectre visible-proche infrarouge d'un diamant gris violet (a) et d'un diamant gris (b) (Fritsch *et al.*, 2007).

1.3.3 Famille des diamants caméléons

Les diamants caméléons sont des diamants changeant de couleur sous l'effet de la température (chauffé dès 140°C environ, thermochromisme) ou lorsqu'ils sont gardés dans l'obscurité pendant quelques heures ou quelques jours (photochromisme). La couleur de ces diamants passe alors du gris vert à un jaune orangé avec parfois des teintes brunes.

Leur spectre UV-Vis (bien distinct de celui de la catégorie des bruns à jaune gris à vert), est caractérisé par un continuum du vert à l'UV avec une bande large centrée vers 800 nm, une autre bande plus étroite à 480 nm, accompagné d'une bande étroite à 426 nm. Les diamants caméléons ainsi que d'autres diamants présentant ces deux dernières bandes ont une luminescence blanche jaunâtre accompagnée d'une phosphorescence très marquée (Collins, 1982). D'autres bandes fines ont été aussi recensées dans les spectres UV-Vis de ces diamants : 523, 546, 563, 570, 583, 648, 664, 767, 775 et 792 nm (Figure 19 ; Fritsch *et al.*, 2007). Les bandes à 648, 767 et 792 nm sont attribuées à la présence de nickel (Lawson et Kanda, 1993).

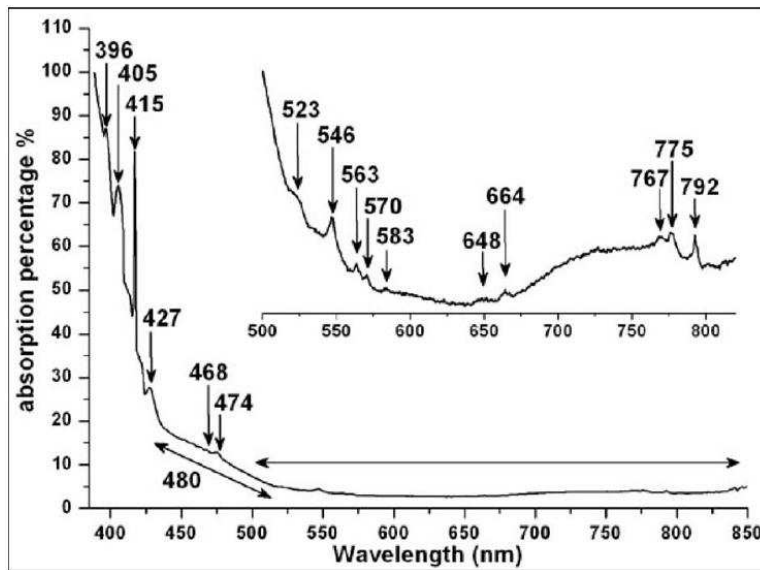


Figure 19 : Spectre UV-Visible d'un diamant caméléon de 22 ct à température de l'azote liquide (Fritsch *et al.*, 2007).

1.3.4 Famille des diamants blancs

Les diamants blancs ont une absorption qui s'accroît régulièrement jusqu'aux UV, probablement due aux nuages d'inclusions microscopiques observés dans ces diamants.

1.3.5 Famille des diamants jaunes à oranges à bruns type Ib et diamants « ABC »

Cette famille de diamants inclut des diamants de type Ib avec des absorptions dans le proche infrarouge (PIR) entre 733 et 900 nm qui ont été liées avec les absorptions actives en infrarouge. Les absorptions caractéristiques 806, 847, 867, 880 et 905 nm ont été regroupées et appelées le centre 905 nm (Hainschwang *et al.*, 2006).

1.3.6 Famille des diamants jaunes à oranges type Ia

Ces diamants ont un spectre UV-Vis marqué par un continuum avec une forte pente comme les pierres de type Ib. Il n'y a pas de bandes attribuées à un défaut lié à l'hydrogène, sauf dans quelques cas comportant de nombreuses fines bandes similaires aux diamants de la famille brun à jaune gris à vert. Cette famille inclut des diamants cuboïdes riches en hydrogène provenant de la République Démocratique du Congo.

2. Matériel et méthodes

2.1 Description des échantillons étudiés

Au cours de cette étude, 24 diamants, provenant des collections de Franck Notari (FN) et du laboratoire de gemmologie de Nantes ont été étudiés. Leurs principales caractéristiques (dimension, taille, poids, couleur) sont indiquées dans le tableau 1. Tous ces diamants ont été analysés par spectrométrie infrarouge et UV-Visible cependant, seuls les spectres représentatifs seront utilisés.

Tableau 1 : Récapitulatif des échantillons étudiés en UV-Vis.

Photos	Réf	couleur	Forme	poids (ct)	Dimension (mm)	Type, quantité d'azote	quantité d'hydrogène
	Di549	brun clair	brillant rond	0,02	2,1	IaA>>B, très forte	forte
	Di550	brun clair	brillant rond	0,02	2	IaA>>B, très forte	forte
	Di722	brun clair	brun	0,07	2,7	IaB, très forte	forte
	Di806	orange	cuboidoctaèdre	0,19		IaA+Ib>>B, très forte	très forte
	Di811	brun vert	octaèdre	2,44		IaB>>A, très forte	très forte
	Di860	vert caméléon	brillant rond	4,14	5 (table : 3,5)	IaA>>B, moyenne	moyenne
	Di861	incolore	"macle de Mohs-Rose"	0,09	3,1	IaA, très forte	forte
	Di864	blanc	brillant rond	0,04	2,5	IaA>>B, très forte	forte
	Di868	jaune vert	brut	0,74	6,5/4,8	IaA>>(Ib+B), très forte	forte

II. Etude sur l'hydrogène dans le diamant

	Di873	bun	cuboïde	0,12	2,2	IaA+Ib, très forte	forte
	Di874	jaune orangé	cuboïde	0,1	2	IaA>Ib>>B, très forte	forte
	Di879	jaune vert	cuboïde	0,18	2,5	IaA>>Ib>B, très forte	forte
	Di889	brun foncé	brillant rond	0,07	2,8	IaA>>B, très forte	très forte
	FN795	noir	brillant rond	0,12	3,2 (table 2,2)	IaA>>B, très forte	très forte
	FN813	jaune	brut cuboïde	0,134	2,6	IaA>Ib>>B, très forte	forte
	FN1981	gris foncé, noir	brillant rond	0,17	3,5	IaA>>B, très forte	très forte
	FN1982	noir	brillant rond	0,25	4,2 (table : 3,3)	IaB, très forte	moyenne
	FN3171	jaune	brillant rond	0,233	4,1/2,6	IaA>>(Ib+B), très forte	forte
	FN4366	gris	brillant rond	0,153	3,7 (table : 2,5)	IaB, très forte	très forte
	FN7146	jaune	brillant rond	0,069	2,6	IaA>>Ib, très forte	moyenne
	FN7157	jaune	brillant rond	0,057	2,5	IaA>>(Ib+B), très forte	forte
	FN7194	vert/jaune caméléon	brillant rond	0,01	1,6	IaA>>B, très forte	très forte
	FN7244	brun	brillant rond	0,062	2,7	IaA>>B, faible	moyenne
	FN7246	brun orangé	brillant rond	0,18	3,7	IaA>B, faible	moyenne

2.2 Méthodes

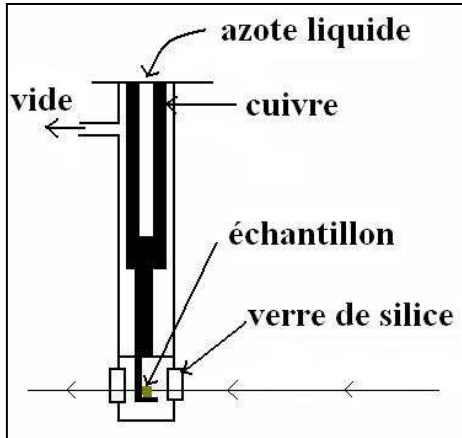
2.2.1. Spectroscopie UV-Vis-PIR

Les matériaux colorés absorbent la lumière différemment suivant les longueurs d'onde. La spectrométrie d'absorption UV-Visible-PIR permet de mesurer l'intensité I du faisceau lumineux une fois qu'il a traversé un échantillon à deux faces parallèles. Cette intensité est ensuite comparée à celle d'un faisceau ne traversant pas l'échantillon : I_0 . Ce rapport est appelé la transmittance $T = I/I_0$. Les spectres sont exprimés en absorbance qui est égale au logarithme de l'inverse de la transmittance : $A = \log (1/T)$ en fonction de la longueur d'onde du faisceau.

Les spectres d'absorption UV-Vis-PIR ont été réalisés grâce au spectrophotomètre UV-VIS-PIR Varian Cary 5G de l'Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes. Il couvre le domaine spectral 175-3300 nm avec une bande passante spectrale de 0,5 à 2 nm, un échantillonnage tous les 0,5 à 1 nm et un temps d'accumulation de 0,5 à 2 secondes par point. Dans certains cas où le signal était trop faible, nous avons ajouté un réducteur de faisceau de 0,5 mm à travers le faisceau de référence. Deux sources lumineuses sont utilisées : une lampe à deutérium pour l'UV et une lampe halogène au tungstène pour le visible et le proche infrarouge. Le faisceau passe ensuite à travers un monochromateur puis par un séparateur de faisceau (« beam splitter ») afin d'avoir deux faisceaux identiques dont l'un va passer dans l'échantillon. Les détecteurs utilisés sont : un photomultiplicateur pour l'UV-Vis et un scintillateur au sulfure de Pb pour le PIR. Le changement de détecteur se fait entre 800 et 900 nm.

Variante : spectres à basse température.

Le fait de refroidir un diamant permet d'affiner les absorptions, la largeur des bandes diminue. Afin de mettre un diamant à la température de l'azote liquide (N_2 : 77 K), nous avons utilisé une unité cryogénique (Figure 20). Cette unité est composée de cuivre entouré par un cylindre d'acier percé de trois fenêtres en verre de silice (transparent dans l'ultraviolet). L'échantillon est fixé par de la pâte (blue-tack) au niveau de ces fenêtres sur un « doigt froid », porte échantillon en cuivre. L'unité est mise sous vide afin de limiter la formation de givre. Lorsque le vide souhaité est atteint, de l'azote liquide est versé dans le réservoir afin de refroidir le système en cuivre à environ -195°C .



Les mesures d'absorbance ont été accumulées entre 300 et 800 nm avec une bande passante (SBW) de 1 ou 0.5 nm suivant le rapport signal/bruit.

Figure 20 : Schéma de l'unité cryogénique permettant de faire des spectres de diamant à température de l'azote liquide.

Anomalies de Wood

Dans les spectres UV-Visible réalisés tout au long de cette étude, il apparaissait sur certains spectres des bandes larges, des modifications de l'intensité de l'absorption pouvant être dues à des anomalies de diffraction au sein du matériel utilisé. Ces anomalies, fréquentes en spectroscopie, sont appelées anomalies de Wood et seront signalés sur tous les spectres par un W.

2.2.2 Spectroscopie infrarouge

La spectrométrie d'absorption infrarouge permet d'identifier des molécules sur la base de leur transition vibrationnelle suite à une absorption de radiation électromagnétique. Les ondes infrarouges sont absorbées par une molécule en tant qu'énergie de vibration moléculaire. Ces absorptions sont quantifiées, la fréquence d'oscillation dépendant de la masse des atomes et de la force de la liaison. Plus la liaison entre deux atomes est forte plus la fréquence de vibration est élevée alors que plus la masse des atomes dans une molécule est élevée, plus la fréquence est faible (Figure 21).

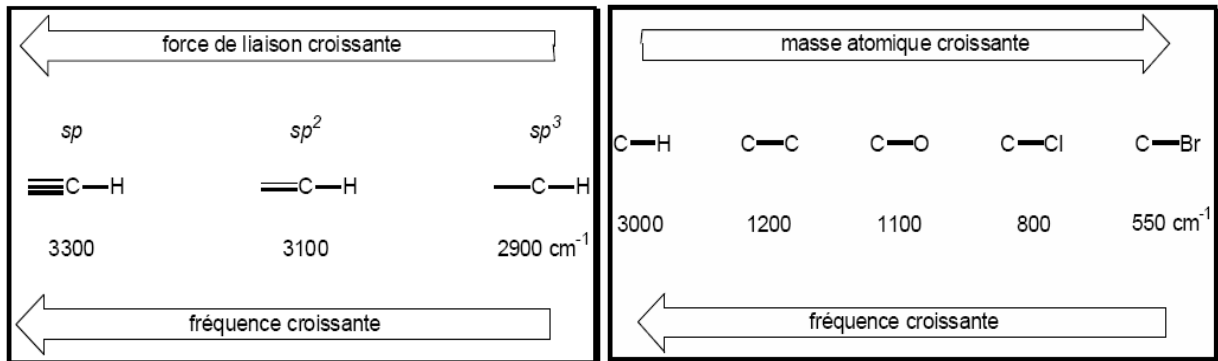


Figure 21 : Schéma indiquant que plus la liaison entre deux atomes est forte plus la fréquence de vibration est élevée alors que plus la masse des atomes dans une molécule est importante, plus la fréquence est faible (Référence internet 2).

Il existe plusieurs types de vibration moléculaire, les deux plus importantes pour ce sujet sont : l'élongation ou « stretching » et la déformation angulaire ou « bending » (Figure 22). De plus, il peut exister des combinaisons de vibrations ou overtone ainsi que des harmoniques (les harmoniques sont en général d'intensité plus faible que les vibrations fondamentales, $\nu_1 \rightarrow n \nu_1$: harmonique de ν_1).



Figure 22 : Schéma simplifié de deux vibrations moléculaires, l'élongation et la déformation angulaire produisant des absorptions en infrarouge (Référence internet 2).

Ces deux types de vibration peuvent être symétrique ou asymétrique. Les déformations angulaires sont aussi dans deux directions distinctes, dans le plan et hors du plan.

Les spectres infrarouge des diamants ont été réalisés par M. Laurent Massi lors de sa thèse (Massi, 2006) grâce au spectromètre à transformée de Fourier Nicolet 20SX possédant un système de purge, à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel à Nantes.

3. Résultats

3.1. Diamants gris à bleus à violets

Un spectre UV-Vis typique d'un diamant riche en hydrogène appartenant à la famille des gris à bleus à violets a été mesuré sur l'échantillon FN 4366 (Figure 23). Ce spectre montre trois bandes larges : une très large vers 730 nm, une vers 620 nm et une autre autour de 540 nm. Cette dernière possède aussi une bande étroite à 550 nm qui existe seulement pour les diamants gris à bleus à violets (Fritsch et Scarratt, 1992). De plus, ce spectre possède une série de bandes fines à 380, 403, 415, 425, 444 et 477 nm. Les bandes fines à 403 et 415 nm sont dues au centre N3 alors que la bande fine à 477 nm est due au centre N2. La bande large à 620 nm environ a peut-être comme origine une anomalie de diffraction ou anomalie de Wood (W).

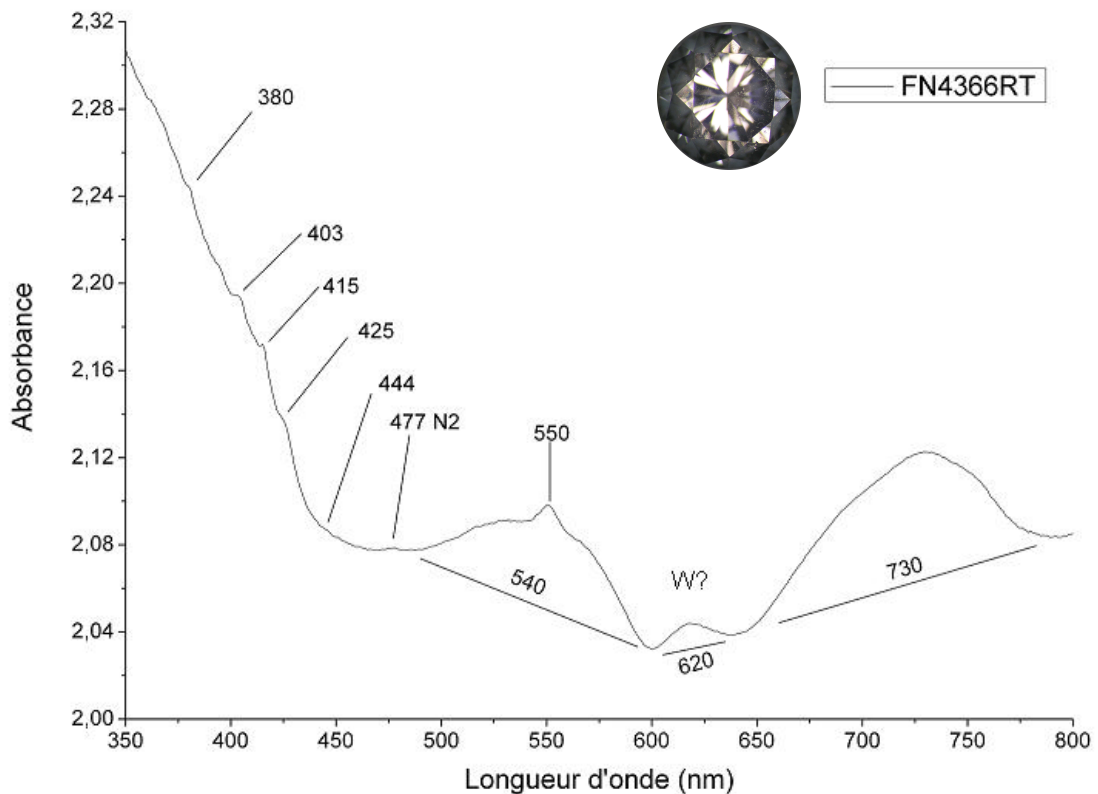


Figure 23 : Spectre UV-Vis-PIR du diamant gris violacé FN4366 à température ambiante. Ce spectre est typique des diamants de la famille des gris à bleus à violets.

3.2 Diamants brun à jaune gris à verts

Le spectre UV-Vis-PIR du diamant brun vert Di811 a été réalisé afin d'avoir un spectre de référence de la famille des diamants bruns à jaune gris à verts. La résolution de ce spectre est de 1 nm, il a été effectué à température de l'azote liquide (IN_2 : 77 K).

Ce spectre a été séparé en deux zones à cause de l'intensité élevée du centre N3 : une zone de 300 à 420 nm environ et une autre de 420 à 800 nm (Figure 24).

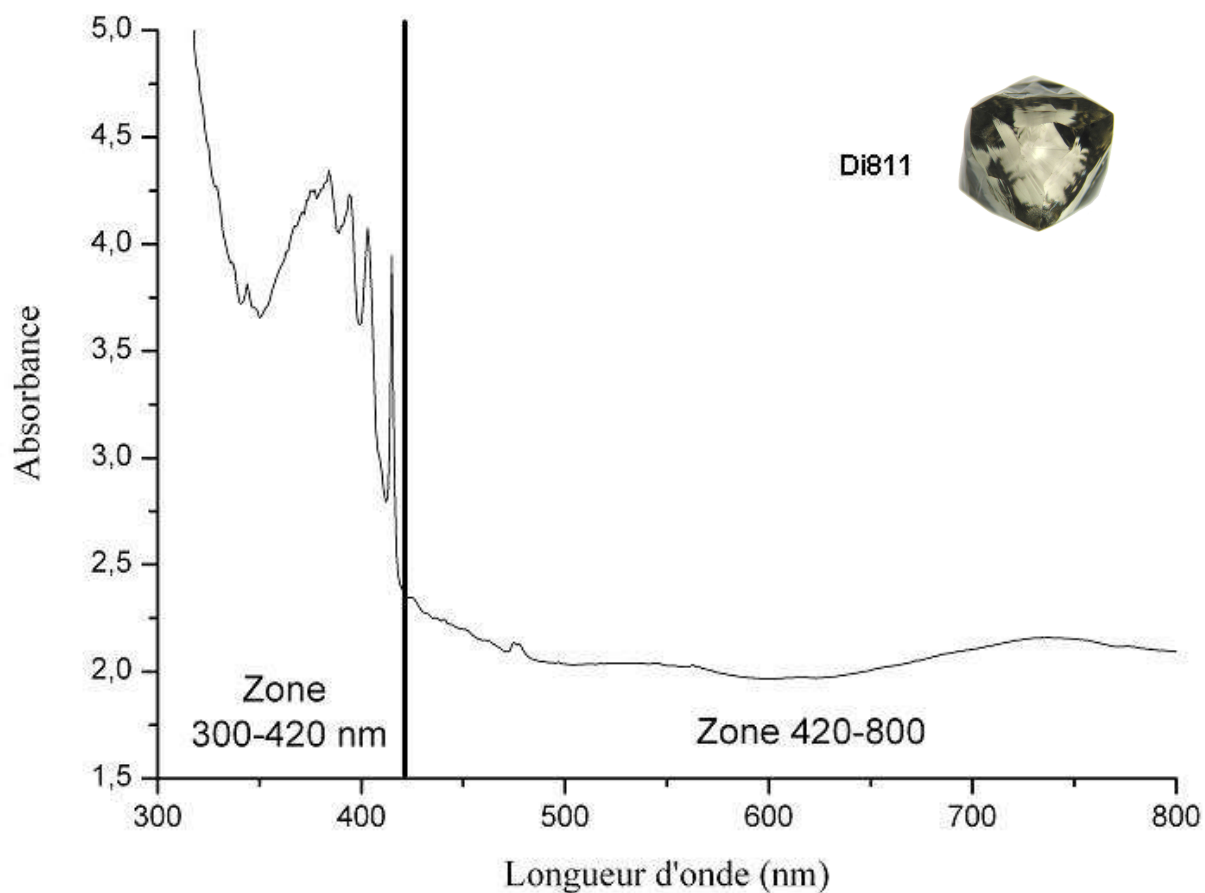


Figure 24 : Spectre UV-Vis-PIR du diamant brun vert Di811 à température de l'azote liquide (77 K) séparés en deux zones d'études : de 300 à 420 nm et de 420 à 800 nm environ.

- Zone de 300 à 420 nm :

Plusieurs centres dus à des impuretés sont visibles dans cette zone : le centre N3 à 415 nm et sa structure vibronique (403, 394, 384 et 375 nm), le centre N4 à 344 et 348 nm, ainsi que le centre N5 à 329 nm. Le diamant Di811 étant un diamant de type IaB>>A, l'intensité relativement élevée du centre N3 est donc normale (rappelons que le centre N3 est normalement proportionnel en intensité aux bandes d'absorption dues aux plaquettes et aux agrégats B). Il faut noter aussi la présence de bandes d'absorption à 325, 337, 363, 367, 371, 373, 377, 390 nm dues en grande majorité à l'hydrogène (Figure 25). Cependant certaines de ces dernières bandes doivent être discutées car leur intensité est faible par rapport au rapport signal sur bruit de ce spectre.

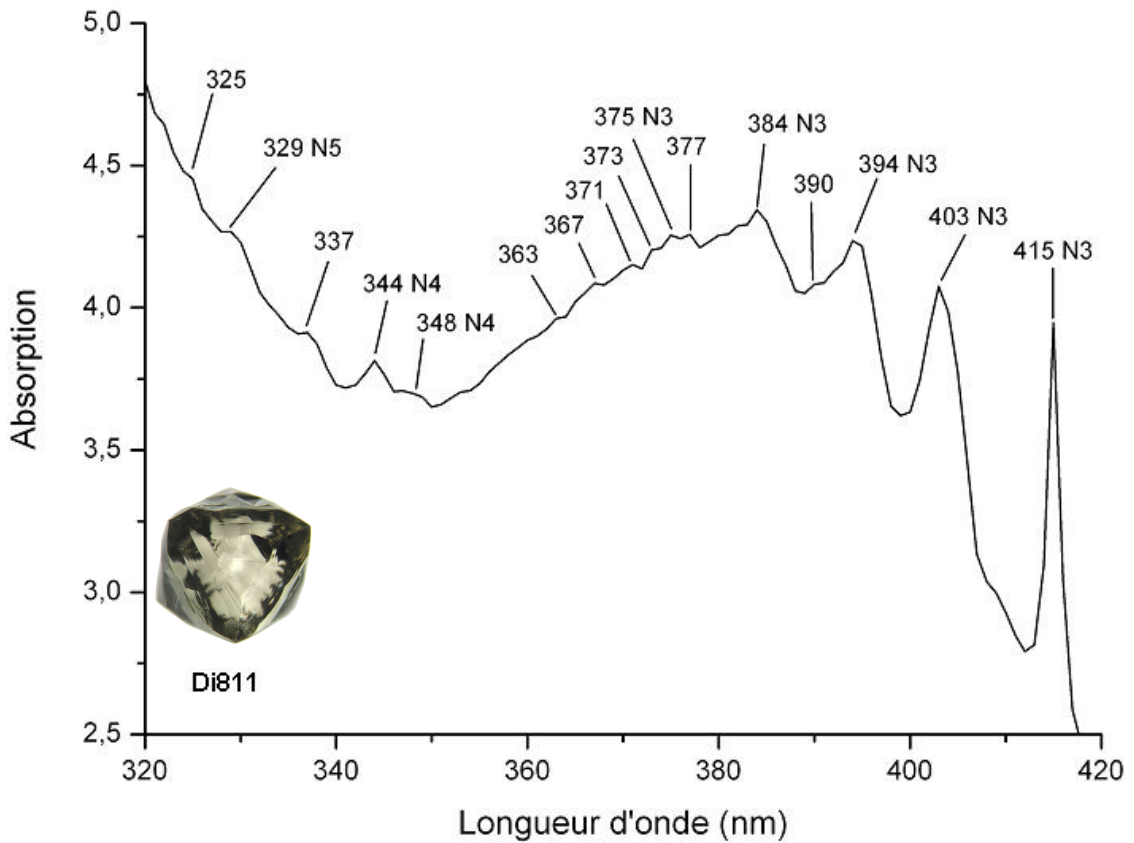


Figure 25 : Spectre UV-Vis, de 320 à 420 nm, réalisé à température de l'azote liquide du diamant brut brun vert Di811. Il faut noter la présence des centres N3, N4 et N5 ainsi que les bandes caractéristiques dues à l'hydrogène dans les diamants de la famille des diamants bruns à jaune gris à verts.

- Zone de 420 à 800 nm

Cette zone d'étude est caractérisée par une bande large à 700-750 nm environ. Le centre N2, état excité du centre N3, est présent à 477 nm, ainsi que les bandes à 461 et 451 nm appartenant au même défaut. De nombreuses bandes ont été notées sur ce spectre (Figure 26) :

- bandes liées à l'hydrogène : 425, 433, 440, 475, 526, 545, 555, 563 nm.
- bandes liées au nickel : 497 (S3), 776 nm.
- nouvelles bandes d'absorption : 437, 444, 537, 646, 658, 672 nm.

La bande large à 615 nm peut avoir plusieurs origines, comme le Ni ou alors une anomalie de Wood (W). En comparant cette bande avec celle située à 620 nm pour le spectre du diamant FN 4366 (cf. Figure 23, p.38), il est probable qu'elles soient dues au même défaut, à la même anomalie de diffraction.

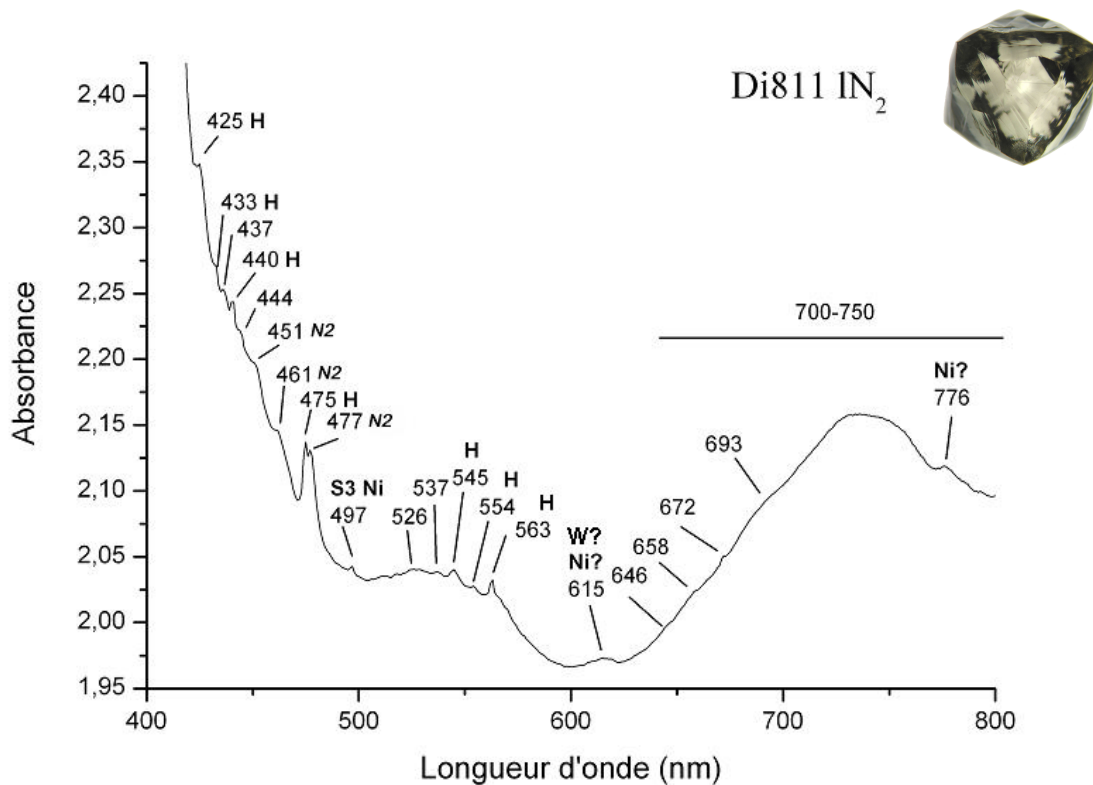


Figure 26 : Spectre UV-Vis du diamant brut brun vert Di811 réalisé entre 400 et 800 nm à température de l'azote liquide.

3.3 Diamants caméléons

Deux diamants caméléons ont été étudiés en UV-Vis à température ambiante : le diamant caméléon Di860, ainsi qu'un diamant brun orangé présentant un caractère caméléon en UV-Vis (Figure 27). Les spectres UV-Vis des diamants caméléons Di860 et FN4266 sont caractérisés par un continuum du rouge à l'UV, plus marqué à partir du vert. La pente de ce continuum est différente entre ces deux diamants donnant une couleur brune orangée pour celui qui a la pente la plus élevée, en l'occurrence le diamant FN7246. De plus, ils ont tous les deux une bande large vers 480 nm accompagnée par la bande étroite à 426 nm. Enfin, ces deux diamants présentent le centre N3 ainsi qu'une bande à 410 nm. Les spectres UV-Vis de ces diamants présentent aussi des variations d'intensité d'absorption vers 600-650 nm pouvant être dues à des anomalies de diffraction (W).

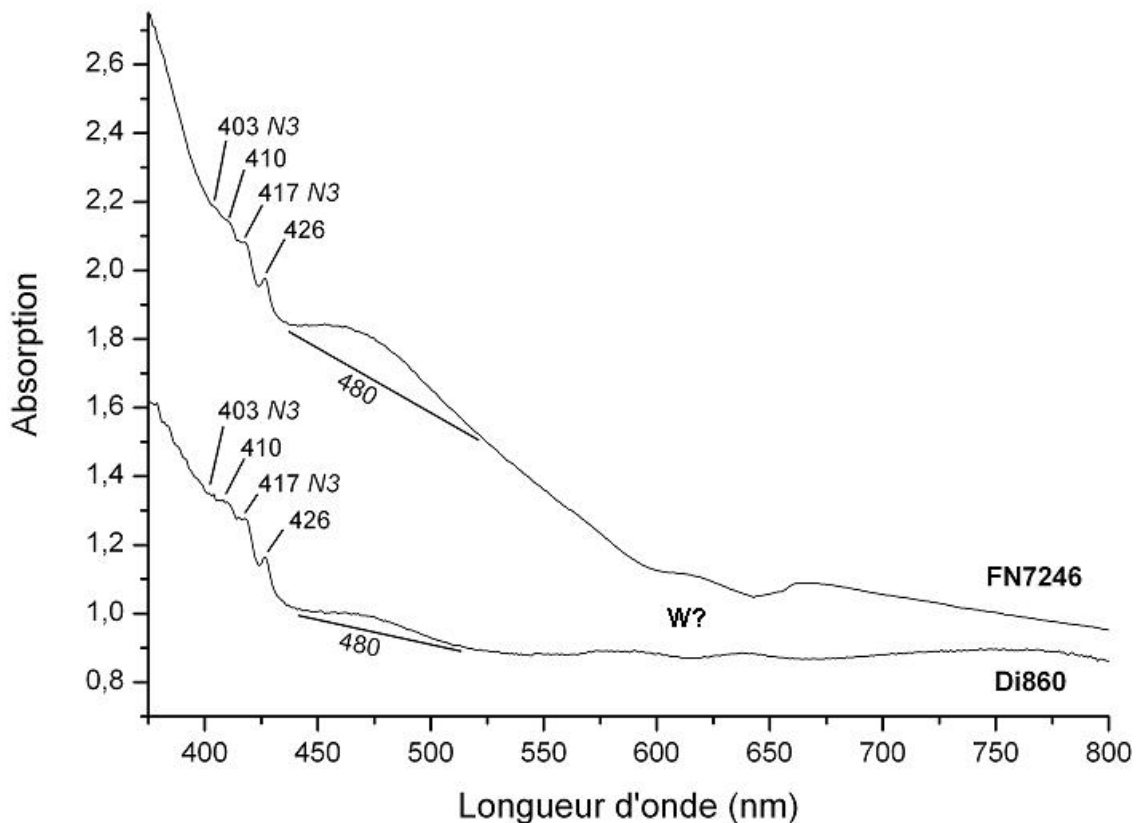


Figure 27 : Spectres UV-Vis de deux diamants caméléons : FN7246 et Di860 à température ambiante. Ces spectres sont typiques de la famille des diamants caméléons avec une bande large à 480 nm environ et une bande fine à 426 nm.

3.4 Récapitulatif des absorptions liées à l'hydrogène en UV-Vis-PIR

Toutes les absorptions référencées en UV-Visible ont été résumées dans le tableau 2 en annexe. Cependant, les causes de ces absorptions actives en UV-Visible n'ont pas été toutes découvertes et une étude plus complète devra être faite sur un nombre plus important d'échantillons.

4. Discussion - Conclusion

Les absorptions dues à l'hydrogène dans le diamant commencent à être connues et documentées. Cependant, les causes de toutes les absorptions ne sont pas toutes cernées. Les calculs théoriques, les avancées technologiques et scientifiques dans la création de diamants synthétiques en paramètres contrôlés serviront à identifier l'origine de ces bandes d'absorption.

L'analyse de 23 diamants riches en hydrogène en spectroscopie UV-Vis a permis de vérifier la classification de ce type de diamant. Les trois grandes familles de diamants riches en hydrogène sont discernables facilement sur la base de leur spectre UV-Vis. Les spectres UV-Vis des diamants gris à bleus à violets riches en hydrogène présentent un spectre avec des bandes larges vers 730 et 540 nm accompagnées d'une bande fine à 550 nm. Les spectres UV-Vis des diamants bruns à jaune gris à verts riches en hydrogène sont quand à eux différenciés grâce à l'absence de la bande large à 540 nm environ. Enfin les spectres UV-Vis des diamants caméléons riches en hydrogène ne possèdent pas la bande large à 730 ni à 540 nm mais ils en ont une à 480 nm environ.

Cette classification pourrait être affinée en faisant une étude systématique en UV-Vis sur de nombreux échantillons naturels et synthétiques.

III. Etude d'un diamant fibreux

En analysant plusieurs diamants contenant de l'hydrogène conservés dans la collection du Laboratoire Français de Gemmologie, un diamant fibreux pseudocubique de couleur jaune orange (LFG1) a attiré mon attention. Ce type de diamant contient très souvent de l'hydrogène en grande quantité mais le spectre infrarouge de ce diamant diffère de celui d'un diamant classique. Il comporte de nombreuses absorptions atypiques pour un diamant. Le but de cette étude est d'analyser le spectre infrarouge de ce diamant en essayant de trouver la cause des absorptions inhabituelles. Les inclusions de ce diamant ont été analysées à la microsonde Raman afin d'émettre des hypothèses sur leur nature et ainsi sur la formation de ce diamant.

1. Les diamants fibreux

Les diamants fibreux sont constitués de fibres qui sont des octaèdres allongés suivant la direction (111). Ils ont une forme souvent pseudocubique avec de nombreuses irrégularités de surface, les principaux gisements sont Mbuji-Mayi (République Démocratique du Congo) et Udachnaya (Russie). Ils ont la particularité de croître très rapidement et de conserver des indices de leur environnement génétique comme des inclusions minérales et fluides submicroscopiques (carbonates, phosphates, eau, silicates ; Klein-Ben David *et al.*, 2006).

2. Matériels et méthodes

2.1 Description de l'échantillon étudié

Le diamant étudié est un pseudo cube jaune orange de 3,7 mm environ de côté, pesant 0,14 g et inerte aux UV. Il comporte de nombreuses irrégularités de surface, ainsi que quelques inclusions visibles au microscope. Ces inclusions sont de couleur orange brun avec parfois des formes irrégulières, comme des veinules, faisant penser à des fluides (Figure 28a et b).



Figure 28a : Photographie du diamant LFG1 présentant sa forme pseudocubique et ses irrégularités de surface, environ 3,7 mm de côté.

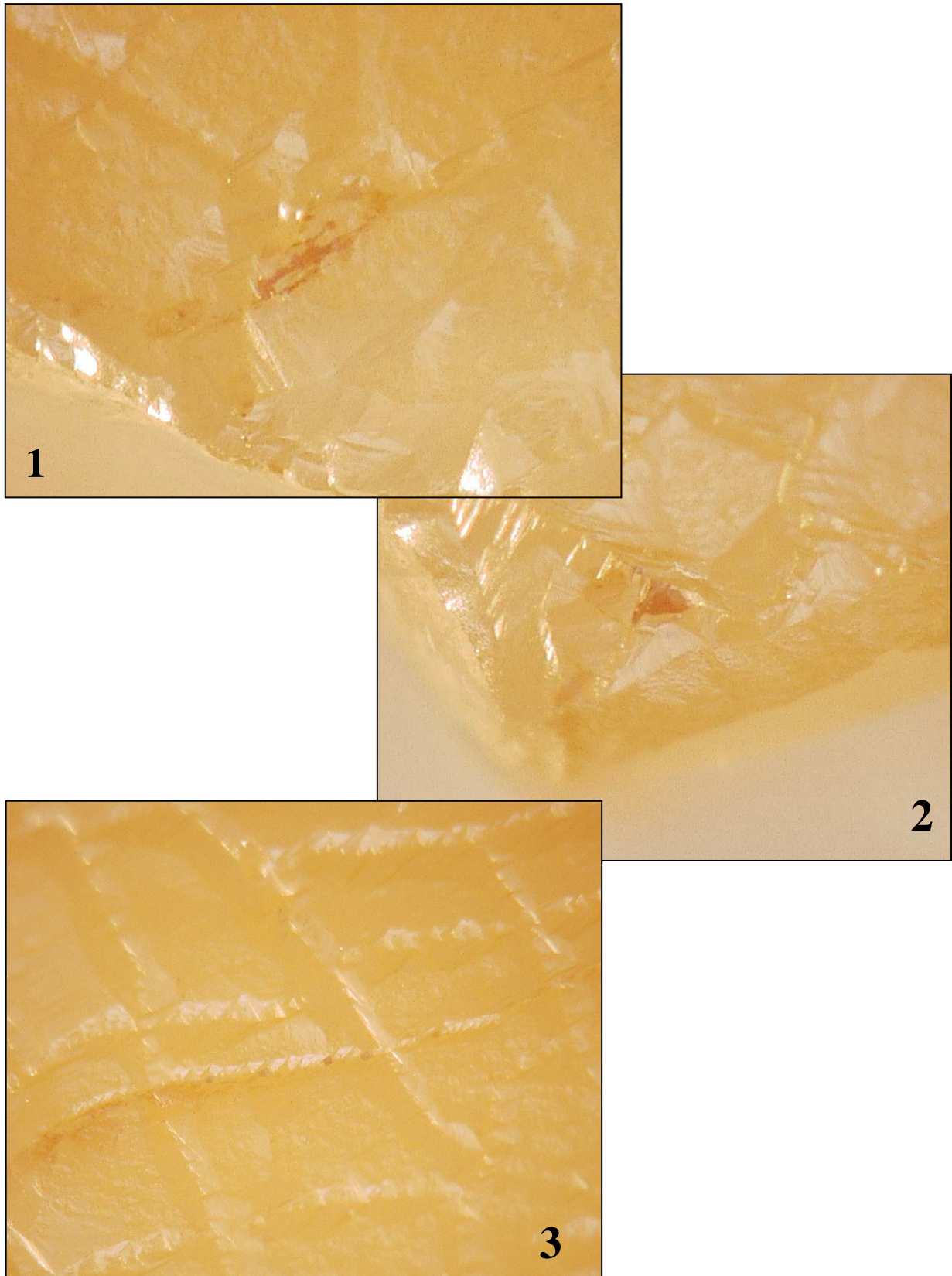
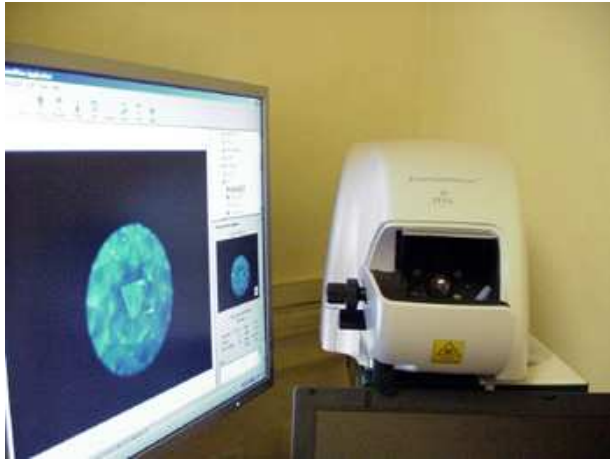


Figure 28b : Microphotographies du diamant LFG1 montrant les irrégularités de surface ainsi que quelques inclusions brunâtres (grossissement x 160).

2.2 Méthodes

2.2.1 DiamondView

Le DiamondView du Laboratoire Français de Gemmologie est un appareil d'imagerie permettant de séparer les diamants synthétiques des diamants naturels grâce aux figures de



croissance révélées par une source UV à basse longueur d'onde (225 nm) (Figure 29).

Figure 29 : DiamondView du Laboratoire Français de Gemmologie permettant de détecter des figures de croissance attestant de la nature du diamant (Référence internet 3).

2.2.2 Spectroscopie infrarouge

Le spectre infrarouge a été réalisé grâce au spectromètre infrarouge Nicolet Magna-IR ESP du Laboratoire Français de Gemmologie à une résolution de 4 cm^{-1} , pendant 513 scans.

2.2.3 Microsonde Raman

Les analyses Raman ont été réalisées grâce à la microsonde Raman du Laboratoire Français de Gemmologie (Figure 30). Cet appareil est de marque Renishaw inVia avec un



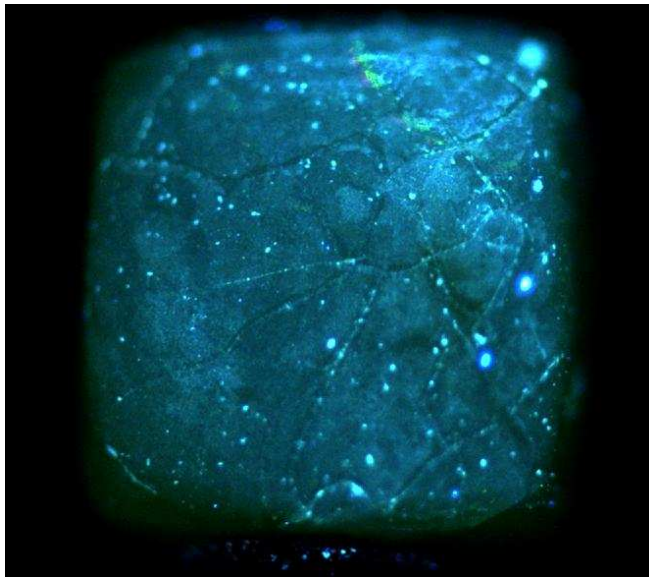
laser argon à 514 nm d'une puissance de 20mW. Le spectre est une accumulation de 26 scans à une résolution de 2 cm^{-1} sur un intervalle de 200 à 1200 cm^{-1} afin d'être éloigné de la raie Raman du diamant à 1332 cm^{-1} qui aurait parasité le spectre.

Figure 30 : Microsonde Raman du Laboratoire Français de Gemmologie utilisée afin de reconnaître la nature minérale des échantillons et des inclusions (Référence internet 3).

3. Résultats

3.1 Figures de croissance

Le diamant LFG1 a été analysé au DiamondView du Laboratoire Français de Gemmologie afin d'observer des figures de croissance. Les images résultantes permettent de mettre en évidence des zones non régulières de couleur de luminescence différentes (Figure



31). De plus, sur la figure 32, des terminaisons octaédriques sont visibles, témoins des fibres constituant le diamant, avec toujours des zones de croissance distinctes. Ces zones de croissance indiquent que le diamant est naturel et fibreux.

Figure 31 : Image de fluorescence du diamant LFG1 obtenue grâce au DiamondView du Laboratoire Français de Gemmologie. Différentes zones de croissance avec des luminescences différentes sont visibles.

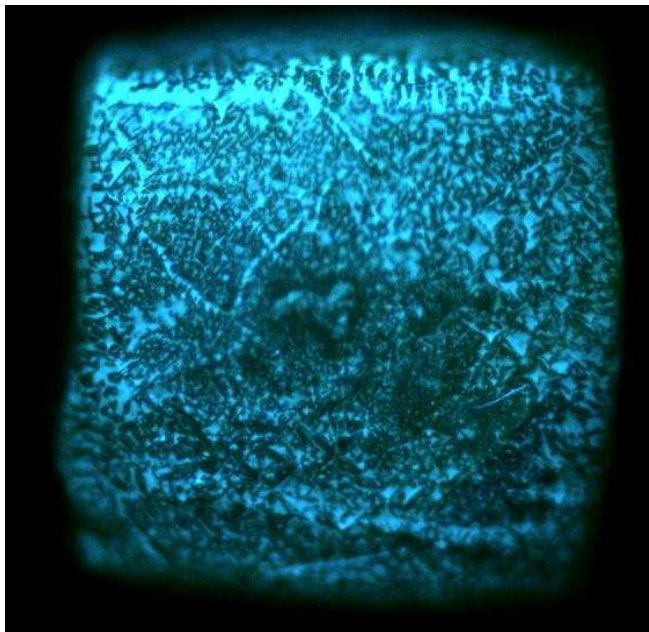


Figure 32 : Image de luminescence du diamant LFG1 réalisée grâce au DiamondView du Laboratoire Français de Gemmologie. Les zones de croissance sont visibles ainsi que des terminaisons octaédriques indiquant le caractère fibreux du diamant.

3.2 Nature des inclusions

3.2.1 Absorptions infrarouges

Le spectre général nous indique que le diamant est de type IaA>B, avec une absorption totale dans le domaine 1090 cm^{-1} à 1330 cm^{-1} . Le spectre a été séparé en trois zones d'étude A, B, C afin d'avoir une plus grande visibilité des absorptions présentes (Figure 33).

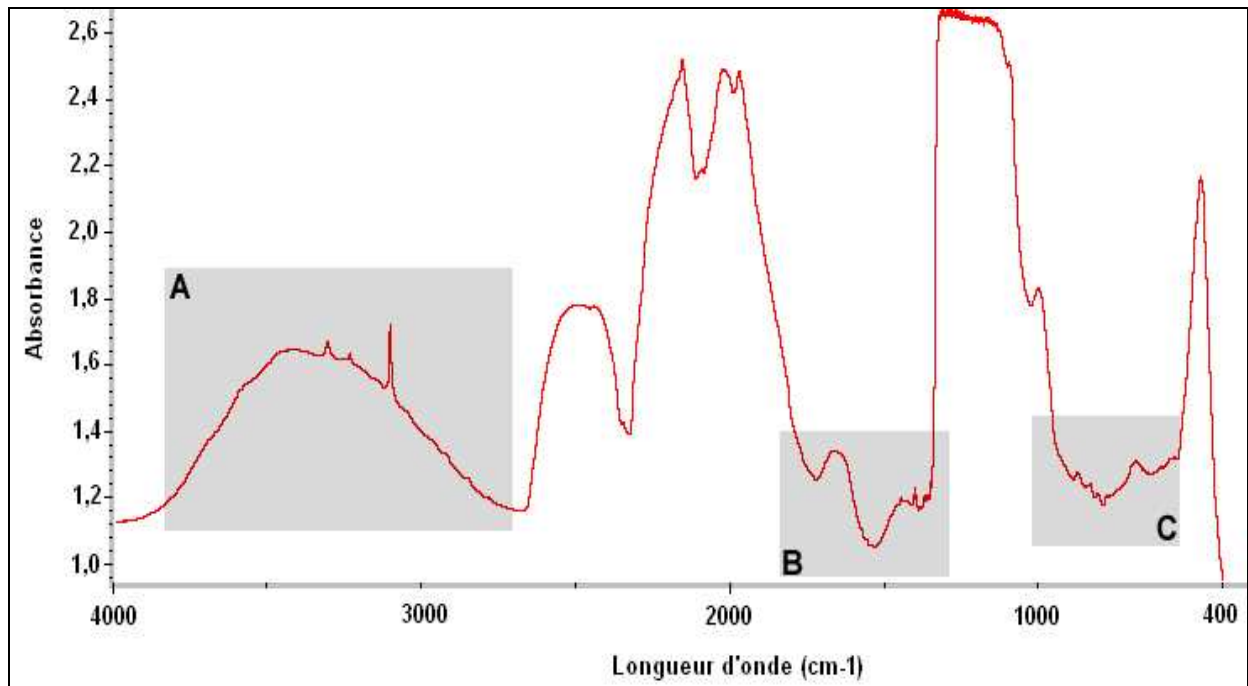


Figure 33 : Spectre infrarouge du diamant LFG1 de type Ia divisé en 3 zones d'études A, B et C.

- Zone A (Figure 34):

Des bandes caractéristiques de l'hydrogène sont présentes dans cette partie du spectre : $3237, 3144, 3107, 3050, 2786\text{ cm}^{-1}$. Les bandes 3310 cm^{-1} ont été attribuées à la vibration d'élongation de la liaison N-H surtout visible dans des diamants de type Ib (Woods et Collins, 1983). Le caractère Ib de ce diamant pourrait être, malgré son hétérogénéité, responsable de sa couleur jaune (Ib : atome d'azote isolé substitué à un atome de carbone). De plus, cette partie du spectre est dominée par une bande large centrée vers 3430 cm^{-1} qui est liée à l'élongation de la liaison OH. Enfin, les bandes à 2929 et 2856 cm^{-1} sont des artefacts dus à l'hydrogène présent dans l'atmosphère.

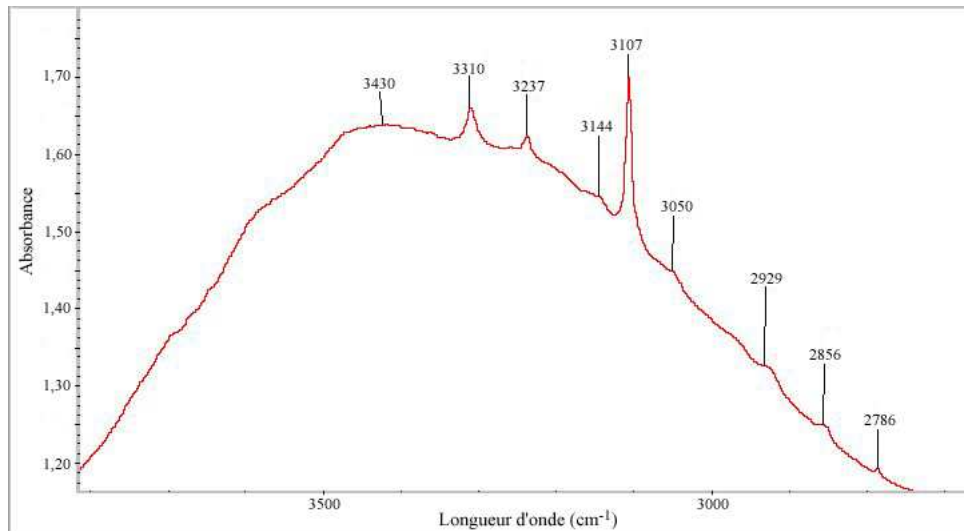


Figure 34 : Zone A du spectre infrarouge du diamant LFG1 comportant les bandes dues à l'eau ($\approx 3430 \text{ cm}^{-1}$), à l'hydrogène (système à 3107 cm^{-1}).

- Zone B (Figure 35) :

La zone B du spectre infrarouge est caractérisée par une bande d'absorption large centrée vers 1655 cm^{-1} liée à la déformation angulaire de la liaison OH. De plus, d'autres bandes liées à l'hydrogène sont répertoriées : $1405, 1387 \text{ cm}^{-1}$.

Les autres bandes d'absorption notées sur ce spectre sont dues à la présence d'inclusions dans le diamant :

→ 1448 : bande principale des carbonates (compositions intermédiaires entre dolomite et ankérite ($\text{Ca}(\text{Mg,Fe})(\text{CO}_3)_2$; Klein-Ben David *et al.*, 2006))

→ $1373, 1363, 1352$: la cause de ces absorptions est inconnue

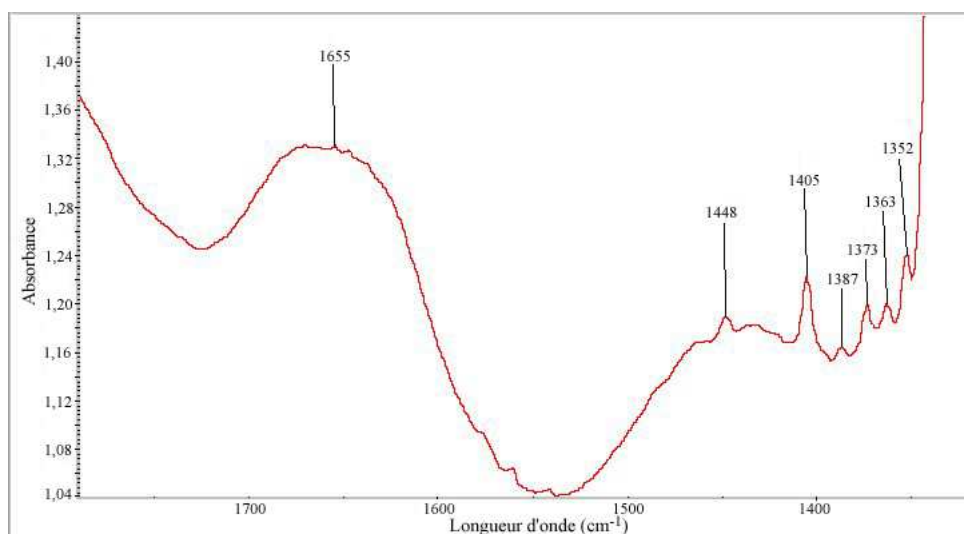


Figure 35 : Zone B du spectre infrarouge du diamant LFG1 avec une bande large due à l'eau (1655 cm^{-1}) ainsi que d'autres bandes entre 1352 et 1448 cm^{-1} liées à la présence d'inclusions et d'impuretés comme l'hydrogène, les carbonates, etc.

- Zone C (Figure 36):

Cette dernière zone comporte de nombreuses bandes d'absorption dont quelques unes ont été attribuées lors de plusieurs études antérieures (Klein-Ben David *et al.*, 2007, Rondeau *et al.*, 2007) :

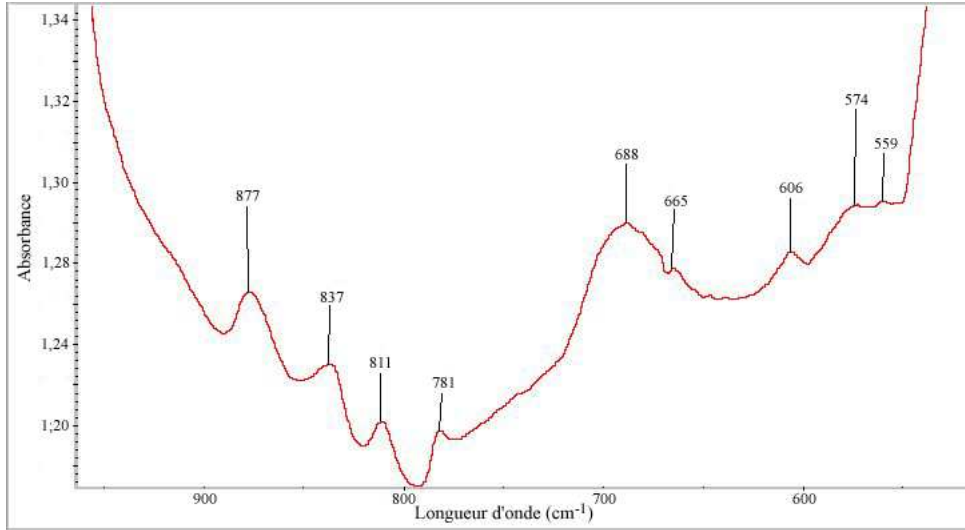


Figure 36 : Zone C du spectre infrarouge du diamant LFG1 comportant des bandes dues aux carbonates (877 cm^{-1}), micas (837, 688, 665 et 559 cm^{-1}), quartz (811 et 781 cm^{-1}) et apatite (606 et 574 cm^{-1}).

→ 877 cm^{-1} : cette bande est due aux vibrations de liaisons carbonates tout comme la bande à 1448 cm^{-1} . Ces bandes sont caractéristiques des carbonates comme sur le spectre d'un carbonate de potassium (Figure 37). La bande à 878 cm^{-1} est présente ainsi que différents massifs de bandes d'absorption vers 1400 cm^{-1} et 700 cm^{-1} comportant plusieurs bandes entre 600 et 700 cm^{-1} .

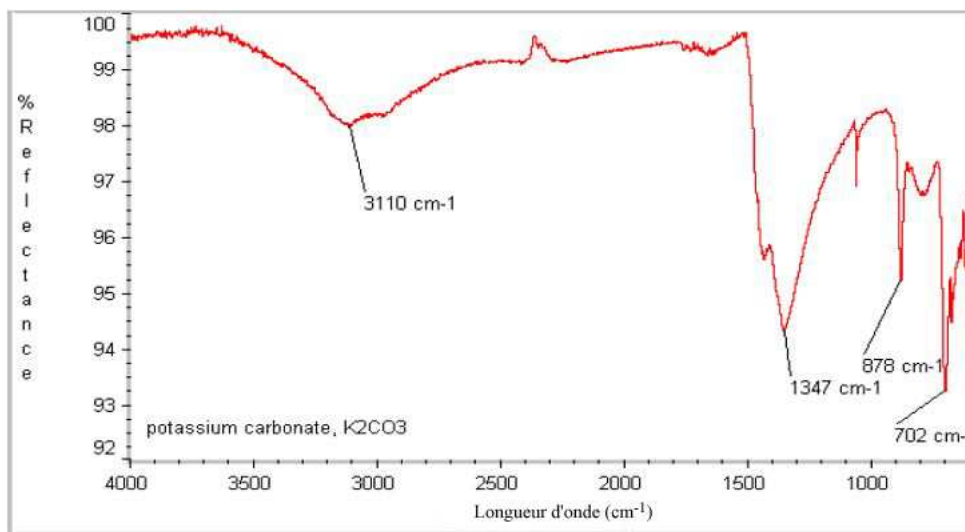


Figure 37 : Spectre infrarouge d'un carbonate de potassium K_2CO_3 , présentant des bandes d'absorption similaires à celles du spectre du diamant LFG1, notamment les bandes à 1347, 878 et 702 cm^{-1} (Référence internet 4).

→ 837 cm^{-1} : micas de composition intermédiaire entre phlogopite et Al-celadonite.

→ 811 et 781 cm^{-1} : ces bandes d'absorption sont dues à des inclusions de quartz. Sous pression, les bandes d'absorption du quartz sont décalées vers des longueurs d'onde plus hautes (les positions standard des bandes du quartz sont 798 et 778 cm^{-1} à pression ambiante). Navon, en 1991, a comparé ces décalages en analysant 25 diamants du Zaïre et du Botswana (Figure 38). La position des bandes d'absorption du diamant LFG1 a été reportée sur le graphique de Navon (triangle gris). Grâce à une courbe expérimentale de pression (Velde et Couty, 1987), le décalage des deux bandes d'absorption rapporte une pression entre 0,7 et 1,8 GPa. Cette pression résiduelle dans le diamant (à température ambiante) témoigne des hautes pressions de l'environnement de croissance de ce diamant (Schrauder et Navon, 1994). De plus, elle est cohérente avec la présence de quartz car le polymorphe du quartz à haute pression, la coesite, n'est stable qu'à une pression supérieure à 2,18 GPa à température ambiante.

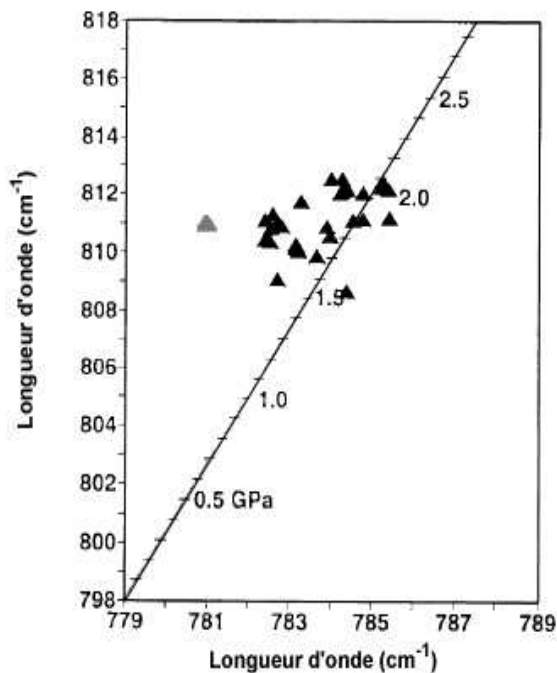


Figure 38 : Diagramme présentant le décalage des absorptions du quartz ainsi que les pressions internes dans les micro-inclusions à l'aide d'une courbe expérimentale de pression (Velde et Cuty, 1987). A pression ambiante, les absorptions sont à 779 et 798 cm^{-1} . Le triangle gris représente les données obtenues grâce à l'échantillon LFG1. Les triangles noirs sont les données acquises par Navon sur 25 diamants du Zaïre et du Botswana (modifié d'après Navon, 1991).

→ 606 et 574 cm^{-1} : apatite coexistante avec les micas et les carbonates dans les micro-inclusions. Ces bandes sont attribuées à la déformation angulaire des liaisons internes de la molécule phosphate PO_4 (Figure 39 ; Shi *et al.*, 2003).

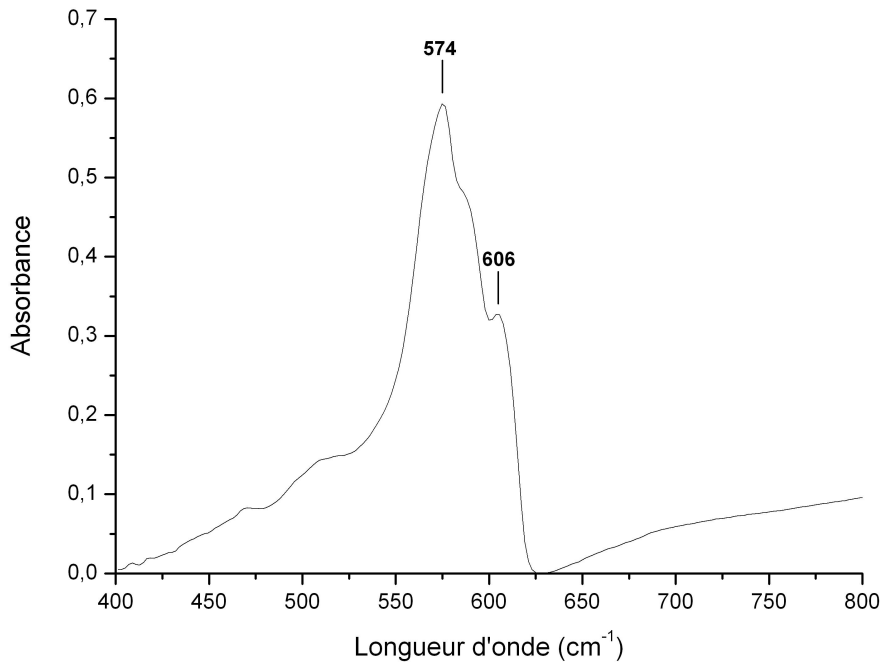


Figure 39 : Spectre infrarouge d'une apatite avec les bandes d'absorption à 574 et 606 cm^{-1} visibles aussi sur le spectre infrarouge du diamant fibreux (Référence internet 5).

→ 688, 665, et 559 cm^{-1} sont des bandes non attribuées dans la littérature mais, probablement liées à la présence de phyllosilicates (ex : micas) dans les inclusions ou peut-être à celle de carbonates comme sur la figure 37 (cf. p.50) par la présence d'un massif de bandes vers 600-700 cm^{-1} .

3.2.2 Analyse Raman

L'inclusion visible sur la figure 28b1 a été analysée par microsonde Raman. Malgré la taille de l'inclusion, un signal a pu être détecté. Le spectre obtenu a un très mauvais rapport signal/bruit mais des raies Raman se distinguent à 1130 et 380 cm^{-1} (Figure 40). En comparant ce spectre avec la bibliothèque Raman du Laboratoire Français de Gemmologie, le minéral se rapprochant le plus de l'inclusion est le corail rouge, un carbonate accompagné de matières organiques. De plus, les raies des carbonates se situant plus vers 1050 cm^{-1} , le fait de trouver comme résultat le corail rouge insiste sur le fait que les composants de l'inclusion sont des phases minérales accompagnées de fluides. Cependant, la qualité du spectre n'est pas suffisante pour identifier d'autres composants de l'inclusion. Elle aurait pu être améliorée en faisant plus d'accumulations ou alors en taillant une fenêtre dans le diamant.

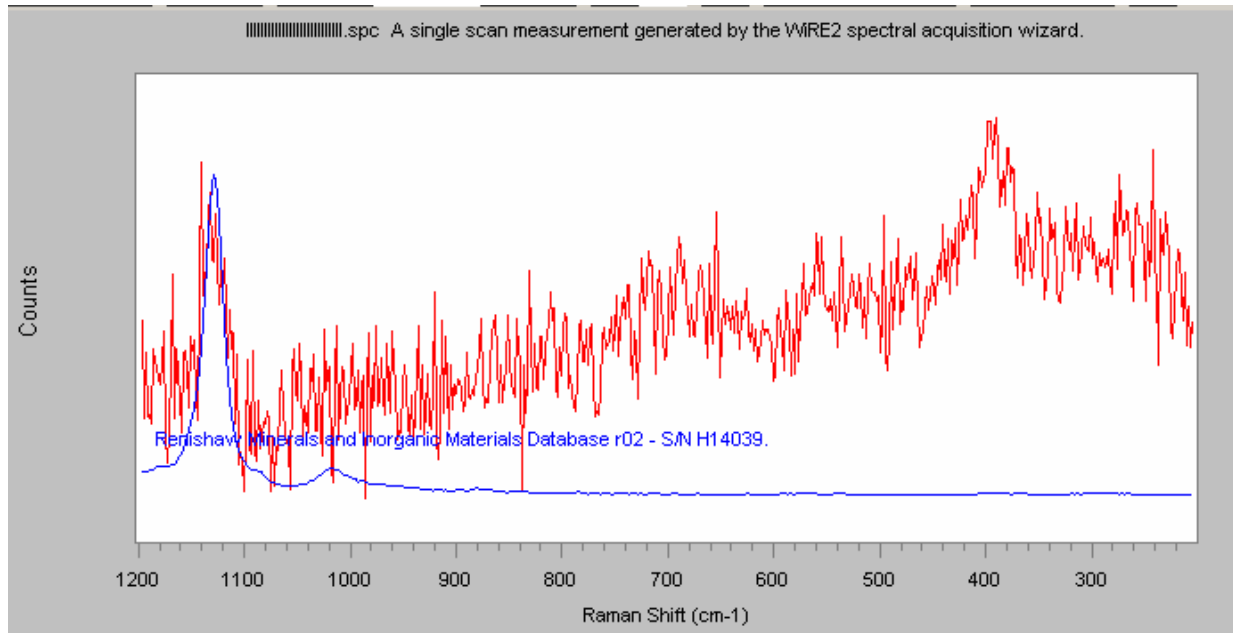


Figure 40 : Spectres Raman de l'inclusion (rouge) et du corail (bleu), la raie à 1130 cm^{-1} étant la raie similaire entre les deux spectres.

4. Discussion - Conclusion

L'étude de ces inclusions est un atout indéniable pour la compréhension du mode de croissance de tels diamants. Elles renferment des indices sur l'environnement géologique dans lequel ils se sont formés. Jusqu'à présent, plusieurs hypothèses sur l'environnement de croissance des diamants fibreux ont été émises. Boyd et ses collègues en 1994 ont proposé que les diamants fibreux se forment pendant ou juste avant une éruption kimberlitique. La remontée rapide des fluides dans le manteau supérieur puis à la surface ainsi que la diminution de la pression est nécessaire pour la formation des fibres. Rondeau et ses collègues en 2007 ont émis l'hypothèse que les diamants fibreux pouvaient se former dans un réservoir kimberlitique avec des circulations de fluides très rapides. La présence de fluides identifiée grâce à la forme et à la composition des inclusions indique que ces diamants se forment dans des milieux très mouvementés. Des apports de fluides dans un réservoir ou lors de la remontée kimberlitique sont tous les deux envisageables.

De plus, des études ont été faites pour synthétiser du diamant à partir de composés présents dans les inclusions (carbonates, silicates, phosphates ainsi que l'eau). En 2005, Pal'yanov et ses collègues ont démontré que des diamants pouvaient se former à partir de fluides silicatées et carbonatées de forte densité. L'addition d'eau et un pourcentage proche de

10% de SiO₂ accélèrent la croissance des diamants pouvant aboutir à des croissances fibreuses.

Ces diamants translucides deviennent un véritable marché dans le monde des gemmes. Certains gros diamants ont été facettés et les plus petits pseudocubes sont percés et montés bruts en collier (Figure 41, Moe *et al.*, 2007).

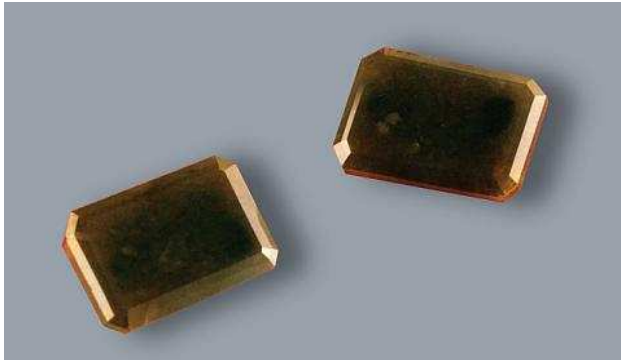


Figure 41 : Photographie de deux diamants translucides vert jaune facettés contenant des micro-inclusions semblables à celle du diamant LFG1 : 10,95 ct à gauche et 11,40 ct à droite (modifiée d'après Moe *et al.*, 2007).

IV. Conclusion générale et Perspectives

L'hydrogène est un élément courant comme impureté dans le diamant mais qui commence tout juste à être bien cerné. Aujourd'hui, les bandes d'absorption relatives à l'hydrogène, aussi bien en infrarouge qu'en UV-Visible sont répertoriées et expliquées en partie (Tableau 2 et 3, en annexe).

L'analyse spectroscopique en UV-Visible de 23 diamants riche en hydrogène a permis de réviser leur classification mise en évidence il y a 20 ans. Les spectres UV-Vis obtenus sont significatifs des différentes familles, notamment pour la famille des diamants riches en hydrogène bleu à gris à violet, des bruns à jaunes à verts et celle des diamants caméléons.

Cependant, il reste encore beaucoup de choses à comprendre comme les mécanismes d'incorporation de l'hydrogène dans le diamant ou bien encore, l'influence de l'hydrogène sur le mode de croissance du diamant. De plus, il faudrait pouvoir quantifier les concentrations en hydrogène dans un diamant grâce à ses bandes d'absorption significatives comme la bande à 3107 cm^{-1} . Mais cela reste difficile à quantifier du fait que l'hydrogène n'est peut-être pas totalement actif en infrarouge.

L'étude infrarouge et Raman d'un diamant fibreux a révélée la présence de nombreuses inclusions fluides composées de phases minérales (carbonates, silicates, phosphate, eau...) et de fluides primaires. La présence de ces inclusions indique que le milieu de formation de ces diamants avait de nombreuses circulations de fluides. Une autre hypothèse est que ces fluides n'avaient pas une grande vitesse mais plutôt une grande concentration en carbone et en pleins d'autres éléments permettant une croissance rapide du diamant sous la forme de fibres. Ces hypothèses pourraient être vérifiées en faisant des modèles expérimentaux afin de caractériser au mieux les milieux de formation de ce type de diamant.

V. Références Bibliographiques

- Boyd S. R., Pineau F., Javoy M.** (1994) Modelling the growth of natural diamonds, *Chemical Geology*, 116, 29-42.
- Bursill L.A., Glaisher R.W.** (1985) Aggregation and dissolution of small and extended defect structures in type Ia diamond, *American Mineralogist*, 70, 608-618.
- Charette J.J.** (1959) Le spectre infrarouge à grande dispersion des trois types de diamants et ses variations en fonction de la température, *Physica*, 25, 1303-1312.
- Chrenko R. M., Strong H. M.** (1975) Physical properties of diamond, Report N°75CRDO89, *General Electric Company*, Schenectady, New York.
- Chrenko R. M., McDonald R. S., Darrow K. A.** (1967) Infra-red spectra of diamond coat, *Nature*, 213, 474-476.
- Collins A. T.** (1982) A spectroscopic survey of naturally-occurring vacancy-related colour centres in diamond, *Journal of Physics : Applied Physics*, 15, 1431-1438.
- De Weerd F., Kupriyanov I. N.** (2002) Report on the influence of HPHT annealing on the 3107 cm⁻¹ hydrogen related absorption peak in natural type Ia diamonds, *Diamond and Related Materials*, 11, 714-715.
- De Weerd F., Pal'yanov Y. N., Collins A. T.** (2003) Absorption spectra of hydrogen in ¹³C diamond produced by high-pressure, high-temperature synthesis, *Journal of Physics Condensed Matter*, 15, 3163-3170.
- Evans T., Phaal C.** (1962) Imperfections in type I and type II diamonds, *Proceedings of the Royal Society of London*, 270, 538-552.
- Field J.E.** (1992) The properties of natural and synthetic diamond, *Academic Press*, London, 710p.
- Fritsch E., Scarratt K., Collins A.T.** (1991) Optical properties of diamonds with an unusually high hydrogen content, *New diamond Science and technology*, MRS International Conference Proceedings, MRS Pittsburgh PA, 671-676.
- Fritsch E., Scarratt K.** (1992) Natural-color nonconductive gray-to-blue diamonds, *Gems and Gemology*, 28, 35-42.
- Fritsch E., Scarratt K.** (1993) Gemmological properties of Type Ia diamonds with an unusually high hydrogen content, *Journal of Gemology*, 23, 451-460.

- Fritsch E., Hainschwang T., Massi L., Rondeau B.** (2007) Hydrogen-related optical centers in natural diamond : an update, *New Diamond and Frontier Carbon Technology*, 17 (2), 63-90.
- Gaillou E.** (2005) Nouvelles absorptions photoinduites dans le diamant : H1b, H1c et système à 4850 cm^{-1} , *Diplôme d'Université de Gemmologie*, Université de Nantes, 51 p.
- Glover C., Newton M.E., Martineau P., Twitchen D.J., Baker J.M.** (2003) Hydrogen incorporation in diamond : the nitrogen-vacancy-hydrogen complex, *Physical Review Letters*, 90 (18), 185507-185010.
- Glover C., Newton M.E., Martineau P., Quinn S., Twitchen D.J.** (2004) Hydrogen incorporation in diamond : the vacancy-hydrogen complex, *Physical Review Letters*, 92, 135502-13550.
- Goss J.P.** (2003) Theory of hydrogen in diamond, *Journal of Physics Condensed Matter*, 15, 551-580.
- Haggerty S. E.** (1986) Diamond genesis in a multiply-constrained model, *Nature*, 320, 34-38.
- Hainschwang T.** (2003) Classification et origine de la couleur des diamants bruns, *Diplôme d'Université de Gemmologie*, Université de Nantes, 51 p.
- Hainschwang T., Simic D., Fritsch E., Deljanin B., Woodring S., DelRe N.** (2005) A gemmological study of a collection of chameleon diamonds, *Gems and Gemology*, 41 (1), 20-34.
- Hainschwang T., Notari F., Fritsch E., Massi L.** (2006) Natural, untreated diamonds showing the A, B, C infrared absorptions ("ABC" diamonds) and the H2 absorption, *Diamonds and Related Materials*, 15, 1555-1564.
- Iakoubovskii K., Adriaenssens G.J.** (2002) Optical characterization of natural Argyle diamonds, *Diamonds and Related Materials*, 11, 125-131.
- Janse A.J.A.** (2007) Global rough diamond production since 1870, *Gems and Gemology*, 43 (2), 98-119.
- Kaiser W., Bond W. L.** (1959) Nitrogen, a major impurity in common type I diamond. *Physical Review*, 115, 857-863.
- Klein-Ben David O., Wirth R., Navon O.** (2006) TEM imaging and analysis of microinclusions in diamonds : a close look at diamond-growing fluids, *American Mineralogist*, 91, 353-365.
- Klein-Ben David O., Izraeli E. S., Hauri E., Navon O.** (2007) Fluid inclusions in diamonds from the Diavik mine, Canada and the evolution of diamond-forming fluids, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71, 723-744.

- Knight D. S., White W. B.** (1989) Characterisation of diamond films by Raman spectroscopy, *Journal of Materials Research*, 4, 385-393.
- Kryukov P. V.** (1999) Review of investigations under way on the large-scale TSNIMASH ballistic facility, *International Journal of Impact Engineering*, 23 (1), 501-508.
- Lang A. R., Yelisseyev A. P., Pokhilenko N. P., Steeds J. W., Wotherspoon A.** (2004) Is dispersed nickel in natural diamond associated with cuboid growth sectors in diamonds that exhibit a history of mixed-habit growth, *Journal of Crystal Growth*, 263, 575-589.
- Lawson S., Kanda H.** (1993) An annealing study of nickel point defects in high-pressure synthetic diamond, *Journal of Applied Physics*, 73, 3967-3973.
- Loubser J. H. N., Van Ryneveld W. P.** (1966) Electron spin resonance of nickel in synthetic diamonds, *Nature*, 211, 517.
- Massi L.** (2006) Etude des défauts dans les diamants bruns et les diamants riches en hydrogène, *Thèse de doctorat de l'Université de Nantes*, 372 p.
- Moe K. S., Johnson P., Jang-Green H.** (2007) Translucent greenish yellow diamonds, *Gems and Gemology*, 43 (1), 50-52.
- Navon O.** (1991) High internal pressures in diamond fluid inclusions determined by infrared absorption, *Nature*, 353, 746-748.
- Noble C.J., Pawlik T., Spaeth J.-M.** (1998) Electron paramagnetic resonance investigations of nickel defects in natural diamonds, *Journal of Physics Condensed Matter*, 10, 11781-11793.
- Robertson R., Fox J.J., Martin A.E.** (1934) Two types of diamond, *Philosophical Transactions*, A232, 463-535.
- Rondeau B., Fritsch E., Guiraud M., Chalain J.P., Notari F.** (2004) Three historical « asteriated » hydrogen-rich diamonds : growth history and sector-dependent impurity incorporation, *Diamond and Related Materials*, 13, 1658-1673.
- Rondeau B., Fritsch E., Moore M., Thomassot E., Sirakian J.-F.** (2007) On the growth of natural octahedral diamond upon a fibrous core, *Journal of Crystal Growth*, 304, 287-293.
- Runciman W.A. et Carter T.** (1971) High Resolution infra-red spectra of diamond, *Solid State Communications*, 9, 315-317.
- Schrauder M., Navon O.** (1994) Hydrous and carbonatitic mantle fluids in fibrous diamonds from Jwaneng, Botswana, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58, 761-771.

- Shi J., Klocke A., Zhang M., Bismayer U.** (2003) Thermal behavior of dental enamel and geologic apatite : an infrared spectroscopic study, *American Mineralogist*, 88, 1866-1871.
- Simmons W.W.** (1978) The Sadtler Handbook of infrared spectra, *Sadtler Research Laboratories éditions, Philadelphie*, 1089 p.
- Titus E., Ali N., Cabral G., Madaleno J.C., Neto V.F., Gracio J., Ramesh Badu P., Sikder A.K., Okpalugo T.I., Misra D.S.** (2006) Nitrogen and hydrogen related infrared absorption in CVD diamond films, *Thin Solid Films*, 515, 201-206.
- Velde B., Couty R.** (1987) High-pressure infrared spectra of silica glass and quartz, *Journal of non-crystalline solids*, 94 (2), 238-250.
- Welbourn C.M., Rooney M.-L.T., Evans D.J.F.** (1989) A study of diamonds of cube and cube-related shape from the Jwaneng Mine, *Journal of Crystal Growth*, 94, 229-252.
- Woods G.S. et Collins A.T.** (1982) The 1450 cm⁻¹ infrared absorption in annealed, electron-irradiated type I diamonds, *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 15, 949-952.
- Woods G.S., Collins A.T.** (1983) Infrared absorption spectra of hydrogen complexes in type I diamonds, *Journal of Physics Chemical Solids*, 44, 471-475.
- Woods G. S.** (1986) Platelets and the infrared absorptions of type Ia diamonds, *Proceedings of the Royal Society of London*, A407, 219-238.
- Woods G.S.** (1992) The “type” terminology for diamond in Properties and growth of diamond, *G. Davies éditions, Londres*, 83-84.
- Zaitsev A. M.** (2001) Optical Properties of Diamond, a data handbook, *Springer-Verlag éditions, Berlin*, 502 p.

Références internet :

1. http://fr.wikipedia.org/wiki/Module_de_Young
2. <http://chimie.umontreal.ca/CHM1312/partie2.pdf>
3. <http://diamants.ccip.fr>
4. http://avogadro.chem.iastate.edu/Infrared/IR_Booklet.pdf
5. http://minerals.caltech.edu/FILES/Infrared_Reflectance/APATITE_R.ac

VI. Annexes

Tableau 2 : Récapitulatif des absorptions (en nm) observées en UV-Visible-PIR dans des diamants riches en hydrogène. Quand elle est connue, la cause est indiquée.

Diamants bruns à jaune gris à verts	Diamants gris à bleus à violets	Diamants caméléons	Diamants jaunes à oranges à bruns type Ib et diamants ABC
329 N5			
344 N4			
357			
360			
363			
367			
371			
375 N3			
384 N3			
387			
394 N3			
403 N3			
415 N3			
426	426	426	
432			
440	440		
452 N2			
462 N2			
474			
477 N2			
		480 bande large	
496 S3			
510			
518			
	520-565 bande large		
524		524	
545		545	
555			
563		563	
		570	
		583	
	594		
609	609		
618	618		
630	630		
		648 Ni	
655			
		664	
694			
bande large 700-750	bande large 730-750		
		767 Ni	
776		776	
	786		
		792 Ni	

Diamants bruns à jaune gris à verts	Diamants gris à bleus à violets	Diamants caméléons	Diamants jaunes à oranges à bruns type Ib et diamants ABC
794			
		800 bande large	
806	806		806
825	825		
836	bande large 836		
845	845		845
			867
	880		880
896			
			905
916	916		
934			
944	bande large 944		
952			
969	969		
975	975		
980	980		
991	991		

Tableau 3 : Récapitulatif des absorptions observées en infrarouge (en cm^{-1}) dans les diamants riches en hydrogène (Fritsch *et al.*, 2007). Quand elle est connue, la cause est indiquée.

Absorptions (cm^{-1})	Références	Attribution
1384	Hainschwang <i>et al.</i> , 2006	H dans type Ib
1396	Hainschwang <i>et al.</i> , 2006	H dans type Ib
1401	Hainschwang <i>et al.</i> , 2006	H dans type Ib
1405	Charrette, 1959	C-H, système 3107 cm^{-1}
1410	Hainschwang <i>et al.</i> , 2006	H dans type Ib
1432	Hainschwang <i>et al.</i> , 2006	H dans type Ib
1461	Hainschwang <i>et al.</i> , 2006	H dans type Ib
2722	Massi, 2006	
2741	Hainschwang <i>et al.</i> , 2006	H dans type Ib
2750	Massi, 2006	
2784-6	Hainschwang <i>et al.</i> , 2006	H dans type Ib
2786 « 2787 »	Charrette, 1959	C-H, système 3107 cm^{-1}
2798	Hainschwang <i>et al.</i> , 2006	H dans type Ib
2812	Rondeau <i>et al.</i> , 2004	
2852	Hainschwang <i>et al.</i> , 2006	H dans type Ib
2859	Massi, 2006	
2869	Hainschwang <i>et al.</i> , 2006	H dans type Ib
2877	Hainschwang <i>et al.</i> , 2006	H dans type Ib
2911	Hainschwang <i>et al.</i> , 2006	H dans type Ib
2932	Hainschwang <i>et al.</i> , 2006	H dans type Ib
2941	Hainschwang <i>et al.</i> , 2006	H dans type Ib
2944	Massi, 2006	
2949	Hainschwang <i>et al.</i> , 2006	H dans type Ib
2965	Hainschwang <i>et al.</i> , 2006	H dans type Ib
2972	Hainschwang <i>et al.</i> , 2006	H dans type Ib
2982	Hainschwang <i>et al.</i> , 2005	système 3055-2982 cm^{-1}
2984	Hainschwang <i>et al.</i> , 2006	H dans type Ib
2994	Hainschwang <i>et al.</i> , 2006	H dans type Ib
3006	Massi, 2006	
3013	Hainschwang <i>et al.</i> , 2006	H dans type Ib
3026	Hainschwang <i>et al.</i> , 2006	H dans type Ib
3030	Massi, 2006	
3032	Hainschwang <i>et al.</i> , 2006	H dans type Ib
3041	Hainschwang <i>et al.</i> , 2006	H dans type Ib
3050 ; « 3052 »	Charette, 1961	système 3050-3155 cm^{-1}
3054	Hainschwang <i>et al.</i> , 2006	H dans type Ib
3055	Hainschwang <i>et al.</i> , 2005	système 3055-2982 cm^{-1}
3069	Massi, 2006	
3072	Hainschwang <i>et al.</i> , 2006	H dans type Ib
3079 « 3081 »	Charette, 1961	
3083	Hainschwang <i>et al.</i> , 2006	H dans type Ib
3086	Massi, 2006	
3093	Welbourn <i>et al.</i> , 1989	
3095	Charette, 1961	
3098	Woods et Collins, 1983	
3107	Charette, 1959	C-H, système 3107 cm^{-1}
3122, « 3124 »	Welbourn <i>et al.</i> , 1989 ; Charette, 1961	
3133	Woods et Collins, 1983	

Absorptions (cm ⁻¹)	Références	Attribution
3144, « 3146 »	Woods et Collins, 1983 ; Charrette, 1961	
3155, « 3154 »	Charrette, 1959	système 3050-3155 cm ⁻¹
3156	Hainschwang <i>et al.</i> , 2006	H dans type Ib
3162	Massi, 2006	
3172	Welbourn <i>et al.</i> , 1989	
3182	Hainschwang <i>et al.</i> , 2006	H dans type Ib
3189	Welbourn <i>et al.</i> , 1989	
3195	Hainschwang <i>et al.</i> , 2006	H dans type Ib
3197	Massi, 2006	
3208	Massi, 2006	
3211	Hainschwang <i>et al.</i> , 2006	H dans type Ib
3214	Massi, 2006	
3236, « 3237 »	Charrette, 1959	C-H, système 3236 cm ⁻¹
3252	Hainschwang <i>et al.</i> , 2006	H dans type Ib
3255, “3258”	Charette, 1961	
3262	Massi, 2006	
3267	Hainschwang <i>et al.</i> , 2006	H dans type Ib
3275	Charette, 1961	
3286	Massi, 2006	
3310, “3309”	Charette, 1961	
3343	Woods et Collins, 1983	N-H in type Ib
3354	Massi, 2006	
3372	Woods et Collins, 1983	N-H in type Ib
3394	Woods et Collins, 1983	N-H in type Ib
3525	Massi, 2006	
4167 « 4169 »	Davies <i>et al.</i> , 1984	C-H, système 3107 cm ⁻¹
4224	Massi, 2006	
4240	Massi, 2006	
4412	Massi, 2006	
4419	Hainschwang <i>et al.</i> , 2006	H dans type Ib
4431	Hainschwang <i>et al.</i> , 2006	H dans type Ib
4440	Massi, 2006	
4453	Massi, 2006	
4464	Massi, 2006	
4471	Hainschwang <i>et al.</i> , 2006	H dans type Ib
4496, « 4499 »	Charette, 1959 ; Davies <i>et al.</i> , 1984	C-H, système 3107 cm ⁻¹
4522	Massi, 2006	
4532	Massi, 2006	
4535	Hainschwang <i>et al.</i> , 2006	H dans type Ib
4546	Massi, 2006	
4572	Massi, 2006	
4588	Massi, 2006	
4592	Hainschwang <i>et al.</i> , 2006	H dans type Ib
4622	Hainschwang <i>et al.</i> , 2006	H dans type Ib
4630	Massi, 2006	
4668	Massi, 2006	
4700	Hainschwang <i>et al.</i> , 2006	H dans type Ib
4703	Massi, 2006	C-H, système 3236 cm ⁻¹
4722	Massi, 2006	
5068	Hainschwang <i>et al.</i> , 2006	H dans type Ib
5555	Fritsch <i>et al.</i> , 1991	C-H, système 3107 cm ⁻¹

Absorptions (cm ⁻¹)	Références	Attribution
5570	Massi, 2006	
5626	Massi, 2006	
5880	Fritsch <i>et al.</i> , 1991	C-H, système 3107 cm ⁻¹
6070	Fritsch <i>et al.</i> , 1991	C-H, système 3107 cm ⁻¹
6214	Hainschwang, 2003	
6474	Massi, 2006	

Liste des Figures

- Image de couverture** : Diamant octaédrique brun vert de 2,44 ct provenant de la collection du Laboratoire de Nantes.
- Figure 1** : Schémas de diamants à croissance mixte cubique et octaédrique (modifié d'après Rondeau *et al.*, 2004) p. 8
- Figure 2** : Coupe schématique de 4 gisements kimberlitiques et lamproïtiques (les gisements 1 et 2 étant stériles, car ils ne traversent pas de zones de stockage des diamants). Les deux sources de diamants sont représentées : péridotitique et écolotitique. Les diamants sont stockés dans leur zone de stabilité, sous les croûtes continentales anciennes et profondes de l'Archéen (gisement 3) et du Protérozoïque (gisement 4, ex : Argyle ; modifié d'après Haggerty *et al.*, 1986). p. 10
- Figure 3** : Carte mondiale des gisements majeurs de diamants localisés sur les croûtes continentales anciennes, principalement des cratons archéens mis à part pour le gisement d'Argyle (22) sur un craton protérozoïque (modifié d'après Janse, 2006). p. 10
- Figure 4** : Spectre Raman d'un diamant présentant la raie fine à 1332 cm^{-1} (obtention du spectre Laurent Massi). p. 11
- Figure 5** : Spectre infrarouge d'un diamant subdivisé en trois zones (obtention du spectre Laurent Massi). p. 12
- Figure 6** : Spectre infrarouge d'un diamant de type IaA (Réf : dia512). Ce type de diamant est caractérisé par la présence d'agrégats A représenté par des pics à 1280 et 1212 cm^{-1} . De plus, la présence de plaquettes dans ce diamant est visible grâce au pic à 1365 cm^{-1} (obtention du spectre : Laurent Massi). p. 13
- Figure 7** : Spectre infrarouge d'un diamant brun rosé de type IaA<<B. Les agrégats B sont identifiés grâce à la présence de pics d'absorptions à 1010 , 1096 , 1180 et 1332 cm^{-1} (Obtention du spectre : Laurent Massi). p. 14
- Figure 8** : Spectre infrarouge d'un diamant synthétique russe de type Ib>>IaA, montrant le centre C (spectre obtenu par L. Massi ; Massi, 2006). p. 15
- Figure 9** : Spectre infrarouge du Grand Condé, diamant « pur » de type IIa. (photographie : Benjamin Rondeau, obtention du spectre : Thomas Hainschwang). p. 15
- Figure 10** : Spectre infrarouge typique d'un diamant de type IIb, avec les absorptions caractéristiques dues au bore : 1290 , 2456 , 2800 , 2931 et 4090 (obtention du spectre : L. Massi). p. 16
- Figure 11** : Illustration des sites interstitiels possibles pour un atome d'hydrogène dans la structure du diamant (d'après Goss, 2003). p. 22
- Figure 12** : Représentation schématique du (b) défaut H_2^* et du (c) défaut di-liens centrés (d'après Goss, 2003). p. 22
- Figure 13** : Représentation schématique de la position d'un atome d'hydrogène lié avec une impureté (d'après Goss, 2003). p. 23
- Figure 14** : Représentation schématique du complexe V-H dans le diamant. Les atomes de carbone entourant la lacune sont représentés en noir et l'atome d'hydrogène en gris (Glover *et al.*, 2004). p. 24
- Figure 15** : Spectre infrarouge caractéristique d'un diamant riche en hydrogène (Obtention du spectre : Laurent Massi). p. 26
- Figure 16** : L'Oeil du Tigre, diamant brun monté par Cartier sur une aigrette et offerte en 1934 au Maharadjah de Nawanagar (61,50 ct). p. 28
- Figure 17** : Spectre visible-PIR de diamants appartenant à la famille des diamants bruns à jaune gris à verts (Fritsch *et al.*, sous presse). p. 29
- Figure 18** : Spectre visible-proche infrarouge d'un diamant gris violet (a) et d'un diamant gris (b) (Fritsch *et al.*, sous presse). p. 30

- Figure 19** : Spectre UV-Vis d'un diamant caméléon de 22 ct à température de l'azote liquide (Fritsch *et al.*, sous presse). p. 31
- Figure 20** : Schéma de l'unité cryogénique permettant de faire des spectres de diamant à température de l'azote liquide. p. 35
- Figure 21** : Schéma indiquant que plus la liaison entre deux atomes est forte plus la fréquence de vibration est élevée alors que plus la masse des atomes dans une molécule est importante, plus la fréquence est faible. p. 35
- Figure 22** : Schéma de deux vibrations moléculaires, l'élongation et la déformation angulaire produisant des absorptions en infrarouge. p. 36
- Figure 23** : Spectre UV-Vis-PIR du diamant gris violacé FN4366 à température ambiante. Ce spectre est typique des diamants de la famille des gris à bleus à violets. p. 37
- Figure 24** : Spectre UV-Vis-PIR du diamant brun vert Di811 à température de l'azote liquide séparés en deux zones d'études : de 300 à 420 nm et de 420 à 800 nm environ. p. 38
- Figure 25** : Spectre UV-Vis, de 320 à 420 nm, réalisé à température de l'azote liquide du diamant brut brun vert Di811. Il faut noter la présence des centres N3, N4 et N5 ainsi que les bandes caractéristiques dues à l'hydrogène dans les diamants de la famille des diamants brun à jaune à vert. p. 39
- Figure 26** : Spectre UV-Vis du diamant brut brun vert Di811 réalisé entre 400 et 800 nm à température de l'azote liquide. p. 40
- Figure 27** : Spectres UV-Vis de deux diamants caméléons : FN7246 et Di860. Ces spectres sont typiques de la famille des diamants caméléons avec une bande large à 480 nm environ et une bande fine à 426 nm. p. 41
- Figure 28a** : Photographie du diamant LFG1 présentant sa forme pseudocubique et ses irrégularités de surface, environ 3,7 mm de côté. p. 43
- Figure 28b** : Microphotographies du diamant LFG1 montrant les irrégularités de surface ainsi que quelques inclusions brunâtres (grossissement x 160). p. 44
- Figure 29** : DiamondView du Laboratoire Français de Gemmologie permettant de déceler des figures de croissance attestant de la nature du diamant (Référence Internet 1). p. 45
- Figure 30** : Microsonde Raman du Laboratoire Français de Gemmologie utilisée afin de reconnaître la nature minérale des échantillons et des inclusions (Référence Internet 1). p. 45
- Figure 31** : Image de fluorescence du diamant LFG1 obtenue grâce au DiamondView du Laboratoire Français de Gemmologie. Différentes zones de croissance avec des luminescences différentes sont visibles. p. 46
- Figure 32** : Image de luminescence du diamant LFG1 réalisée grâce au DiamondView du Laboratoire Français de Gemmologie. Les zones de croissance sont visibles ainsi que des terminaisons octaédriques indiquant le caractère fibreux du diamant. p. 46
- Figure 33** : Spectre infrarouge du diamant LFG1 de type Ia divisé en 3 zones d'études A, B et C. p. 47
- Figure 34** : Zone A du spectre infrarouge du diamant LFG1 comportant les bandes dues à l'eau ($\approx 3430 \text{ cm}^{-1}$), à l'hydrogène (système à 3107 cm^{-1}). p. 48
- Figure 35** : Zone B du spectre infrarouge du diamant LFG1 avec une bande large due à l'eau (1655 cm^{-1}) ainsi que d'autres bandes entre 1352 et 1448 cm^{-1} liées à la présence d'inclusions et d'impuretés comme l'hydrogène, les carbonates, etc. p. 48
- Figure 36** : Zone C du spectre infrarouge du diamant LFG1 comportant des bandes dues aux carbonates (877 cm^{-1}), micas (837 , 688 , 665 et 559 cm^{-1}), quartz (811 et 781 cm^{-1}) et apatite (606 et 574 cm^{-1}). p. 49
- Figure 37** : Spectre infrarouge d'un carbonate de potassium K_2CO_3 , présentant des bandes d'absorption similaires à celles du spectre du diamant LFG1, notamment les bandes à 1347 , 878 et 702 cm^{-1} (Référence Internet 1). p. 49

- Figure 38** : Diagramme présentant le décalage des absorptions du quartz ainsi que les pressions internes dans les micro-inclusions à l'aide d'une courbe expérimentale de pression (Velde et Cuty, 1987). A pression ambiante, les absorptions sont à 779 et 798 cm^{-1} . Le triangle gris représente les données obtenues grâce à l'échantillon LFG1. Les triangles noirs sont les données acquises par Navon sur 25 diamants du Zaïre et du Botswana (modifié d'après Navon, 1991). p. 50
- Figure 39** : Spectre infrarouge d'une apatite avec les bandes d'absorption à 575 et 606 cm^{-1} visibles aussi sur le spectre infrarouge du diamant fibreux (Référence Internet 2). p. 51
- Figure 40** : Spectres Raman de l'inclusion (rouge) et du corail (bleu), la raie à 1130 cm^{-1} étant la raie similaire entre les deux spectres. p. 52
- Figure 41** : Photographie de deux diamants translucides jaune vert facettés contenant des micro-inclusions semblables à celle du diamant LFG1 : 10,95 ct à gauche et 11,40 ct à droite (modifiée d'après Moe *et al.*, 2007). p. 53

Liste des Tableaux

- Tableau 1** : Récapitulatif des échantillons étudiés en UV-Vis. p. 32
- Tableau 2** : Récapitulatif des absorptions observées en UV-Visible-PIR dans des diamants riches en hydrogène. p. 60
- Tableau 3** : Récapitulatif des absorptions observées en infrarouge dans les diamants riches en hydrogène (Fritsch *et al.*, 2007). p. 62