



UNIVERSITÉ DE NANTES



ANNEE 2018

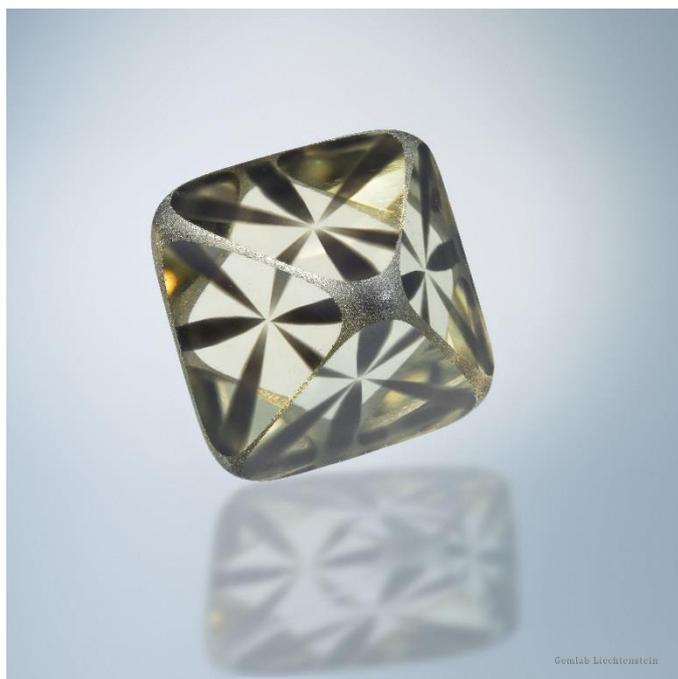
DIPLÔME D'UNIVERSITE DE GEMMOLOGIE

Présenté

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

Par Marie SCHOOR

Caractérisation des secteurs de croissance dans les diamants astériés



Soutenu publiquement le 01/06/2018
au Département des Sciences de la Terre et de l'Univers
devant la commission d'examen composée de :

M. E. FRITSCH

M. B. RONDEAU

M. C. LATOUCHE

M. C. EWELS

M. S. KARAMELAS

M. F. NOTARI

Professeur

Maître de Conférences

Maître de Conférences

Directeur de recherche

Directeur de recherche

Directeur général, GemTechLab

Président

Vice-Président

Examineur

Examineur

Examineur

Examineur

Photo de couverture : Diamant astérié *The Rhodesian Star*, 11.38 ct, Gemlab, Lichtenstein.

Remerciements

Le DUG a été pour moi une belle aventure aussi bien par la diversité des connaissances que par ses rencontres. J'ai donc une pensée pour toutes les personnes ayant participé de près ou de loin à l'élaboration de ce travail.

Mes premiers remerciements vont à Emmanuel Fritsch et Benjamin Rondeau pour le sujet passionnant qu'ils m'ont confié, pour leur confiance et leur encadrement. Je remercie également Jean-Claude Boulliard pour sa patience, ses idées et son aide. Un grand merci aussi à Denis Gravier pour le prêt des échantillons, indispensables à cette étude et dont on appréciera l'esthétisme et la qualité.

Un immense merci à Eloïse Gaillou et à tous les co-auteurs (O. Hardouin Duparc, I. Estève, B. Baptiste, J. C. Boulliard, E. Fritsch et B. Rondeau) sans qui notre papier n'aurait pas pu être publié.

Merci à ma famille, à Nicolas et à Pixel qui m'encouragent à vivre ma passion avec un soutien indéfectible.

Sans oublier mes collègues de DUG qui m'ont apporté bonne humeur et amitié durant les semaines passées à Nantes et avec qui j'ai eu la chance de tisser des liens sincères. J'ai notamment une pensée toute particulière pour Chantal, que je ne remercierai jamais assez ainsi que pour Anne-Lore.

Je tiens également à remercier chaleureusement :

- Olivier Segura de m'avoir permis d'accéder à des appareils de laboratoire auxquels je n'avais pas accès.
- Jean-Pierre Chalain, pour sa relecture et ses recommandations
- Aurélien Delaunay, pour sa disponibilité, sa patience et les documents et photos qu'il m'a fournis.
- Jean-Yves Mevellec, pour son aide à la cartographie Raman.
- Olivier Beyssac de l'IMPMC pour ses précieuses réflexions, le prêt du microscope et son aide au Raman.
- Isabelle Martinez de l'IPGP pour l'accès aux micro-infrarouges.
- Pierrette, Marie-Laure, Anne et Valérie, mes professeurs de gemmologie classique, pour leurs encouragements.

Je tiens également à remercier les membres du jury qui acceptent de lire et de juger mon mémoire.

Avant propos

Lorsque je me suis inscrite à la formation du Diplôme Universitaire de Gemmologie de Nantes je souhaitais découvrir le fonctionnement et les applications gemmologiques de divers instruments utilisés en laboratoire mais également approfondir mes connaissances sur une gemme que j'avais jusque-là très peu étudiée : le diamant. M. Fritsch et M. Rondeau m'ont spontanément proposé d'étudier les diamants astériés, c'est ainsi que les contours de mon sujet se sont progressivement dessinés.

Curieusement, quelques mois plus tôt j'avais déjà pris connaissance de l'existence de ces diamants : j'avais eu alors entre les mains un appairage de diamants astériés d'un peu plus de cinq carats. Ces gemmes exceptionnelles par leurs dimensions et leur motif étoilé ont suscité ma curiosité. Malheureusement, le marchand n'avait pas su répondre à mes questions concernant la nature du motif central et leur formation. Le sujet est resté en suspens, mais je gardais à l'esprit mes interrogations sur ces deux gemmes extraordinaires.

C'est donc avec curiosité et enthousiasme que je me suis engagée dans cette étude. J'ai eu la chance d'avoir accès à des échantillons de très belle qualité et à divers appareils de mesure. J'ai notamment travaillé avec les appareils scientifiques de l'IMN de Nantes, durant mes semaines de formation dans le cadre du DUG et aussi, de manière plus fréquente, à ceux de l'IMPMC (UPMC) et de l'IPGP dans le cadre de l'Association Jean Wyart (domiciliée à la Collection des Minéraux de Jussieu).

Les travaux de laboratoire m'ont passionnée et ont donné de nombreux résultats dont ce mémoire est le témoin. J'ose espérer que son sujet, purement gemmologique, enchantera tout de même les collectionneurs et les amateurs.

Table des matières

Remerciements	3
Avant propos	4
Introduction.....	7
Chapitre 1 : Etat de l'art	8
I. Morphologie et croissance cristalline	8
1. Structure du diamant	8
2. Les formes du diamant	8
II. Inclusions, défauts et classification	12
1. Les inclusions	12
2. Défauts et classification.....	14
III. Etat des connaissances sur les diamants astériés	21
1. Observation en lumière polarisée-analysée.....	21
2. Luminescence	21
3. Spectrométrie ultraviolet – visible – proche infrarouge (UV-VIS-NIR).....	22
4. Spectrométrie infrarouge (IR)	23
5. Spectrométrie Raman.....	26
6. Cathodoluminescence (CL) par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	27
Chapitre 2 : Métériaux et méthodes	28
I. Description des échantillons étudiés.....	28
II. Méthodes utilisées	30
1. Les techniques de gemmologie classique	30
2. Les techniques de laboratoire	31
Chapitre 3 : Résultats	33
I. Gemmologie classique.....	33
1. Observations au microscope pétrographique.....	33
2. Luminescence aux UV.....	41
II. Techniques de laboratoire.....	43
1. Spectrométrie UV-Visible	43
2. Spectrométrie infrarouge.....	44
3. Cathodoluminescence par MEB	54
4. Imagerie par MEB.....	59
5. DiamondView®	61

6. Spectrométrie Raman.....	65
7. Fluorescence X.....	68
Chapitre 4 : Discussion	69
Des diamants riches en hydrogène ?	69
Diamants astériés ? « Star Diamond » ? Diamants à croissance mixte ?.....	69
Le degré de cristallinité du secteur cuboïde est-il plus élevé que celui du secteur octaédrique ?..	71
Quelle est la nature des inclusions discoïdes ?	72
Quelle est l'origine des canaux ?.....	75
Le nickel est-il bien lié à la fluorescence ?.....	76
Quelles sont les conditions qui favorisent la croissance mixte ?	77
Conclusion	80
Bibliographie.....	81
Table des illustrations.....	86
Liste des figures.....	86
Liste des tableaux	88
Annexes	89

Introduction

Le diamant est la matière de tous les superlatifs. Il est à la fois la gemme la plus connue, la plus utilisée en joaillerie et la plus étudiée pour ses propriétés hors du commun ainsi que pour ses applications industrielles allant des coiffes de missile au fond des puits de forage.

Toutefois cette gemme recèle encore de nombreux secrets, mystères et interrogations. Les diamants « astériés », connus depuis près de deux siècles, sont une des sources de questionnements.

Ces diamants sont caractérisés par des zones incolores et d'autres grises ou brunes. Des lamelles taillées selon des directions précises mettent en valeur des figures assez spectaculaires, souvent formées de lobes ou de triangles sombres rayonnants à partir du centre. Ils sont connus avec certitude avant 1822 (Rondeau et al., 2004), étudiés avec intérêt par René-Just Haüy (1743-1822) (Rondeau et al., 2004), ils ont aussi intrigué Alfred Descloizeaux (1817-1897) (Descloizeaux, 1845) quelques années plus tard, vers 1845.

Aucun nom officiel n'existe réellement pour ces diamants si particuliers. Certains le nomment « diamant à croissance mixte » (*mixed habit growth diamond*), une appellation plus commerciale les désigne sous le nom de « diamant étoilé » (*star diamond*) sur les salons de minéraux. Leurs motifs étoilés leur ont aussi valu d'être baptisés « diamants astériés ». Ces derniers termes (étoilés et astériés) ne sont pas à confondre avec le phénomène d'astérisme (induit par des fibres orientées) qui ne concerne en aucun cas les diamants.

Franck (1967) montre que ces diamants résultent de la croissance simultanée de secteurs cuboïdes riches en hydrogène et de secteurs octaédriques riches en azote. Etant particulièrement rares, ils ont fait l'objet de peu d'études.

Depuis 2011, ils sont offerts en relative abondance sur le marché de la gemmologie (sans que leur provenance géographique, ne soit connue à ce jour). En gemmologie, ils constituent une variété qui connaît un certain succès avec un pourcentage notable d'amateurs avides de réponses sur le pourquoi de leurs caractéristiques.

Les diamants astériés ne sont pas taillés selon les standards utilisés habituellement pour les diamants (taille brillant à 58 facettes). Les figures polylobées sont mises en valeur par des tailles très plates (presque en lamelles) avec une face plane et une autre composée d'une large table et d'une couronne très légèrement inclinée et facettée. Leur succès et relative abondance ont relancé les études scientifiques et gemmologiques. Ce mémoire est un témoin de ce récent engouement.

Chapitre 1 : Etat de l'art

I. Morphologie et croissance cristalline

1. Structure du diamant

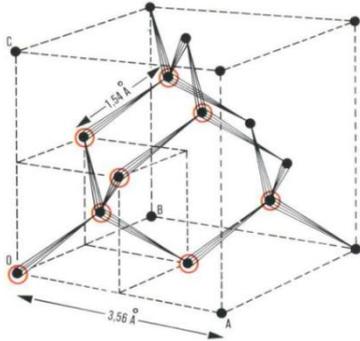


Figure 1 : Maille conventionnelle du diamant (Grande Encyclopédie Larousse, 2014).

Le diamant est constitué d'atomes de carbone (C), liés entre eux par des liaisons fortes covalentes sp^3 formant une structure tridimensionnelle dite cubique diamant. Sa structure est définie cristallographiquement par deux réseaux cubiques à faces centrées (CFC) décalés d'un quart de la diagonale du cube. Son groupe ponctuel est celui de l'hémiédrie tétraédrique, $-43m$ et son groupe spatial est $Fd3m$. Le paramètre de la maille est $a = 3,56 \text{ \AA}$ (Schwarzenbach & Chapuis, 2006 ; Rousseau & Gibaud, 2007) (fig. 1).

Une autre représentation, cristalochimique, décrit le diamant comme une succession de tétraèdres parallèles dont les hauteurs sont parallèles aux directions $\langle 111 \rangle$ (les grandes diagonales du cube de la maille). Chaque atome de carbone est situé au centre d'un tétraèdre dont les sommets sont occupés par quatre autres atomes de carbone qui sont les plus proches voisins (fig. 2).

La distance entre deux atomes de carbone est très courte avec seulement $1,54 \text{ \AA}$ et les angles entre les liaisons sp^3 sont égaux à $109,5^\circ$. Les atomes sont tous dans des sites tétraédriques (réguliers) (Schwarzenbach & Chapuis, 2006 ; Rousseau & Gibaud, 2007).

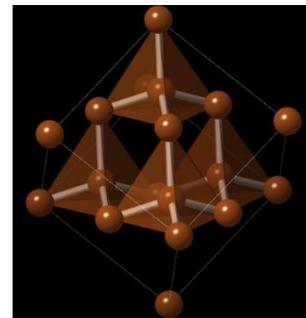


Figure 2 : Arrangement des tétraèdres dans la maille du diamant (Crystal Maker).

2. Les formes du diamant

La forme (ou morphologie) du cristal varie en fonction de la composition du solvant et des conditions thermodynamiques de croissance (que Sunagawa regroupe sous le terme de « *driving force* »). Si la *driving force* est faible, le diamant aura une forme octaédrique tandis que si elle est importante, le diamant sera formé d'agrégats polycristallins comme des sphérolites. Entre ces deux situations, il y a une multitude de faciès et textures (cristaux mosaïques, croissance « en trémies », dendritique, « fibreuse », apparitions de grains).

Sunagawa (2005) distingue trois modes de croissance: la croissance de « type adhésive », la bidimensionnelle, et celle en spirale (fig. 3). Le premier mode donne des cristaux fibreux et dendritiques, le deuxième des trémies et le troisième des cristaux aux faces lisses (fig. 4). Les morphologies les plus communes dans la nature restent toutefois l’octaèdre, le dodécaèdre et le cuboïde (un cube irrégulier aux arrêtes arrondies). Ces formes étant souvent combinées sur le même cristal (Holmes, 1947).

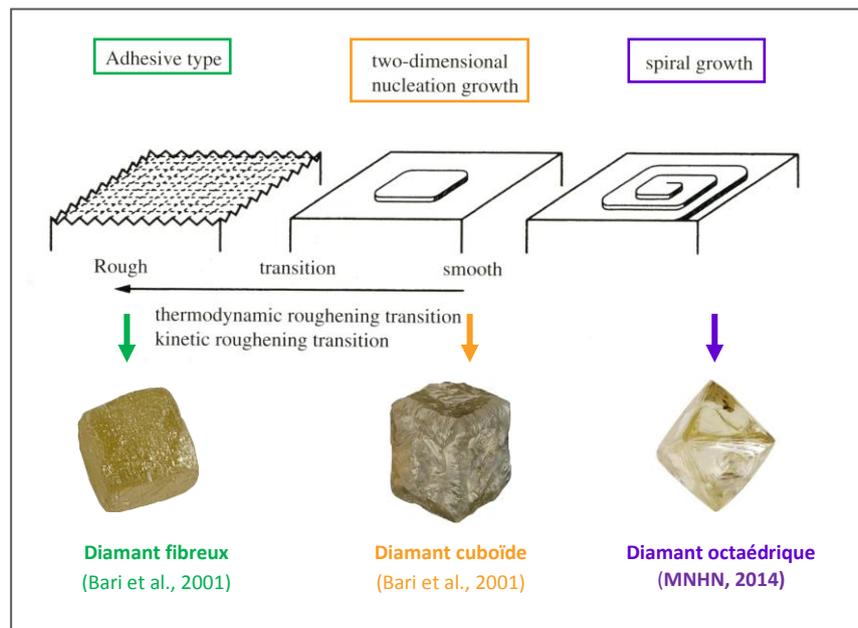


Figure 3 : Illustration de la relation entre le taux de croissance et la *driving force* dans un mécanisme de croissance de type adhésive, dans un mécanisme de croissance par nucléation à deux dimensions et dans un mécanisme de croissance en spirale (modifié d’après Sunagawa, 2005).

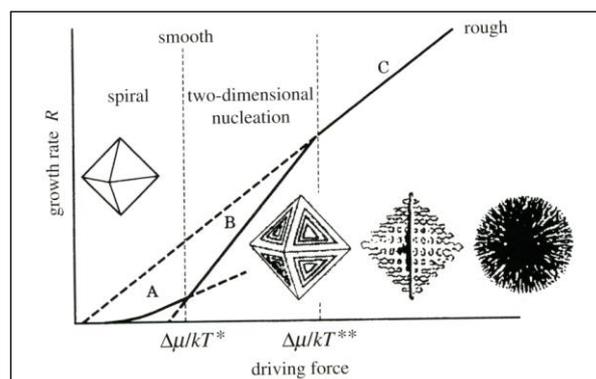


Figure 4 : Diagramme du taux de croissance en fonction de la *driving force* montrant le changement de morphologie du cristal (Sunagawa, 2005).

2.1 Le diamant octaédrique

A l’état naturel, la majorité des diamants est de forme octaédrique (double pyramide à base carrée) avec des faces planes et des arêtes vives (Sunagawa, 2005). Cette morphologie est attribuée aux dislocation-vis et à une croissance lente (Rondeau et al., 2005 ; Sunagawa, 2005). Ce cas de figure

correspond selon Sunagawa à une faible force motrice (« *driving force* ») et un mécanisme de croissance en spirale.

2.2 Le diamant cubique

La forme cubique n'entre pas dans les habitus du diamant naturel, bien que sa structure tridimensionnelle soit cubique. Les diamants synthétiques peuvent former de petits cubes non gemme mais les diamants naturels ne présentent jamais une telle morphologie.

2.3 Le diamant cuboïde

Le cuboïde est un cube aux faces rugueuses et irrégulières et aux arêtes arrondies (Bari et al., 2001). Ce sont des diamants riches en hydrogène, en azote et contenant des traces de nickel (Rondeau et al., 2005). Les conditions de croissance des diamants cuboïdes sont encore mal comprises mais il semblerait que leur milieu de formation soit riche en hydrogène (Rondeau et al., 2005).

2.4 Le diamant fibreux

Le diamant fibreux est un cube aux faces granuleuses. Des fibres se développent à partir des faces d'un germe central idéal jusqu'à obtenir un cristal fibreux (Bari et al., 2001). Ces fibres parallèles et accolées formant un cristal compact, piègent de très petites inclusions de magma issues de leur milieu de croissance (Rondeau et al., 2005). Cette morphologie apparaît lorsque la croissance est rapide, donc quand la *driving force* est importante. La croissance est alors de type « adhésive » et produit des cristaux fibreux (Rondeau et al., 2005 ; Sunagawa, 2005).

2.5 Le diamant à croissance mixte

Certains diamants présentent plusieurs types de croissance, ce sont les diamants à croissance mixte. Parmi les diamants à croissance mixte on distingue deux catégories : celle des diamants à croissance mixte successive (épigénétique) et celle des diamants à croissance mixte simultanée (syngénétique) (fig. 5).

La première catégorie désigne les diamants dont la croissance est mixte et successive dans le temps, comme par exemple les diamants « coated » (littéralement « enrobés »). Ce terme désigne les cristaux formés d'un cœur octaédrique recouvert d'une couche de diamant fibreux (fig. 6) ou à l'inverse de diamants formés d'un

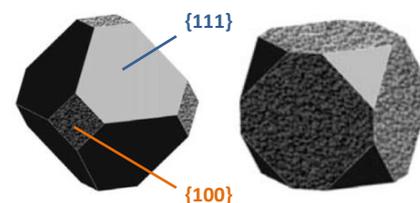


Figure 5: Schéma de diamants à croissance mixte cuboïde (faces bosselées) et octaédrique (faces lisses) (modifié d'après Rondeau et al., 2004).

cœur cuboïde et d'une couche externe octaédrique (fig. 7) (Zedgenizov et al., 2006 ; Rondeau et al., 2007).

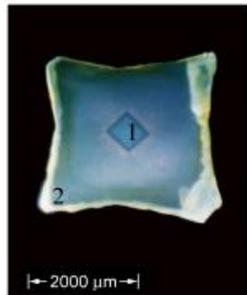


Figure 6 : Diamant formé d'un cœur octaédrique et d'une couche externe cuboïde (Kaminsky et al., 2004).

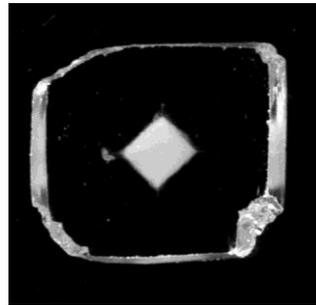


Figure 7 : Diamant formé d'un cœur cuboïde et d'une couche externe octaédrique (Rondeau et al., 2007).

Les diamants à croissance mixte simultanées (ou diamants à habitus mixte) ont la particularité de posséder des secteurs de croissance octaédriques et cuboïdes. Le secteur cuboïde, plus sombre, forme des figures géométriques (étoiles, lobes, croix..) au sein du cristal (fig. 8 et 9). Les diamants comportant une étoile ou figure géométrique fixe sont nommés astériés et sont plutôt rares (un sur quelques milliers).



Figure 8 : Diamant polis de forme octaédrique contenant un nuage en forme de fleur à 6 pétales symétriques, 10,01 ct (Darley et al., 2009).



Figure 9 : Cœur d'un diamant brut de type IaAB riche en hydrogène présentant une alternance de secteurs de croissance cuboïdes et octaédriques, (GGTL Laboratories, 2014).

2.6. Les diamants dissous (forme de dissolution partielle)

D'autres morphologies résultant de la dissolution sont souvent rencontrées comme les rhombododécaèdres, les hexaoctaèdres, les pseudo-octaèdres, les dodécaèdres, les trioctaèdres. Lorsqu'il est dissous, le diamant prend aussi des formes plus irrégulières comme des formes sphéroïdes ou nodulaires (Holmes, 1947).

2.7 Les macles du diamant

La macle la plus fréquente est celle dite « du spinelle » (fig. 10) dont la loi est une rotation de 60° ou de 180° selon un axe A3 pour des diamants accolés selon un plan (111). Les macles en étoile sont plus rares et correspondent à des paires de macles du spinelle. La macle de la fluorite présente la même loi mais pour des cristaux cubiques interpénétrés. Bien d'autres macles existent mais les diamants astériés étudiés ici ne sont en rien concernés par ce phénomène, nous ne nous attarderons donc pas sur le sujet.

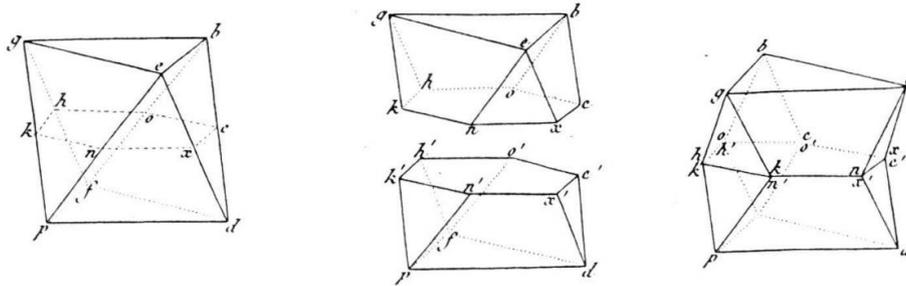


Figure 10 : Relation entre la forme octaédrique et la macle dite « du spinelle » (Fritsch, 1996).

II. Inclusions, défauts et classification

1. Les inclusions

Une inclusion est définie comme un « corps englobé dans un cristal hôte » (Foucault & Raoult, 2010). L'étude des inclusions fournit des indications sur le type de roche-mère, sur la composition chimique du milieu de formation et sur les conditions de formation (pression-température) dans lesquelles s'est formé le diamant. Même si les valeurs sont très approximatives, les scientifiques s'accordent à dire que le diamant se forme à environ 200 km de profondeur (dans le manteau supérieur) et à une température comprise entre 900 et 1300°C (Gübelin & Koivula, 1997 ; Bari et al., 2001 ; Vleeschdrager, 2009).

Comme dans toutes les gemmes, les inclusions sont fréquentes et variées dans le diamant. Nous nous intéresserons ici uniquement aux inclusions ayant un lien direct avec les diamants astériés.

1.1 Les inclusions discoïdes

Les différentes études réalisées sur les diamants astériés indiquent que les secteurs cuboïdes (colorés en brun, gris ou noir) comportent de petites inclusions discoïdes (fig. 11 et 12) orientées dans les directions $\langle 100 \rangle$ (Rondeau et al., 2004) ou $\langle 111 \rangle$ du cristal (Rakovan et al., 2014). Ces inclusions, mesurant entre 5 et $10 \mu\text{m}$ de long (Rondeau et al., 2004) sont identifiées comme étant des

microfractures (Rakovan et al., 2014 ; Hainschwang et al., 2014b) partiellement ou totalement remplies d'un film de graphite (Rakovan et al., 2014 ; Klein-BenDavid et al., 2007).

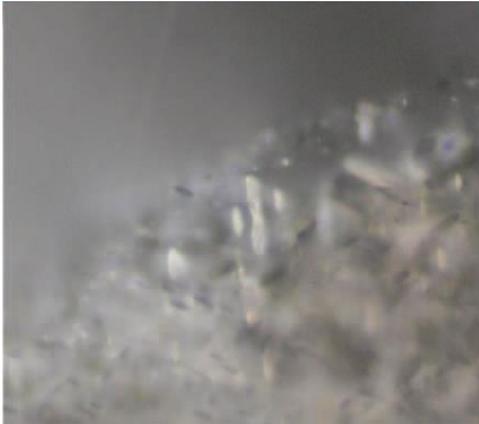


Figure 11 : Microfractures observées en lumière polarisée au microscope (champ de vue de 182 μm). Les microfractures, potentiellement remplies d'un film de graphite, sont orientées selon les directions $\langle 111 \rangle$. Photo J. Rakovan (Rakovan et al., 2014).

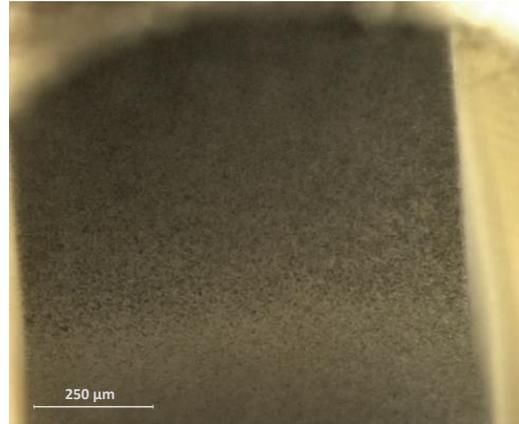


Figure 12 : L'apparence noire de l'étoile dans le diamant Rhodesian Star est probablement lié à de microscopiques vides partiellement ou totalement remplis de graphite. Photo T. Hainschwang. (Hainschwang et al., 2014b).

1.2 Un cas particulier : les canaux

Dans quelques rares cas, des canaux allongés, vides et dont la section est rectangulaire (fig. 13) (Crowningshield, 1992), ou en forme de larme (fig. 14) (Emerson, 2009) sont observés. Ces canaux sont présents dans les diamants de type I et II et ne sont pas caractéristiques d'un gisement particulier (Lu et al., 2001). Ils sont situés dans le plan $\{111\}$ du diamant et sont allongés dans la direction $\langle 100 \rangle$ (Lu et al., 2001). Certains canaux sont identifiés comme des canaux de dislocation (Fig. 13, Crowningshield, 1992), c'est-à-dire des zones de faiblesse dans la structure du diamant. D'autres, dont la section dessine une « forme de larme » (Emerson, 2009) sont identifiés comme des canaux de dissolution (Fig. 14).

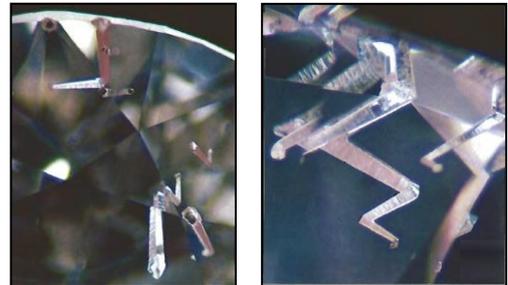
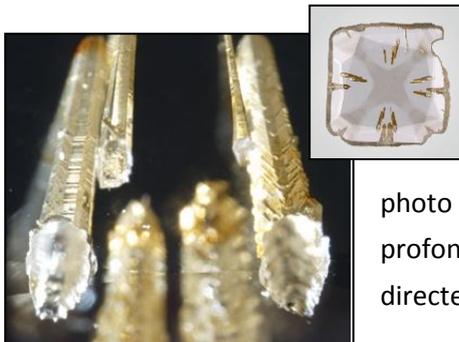


Figure 13: Tubes vides rectangulaires dans un diamant rose (à droite grossissement x33). Certains tubes ont une forme en « zigzag » au grossissement x63 (à gauche), (Crowningshield, 1992).



Les canaux sont liés à la fois à des processus géologiques (dissolution) et à des défauts structuraux linéaires ce qui leur confère une forme allongée, parfois en « zigzag » (fig. 13, photo de droite). Leur forme élargie vers la surface et plus étroite en profondeur dans le cristal est liée au fait que la surface est en contact directe avec l'agent érosif (Lu et al., 2001).

Figure 14 : Canaux de dissolution à section en forme de goutte dans un diamant astérié (grossissement x80), (Emerson, 2009).

2. Défauts et classification

2.1 Les défauts

Par défauts cristallins on entend tous les écarts par rapport au cristal idéal. C'est un domaine important de la physique de la matière condensée, de la physique du solide, de la métallurgie et, bien sûr, de la gemmologie.

On distingue différents types de défauts cristallins (Schwarzenbach & Chapuis, 2006 ; UNISCIEL, 2016):

Les défauts ponctuels : ce sont les atomes interstitiels, substitutionnels et les lacunes.

Les défauts à une dimension : ce sont les dislocations (par exemple les dislocations-vis ou coin et leurs combinaisons).

Les défauts à deux dimensions comme les défauts d'empilement, les macles et les joints de secteurs ou de grains, les plaquettes.

Les défauts à trois dimensions : ce sont les inclusions solides, liquides ou gazeuses.

Les défauts ponctuels jouent un rôle particulièrement important dans les caractéristiques gemmologiques du diamant. Ils entrent en compte dans la définition des différents types de diamants. Ces défauts sont les lacunes, les différents atomes substitutionnels et interstitiels. Dans ces défauts sont également assimilés des petits défauts (nanométriques) bidimensionnels et tridimensionnels comme les agrégats et les plaquettes (qui sont parfois micrométriques). La liste des défauts reconnus est vaste, seuls les plus importants sont représentés dans le tableau 1 (p. 25).

2.1.1 La lacune

Lacune (V : « Vacancy ») : Une lacune est un défaut ponctuel dû à l'absence d'un atome de carbone dans un site normalement occupé. Cela crée un vide dans la structure cristalline mais aussi des liaisons pendantes (quatre pour le carbone). Les lacunes sont créées durant la croissance cristalline ou par irradiation naturelle ou artificielle.

2.1.2 Les défauts liés à l'azote

Les défauts liés à l'azote sont nombreux, ils sont classés selon leur configuration au sein de la maille cristalline.

Centre C, aussi appelé « azote isolé », ou « atome d'azote substitutionnel ». Un atome d'azote remplace un atome de carbone. Les atomes d'azote substitutionnels sont isolés les uns des autres dans le réseau cristallin (fig. 15) (Zaitsev, 2001).

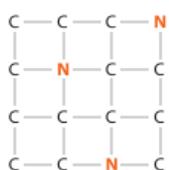


Figure 15: Centre C (Breeding & Shigley, 2009).

Agrégat A : Cette configuration désigne deux atomes d'azote substitutionnels formant une paire, chaque paire étant isolée des autres atomes d'azote présents dans le réseau (fig. 16) (Breeding & Shigley, 2009).

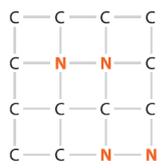


Figure 16: Agrégat A (Breeding & Shigley, 2009).

Agrégat B : Ce défaut, de forme tétraédrique est formé de quatre atomes d'azote disposés de façon symétrique autour d'une lacune (fig. 17). Il peut s'écrire sous la forme 4N-V (Breeding & Shigley, 2009).

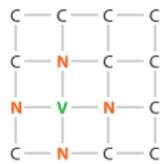


Figure 17: Agrégat B (Breeding & Shigley, 2009).

2.1.3 Association azote-lacune

L'azote, sous forme d'atome isolé, d'agrégat A ou B, peut s'associer à une lacune formant ainsi d'autres défauts (Collins, 1982 ; Woods & Collins, 1986 ; Zaitsev, 2001).

Centre N-V : Ce défaut désigne l'association d'un centre C (ou défaut substitutionnel d'azote) avec une lacune dans un site adjacent de la matrice cristalline du diamant.

Centre H3 : Il décrit la combinaison d'un agrégat A et d'une lacune.

Centre H4 : Il décrit l'association d'un agrégat B et d'une lacune.

Centre N3 : Il s'agit d'un agrégat formé d'une lacune entourée par trois atomes d'azote substitutionnels.

2.1.4 Association carbone-azote

Plaquettes (aussi appelé « **centre B'** » ou « **agrégat B2** ») : Ce sont des défauts planaires étendus (Speich et al., 2017) générés lors du passage des agrégats A aux agrégats B ou durant la formation du centre N3. Elles sont donc présentes dans les diamants de type Ia contenant des agrégats A et B ou uniquement des agrégats B ; et sont toujours associées aux agrégats B (Brozel et al., 1978 ; Collins & Dahwich, 2003). Ces défauts sont de taille importante, entre quelques nanomètres et quelques micromètres, et sont orientés selon les plans (100). La dimension des plaquettes a un impact sur leur forme (les plaquettes de petite taille sont plutôt angulaires, tandis que celle de dimension plus importante sont allongées) et sur la position du pic infrarouge associé. Plus les plaquettes sont petites, plus le nombre d'onde sera proche de la borne externe (1375 cm^{-1}) (Evans, 1992 ; Speich et al., 2017).

La position du pic associé aux plaquettes étant comprise entre 1358 et 1375 cm^{-1} (Evans, 1992). L'abondance et la dimension des plaquettes seraient liées à la concentration d'azote, à son agrégation et au temps de résidence du diamant dans le manteau. L'étude des plaquettes dans les diamants nous donne donc des indices intéressants aussi bien sur l'histoire géologique que sur la localité d'origine des diamants (Speich et al., 2017).

2.1.5 Défauts liés à l'hydrogène

L'hydrogène est l'un des défauts les plus importants dans le diamant et produit de nombreuses absorptions dans le domaine des ultraviolets et des infrarouges. Certaines absorptions sont isolées et d'autres apparaissent toujours ensemble et dans des proportions similaires, on parle alors de système. Les principales absorptions liées à l'hydrogène dans les ultraviolets sont abordées dans le chapitre 1 (section III. 3, page 22), et celles situées dans l'infrarouge sont répertoriées dans le tableau 1 (section III. 4, page 25).

2.1.6 Défauts liés au nickel

Centre S1 : Le centre S1 est commun dans les diamants naturels de type Ia et Ib (voir ci-dessous, paragraphe *Classification*). Il est présent dans les diamants bruns naturels qui, lorsqu'ils sont excités à 365 nm, produisent une luminescence jaune. Lorsque la concentration en agrégats A augmente (défauts H3), celle du centre S1 diminue, faisant également faiblir l'intensité de la luminescence du centre S1 (Zaitsev, 2001).

Centre S2 : Ce centre, associé à une liaison Ni-N, produit une luminescence verte. Il est particulièrement intense dans les diamants de type IaB (Zaitsev, 2001).

Centre S3 : Il est observé dans les diamants naturels et serait dû à l'ion Ni^+ dans une double lacune entourée par deux ou trois atomes d'azote dans la sphère de coordination la plus proche. Il produit également une luminescence verte (Zaitsev, 2001).

Le nickel est souvent associé aux secteurs de croissance cuboïde dans les diamants riches en hydrogène, ce qui suggère qu'il existe une relation entre l'hydrogène ou l'azote et le nickel.

2.2 Classification

La classification en type I et type II s'est établie dans les années 1934 - 1936 en fonction de la transparence des diamants aux UV et de la spectrométrie infrarouge (Robertson et al., 1934). En 1959, Kayser et Bond corrèlent ces caractéristiques avec la présence ou l'absence d'azote. Actuellement, la

classification en types et sous-types est basée à la fois sur la présence (ou l'absence) d'azote (N) et de bore (B) et sur l'arrangement de ces défauts substitutionnels dans la maille cristalline.

L'azote, impureté la plus commune dans le diamant, induit des absorptions caractéristiques dans le domaine infrarouge. Cela permet de distinguer les diamants de type I, contenant suffisamment d'azote pour être détecté aux infrarouges (IR) et les diamants de type II, contenant trop peu d'azote pour être détecté aux infrarouges (Breeding & Shigley, 2009). La classification en types s'effectue en laboratoire à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). L'absorption des diamants est mesurée dans le moyen infrarouge, entre 400 et 4000 cm^{-1} . Le domaine spectral est divisé en trois sections : la région à un phonon, la région à deux phonons et la région à trois phonons (fig. 18). Cette division est fondée sur la façon dont la liaison entre un atome de carbone et une impureté vibre au sein du réseau cristallin lorsqu'elle est exposée à la lumière infrarouge. Les phonons sont des vibrations collectives d'un ensemble d'atomes en interactions ; chaque molécule possède son propre mode de vibration (Encyclopédie Universalis, 2016).

La région à un phonon (entre 400 et 1500 cm^{-1}) correspond aux vibrations liées aux substitutions d'azote (ou aux impuretés mineures de bore dans le type IIa). Dans cette région, on peut notamment différencier le degré d'agrégation de l'azote selon l'absorption.

La région à deux phonons (entre 1500 et 2700 cm^{-1}) caractérise la vibration intrinsèque du diamant c'est-à-dire la vibration des liaisons C – C. Des absorptions liées aux impuretés de bore peuvent être visibles dans les diamants de type IIb.

La région à trois phonons (entre 2700 et 4000 cm^{-1}) est liée à la vibration intrinsèque du diamant et aux absorptions liées à l'hydrogène (dans les diamants de type I) et au bore (dans les diamants de type IIb) (Breeding & Shigley, 2009).

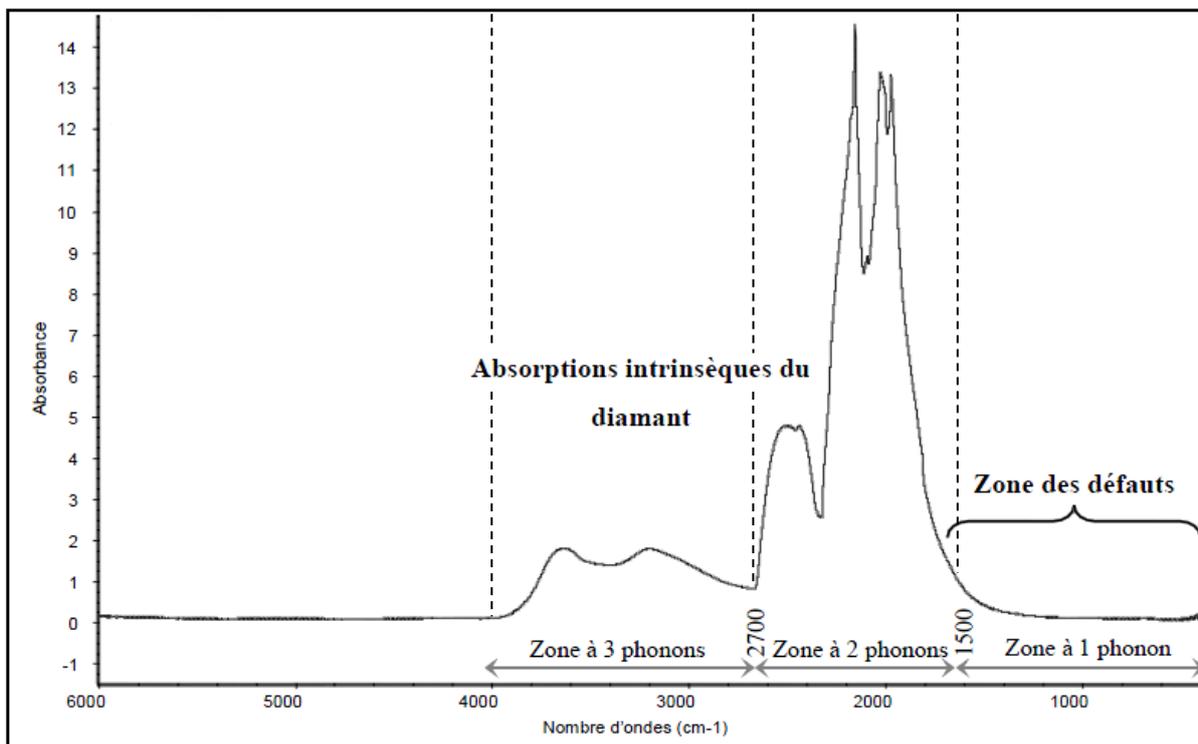


Figure 18 : Spectre infrarouge d'un diamant « pur » (modifié d'après Massi, 2006).

2.2.1 Le type II

Les diamants de type II contiennent moins d'un ppm d'azote (Sunagawa, 2005), ce qui est inférieur au seuil détectable par spectrométrie infrarouge. Ces diamants sont rares (2% des diamants) et transparents aux UV courts (UVC, 254 nm), (fig. 18 et 19).

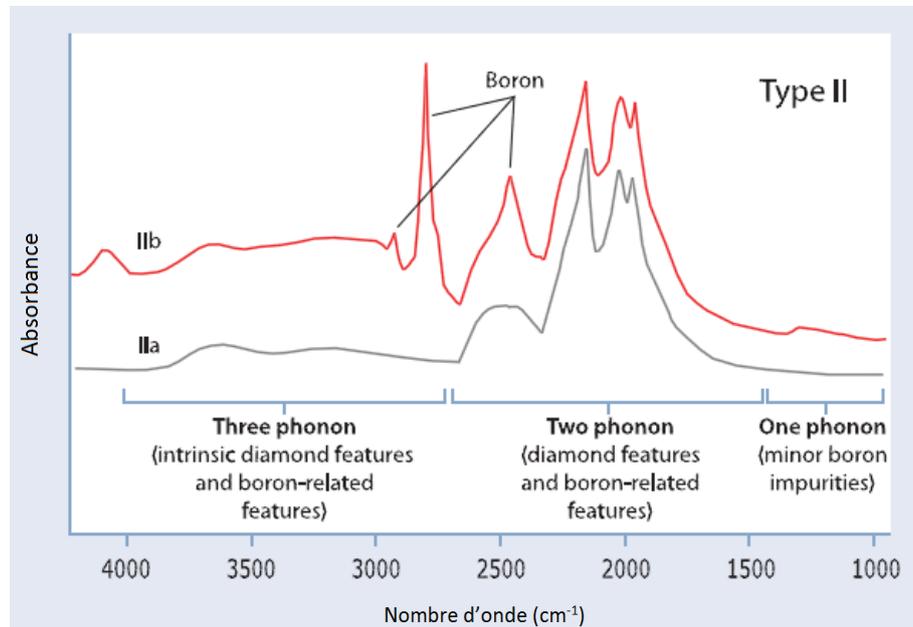
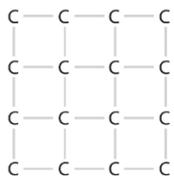


Figure 19 : Spectres infrarouges de diamants de type IIa et IIb (modifié d'après Breeding & Shigley, 2009).

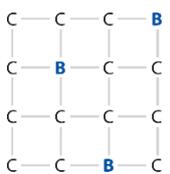
Type IIa



Les diamants de type IIa, dits « purs » ne comportent aucun défaut (bore ou azote) détectable aux infrarouges (fig. 20). Le spectre de ce type de diamant est celui du « diamant idéal », il ne présente que les vibrations intrinsèques du diamant (fig. 19).

Figure 20 : Représentation simplifiées en 2 dimensions de la structure d'un diamant de type IIa, qui ne comporte aucune impureté (Breeding & Shigley, 2009).

Type IIb



Le type IIb contient des atomes de bore qui se substituent aux atomes de carbone donnant souvent au diamant une couleur bleue (fig. 21). Cela induit des absorptions à 2458, 2803 et 4090 cm^{-1} (Breeding & Shigley, 2009) (fig. 19). Ces diamants ont la particularité d'être des conducteurs électriques.

Figure 21 : Représentation simplifiées en 2 dimensions de la structure d'un diamant de type IIb, qui comporte des impuretés de Bore (B) (Breeding & Shigley, 2009).

2.2.2 Le type I

La grande majorité des diamants (99 %) est de type I. Ce sont des diamants caractérisés par de l'azote détectable aux infrarouges (Zaitsev, 2001). Ils ont également la particularité d'être opaques aux UV courts (excepté les types IaB) (fig. 22).

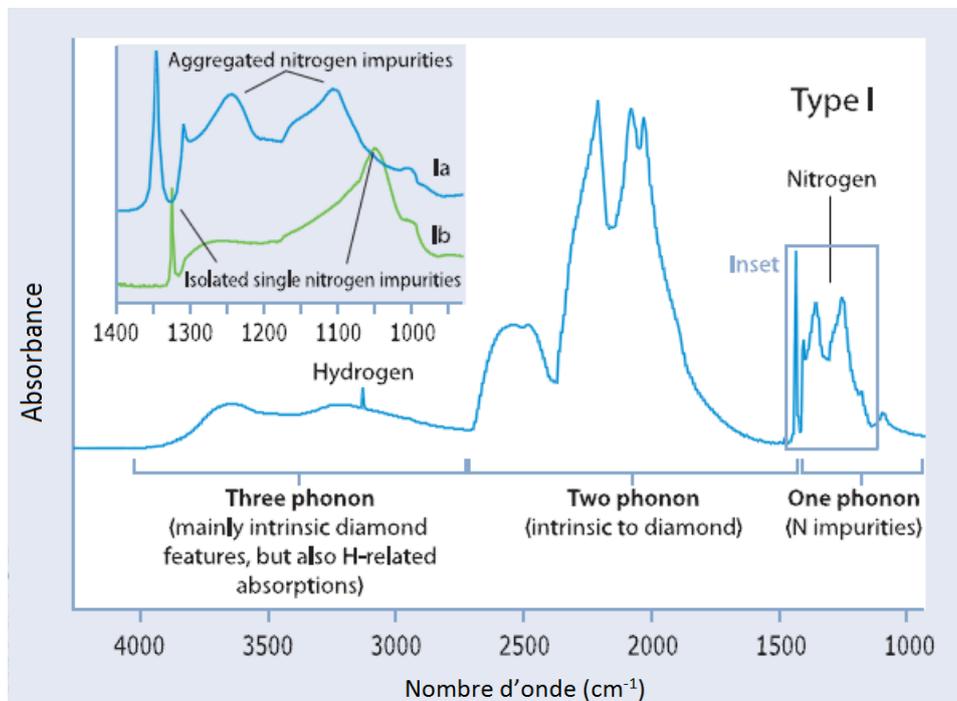
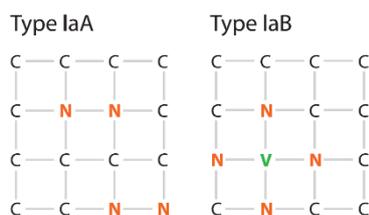


Figure 22 : Spectres infrarouges de diamants de type Ia et Ib (modifié d'après Breeding et al., 2009).

Type Ia



Le type Ia comporte de l'azote, dont la quantité est variable et peut être très faible. En moyenne la quantité est d'environ 10^{15} groupes d'azote/cm³ (Seal, 1966). Le type Ia se subdivise en IaA et IaB selon l'arrangement de l'azote au sein de la structure du diamant (fig. 22 et 23).

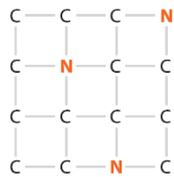
Figure 23: Représentation simplifiées en 2 dimensions de la structure d'un diamant de type IaA comportant des paires d'azote (N), et celle d'un diamant de type IaB comportant des impuretés d'azote autour d'une lacune (V) (Breeding & Shigley, 2009).

Type IaA : dans cette catégorie, l'azote est agrégé sous forme de paires (agrégats A), produisant des absorptions caractéristiques à 482, 1212 et 1282 cm⁻¹ (Breeding & Shigley, 2009 ; Zaitsev, 2001) (fig. 22).

Type IaB : dans ce type, quatre atomes d'azote s'agrègent autour d'une lacune (agrégats B) ce qui crée des absorptions à 1010, 1096, 1175, 1332 et 1340 cm⁻¹ (Breeding & Shigley, 2009 ; Zaitsev, 2001) (fig. 22).

Type IaAB : ce type comporte de l'azote sous forme d'agrégats A et B. Leurs absorptions caractéristiques se situent à 1175, 1282 et 1361 cm^{-1} (Zaitsev, 2001). Il représente environ 98 % des diamants de qualité gemme.

Type Ib



Le type Ib comporte des atomes d'azote isolés (centre C) (fig. 24), provoquant des absorptions à 1130, 1240 et 1344 cm^{-1} (Breeding & Shigley, 2009).

Figure 24 : Représentation simplifiées en 2 dimensions de la structure d'un diamant de type Ib comportant des atomes d'azote (N) isolés dans la maille du diamant (Breeding & Shigley, 2009).

Le type des diamants est important, il reflète son histoire géologique et un éventuel traitement ou synthèse. La couleur des diamants (naturels ou traités) est également répartie selon les types. Cependant, la majorité des diamants présente un spectre mélangeant plusieurs types. Cette mixité s'explique par le processus d'agrégation de l'azote. Lorsque le temps de résidence du diamant à haute pression et haute température dans le manteau est suffisamment long, les atomes d'azote migrent à travers le réseau cristallin (Taylor et al., 2000). Ainsi, les centres C se transforment progressivement en agrégats A puis en agrégats B (fig. 25). Le passage d'un agrégat A à un agrégat B produit un carbone interstitiel composé par une lacune (Collins, 1999 ; Collins et al., 2003 ; Howell et al., 2012).

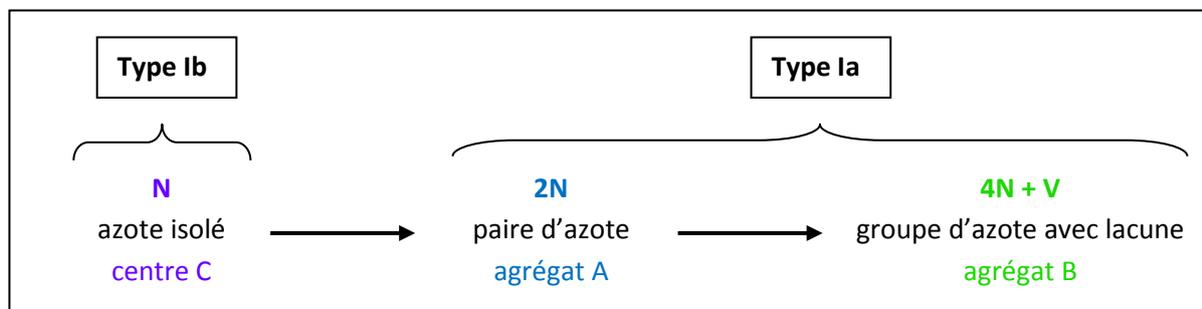


Figure 25 : Migration des atomes d'azote induite par la température, la pression et le temps de résidence du diamant dans la Terre (d'après Breeding & Shigley, 2009).

III. Etat des connaissances sur les diamants astériés

Les diamants astériés appartiennent au type IaA (riches en azote) et sont également riches en hydrogène. Ces diamants, rappelons-le, sont caractérisés par des secteurs de croissance octaédrique incolores et par des secteurs de croissance cuboïde gris ou bruns. Les premiers travaux concernant les diamants astériés remontent au XIX^{ème} siècle avec la remarquable contribution de Descloizeaux en 1845, ils seront ensuite très peu étudiés au XX^{ème} siècle. Les travaux de Rondeau (2004) sur les diamants historiques de la collection de Haüy (étudiés auparavant par Descloizeaux, fig. 26) inaugurent un regain d'intérêt pour ces pierres. Regain qui atteint une certaine ampleur depuis l'apparition, il y a quelques années, d'un fort approvisionnement (d'origine apparemment inconnue à ce jour). Les résultats obtenus avec les différentes méthodes analytiques et publiés dans la littérature sont résumés ci-dessous.

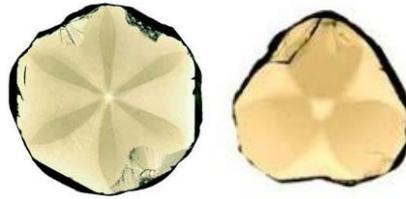


Figure 26: Lames de clivage taillées dans des diamants à croissance mixte, échantillons historiques du MNHN (Rondeau et al., 2004).

1. Observation en lumière polarisée-analysée

Entre polariseurs croisés, les diamants astériés présentent un zonage blanchâtre caractéristique d'une anomalie de double réfraction (ADR). Ces zones sont localisées sur les bords du cristal et se superposent parfois aux secteurs cuboïdes. Les anomalies de double réfraction sont dues aux contraintes mécaniques s'exerçant au sein du diamant, mais aussi à la présence d'inclusions (Rondeau et al., 2004).

2. Luminescence

La luminescence des diamants astériés varie en fonction des secteurs. Les secteurs cuboïdes luminescents faiblement dans les tons vert-jaune aux UV courts (UVC, 254 nm) et aux UV longs (UVL, 365 nm) contrairement aux secteurs octaédriques qui restent inertes aux deux longueurs d'ondes (Rondeau et al., 2004) (fig. 27 et 28). Cette luminescence est typique des diamants cuboïdes riches en hydrogène et son intensité est liée à la coloration (grise ou brune) des secteurs cuboïdes. Ceci est démontré par une observation microscopique : la luminescence s'intensifie autour des inclusions noires (Lang et al., 2004 ; Rondeau et al. 2004). Elle est provoquée (au moins en partie) par les centres

S1, S2 et S3 (Lang et al., 2004 ; Rondeau et al. 2004). Notons qu'aucune phosphorescence n'a été observée dans les différentes études (Rondeau et al., 2004 ; Howell et al., 2012 et 2013).



Figure 27 : Luminescence vert-jaune liée aux centres du nickel dans les secteurs cuboïdes d'un diamant astérié incolore de type IaAB, excitation à 450 nm, image U-Visio (GGTL Laboratories, 2014).

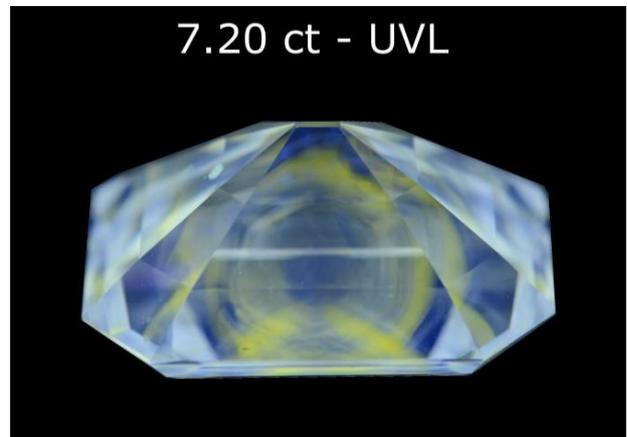


Figure 28: Diamant à croissance mixte observé aux UVL et présentant une luminescence jaunâtre dans les zones de croissance cuboïde, 7,20 ct, photo A. Delaunay.

3. Spectrométrie ultraviolet – visible – proche infrarouge (UV-VIS-NIR)

Les défauts liés à l'hydrogène, principalement observés dans les diamants riches en hydrogène de type I, sont à l'origine d'absorptions dans le domaine de l'UV-Visible-proche infrarouge. Fritsch (2007), définissent ainsi trois familles :

La famille du brun au jaune-grisâtre et au vert, la famille du gris au bleu et au violet et la famille des diamants caméléons.

Pour les diamants astériés, le spectre d'absorption UV-Visible-proche IR varie en fonction du secteur (octaédrique ou cuboïde) et de la couleur du secteur cuboïde (gris ou brun) (fig. 29).

Dans le secteur octaédrique, l'absorption est faible entre 350 et 600 nm et il y a un pic à 415 nm lié au centre N3.

Dans le secteur cuboïde, l'absorption est très intense entre 350 et 600 nm avec une série de pics respectivement à 357, 360, 363, 367, 412, 437, 441, 474, 545 et 563 nm. Ces absorptions, liées à l'hydrogène ne contribuent pas à la couleur (Fritsch et al., 2007) mais définissent l'appartenance à la famille « brun à jaune-grisâtre à vert ». D'autres pics, ont également été observés à 402, 387 et 371 nm.

La couleur du secteur cuboïde influe sur le spectre : si le secteur est brunâtre, l'absorption augmente progressivement entre 800 et 300 nm, et l'absorption est totale pour les longueurs d'onde plus courtes. Deux bandes larges sont aussi présentes sur le spectre à environ 375 et 445 nm. Si le secteur est grisâtre, le spectre sera plutôt plat (ce qui atteste de la couleur grise) et l'ultraviolet sera totalement absorbé (Rondeau et al., 2004).

D'après cette classification, la partie cuboïde des diamants astériés appartient à la famille « brun à jaune-grisâtre à vert » et les secteurs cuboïdes doivent leur coloration à de minuscules disques

d'éclatement partiellement en complètement graphités dans une matrice presque incolore (Rondeau et al., 2004 ; Klein-BenDavid et al., 2007 ; Rakovan et al., 2014 ; Howell, 2013).

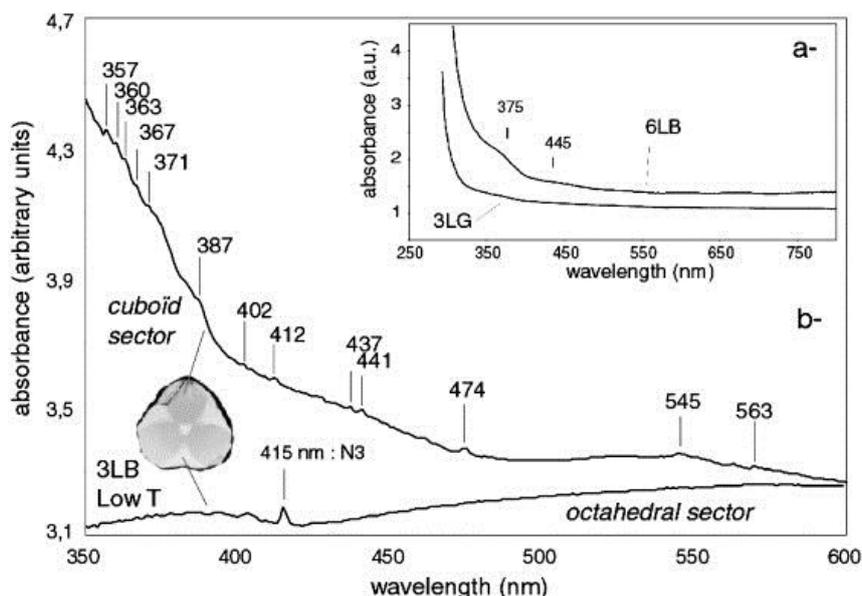


Figure 29: Spectre d'absorption UV-Visible des trois lames de diamant étudiées par Rondeau (2004). (a) Spectres à température ambiante des diamants 3LG (aux lobes gris) et 6LB (aux lobes bruns). (b) Comparaison des spectres à basse température des secteurs cuboïdes et octaédriques du diamant 3LB, dont les lobes sont bruns (Rondeau et al., 2004).

4. Spectrométrie infrarouge (IR)

Les spectres infrarouges des diamants astériés indiquent une concentration élevée et inhabituelle en azote et en hydrogène dans les secteurs cuboïdes et octaédriques (Howell et al., 2012). Les absorptions liées à l'azote, visibles dans la région dite à un phonon, sont beaucoup plus intenses que les absorptions intrinsèques du diamant. Dans les diamants astériés les atomes d'azote sont généralement sous forme d'agrégats A dans les deux secteurs, avec quelques agrégats B, mais sans azote isolé (centre C), ce sont des diamants de type IaA.

Si certaines absorptions sont communes aux deux secteurs, chaque secteur présente toutefois des caractéristiques particulières.

Dans les secteurs octaédriques, la concentration en azote est au moins 1,5 fois supérieure à celle des secteurs cuboïdes provoquant une absorption totale dans la région à un phonon. De plus l'absorption à 1377 cm^{-1} est uniquement visible dans les secteurs octaédriques.

Les secteurs cuboïdes sont caractérisés par une série d'absorptions liées à l'hydrogène. L'intensité du pic à 3107 cm^{-1} est plus importante dans les secteurs cuboïdes (fig. 30 et 31), ce qui est en accord avec la répartition de l'hydrogène dans le diamant, et leur vaut l'appellation de diamants riches en hydrogène. En effet, depuis 1991, un diamant est dit riche en hydrogène lorsque la hauteur du pic à 3107 cm^{-1} dépasse celle de la bande à 2476 cm^{-1} (Fritsch et al., 1991). Le tableau 1 reprend les principales absorptions infrarouges des diamants.

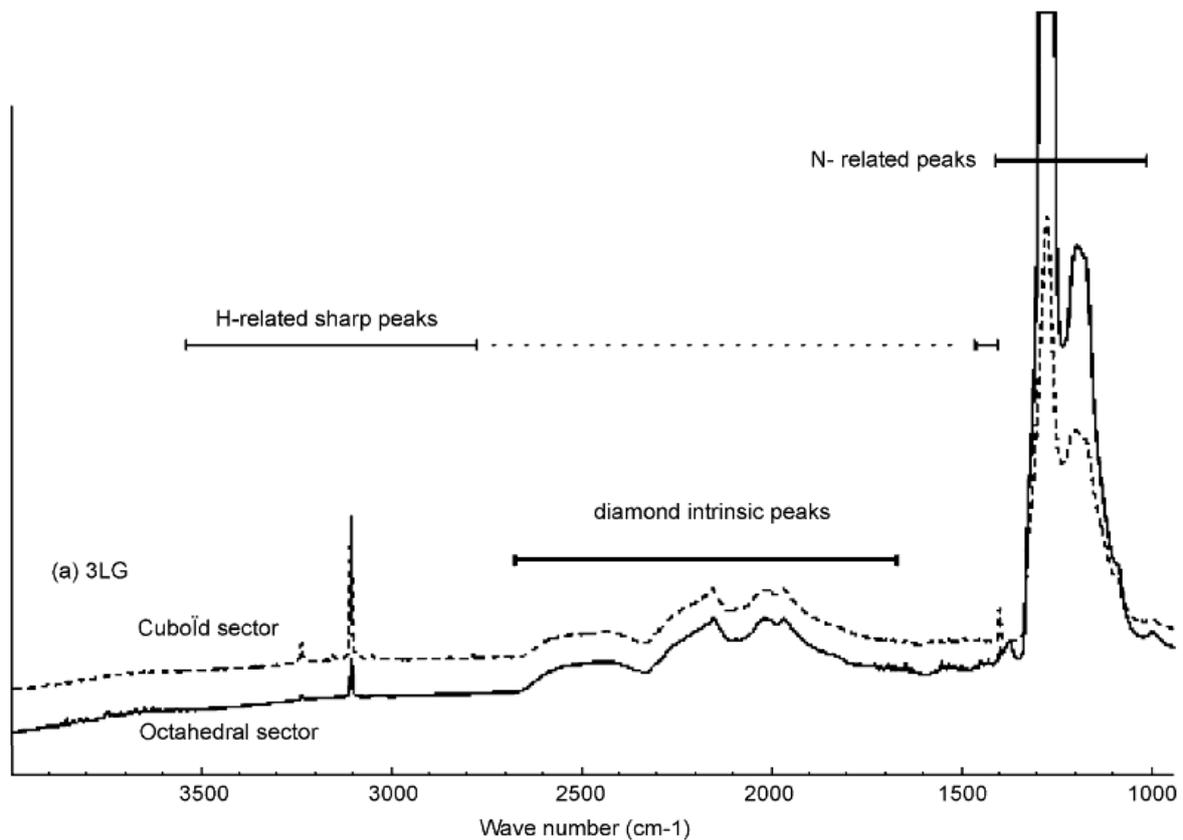


Figure 30 : Spectres infrarouges de secteurs cuboïde et octaédrique d'un diamant astérié. On notera la hauteur de l'absorption à 3107 cm^{-1} qui dépasse la bande d'absorption à 2476 cm^{-1} , inscrivant ainsi ce diamant dans la catégorie des diamants riches en hydrogène (Rondeau et al., 2004).

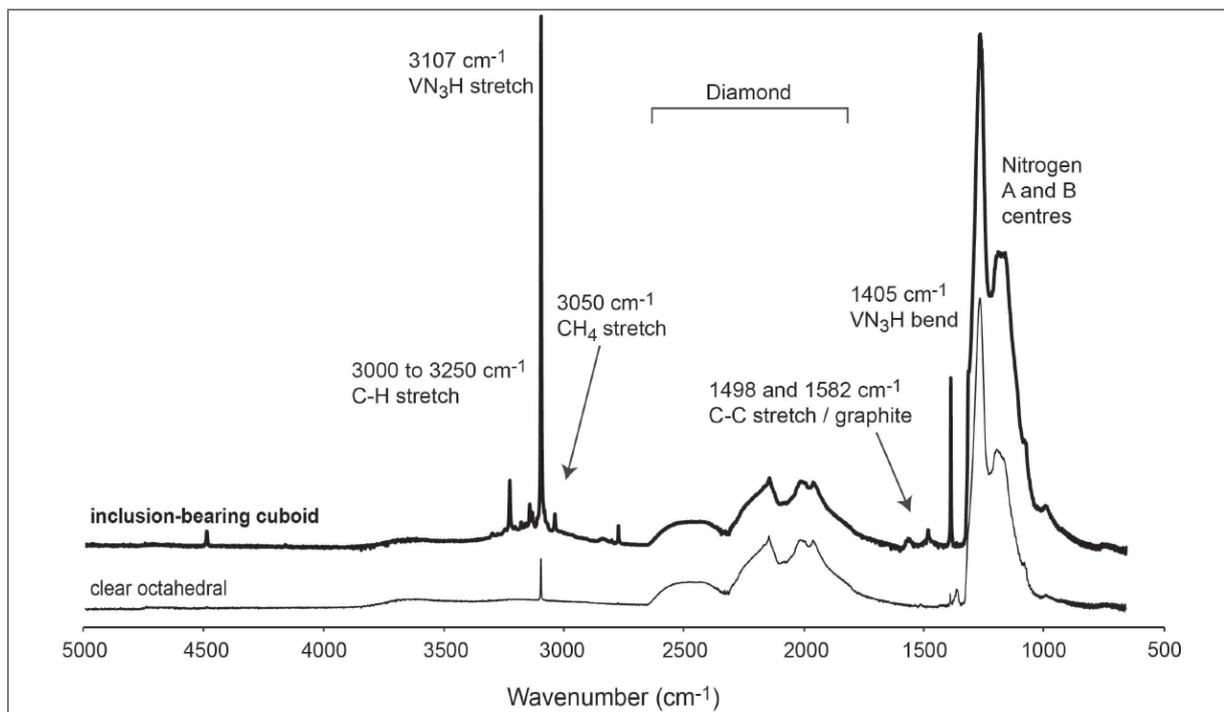


Figure 31 : Spectres infrarouges de secteurs cuboïde et octaédrique d'un diamant astérié. Tout comme sur la figure 25, la hauteur de l'absorption à 3107 cm^{-1} dépasse la bande d'absorption à 2476 cm^{-1} , inscrivant ainsi ce diamant dans la catégorie des diamants riches en hydrogène (Smit et al., 2016).

	Position de l'absorption dans le domaine IR (cm ⁻¹)	Interprétation	Source bibliographique
région à 1 phonon	482	agrégat A	(Zaitsev, 2001)
	754	agrégat B	(Zaitsev, 2001)
	780	agrégat B	(Zaitsev, 2001)
	1010	agrégat B	(Zaitsev, 2001)
	1096	agrégat B	(Rondeau et al., 2004)
	1130	centre C	(Breeding & Shigley, 2009)
	1175	agrégat B	(Breeding & Shigley, 2009)
	1212	agrégat A	(Rondeau et al., 2004)
région à 2 phonons	1282	agrégat A	(Breeding & Shigley, 2009)
	1334	N isolé (centre C)	(Breeding & Shigley, 2009)
	1344	N isolé (centre C)	(Rondeau et al., 2004; Breeding & Shigley, 2009)
	1358 - 1375	plaquettes d'azote de petite taille (plus les plaquettes sont larges et plus la raie est décalée vers 1380 cm ⁻¹)	(Rondeau et al., 2004; Zaitsev, 2001)
	1405	vibration fondamentale de la liaison C-H (bending) notée ν_b	(Zaitsev, 2001)
	1430	bande observée dans les diamants contenant du N	(Zaitsev, 2001)
région à 3 phonons	1580	lié au graphite, observé uniquement dans les secteurs cuboïdes	(Howell et al., 2013)
	2784 - 2786	lié à H (première harmonique $2\nu_b$)	(Zaitsev, 2001)
	2812	observé dans les secteurs cuboïdes et octaédriques des échantillons de Rondeau (2004)	(Rondeau et al., 2004)
	2857	faible absorption, observée dans les diamants d'Argyle et dans les diamants astériés	(Rondeau et al., 2004)
	3050	lié à H, présent dans les secteurs cuboïdes, indépendant du système 1405 -3107	(Fritsch et al., 2007)
	3079	observé dans les secteurs cuboïdes des échantillons de Rondeau (2004)	(Rondeau et al., 2004)
	3093	lié à H	(Rondeau et al., 2004)
	3107	vibration fondamentale de la liaison C-H (stretching), notée ν_s . (Très fréquente dans les diamants de type Ia riches en N)	(Zaitsev, 2001) (Fritsch et al., 2007)
	3122 - 3124	lié à H	(Rondeau et al., 2004)
	3137	lié à H	(Rondeau et al., 2004)
	3144	lié à H	(Rondeau et al., 2004; Howell et al., 2013)
	3154	lié à H, présent dans les secteurs cuboïdes, indépendant du système 1405 -3107 cm ⁻¹	(Rondeau et al., 2004)
	3172	lié à H	(Rondeau et al., 2004)
	3189	lié à H	(Rondeau et al., 2004)
	3214	lié à H	(Massi, 2006)
	3236-7	lié à la vibration N-H, n'appartient pas au système à 3107 cm ⁻¹ (Très fréquent dans les diamants de type Ia riches en N)	(Fritsch et al., 2007)
	3255	observé dans le secteur cuboïde des échantillons de Rondeau (2004)	(Rondeau et al., 2004)
	3286	lié à H	(Massi, 2006)
	3310	lié à H	(Zaitsev, 2001)
	3343	lié à H	(Zaitsev, 2001)
	3372	lié à la liaison N-H	(Rondeau et al., 2004)
	3394	lié à la liaison N-H	(Zaitsev, 2001)
	3343	lié à la liaison N-H	(Massi, 2006)
	4169	lié à H (deuxième harmonique ν_b)	(Zaitsev, 2001)
4496	lié à H (combinaison $\nu_s + \nu_b$)	(Zaitsev, 2001)	

Tableau 1 : Principales absorptions du diamant dans le domaine infrarouge et leur interprétation.

5. Spectrométrie Raman

Le spectre Raman du diamant est facilement identifiable avec un pic de premier ordre intense à 1332 cm^{-1} dont la largeur à mi-hauteur est d'environ $1,5\text{ cm}^{-1}$. Ce pic est créé par des liaisons C-C identiques. Il présente également quelques pics, beaucoup plus faibles, dont les plus remarquables sont situés à 2335 , 2460 , 2490 et 2664 cm^{-1} (Zaitsev, 2001) (fig. 32).

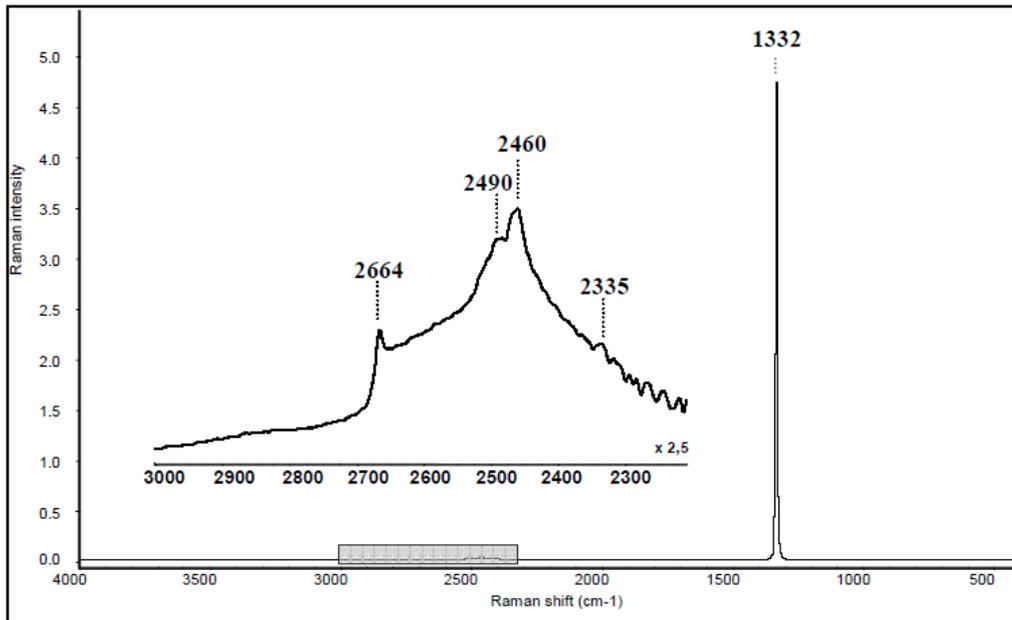


Figure 32 : Spectre Raman d'un diamant pur avec un pic intense à 1332 cm^{-1} et des pics secondaires situés entre 2300 et 2700 cm^{-1} (Zaitsev, 2001).

Les analyses Raman effectuées sur les diamants astériés montrent quelques variations du pic à 1332 cm^{-1} en fonction du secteur étudié. L'intensité du pic Raman des secteurs octaédriques est plus de deux fois supérieure à l'intensité du pic dans les secteurs cuboïdes qui absorbent davantage. La faible intensité du pic Raman des secteurs cuboïdes s'explique par la forte concentration de défauts responsables d'une diffusion de Rayleigh plus importante (Rondeau et al., 2004). Le pic Raman est aussi plus étroit dans le secteur cuboïde, cela indique que ces secteurs ont un degré de cristallinité plus élevé que les secteurs octaédriques. Ces observations semblent contradictoires comme l'a noté Rondeau (2004) car les secteurs cuboïdes sont riches en inclusions, possèdent des bandes de croissance courbes et sont anisotropes en lumière polarisée.

La spectrométrie Raman a également permis d'analyser les inclusions lamellaires noires situées uniquement dans les secteurs cuboïdes. Le pic Raman émis par ces inclusions à 1580 cm^{-1} est caractéristique du graphite (Rondeau et al., 2004). La faible largeur du pic, avec des valeurs de largeur à mi-hauteur (FWHM) comprises entre $13,4 - 25,4\text{ cm}^{-1}$, indiquerait que le graphite est de cristallinité élevée (Rondeau et al., 2004 ; Howell et al., 2013).

6. Cathodoluminescence (CL) par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La cathodoluminescence repose sur le même principe que les autres méthodes de luminescence. L'échantillon à étudier est bombardé par un faisceau d'électrons, et réémet une partie de cette énergie sous forme de rayons X et de lumière, c'est la luminescence. Cette technique détecte des luminescences extrêmement faibles et révèle les étapes de croissance des cristaux. En cathodoluminescence, le nombre de couches stratigraphiques des diamants astériés fluctue en fonction des échantillons mais reste constante d'un secteur à l'autre. Dans les secteurs octaédriques, la croissance se fait par bandes rectilignes et parallèles et dans les secteurs cuboïdes, la croissance, plus irrégulière, se fait par bandes ondulées et parallèles (fig. 33 et 34). Cette luminescence est probablement due à la présence variable en nature et en concentration d'impuretés ou de défauts. Les causes de cathodoluminescence peuvent donc varier d'un échantillon à l'autre (Rondeau et al., 2004 ; Howell et al., 2012 et 2013) et d'un secteur à l'autre.

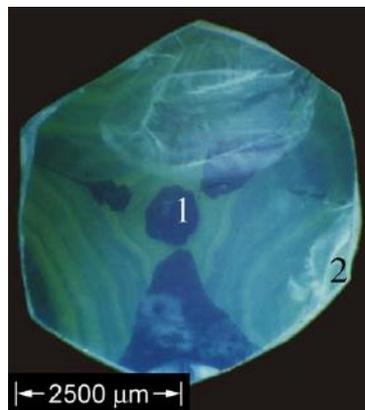


Figure 33: Diamant astérié observé en cathodoluminescence. Les bandes de croissance des secteurs cuboïdes sont courbes, ondulées et luminescent faiblement dans les tons vert-jaune (Kaminsky et al., 2004).

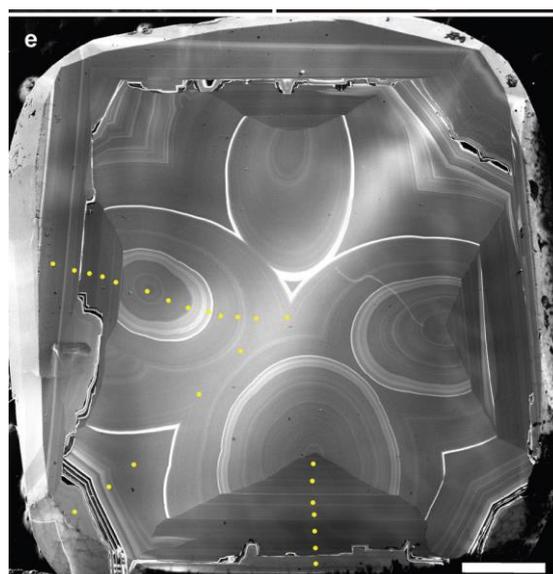


Figure 34: Diamant astérié observé en cathodoluminescence. Les lignes courbes sont des bandes de croissance cuboïdes dont certaines luminescent plus intensément, la barre représente 1 mm (Howell et al., 2013).

Chapitre 2 : Matériaux et méthodes

I. Description des échantillons étudiés

Dans le cadre de cette étude, nous avons étudié treize diamants astériés dont sept ont été prêtés par M. Gravier à l'Université de Nantes, quatre par la SSEF (Schweizerische Stiftung für Edelstein-Forschung) et deux acquis par la Collection des Minéraux de l'UPMC (Université Pierre et Marie Curie). Leur provenance géographique est inconnue.

Les échantillons sont tous clivés de façon à avoir des faces parallèles avec une face plane (sans facettes) et une face présentant une large table et une couronne facettée très légèrement inclinée vers la périphérie. Tous les échantillons présentent un zonage de couleur formant un motif étoilé (à 3, 4 ou 6 lobes) ou triangulaire. Cinq de ces diamants présentent des secteurs cuboïdes avec un motif en croix (MSC3, MSC6, MSC12, MSC25, MSC59), et huit une figure trilobée (MSC1, MSC2, MSC4, MSC5, MSC18, MSC19, MSC20 et MSC67) (fig. 35 et tab. 2). Les diamants MSC19 et MSC67 ne montrent pas de lobes, ils ne sont donc pas astériés au sens strict du terme. Le secteur octaédrique est toujours incolore, seule la teinte des secteurs cuboïdes varie, soit dans des nuances de brun, soit dans des nuances de gris à noir. La dimension des échantillons étudiés est variable avec un diamètre compris entre 4,4 mm et 10,07 mm et une épaisseur inférieure à 1 mm (0,3 mm à 0,7 mm) (fig. 35).

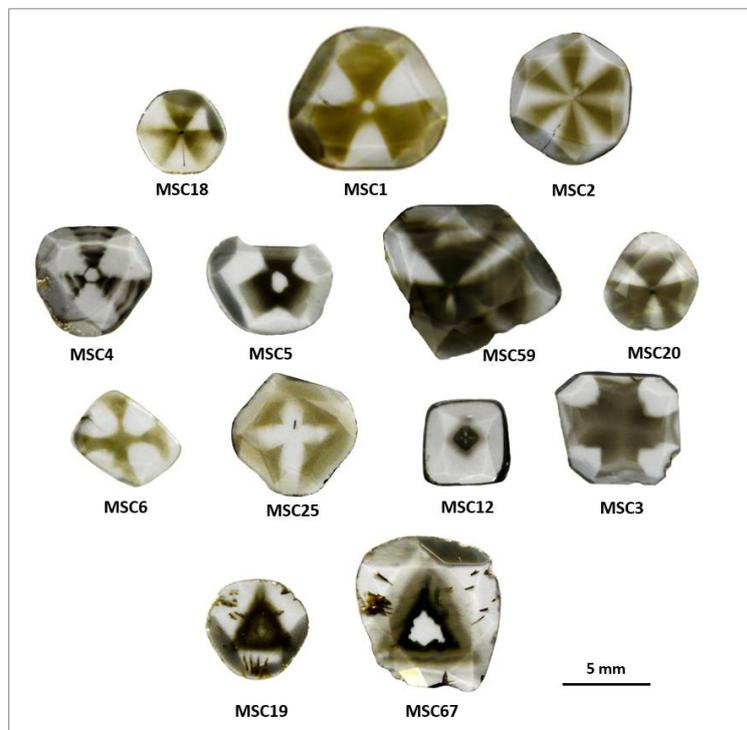


Figure 35: Photographie des échantillons en lumière blanche (halogène). Les deux premières lignes regroupent les diamants aux figures trilobées brunes et noires. La troisième ligne comprend ceux aux figures quadrilobées et la dernière ligne illustre deux diamants non astériés.

Echantillon	Dimensions (mm)			Masse (ct)	Couleur (lampe halogène)	Visuel
	longueur	largeur	épaisseur			
MSC1	7,95	7,5	0,5	0,412	secteurs octaédriques incolores et secteurs cuboïdes bruns trilobés	
MSC2	8,3	7,7	0,5	0,398	secteurs octaédriques incolores et secteurs cuboïdes bruns polylobés	
MSC3	6,85	6,5	0,45	0,313	secteurs octaédriques incolores et secteurs cuboïdes gris formant une croix de Malte	
MSC4	7,15	6,75	0,7	0,379	secteurs octaédriques incolores et secteurs cuboïdes gris sombres trilobés présentant des zonages	
MSC5	6,7	5,25	0,3	0,129	secteurs octaédriques incolores et secteurs cuboïdes trilobés gris sombre s'atténuant vers la périphérie	
MSC6	5,7	4,4	0,3	0,11	secteurs octaédriques incolores et secteurs cuboïdes bruns formant une croix de Malte	
MSC12	4,85	4,8	0,38	0,126	secteur cuboïde losangique entourant quatre lobes octaédriques dans un diamant octaédrique incolore	
MSC18	5,05	4,9	0,56	0,178	secteurs octaédriques incolores et secteurs cuboïdes bruns trilobés s'atténuant vers la périphérie	
MSC19	6	5,8	0,5	0,194	secteur cuboïde brun foncé formant un triangle dans un diamant octaédrique incolore	
MSC20	5,7	5	0,5	0,2	secteurs octaédriques incolores et secteurs cuboïdes trilobés bruns foncés	
MSC25	6,7	6,3	0,45	0,257	secteur octaédrique formant une croix au centre d'un diamant cuboïde brun	
MSC59	10,07	8,95	0,6	0,596	larges secteurs cuboïdes quadrilobés noirs dans un diamant octaédrique incolore	
MSC67	8,9	8,4	0,7	0,671	secteurs cuboïdes triangulaires bruns foncés s'atténuant vers la périphérie dans un diamant octaédrique incolore	

Tableau 2 : Dimensions et description des échantillons étudiés.

II. Méthodes utilisées

Les analyses effectuées dans le cadre de ce DUG ont été réalisées dans différents instituts, notamment à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes (IMN) et à l'Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux condensés de l'Université Pierre et Marie Curie à Paris (IMPMC – UPMC).

1. Les techniques de gemmologie classique

1.1 Mesure des échantillons

Les dimensions (longueur, largeur et épaisseur) des échantillons ont été mesurées avec un *A. D. Leveridge Micromat Co* et leur masse a été prise à l'aide d'une balance hydrostatique *Mettler Toledo XS104* avec une précision d'environ 0,0001 ct.

1.2 Microscopie optique

Les inclusions ont été observées puis photographiées en lumière polarisée non analysée (LPNA) à l'aide d'un microscope *Leica DM 2500P* équipé d'une caméra. Les différents secteurs ont également été observés et photographiés en lumière polarisée analysée (LPA) afin d'apprécier les éventuelles anomalies de polarisation.

1.3 Lampe UV

La luminescence regroupe plusieurs phénomènes dont la photoluminescence et la cathodoluminescence qui nous intéressent. La cathodoluminescence désigne une fluorescence induite par un bombardement d'électrons, elle est abordée à la page suivante (section 2.3). Le phénomène que nous observons avec une lampe UV est nommé photoluminescence. C'est un effet induit par l'exposition à un rayon lumineux (ultraviolet, visible, infrarouge ou rayons X). La photoluminescence est elle-même subdivisée en deux catégories, la fluorescence et la phosphorescence. La fluorescence est l'émission de lumière par un matériau sous excitation d'une radiation électromagnétique. Dans notre cas, la source d'excitation des électrons est une lampe UV. Elle nous permet de voir les couleurs dans le domaine du visible dues à cette excitation.

La phosphorescence est une émission persistante de lumière visible après arrêt de l'excitation. Pour caractériser la phosphorescence, il suffit d'arrêter la source d'excitation et de regarder si la pierre émet encore de la lumière et dans ce cas mesurer la durée de l'émission. La fluorescence et la phosphorescence ont été observées sous une source lumineuse ultra violette *Bioblock Scientific VL-6-LC* de 12 Watts (6W par lampe) comportant deux longueurs d'onde : des UV dits « courts » ($\lambda = 254$

nm) et des UV appelés « longs » ($\lambda = 365$ nm). Les échantillons ont été préalablement disposés sur un tissu noir mat évitant ainsi les réflexions de la lampe.

2. Les techniques de laboratoire

2.1 Spectrométrie UV-Visible

Les différentes couleurs des secteurs cuboïdes, probablement liées à la quantité variable d'hydrogène des deux types de secteurs de croissance produisent des absorptions caractéristiques dans le domaine de l'ultraviolet et du visible qui permettent de définir à quelle famille d'absorptions appartiennent ces diamants.

Les spectres des diamants astériés les plus représentatifs ont été acquis à température ambiante avec un spectromètre UV-Visible *UNICAM*. Le domaine spectral étudié est compris entre 270 et 880 nm avec une bande passante de 0,2 nm et une résolution de 0,5 nm.

2.2 Spectrométrie infrarouge

Les spectres infrarouges des diamants astériés ont été acquis à température ambiante avec un spectromètre *IRTF Bruker Vertex 70*. Le domaine spectral étudié est situé entre 400 et 5000 cm^{-1} . Chaque spectre a été acquis en mode absorbance, avec une accumulation de 100 scans par spectre (100 scans pour la référence) et une résolution de 4 cm^{-1} .

2.3 Cathodoluminescence par MEB

La cathodoluminescence est une fluorescence induite par un bombardement d'électrons. La cathodoluminescence a été observée et photographiée avec un Microscope Electronique à Balayage *Jeol 5800LV* équipé d'une caméra en noir et blanc. Les tranches de diamant polies ont été préalablement métallisées avec du carbone. Les observations et photos ont été faites avec une tension d'accélération de 20 kV et un courant supérieur à 20 nA (l'écran indiquait « over limit »). Cette technique d'imagerie permet d'observer les zones de croissance, les caractéristiques structurales internes des diamants ainsi que l'intensité de la luminescence, mais pas sa couleur.

2.4 Imagerie par MEB

Les images MEB de surface ont été acquises avec un *MEB-FEG Zeiss Ultra55*, avec une tension d'accélération de 5 kV et un courant d'environ 2,7 nA. Cette technique a été utilisée pour l'observation et l'éventuelle identification des inclusions lamellaires des secteurs cuboïdes mais également pour la détermination des inclusions aciculaires affleurant dans les échantillons MSC19 et MSC67.

2.5 DiamondView®

Inventé en 1996 par la DTC (Diamond Trading Company, De Beers), le DiamondView®, est un appareil qui permet d'observer la luminescence et les zones de croissance des diamants grâce à une source ultraviolette à 225 nm. La morphologie de ces zones de croissance est un élément déterminant dans l'identification des diamants synthétiques (Welbourn et al., 1996).

L'observation de la luminescence est plus précise et plus simple avec le DiamondView® plutôt qu'avec une lampe UV et un appareil photo, mais l'excitation est très différente donc la cause des émissions n'est pas forcément la même. Il a également été utilisé comme complément de la cathodoluminescence qui permet d'observer l'intensité de la luminescence mais pas sa couleur.

2.6 Spectrométrie Raman

La cartographie Raman a été acquise avec un micro-spectromètre *MicroRaman Renishaw inVia Raman Microscope*. L'analyse a été effectuée avec un laser à argon ionisé (Ar^+) de longueur d'onde 514 nm, un réseau de 3000 traits, un grossissement de 50 et un temps d'exposition de 0,1 seconde.

Ces cartographies Raman permettent d'étudier plus en détail le pic Raman du diamant situé à environ 1331 cm^{-1} . Les paramètres mis en lumière sont les variations de position du pic Raman, les variations de largeur à mi-hauteur de ce pic et l'intensité (c'est-à-dire la surface contenue sous le pic). D'autres analyses ont également été effectuées afin d'identifier la nature des inclusions lamellaires sombres des secteurs cuboïdes. Des spectres de photoluminescence ont été effectués sur le même appareil avec le laser argon à 514 nm puis avec un laser cadmium-néon à 325 nm. Ces spectres ont été acquis à la température de l'azote liquide (-195°C environ), avec un grossissement de 50 et une puissance de laser de 10 W ou de 100 W selon les échantillons.

2.7 Spectrométrie de fluorescence X

Comme expliqué précédemment, la fluorescence est l'émission de lumière par un matériau sous excitation d'une radiation électromagnétique. Pour la fluorescence X, on excite un matériau avec des rayons X primaires qui, sous l'effet de cette excitation, réémet de l'énergie sous forme de rayons X secondaires. Ces rayons X secondaires sont caractéristiques de la composition chimique du matériau. Il est donc possible, grâce à la spectrométrie de fluorescence X de retrouver les éléments chimiques de notre matériau.

Les secteurs cuboïdes et octaédriques de certains échantillons ont été analysés chimiquement par spectrométrie de fluorescence X, avec un spectromètre *Rigaku NexCG EDXRF* et une source de rayons X avec anticathode au palladium (Pd).

Chapitre 3 : Résultats

I. Gemmologie classique

Les mesures, masses et descriptions des échantillons sont reportées dans le tableau descriptif ci-dessus (tab. 2). La masse des échantillons s'est révélée être trop faible pour le calcul de la densité.

1. Observations au microscope pétrographique

Les différents secteurs et les inclusions des treize diamants astériés ont été observés au microscope pétrographique en lumière polarisée non analysée (LPNA) et en lumière polarisée analysée (LPA), l'équivalent du polariscope utilisé classiquement en gemmologie.

1.1 Observation en lumière polarisée non analysée (LPNA)

Les secteurs cuboïdes sont constellés de petites inclusions discoïdes qui n'apparaissent pas dans les secteurs octaédriques. Elles teintent ces secteurs de gris ou de brun et définissent dans certains cas très nettement la jonction entre les différents secteurs, octaédriques et cuboïdes (fig. 36).

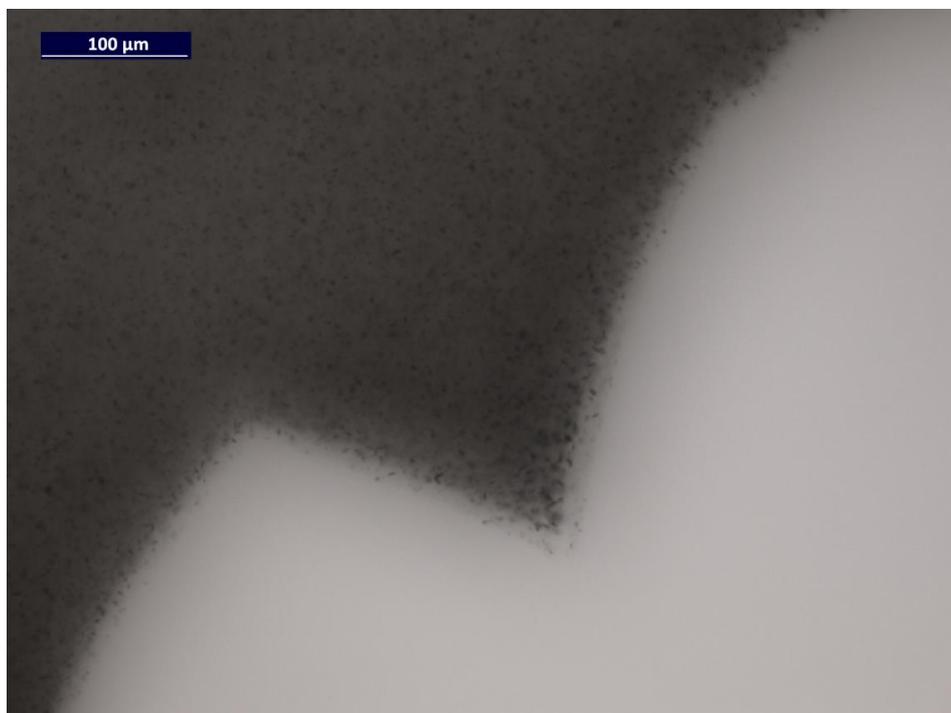


Figure 36 : Jonction très nette entre les secteurs octaédrique (incolores) et cuboïde (gris) dans l'échantillon MSC67.

Elles apparaissent grises au microscope, même dans les diamants possédant des secteurs cuboïdes bruns. Ces discoïdes sont souvent translucides et quelquefois opaques (échantillon MSC67). Leur taille

moyenne, comprise entre 2 μm et 7 μm (fig. 37), varie d'un échantillon à l'autre et au sein d'un même échantillon (fig. 38 et 39). Elles peuvent également être beaucoup plus petites comme dans l'échantillon MSC25 (fig. 39). Les inclusions discoïdes, disposées dans des plans parallèles, sont orientées dans trois directions différentes (fig. 37). En faisant varier la profondeur de champ au microscope, on note que ces inclusions sont présentes dans tout le volume de l'échantillon (fig. 40).



Figure 37 : Inclusions discoïdes allongées disposées dans trois directions différentes dans le secteur cuboïde de diamant MSC67.



Figure 38: Inclusions discoïdes de taille variable dans le secteur cuboïde de diamant MSC67.



Figure 39 : Inclusions discoïdes extrêmement petites dans le secteur cuboïde de l'échantillon MSC25.

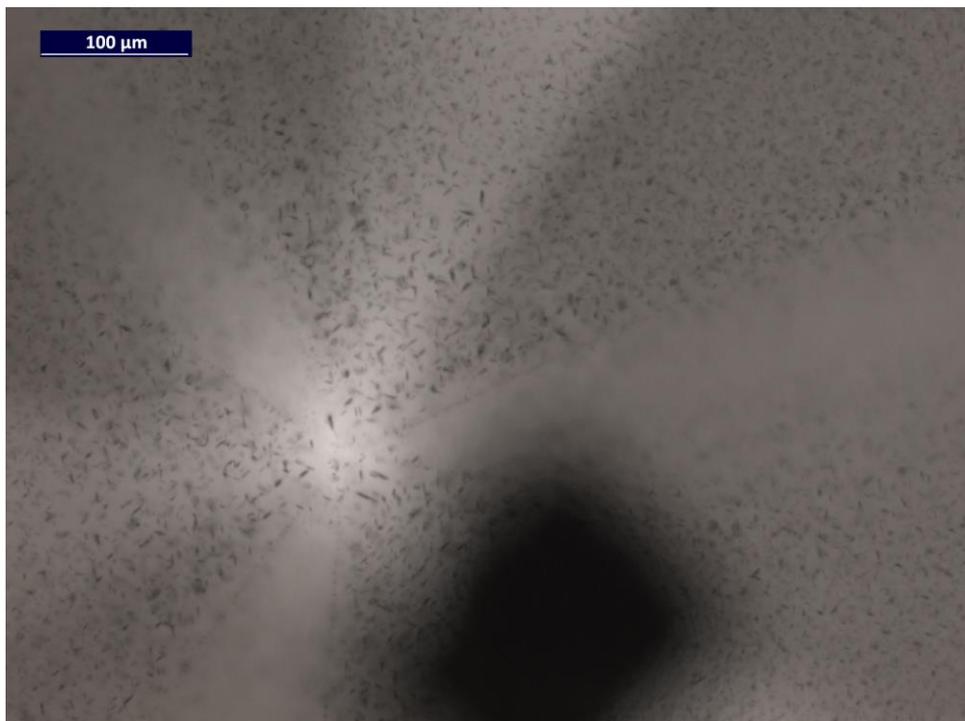


Figure 40 : Inclusions discoïdes que l'on aperçoit dans tout le volume de l'échantillon MSC20.

Les échantillons possédant des secteurs avec une figure trilobée ont souvent un centre incolore dont les formes sont variées (fig. 35). Ce centre est fréquemment arrondi (cuboïde, échantillons MSC1, MSC4 et MSC5), parfois allongé (échantillon MSC2) ou de forme plus graphique (dendritique, microfacettée, échantillons MSC19, MSC67) (fig. 41, 42 et 43).

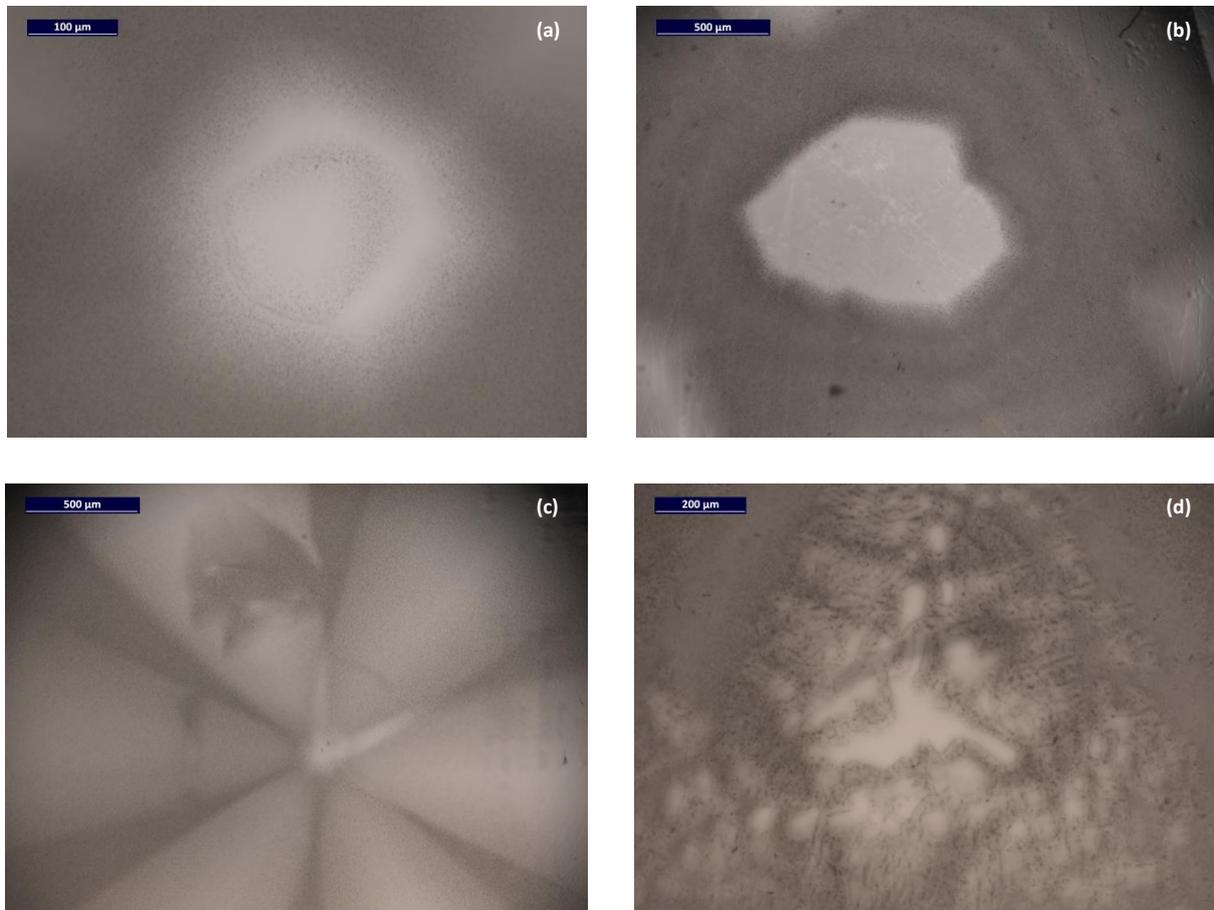


Figure 41 : Photographie représentant la diversité du centre des diamants MSC1 (a) et MSC5 (b), MSC2 (c) et MSC19 (d).



Figure 42: Le centre de l'échantillon MSC67 présente des formes géométriques soulignées par des zones plus concentrées en inclusions discoïdes.

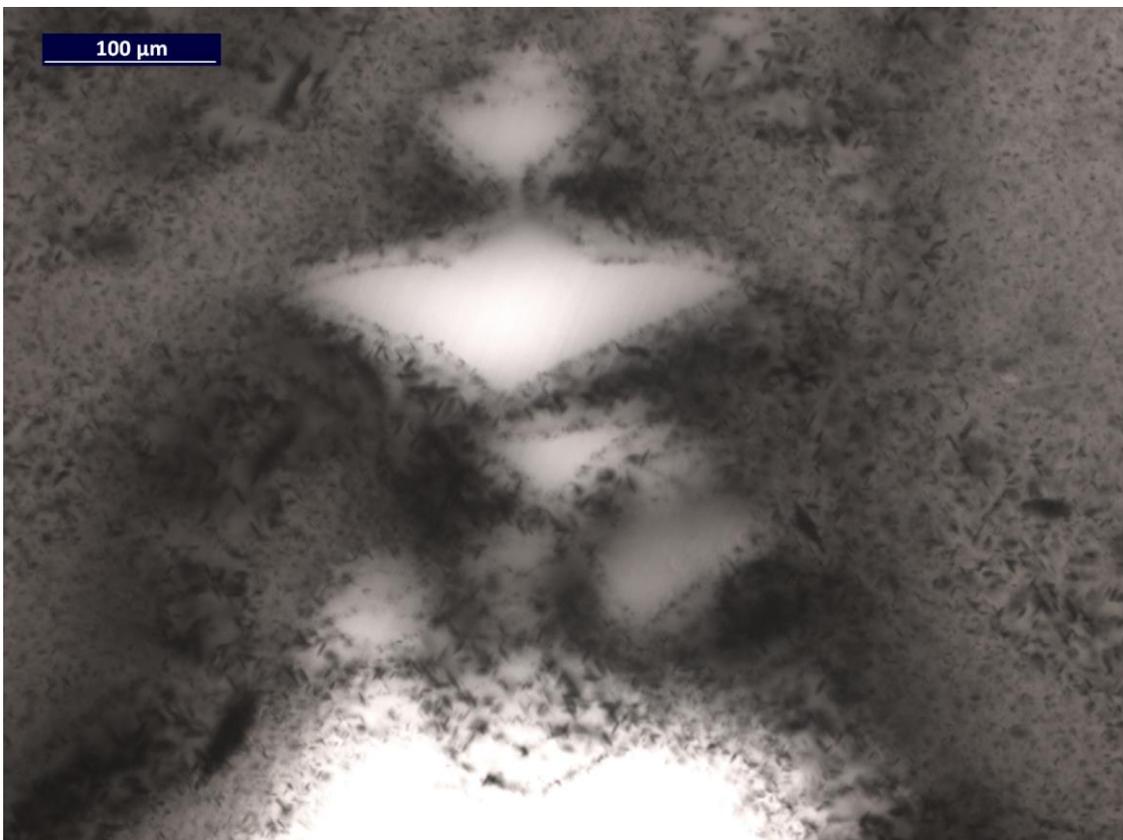


Figure 43 : Agrandissement d'une partie du centre du diamant MSC67. On y observe des zones octaédriques losangiques ou triangulaires entourées d'un secteur cuboïde contenant de petites inclusions discoïdes grises.

Aux petites inclusions discoïdes s'ajoutent d'autres inclusions, de taille plus importante comme des inclusions allongées et prismatiques dont certaines semblent vides (fig. 44, 45 et 46). Quelques-unes de ces inclusions allongées affleurent en surface et ont été analysées par spectrométrie Raman pour déterminer leur nature minéralogique, mais aucun résultat concluant n'a été obtenu. Le diamant impose sa morphologie octaédrique aux inclusions, leur détermination à l'œil est donc difficile. Les inclusions octaédriques et opaques observées dans les échantillons MSC20 et MSC59 (fig. 47) pourraient être des oxydes (très communs dans les diamants). L'inclusion octaédrique incolore de la figure 48 pourrait être une olivine, les inclusions noires et trapues seraient des sulfures. Les inclusions allongées et prismatiques restent actuellement non identifiées.



Figure 44 : Inclusions allongées et prismatiques affleurant à la surface de l'échantillon MSC19, dans un secteur octaédrique, grossissement x120.



Figure 45 : Inclusion allongée et prismatique dans le secteur octaédrique du diamant MSC18.



Figure 46 : Inclusion allongée dans le centre octaédrique du diamant MSC25.



Figure 47: Inclusion octaédrique, opaque avec un éclat métallique au centre de l'échantillon MSC59.



Figure 48 : Au centre de l'échantillon MSC18, deux inclusions noires trapues et opaques sont accolées avec à gauche un octaèdre incolore et à droite une inclusion allongée pointant cet amas.

1.2 Observation en lumière polarisée analysée (LPA)

Le diamant, de système cristallographique cubique, est isotrope. Il devrait donc être éteints en lumière polarisée analysée, c'est-à-dire ne pas laisser passer la lumière. Or les secteurs octaédriques présentent une lumière blanchâtre mouvante lorsqu'on fait tourner la platine, on parle alors d'anomalie de double réfraction (fig. 49 et 50). Cette anomalie est confinée dans les secteurs octaédriques mais déborde parfois dans les secteurs cuboïdes. En lumière polarisée analysée, les secteurs cuboïdes sont globalement isotropes et ont un aspect granuleux. Tout comme la fluorescence, la polarisation suit les contours des différents secteurs (fig. 49, 50 et 51).

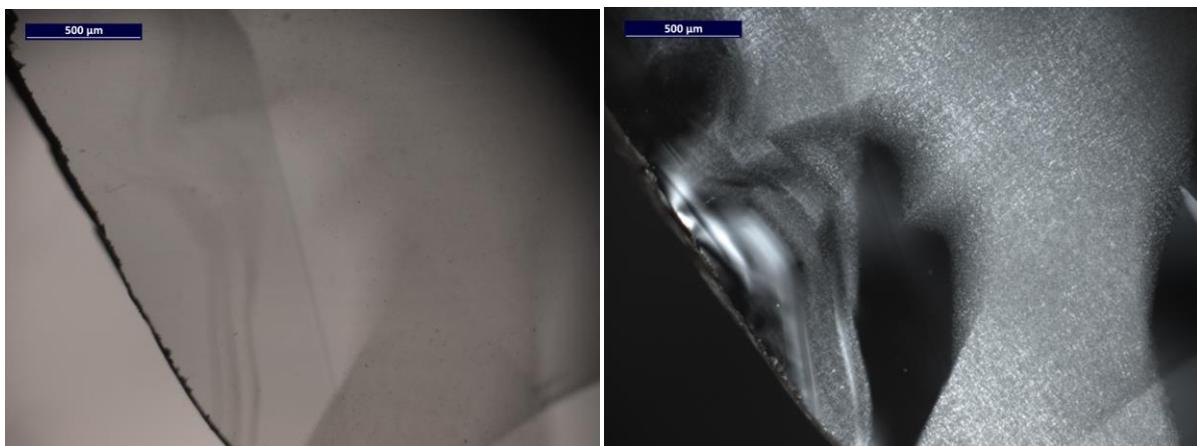


Figure 49 : Echantillon MSC6 en LPNA (à gauche) et en LPA (à droite). Les secteurs cuboïdes (gris clairs en LPA) ont un aspect granuleux et les secteurs octaédriques (noirs en LPA) montrent des zones blanchâtres typiques d'une anomalie de double réfraction.

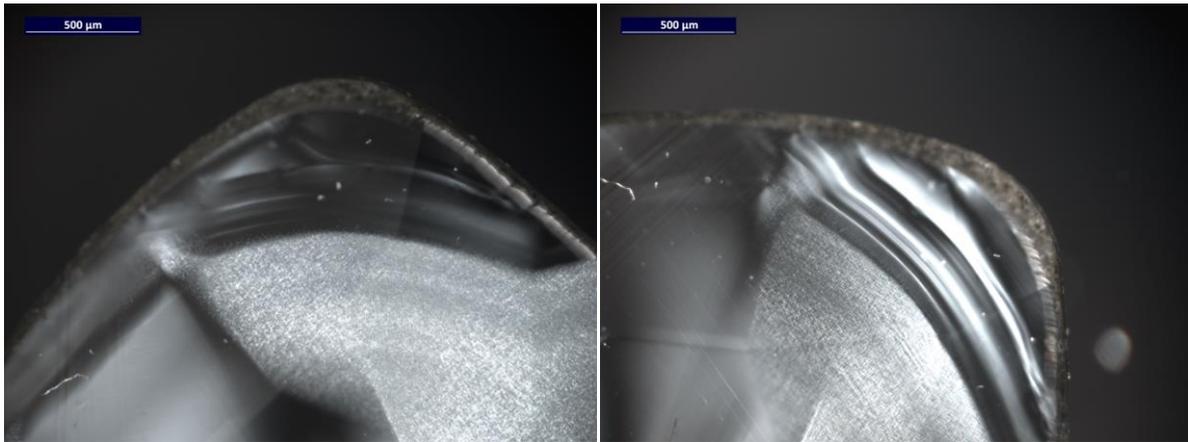


Figure 50 : Echantillon MSC6 en LPA en position initiale (à gauche) puis avec une rotation de 45° (à droite). Les secteurs octaédriques ont une extinction mouvante blanchâtre lorsqu'on tourne la platine.

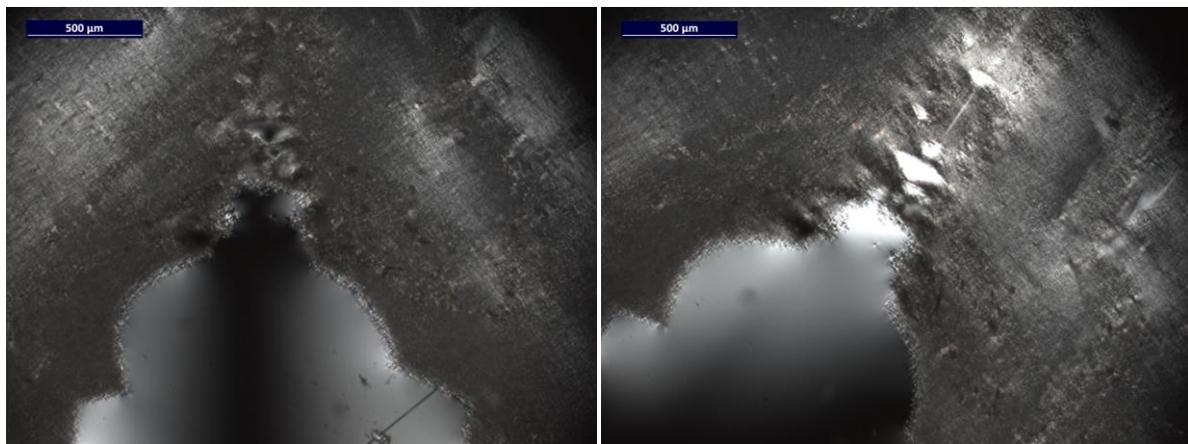


Figure 51 : Echantillon MSC67 en LPA en position initiale (à gauche) puis avec une rotation de 45° (à droite). On observe à nouveau l'anomalie de double réfraction dans le secteur octaédrique qui cette fois se poursuit dans le secteur cuboïde.

2. Luminescence aux UV

La majorité des diamants présente une luminescence dont l'intensité et la couleur varie. Dans notre cas les secteurs octaédriques des 13 échantillons sont inertes à l'œil aux UV courts et longs, tandis que les secteurs cuboïdes sont inertes ou montrent une luminescence turbide vert-jaune de faible intensité aux UVC ($\lambda = 254 \text{ nm}$) et d'intensité faible à modérée aux UVL ($\lambda = 365 \text{ nm}$). La luminescence suit parfaitement les ondulations au sein des secteurs cuboïdes (tab. 3). Elle est aussi plus intense aux UVL dans les secteurs cuboïdes de couleur brune que dans ceux de couleur grise à noire. Les échantillons ne phosphorescent ni aux UVC ni aux UVL.

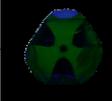
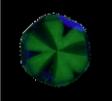
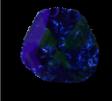
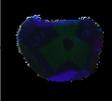
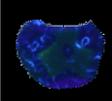
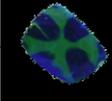
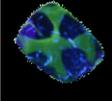
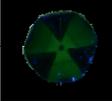
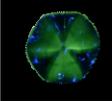
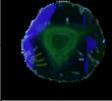
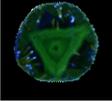
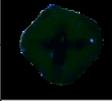
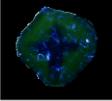
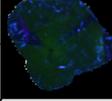
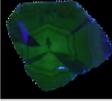
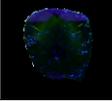
Echantillon	Secteur	Luminescence		Photos		Visuel (lampe halogène)
		UVC	UVL	UVC	UVL	
MSC1	cuboïde	vert-jaune faible et turbide	vert-jaune modéré et turbide suivant les lignes de croissance ondulées à la périphérie			
	octaédrique	inerte	inerte			
MSC2	cuboïde	vert-jaune faible et turbide	vert-jaune modéré et turbide			
	octaédrique	inerte	inerte			
MSC3	cuboïde	inerte	inerte			
	octaédrique	inerte	inerte			
MSC4	cuboïde	inerte	vert-jaune faible et turbide avec une intensité plus forte dans les zones très sombres			
	octaédrique	inerte	inerte			
MSC5	cuboïde	faible	vert-jaune faible et turbide			
	octaédrique	inerte	inerte			
MSC6	cuboïde	vert-jaune faible et turbide	vert-jaune modéré et turbide			
	octaédrique	inerte	inerte			
MSC12	cuboïde	inerte	vert-jaune faible et turbide			
	octaédrique	inerte	inerte			
MSC18	cuboïde	vert-jaune faible et turbide	vert-jaune modéré et turbide			
	octaédrique	inerte	inerte			
MSC19	cuboïde	vert-jaune faible et turbide	vert-jaune modéré et turbide			
	octaédrique	inerte	inerte			
MSC20	cuboïde	inerte	vert-jaune faible et turbide			
	octaédrique	inerte	inerte			
MSC25	cuboïde	faible	vert-jaune faible et turbide			
	octaédrique	inerte	inerte			
MSC59	cuboïde	faible	vert-jaune faible et turbide selon les lignes de croissance concentriques			
	octaédrique	inerte	inerte			
MSC67	cuboïde	inerte	vert-jaune faible et turbide avec zonage suivant les lignes de croissance			
	octaédrique	inerte	inerte dans le cœur triangulaire et vert-jaune dans la périphérie incolore			

Tableau 3 : Résultats des observations aux UV courts (254 nm) et aux UV longs (365 nm).

II. Techniques de laboratoire

1. Spectrométrie UV-Visible

Les diamants astériés sont définis par la présence, au sein du même cristal, de secteurs octaédriques incolores et de secteurs cuboïdes dont la teinte varie du gris au brun. Le spectre UV-Visible de ces diamants varie en fonction du secteur étudié et de la teinte du secteur cuboïde.

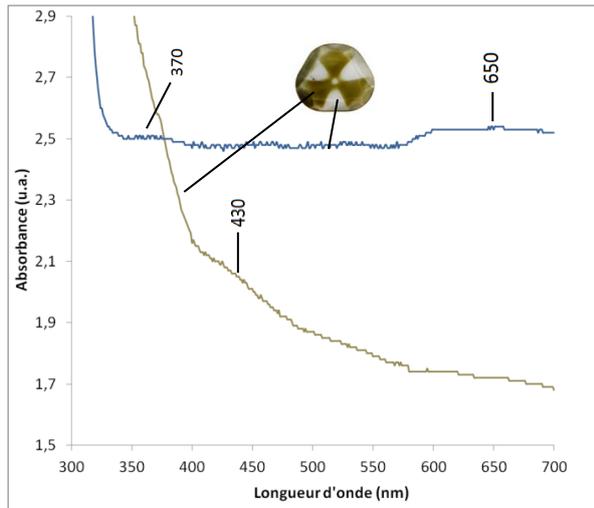


Figure 52 : Spectre d'absorption UV-Visible des secteurs cuboïde et octaédrique de l'échantillon MSC1.

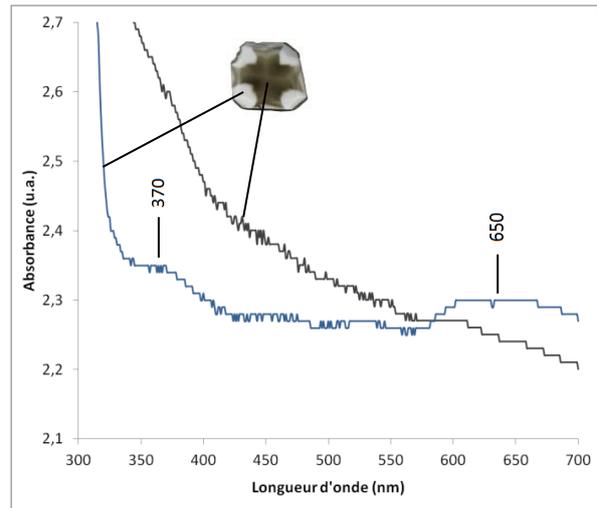


Figure 53 : Spectre d'absorption UV-Visible des secteurs cuboïde et octaédrique de l'échantillon MSC3.

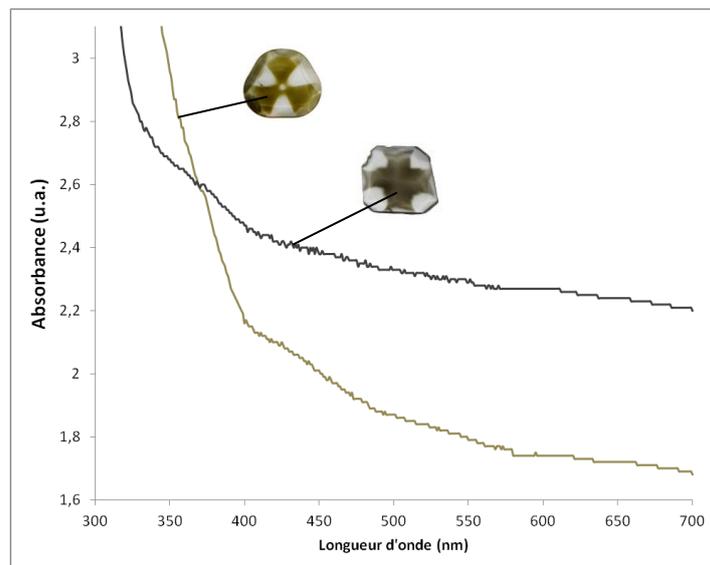


Figure 54 : Spectre d'absorption UV-Visible des secteurs cuboïdes des échantillons MSC1 et MSC3.

Les secteurs octaédriques des deux échantillons ont un spectre similaire avec une absorption totale (cut-off) entre 300 nm et environ 320 nm et de faibles bandes larges à 370 nm et à 650 nm (fig. 52 et 53).

Selon la teinte des secteurs cuboïdes, les spectres UV-Visible varient légèrement (fig. 54).

Le spectre du secteur cuboïde brun de l'échantillon MSC1 montre un cut-off dans les UV énergétiques, en-dessous de 320 nm, un continuum d'absorption entre 320 et 700 nm et une large bande d'absorption vers 430 nm. De même, le spectre du secteur cuboïde gris de l'échantillon MSC3 montre un cut-off entre 300 et 400 nm et un continuum entre 400 et 700 nm. Les spectres des secteurs cuboïdes sont très semblables, tous deux caractérisés par un continuum d'absorption globalement situé entre 320 (pour MSC3) ou 400 nm (pour MSC1) et 700 nm, pourtant la teinte observée est très différente, brune dans un cas (MSC1) et grise dans l'autre (MSC3).

2. Spectrométrie infrarouge

Les spectres infrarouges ont été acquis dans des zones homogènes des secteurs cuboïdes et octaédriques (fig. 55). Les échantillons MSC12 et MSC19 n'ont pas été analysés aux infrarouges car les secteurs sont trop petits par rapport à la taille du faisceau, le spectre n'était donc pas représentatif d'un secteur cuboïde ou octaédrique. Les spectres infrarouges de tous les échantillons analysés sont consultables dans les annexes (annexe 1).

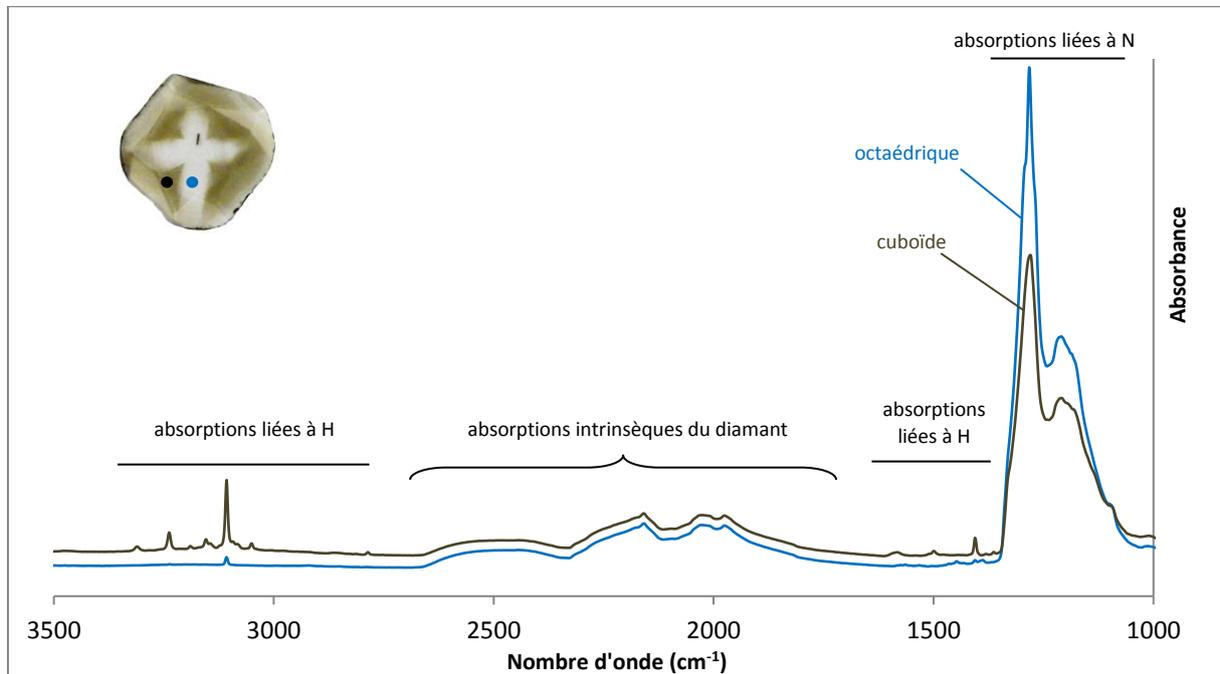


Figure 55 : Spectre infrarouge des secteurs cuboïde et octaédrique du diamant MSC25. On y observe le domaine d'absorption intrinsèque du diamant et les zones d'absorption des défauts (azote et hydrogène).

Absorptions intrinsèques du diamant

Les absorptions situées entre 1500 et 2700 cm^{-1} sont liées à la vibration C-C, elles sont intrinsèques au diamant et étant largement décrites dans la littérature (Zaitsev, 2001), elles ne seront pas détaillées ici.

Absorptions liées à l'azote

Les spectres des diamants étudiés présentent de grandes quantités d'azote, principalement sous forme d'agrégat A avec les pics à 480, 1212 et 1282 cm^{-1} (fig. 56, tab. 5 et annexe 1). Seul l'échantillon MSC20 ne présente pas l'absorption à 1212 cm^{-1} . On trouve également de l'azote sous forme d'agrégats B avec les pics à 1008 et 1096 cm^{-1} (fig. 56). Les secteurs cuboïdes des diamants MSC1, MSC2, MSC6, MSC18, MSC25 et MSC59 montrent un pic à 1363 cm^{-1} , de même que le secteur octaédrique des diamants MSC2 et MSC25 (pour ce dernier le pic est à 1369 cm^{-1}). Ces absorptions sont attribuées au centre B' (plaquettes d'azote) et leur position varie de 1358 et 1375 cm^{-1} . Le diamant MSC4 possède une absorption à 1377 cm^{-1} dans les deux secteurs, ce qui est légèrement en dehors du domaine d'absorption des plaquettes décrit dans la littérature et corrobore les observations de Rondeau (2004). Les diamants MSC3 et MSC20 ne montrent pas d'absorptions liées aux plaquettes. Un pic à 1436 cm^{-1} , également lié à l'azote, a été observé dans les secteurs octaédriques des échantillons MSC3 et MSC4.

On notera également que les absorptions liées à l'azote sont beaucoup plus intenses que les absorptions intrinsèques du diamant situées dans la région à deux phonons.

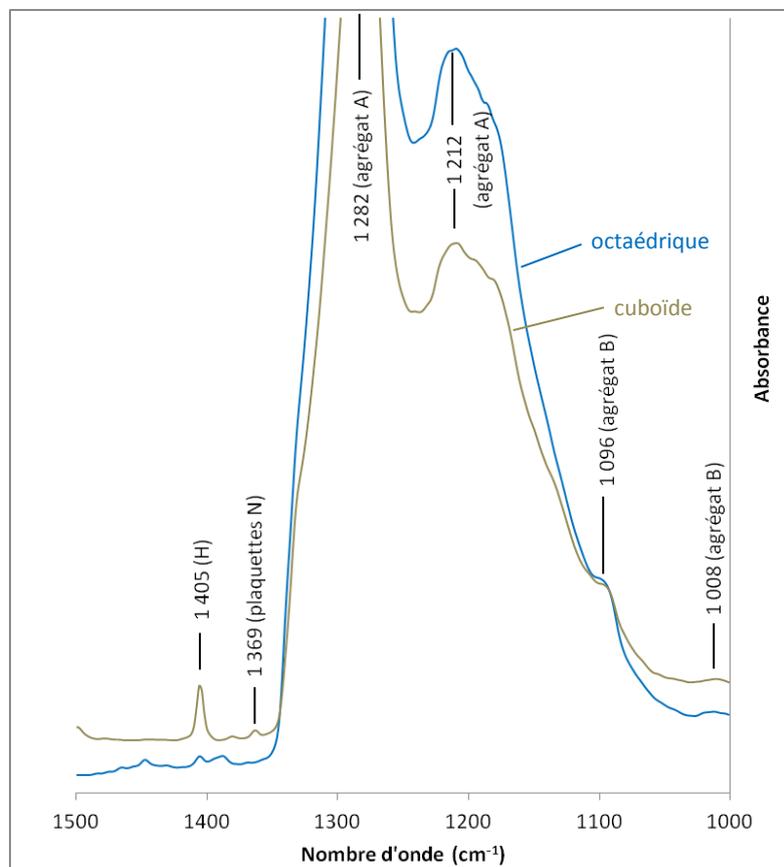


Figure 56 : Spectre infrarouge des secteurs cuboïde et octaédrique du diamant MSC25 entre 1000 et 1500 cm^{-1} .

Absorptions liées à l'hydrogène

Les absorptions liées à l'hydrogène sont nombreuses et principalement visibles dans la zone à deux et à trois phonons (fig. 57 et 58). On retrouve les absorptions à 1405, 3107 cm^{-1} mais aussi celles à 2786, 2862, 3093, 3122, 3145, 3154, 3171, 3190, 3212, 3237, 3287, 3310, 3474 et 4496 cm^{-1} . L'absorption à 3154 cm^{-1} est liée à l'hydrogène dans les secteurs cuboïdes. Elle a été observée dans les secteurs cuboïdes des échantillons MSC1, MSC2, MSC3, MSC5, MSC6, MSC18, MSC20, MSC59 et MSC67 et dans le secteur octaédrique du diamant MSC20.

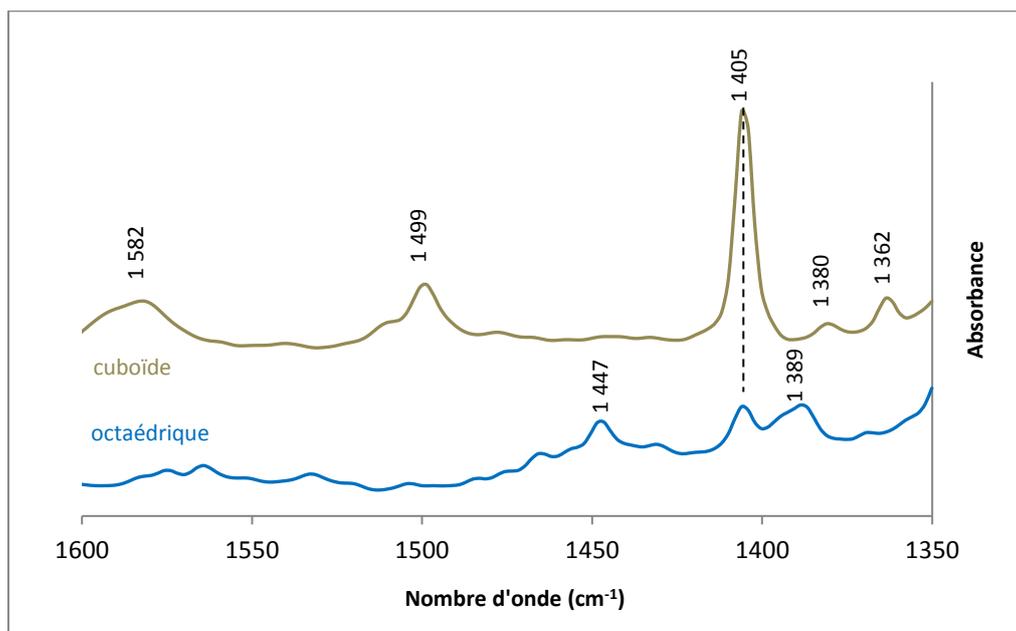


Figure 57 : Absorptions infrarouges des secteurs cuboïde et octaédrique de l'échantillon MSC25 entre 1350 cm^{-1} et 1600 cm^{-1} .

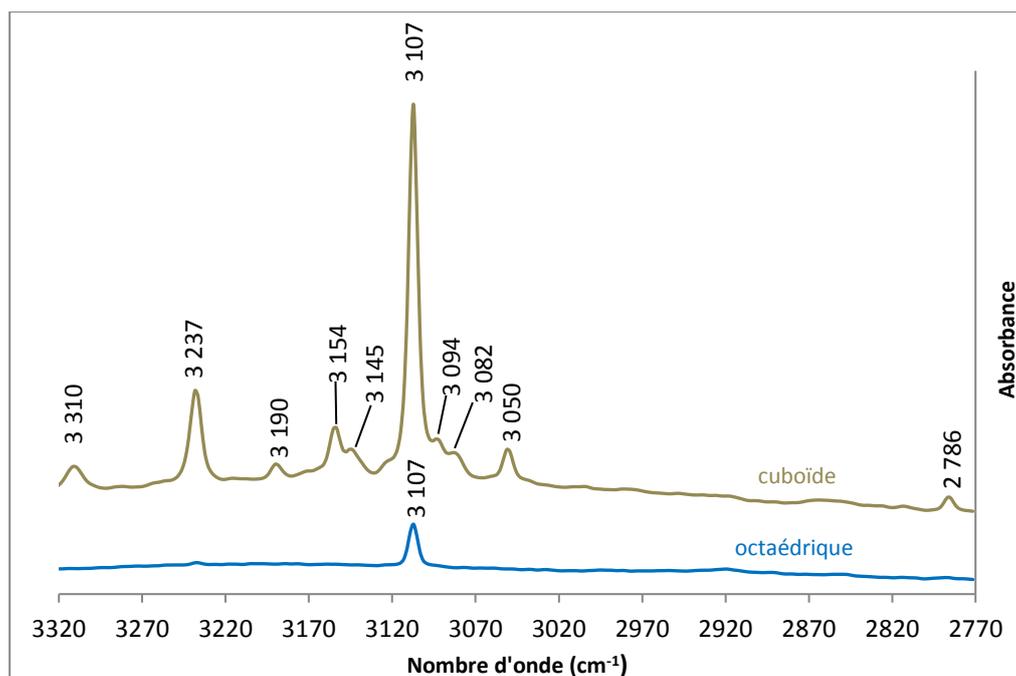


Figure 58 : Absorptions infrarouges des secteurs cuboïde et octaédrique de l'échantillon MSC25 entre 2770 cm^{-1} et 3320 cm^{-1} .

La hauteur des pics infrarouges est fonction de l'épaisseur de l'échantillon. Nos échantillons ayant une épaisseur similaire, il est donc possible de comparer sans calcul la hauteur des absorptions liées à l'hydrogène.

Selon Fritsch (1991), les diamants sont dits riches en hydrogène lorsque la hauteur de l'absorption à 3107 cm^{-1} dépasse celle de la bande à 2476 cm^{-1} (fig. 59). Les diamants astériés étudiés sont tous caractérisés par un secteur cuboïde riche en hydrogène. Les secteurs octaédriques des diamants MSC5 et MSC25 sont pauvres en hydrogène (tab. 4 et fig. 60), et ceux des diamants MSC6 et MSC18 ont des absorptions à 3107 et 2476 cm^{-1} de hauteur quasi similaire (tab. 4 et fig. 61). Les secteurs octaédriques des autres échantillons sont tous riches en hydrogène (tab. 4 et fig. 62).

Tableau 4 : Comparaison de la hauteur de la raie à 3107 cm^{-1} par rapport à la bande large à 2476 cm^{-1} dans les échantillons étudiés aux infrarouges. Les secteurs octaédriques sont inscrits dans des cases incolores, les secteurs cuboïdes bruns sont inscrits dans des cases brunes et les secteurs cuboïdes gris dans des cases grises.

3107 > 2476	3107 = 2476	3107 < 2476
MSC1 oct		
MSC1 cub (++)		
MSC2 oct		
MSC2 cub (++)		
MSC3 oct		
MSC3 cub (++)		
MSC4 cœur oct		
MSC4 oct		
MSC4 cub (++)		
MSC4 cub externe (++)		
MSC5 cœur oct		
		MSC5 oct
MSC5 cub (++)		
	MSC6 oct	
MSC6 cub (++)		
	MSC18 oct	
MSC18 cub (++)		
MSC20 oct (+)		
MSC20 cub (++)		
		MSC25 oct
MSC25 cub (++)		
MSC59 oct (quasi égal)		
MSC59 cub 1 (++)		
MSC59 cub 2 (++)		
MSC59 cub 3 (++)		
MSC59 cub 4 (++)		
MSC67 oct (+)		
MSC67 cub (++)		
MSC67 cub externe (++)		

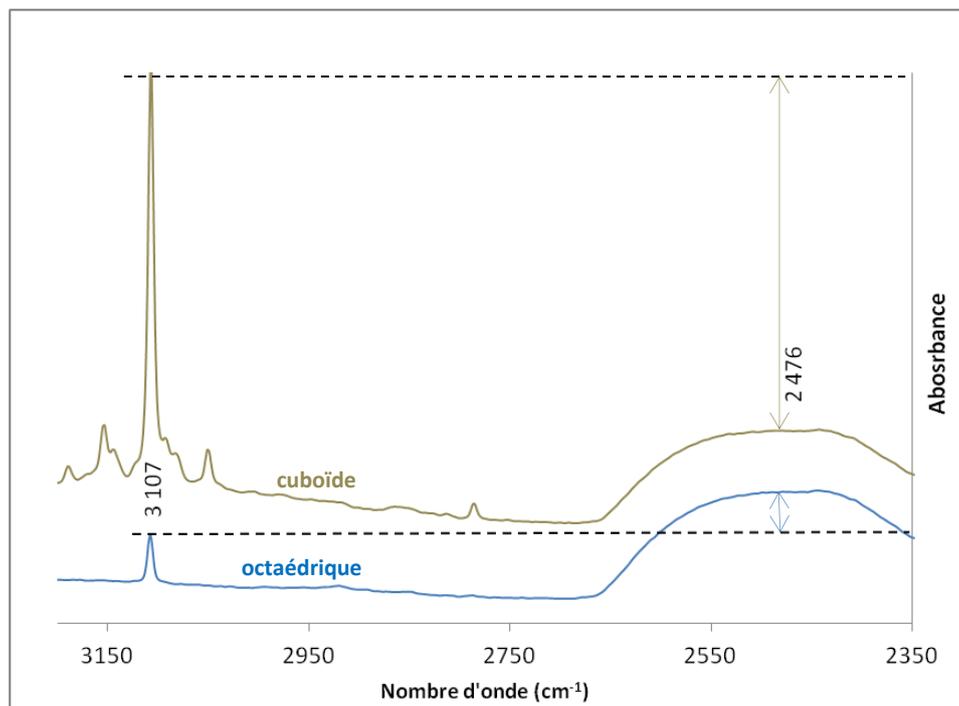


Figure 59 : Absorptions infrarouges des secteurs cuboïde et octaédrique de l'échantillon MSC25 entre 2350 et 3150 cm^{-1} .

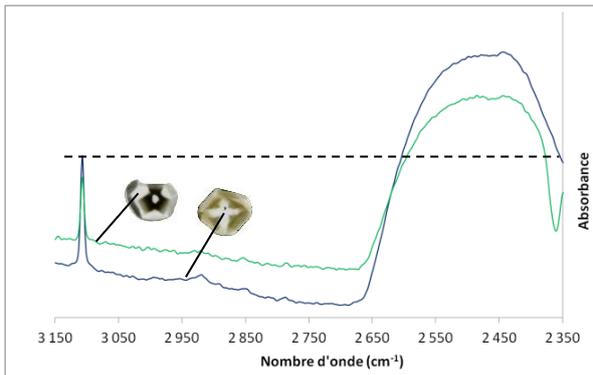


Figure 60 : Spectres infrarouges des secteurs octaédriques des échantillons MSC5 et MSC25, pauvres en hydrogène.

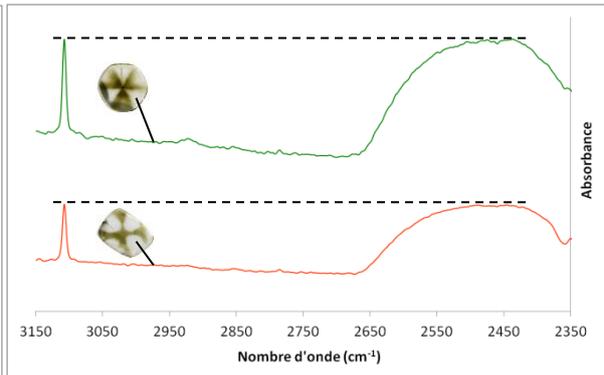


Figure 61 : Spectres infrarouges des secteurs octaédriques des diamants MSC6 et MSC18. La hauteur du pic à 3107 cm^{-1} est égale à la bande à 2476 cm^{-1} .

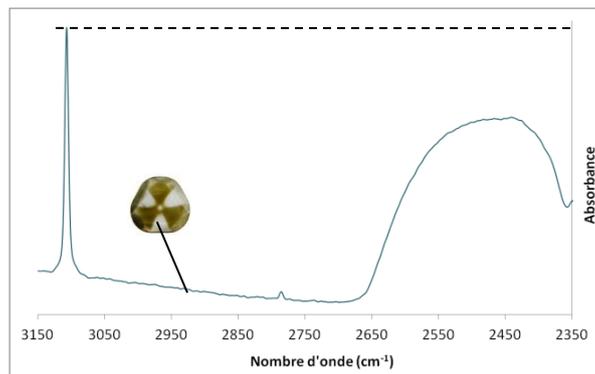


Figure 62 : Spectre infrarouge du secteur octaédrique de l'échantillon MSC1, on constate qu'il est riche en hydrogène car le pic à 3107 cm^{-1} est supérieur à la bande à 2476 cm^{-1} .

Autres absorptions

Une absorption située entre 1577 et 1585 cm^{-1} est observée dans les secteurs cuboïdes des échantillons MSC1, MSC2, MSC5, MSC6, MSC18, MSC20 et MSC25 (fig. 63). Normalement située à 1580 cm^{-1} , cette absorption est liée au graphite (Howell et al., 2013).

Trois absorptions à 2812, 3079 et 3255 cm^{-1} , observées dans des diamants astériés par Rondeau (2004), sont également présentes dans certains de nos échantillons. L'absorption à 2812 cm^{-1} avait été observée, d'après Rondeau (2004), dans les secteurs cuboïdes et octaédriques. Dans les échantillons étudiés ici nous observons cette absorption uniquement dans les secteurs cuboïdes des échantillons MSC1, MSC2, MSC3, MSC20, MSC25 et MSC59 (fig. 64). Toujours d'après Rondeau (2004), les absorptions à 3079 et 3255 cm^{-1} n'étaient notées que dans les secteurs cuboïdes. Dans nos échantillons, l'absorption à 3079 cm^{-1} se présente souvent sous forme d'épaule plutôt située vers 3080-81 cm^{-1} et a été observée dans les secteurs cuboïdes des échantillons MSC3, MSC6, MSC18, MSC59, MSC67 ainsi que dans les secteurs cuboïdes et octaédriques des échantillons MSC5 et MSC20 (fig. 65). Quant à l'absorption à 3255 cm^{-1} , elle a été observée dans les secteurs cuboïdes des échantillons MSC3, MSC6, MSC18, MSC59 et MSC67, mais également dans le secteur octaédrique des échantillons MSC5 et MSC20 (fig. 65). Les échantillons MSC1 et MSC2 ne montrent que l'absorption à 2812 cm^{-1} . L'échantillon MSC4 ne présente qu'une absorption à 3256 cm^{-1} . Les échantillons MSC5, MSC6, MSC18 et MSC67 ne possèdent que les pics à 3079 et 3255 cm^{-1} .

D'autres absorptions, non attribuées, ont été observées respectivement à 1387, 1447-1452, 1499, vers 1530, vers 1540, 1550 et 1592 cm^{-1} . Certaines absorptions sont plus caractéristiques des secteurs cuboïdes comme celles à 1387, 1580, 2812, 3050, 3080, 3093, 3122, 3144, 3154, 3190, 3256 et 3474 cm^{-1} (tab. 5). L'absorption à 1530 cm^{-1} n'a été observée que dans les secteurs octaédriques (échantillons MSC1, MSC2, MSC3, MSC20, MSC59 et MSC67) (fig. 66). Pour finir, les absorptions à 1363, 1499 et 3310 (le pic à 3310 cm^{-1} est lié à l'hydrogène) sont principalement observées dans les secteurs cuboïdes (échantillons MSC1, MSC2, MSC6, MSC18, MSC25, MSC59 et MSC67) mais apparaissent aussi dans certains secteurs octaédriques (MSC2 et MSC67) (fig 67 et 68). On notera que les absorptions à 3144 et 3154 cm^{-1} , présentes dans les secteurs cuboïdes, sont toujours associées (échantillons MSC1, MSC2, MSC3, MSC4, MSC5, MSC6, MSC18, MSC20, MSC25, MSC59 et MSC67) (fig. 69).

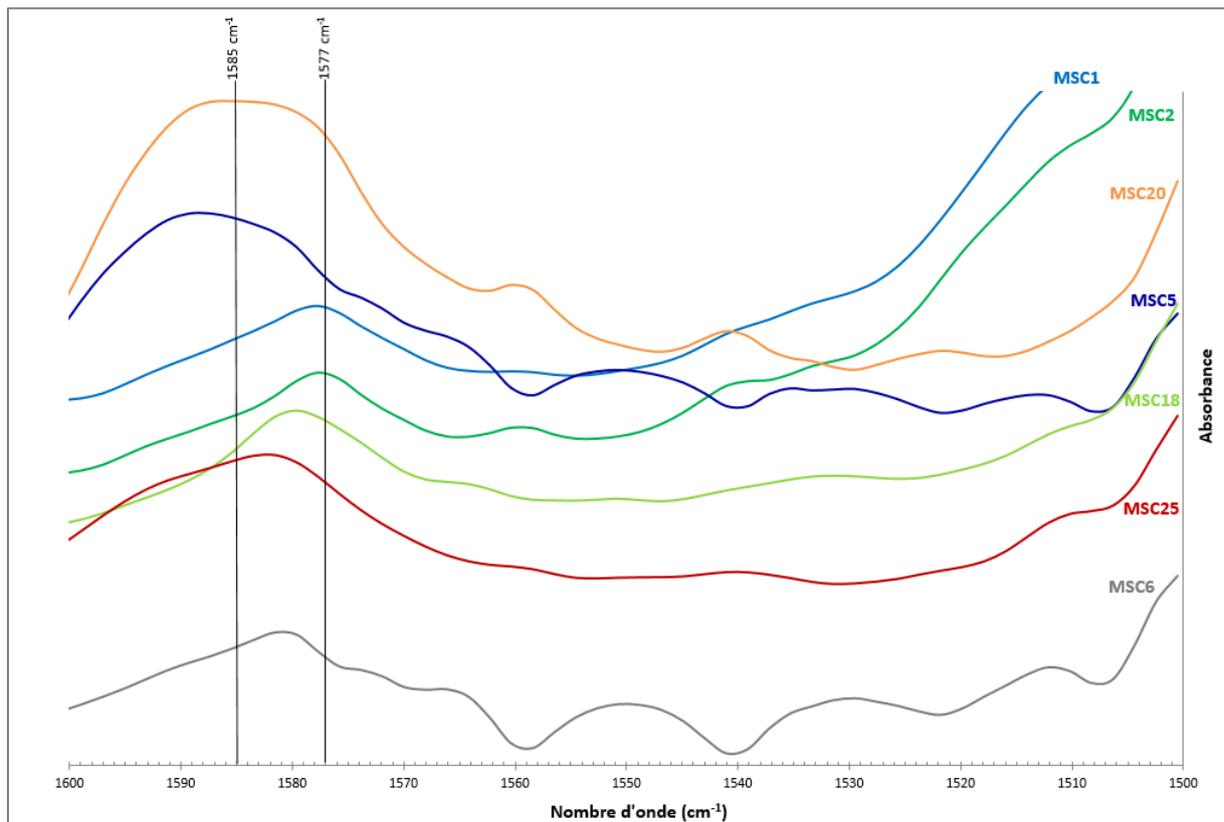


Figure 63 : Spectre infrarouge entre 1500 et 1600 cm^{-1} des secteurs cuboïdes de certains échantillons. L'absorption normalement située à 1580 cm^{-1} et liée au graphite est ici située entre 1577 et 1585 cm^{-1} .

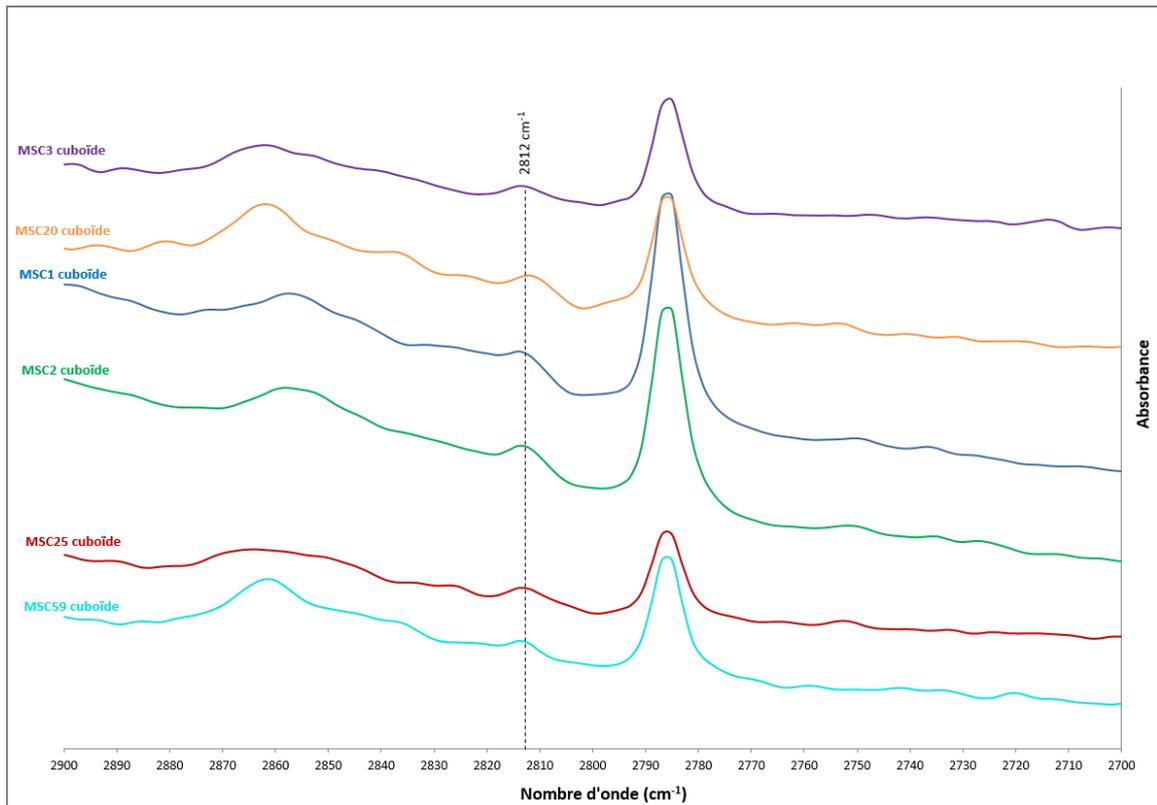


Figure 64 : Spectres infrarouges entre 2700 et 2900 cm^{-1} montrant la présence du pic à 2812 cm^{-1} dans les secteurs cuboïdes de certains échantillons. D'après la littérature, cette absorption a été observée uniquement dans les secteurs cuboïdes.

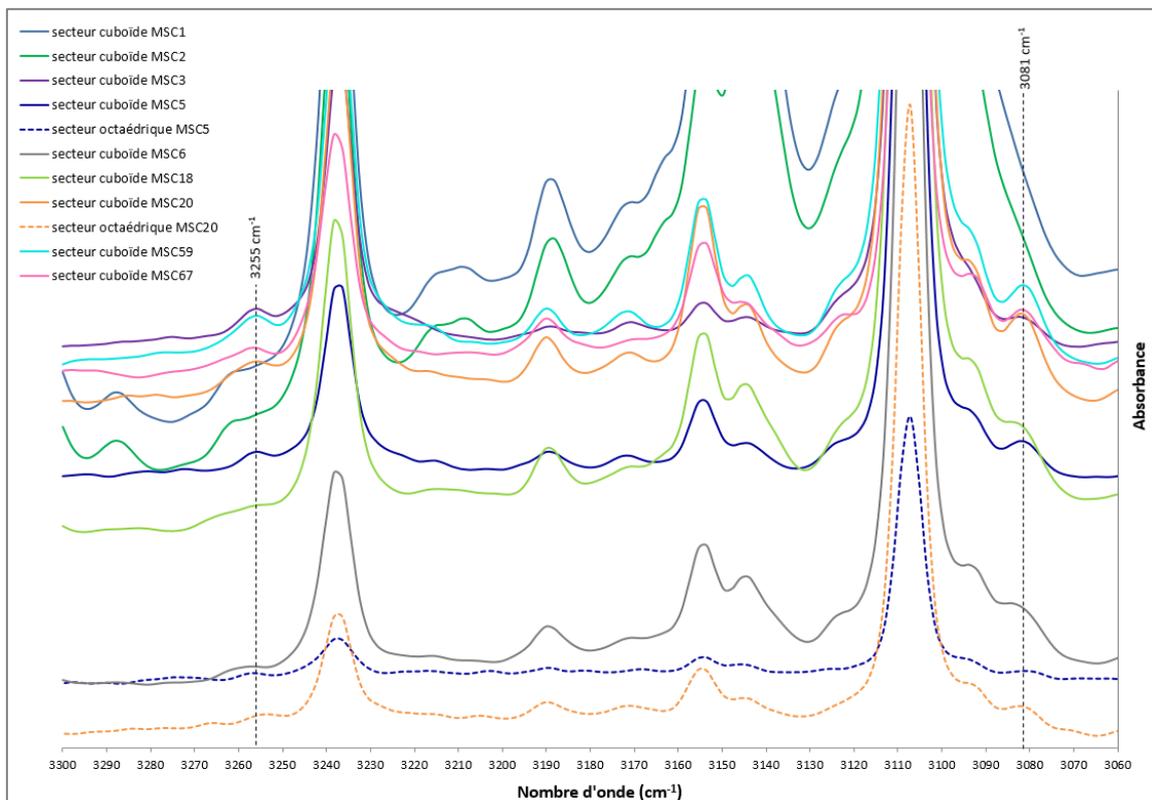


Figure 65 : Spectres infrarouges entre 3060 et 3300 cm^{-1} montrant la présence des pics à 3081 et à 3255 cm^{-1} dans les secteurs cuboïdes et octaédriques de certains échantillons. Le pic à 3081 cm^{-1} , situé dans la littérature à 3079 cm^{-1} est caractéristique des secteurs cuboïdes des diamants astériés, tout comme le pic à 3255 cm^{-1} .

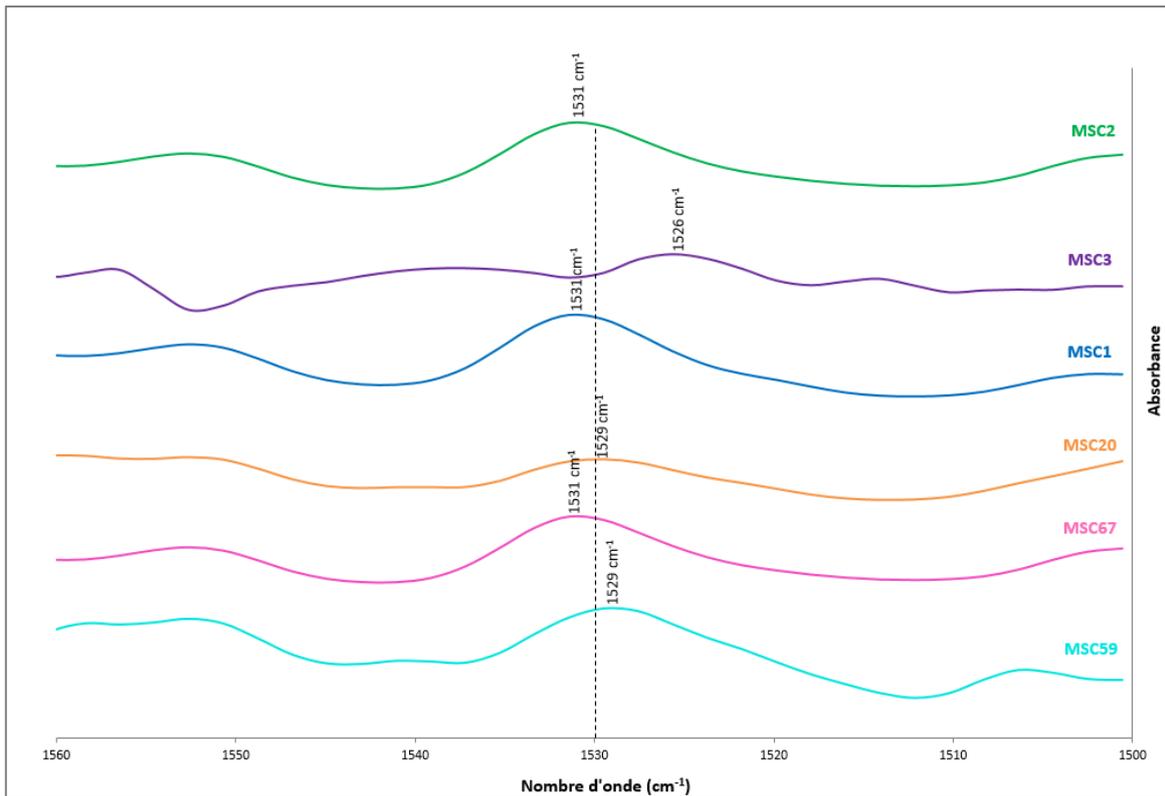


Figure 66 : Spectres infrarouges entre 1500 et 1560 cm^{-1} des secteurs cuboïdes de certains échantillons montrant la présence d'un pic situé entre 1529 et 1531 cm^{-1} .

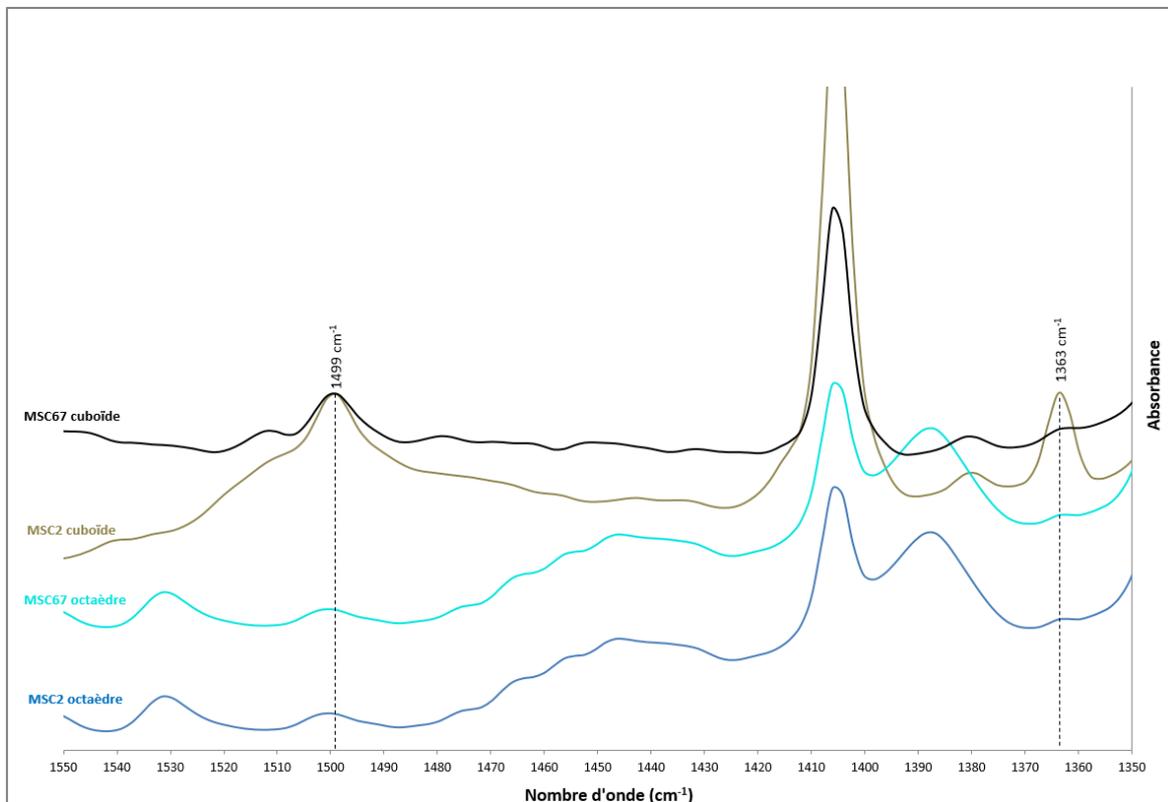


Figure 67 : Spectres infrarouges entre 1350 et 1550 cm^{-1} des secteurs cuboïdes et octaédrique des échantillons MSC2 et MSC67 indiquant la présence des pics à 1363 et à 1499 cm^{-1} .

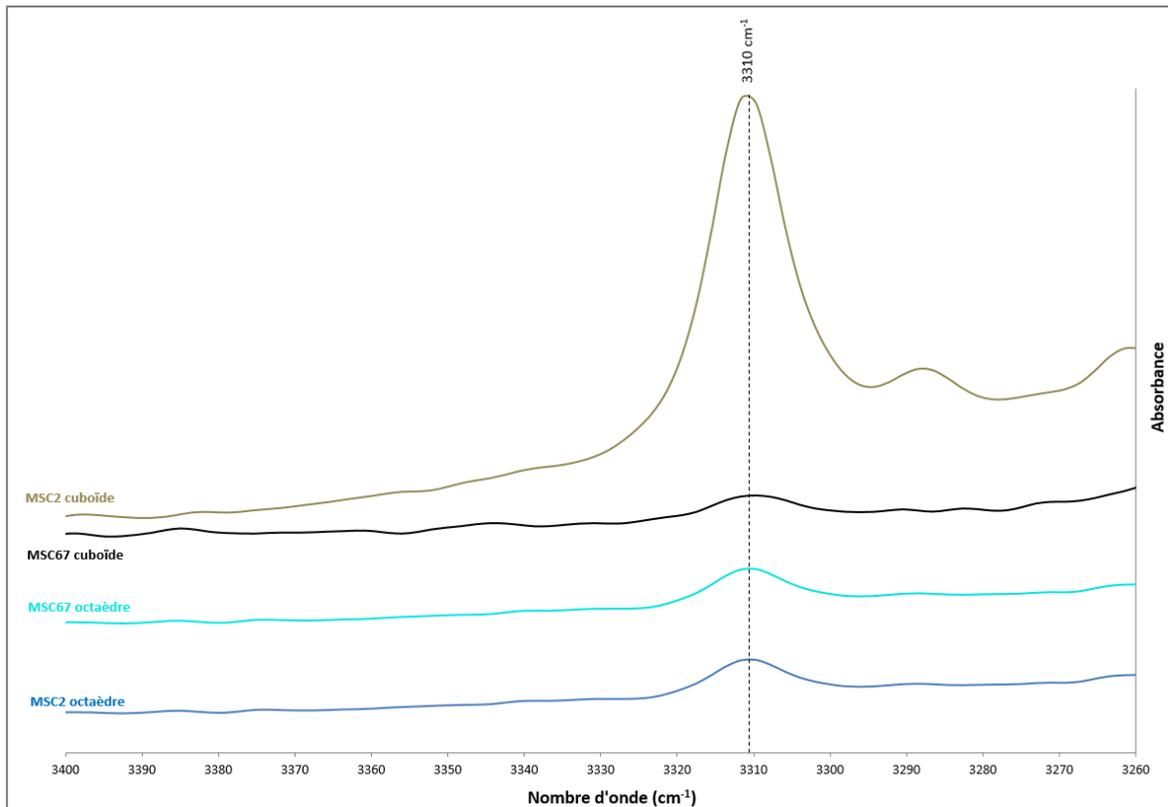


Figure 68 : Spectres infrarouges entre 3260 et 3400 cm^{-1} des secteurs cuboïdes et octaédrique des échantillons MSC2 et MSC67 montrant un pic à 3310 cm^{-1} lié à l'hydrogène.

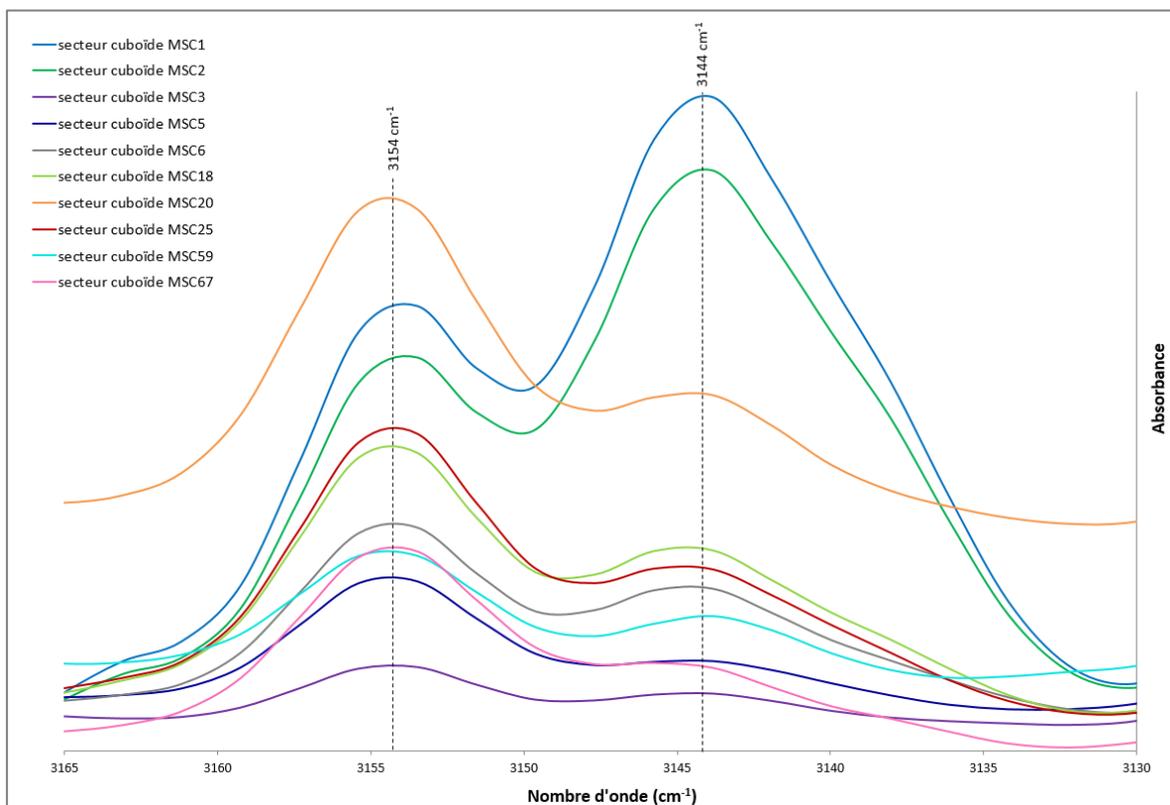


Figure 69 : Spectres infrarouges entre 3130 et 3165 cm^{-1} des secteurs cuboïdes de certains échantillons indiquant la présence des pics à 3144 et à 3154 cm^{-1} .

MSC1		MSC2		MSC3		MSC4		MSC5		MSC6		MSC1B		MSC20		MSC25		MSC59				MSC67						
oct	cub	oct	cub	oct	cub	oct (coeur)	cub (vers coeur)	cub (ext)	oct (coeur)	cub	oct	cub 1	cub 2	cub 3	cub 4	oct	cub	cub très sombre										
482	482	480	480	480	480	480	480	480	480	480	478	478	478	480	480	480	480	480	480	480	480	480	480	480	480	480	480	
1008	1008	1007	1010	1010	1010	1010	1010	1010	1010	1010	1011	1011	1011	1010	1008	1008	1010	1009	1009	1009	1009	1009	1009	1007	1007	1007	1007	
1096	1096	1096	1097	1097	1097	1097	1097	1097	1097	1097	1099	1099	1099	1097	1097	1097	1099	1099	1099	1099	1099	1099	1099	1096	1096	1096	1096	
1182	1182	1180 ep	1213	1212	1216	1213		1184	1183	1183	1182 ep	1182?	1182	1182	1182	1182	1182	1182	1182	1182	1185 ep	1182	1180 ep	1186 ep	1186 ep	1186 ep	1186 ep	
1282	1282	1282	1282	1282	1282	1283	1283	1283	1282	1282	1281	1284	1284	1282	1282	1282	1282	1281	1282	1282	1282	1281	1282	1282	1282	1282	1282	
	1363	1363	1363				1377	1377			1363	1363	1363			1369	1362	1362	1362	1362	1362	1362 ep	1363	1362	1362	1362	1362	
	1380	1380	1380					1388		1380	1381	1382 ep	1382 ep	1380	1380	1380	1380	1381	1381	1381	1381		1381	1380 ep	1380 ep	1380 ep	1380 ep	
1387		1388					1388	1388			1387	1387	1387	1388		1388							1387					
1405	1405	1405	1405	1405	1405	1405	1405	1405	1405	1405	1405	1405	1405	1405	1405	1405	1405	1405	1405	1405	1405	1405	1405	1405	1405	1405	1405	
			1436	1436	1436	1436																						
	1499	1499	1499	1499	1499	1499				1499	1499	1499	1499	1499	1499	1499	1499	1499	1499	1499	1499	1499	1499	1499	1499	1499	1499	
1530		1530		1528	1536	1526	1526				1530	1530	1530	1530	1530	1541								1531				
1550				1552	1552	1550	1550																					
	1577		1577																									
2786	2786	2786	2786	2786	2786					1588	1581	1580	1580	1588	1585	1585	1582	1580	1580	1580	1580	1580	1580	1580	1580	1580	1580	
	2812	2812	2812	2813	2813					2786	2786	2786	2786	2786	2786	2786	2786	2786	2786	2786	2786	2786	2786	2786	2786	2786	2786	
	3050	3050	3050	3050	3050	3050	3050	3050	3050	3050	3050	3050	3050	3050	3050	3050	3050	3050	3050	3050	3050	3050	3050	3050	3050	3050	3050	
3093 ep	3093 ep	3093 ep	3093 ep	3093 ep	3093 ep	3093 ep	3093 ep	3093 ep	3093 ep	3093 ep	3093 ep	3093 ep	3093 ep	3093 ep	3093 ep	3093 ep	3093 ep	3093 ep	3093 ep	3093 ep	3093 ep							
3107	3107	3107	3107	3107	3107	3107	3107	3107	3107	3107	3107	3107	3107	3107	3107	3107	3107	3107	3107	3107	3107	3107	3107	3107	3107	3107	3107	
	3145	3145	3145	3145	3145	3145	3145	3145	3145	3145	3144	3144	3144	3144	3144	3144	3144	3144	3144	3144	3144	3144	3144	3144	3144	3144	3144	
	3154	3154	3154	3154	3154	3154	3154	3154	3154	3154	3154	3154	3154	3154	3154	3154	3154	3154	3154	3154	3154	3154	3154	3154	3154	3154	3154	
	3212																											
	3189	3189	3189	3189	3189	3189	3189	3189	3189	3171	3171	3171	3171	3171	3171	3171	3171	3171	3171	3171	3171	3171	3171	3171	3171	3171	3171	
3237	3237	3237	3237	3237	3237	3237	3237	3237	3237	3237	3237	3237	3237	3237	3237	3237	3237	3237	3237	3237	3237	3237	3237	3237	3237	3237	3237	
	3287		3287																									
	3310	3310	3310	3310	3310	3310	3310	3310	3310	3310	3310	3310	3310	3310	3310	3310	3310	3310	3310	3310	3310	3310	3310	3310	3310	3310	3310	
4496	4496	4496	4496	4496	4496	4496	4496	4496	4496	4496	4496	4496	4496	4496	4496	4496	4496	4496	4496	4496	4496	4496	4496	4496	4496	4496	4496	4496

Tableau 5 : Répartition des absorptions infrarouges observées dans les diamants astériés étudiés selon le secteur octaédrique (noté oct) et cuboïde (noté cub). La couleur des cases représente la couleur des secteurs cuboïdes (brune ou grise) et l'abréviation « ep » désigne les épaulements.

3. Cathodoluminescence par MEB

Les secteurs cuboïdes ont une luminescence vert-jaune lorsqu'ils sont excités avec une source UV, cependant aucune luminescence ne semble émaner des secteurs octaédriques. Les images obtenues sont en noir et blanc mais permettent l'observation d'une faible luminescence dans les secteurs octaédriques des différents échantillons (le MEB étant plus sensible aux très faibles luminescences). Des zonages de croissance au sein du cristal sont également visibles.

L'effet de charge causant un aspect tremblé sur les photos en cathodoluminescence est dû au déplacement très lent du faisceau d'électrons.

Les secteurs cuboïdes apparaissent en gris clair sur les photos et les secteurs octaédriques sont en gris plus sombre. Des zonages de croissance plus sombres ou plus clairs décrivent des figures concentriques du centre vers la périphérie des diamants (fig. 70, 71 et 72).

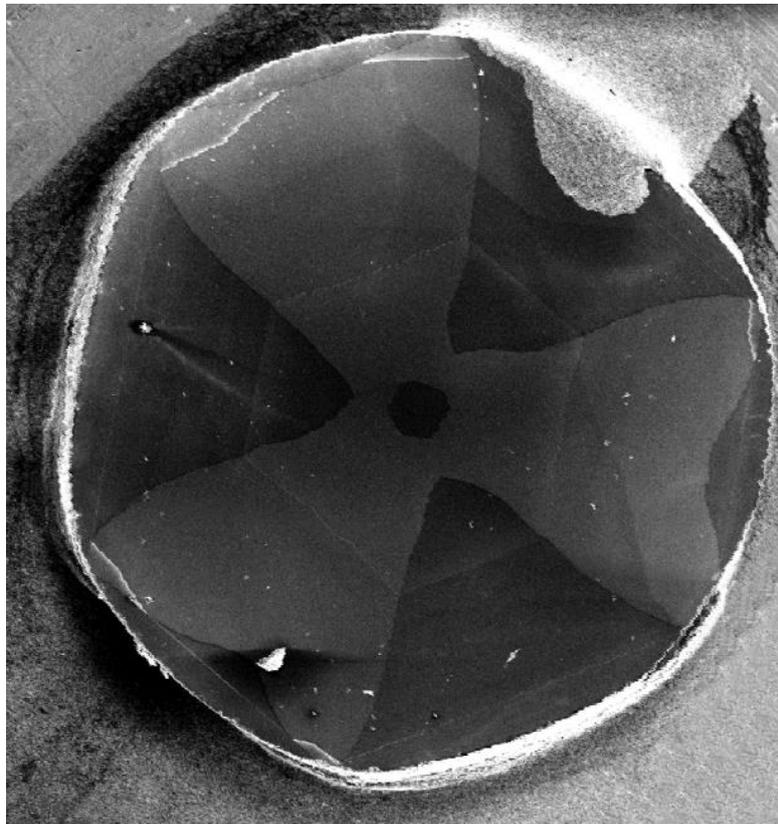


Figure 70 : Echantillon MSC18 observé en cathodoluminescence au MEB. Les secteurs cuboïdes (gris clair) présentent des bandes de croissance courbes et les secteurs octaédriques (gris sombre) montrent des bandes de croissance rectilignes.

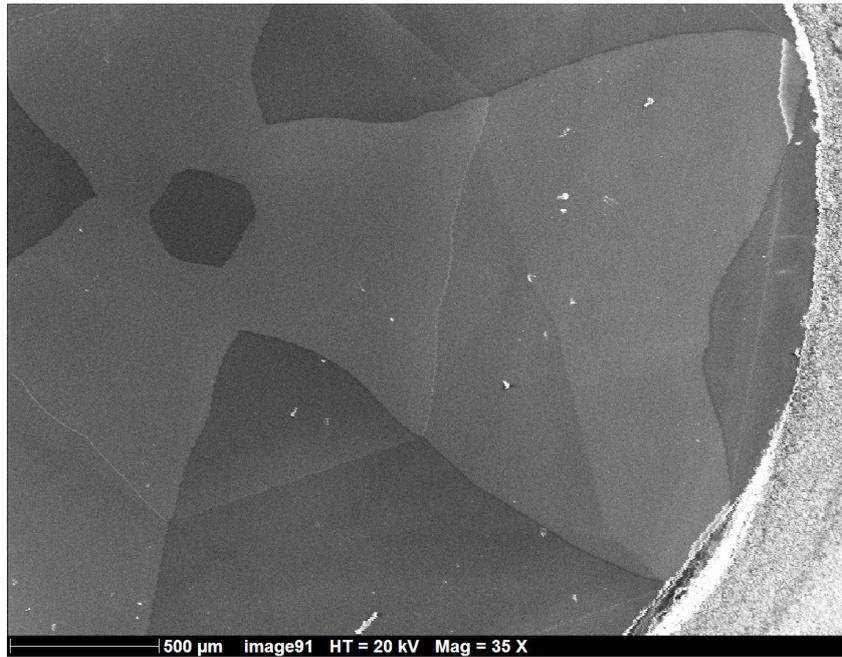


Figure 71 : Détail de l'échantillon MSC18. On observe également un zonage plus clair et continu dans tout l'échantillon.

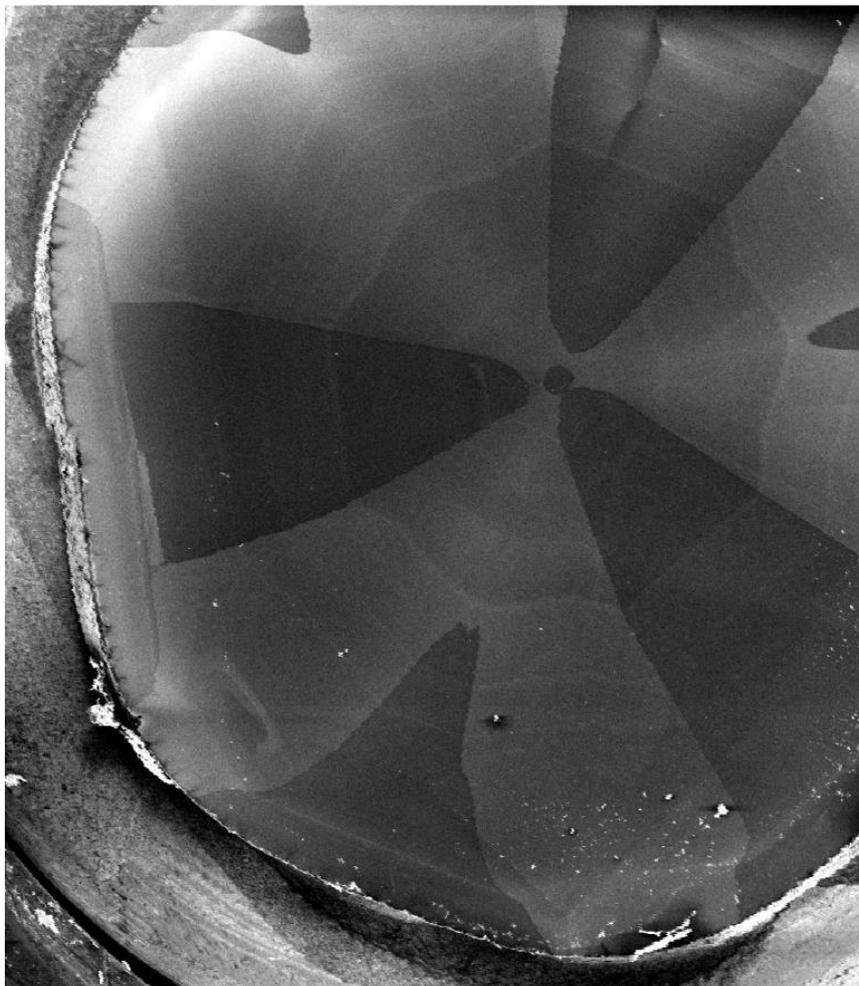


Figure 72 : Echantillon MSC2 observé en cathodoluminescence au MEB. Tout comme sur l'échantillon MSC18, on observe des bandes de croissance courbes dans les secteurs cuboïdes et droites dans les secteurs octaédriques. Ces bandes sont toujours continues dans tout le cristal. Notons également que les secteurs cuboïdes sont ici bilobés.

Dans les secteurs octaédriques des différents échantillons, la croissance est caractérisée par des bandes rectilignes tandis que dans les secteurs cuboïdes elles sont ondulées. Dans les deux secteurs les bandes de croissance sont parallèles entre elles (fig. 72 et 73). Les bandes de croissance luminescent davantage dans les secteurs cuboïdes, toutefois cette luminescence est continue d'un secteur à l'autre (fig. 70, 71, 72 et 73). Une fine bande de luminescence légèrement plus intense est située à la moitié du rayon de l'échantillon et est continue dans tous les secteurs des échantillons MSC2, MSC18 (fig. 70, 71 et 72) et MSC59 (annexe 2).

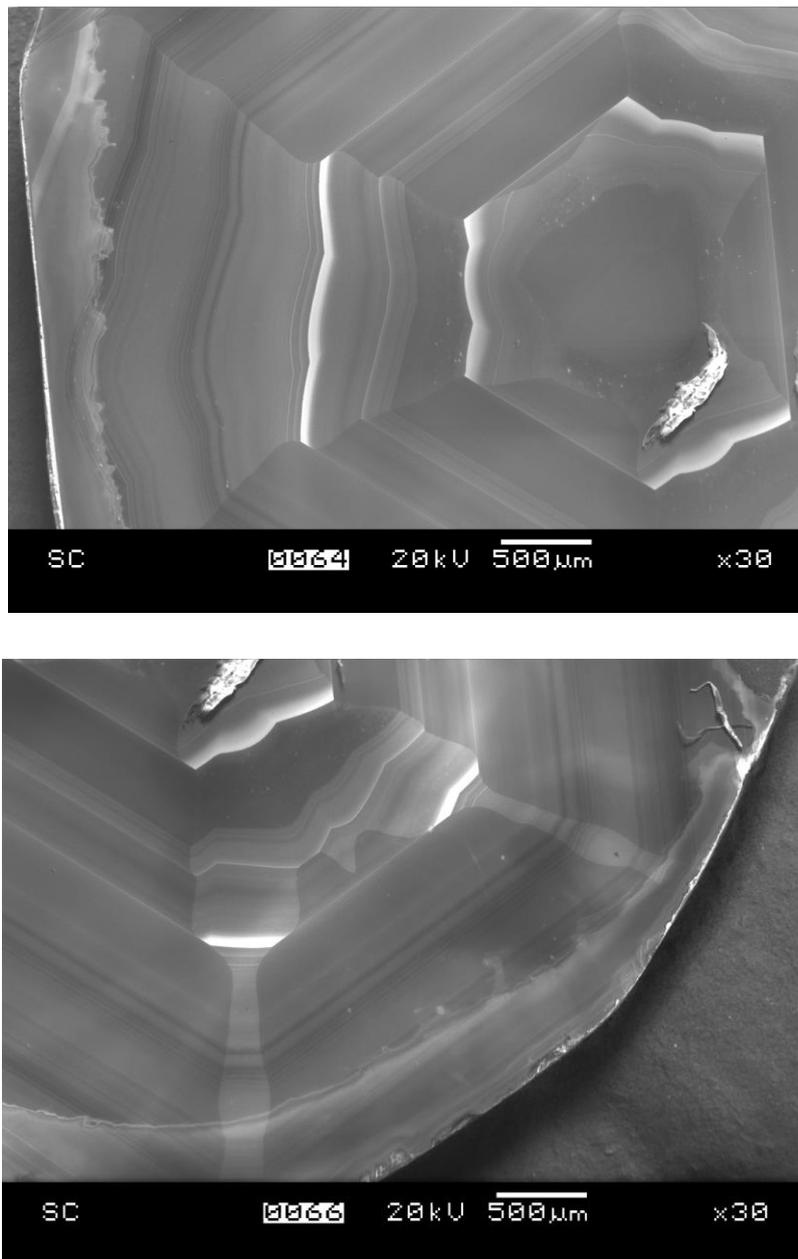


Figure 73 : Echantillon MSC4 observé en cathodoluminescence au MEB, puis détail de l'échantillon MSC4 (photo du bas). Les secteurs cuboïdes sont à nouveau bilobés et des bandes de luminescence plus intenses y sont observées.

Le diamant MSC4 (fig. 73) illustre bien la croissance cuboïde avec ses bandes ondulées et la croissance octaédrique et ses bandes rectilignes. Cet échantillon possède également deux caractéristiques

particulières : un contact ondulé entre les secteurs cuboïdes et octaédriques mais également un secteur cuboïde dont le volume diminue (qui rétrécit) lorsque la luminescence est plus forte (fig. 73).

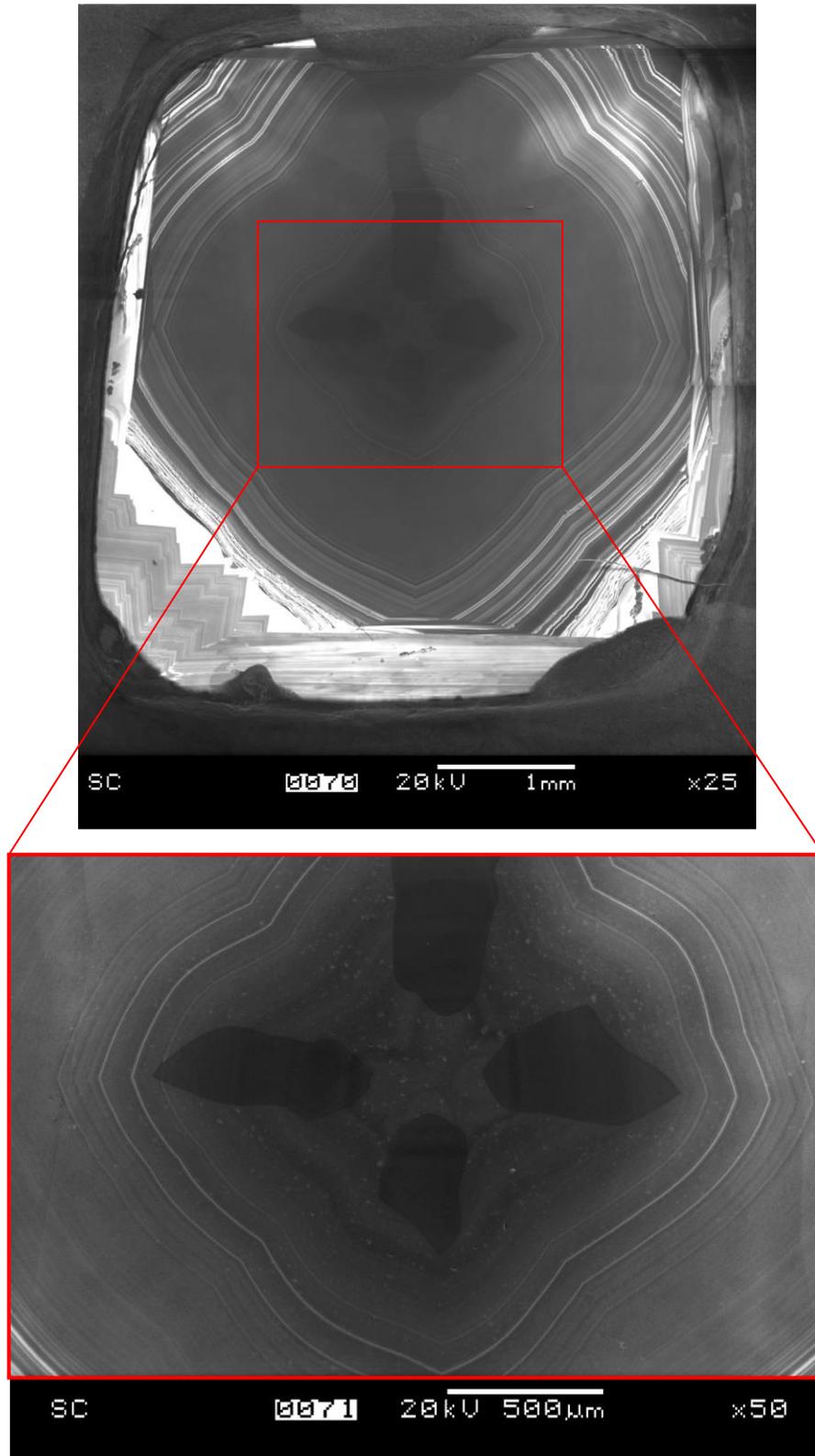


Figure 74 : Echantillon MSC12 observé en cathodoluminescence au MEB et détail du cœur cuboïde du même échantillon (photo du bas). Le cuboïde prédomine sur l'octaédrique situé dans les quatre lobes sombres et à la périphérie du cristal (photo du haut).

Le diamant MSC12 (fig. 74) a connu une croissance mixte, puis majoritairement cuboïde avec de nombreuses bandes ondulées de faible luminescence, puis vers la fin de la croissance, c'est-à-dire à la périphérie du cristal, une croissance octaédrique avec des bandes très lumineuses en escalier (fig. 74, photo du haut).

Le contact entre le secteur cuboïde et octaédrique est souvent rectiligne et dans certains cas légèrement courbe (fig. 70, 71 et 72). Seul l'échantillon MSC4 possède un contact ondulé entre les deux types de secteurs.

Sur les images en cathodoluminescence, la nature du cœur des échantillons est difficile à déterminer, la luminescence est très faible à inexistante et aucun zonage de croissance n'y est observé. Des bandes de luminescence intenses appartenant au même épisode de croissance sont également observées dans les secteurs cuboïdes du diamant MSC4. Elles se poursuivent dans les secteurs octaédriques mais avec une intensité beaucoup plus faible.

La surface des échantillons a été observée à fort grossissement en cathodoluminescence et diffère selon les secteurs. Les secteurs cuboïdes de l'échantillon MSC1 (fig. 75) présentent de nombreuses rayures tandis que les secteurs octaédriques sont lisses. Cette observation n'est cependant pas une généralité car seuls deux échantillons ont été observés de telle façon.

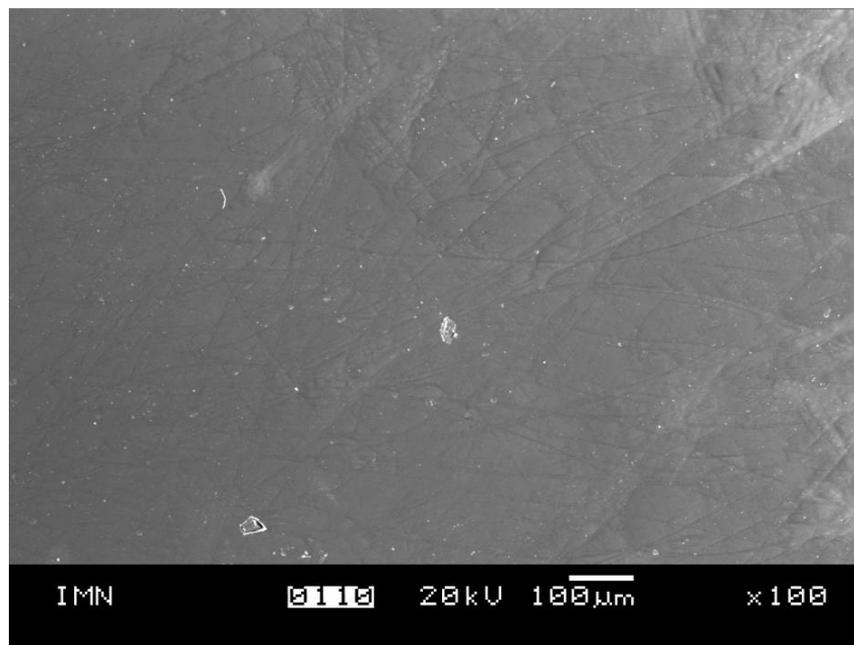


Figure 75 : Surface d'un secteur cuboïde de l'échantillon MSC1 observée en cathodoluminescence au MEB. On constate de nombreuses rayures en surface liées au polissage.

4. Imagerie par MEB

L'identification des discoïdes des secteurs cuboïdes et des canaux visibles dans les échantillons MSC19 et MSC67 n'ayant pas été concluante au microscope pétrographique, nous les avons analysés au MEB. Seuls les échantillons MSC19 et MSC67 ont été observés au MEB car ils contiennent à la fois des discoïdes et des canaux affleurant à la surface.

Malheureusement aucun discoïde n'est visible à la surface des échantillons sur les images MEB, donc la détermination chimique ainsi que morphologique n'a pas été concluante sur ces éléments.

En revanche, les inclusions allongées observées au microscope se sont révélées être des canaux vides. Les figures 76 et 77, illustrent ces canaux à section prismatique et aux angles aigus qui pénètrent au cœur du diamant. Les canaux de l'échantillon MSC19 ont tous les parois lisses (fig. 76) tandis que ceux de l'échantillon MSC67 ont les parois couvertes de figures (de dissolution ?) (fig. 77). Dans les divers canaux des deux échantillons observés, les parois sont séparées par une fine fracture qui semble continue sur toute la longueur des canaux (fig. 76 et 77, la fracture est indiquée par la flèche blanche).

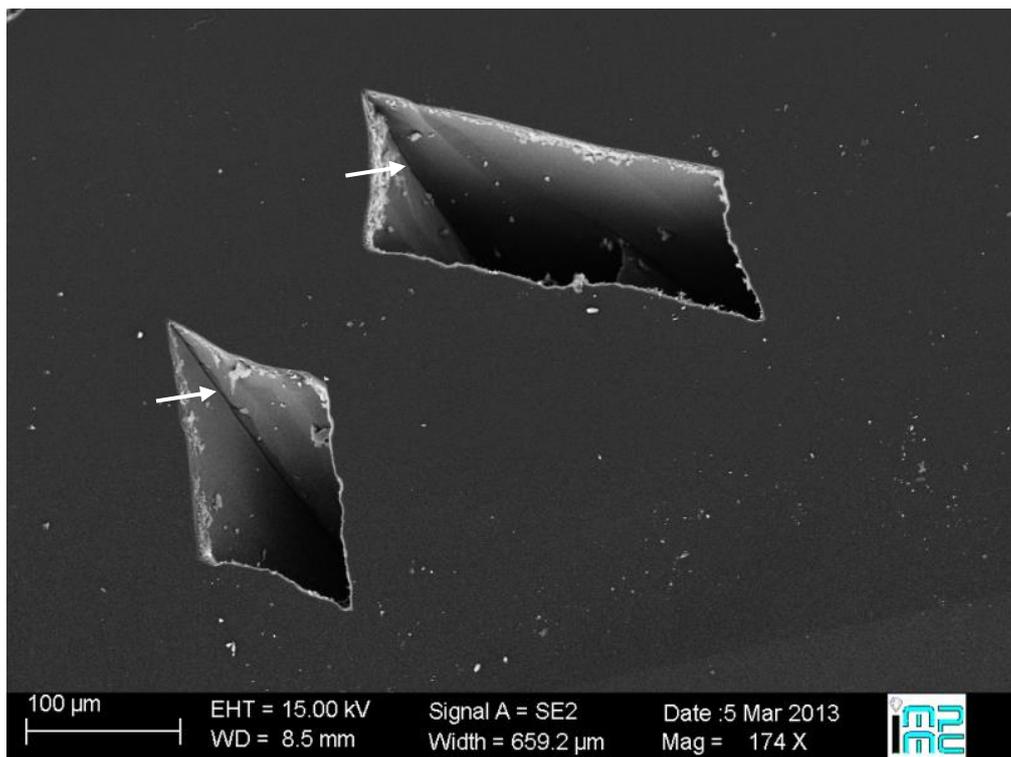


Figure 76: Photographie MEB de canaux à parois lisses affleurant à la surface de l'échantillon MSC19. On notera les angles aigus des canaux ainsi que les fractures jouxtant les deux parois.

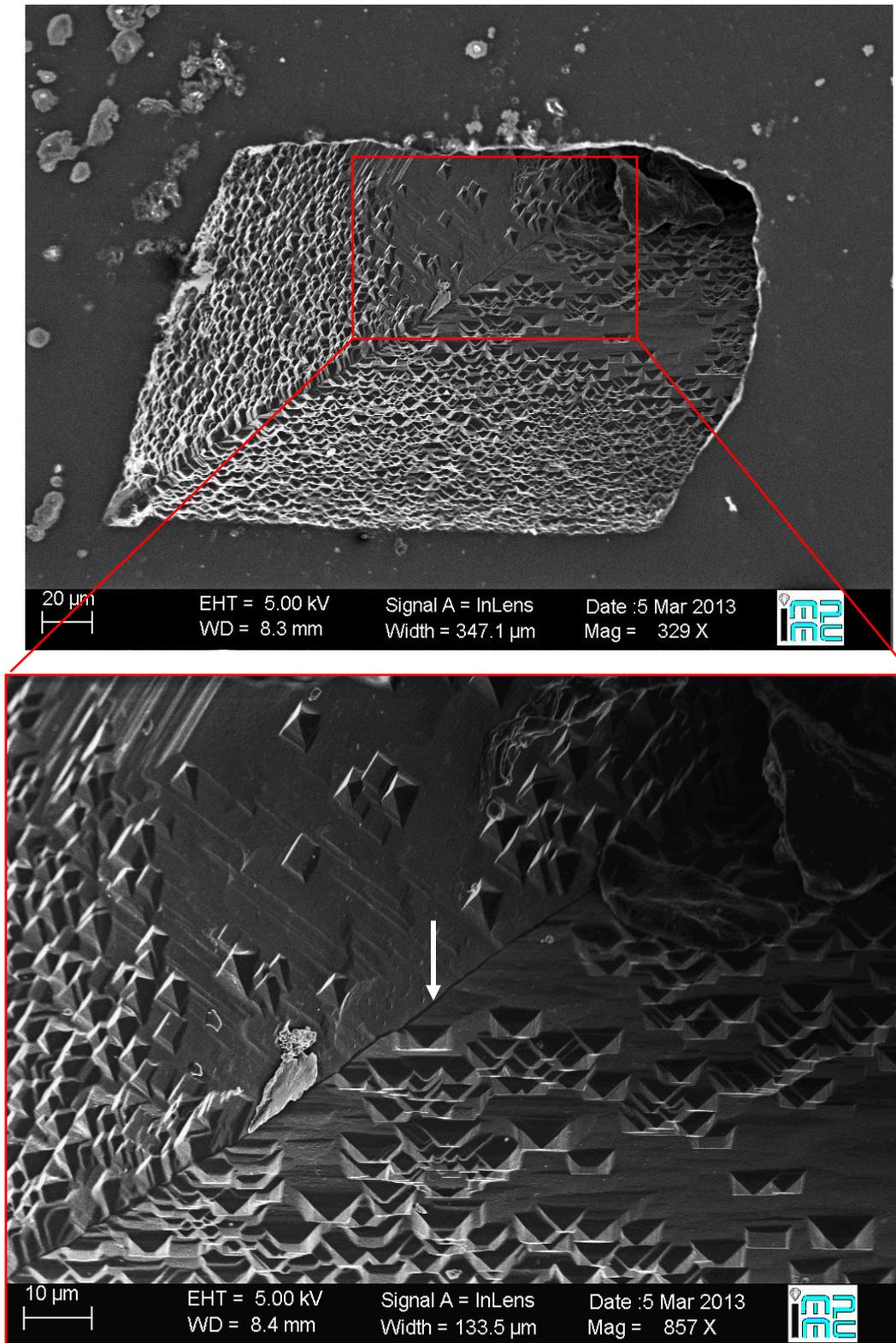


Figure 77 : Photographie MEB d'un canal affleurant à la surface de l'échantillon MSC67. De nombreuses figures de dissolution sont visibles sur les parois du canal, on retrouve également la fracture à la jonction des deux parois.

5. DiamondView®

L'imagerie au DiamondView® a mis en évidence la couleur et la répartition de la luminescence des secteurs cuboïdes. Chacune des faces des échantillons, a été photographiée avec cet appareil, mettant en évidence la variation des secteurs de croissance dans le volume du diamant.

(Le cercle grisé en arrière-plan sur les photos n'est pas une ligne de croissance mais l'image de la section de la ventouse permettant de maintenir l'échantillon durant l'observation).

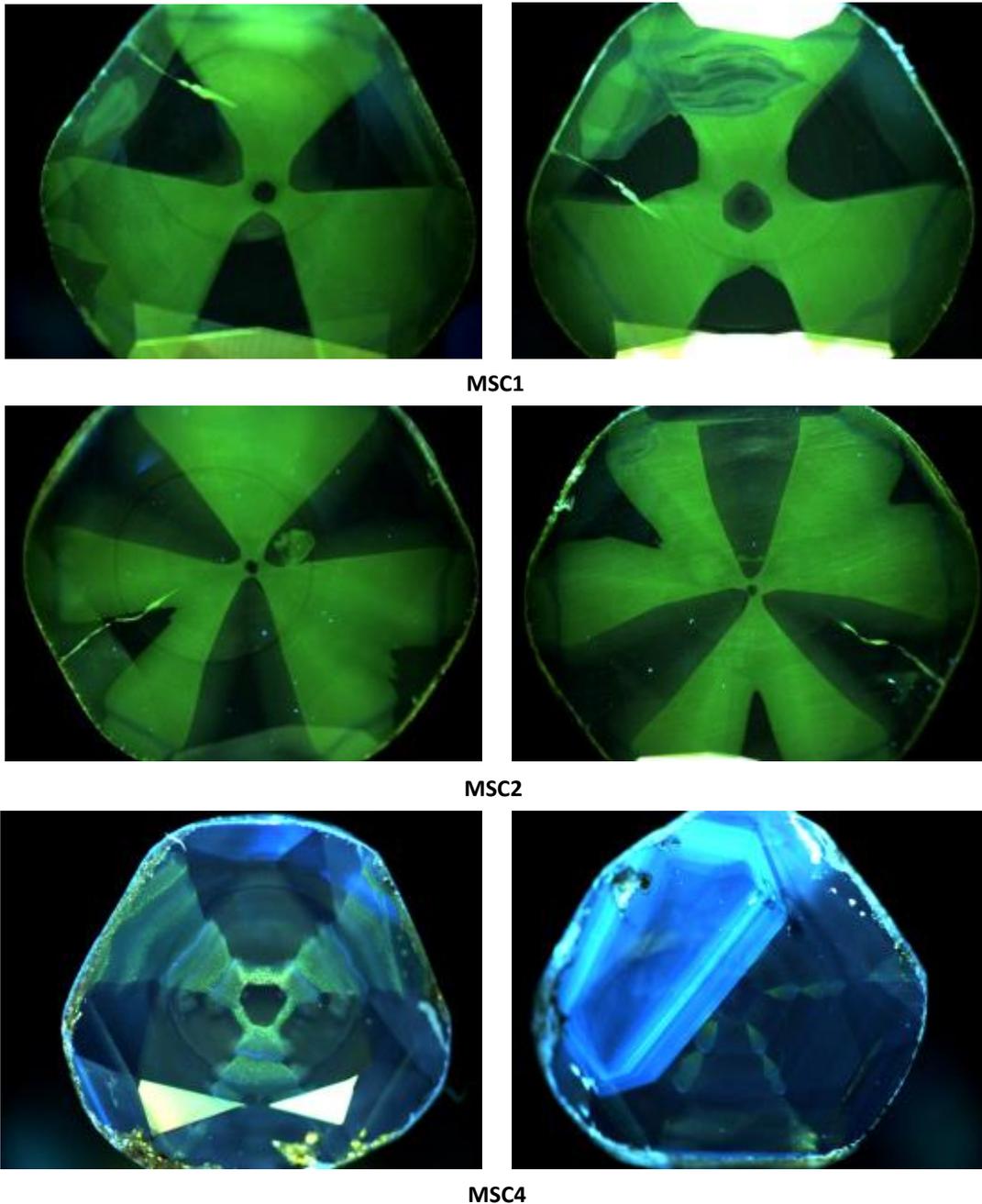
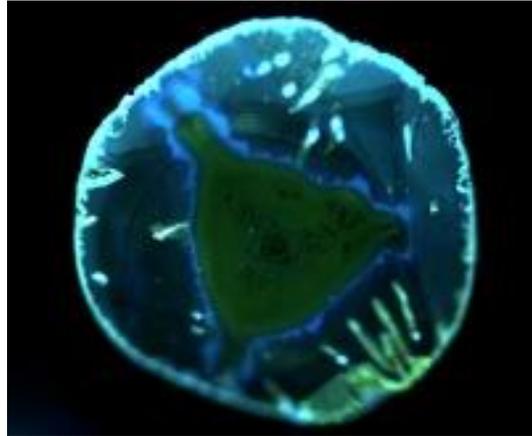
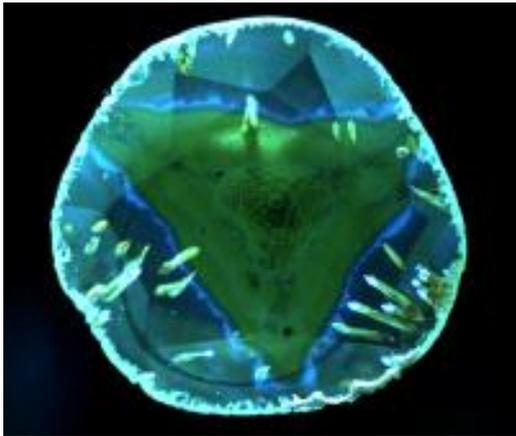


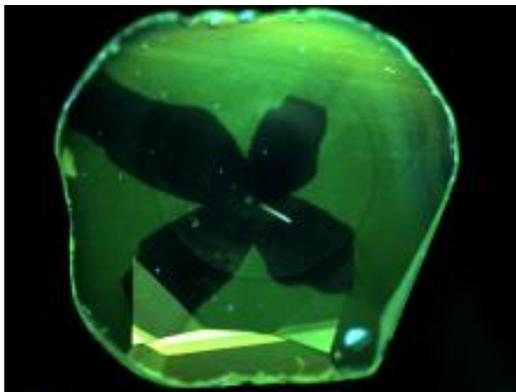
Figure 78 : Diamants astériés observés au DiamondView® illustrant des différences de motif entre le côté facetté (à gauche) et la face plane (à droite) des échantillons MSC1, MSC2 et MSC4.



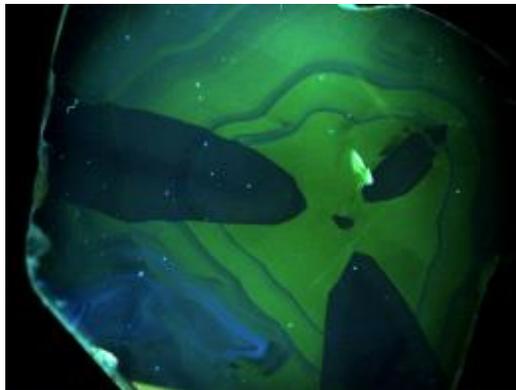
MSC19



MSC20

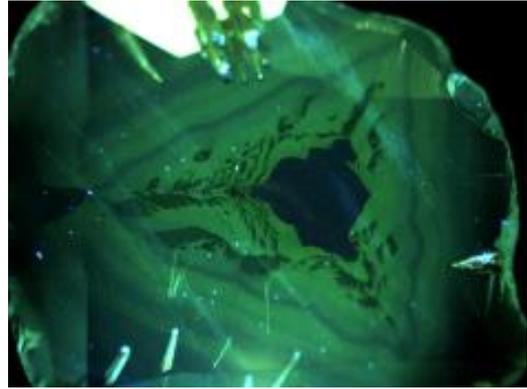


MSC25

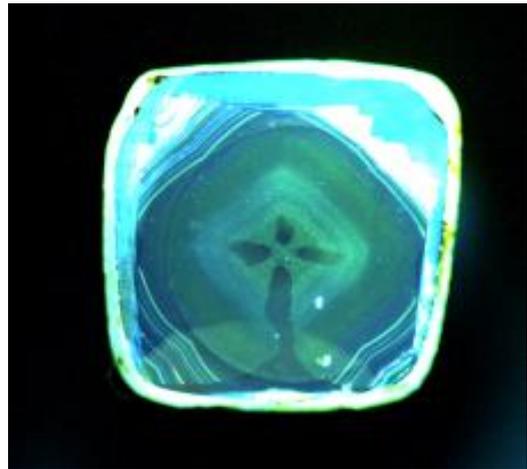
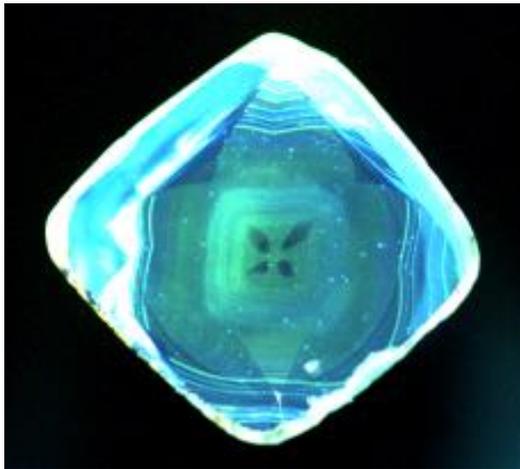


MSC59

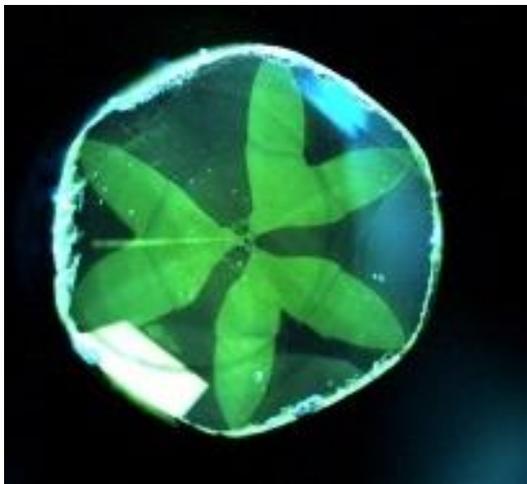
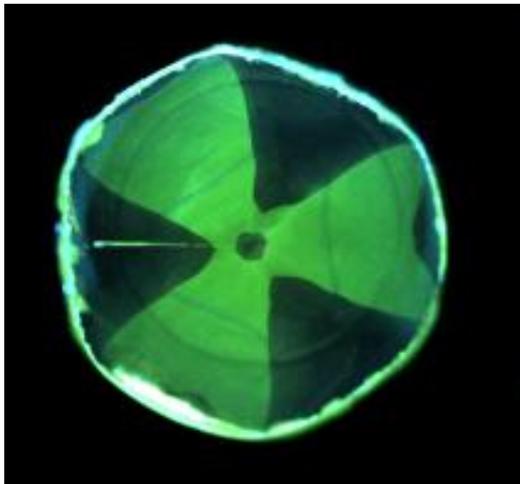
Figure 79 : Diamants astériés observés au DiamondView® illustrant des différences de motif entre le côté facetté (à gauche) et la face plane (à droite) des échantillons MSC19, MSC20, MSC25 et MSC59.



MSC67



MSC12



MSC18

Figure 80 : Diamants astériés observés au DiamondView® illustrant des différences de motif entre le côté facetté (à gauche) et la face plane (à droite) des échantillons MSC67, MSC 12 et MSC18.

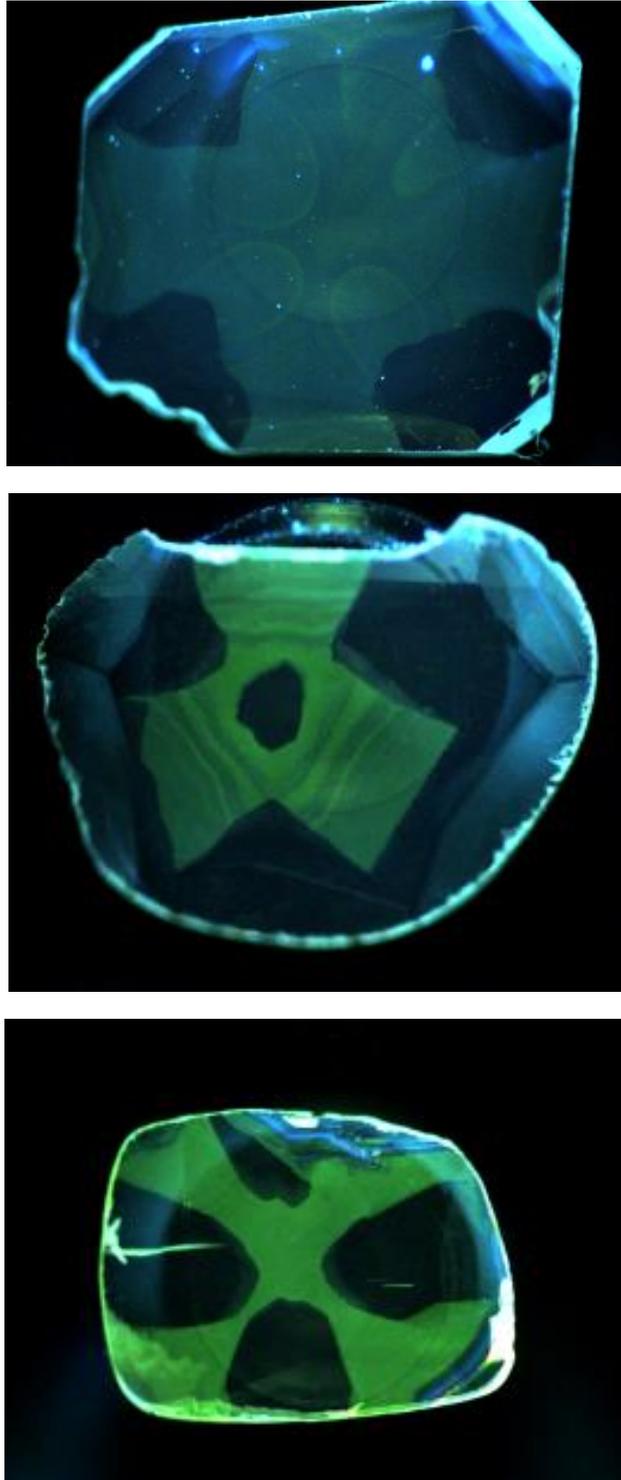


Figure 81 : Au DiamondView® les diamants MSC3 (haut), MSC5 (centre) et MSC6 (bas) possèdent le même motif sur chacune des faces.

La luminescence des diamants est identique à celle observée avec la lampe UV : elle n'est présente que dans les secteurs cuboïdes, suit les lignes de croissance et a toujours une couleur vert-jaune relativement faible (fig. 78, 79, 80 et 81). La majorité des échantillons, malgré leur très fine épaisseur (< 1 mm) ont un motif différent selon qu'ils sont observés par la face taillée ou la face plane (fig. 78, 79 et 80). Les secteurs cuboïdes évoluent donc très vite dans le volume du diamant.

6. Spectrométrie Raman

Les analyses des inclusions discoïdes dans les secteurs cuboïdes de différents échantillons (MSC1, MSC5 et MSC19), avec différents grossissements, distances focales, résolutions et avec des temps d'acquisition variables, n'ont donné aucun autre signal que le pic intrinsèque du diamant à 1331 cm^{-1} . La détermination au Raman des inclusions discoïdes n'a donc pas été concluante.

6.1. Cartographie Raman

Les cartographies Raman (fig. 82 et 83) représentent la variation de la FWHM (*Full Width at Half Maximum*, largeur à mi-hauteur) du pic du diamant situé à 1331 cm^{-1} . La largeur à mi-hauteur de ce pic varie entre $5,5\text{ cm}^{-1}$ dans les secteurs cuboïdes (en noir) et $6,2\text{ cm}^{-1}$ dans les secteurs octaédriques (en rouge). La FWHM du pic est relativement constante au sein de chaque secteur dont les contours sont très nettement définis. Les secteurs cuboïdes et octaédriques apparaissent homogènes en spectrométrie Raman. Deux des secteurs octaédriques (en haut et à droite sur la carte, fig. 82) montrent une légère variation de couleur rectiligne et perpendiculaire au rayon de l'échantillon qui ne se poursuit pas dans les secteurs cuboïdes. Le cœur du diamant, de forme hexagonale, est homogène et de la même teinte de rouge que les secteurs octaédriques. Il présente donc des caractéristiques Raman communes avec les autres secteurs octaédriques.

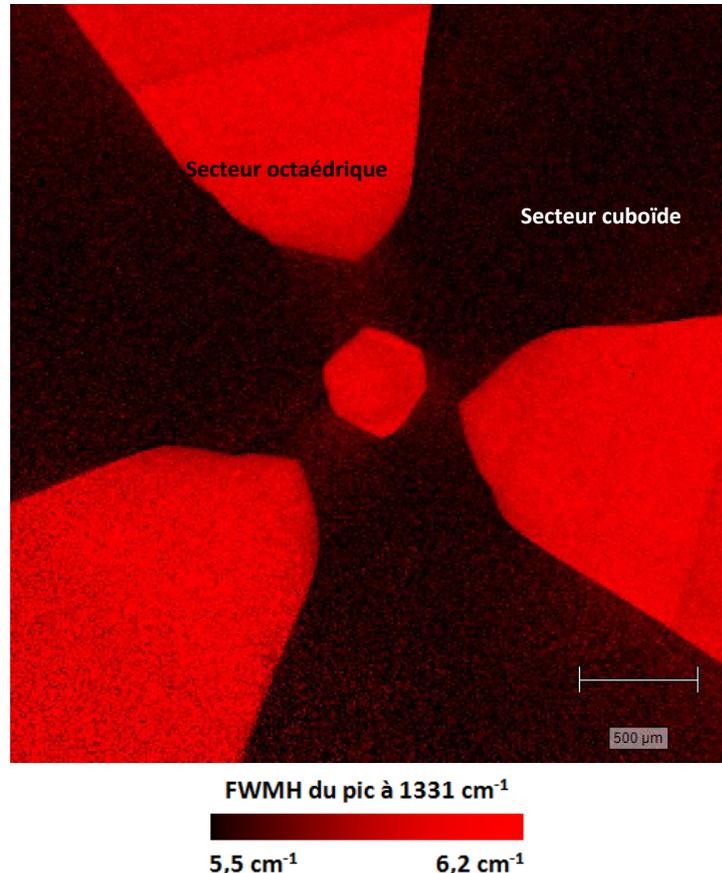


Figure 82 : Cartographie Raman de la variation de la FWHM du pic du diamant, à 1331 cm^{-1} dans l'échantillon MSC1.

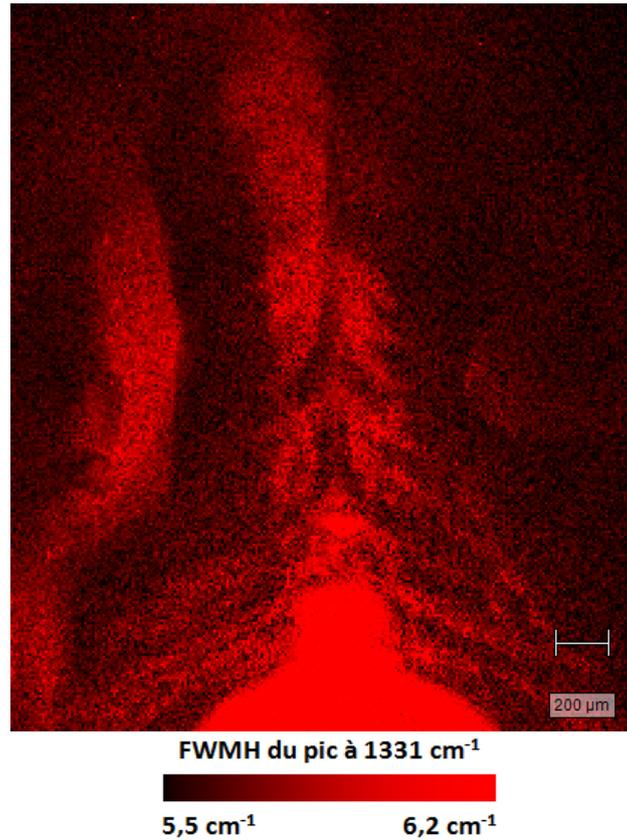


Figure 83 : Cartographie Raman de la variation de la FWHM du pic du diamant, à 1331 cm^{-1} dans l'échantillon MSC67.

D'autres paramètres ont également été observés comme la position du pic à 1331 cm^{-1} et son intensité. La position du pic est relativement constante, $1331,16\text{ cm}^{-1}$ dans les secteurs cuboïdes et $1331,24\text{ cm}^{-1}$ dans les secteurs octaédriques. L'intensité, correspondant à l'aire sous le pic, est comprise entre 33 000 pour le secteur octaédrique et 40 000 pour le secteur cuboïde. Le pic est donc moins large et plus intense dans les secteurs cuboïdes que dans les secteurs octaédriques.

6.2. Photoluminescence

Excités avec un laser (dont la longueur d'onde ici est de 514 nm), les secteurs cuboïdes et octaédriques des diamants astériés réagissent très différemment (fig. 84 et 85). Le pic Raman à 552 nm correspond à la raie de diffusion Raman du premier ordre (Zaitsev, 2001). Les secteurs cuboïdes de l'échantillon MSC1 et MSC3 possèdent des pics communs à 688, 694, 700 et 794 nm. Le pic à 794 nm étant attribué aux centres S2 et S3 liés au nickel (Lang et al, 2004). D'autres bandes de luminescence sont présentes dans l'échantillon MSC1 à 709 nm ainsi qu'une bande large entre 720 et 800 nm. Dans l'échantillon MSC3 on observe une bande à 636, 685, 715 nm et une large bande entre 540 et 660 nm. Le spectre du secteur octaédrique du diamant MSC1 montre un pic à 700 nm ainsi que des bandes larges à 540-600 nm, 640-720 nm et 750-800 nm. Le spectre du secteur octaédrique du diamant MSC3 possède un pic à 552 nm, des bandes larges vers 590 et 654 nm et un épaulement vers 705 nm.

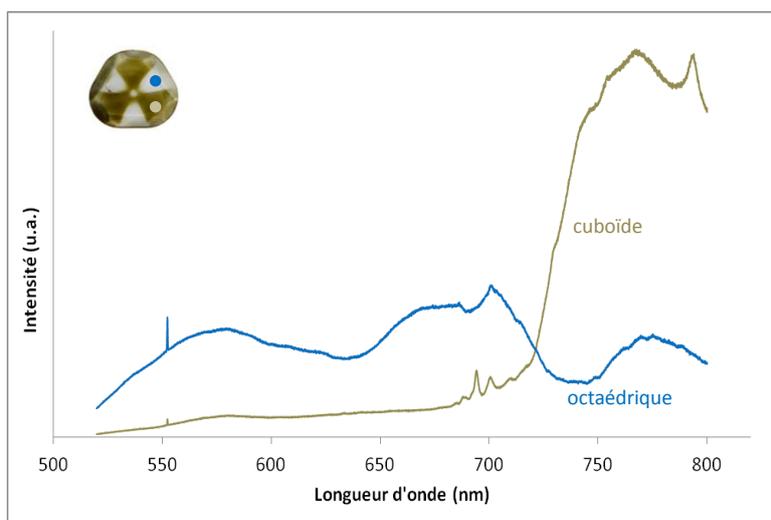


Figure 84 : Spectre de photoluminescence des secteurs octaédrique et cuboïde du diamant MSC1, obtenus avec un laser à 514 nm.

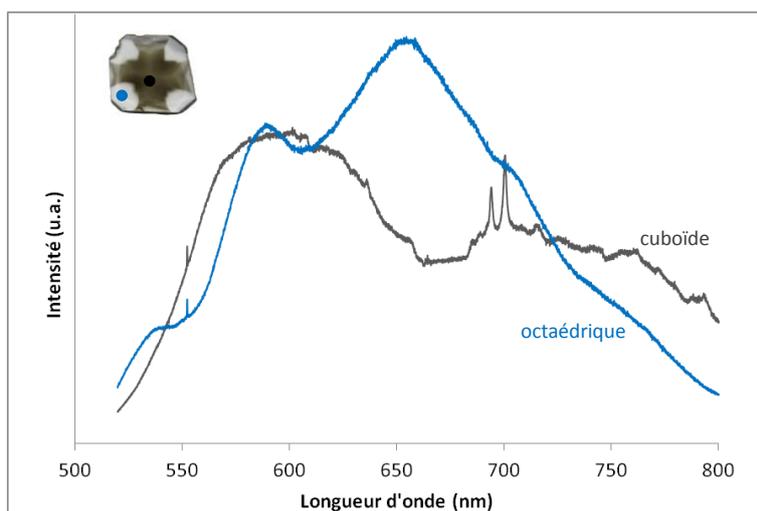


Figure 85 : Spectre de photoluminescence des secteurs octaédrique et cuboïde du diamant MSC3, obtenus avec un laser à 514 nm.

7. Fluorescence X

Les résultats de fluorescence X nous montrent que les secteurs octaédriques et cuboïdes sont chimiquement très similaires, avec la présence de fer et de nickel (la raie des autres éléments n'est centrée sur aucun pic, ils ne sont donc pas présents) (fig. 86, 87 et 88 et annexe 3).

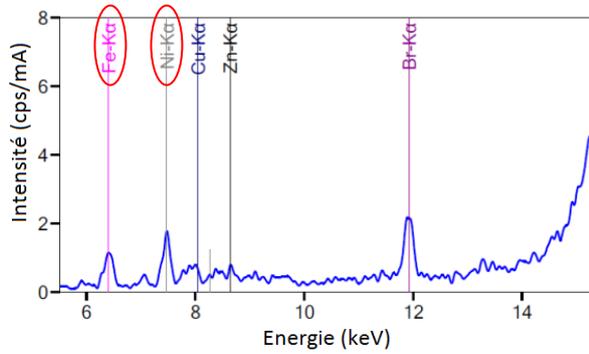


Figure 86: Spectre de fluorescence X du secteur octaédrique de l'échantillon MSC1.

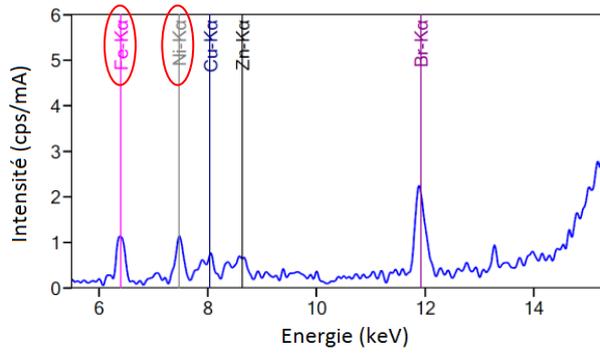


Figure 87 : Spectre de fluorescence X du secteur cuboïde de l'échantillon MSC1.

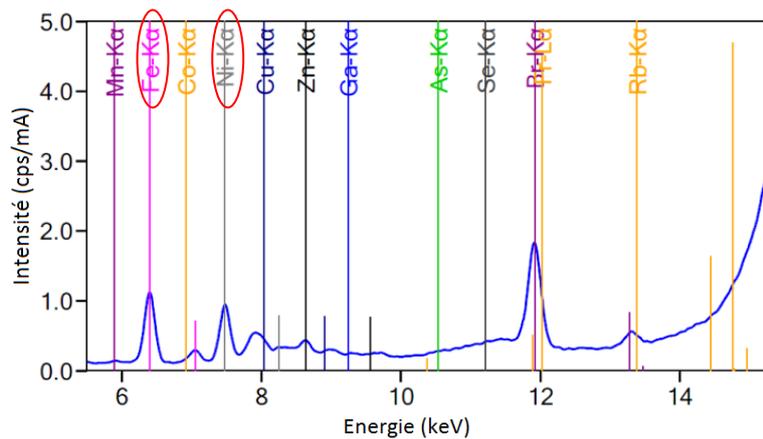


Figure 88 : Spectre de fluorescence X du secteur cuboïde de l'échantillon MSC3.

Chapitre 4 : Discussion

Des diamants riches en hydrogène ?

Les diamants à croissance mixte sont connus pour être riches en hydrogène (Rondeau et al., 2004 ; Fritsch et al., 2007 et Howell et al., 2013). Sur les spectres infrarouges, la totalité des secteurs cuboïdes et la majorité des secteurs octaédriques des diamants étudiés possèdent effectivement une absorption à 3107 cm^{-1} supérieure à celle à 2476 cm^{-1} , et correspondent donc à la définition des diamants riches en hydrogène. Dans les échantillons étudiés, les pics à 3107 cm^{-1} et à 1405 cm^{-1} sont toujours beaucoup plus intenses dans les secteurs cuboïdes que dans les secteurs octaédriques. Les secteurs cuboïdes sont donc riches en hydrogène et de surcroît plus riches en hydrogène que les secteurs octaédriques. Ils présentent également de nombreuses absorptions liées à l'hydrogène (en plus du pic à 3107 cm^{-1}) ainsi que des absorptions liées à l'hydrogène spécifiques aux secteurs cuboïdes, à 2812 , 3079 et 3255 cm^{-1} , (Rondeau et al., 2004). Les secteurs octaédriques, pourtant riches en hydrogène selon la définition, ne présentent que rarement ces absorptions, et si c'est le cas celles-ci sont très faibles (tab. 4 et annexe 1). Peut-on alors réellement parler de diamants riches en hydrogène pour les secteurs octaédriques ? Comme le soulignent Rondeau (2004) puis Fritsch (2007), les critères de définition des diamants riches en hydrogène devraient être reconsidérés ou au moins affinés. Fritsch (2007) proposent plusieurs possibilités de critères, par exemple basés sur la concentration absolue en hydrogène ou encore sur l'observation d'absorptions dans le domaine du visible. Les absorptions dans le domaine ultraviolet-visible-proche infrarouge permettent de classer les diamants riches en hydrogène en trois familles définies par Fritsch (2007) : la famille du brun au jaune-grisâtre et au vert, la famille du gris au bleu et au violet et la famille des diamants caméléons. Malheureusement, les spectres présentés dans la littérature ont été acquis à basse température contrairement à nos spectres, acquis à température ambiante. Leur résolution est trop faible pour observer les absorptions discriminantes, nous ne pouvons donc pas classer ces diamants riches en hydrogène dans l'une des trois familles, cependant l'aspect général des spectres UV-Visible est conforme à ceux de la littérature.

Diamants astériés ? « Star Diamond » ? Diamants à croissance mixte ?

Les diamants astériés sont caractérisés par deux types de secteurs : des secteurs octaédriques incolores et des secteurs cuboïdes bruns ou gris. Ces secteurs n'ont pas seulement une teinte différente mais aussi des propriétés chimiques et physiques différentes. Les secteurs colorés souvent en figures radiées ont valu à ces diamants les termes d'« étoilé » ou « astérié ». Au cours de cette étude j'ai remarqué que ces qualificatifs prêtaient souvent à confusion, même dans le monde de la gemmologie où ces diamants sont rares. Dans l'esprit des gemmologues les dénominations « étoilées »

ou « astériées » font référence au phénomène d'astérisme principalement connu dans les corindons (fig. 89).



Figure 89 : Saphir *Star of Asia* de 330 ct, Museum National d'Histoire Naturelle Washington D.C. (GIA, 2014).

L'astérisme désigne des « raies lumineuses disposées en étoile [...] qui se coupent en formant des angles constants dépendant de la symétrie du cristal. Elles se produisent par réflexions lumineuses sur des fibres, aiguilles ou canaux parallèles à diverses directions cristallines. Les étoiles peuvent présenter quatre, six et parfois douze branches » (Schumann, 2009) (fig. 89). Ce phénomène lumineux ne correspond en rien aux secteurs colorés observés dans les diamants astériés, de plus il ne concerne pas les figures trilobées et les autres motifs particuliers de certains secteurs cuboïdes (MSC1, MSC4, MSC5, MSC12, MSC18, MSC19, MSC20, MSC25 et MSC67).

Le terme « astérié » est issu de la mythologie grecque dans laquelle *Astéria*, ou *Astérie* désigne la fille du Titan *Céos* et de sa sœur *Phébé*, et serait la personnification de la nuit étoilée.

En latin, *asteria* signifie « pierre précieuse » et fait actuellement référence à un « point étincelant que l'on observe quelquefois dans une lame cristalline taillée perpendiculairement à l'axe et frappée par un rayon lumineux » (Larousse, 2014).

Les diamants étudiés ne montrent cependant que rarement des figures étoilées et ne peuvent être définies par un « point étincelant » éphémère et surtout susceptible d'apparaître dans d'autres gemmes. D'autre part, « astérié » renvoie directement au phénomène d'astérisme, qui nous l'avons vu, n'intervient pas dans ces gemmes. Ces termes sont donc peu adaptés aux figures trilobées ou quadrilobées sombres et fixes qui ne ressemblent pas à des étoiles.

Les différents secteurs de ces diamants font parfois penser à des gemmes trapiches, connues en gemmologie. Le terme trapiche découle de l'espagnol « *trapiche* » qui désigne la roue à rayon anciennement utilisée pour moudre la canne à sucre (Schumann, 2009). Les cristaux trapiches présentent souvent une étoile fixe formée de six branches rayonnant à partir d'un centre ou d'un cristal central (fig. 90). Le cristal central et les branches sont sombres ou clairs et concentrés en défauts

ou en inclusions avec souvent une transition entre le noyau et le secteur externe. Les cristaux trapiches ont plusieurs modes de formation. Dans certains cas ils sont issus d'un phénomène de croissance dendritique où les arêtes et les coins se développent plus rapidement que les faces, notamment dans les béryls et les corindons. D'autres cristaux doivent leur étoile à l'exsolution d'inclusions minérales dans les différents secteurs. Les émeraudes trapiches sont très connues mais il existe également des corindons, tourmaline, quartz et andalousites trapiches (Hainschwang et al., 2007).



Figure 90 : Emeraude trapiche de 0,80 carats, Mines de Muzo (Harshil, 2011).

Aucun de ces qualificatifs ne correspond réellement à ces diamants de collection peut-être est-il plus correct de les nommer « diamants à croissance mixte ». Cette dénomination, bien que peu commerciale et aucunement lyrique reste la plus appropriée aussi bien scientifiquement que visuellement car elle ne renvoie pas l'image d'une étoile et elle sous-entend que la croissance peut être mixte simultanée ou successive.

Le degré de cristallinité du secteur cuboïde est-il plus élevé que celui du secteur octaédrique ?

Les observations en LPA au microscope pétrographique nous ont montré que les secteurs cuboïdes sont inertes et d'aspect granuleux tandis que les secteurs octaédriques ont une anomalie de double réfraction. Les tensions internes dans un cristal peuvent engendrer ce type d'anomalie créant une extinction mouvante et blanchâtre. Les propriétés optiques des secteurs cuboïdes et octaédriques ne sont donc pas les mêmes.

L'imagerie au MEB et les analyses Raman nous indiquent que les propriétés physiques de ces secteurs diffèrent également. Les secteurs cuboïdes semblent d'une dureté inférieure à celle des secteurs octaédriques car de nombreuses rayures apparaissent à leur surface en imagerie MEB (fig. 75). Il est possible que la dureté des deux secteurs varie puisque le diamant possède une anisotropie de dureté.

En effet toutes les faces d'un cristal de diamant ne sont pas de dureté de 10 sur l'échelle de Mohs (Vleeschdrager, 2009).

En Raman, le pic du diamant, situé à 1332 cm^{-1} , était moins large et plus intense dans les secteurs cuboïdes que dans les secteurs octaédriques. Or plus un matériau contient de défauts chimiques ou structuraux, plus son pic Raman est large et peu intense. Dans notre cas, les secteurs cuboïdes sont donc mieux cristallisés que les secteurs octaédriques. Ce constat ne correspond pas exactement aux observations de Rondeau (2004) qui détectait un pic à 1332 cm^{-1} plus étroit mais moins intense dans les secteurs cuboïdes que dans les secteurs octaédriques. Ces résultats indiquaient que les secteurs cuboïdes avaient un degré de cristallinité plus élevé que les secteurs octaédriques mais qu'ils contenaient également plus de défauts. Les défauts discoïdes correspondaient à du graphite de haute cristallinité.

Nos résultats semblent indiquer qu'effectivement les secteurs cuboïdes sont de plus haute cristallinité que les secteurs octaédriques mais aussi qu'ils contiennent moins de défauts ce qui semble en contradiction avec les amas d'inclusions discoïdes observés au microscope dans les secteurs cuboïdes ; hormis si ces inclusions ne sont pas des inclusions de graphite comme l'atteste la littérature (Rondeau et al., 2004 ; Howell et al., 2013).

Quelle est la nature des inclusions discoïdes ?

Les secteurs cuboïdes sont caractérisés par une couleur brune ou grise due à la présence de petites inclusions discoïdes décrites dans la littérature par le terme « *disk-crack-like defects* » (Howell et al., 2013).

Les spectres UV-Visible n'ont pas été décisifs dans la détermination des causes des variations de couleur de ces secteurs cuboïdes. Les spectres des secteurs bruns et gris sont très similaires avec un cut-off pour les ultraviolets très énergétiques ($< 350\text{ nm}$) et un continuum d'absorption entre 350 et 700 nm avec quelques bandes larges. Les teintes grises et brunes sont données indifféremment par ce continuum. Malgré la ressemblance des spectres, nous percevons une teinte différente car nos yeux sont très sensibles dans ces teintes et détectent des changements avec beaucoup de précision.

A présent étudions plus en détail les inclusions discoïdes de ces secteurs. D'après la littérature, ces inclusions sont décrites comme des défauts ressemblant à des disques d'éclatements. Lorsque ces défauts sont graphités, ils deviennent plus sombres et laissant apparaître des motifs en étoile ou en croix (Howell et al., 2012). Le dépôt de graphite sur les discoïdes serait lié à un épisode de chauffage plus ou moins long et à une grande profondeur (Rakovan et al., 2014). De plus la faible FWHM du pic Raman du graphite des secteurs cuboïdes, à 1580 cm^{-1} (bande G), indique un graphite de haute cristallinité (Rondeau et al., 2004 ; Howell et al., 2013). Le graphite produirait un faible stress compressif au sein du cristal, ce qui se traduit par un pic Raman du diamant, à 1332 cm^{-1} , légèrement asymétrique (Howell et al., 2013).

Ces résultats, récemment décrits dans la littérature ne concordent pas avec nos observations car d'une part le graphite n'a pas été observé au Raman et d'autre part, nous observons des contraintes en LPA au sein des diamants astériés dans les secteurs octaédriques et non dans les secteurs cuboïdes.

Durant notre étude, le pic Raman du graphite n'a pu être observé dans aucun secteur d'aucun échantillon, malgré les changements de paramètres de l'instrument et les nombreuses analyses effectuées sur des secteurs sombres et riches en discoïdes. Ceci est d'autant plus étrange que la vibration du carbone graphite est environ 50 fois plus intense que celle du diamant donc plus facilement détectable en Raman.

Le graphite est toutefois observé aux infrarouges dans le secteur cuboïde de certains échantillons (tous sauf MSC3, MSC4 et MSC67). Cette absorption, normalement localisée à 1580 cm^{-1} aux infrarouges (Howell et al., 2013) est située dans nos échantillons entre 1577 cm^{-1} et 1588 cm^{-1} . La position d'un pic dépend du degré de cristallinité. Le pic à 1588 cm^{-1} devient éloigné de la position habituelle du graphite à 1580 cm^{-1} . Il correspond à du carbone amorphe ou désordonné (Chen, 2007) ce qui est contraire aux observations de Rondeau (2004) et Howell (2013). Dans tous les cas la présence de graphite dans nos échantillons n'est pas systématique aux infrarouges et le pic Raman du graphite n'a jamais été observé. Notons qu'il aurait toutefois été facile de détecter le graphite au Raman en augmentant simplement la durée d'exposition de l'échantillon. Le laser, lorsqu'il est appliqué suffisamment longtemps sur un point du diamant graphitise sa surface faisant ainsi diminuer le pic du carbone diamant, à 1332 cm^{-1} , et intensifiant celui du carbone graphite, à 1580 cm^{-1} (Beyssac, 2013).

Une explication alternative à la formation de ces discoïdes pourrait être que ces inclusions sont des disques d'éclatement non graphités, comme ceux de ce quartz synthétique chauffé à 500°C de l'UPMC (fig. 91). Cette hypothèse est étayée par les arguments suivants :

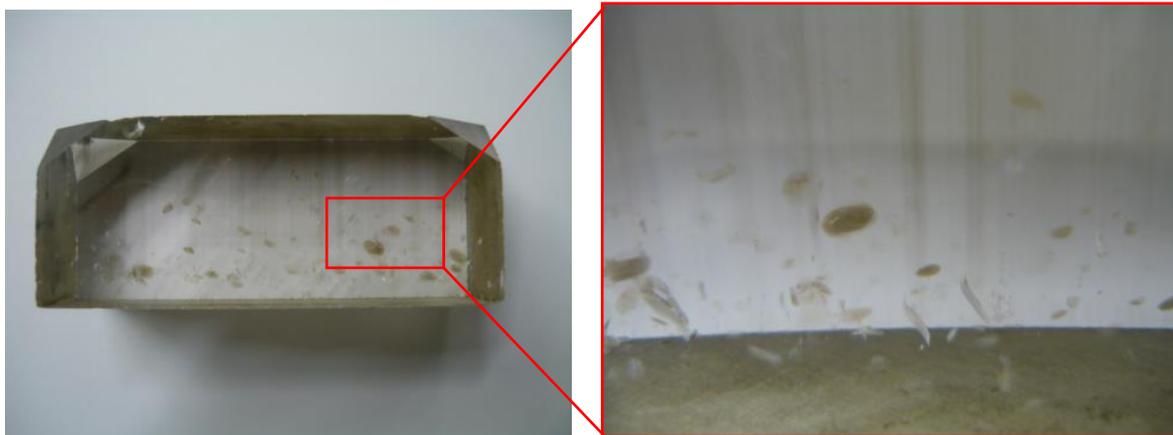


Figure 91 : Après chauffage à 500°C , des disques de décollement bruns ressemblant à nos inclusions discoïdes sont apparus dans ce quartz synthétique (échantillon UPMC).

Les discoïdes sont orientés selon les plans $\{111\}$ qui sont des plans de clivage préférentiels.

Les secteurs cuboïdes sont aussi le site de stockage de l'hydrogène actif en infrarouge (Howell et al. 2012). Or nous savons que les faces (100) possèdent certainement un pourcentage notable de liaisons passivées, dans notre cas par de l'hydrogène. Si les liaisons carbone-carbone, plus résistantes, sont

passivées par de l'hydrogène, les liaisons « fortes » sont moins nombreuses, la zone est alors plus fragile et sujette à la rupture qui se traduit par de petits décollement.

Les contraintes appliquées au diamant dans son milieu de formation ou dans son lieu de stockage provoqueraient des décollements. Les décollements relaxeraient les contraintes dans les secteurs cuboïdes plus fragiles, ce qui expliquerait l'isotropie (en LPA) des secteurs cuboïdes et l'anisotropie des secteurs octaédriques, encore contraints. Cette hypothèse explique également les différences du pic Raman du diamant dans les deux secteurs. Les contraintes des secteurs cuboïdes étant relaxées, le matériau apparaît comme mieux cristallisé que le secteur octaédrique avec un pic Raman à 1332 cm^{-1} moins large et plus intense.

L'explication des teintes grises et brunes de secteurs cuboïdes se trouve peut-être dans les phénomènes de coloration d'interférences, lorsque l'épaisseur d'une lame mince est très faible. En lumière blanche, lorsque l'épaisseur de la lame est très faible (inférieure à $\lambda/2$) on observe une couleur noirâtre, grise (lorsque le polariseur est perpendiculaire à l'analyseur) ou brune (lorsque le polariseur est parallèle à l'analyseur) (fig. 92).

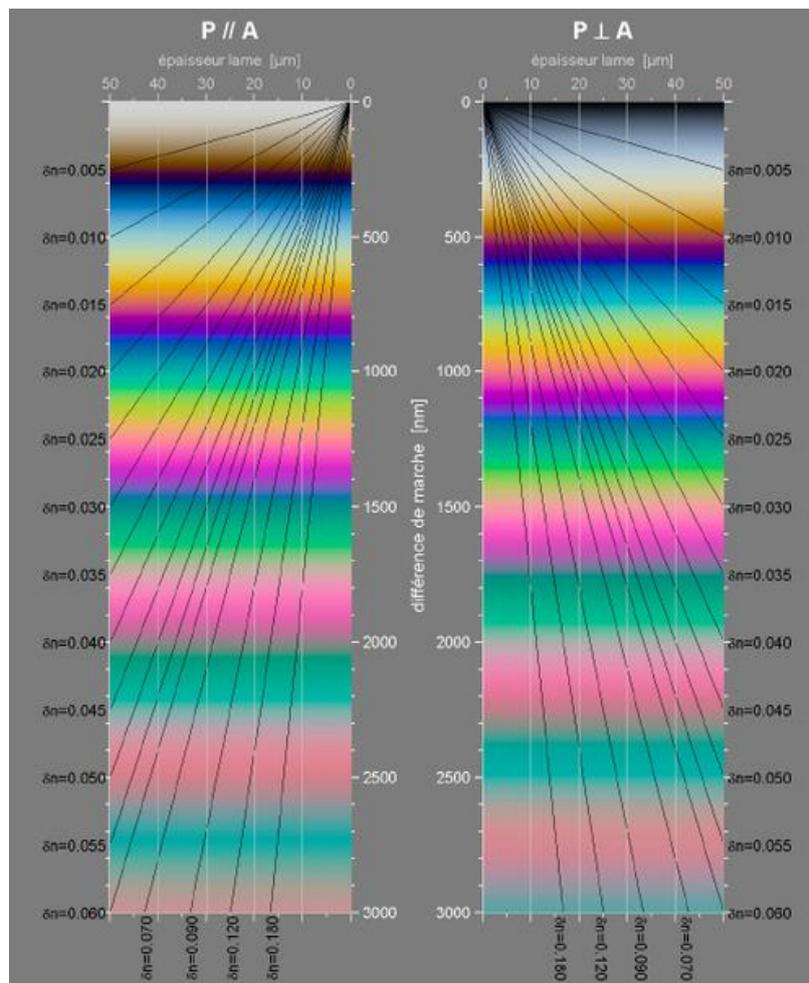


Figure 92 : Teintes de biréfringence de l'échelle de Newton-Lévi (Université du Maine, 2014).

Dans d'autres diamants les secteurs cuboïdes sont blanchâtres (fig. 93), cette coloration, plus rare peut également être expliquée par ce phénomène de coloration d'interférences. Comme dans les autres secteurs cuboïdes, ces discoïdes sont des disques d'éclatement extrêmement fins qui apparaîtraient dans une teinte de biréfringence blanchâtre, le blanc étant situé proche du gris ou du brun sur l'échelle de Newton-Lévy.



Figure 93 : Diamant à croissance mixte, 1,99 ct, collection particulière (Bariand & Poirot, 1998).

L'important indice de réfraction du diamant, la très petite taille des inclusions, leur disposition dans le volume et leur orientation dans les 3 directions de l'espace expliquerait que l'on ait l'impression de voir des inclusions solides dans certains cas alors que ce ne sont probablement que des disques d'éclatement très fins. Cette hypothèse justifierait donc la répartition et la couleur des inclusions discoïdes. L'origine et la constitution de ces discoïdes restent encore hypothétique et mal comprise.

Quelle est l'origine des canaux ?

Les inclusions allongées observées au microscope dans les échantillons MSC19 et MSC67 se sont avérées être des canaux vides en imagerie MEB. La section des canaux est plus ou moins rectangulaire et les parois sont lisses dans le diamant MSC19 et recouvertes de figures de dissolution dans le diamant MSC67. Ces canaux allongés et vides sont rares dans les diamants (Crowningshield, 1992) mais peuvent apparaître dans les diamants de type I et II, et ne sont pas caractéristiques d'un gisement particulier (Lu et al., 2001). Dans notre cas, la forme de « larme » (« teardrop-shaped aperture » comme le décrit Emerson, 2009) n'a pas été observée ; on ne parle donc pas de canaux de dislocation dissoute (Crowningshield, 1992 ; Emerson, 2009, fig. 14) mais bien de canaux de dislocation, c'est-à-dire des zones de faiblesse dans la structure du diamant (fig. 13). Les angles aigus

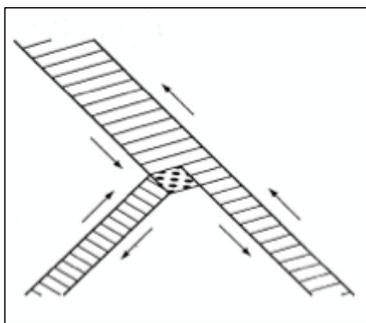


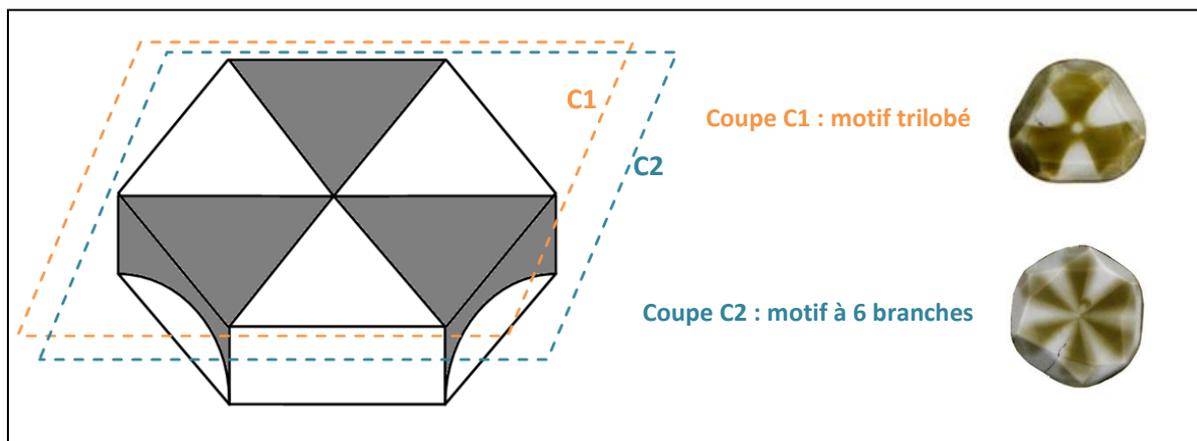
Figure 94 : Quand deux lamelles maclées se rencontrent, un canal vide appelé canal de Rose apparaît (Seeger, 2007).

des canaux de l'échantillon MSC19 ainsi que les fractures présentes le long des parois (fig. 79) de chaque canal des deux échantillons supposent une autre origine possible. Une déformation mécanique par maclage, pourrait provoquer ce type de canaux, alors appelés canaux de Rose (fig. 94). Les canaux vides ne seraient alors pas créés par des processus de dissolution comme il est couramment admis, mais par des macles mécaniques ou de croissance. Cette théorie est actuellement en cours d'approfondissement et dépasse le cadre de ce rapport, elle n'y sera donc pas abordée.

Le nickel est-il bien lié à la fluorescence ?

Observés aux ultraviolets et au DiamondView®, tous les secteurs cuboïdes des diamants astériés fluorescent d'une lumière vert-jaune faible à modérée (même si ce n'est pas toujours photographiable) tandis que les secteurs octaédriques restent inertes. La luminescence vert-jaune est fréquente dans les diamants cuboïdes riches en hydrogène, elle est induite par une large bande et par les centres S1 et S3, liés au nickel (Rondeau et al., 2004).

Les clichés pris au DiamondView® montrent que la majorité des diamants présentent un motif différent sur le recto et le verso (fig. 81). Cette variation est liée à un effet de coupe car à la longueur d'onde du DiamondView® (225 nm), les diamants sont opaques, la fluorescence observée est alors celle de la surface de l'échantillon. Or le secteur cuboïde varie dans les trois directions de l'espace au sein du diamant, le motif du cuboïde est donc différent sur le recto et le verso de l'échantillon. Les secteurs cuboïdes varient donc très rapidement dans le volume du diamant car les motifs sont parfois très différents d'une face à l'autre alors que l'épaisseur des échantillons est très fine, inférieure à un millimètre.



La luminescence a également été observée en cathodoluminescence, car cette technique permet de détecter des fluorescences extrêmement faibles. Nous avons retrouvé la fluorescence des secteurs cuboïde, déjà observée avec les méthodes plus classiques (sous excitation UV) et nous avons également observé une très faible fluorescence émanant des secteurs octaédriques. Dans tous les échantillons, les deux secteurs fluorescent selon des bandes de croissance concentriques et nous avons également remarqué que l'intensité de cette fluorescence est continue d'un secteur à l'autre. Cette caractéristique n'avait encore jamais été observée précédemment et se retrouve dans tous les échantillons étudiés. En effet, à certains épisodes de la croissance, la luminescence est plus forte et ce simultanément dans tous les secteurs. Les variations de l'intensité de la luminescence dans le cristal indiquent que les conditions de croissance ont varié dans le temps avec la présence plus ou moins importante d'impuretés ou de défauts. Ces changements ont probablement provoqué des variations

de la vitesse de croissance des deux types de secteurs créant des limites courbes à l'interface entre les secteurs cuboïdes et octaédriques.

La photoluminescence est un univers à part entière. Dans sa thèse, Hainschwang (2014a), en montre d'ailleurs la diversité et la complexité. Tout comme Lang (2004), Zaitsev (2001) décrit dans son ouvrage intitulé *Optical Properties of Diamond*, des nombreuses interprétations de luminescence encore sujettes à discussion. Nous ne tenterons pas ici d'interpréter toutes les bandes observées dans les échantillons. Nous relèverons l'observation dans les secteurs cuboïdes du pic à 794 nm qui, associé aux centres S2 et S3, révèle la présence de nickel (Lang et al., 2004). Les spectres de photoluminescence des secteurs octaédriques et cuboïdes montrent peu de similitudes ce qui sous-entend des causes de fluorescence différentes selon les secteurs.

La spectrométrie de fluorescence X indique qu'il y a présence de fer dans les deux secteurs. Elle confirme aussi la présence de nickel dans les secteurs cuboïdes des deux échantillons et indique que cet élément est également présent dans les secteurs octaédriques. Les résultats quant à la présence de nickel dans les secteurs octaédriques sont à considérer avec prudence car peu d'échantillons ont été analysés par fluorescence X et la présence de nickel dans ces secteurs n'a été confirmée par aucune des méthodes précédentes.

La fluorescence vert-jaune des secteurs cuboïdes, observée sous une lampe à ultraviolets et au DiamondView® est attribuée au complexe Ni-N dans la littérature (Zaitsev, 2001 ; Lang et al. 2004). La présence de nickel a été confirmée par le pic à 794 nm observé sur les spectres de photoluminescence des secteurs cuboïdes ainsi que par les résultats de fluorescence X. La fluorescence vert-jaune des secteurs cuboïdes des diamants astériés est donc liée à la présence de nickel sous forme de centre S1, S2 et S3 (Rondeau et al., 2004 ; Howell et al. 2013). Les images obtenues en cathodoluminescence tout comme les spectres de photoluminescence montrent que les secteurs octaédriques fluorescent également, contrairement à ce que l'on pensait suites aux observations sous ultraviolets. Les causes de cette fluorescence sont donc différentes de celles des secteurs cuboïdes mais demeurent inconnues à ce jour.

Quelles sont les conditions qui favorisent la croissance mixte ?

Le nickel, très présent dans les secteurs cuboïdes est un élément courant dans le manteau terrestre. La présence de cet élément dans les diamants pourrait suggérer l'absence de sulfures durant la formation des diamants, les sulfures étant un piège pour le nickel (Howell et al., 2012). D'autre part, les travaux de Howell (2013) proposent une croissance des diamants astériés au sein de cratons péridotitiques riches en nickel, qui expliquerait l'incorporation du nickel dans les diamants. Les conditions de croissance semblent avoir évolué au cours du temps car la fluorescence, observée en cathodoluminescence au MEB, variait en intensité selon les bandes de croissance concentriques et était continue dans tous les secteurs.

Les diamants astériés contiennent de grandes quantités d'azote principalement sous forme d'agrégats A et B. On trouve également des plaquettes (B') de petite dimension car légèrement décalées par rapport au domaine d'absorption des plaquettes. Les centres C, normalement visibles à 1130 cm^{-1} et 1344 cm^{-1} n'ont pas été observés dans ces échantillons. Les absorptions liées aux agrégats A sont nettement plus intenses que les absorptions des agrégats B, ces diamants astériés sont donc de type IaA>B.

Les diamants astériés sont également riches en hydrogène, principalement dans les secteurs cuboïdes comme nous l'avons vu précédemment. L'hydrogène, tout comme le nickel, tend à être associé à la croissance cuboïde. Les hypothèses avancées sur la croissance mixte se basent sur la forte concentration en impuretés, notamment en azote, en hydrogène et en nickel. Les facteurs clés qui permettent l'apparition et le maintien de la croissance mixte seraient selon Howell (2012) des réactions d'oxydo-réduction et/ou des variations de la concentration en impuretés du milieu de croissance. Selon son modèle, une chute de la concentration en hydrogène produit des secteurs octaédriques (alors qu'une baisse de la quantité d'azote est négligeable) tandis qu'une baisse de la concentration en azote avec une concentration continue et importante en hydrogène conduit préférentiellement à la croissance de secteurs cuboïdes (Howell et al., 2013) (fig. 96).

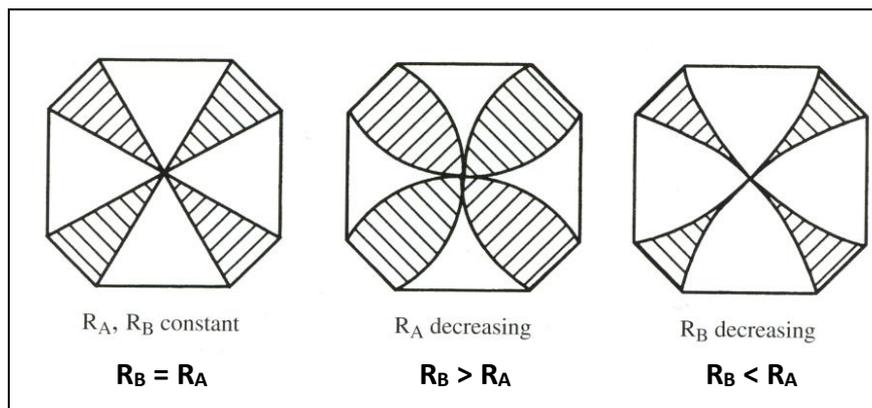


Figure 96 : Forme des secteurs de croissance en fonction de du taux de croissance des faces A et B (modifié d'après Sunagawa, 2005).

On peut également penser que l'hydrogène bloque l'azote car les secteurs cuboïdes sont systématiquement moins riches en azotes que les secteurs octaédriques. Le taux d'agrégation de l'azote dépend de la concentration en défauts, moins abondants dans les diamants octaédriques que dans les diamants cuboïdes ou fibreux (Howell et al., 2012).

Au vu des résultats obtenus, on peut penser que les diamants étudiés se sont formés en deux séquences distinctes :

Tout d'abord la croissance d'un germe, souvent octaédrique (parfois dissous) observé sur les photos en microscopie optique, au centre de l'échantillon.

Puis une deuxième étape avec une reprise de croissance avec l'apparition des faces (100) qui requièrent un ensemble de conditions.

Commençons par la face (111) la plus stable. Sa stabilité est gouvernée par le surcroît d'énergie apporté par l'apparition de bords de marche (rappelons que plus une face est désorientée de (111) plus la densité de bords de marche est forte). Il en est de même pour les bords de marche et pour les faces : certains sont denses et les autres non. Les bords de marche denses sont analysés comme des portions d'une face dense. Pour la face (111), les bords de marche denses sont de type (100) et (110). Pour qu'apparaissent des faces entre (111) et (100), il faut que les bords de marches de type (100) n'apportent pas (ou très peu) de surcroît d'énergie. On dit que les bords de marche sont passivés. Une explication plausible, dans notre cas, est que cette passivation soit d'origine chimique. Comme notre milieu est riche en hydrogène, on peut imaginer que l'hydrogène passive les liaisons pendantes qui apparaissent sur les bords de marche. La forte densité des bords de marche peut amener à leur coalescences (step bunching ou facettage) et donc à l'apparition des faces (100).

Pour voir l'apparition de la face (100), il faut que sa vitesse de croissance soit égale ou peu différente à celle de la face (111). La passivation, plus ou moins forte, des liaisons pendantes rend la face moins réactive, elle adsorbe moins d'atomes de carbone et sa vitesse de croissance diminue (si elle croît vite c'est qu'elle est plus réactive, donc qu'elle a plus de liaisons pendantes par unité de surface). Dans notre cas, sa vitesse de croissance diminue, elle est moins réactive et possède donc moins de liaisons pendantes, car celles-ci sont passivées par des protons H^+ .

Pour finir, une fois la croissance du diamant terminée, les faces (100), plus faibles car possédant moins de liaison fortes carbone-carbone vont céder sous les conditions extrêmes de pression et de température du milieu de croissance, créant de petits décollements discoïdes dans les secteurs cuboïdes et libérant ainsi les tensions internes du diamant.

Conclusion

Les diamants astériés, aussi appelés diamants à croissance mixte, sont connus depuis près de deux siècles et suscitent un regain d'intérêt auprès des collectionneurs et des scientifiques depuis quelques années. Ces diamants, bruts, simplement polis ou clivés en fines lames parallèles sont caractérisés par des secteurs incolores et des secteurs sombres, gris ou bruns, formant des figures polylobées. Les parties incolores sont des secteurs de croissance octaédrique tandis que les zones colorées, parsemées de petites inclusions discoïdes sont des secteurs de croissance cuboïde.

Les analyses effectuées sur les treize diamants astériés de cette étude concordent avec certains résultats présentés dans la littérature. Les absorptions infrarouges à 2812, 3079 et 3255 cm^{-1} , caractéristiques des secteurs cuboïdes et décrites par Rondeau (2004) ont été retrouvées dans certains diamants. De même, nous avons également observé les anomalies de double réfraction des secteurs octaédriques ainsi que la luminescence vert-jaune liée au nickel dans les secteurs cuboïdes.

Toutefois, une partie des résultats obtenus ici diffèrent légèrement de ceux énumérés dans la bibliographie. En Raman notamment, où l'on observe un pic à 1331 cm^{-1} étroit et intense dans les secteurs cuboïdes contrairement aux autres auteurs qui trouvaient un pic également étroit mais peu intense. La présence de nickel dans les secteurs cuboïdes est connue, cependant les résultats de fluorescence X nous indiquent que les secteurs octaédriques en contiennent également. Ce dernier résultat est toutefois à prendre avec précautions car peu d'analyses ont été effectuées il n'est donc peut-être pas représentatif de toute la population d'échantillons. Des analyses complémentaires seraient nécessaires. La présence en spectrométrie infrarouges d'un grand nombre d'absorptions liées à l'hydrogène est aussi vérifiée dans les secteurs cuboïdes de tous les échantillons et dans la majorité des secteurs octaédriques. Le manque de nombreuses absorptions liées à l'hydrogène dans les secteurs octaédriques remet en question la définition même des diamants riches en hydrogène, basée sur la hauteur du pic à 3107 et de la bande à 2476 cm^{-1} . Comme l'ont souligné Rondeau (2004) puis Fritsch (2007), les critères de définition des diamants riches en hydrogène devraient être reconsidérés. La nature ainsi que la formation des inclusions discoïdes, colorant les secteurs cuboïdes d'une teinte grise ou brune, reste en suspens. Le graphite qui devrait colorer ces secteurs n'étant pas systématiquement observé aux infrarouges et pas observé au Raman ne serait pas l'entière cause de la couleur de ces discoïdes. L'hypothèse proposée ici, qui corrobore à la fois les observations effectuées au microscope pétrographique (LPA et LPNA) et les résultats obtenus en spectrométrie infrarouge et Raman est la suivante : les inclusions discoïdes seraient des disques d'éclatement comme l'indique Howell (2013) mais ne seraient pas toujours graphités. Leur couleur pourrait également être liée à des teintes de biréfringence observée classiquement pour des épaisseurs de lame extrêmement fines. Ils se formeraient après la croissance du cristal, dans les secteurs les plus fragiles, des suites des fortes contraintes appliquées au diamant dans son milieu de formation.

Des recherches complémentaires ont également été effectuées avec notamment la participation de J. C. Boulliard et E. Gaillou dans le but d'élaborer une hypothèse alternative sur la formation des canaux vides observés dans deux des échantillons étudiés (annexe 4, p. 111).

Bibliographie

- Bari H., Sautter V., Absalon P., Bombenet-Privat M., Fréchet R., Fritsch E., Guiraud M., Hill H., Levinson A. A., Lorand J. P., Miciak A. R., Morel B., Okada A., Seal M. and Sevdermish M.** (2001) *Diamants Au cœur de la Terre, au cœur des Etoiles, au cœur du Pouvoir*. Adam Biro, France (Paris), 351 p.
- Bariand P., Poirot J. P.** (1998) *Larousse des pierres précieuses*. Larousse Bordas, Montréal (Québec), 284 p.
- Breeding C. M., Shigley J. E.** (2009) The “type” classification system of diamonds and its importance in gemology. *Gems & Gemology*, Vol. 45, No. 2, p. 96-111.
- Brozel M. R., Evans T., Stephenson R. F.** (1978) Partial dissociation of nitrogen aggregates in diamond by high temperature-high pressure treatments. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical and Physical Sciences*, Vol. 361, No. 1704, p. 109-127.
- Chen Y.** (2007) *Polyshing of polycrystalline diamond composites*, Thèse de doctorat, 215 p.
- Collins A. T.** (1982) Colour center in Diamond. *Journal of Gemmology*, Vol. 18, No. 1, pp. 37-75.
- Collins A. T., Davies G. and Woods G. S.** (1986) Spectroscopic studies of the H1b and H1c absorption lines in irradiated, annealed type-Ia diamonds. *Journal of Physics. C: Solid State Physics*, Vol. 19, pp. 3933-3944.
- Collins A. T.** (1999) Things we still don't know about optical centres in diamond. *Diamond and Related Materials*, Vol. 8, pp. 1455–1462.
- Collins A. T. & Dahwich A.** (2003) The production of vacancies in type Ib diamond. *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 15, pp. L591–L596.
- Crowningshield G. R.** (1992) Diamond with etched dislocation channels. *Gems & Gemology*, Vol. 28, No. 4, p. 262-263.
- Darley J., Emerson E., Jonhson P.** (2009) Diamond with Flower-Shaped Cloud. *Gems & Gemology*, Vol. 45, No. 4, p. 290.
- Descloizeaux A.** (1845) Note sur deux diamants offrant une astérie fixe due à un phénomène particulier de cristallisation. *Annales de Chimie et de Physique*, Série 3, Tome 14, p. 301-306.
- Emerson E.** (2009) With Hydrogen Cloud and Etch Channels. *Gems & Gemology*, Vol. 45, No. 3, p. 209-210.
- Evans T.** (1992) Aggregation of nitrogen in diamond. *The properties of natural and synthetic diamond*, Academic Press Limited, San Diego, CA, USA, p. 259-290.
- Franck F. C.** (1967) Defects in diamonds. In J. Burls, Ed *Science and Technology of Industrial Diamond*, Vol. 1, p. 119-135.

- 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.** (1996) Diamants: Formes ordinaires et extraordinaires. Dans « Bulletin No. 17 de l'Association des Amis des Minéraux de la Sorbonne », Bariand P., Paris, p. 3-12.
- Fritsch E., Hainschwang T., Massi L., Rondeau B.** (2007) Hydrogen-related optical centers in natural diamond: an update. *New Diamond and Frontier Carbon Technology*, Vol. 17, No. 2, p. 63-89.
- Foucault A. & Raoult J.-F.** (2010) Dictionnaire de géologie. Septième édition, Dunod, Paris, 388 p.
- Gübelin E. J., Koivula J. L.** (1997) Photoatlas of Inclusions in Gemstones. Third edition, ABC Edition, Zurich, p. 88-93.
- Hainschwang T., Notari F., Ankar B.** (2007) Trapiche tourmaline from Zambia. *Gems & Gemology*, Vol. 43, No. 1, p. 36–46.
- Hainschwang T.** (2014a) Diamants type Ib: Relation entre les propriétés physiques et gemmologiques des diamants contenant de l'azote isolé. Thèse de doctorat, 400 p.
- Hainschwang T., Notari F. and Vadaszi E.** (2014b) The Rhodesian Star: An exceptional asteriated diamond. *The Journal of Gemmology*, Vol. 34, No. 4, p. 306–315.
- Holmes R. J.** (1947) Color Range and Form Variation in Diamonds. *Gems & Gemology*, Vol. 5, No. 10, p. 430-446.
- Howell D., O'Neill C. J., Grant K. J., Griffin W. L., O'Reilly S. Y., Pearson N. J., Stern R. A., Stachel T.** (2012) Platelet development in cuboid diamonds: insights from micro-FTIR mapping. *Contribution to Mineralogy and Petrology*, Vol. 164, No. 6, p. 1011-1025.
- Howell D., Griffin W. L., Piazzolo S., Say J. M., Stern R. A., Stachel T., Nasdala L., Rabeau J. R., Pearson N. J., O'Reilly S. Y.** (2013) A spectroscopic and carbon-isotope study of mixed-habit diamonds: Impurity characteristics and growth environment. *American Mineralogist*, Vol. 98, p. 66-77.
- Kaminsky F. V., Galina K., Khachatryan** (2004) The relationship between the distribution of nitrogen impurity centres in diamond crystals and their internal structure and mechanism of growth. *Lithos*, Vol. 77, p. 255-271.
- Klein-BenDavid O., Wirth R., Navon O.** (2007) Micrometer-scale cavities in fibrous and cloudy diamonds — A glance into diamond dissolution events. *Earth and Planetary Science Letters*, Vol. 264, No. 1-2, p. 89-103.
- Lang A. R., Yeliseyev A. P., Pokhilenko N. P., Steeds J. W., Whotherspoon A.** (2004) Is dispersed nickel in natural diamonds associated with cuboid growth sectors in diamonds that exhibit a history of mixed-habit growth?. *Journal of Crystal Growth*, Vol. 263, p. 575-589.

- Lu T., Shigley J. E., Koivula J. I., Reinitz I. M.** (2001) Observation of etch channels in several natural diamonds. *Diamond and Related Materials*, Vol. 10, p.68-75.
- Massi L.** (2006) Etude des défauts dans les diamants bruns et les diamants riches en hydrogène. Thèse de doctorat, 372 p.
- Rakovan J., Gaillou E., Post J. E., Jaszczak J. A., Betts J. H.** (2014) Optically sector-zoned (star) diamonds from Zimbabwe. *Rocks & Minerals*, Vol. 89, No. 2, p. 173–178.
- Robertson R., Fox J. J., Martin A. E.** (1934) Two types of diamond. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, Vol. 232, No. 1, p. 463–535.
- Rondeau B., Fritsch E., Guiraud M., Chalain J. P., Notari F.** (2004) Three historical ‘asteriated’ hydrogen-rich diamonds: growth history and sector-dependent impurity incorporation. *Diamond & Related Materials*, Vol. 13, p. 1658-1673.
- Rondeau B., Fritsch E., Moore M., Sirakian J. F.** (2005) Morphologie du diamant : combinaison de plusieurs modes de croissance, les diamants « coated » et les diamants astériés. *Revue de gemmologie A.F.G.*, Vol. 154, p. 13-17.
- Rondeau B., Fritsch E., Moore M., Thomassot E., Sirakian J. F.** (2007) On the growth of natural octahedral diamond upon fibrous core. *Journal of Crystal Growth*, Vol. 304, p. 287-293.
- Rousseau J.-J. & Gibaud A.** (2007) Cristallographie géométrique et radiocristallographie. Troisième édition, Dunod, Paris, 366 p.
- Schumann W.** (2009) Guide des pierres précieuses: Pierres fines et ornementales. Collection Les Guides du Naturaliste, 14^{ème} édition, Delachaux et Niestlé, Paris, 319 p.
- Schwarzenbach D. & Chapuis G** (2006) Cristallographie. Deuxième édition, Presses Polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, 344 p.
- Seal M.** (1966) Inclusions, birefringence and structure in natural diamonds. *Nature*, Vol. 212, No. 5070, p. 1528-1531.
- Seeger A.** (2007) Production of lattice vacancies in metals by deformation twinning. *Philosophical Magazine Letters*, Vol. 87, No. 2, p. 95-102.
- Smit K. V., Shirey S. B., Stern R. A., Steele A. and Wang W.** (2016) Diamond growth from C-H-N-O recycled fluids in the Zimbabwe lithosphere: evidence from CH₄ micro-inclusions and $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{15}\text{N}$ -N content in Marange mixed-habit diamonds. *Lithos*, Vol. 265, p. 68-81.
- Speich L., Kohn S. C., Wirth R., Bulanova G. P. and Smith C. B.** (2017) The relationship between platelet size and the B' infrared peak of natural diamonds revisited. *Lithos*, Vol. 278-281, p. 419-426.
- Sunagawa I.** (2005) Crystals growth, morphology and perfection. *Cambridge University Press*, Cambridge.

- Taylor L. A., Keller R. A. Snyder G. A., Wang W., Carlson W. D., Hauri E. H., Mccandless T., Kim K. R., Sobolev N. V., Bezborodov S. M.** (2000) Diamonds and Their Mineral Inclusions, and What They Tell Us: A Detailed "Pull-Apart" of a Diamondiferous Eclogite. *International Geology Review*, Vol. 42, No. 11, p. 959-983.
- Vleeschdrager E.** (2009) Duret  10, Rubin & Son 4^{ me}  dition, Anvers, 1068 p.
- Welbourn C. M., Cooper M., Spear P. M.** (1996) De Beers Natural versus Synthetic Diamond Verification Instruments. *Gems & Gemology*, Vol. 32, No. 3, p. 156-169.
- Woods G.S. & Collins** (1986) New development in spectroscopic methods for detecting artificially coloured diamonds. *Journal of Gemmology*, Vol. 20, No. 2, pp. 76-82.
- Zaitsev A. M.** (2001) Optical Properties of Diamond: A Data Handbook, Springer-Verlag edition, Berlin, 502 p.
- Zedgenizov D. A., Harte B., Shatsky V. S., Politov A. A., Rylov G. M., Sobolev N. V.** (2006) Directional chemical variations in diamonds showing octahedral following cuboid growth. *Contrib Mineral Petrol*, Vol. 151, p. 45-47.

Sources internet

Encyclopédie Universalis Phonon, <http://www.universalis.fr/encyclopedie/phonon/>.

Dernière consultation le 12/08/16.

Grande Encyclopédie Larousse Structure chimique, page 13042,

<http://www.larousse.fr/archives/grande-encyclopedie/page/13042>.

Dernière consultation le 13/09/14.

GGTL Laboratories Diamonds Pictures, <http://www.ggtl-lab.org//pictures/diamonds>.

Dernière consultation le 13/09/14.

GIA (Gemological Institute of America Inc) Sapphire History and Lore, <http://www.gia.edu/sapphire-history-lore>. Dernière consultation le 13/09/14.

Harshil Z. (2011) The Muzo Trapiche Emeralds Collection, <http://www.starruby.in/blog/?p=227>.

Dernière consultation le 13/09/14.

Muséum national d'Histoire naturelle Galerie virtuelle de Minéralogie, Diamant, <http://www.museum-mineral.fr/specimens/diamant-mnhn-n-88-78,579.html?#http://www.museum-mineral.fr/specimens/specimen.php?id=579>.

Dernière consultation le 13/09/14.

Université du Maine (SCIRN - PRN) Optique pour l'Ingénieur : Techniques microscopiques, http://www.optiqueingenieur.org/fr/cours/OPI_fr_M03_C04/co/Contenu_K11.html.

Dernière consultation le 13/09/14.

UNiversité des SCIENCES en Ligne (UNISCIEL, Université Lille1) Structure des solides, <http://uel.unisciel.fr/index.html>.

Dernière consultation le 12/08/16.

Autres sources

Comm. Pers., Beyssac O., 2013.

Table des illustrations

Liste des figures

Figure 1 : Maille conventionnelle du diamant (Grande Encyclopédie Larousse, 2014).....	8
Figure 2 : Arrangement des tétraèdres dans la maille du diamant (Crystal Maker).....	8
Figure 3 : Illustration de la relation entre taux de croissance et driving force (modifié d'après Sunagawa, 2005)	9
Figure 4: Diagramme du taux de croissance en fonction de la driving force (Sunagawa, 2005).	9
Figure 5 : Schéma de diamants à croissance mixte cuboïde (modifié d'après Rondeau et al., 2004).	10
Figure 6 : Diamant formé d'un cœur octaédrique et d'une couche externe cuboïde (Kaminsky et al., 2004).	11
Figure 7 : Diamant formé d'un cœur cuboïde et d'une couche externe octaédrique (Rondeau et al., 2007).....	11
Figure 8 : Diamant astérié polis, 10,01 ct (Darley et al., 2009).	11
Figure 9 : Cœur d'un diamant brut de type IaAB riche en hydrogène (GGTL Laboratories, 2014).	11
Figure 10 : Relation entre la forme octaédrique et la macle dite « du spinelle » (Fritsch, 1996).	12
Figure 11 : Microfractures observées en lumière polarisée au microscope (Rakovan et al., 2014)..	13
Figure 12 : Détail d'un secteur cuboïde du Rhodesian Star (Hainschwang et al., 2014b).....	13
Figure 13 : Tubes vides rectangulaires dans un diamant rose (Crowningshield, 1992).....	13
Figure 14 : Canaux de dissolution à section en forme de goutte dans un diamant astérié (Emerson, 2009).....	13
Figure 15 : Centre C (Breeding & Shigley, 2009).....	14
Figure 16 : Agrégat A (Breeding & Shigley, 2009).	15
Figure 17 : Agrégat B (Breeding & Shigley, 2009).	15
Figure 18 : Spectre infrarouge d'un diamant « pur » (modifié d'après Massi, 2006).....	17
Figure 19 : Spectres infrarouges de diamants de type IIa et IIb (modifié d'après Breeding & Shigley, 2009).	18
Figure 20 : Représentation simplifiées de la structure d'un diamant de type IIa (Breeding & Shigley, 2009).....	18
Figure 21 : Représentation simplifiées de la structure d'un diamant de type IIa (Breeding & Shigley, 2009).....	18
Figure 22 : Représentation de la structure de diamants de type IaA et IaB (Breeding & Shigley, 2009).....	19
Figure 23 : Représentation simplifiées de la structure d'un diamant de type Ib (Breeding & Shigley, 2009).....	19
Figure 24 : Structure d'un diamant de type Ib comportant un atome d'azote isolé, (Vleeschdrager, 2013).	20
Figure 25 : Migration des atomes d'azote (d'après Breeding & Shigley, 2009).	20
Figure 26 : Lames de clivage taillées dans des diamants à croissance mixte (Rondeau et al., 2004).....	21
Figure 27 : Luminescence vert-jaune des secteurs cuboïdes d'un diamant astérié (GGTL Laboratories, 2014)...	22
Figure 28 : Diamant à croissance mixte observé aux UVL (photo A. Delaunay).....	22
Figure 29 : Spectre d'absorption UV-Visible des trois lames de diamant étudiées (Rondeau et al., 2004).....	23
Figure 30 : Spectre IR de secteurs cuboïde et octaédrique d'un diamant astérié (Rondeau et al., 2004).	24
Figure 31 : Spectre IR de secteurs cuboïde et octaédrique d'un diamant astérié (Smit et al., 2016).	24
Figure 32 : Spectre Raman d'un diamant pur (Zaitsev, 2001).	26
Figure 33 : Diamant astérié observé en cathodoluminescence (Kaminsky et al., 2004).	27
Figure 34 : Diamant astérié observé en cathodoluminescence (Howell et al., 2013).....	27
Figure 35 : Photographie des échantillons en lumière blanche (halogène).....	28
Figure 36 : Jonction très nette entre les secteurs octaédrique et cuboïde (échantillon MSC67).	33
Figure 37 : Inclusions discoïdes allongées dans le secteur cuboïde de diamant MSC67.	34
Figure 38 : Inclusions discoïdes de tailles variables dans le secteur cuboïde de diamant MSC67.	34
Figure 39 : Inclusions discoïdes extrêmement petites dans le secteur cuboïde de l'échantillon MSC25.	35
Figure 40 : Inclusions discoïdes que l'on aperçoit dans tout le volume de l'échantillon MSC20.	35
Figure 41 : Photographie représentant la diversité du centre des diamants astériés.....	36
Figure 42 : Le centre de l'échantillon MSC67.....	37
Figure 43 : Agrandissement d'une partie du centre du diamant MSC67.....	37
Figure 44 : Inclusions allongées et prismatiques affleurant à la surface de l'échantillon MSC19.....	38

Figure 45 : Inclusion allongée et prismatique dans le secteur octaédrique du diamant MSC18.....	39
Figure 46 : Inclusion allongée dans le centre octaédrique du diamant MSC25.....	39
Figure 47 : Inclusion octaédrique, opaque avec un éclat métallique au centre de l'échantillon MSC59.....	39
Figure 48 : Au centre de l'échantillon MSC18, deux inclusions noires trapues.....	40
Figure 49 : Echantillon MSC6 en LPNA (à gauche) et en LPA (à droite).....	40
Figure 50 : Echantillon MSC6 en LPA en position initiale (à gauche) puis avec une rotation de 45° (à droite).....	41
Figure 51 : Echantillon MSC67 en LPA en position initiale (à gauche) puis avec une rotation de 45° (à droite)...	41
Figure 52 : Spectre d'absorption UV-Visible des secteurs cuboïde et octaédrique de l'échantillon MSC1.....	43
Figure 53 : Spectre d'absorption UV-Visible des secteurs cuboïde et octaédrique de l'échantillon MSC3.....	43
Figure 54 : Spectre d'absorption UV-Visible des secteurs cuboïdes des échantillons MSC1 et MSC3.....	43
Figure 55 : Spectre infrarouge des secteurs cuboïde et octaédrique du diamant MSC25.....	44
Figure 56 : Spectre IR des secteurs cuboïde et octaédrique du diamant MSC25 entre 1000 cm ⁻¹ et 1500 cm ⁻¹	45
Figure 57 : Spectre IR des secteurs cuboïde et octaédrique du diamant MSC25 entre 1350 cm ⁻¹ et 1600 cm ⁻¹	46
Figure 58 : Absorptions IR de l'échantillon MSC25 entre 2770 cm ⁻¹ et 3220 cm ⁻¹	46
Figure 59 : Absorptions IR de l'échantillon MSC25 entre 2350 et 3150 cm ⁻¹	47
Figure 60 : Spectre IR du secteur octaédrique des échantillons MSC5 et MSC25.....	48
Figure 61 : Spectre IR du secteur octaédrique des échantillons MSC6 et MSC18.....	48
Figure 62 : Spectre IR du secteur octaédrique de l'échantillon MSC1.....	48
Figure 63 : Spectre IR des secteurs cuboïdes de certains échantillons montrant le pic à 1580 cm ⁻¹	49
Figure 64 : Spectre IR des secteurs cuboïdes de certains échantillons montrant le pic à 2812 cm ⁻¹	50
Figure 65 : Spectre IR des secteurs cuboïdes de certains échantillons montrant les pics à 3079 et 3255 cm ⁻¹	50
Figure 66 : Spectre IR des secteurs cuboïdes de certains échantillons montrant le pic vers 1530 cm ⁻¹	51
Figure 67 : Spectre IR des secteurs cuboïdes de certains échantillons montrant les pics à 1363 et 1499 cm ⁻¹	51
Figure 68 : Spectre IR des secteurs cuboïdes de certains échantillons montrant le pic à 3310 cm ⁻¹	52
Figure 69 : Spectre IR des secteurs cuboïdes de certains échantillons montrant les pics à 3144 et 3154 cm ⁻¹	52
Figure 70 : Echantillon MSC18 observé en cathodoluminescence au MEB.....	54
Figure 71 : Détail de l'échantillon MSC18 en cathodoluminescence au MEB.....	55
Figure 72 : Echantillon MSC2 observé en cathodoluminescence au MEB.....	55
Figure 73 : Echantillon MSC4 observé en cathodoluminescence au MEB.....	56
Figure 74 : Echantillon MSC12 observé en cathodoluminescence au MEB.....	57
Figure 75 : Surface d'un secteur cuboïde de l'échantillon MSC1 observée en cathodoluminescence au MEB.....	58
Figure 76 : Photographie MEB de canaux à parois lisses affleurant à la surface de l'échantillon MSC19.....	59
Figure 77 : Photographie MEB d'un canal affleurant à la surface de l'échantillon MSC67.....	60
Figure 78 : Diamants astériés MSC1, MSC2 et MSC4 observés au DiamondView®.....	61
Figure 79 : Diamants astériés MSC19, MSC20, MSC25 et MSC59 observés au DiamondView®.....	62
Figure 80 : Diamants astériés MSC67, MSC 12 et MSC18 observés au DiamondView®.....	63
Figure 81 : Echantillons MSC3, MSC5 et MSC6 observés au DiamondView®.....	64
Figure 82 : Cartographie Raman de la variation de la FWHM du pic à 1331 cm ⁻¹ de l'échantillon MSC1.....	65
Figure 83 : Cartographie Raman de la variation de la FWHM du pic à 1331 cm ⁻¹ dans l'échantillon MSC67.....	66
Figure 84 : Spectre de photoluminescence des secteurs octaédrique et cuboïde du diamant MSC1.....	67
Figure 85 : Spectre de photoluminescence des secteurs octaédrique et cuboïde du diamant MSC3.....	67
Figure 86 : Spectre de fluorescence X du secteur octaédrique de l'échantillon MSC1.....	68
Figure 87 : Spectre de fluorescence X du secteur cuboïde de l'échantillon MSC1.....	68
Figure 88 : Spectre de fluorescence X du secteur cuboïde de l'échantillon MSC3.....	68
Figure 89 : Saphir Star of Asia de 330 ct, Museum National d'Histoire Naturelle Washington D.C. (GIA, 2014)..	70
Figure 90 : Emeraude trapiche de 0,80 carats, Mines de Muzo (Harshil, 2011).	71
Figure 91 : Disques de décollement bruns dans un quartz synthétique chauffé (échantillon UPMC).	73
Figure 92 : Teintes de biréfringence de l'échelle de Newton-Lévi (Université du Maine, 2014).	74
Figure 93 : Diamant à croissance mixte, 1,99 ct, collection particulière (Bariand & Poirot, 1998).....	75

<i>Figure 94 : Quand deux lamelles maclées se rencontrent, un canal de Rose apparaît (Seeger, 2007)</i>	<i>75</i>
<i>Figure 95 : Schéma d'un échantillon de diamant astérié</i>	<i>76</i>
<i>Figure 96 : Forme des secteurs de croissance en fonction de du taux de croissance (d'après Sunagawa, 2005) .</i>	<i>78</i>

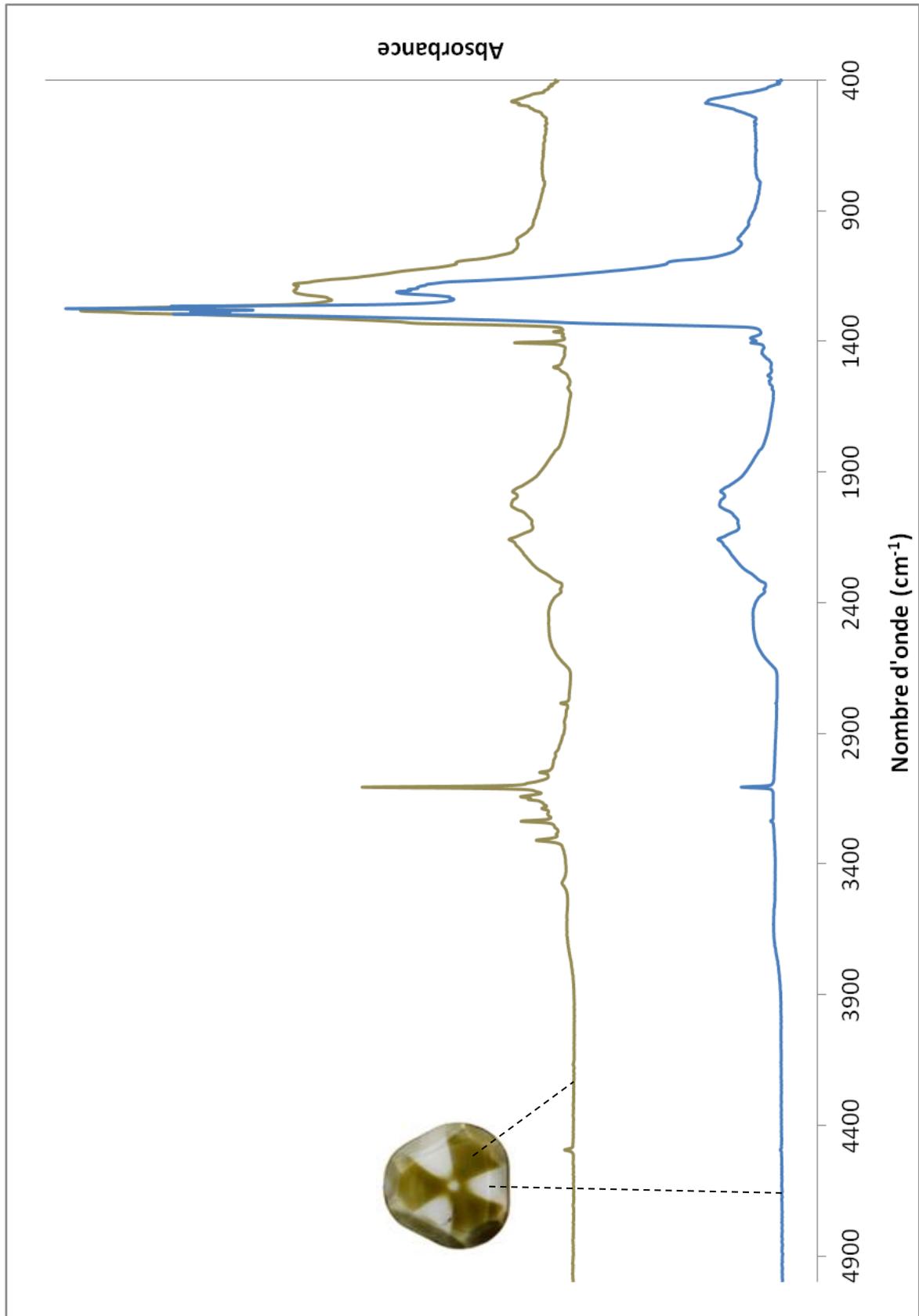
Liste des tableaux

<i>Tableau 1 : Principales absorptions du diamant dans le domaine infrarouge et leur interprétation.</i>	<i>25</i>
<i>Tableau 2 : Dimensions et description des échantillons étudiés.</i>	<i>29</i>
<i>Tableau 3 : Résultats des observations aux UV courts (254 nm) et aux UV longs (365 nm).</i>	<i>42</i>
<i>Tableau 4 : Comparaison de la hauteur de la raie à 3107 cm⁻¹ par rapport à la bande large à 2476 cm⁻¹.</i>	<i>47</i>
<i>Tableau 5 : Répartition des absorptions infrarouges observées dans les diamants astériés.</i>	<i>53</i>

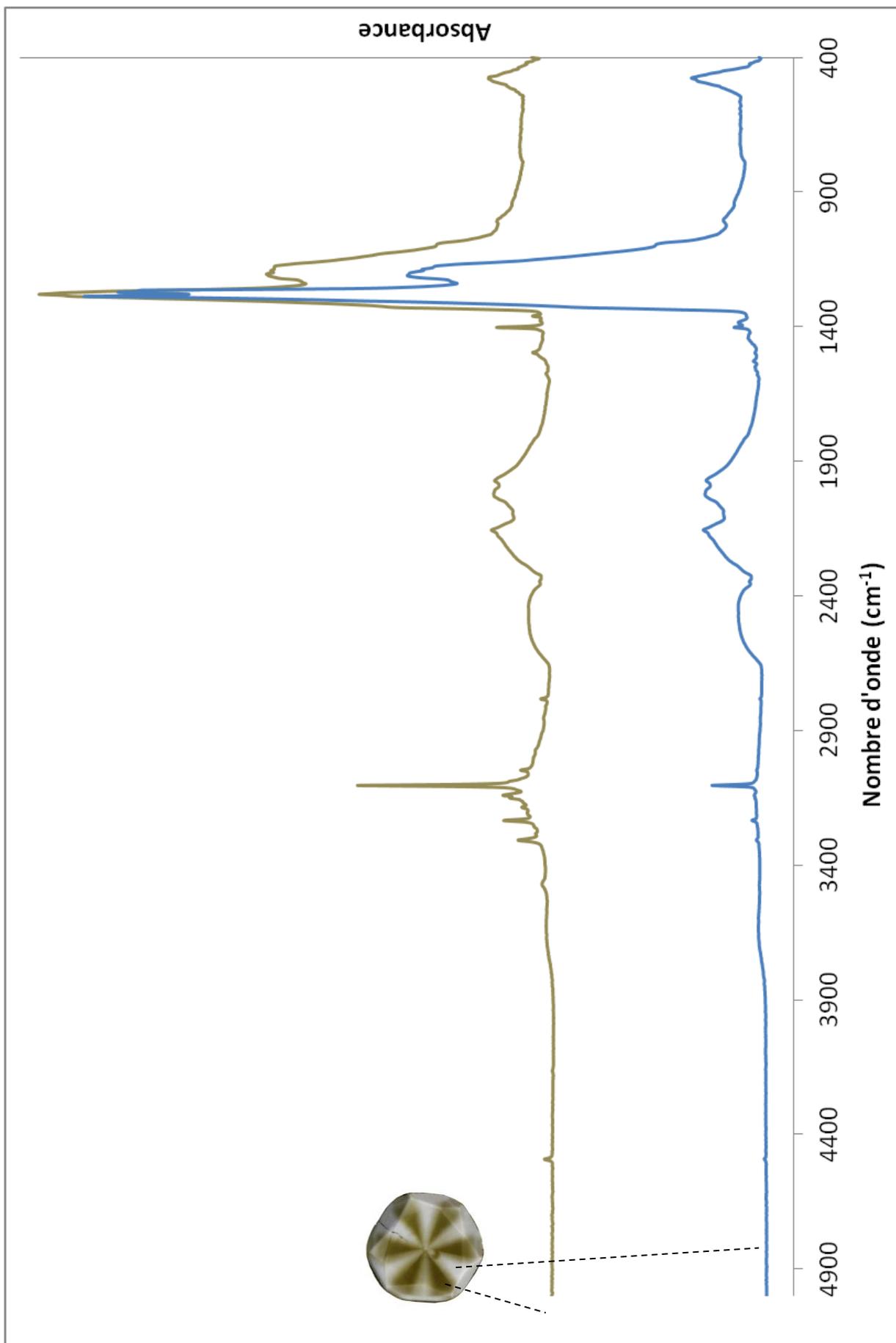
Annexes

Annexe 1 : Spectres infrarouges des diamants astériés étudiés.....	p. 90
Annexe 2 : Photographies par Microscopie Electronique à Balayage.....	p. 101
Annexe 3 : Spectres de fluorescence X.....	p. 109
Annexe 4 : Article publié en 2016 dans <i>Diamond & Related Materials</i>	p. 112

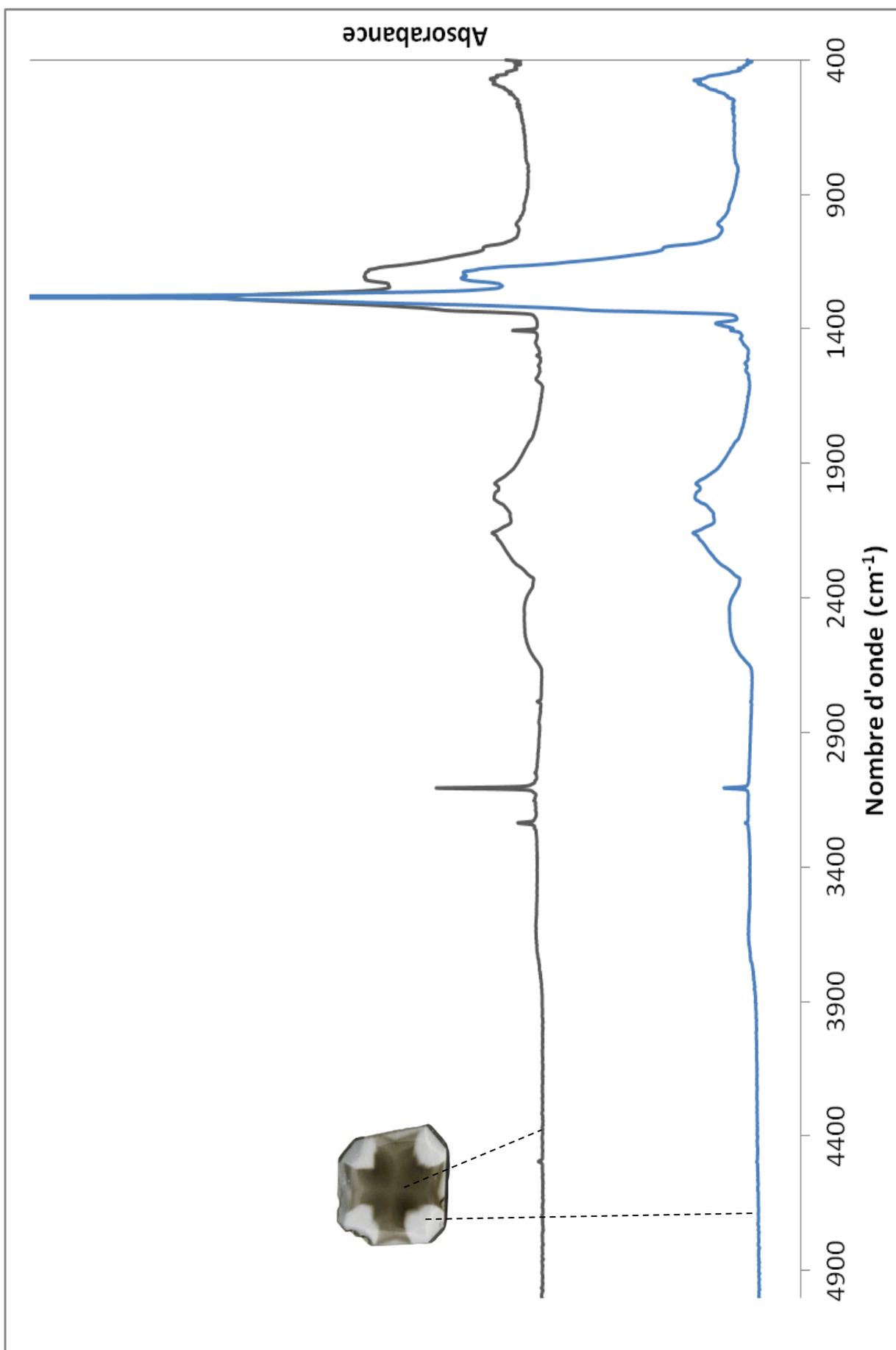
Annexe 1 : Spectres infrarouges des diamants astériés étudiés



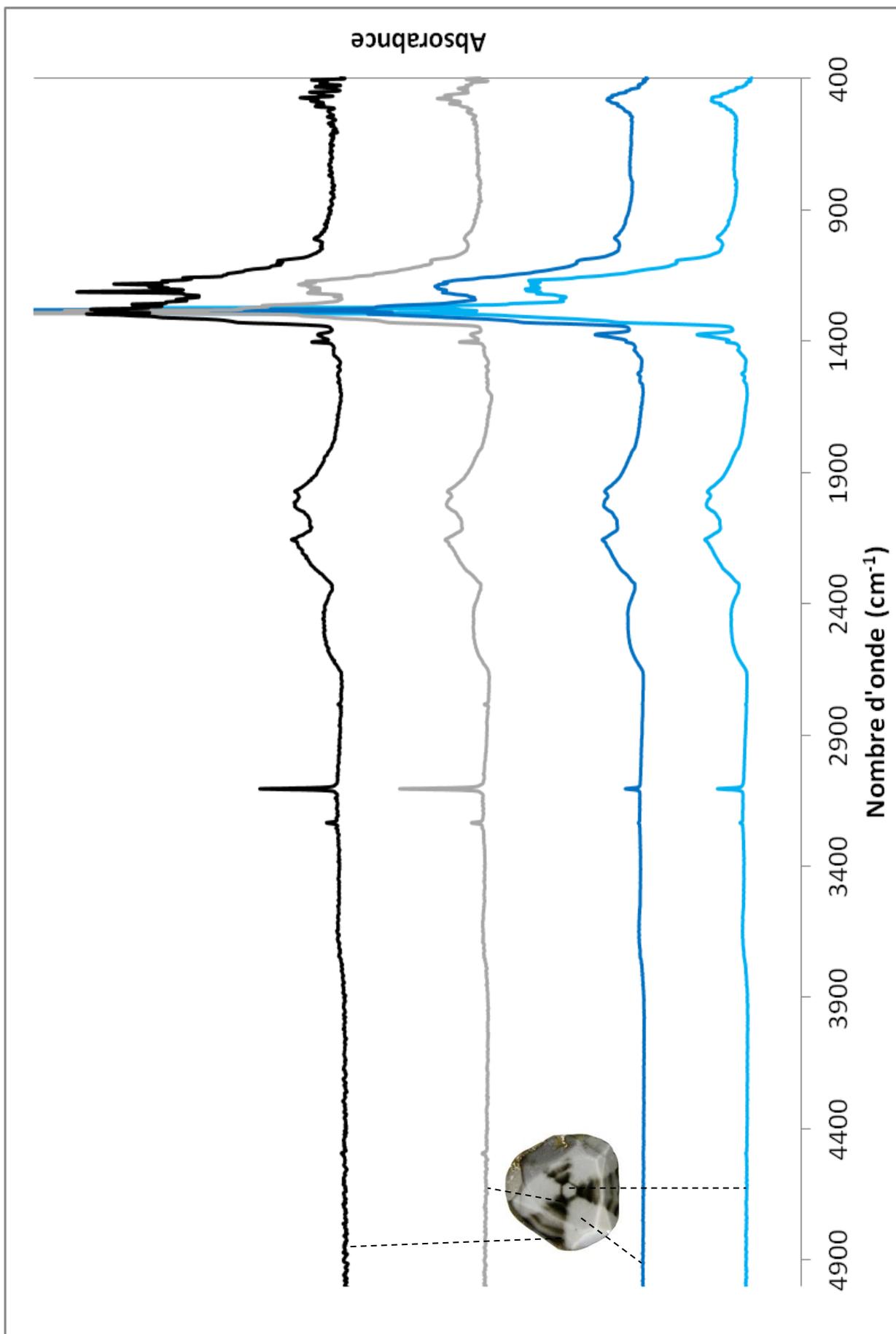
Annexe 1.1 : Spectres infrarouges du secteur cuboïde et octaédrique de l'échantillon MSC1.



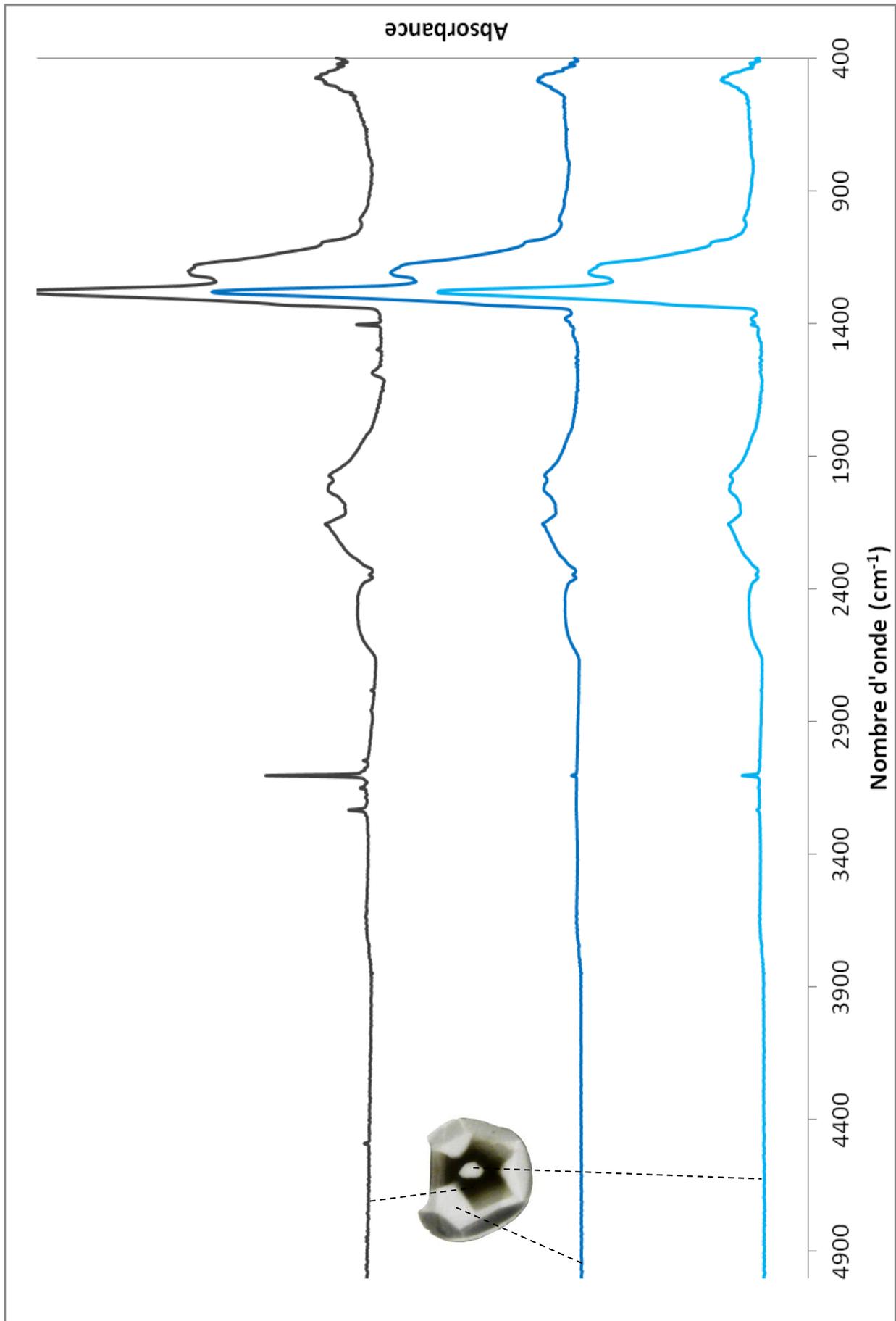
Annexe 1.2 : Spectres infrarouges du secteur cuboïde et octaédrique de l'échantillon MSC2.



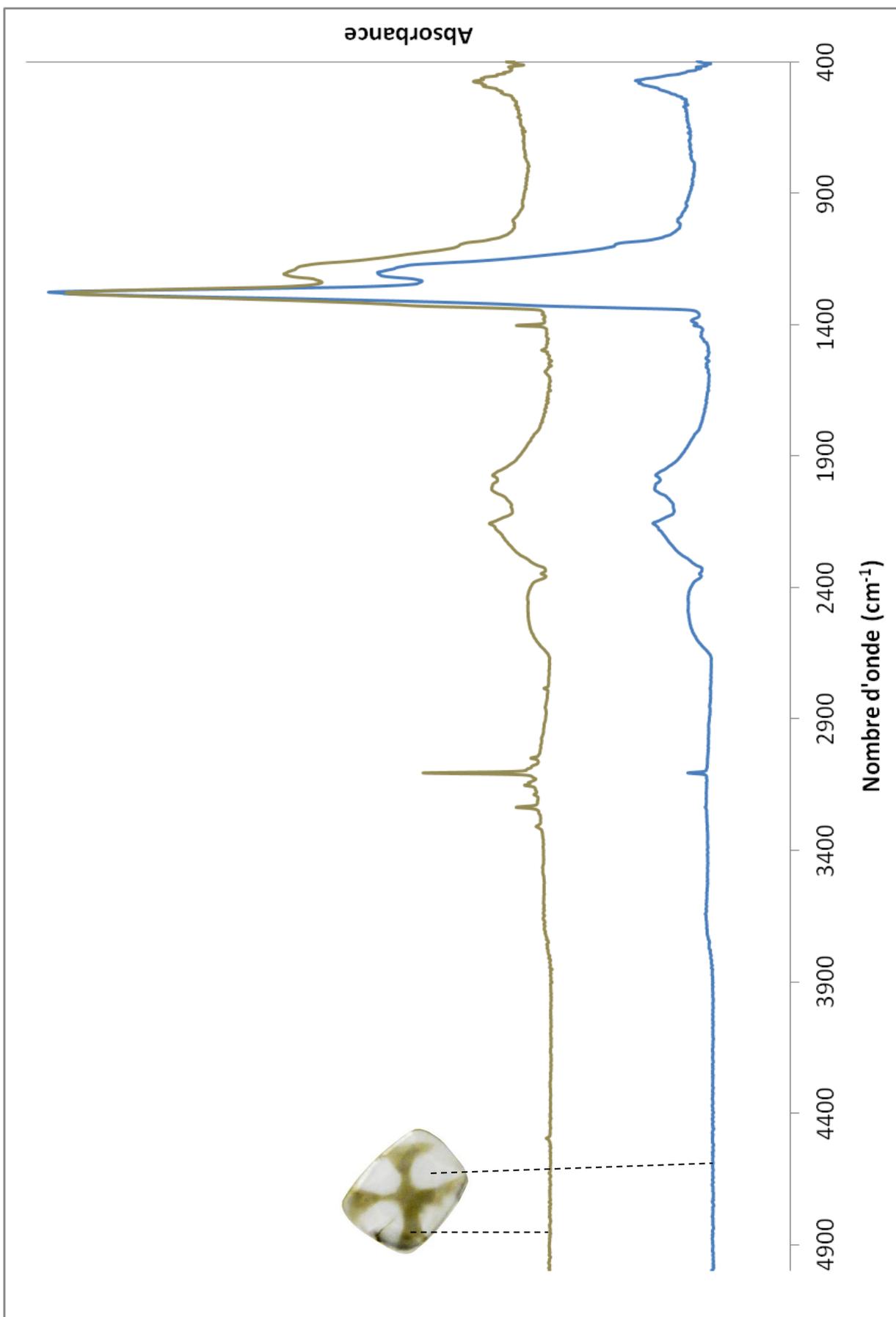
Annexe 1.3 : Spectres infrarouges du secteur cuboïde et octaédrique de l'échantillon MSC3.



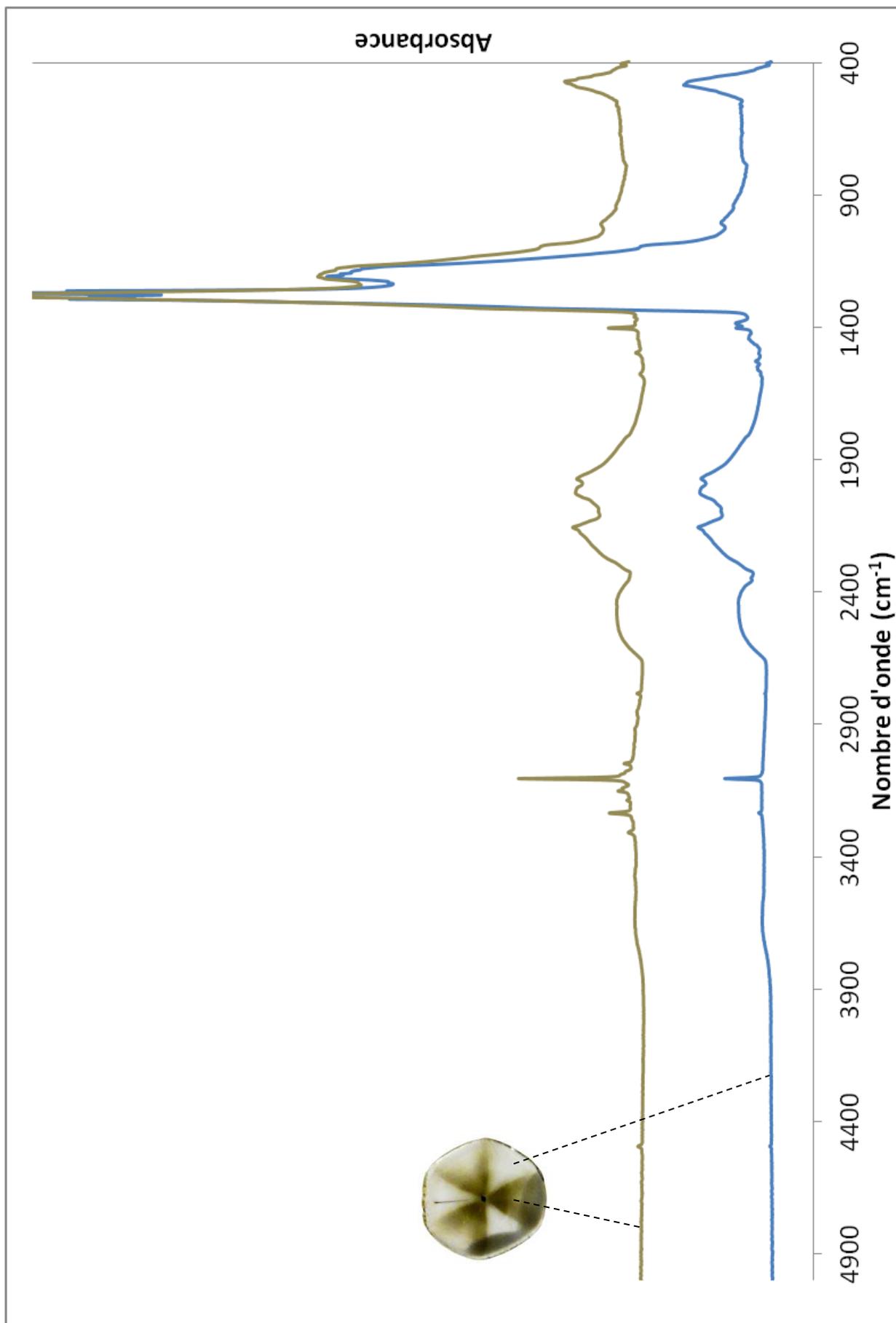
Annexe 1.4 : Spectres infrarouges du secteur cuboïde et octaédrique de l'échantillon MSC4.



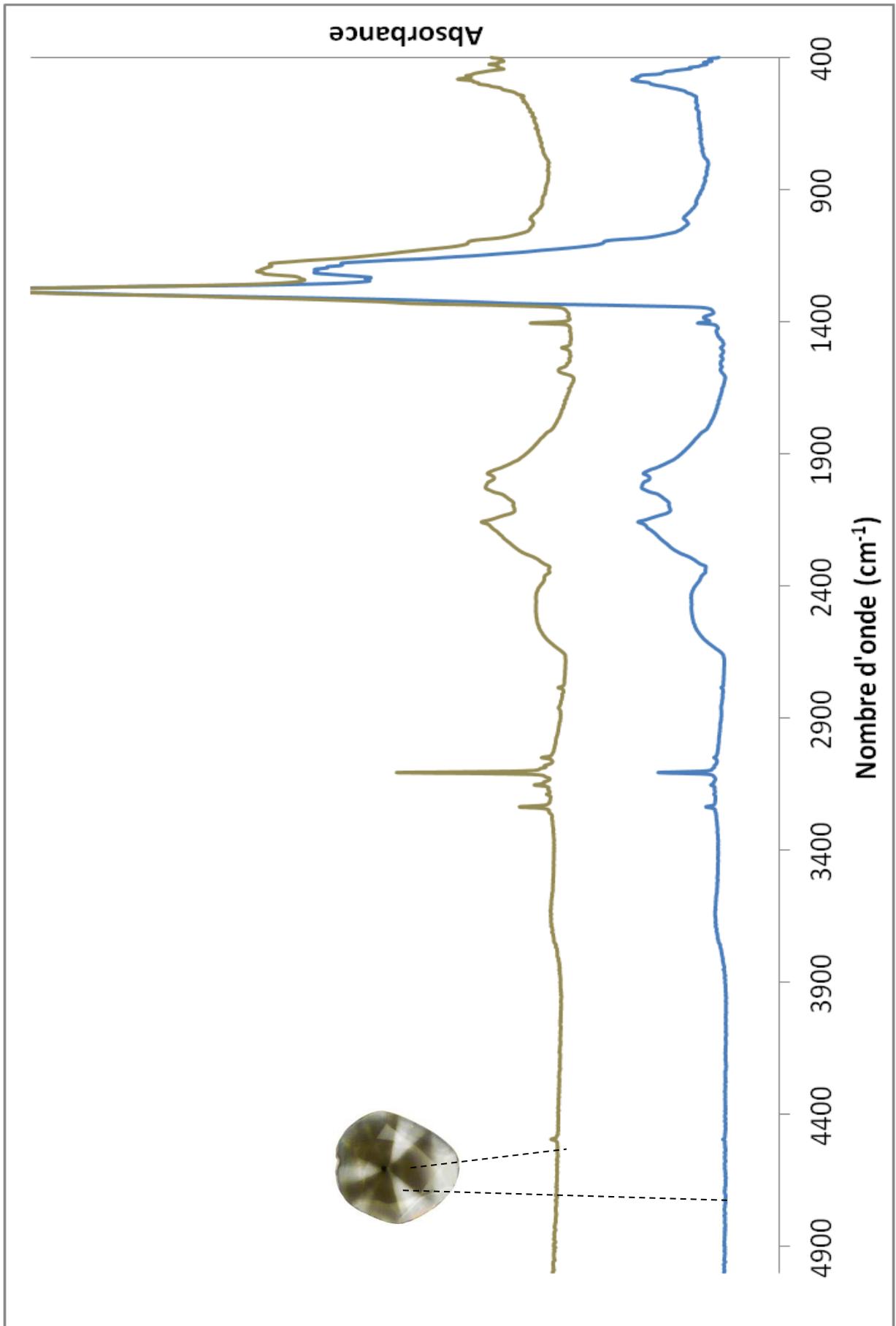
Annexe 1.5 : Spectres infrarouges du secteur cuboïde et octaédrique de l'échantillon MSC5.



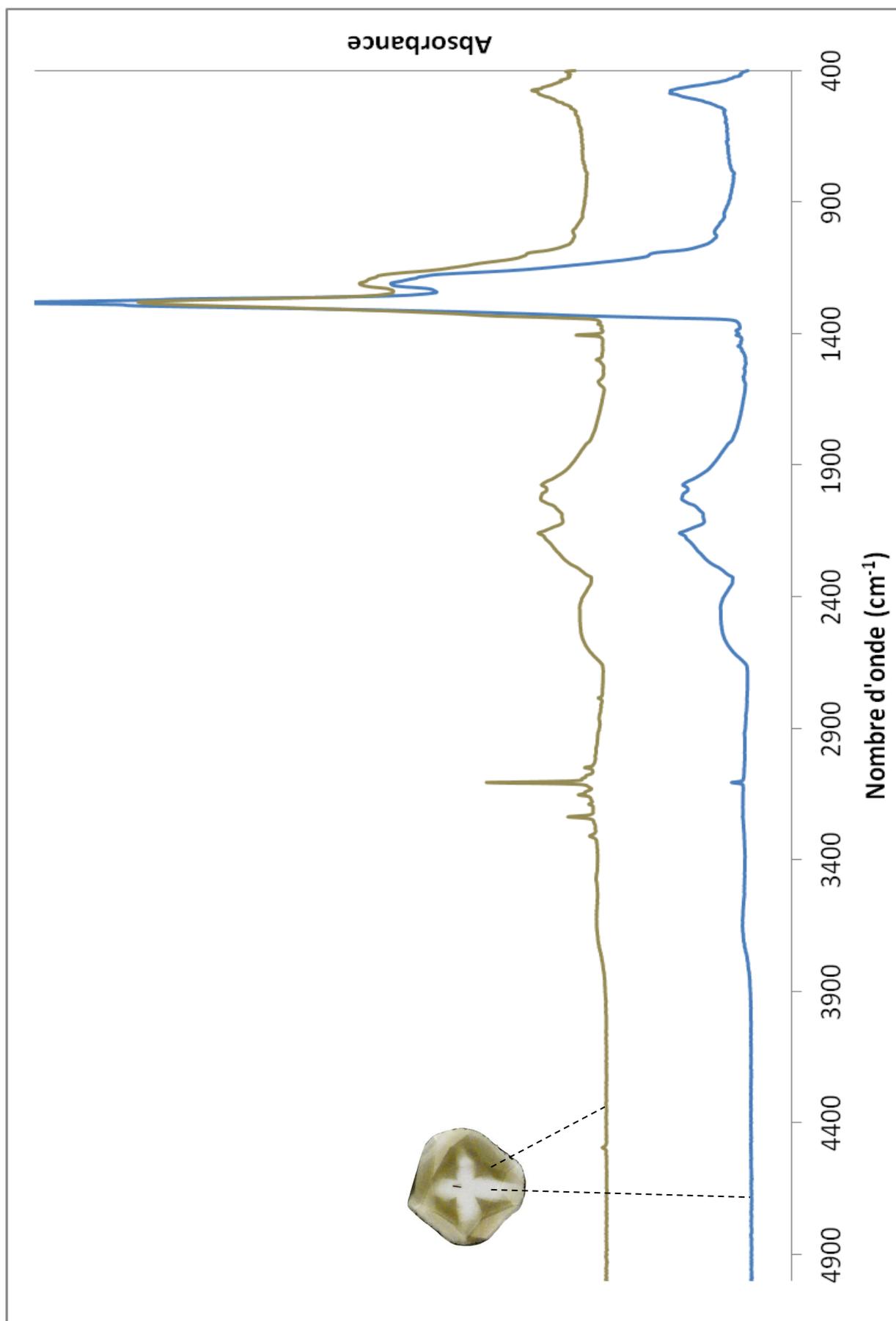
Annexe 1.6 : Spectres infrarouges du secteur cuboïde et octaédrique de l'échantillon MSC6.



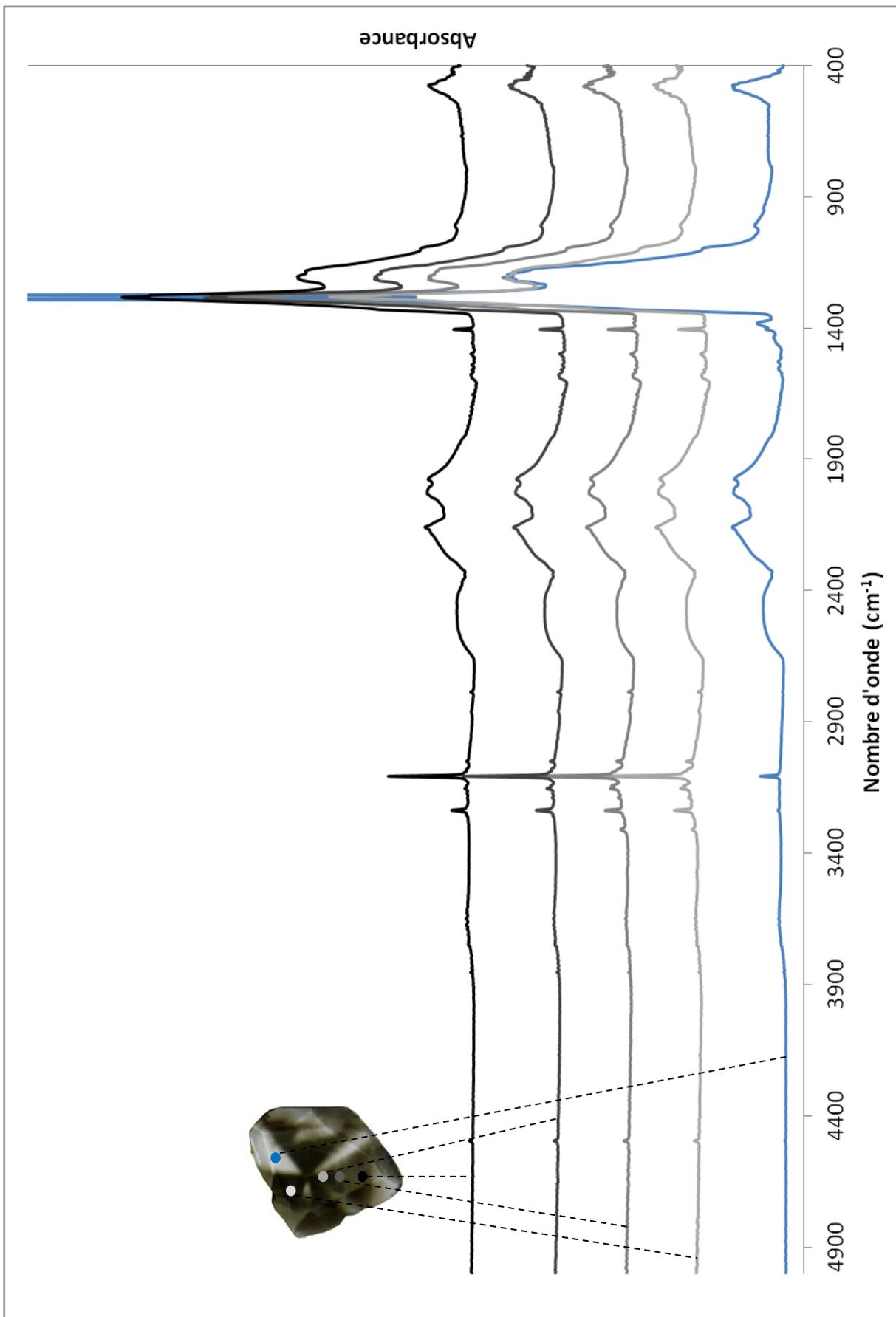
Annexe 1.7 : Spectres infrarouges du secteur cuboïde et octaédrique de l'échantillon MSC18.



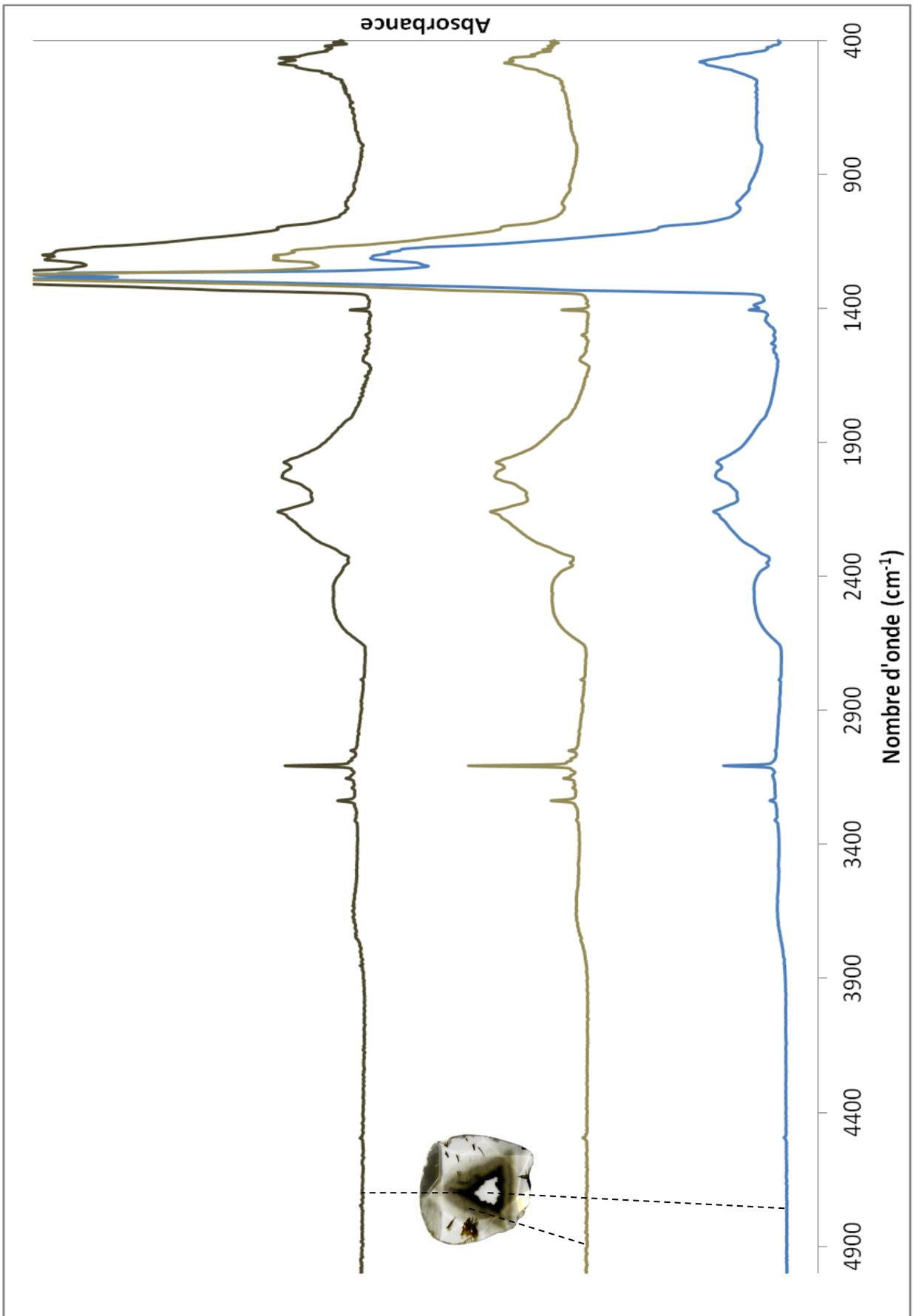
Annexe 1.9 : Spectres infrarouges du secteur cuboïde et octaédrique de l'échantillon MSC20.



Annexe 1.10 : Spectres infrarouges du secteur cuboïde et octaédrique de l'échantillon MSC25.



Annexe 1.11 : Spectres infrarouges du secteur cuboïde et octaédrique de l'échantillon MSC59.



Annexe 1.12 : Spectres infrarouges du secteur cuboïde et octaédrique de l'échantillon MSC67.

Annexe 2 : Photographies par Microscopie Electronique à Balayage

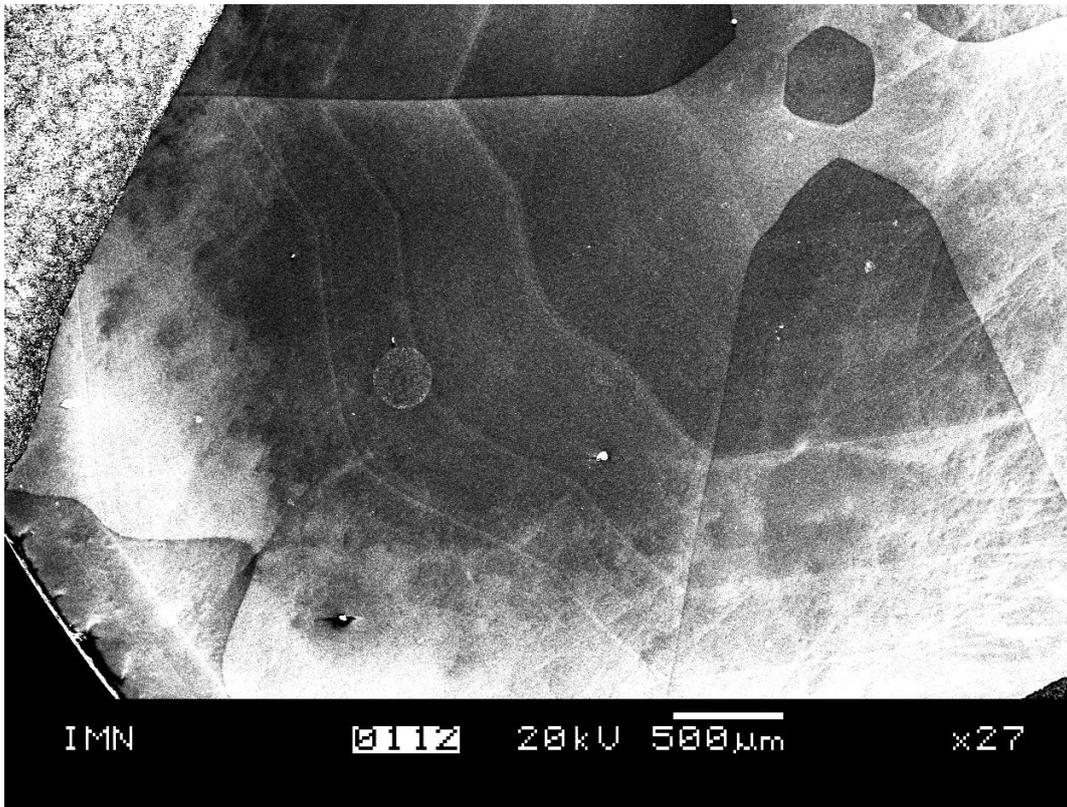


Figure 2.1 : Echantillon MSC1 observé en cathodoluminescence au MEB.

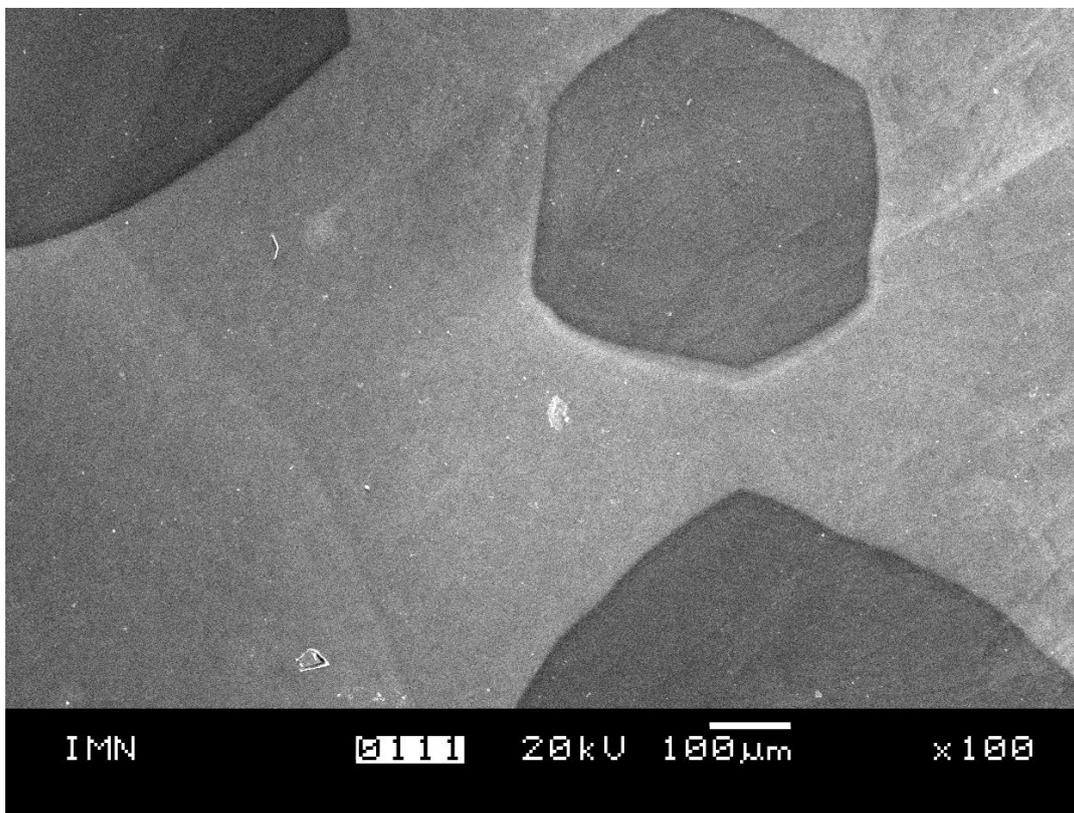


Figure 2.2 : Détail de l'échantillon MSC1 observé en cathodoluminescence au MEB.

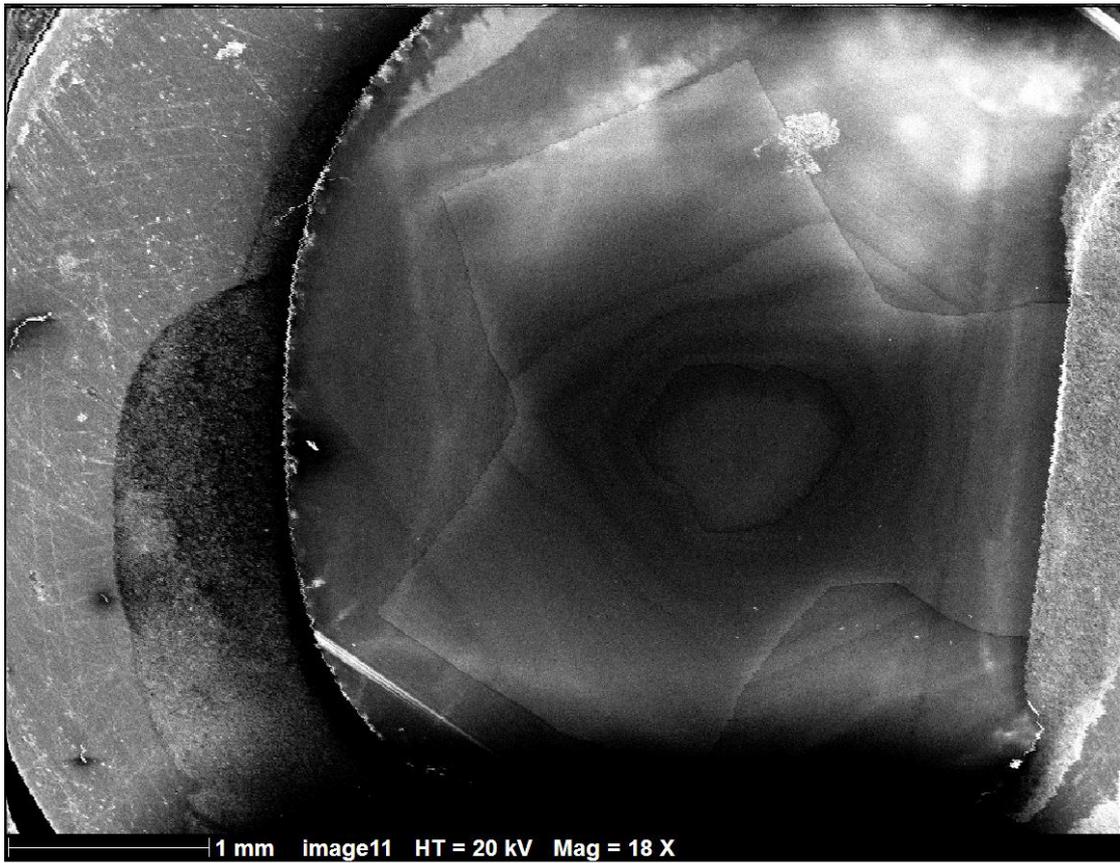


Figure 2.3 : Echantillon MSC5 observé en cathodoluminescence au MEB.

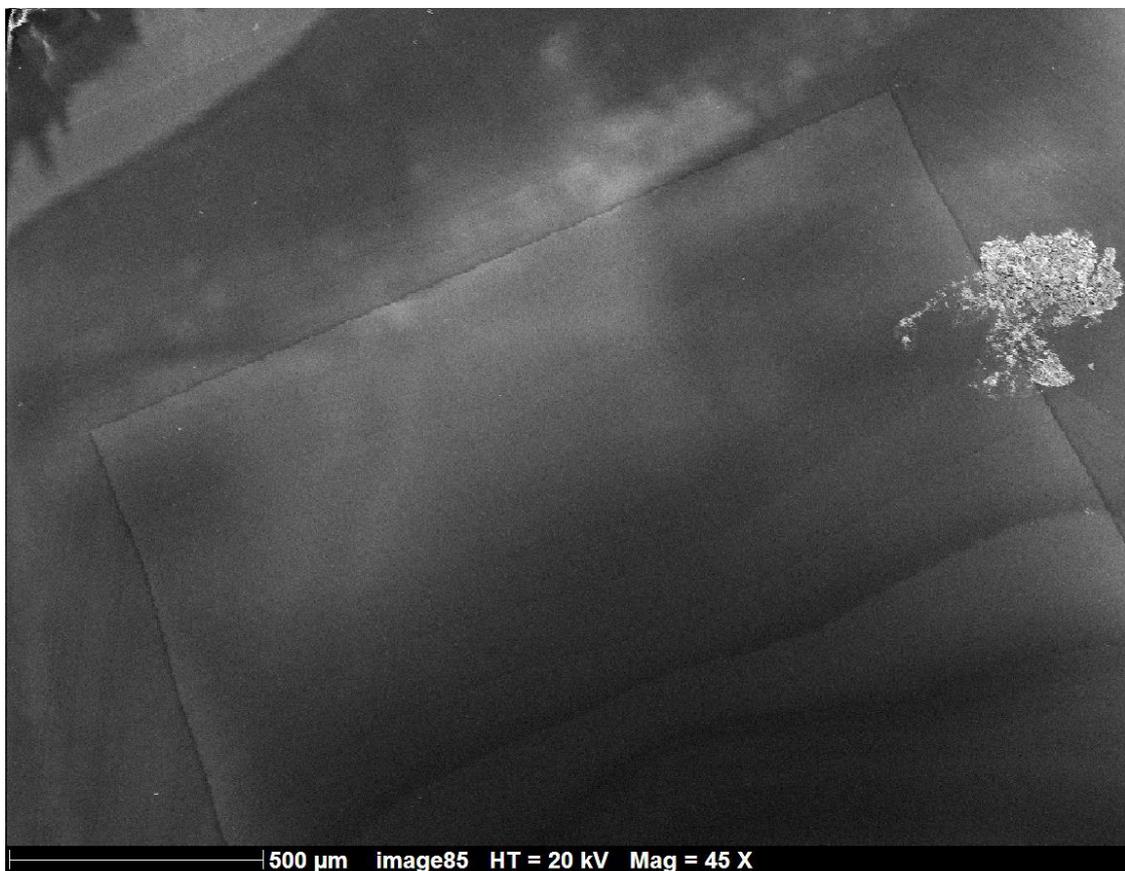


Figure 2.4 : Détail de l'échantillon MSC5 observé en cathodoluminescence au MEB.

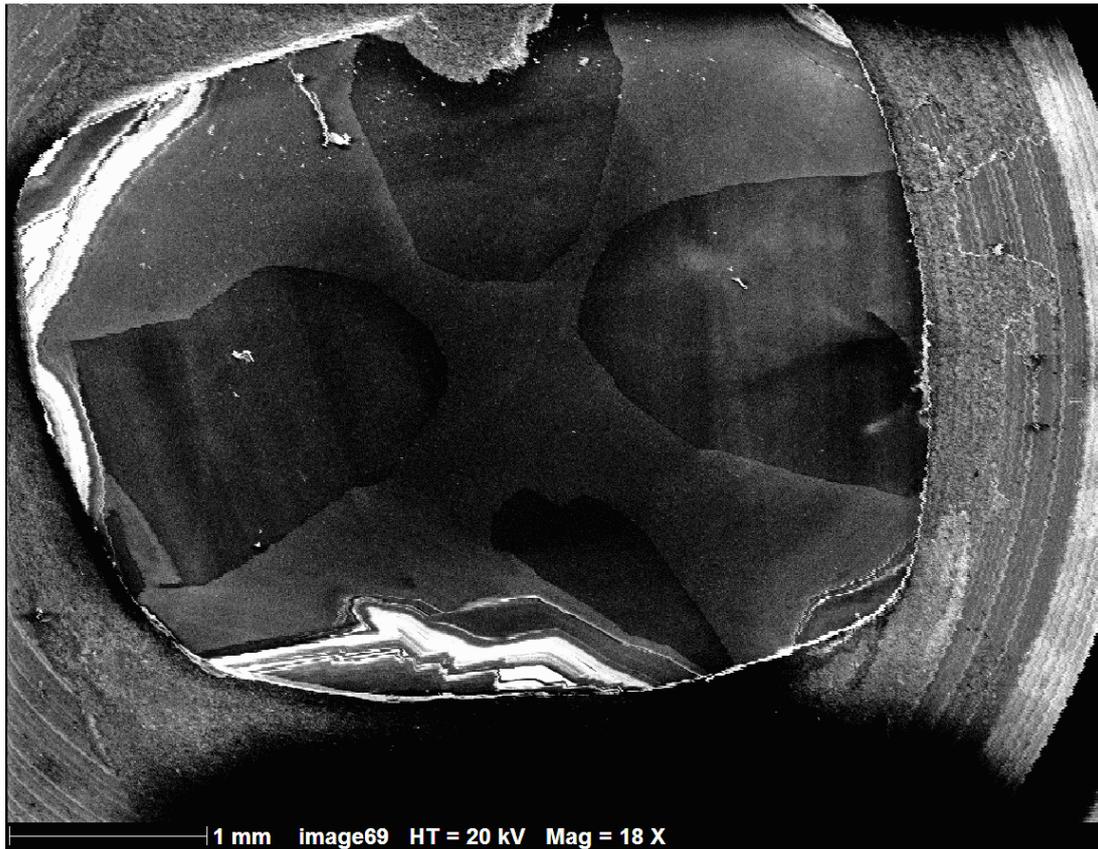


Figure 2.5 : Echantillon MSC6 observé en cathodoluminescence au MEB.

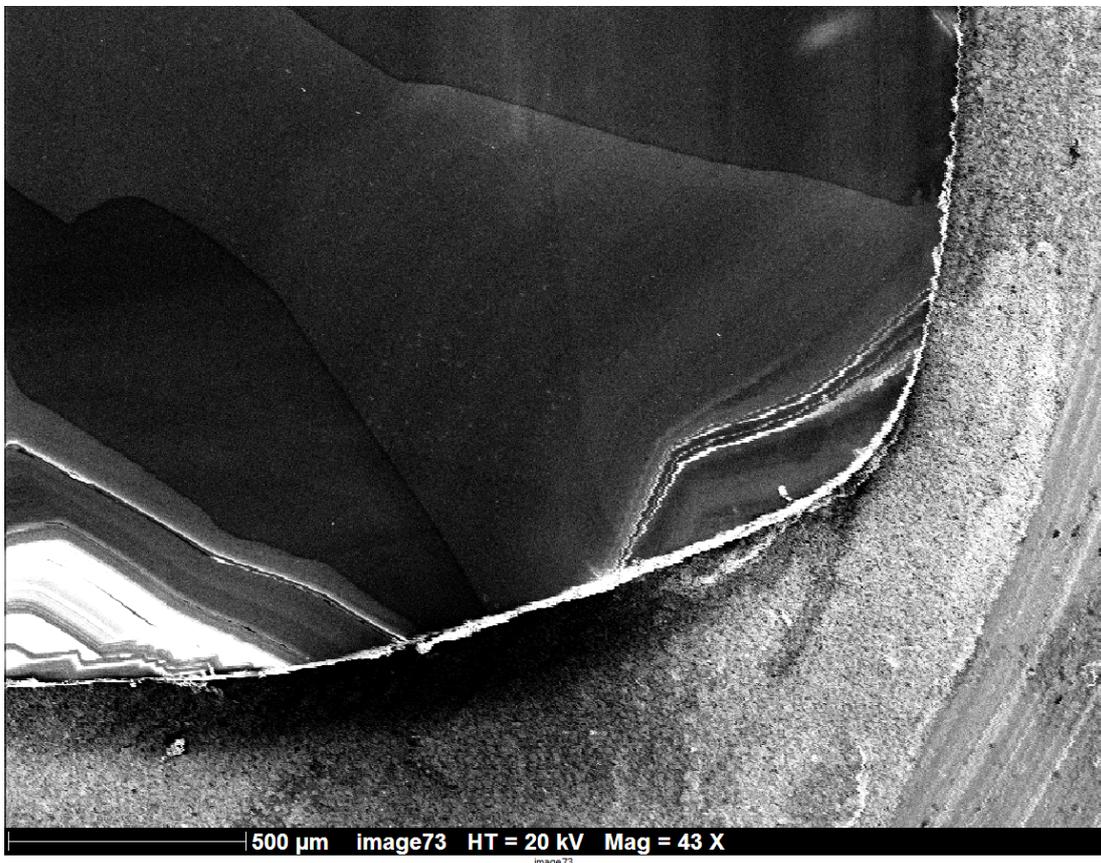


Figure 2.6 : Détail de l'échantillon MSC6 observé en cathodoluminescence au MEB.

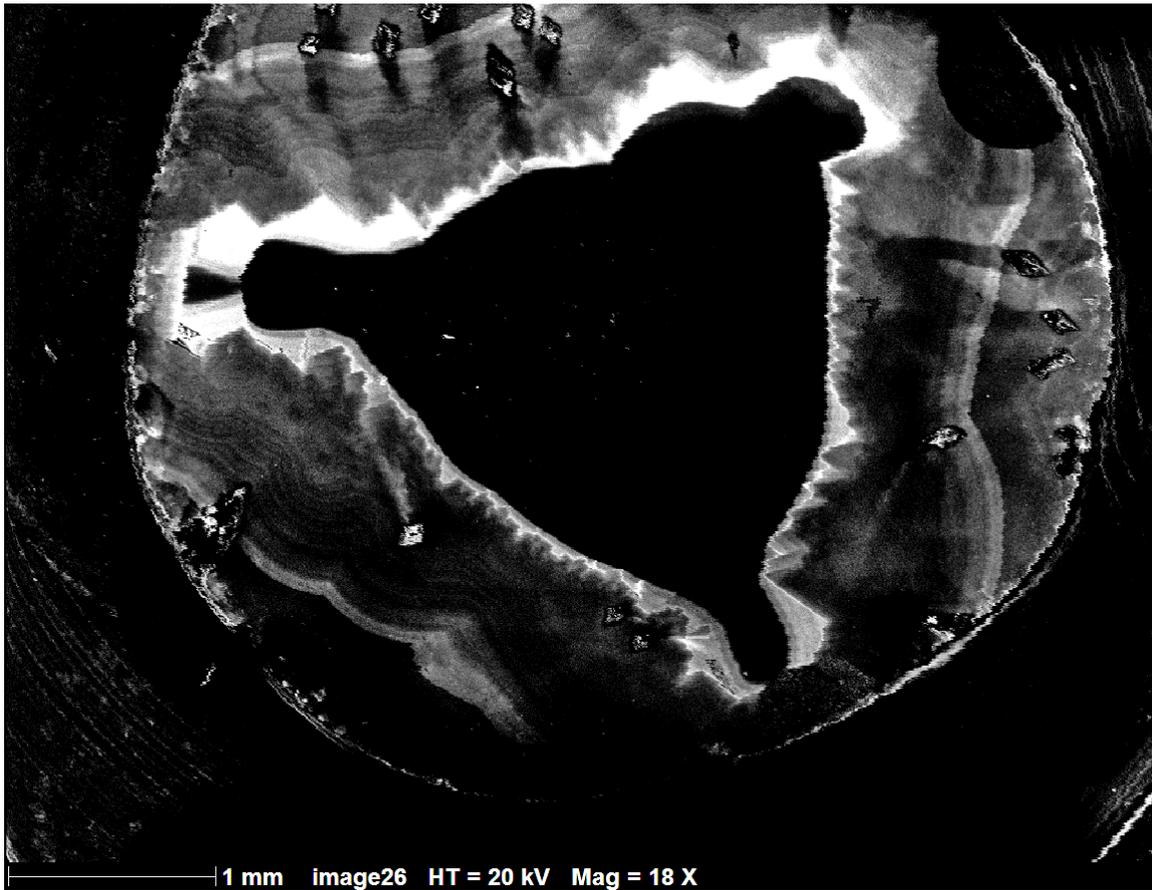


Figure 2.7 : Echantillon MSC19 observé en cathodoluminescence au MEB.

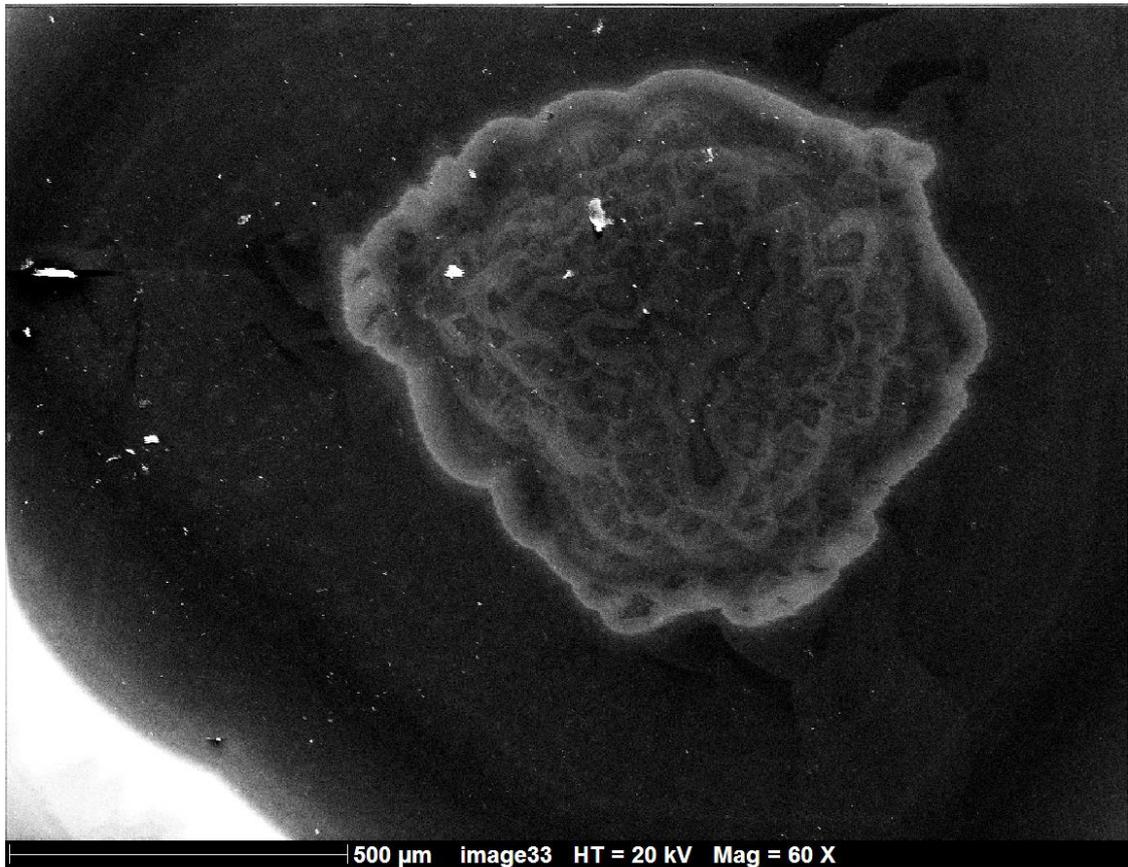


Figure 2.8 : Détail du centre de l'échantillon MSC19 observé en cathodoluminescence au MEB.

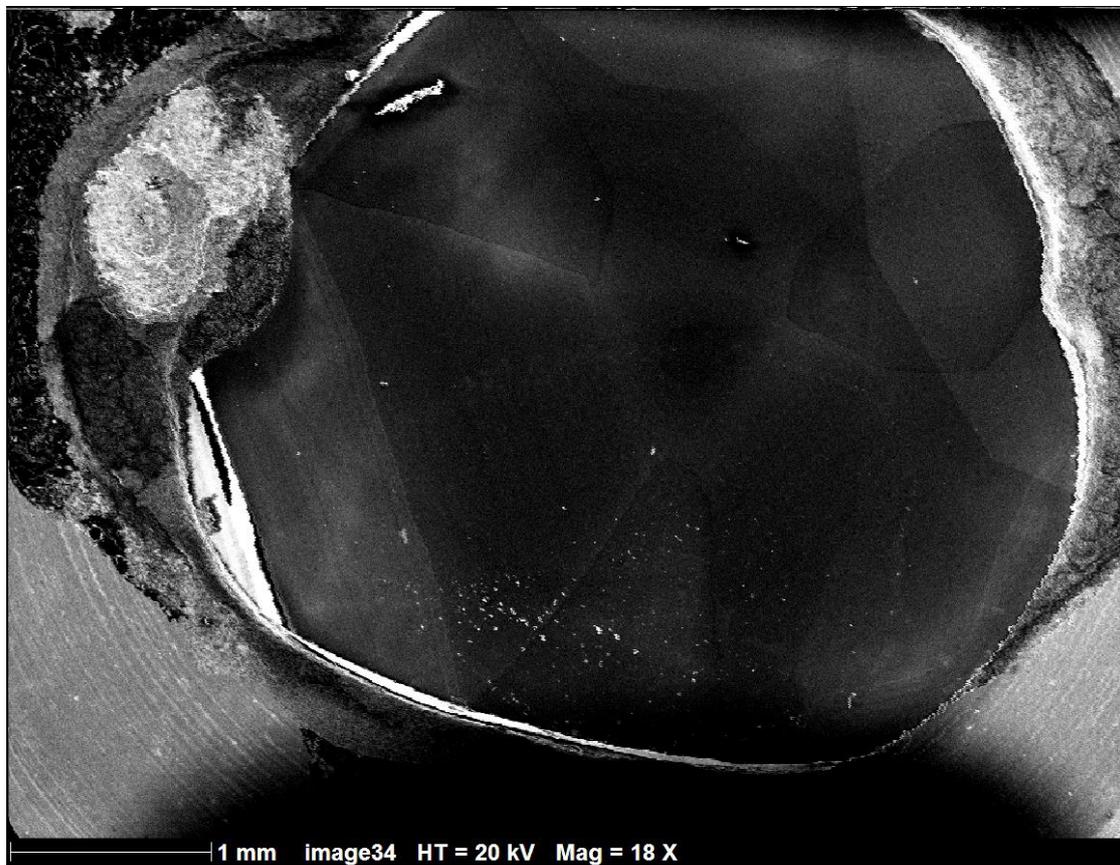


Figure 2.9 : Echantillon MSC20 observé en cathodoluminescence au MEB.

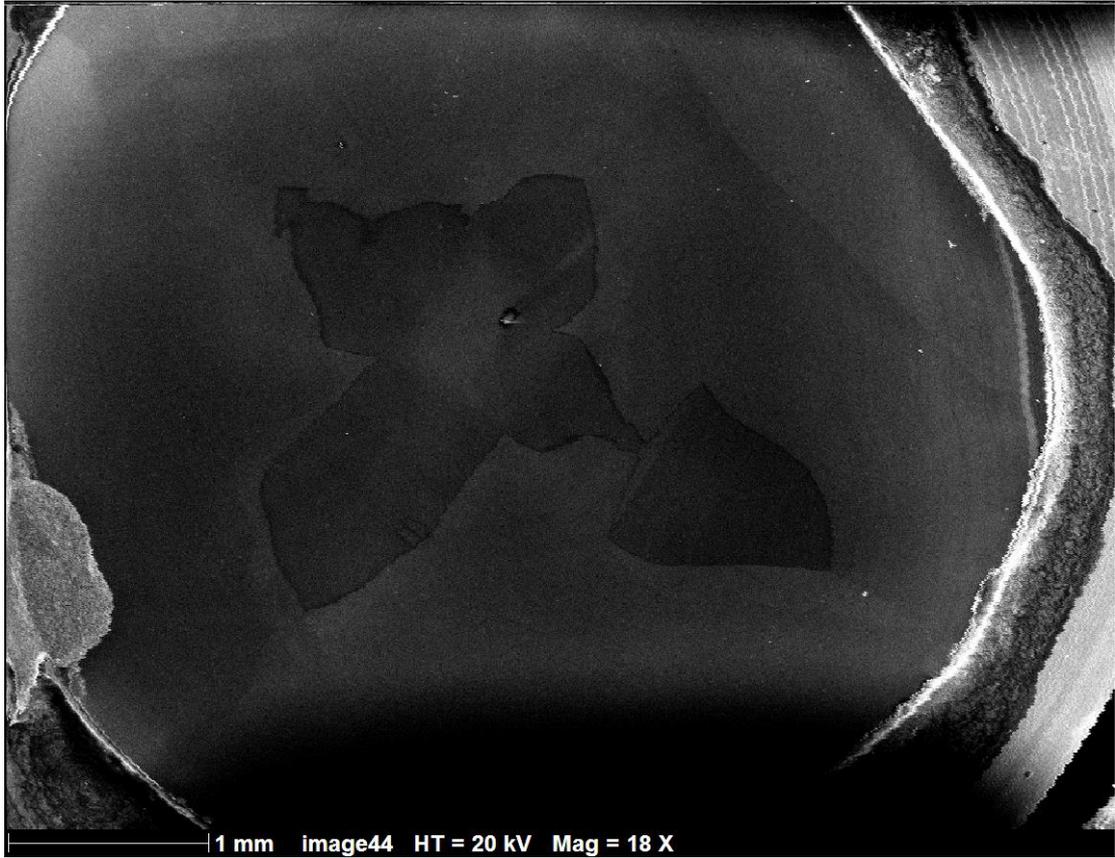


Figure 2.10 : Echantillon MSC25 observé en cathodoluminescence au MEB.

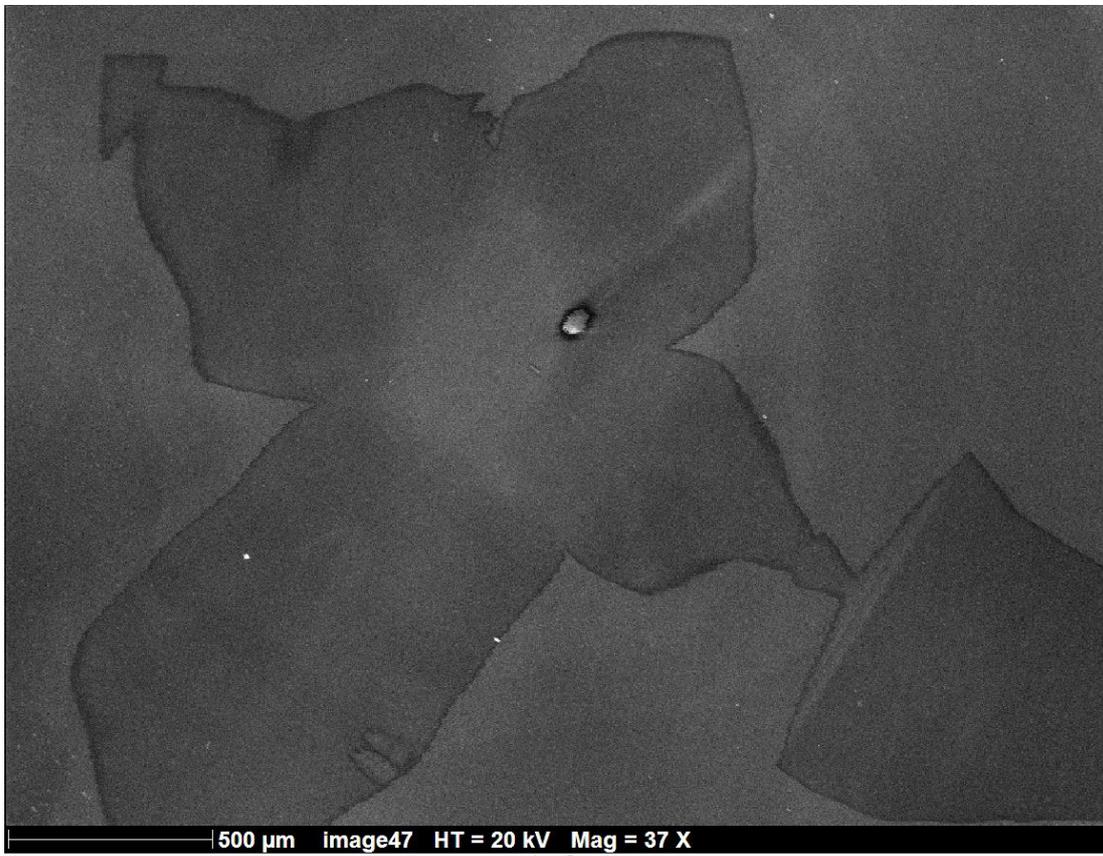


Figure 2.11 : Détail du centre de l'échantillon MSC25 observé en cathodoluminescence au MEB.



Figure 2.12 : Echantillon MSC59 observé en cathodoluminescence au MEB.

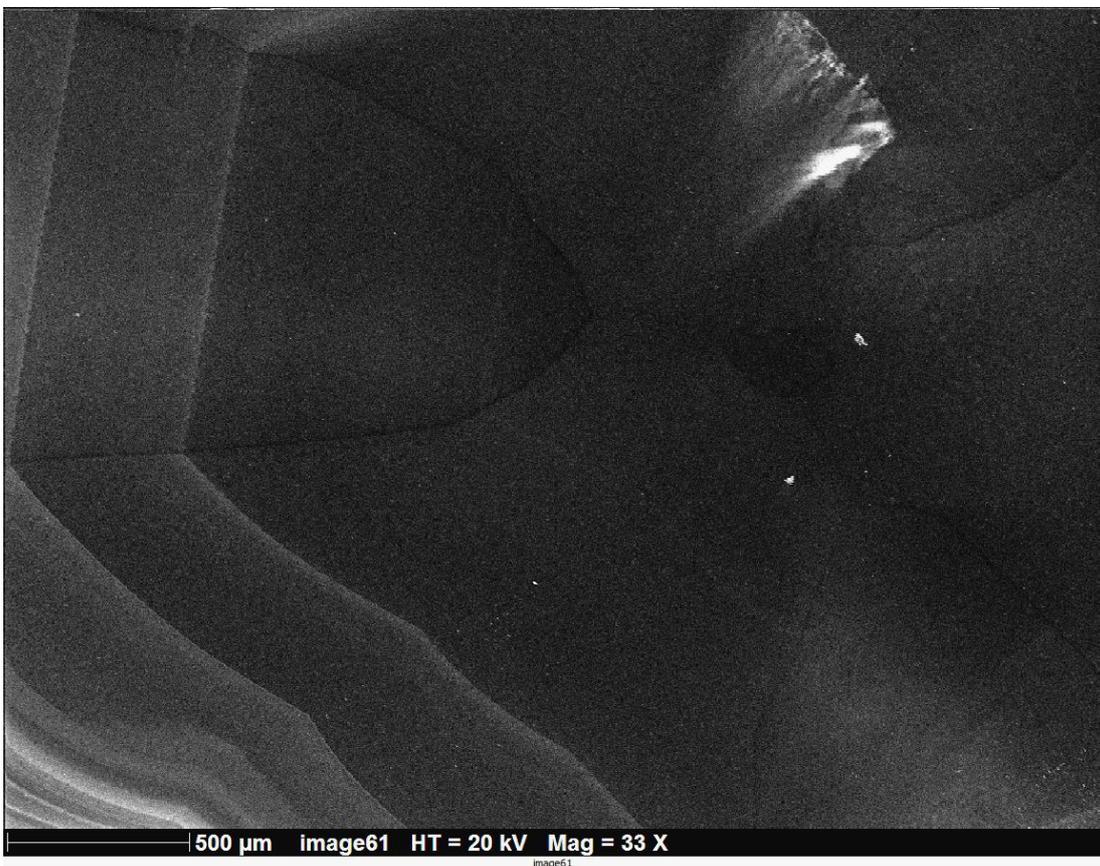
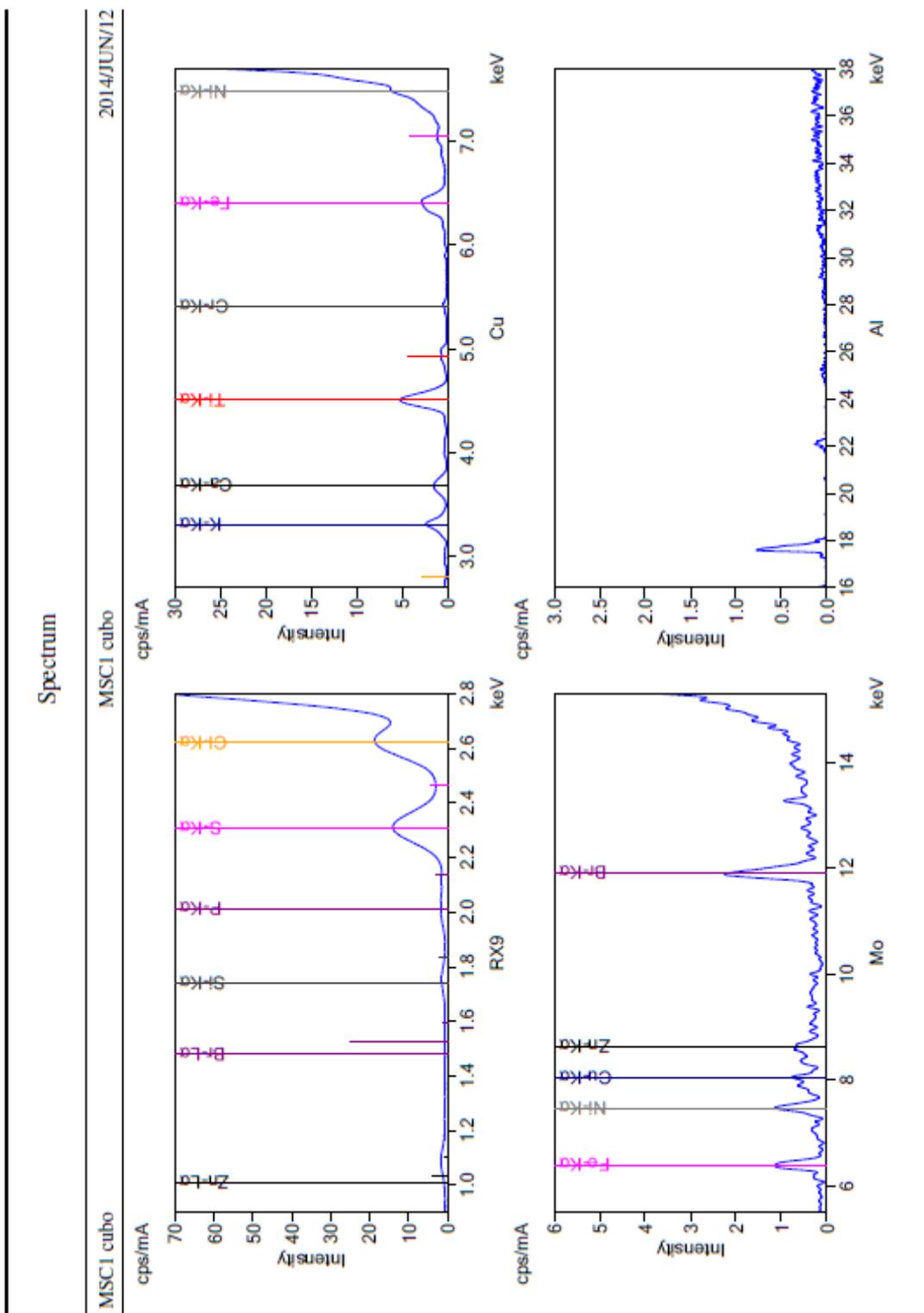


Figure 2.13 : Détail du centre de l'échantillon MSC59 observé en cathodoluminescence au MEB.

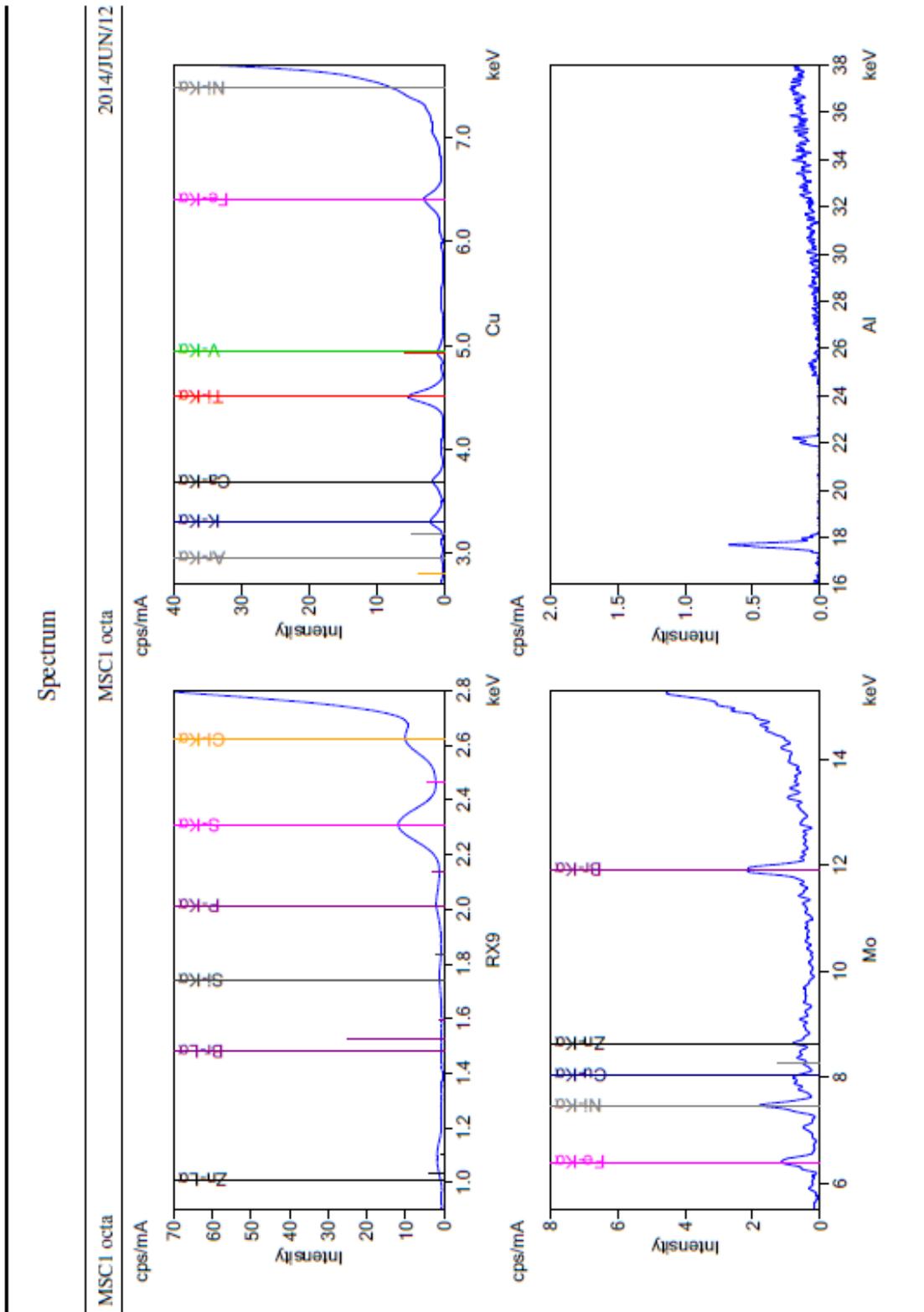


Figure 2.14 : Echantillon MSC567 observé en cathodoluminescence au MEB.

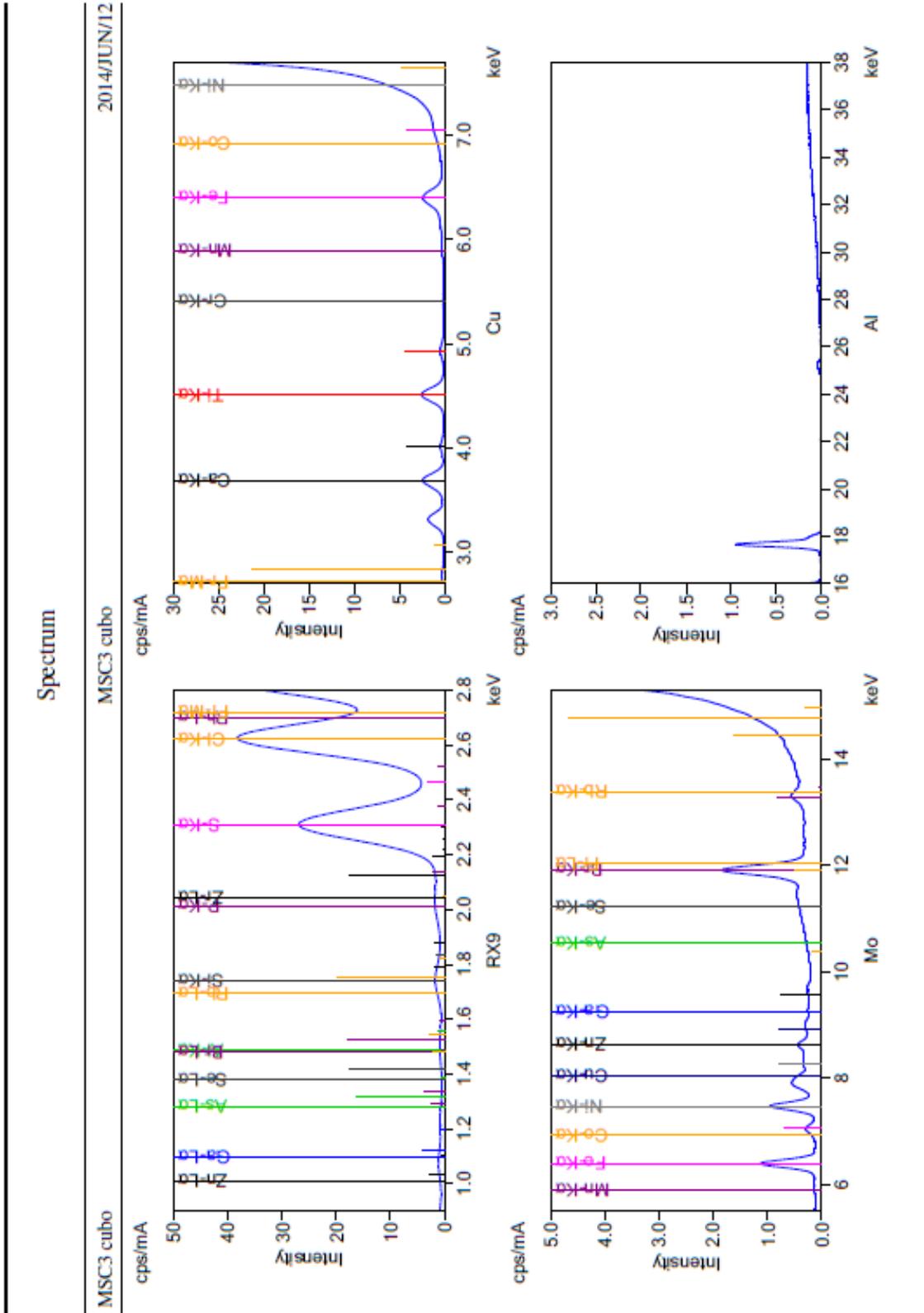
Annexe 3 : Spectres de fluorescence X



Annexe 3.1 : Spectre de fluorescence X du secteur cuboïde de l'échantillon MSC1.



Annexe 3.2 : Spectre de fluorescence X du secteur octaédrique de l'échantillon MSC1.



Annexe 3.3 : Spectre de fluorescence X du secteur cuboïde de l'échantillon MSC3.



Plastic deformation in natural diamonds: Rose channels associated to mechanical twinning



M. Schoor^a, J.C. Boulliard^b, E. Gaillou^{c,*}, O. Hardouin Duparc^d, I. Estève^b, B. Baptiste^b, B. Rondeau^e, E. Fritsch^f

^a Association Jean Wyart, Case 73, UPMC, 4 place Jussieu, 75232 Paris Cedex 05, France

^b Collection de Minéraux de l'Institut de Minéralogie, et de Physique des Matériaux et Cosmochimie, UPMC, Case 73, 4 Place Jussieu, 75232 Paris Cedex 05, France

^c MINES ParisTech, PSL Research University, Musée de Minéralogie, 60 Boulevard Saint-Michel, 75006 Paris, France

^d LSI, École Polytechnique, CNRS, CEA, Université Paris-Saclay, 91128 Palaiseau, France

^e Laboratoire de Planétologie et Géodynamique, CNRS-UMR 6112, 2 rue de la Houssinière BP92205, 44322 Nantes Cedex, France

^f Institut des Matériaux Jean Rouxel (I.M.N.), CNRS UMR 6502, 2 rue de la Houssinière BP32229, 44322 Nantes cedex, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 13 January 2016

Received in revised form 25 March 2016

Accepted 6 April 2016

Available online 10 April 2016

Keywords:

Plastic deformation

Natural diamond

Rose channels

Mechanical micro-twin

High pressure high temperature cracks

ABSTRACT

Hollow channels in diamond are well acknowledged to be the result of dissolution processes. In this article we demonstrate that some hollow channels in natural diamonds are the consequence of intense plastic deformation by mechanical twinning. Two mixed-habit diamonds presenting numerous geometrical hollow tubes were studied. X-ray Laue analyses showed the presence of microtwins. At the intersection of microtwins, displacements and cracks are generated, creating the hollow channels observed. The presence of the cracks seems to have released the internal stress, as there was less to no signs of deformation at and around them. Further dissolutions are sometimes but not always seen within the cavities. Mechanical twinning, so far mostly identified in pink to purple diamonds, might be more widespread than originally thought in natural diamonds.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Narrow and hollow channels are uncommon defects in natural diamonds. They were first observed and sketched by Orlov [1] on Russian diamonds. Since that work, there has been little research on channels, most of which were mainly descriptive [2–8]. The main conclusions are that these open tubes occur in diamond from various geographic localities and that they are found in both types I and II diamonds.

The most complete work was reported by Lu et al. [8]. This study analyzed channels in seven natural diamonds. The channels were examined with optical microscopy, scanning electron microscopy (SEM), ultraviolet (UV) fluorescence images and UV-Visible (Vis) and Infrared (IR) (300–850 nm) spectroscopies. The authors noticed that channels were elongated parallel to the $\langle 110 \rangle$ directions. From their observations on surface appearance, elongation orientation, internal microstructures and relationships between the channels and other lattice defects they concluded that the channels were due to dissolution processes. They proposed that the formation of etch channels is most likely related to crystal defects like dislocation bundles perpendicular to $\{111\}$ planes or dislocation dipoles elongated along $\langle 110 \rangle$ directions. Let us recall that, for a long time, growth dislocations and dislocation bundles in diamond have been revealed by X-ray diffraction topography [9,10].

Moreover it is well acknowledged that most natural diamonds have undergone one or more processes between their nucleation and their transport at the surface of the Earth. The most common are dissolution processes which leave etched trigonal depression figures on the $\{111\}$ octahedral faces and which also give rise to dissolution crystal habits with many rounded faces (like pseudo-dodecahedral or even pseudo-trioctahedral shapes) [11–13].

Later reports on hollow channels agreed with these conclusions. So far, it is well admitted that they are systematically etched channels induced by dislocations [16].

2. Materials and methods

We have examined two crystals that exhibit channels visible macroscopically. Both specimens were acquired from the *gem* market and are reportedly from Zimbabwe. They were purchased already sliced and polished to show off a grey three-fold star.

Sample MSC19 consists in a thin slice with two large polished faces and additional smaller facets a little inclined, 10 to 16° from the upper large face (Fig. 1). It measures approximately 5 by 6 mm and 0.39 mm thick.

Sample MSC67 is cut the same way and measures 7.5 by 8.5 mm and are 0.45 mm thick. This sample was not characterized by X-ray.

The crystals were first observed with an optical microscope Leica DM 2500P, equipped with polarizers, coupled with a camera.

* Corresponding author.

E-mail address: eloise.gaillou@mines-paristech.fr (E. Gaillou).

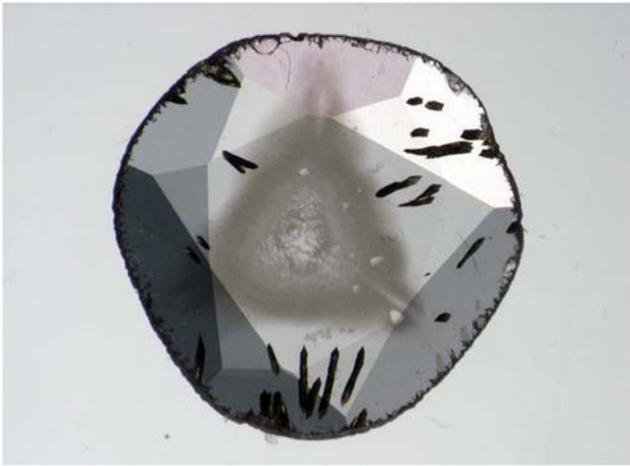


Fig. 1. Images of sample MSC19, a mixed-habit diamond (the diameter is close to 6 mm). Notice the dark geometric channels throughout the sample. This diamond has mixed-habit growth, with grey cuboid sectors and colorless octahedral sectors.

Transmission infrared spectra were acquired using a Bruker Vertex 70 Fourier-Transform infrared (FTIR) spectrometer, with a spectral resolution of 4 cm^{-1} , accumulating 100 scans per spectrum.

High resolution surface images were taken with a Scanning Electron Microscope (SEM) FEG Zeiss Ultra 55 of the Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie, IMPMC Laboratory in Paris. Accelerating voltage varied between 5 and 15 kV and the samples were cleaned and carbon-coated before analyses.

Structure studies were conducted with an Xcalibur E (Agilent Technology) single-crystal diffractometer with Mo wavelength (0.71073 \AA). The beam diameter used was $500\text{ }\mu\text{m}$. The data were analyzed with CrysAlis Pro software.

3. Results

Both diamonds are type IaAB, with high concentration in nitrogen, mostly in the form of A-aggregates; they are also rich in H. Both are natural mixed-habit diamonds. They show the typical colorless sectors (octahedral growth) and brownish to grayish sectors (cuboid growth) in a three-fold symmetry (e.g. [14,15]). The cuboid areas contain high density of graphitized disk-crack-like defects that appear black, which might be responsible for the overall grey color of these sectors. In this paper, we will focus on the large dark needle-like defects visible



Fig. 2. Photomicrograph in transmitted light of the channels and their rhombic shaped openings.



Fig. 3. Photomicrograph of a channel under crossed (linear) polarizers of sample MSC67. There is less to no abnormal birefringence next to the channels, while the rest of the diamond is strained (especially around the disk-crack-like defects).

macroscopically in both cuboid and octahedral sectors. Under optical microscope, they look very similar to the previously described hollow channels [1–9]. Some of these defects reach the surface of the polished diamonds. The cross-sections of these channels have the shapes of quasi-rhombs or quasi-parallelograms (Fig. 2). The rhomb acute angles are close to 60° . These angles agree with channels with square (or rectangular) perpendicular section. The inner wall orientations agree with $\{100\}$ orientations. Orientations of the channels deduced from the X-ray Laue method show that they are near the $[hkk]$ directions. Additional measures with a goniometric device (Fedorov's four-axis universal stage) and geometrical measures agree with directions close to $\langle 100 \rangle$.

Examination under crossed polarizers revealed abnormal birefringence throughout the diamonds, especially around the disk-crack-like defects. Abnormal birefringence is always present in natural diamond, and represents remaining strain [e.g. 17]. Interestingly, no (to little) abnormal birefringence, therefore no remaining strain, was observed in the vicinity of the geometrical channels (Fig. 3).

Thanks to the use of SEM, high resolution images of the channels were obtained. They revealed that the channel sections are a little concave (Fig. 4). In specimen MSC1, the inner walls are smooth even under a field of view of about few dozens of microns the highest available magnification. In specimen MSC67, some dissolution figures in the inner walls exhibited a four-fold symmetry which confirmed that inner wall orientations are close to $\{100\}$ orientations (Fig. 5). Moreover the channels are systematically observed at the intersection of the walls

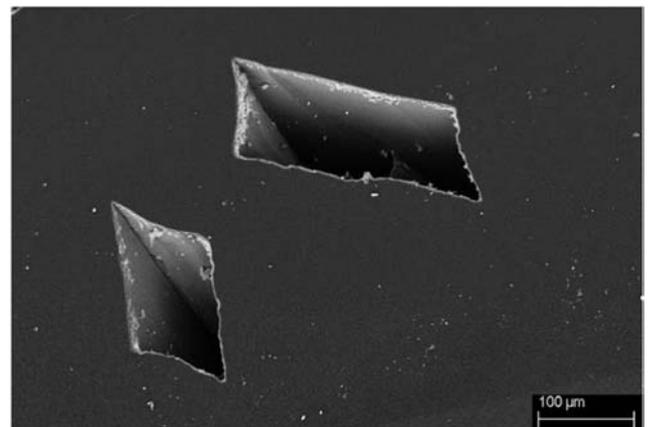


Fig. 4. Close view by SEM of the channel openings of sample MSC19.

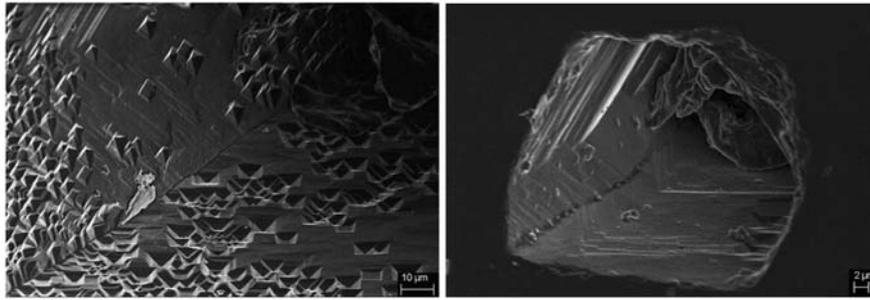


Fig. 5. a and b: SEM images of two different channel interiors in sample MSC67, showing dissolution figures and a crack between the two channel walls.

forming a 60° angle: they also reveal discontinuity at the intersection of two walls (when dissolution figures are present).

Notice the sharp concave shapes. The inner walls are smooth (even at a 10 time higher magnification). Notice the crack at the crossing of two inner walls (forming acute angle).

A precise measure of crystallographic orientations was performed by X-ray Laue method on sample MSC1. The two large polished faces are 5° inclined from (111) face and a [110] direction is detected. Several angular scanning were performed near the center of the crystal. They did not give rise to the expected cubic cell with $a_{\text{cub}} = 3.567 \text{ \AA}$ at room conditions. The analysis of another area gave a hexagonal cell with $a_{\text{hex}} = 2.53 \text{ \AA}$ and $c_{\text{hex}} = 5.8 \text{ \AA}$. These values are close to the value $a_{\text{hex}} = 2.527 \text{ \AA}$ and $c_{\text{hex}} = 6.186 \text{ \AA}$ expected for {111} microtwins with 50%–50% percentage of both orientations [18]. The c_{hex} difference is due to difference between both orientation percentages. Similar anomalous cells found in other areas are most likely due to the presence of more complicated microtwins (there are 4 directions of diamond twins).

4. Discussion

Concave prismatic sections, acute angles and smooth walls observed on specimen MSC1 are in disagreement with a dissolution process proposed previously for similar features. Indeed, since the nineteenth century it was well-known that the dissolution process is more efficient on sharp parts of crystal like vertices and edges [19]. It is known to produce rounded convex shapes. Moreover dissolution figures should systematically be seen on the walls, which is not the case for specimen MSC1. It is clear that the etch hypothesis related to dislocations or intrinsic structural channels fails to explain our observations and measurements. Another hypothesis could be that the channels come from the dissolution of preexisting foreign crystals included in the crystals. Some pyroxenes have an elongated prismatic shape with quasi-square sections. But here again the former presence of euhedral inclusions cannot explain the observed concave cross-section and the cracks.

Other explanations for hollow channels are less known. They are found for crystal deformations and more specifically deformation by mechanical twinning. Since the 19th century and the works of Mügge [20], it is known that translational glide (slip) and mechanical twinning are two main modes of plastic deformation in minerals. Ideally these deformations involve shears that preserve or reproduce the crystal structure. In the case of slip there is no change of the crystal orientation. In the case of twinning there is a change of the crystal orientation (at least a two-fold axis). The shear belong to a plane $K_{(hkl)}$ and the lattice points on one side of this plane are displaced by vector $g_{[uvw]}$ parallel to $K_{(hkl)}$. The pair $K_{(hkl)}$ and $g_{[uvw]}$ constitutes the glide system. In slip, $g_{[uvw]}$ is named the slip direction and its modulus is independent of the distance from the slip plane. In the case of twinning, the modulus of $g_{[uvw]}$ is proportional to the distance from the twin plane $K_{(hkl)}$ [21].

Twins are well known in diamond. Twinning and polysynthetic twins in natural diamonds was proposed since the early 20th century (see the study of von Fersmann and Goldschmidt [22] and references

therein as well as [23,24]). This hypothesis was based on observations of bands on the rounded dissolution surfaces of crystal faces. The bands are always parallel to the octahedral {111} faces. Later microtwins (lamellae) have been reported repeatedly using optical microscopy, but many X-ray diffraction studies (using Laue technique) did not reveal twins (see [25] and references therein). Microtwins have been suspected by Mineeva et al. [26] who noticed unusual electron paramagnetic resonance (EPR) spectra in pink-purple diamond from the International'naya kimberlite (Siberia, Russia). Later Titkov et al. [18], using single crystal X-ray diffraction techniques on diamond of same origin, detected a hexagonal symmetry, which is expected for (111) microtwins, with a Friedel coincidence lattice index $\Sigma = 3$ [27,28]. The authors conclude that their results suggest that natural epigenetic plastic deformation in diamond not only occurs by dislocation slipping but also by twinning. Gaillou et al. [29] reported mechanical micro-twinning in a series of pink diamonds, identified by transmission electron microscopy (TEM) coupled with X-ray diffraction. Similar lamellae and “steps” at the edge of the rough crystals can be observed in the studies of Gaillou et al. [29] on microtwinned pink diamonds and of Lu et al. [8] on diamonds with the presumed etch channels. In the work of Gaillou et al. [29], samples presented showed only one direction of twinning. No channels were observed. In a later article, Gainutdinov et al. [30] even suggested that most “ridges” seen at the surface of diamonds were microtwins, based on shape observations of such features. These features were described as positive forms of surface relief up to 10 µm long and <2 µm wide.

Let us recall that the diamond twin can be described as a 180° (hemitropy) or 60° rotation perpendicular to a (111) face (it is often referred as spinel-law twin). In term of mechanical twinning, its glide system is $K_{(111)}$ and $g_{[211]}$. The $g_{[211]}$ minimum modulus (i.e. here the slip vector from one (111) plane to the next one) is equal to $a_{\text{cub}}/\sqrt{6}$. This translation vector has the effect of a rotation (it generates a local 6-fold symmetry).

Deformation and plasticity in synthetic diamond has been a subject of substantial interest since they were made in 1950s. Several mechanisms have been proposed (see [31] and references therein). The studies were conducted on diamond powders (not single crystals). Yu et al. [31] reported experimental results with SEM and TEM at room temperature, 1000 °C and 1200 °C, under 3.5 GPa. They concluded the following:

- Deformation at room temperature is essentially brittle, cataclastic with fracturing on {111} planes.
- At 1000 °C the deformation mechanism changes from brittle mode to ductile mode dominated by dislocation mediated plasticity.
- At 1200 °C, the plastic deformation and ductile flow is mediated by the <110> {111} dislocation glide and a very active {111} microtwinning. These results do not support {100} cleavages that were revealed by Humble and Hinnink by indentation experiments [32].

In another interesting paper, DeVries [33] reported the graph with P and T conditions under which microtwinning could occur. In their experiments, the authors were using both natural and synthetic diamonds

put under HPHT to draw this curve of field conditions, most likely representing the best work done on that matter. If such conditions could be created in a laboratory, under conditions similar to the ones that can be reached in the Earth mantle, it is indeed not surprising that such ways to accommodate deformation could be seen in natural samples.

In some cases mechanical twinning induces hollow channels. They are known as Rose channels. Rose channels were first observed in calcite by Brewster and Stoney who described them as fibers, striae or tubes ([34] and references therein). In 1869, Gustav Rose (1798–1873) interpreted these channels as intersections of non-parallel twin lamellae and verified that compressing calcite crystal along suitable crystallographic directions can easily generate them [34]. Later they have been observed in other minerals and in various metals ([21] and references therein).

Rose gave a detailed description on the formation of the channels. The most likely situation occurs when a twin lamellae (called the “crossing twin”) encounters a preexisting twin lamella (called “crossed twin”) [35–36] (Fig. 6).

The hollow channels we have observed in the diamonds studied well agree with Rose channels. First of all, diamond MSC1 is proved to be microtwinning (hexagonal cell detected by single crystal X-ray diffraction). In diamond, there are four non-parallel {111} twin planes, so there is the potential for twin planes to intersect each other. Rose channel are compatible with the smooth inner walls. The observed cracks also agree with Rose channels [35] and also explain the absence of stress near these hollow channels.

Let us consider two {111} twinned lamellae. A priori the direction of the Rose channel is the zone axis of these lamellae. The channel inner walls are expected to be those that have the lower energy to be cleaved. The zone axis is in that case in a $\langle 110 \rangle$ direction. In diamond, the dense faces are {111}, {110} and {100}. According to first principles calculations of Telling et al. [37], the energy ratio to cleave the {100}, {110} and {111} planes is 7:2.8:1. So the {111} planes are more readily cleaved.

In our case, we have $\langle 100 \rangle$ hollow channel direction and inner walls close to {100}. These facts suggest that the channels involve more than two mechanical twinings (lets us recall that in diamond, there are 4 {111} twin plane directions, 6 $\langle 110 \rangle$ and 12 $\langle 211 \rangle$ directions). The {100} inner walls agree with the Humble and Hinnink indentation experiments [32].

Nevertheless the concave walls indicate that portions of other faces may be present. It is confirmed in Fig. 7, where two neighboring channels are separated by a small {110} face portion.

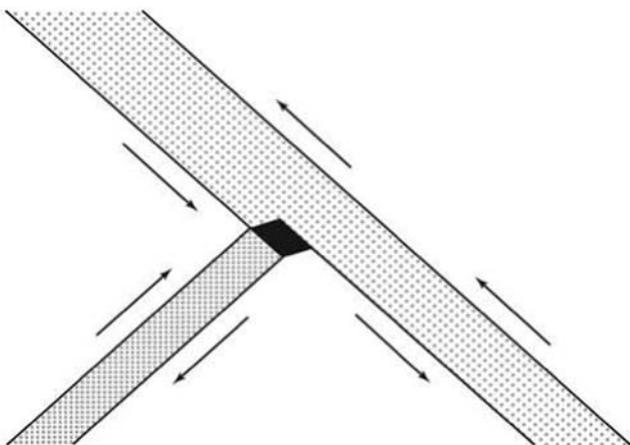


Fig. 6. When two twin lamellae meet, a hollow channel called Rose channel may appear (redrawn from [35]).

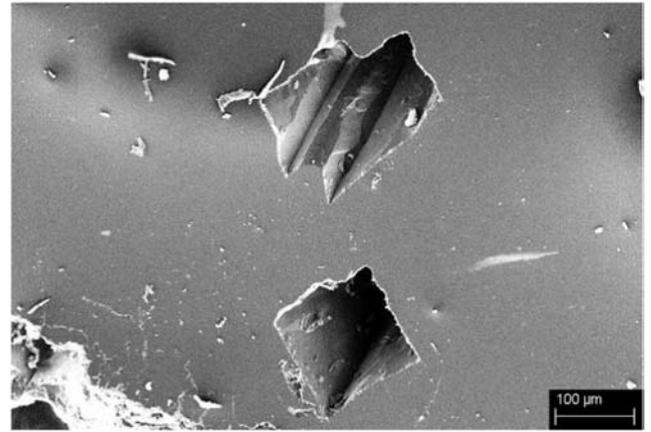


Fig. 7. A flat portion (close to (110) orientation) separates the two neighbor channels of sample MSC19.

Interestingly, the samples studied here not only display macroscopical but also microscopical voids. Indeed, “disk-like cracks” are observed in the cuboid sectors of the diamond.

5. Conclusion

The discovery of Rose channels in natural diamond gives rise to several conclusions:

- The etched hollow channels, mentioned in previous articles, need to be revisited. Indeed, the reported {110} directions agree with two twinned lamellae intersections, they are therefore most likely Rose channels.
- Mechanical twinning is demonstrated for the first time to be present in other diamonds than pink to purple diamonds. This phenomenon might be more widespread than originally thought. For example, we can raise the question if “graining” in the form of discrete thin deformation lamellae (that may be colored or not) could, in some cases, be related to deformation twinning.
- It is the first time that it is shown that macroscopic voids could appear in natural diamond even under HPHT (the mechanical micro-twinning is expected at HPHT).

Rose channels change the simple well-admitted scheme of diamond deformation with a low (temperature-pressure) range with brittle mode and another higher range with ductile mode. In other words, ductile mode can generate cracks in diamonds (even if room condition experiments make it hard to believe that diamond could have deformation mechanisms similar to those of the soft calcite!). These channels open new fields of research on diamond deformations, and probably also on silicon deformation.

Prime novelty statement

The article entitled “Plastic deformation in natural diamonds: Rose channels associated to mechanical twinning” presents a new discovery concerning the way natural diamonds can adjust to high strain, through the so-called “Rose channels”. These hollow channels with a very specific geometry were reported before, but interpreted as an etching process. Through the analyses of two natural samples by SEM, FTIR and single-crystal diffraction, we were able to show that the geometrical channels are associated to microtwinning. The Rose channels are created when two directions of microtwins meet.

This article not only show that microtwinning in natural diamonds might not be as rare as previously thought (only demonstrated in the rare pink and purple natural diamonds so far), even if they were previously reported in HPHT experiments mostly for synthetic diamonds.

Even more interestingly, it shows that voids can be created under high pressure in the diamond structure.

Natural diamond continues to surprise. This discovery of Rose channels can bring important information to the interpretation of mechanical strain in synthetic and natural diamonds, and most likely brings insight to deformation in silicon as well. It is also applied to the industry that uses diamond as a high pressure resistant material, such as diamond-anvil cell. If better understood, such phenomena can be better constrained in order avoid their appearance in HPHT experiments, for example.

Acknowledgments

We would like to acknowledge Alain Jeanne-Michaud for his help for figure drawings and Ludovic Delbes for his help in X-ray Laue method experiments.

We would like to dedicate this work to Professor Alfred Seeger who passed away on the 18th of October last year [38] and who was so rightly proud of the Rose scientific dynasty.

References

- [1] Y.L. Orlov, *The Mineralogy of the Diamonds*, Wiley, New York, 1973.
- [2] S.C. Hofer, Pink diamonds from Australia, *Gems Gemol.* 26 (1985) 147–155.
- [3] T.M. Moses, I.M. Reinitz, Diamond: green, with radiation stains in etch channels, *Gems Gemol.* 27 (1991) 110.
- [4] R. Crowningshield, Diamond with etched dislocation channels, *Gems Gemol.* 28 (1992) 262–263.
- [5] J.I. Koivula, R.C. Kammerling, E.F. Fritsch, "Presidential" diamond cavity, *Gems Gemol.* 28 (1992) 268.
- [6] M.H. Armitage, Internal radiohalos in a diamond, *Am. Lab.* 25 (1993) 28–30.
- [7] I. Reinitz, Diamond, with abundant etch channels, *Gems Gemol.* 35 (1999) 137–138.
- [8] T. Lu, J.E. Shigley, J.I. Koivula, I. Reinitz, Observation of etch channels in several natural diamonds, *Diam. Relat. Mater.* 10 (2001) 68–75.
- [9] F.C. Frank, A.R. Lang, in: R. Berman (Ed.), *Physical Properties of Diamond*, Clarendon Press, Oxford, 1965.
- [10] A.R. Lang, in: J.E. Field (Ed.), *The Properties of Diamonds*, Academic Press, London 1979, pp. 425–469.
- [11] S.N. Robinson, The characteristics of natural diamonds and their interpretation, *Miner. Sci. Eng.* 10 (1978) 55–72.
- [12] J.W. Harris, in: P.H. Nixon (Ed.), *Mantle Xenoliths*, Wiley, Chichester 1987, pp. 477–500 (New York).
- [13] S. Tolansky, *The Microstructures of Diamond Surfaces*, N.A.G. Press, London, 1985.
- [14] B. Rondeau, E. Fritsch, M. Guiraud, J.-P. Chalain, F. Notari, Three historical 'asteriated' hydrogen-rich diamonds: growth history and sector-dependent impurity incorporation, *Diam. Relat. Mater.* 13 (2004) 1658–1673.
- [15] D. Howell, W.L. Griffin, S. Piazzolo, J.M. Say, R.A. Stern, T. Stachel, L. Nasdala, J.R. Rabeau, N.J. Pearson, S.Y. O'Reilly, A spectroscopic and carbon-isotope study of mixed-habit diamonds: impurity characteristics and growth environment, *Am. Mineral.* 98 (2013) 66–77.
- [16] T. Hainschwang, F. Notari, A natural diamond with very high Ni content, *Gems Gemol.* 40 (2004) 334–336.
- [17] A.R. Lang, The causes of birefringence in diamond, *Nature* 213 (1967) 248–251.
- [18] S.V. Titkov, S.V. Krivovichev, N.I. Organova, Plastic deformation of natural diamonds by twinning: evidence from X-ray diffraction studies, *Mineral. Mag.* 76 (2012) 143–149.
- [19] F. Leydolt, Über eine neue Methode, die Structur und Zusammensetzung der Krystalle zu untersuchen, mit besonderer Berücksichtigung der Varietäten des rhomboedrischen Quarzes, *Sitzungber. Kaiserlichen Akad. Wiss. Wien Math. Naturwiss. Cl. 15* (1855) 59–81.
- [20] O. Mügge, Ueber Umlagerungen in Zwillingstellungen am Chlorbaryum, *BaCl₂ + 2H₂O*, *Neues Jahrb. Mineral.* 131–146 (1888).
- [21] M.V. Klassen-Neklyudova, *Mechanical Twinning of Crystals*, Consultants Bureau, New York, 1964.
- [22] A.V. Fersmann, V. Goldschmidt, *Der Diamant*, Carl Winter, Heidelberg, 1911.
- [23] C.K.R. Varma, Some observations on the reported evidence of slip during growth of natural diamond crystals, *J. Phys. Chem. Solids* 31 (1970) 890–892.
- [24] C.K.R. Varma, Deformation twinning in diamond and the identification of the twinning plane, *Scr. Metall.* 6 (1972) 383–386.
- [25] E.M. Smith, H.H. Helmstaedt, R.I. Flemming, Survival of the brown color in diamond during storage in the subcontinental lithospheric mantle, *Can. Mineral.* 48 (2010) 571–582.
- [26] R.M. Mineeva, A. Speransky, S.V. Titkov, N.G. Zudin, The ordered creation of paramagnetic defects at plastic deformation of natural diamonds, *Phys. Chem. Miner.* 34 (2007) 53–58.
- [27] J.-C. Boulliard, *Le Cristal et Ses Doubles*, CNRS Editions, Paris, 2010.
- [28] O. Hardouin Duparc, A review of some elements in the history of grain boundaries, centered on Georges Friedel, the coincident 'site' lattice and the twin index, *J. Mater. Sci.* 46 (2011) 4116–4134.
- [29] E. Gaillou, J.E. Post, N.D. Bassim, A.M. Zaitsev, T. Rose, M.D. Fries, R.M. Stroud, A. Steele, J.E. Butler, Spectroscopic and microscopic characterizations of color lamellae in natural pink diamonds, *Diam. Relat. Mater.* 19 (2010) 1207–1220.
- [30] R.V. Gainutdinov, A.A. Shiryayev, V.S. Boyko, Y. Fedortchouk, Extended defects in natural diamonds: an atomic force microscopy investigation, *Diam. Relat. Mater.* 40 (2013) 17–23.
- [31] X. Yu, P. Rateron, J. Zhang, Z. Lin, L. Wang, Y. Zhao, Constitutive law and flow mechanism in diamond deformation, *Sci. Rep.* 2 (2012) 876.
- [32] P. Humble, R.H.J. Hinnink, Plastic deformation of diamond at room temperature, *Nature* 273 (1978) 37–39.
- [33] R.C. DeVries, Plastic deformation and "work-hardening" of diamond, *Mater. Res. Bull.* 10 (1975) 1193–1200.
- [34] G. Rose, Über Die Im Kalkspath Vorkommenden Hohlen Canäle, *Abhandlungen Der Königlichen Akademie Der Wissenschaften, Berlin* 1868, pp. 55–70.
- [35] A. Seeger, Production of lattice vacancies in metals by deformation twinning, *Philos. Mag. Lett.* 87 (2007) 95–102.
- [36] J.W. Christian, S. Mahajan, Deformation twinning, *Prog. Mater. Sci.* 39 (1995) 1–157.
- [37] R.H. Telling, C.J. Pickard, M.C. Payne, J.E. Field, Theoretical strength and cleavage of diamond, *Phys. Rev. Lett.* 84 (2000) 5160–5163.
- [38] U. Eßmann, W. Frank, H. Kronmüller, K. Maier, H. Mehrer, H. Mughrabi, H.-R. Trebin, K. Urban, Alfred Seeger (31 August 1927–18 October 2015), *Phys. Status Solidi B* 253 (2016) 416–418.