

## Les diamants bruns : classification et origine de la couleur

Thomas Hainschwang\*

Le sujet des diamants bruns a été très peu étudié jusqu'à présent. La découverte du traitement HPHT a suscité l'intérêt pour ces diamants bruns. Ce traitement s'est révélé être la première méthode permettant de modifier la couleur de presque tous les diamants bruns. Avant la découverte de ce traitement, seuls les diamants bruns très clairs présentaient un réel intérêt à être traités par irradiation avec des électrons énergétiques produisant une couleur bleue.

Les publications concernant les diamants bruns ont été abordées à travers le traitement HPHT et sa détection.

Actuellement, le but de cette étude, à l'origine un Diplôme d'Université de Gemmologie de l'université de Nantes (Hainschwang, 2003), est d'analyser et de caractériser un grand nombre de diamants bruns et de proposer une classification selon leurs différentes propriétés. Le sujet s'est révélé être extrêmement complexe.

Avant cette étude, le sujet du diamant brun a souvent été traité de façon sommaire : on a classé les diamants bruns en type Ia et type IIa, et la distribution de la couleur a toujours été décrite sous forme de plans parallèles nommés "graining" bruns. Un pic à

4165  $\text{cm}^{-1}$  a été défini dans toutes les pierres du type I et cette absorption n'a pas été répertoriée dans les diamants bruns du type II. Ce pic fait partie de l'amber center (Du Preez, 1965) ; l'amber center est une structure complexe qui s'étend de  $\sim 8000$  jusqu'à 4065  $\text{cm}^{-1}$ , mais dans cette étude, le terme "amber center" est employé pour décrire le pic primaire situé entre 4165 et 4065  $\text{cm}^{-1}$ . La couleur brune est associée à la déformation plastique du diamant et aux dislocations qui en résultent (Collins, 1982) ; jusqu'à présent l'atténuation de la couleur brune par HPHT s'expliquait par la reconstitution de la maille déformée. Depuis, cette analyse du mécanisme du traitement HPHT a été remise en cause par plusieurs chercheurs. De nouvelles théories concernant la cause de la couleur brune ont été proposées :

- 1) La graphitisation autour des coeurs de dislocations (Ewels *et al.*, 2001)
- 2) Des nanodomains de carbone amorphe le long des dislocations (Fritsch, 2001).

Pour cette étude, 900 diamants bruns entre 0.03 et 4.09 ct ont été triés par spectroscopie infrarouge, 20 pierres typiques et 43 pierres atypiques ont été

sélectionnées. Les 63 diamants ont été analysés et caractérisés par des méthodes classiques (UV, microscopie avec et sans immersion, avec et sans polariseurs croisés) et modernes (spectromètre à transformation de Fourier, spectromètre visible-proche infrarouge, spectromètre de photoluminescence, cathodoluminescence). Les spectres des analyses faits par spectrométrie visible-proche infrarouge et photoluminescence n'ayant pas apporté plus d'informations relatives à cette classification, ne seront donc pas présentés dans cette étude.

### Caractérisation des diamants bruns

#### Couleur et distribution de la couleur

La majorité des diamants montrent une couleur brune avec une ou plusieurs nuances ; celle(s)-ci pouvant être jaune, rose, olive et orange. Dans 97.5 % des diamants bruns, la couleur brune est distribuée majoritairement sous forme de graining (Fig.1) ; le graining peut être brun, rose et/ou olive. Dans 2.5 % des pierres, la couleur est distribuée sous forme de taches ou sous forme de fantômes ou même de façon homogène (Fig. 1).

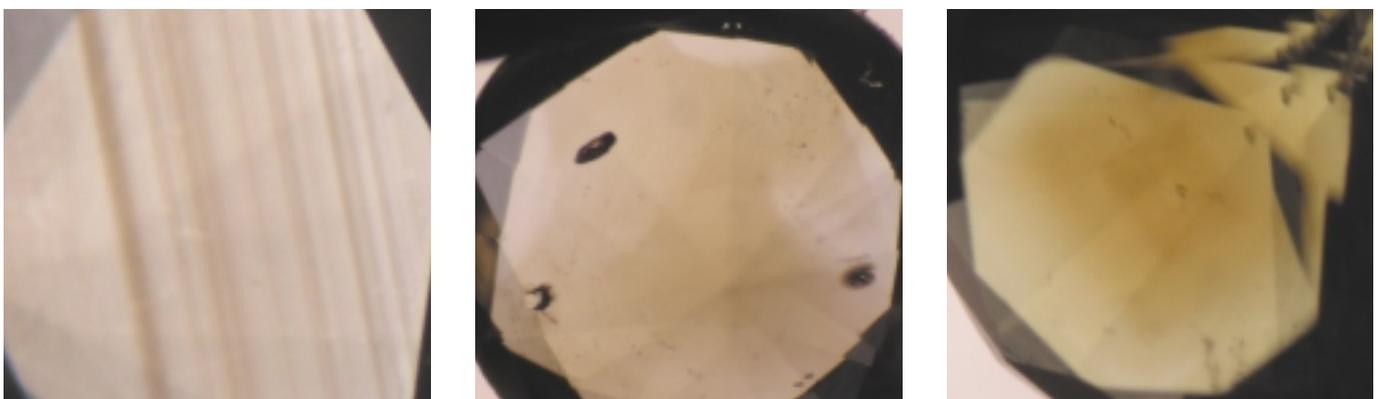


Fig. 1. Les différentes distributions observées (de gauche à droite) : graining, taches, fantôme

\* DUG, FGA, GG, Expert SSG. Laboratoire GEMLAB - Im Staedtle 34, FL-9490 Vaduz. e-mail : gemlab@adon.li

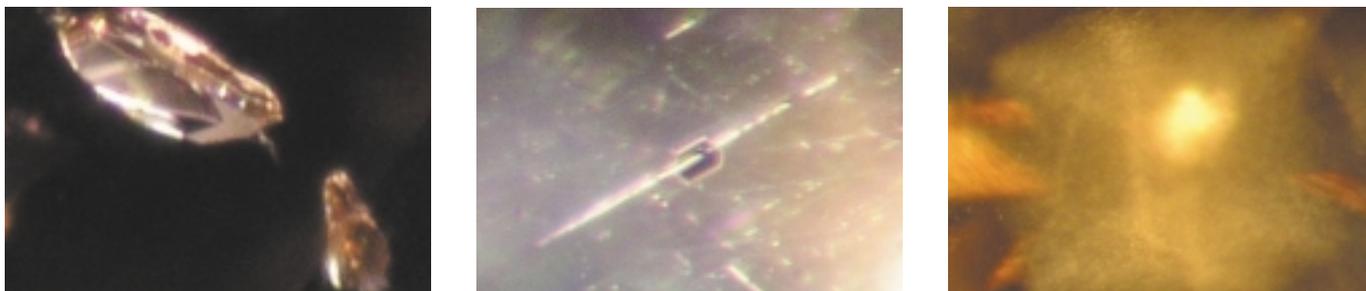


Fig. 2. Les inclusions des diamants bruns (de gauche à droite) : cristaux (40x), particules fines avec des aiguilles (420x), particules fines en forme de fantôme (40x)

### Inclusions

Les diamants bruns ont en général très peu d'inclusions solides et présentent plus souvent des fractures. Les inclusions solides contiennent normalement des cristaux d'olivine, d'énstatite et rarement de diamant. Dans les pierres qui montrent une couleur sous forme de taches, on retrouve des particules réfléchissantes associées à des aiguilles très fines. Plus rarement, certaines pierres contiennent des particules très fines sous forme de fantôme (Fig. 2).

### Luminescence

La majorité des diamants montrent une luminescence bleu-jaunâtre, bleue, bleu-verdâtre, ou verte, due au centre N3 (bleu), H3 (vert) ou un mélange des deux. Un groupe de pierres a montré une luminescence jaune plus forte aux UVL suivie par une phosphorescence persistante plus marquée aux UVC. Quelques rares pierres montrent une luminescence rose – orange en raison du centre NV<sup>-</sup>.

### Polariseurs croisés

98% des diamants analysés montrent des motifs caractéristiques dus à la déformation plastique post-croissance ; cela se manifeste sous forme de couleurs d'interférence et d'extinction linéaire parallèles aux plans cristallins octaédriques (111). Dans les pierres dont la couleur est distribuée sous forme de taches, on n'a pas retrouvé ces signes de déformation.

Le graining brun est distribué le long de l'extinction linéaire (Fig. 3).

### Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge s'est révélée être la technique la plus utile pour la caractérisation et la classification des diamants bruns. On a mesuré les spectres avec un Perkin Elmer Spectrum BX11 (FTIR spectromètre) avec des résolutions allant de 1 à 4 cm<sup>-1</sup> et entre 100 et 1000 scans. On a trouvé une large variation de spectres pour tous les types sauf les IIb. Les découvertes importantes sont : premièrement, l'existence des diamants bruns du type I sans amber center (Fig. 5) et deuxièmement, le pic primaire de l'amber center peut être situé dans différentes positions, notamment à 4165, 4115 et 4065 cm<sup>-1</sup> (Fig. 4). De plus, un double pic situé à 4165 et 4065 cm<sup>-1</sup> est associé aux diamants brun-olive. Dans les diamants sans amber center, on a trouvé des pierres avec des spectres très atypiques et des pics distincts autour de 2390 et 645 cm<sup>-1</sup> ; ce sont des diamants qui contiennent du CO<sub>2</sub> solide (Schrauder et Navon, 1993) (Fig. 5). On a également distingué des pierres ayant les mêmes propriétés mais sans pics de

CO<sub>2</sub>. Pour cette raison, ces pierres ont été nommées "Pseudo CO<sub>2</sub>" (Fig. 5). Trois pierres d'une couleur jaune brunâtre se sont révélées être du type IIa ; cela est très surprenant et indique que la couleur jaune peut être due à un autre défaut que l'azote.

### L'amber center

Cette absorption complexe a été trouvée dans 97.4% des diamants bruns. Elle est liée aux agrégats A ou à l'azote isolé, mais pas aux agrégats B. Par conséquent, on peut la retrouver dans les diamants IaA, IaA/B et Ib, mais pas dans les types IaB, IIa et IIb. L'intensité de l'amber center a une corrélation quantitative avec la profondeur de la couleur dans les diamants du type Ia avec A>>B ; cela est de moins en moins vrai quand la quantité des agrégats B augmente. Tous les diamants de couleur brune très foncée sont majoritairement du type IaA et les pierres du type IaB sont en général brun clair à brun moyen.

L'analyse de ce défaut montre qu'il est dû à l'azote de forme A ou C com-



Fig. 3. Graining brun observé en immersion (gauche) et sous polariseurs croisés (droite)

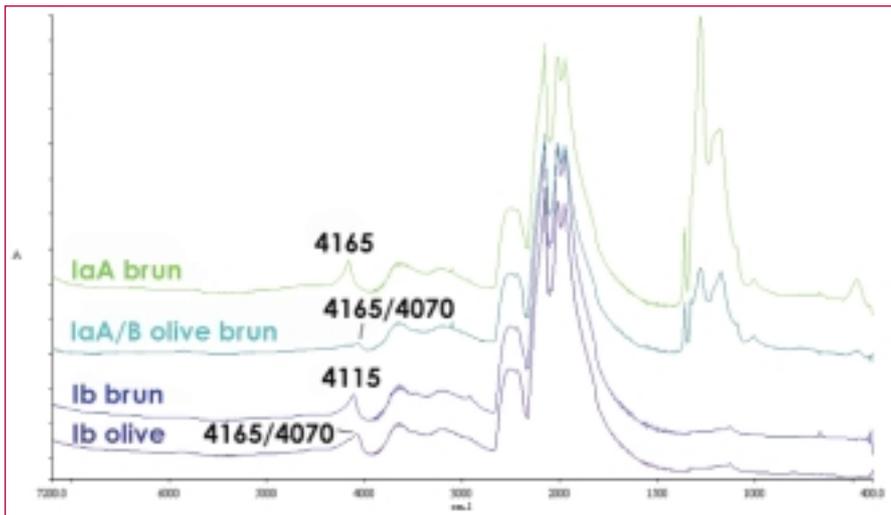


Fig. 4. Spectres infrarouges des diamants bruns à olive contenant l'amber center

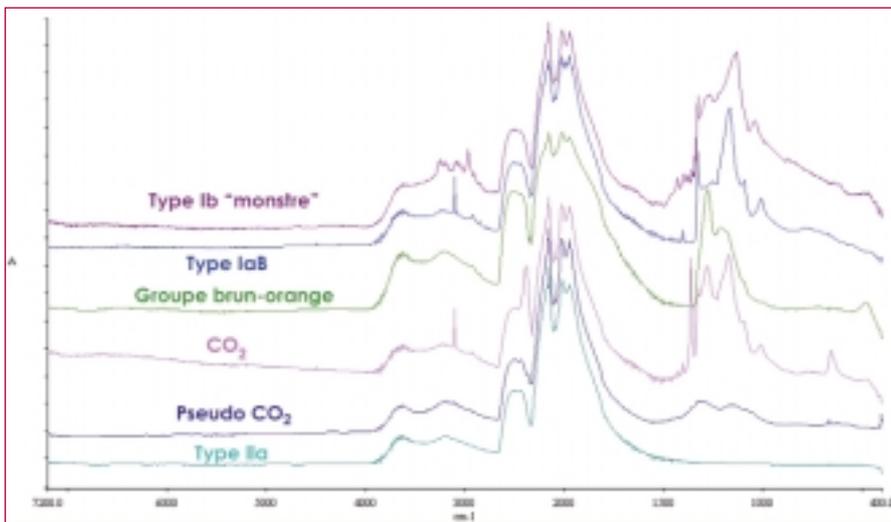


Fig. 5. Spectres infrarouges des diamants bruns sans amber center

biné avec la déformation plastique. Ainsi, le défaut responsable pourrait être un défaut produit par la déformation plastique, qui n'est pas actif dans l'infrarouge mais qui le devient par combinaison avec l'azote de forme A ou C. Massi (2003) a proposé une autre interprétation par EPR : il a montré que l'absorption de l'amber center pourrait être causée par un agrégat A déformé.

### Classification proposée

La classification est basée sur l'ensemble des analyses standard et modernes. Deux groupes sont définis

par la présence ou l'absence de l'amber center et sous-divisés en neuf classes bien distinctes (Fig. 6).

### Traitement HPHT

Sept diamants des classes définies (classe 1, 2, 3, 5, 8 et 9) ont été traités par HPHT à 2000°C/6.5 GPa pendant dix minutes par la société AphroDiamante GmbH - R&D center, Allemagne. Dans toutes les pierres sauf dans les diamants CO<sub>2</sub> et pseudo CO<sub>2</sub>, la couleur brune a été atténuée et une couleur jaune s'est formée. Les spectres infrarouges montrent que : l'amber cen-

ter avec tous les différents pics primaires (4065, 4115, 4165 cm<sup>-1</sup>) sont détruits, les plaquettes avec le pic autour de 1365 cm<sup>-1</sup> (Zaitsev, 2001) sont réduites et le traitement provoque des changements d'aggrégation de l'azote.

Les spectres Vis/PIR sont caractérisés par la formation des centres N3 (ZPL 415 nm), H3 (ZPL 503 nm) et H2 (ZPL 986 nm) (Zaitsev, 2001), sauf dans les diamants CO<sub>2</sub> et pseudo CO<sub>2</sub> : dans ces pierres, aucun nouveau centre ne peut être observé après HPHT. Le traitement confirme que les diamants dont la couleur n'est pas distribuée en graining mais en taches, ont définitivement une autre origine de la couleur que les diamants bruns typiques. Cette expérience ainsi que d'autres expériences HPHT ont montré que la destruction de l'amber center est directement liée à la réduction de la couleur brune : un traitement à 1900°C/6.5 GPa sur quelques diamants bruns du type Ia n'avait aucune influence sur la couleur et sur l'amber center.

### Conclusions

Les résultats de cette étude montrent qu'il y a plusieurs causes responsables de la couleur dans les diamants bruns; dans les neuf classes définies, il existe au moins trois origines différentes :

- Déformation plastique avec formation d'un défaut associé.
- Haute concentration de l'azote isolé.
- Contenu de CO<sub>2</sub> solide.

Les diamants bruns dont la couleur n'est pas causée par la déformation sont des exceptions, ils représentent moins de 2% des pierres analysées. Une remarque doit être ajoutée pour les diamants riches en hydrogène : dans l'échantillonnage pour cette étude, aucune pierre brune riche en hydrogène n'a été répertoriée, mais dans le travail de Massi (2003), celui-ci démontre l'existence de cette origine de la couleur brune.

N°	Classe (type)	Caractérisé par	% approx. des 900 diamants
<b>MONTRENT UN "AMBER CENTER"</b>			
1	Brun typique (Ia)	Graining brun, 4165cm <sup>-1</sup>	95%
2	"Double amber center" (Ia+Ib)	Graining brun-olive, 4165/4070cm <sup>-1</sup>	2%
3	Ib "régulière"	4115cm <sup>-1</sup> peu d'azote	0.4%
<b>NE MONTRENT PAS UN "AMBER CENTER"</b>			
4	Groupe "orange-brun" (Ia+Ib)	En général peu ou pas de graining	Non représentatif dans cette étude
5	Brun typique, IaB pure	Graining brun, faible	0.2%
6	Ib "extrême"	Couleur en fantôme, beaucoup d'azote	0.3%
7	Type IIa	En général peu ou pas de graining	0.6%
8	Diamants CO <sub>2</sub>	2390/645cm <sup>-1</sup> , taches de couleur	0.9%
9	"Pseudo-CO <sub>2</sub> "	IR spécial, graining et taches	0.6%

Fig. 6. La classification proposée des diamants bruns

Pour la majorité des diamants olive, roses et bruns, les origines de la couleur sont très similaires et liées aux défauts associés à la déformation plastique.

Très probablement l'amber center joue un rôle très important dans la détermination du défaut responsable de la couleur brun à olive. En regardant tous les résultats, les théories du graphite ou carbone amorphe dans la formation principale de la couleur brune, liées à la déformation plastique, paraissent logiques ; malheureusement jusqu'à présent, l'existence du carbone sous forme sp<sup>2</sup> dans les diamants bruns n'a pu être confirmée par spectroscopie Raman (Massi, 2003), mais les analyses théoriques de ce sujet ont montré que la présence de carbone sous forme sp<sup>2</sup> (graphitique) est très possible dans les diamants bruns déformés (Ewels *et al.*, 2001).

### Bibliographie

Collins A.T. (1982) *Colour centres in diamond. Journal of Gemmology, Vol. 18, No. 1.*

Du Preez L. (1965) *Electron paramagnetic resonance and optical investigations of defect centres in diamond. A thesis presented to the department of physics in the faculty of science, University of the Witwatersrand, Johannesburg.*

Ewels C.P., Wilson N.T., Heggie M.I., Jones R., Briddon P.R. (2001) *Graphitization at diamond dislocation cores. Journal Of Physics: Condensed Matter, Vol. 13, pp. 8965 – 8972.*

Fritsch E., Scarratt K. (1993) *Gemmological Properties of Type Ia Diamonds With an Unusually High Hydrogen Content. Journal of Gemmology, Vol. 23, No. 8, pp. 451 – 460.*

Hainschwang T. (2003) *Classification and Color Origin of Brown Diamonds. Diplôme d'Université de Gemmologie (DUG), presented at the University of Nantes/France.*

Massi L. (2003) *Défauts responsables de la couleur brune dans les diamants. Mémoire de stage du Diplôme d'Études Approfondies " Sciences des Matériaux ", université de Nantes, France.*

Schrauder M., Navon O. (1993) *Solid carbon dioxide in a natural diamond. Nature, Vol. 365, pp. 42 – 44.*

Zaitsev A.M. (2001) *Optical properties of Diamond: a Data Handbook, Springer, Berlin*

QUESTIONS/REPONSES avec Thomas HAINSCHWANG

**Q. – Y-a-t-il une recette pour traiter les diamants et leur donner une belle couleur rose ?**

T.H. – Il y a plusieurs traitements possibles pour obtenir des diamants roses. Soit on irradie les pierres de type Ib puis on les chauffe. C'est le traitement classique pour obtenir des diamants roses. Soit on utilise le nouveau traitement qui est le traitement HT/HP. Les diamants bruns peuvent même être traités deux fois : la première fois pour obtenir du rose et la deuxième fois pour obtenir de l'incolore. Cela marche très bien.

**Q. – Connaissez-vous l'origine des diamants que vous avez étudiés ?**

T.H. – Non, je ne la connaissais pas. Je me suis fourni auprès de plusieurs marchands et eux non plus ne savaient pas. Je pense que beaucoup venaient de la mine de Argyle (Australie).

**Q. – Vous venez de rappeler deux types de traitement pour obtenir des diamants roses, l'irradiation ou le traitement HP/HT. Ensuite, y-a-t-il un moyen pour déceler le traitement et les différencier des diamants roses naturels ?**

T.H. – Pour le traitement par irradiation, ce n'est pas un problème. Ce sont les diamants de type Ib qui, irradiés, deviennent roses. Leur spectre infra rouge sera toujours de type Ib alors que les diamants roses naturels sont de type IIa ou Ia. Je n'ai jamais vu dans ma vie un diamant rose naturel de type Ib. En général le spectre infra rouge suffit. Sinon, on fait un spectre visible. On verra un pic à 595 et/ou des centres

NV très forts. Dans les diamants naturels on voit en général seulement une ligne de Cape à 415nm avec une bande vers 560 nm ou si c'est un type IIa, on ne voit rien d'autre qu'une bande vers 560nm. Pour le traitement HP/HT, c'est plus difficile. Il faut faire des spectres de photoluminescence pour regarder les centres NV des pierres. Les méthodes classiques ne conviennent plus. Les diamants roses naturels de type IIa existent, comme les diamants roses traités HP/HT de type IIa. Leurs propriétés sont donc très similaires.

**Q. – Au fond de vous, que pensez-vous de ces traitements ? Dans 50 ans, quand vos petits-enfants commenceront à acheter des pierres traitées, quel sera votre sentiment sur la gemmologie de demain ?**

T.H. – Lorsque nous n'étions confrontés qu'à l'irradiation des diamants nous n'avions pas trop de problèmes sauf pour les diamants verts et les bleu-vert. Maintenant le traitement HP/HT nous rend la vie plus difficile. Car il n'existe pas encore de test concluant pour les diamants incolores traités HP/HT. Il y a des laboratoires différents qui ont des opinions différentes. Il arrive que l'on attribue un certificat de laboratoire : " Indéterminé " à des pierres traitées HP/HT de type IIa. On ne peut pas s'engager. C'est le cas des pierres qui ont très, très peu d'azote. Le type IIa est dit ne pas contenir d'azote, mais il contient souvent suffisamment des traces qui aident à identifier le traitement HP/HT.

Je ne sais pas comment va évoluer la gemmologie. J'ai connaissance de brevets sur les traitements : avec une très haute irradiation, on pourrait faire des réactions nucléaires dans la pierre permettant de créer des diamants incolores par transmutation azote->carbone, ou bleus par transmutation carbone->bore. Il semble que cela n'a pas encore été réalisé... alors je ne sais pas comment cela va évoluer.

## B.A. ASSCHER s.a.

Pierres Précieuses de Couleur depuis 1860

Jean-Edouard  
**Desportes**  
Michel **Bruley**

62 rue La Fayette, 75009 Paris, FRANCE  
Tél. 33 (0)1 47 70 78 29 • Fax. 33 (0)1 47 70 95 26  
asscherprecious@laposte.net

