

Chapitre 1

La parure

*De haut en bas, avec grand soin, sa peau délicate
est frottée d'huile odorante et de benjoin*.*

Charles Baudelaire,
Les fleurs du mal (1857)

Dans la *Chimie au quotidien*, ont été examinés l'hygiène et les textiles de l'habillement, mais être propre et habillé ne suffit pas pour sortir. Nous mettons des chaussures, beaucoup d'entre nous portent des lunettes ou des lentilles de contact, et finalement dans notre société où la présentation compte beaucoup, l'usage des parfums et le port de bijoux sont souvent des compléments indispensables. Ce sont ces différents points qui vont être présentés dans ce chapitre.

1. Les bijoux

Qui dit bijou dit or, argent, platine, diamant ou autres pierres précieuses mais aussi jade, corail ou perles. Une gemme est un minéral dont la pureté, la transparence, la dureté et l'inaltérabilité exceptionnelles permettent de l'utiliser dans la décoration, la glyptique[†] ou la bijouterie. Elle doit pouvoir être taillée et polie pour les usages de la bijouterie, de la joaillerie et de l'orfèvrerie précieuse. La beauté est conditionnée par des critères subjectifs déterminant la sélection de la matière première brute destinée à la taille. Le choix des lapidaires semble rester identique à des époques et dans des civilisations très différentes, les critères d'intensité et de vivacité de couleur, de transparence, d'homogénéité de couleur dans la masse ou, au contraire la présence de zones avec opposition de teintes diverses pour les variétés microcristallines semi-opaques, n'ont pas varié depuis plusieurs milliers d'années. Certaines roches et matières d'origine biologique sont rattachées aux gemmes en raison de leur utilisation en bijouterie (ambre, corail et perles surtout). On divise les minéraux utilisés en bijouterie en trois catégories, les pierres précieuses, les pierres fines et les pierres nobles ou pierres dures. L'appellation de pierres précieuses est strictement limitée au diamant, aux deux corindons (rubis et

* Benjoin : Son principal composant est l'acide benzoïque pour le benjoin d'Indochine, et l'acide cinnamique pour le benjoin de Sumatra. Il contient également de la vanilline. Il est extrait de la résine d'arbres de type *Styrax*.

† La glyptique est l'art de graver les pierres fines, soit en relief (camée) soit en creux (intaille), notamment les agates, les cornalines, les améthystes et très rarement les pierres précieuses.

saphir) et à l'émeraude. Les autres pierres transparentes utilisées en bijouterie doivent être appelées pierres fines ou pierres semi-précieuses telles l'aigue-marine, la tourmaline, le grenat, le péridot, tous les quartz (améthyste, citrine, quartz rose, quartz fumé, etc.), la turquoise, l'opale, le jade, etc. Les pierres translucides ou opaques utilisées en décoration ou en bijouterie portent généralement le nom de pierres nobles ou de pierres dures comme le lapis-lazuli, l'agate ou l'œil de tigre. Dans le Tableau 1, sont regroupées les principales gemmes, avec leur composition chimique (Chapitre 7, §2.3.), leur structure cristallographique (Chapitre 7, §2.4.).

Tableau 1 : Principales gemmes et leurs caractéristiques

famille chimique	espèce	formule chimique	gemme	système cristallin
corps natif	diamant	C		cubique
	or	Au		
	argent	Ag		
	platine	Pt		
halogénures	fluorite	CaF ₂		cubique
oxydes	spinelle	MgAl ₂ O ₄		rhomboédrique
	chrysobéryl	Al ₂ BeO ₄	alexandrite	
			œil de chat	
	corindon	Al ₂ O ₃	rubis	
			saphir	
	hématite	Fe ₂ O ₃		
	quartz	SiO ₂	cristal de roche	
			améthyste	
			citrine	
			calcédoine	
			sardoine	
			cornaline	
			chrysoprase	
prase				
agate				
onyx				
sardonyx				
jaspe				
opale	SiO ₂ microcristallin		amorphe	
carbonates	malachite	Cu ₂ (OH) ₂ CO ₃		monoclinique
phosphates	turquoise	CuAl ₆ (OH) ₈ (PO ₄) ₄ ·4H ₂ O		triclinique
silicates	olivine	(Mg,Fe) ₂ SiO ₄		cubique
	grenat		grenat	
	zircon	ZrSiO ₄		

Il existe des imitations de pierres naturelles qui leur ressemblent par leurs aspects ou leurs couleurs, mais qui n'en possèdent pas les propriétés optiques et physiques. Il existe aussi des pierres synthétiques naturelles, ce sont des pierres fabri-

quées par l'homme qui ont les mêmes compositions chimiques, structures atomiques et propriétés physiques que leurs équivalents naturels, comme par exemple le rutile synthétique, le saphir synthétique ou le diamant synthétique. Enfin il existe des gemmes synthétiques artificielles, ce sont des pierres fabriquées par l'homme et qui n'ont pas d'équivalent naturel, comme par exemple le titanate de strontium, l'aluminate d'yttrium (YAG).

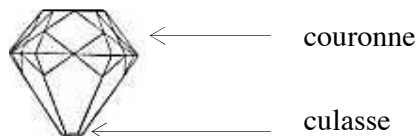
1.1. Les pierres précieuses

Les principaux critères pour l'évaluation d'une pierre sont le poids, la couleur, la pureté et la taille.

Le poids d'une pierre est indiqué en carats : un carat vaut 0,200 g. Il s'agit du carat métrique. A l'origine le carat vient de la graine de caroubier. Le caroubier pousse surtout dans les régions méditerranéennes, sa graine a été de tout temps utilisée pour peser les pierres précieuses ; le poids d'une graine de caroubier est pratiquement toujours le même et oscille autour de deux dixièmes de gramme. Cette définition utilisée pour les pierres ne doit pas être confondue avec la définition du carat or donnée dans *La Chimie au quotidien*, Chapitre 3 (voir aussi dans ce chapitre §1.8.2.). A noter qu'à la différence du diamant qui brille, même quand il pèse moins d'un carat, en matière de pierres de couleur, il vaut mieux privilégier une dimension supérieure.

La taille est un élément important en lapidaire. Le lapidaire doit connaître parfaitement les possibilités de clivage d'un minéral (Chapitre 7, §2.1.7) quand il dégrossit les pierres brutes. La structure interne particulière à chaque cristal permet d'effectuer plus ou moins facilement le clivage c'est-à-dire de casser plus ou moins facilement le cristal en question, selon certains plans de moindre résistance appelés plans de clivage. La taille dépend des plans de clivage et des plans cristallins d'une pierre. On obtient donc différentes formes selon le système cristallin.

Déjà en Gaule et en Germanie, on savait cliver le diamant afin d'obtenir des octaèdres de clivage, mais ce n'est qu'à partir du deuxième millénaire que commence la taille par facettage. Jusqu'au 12^{ème} siècle, les pierres étaient polies selon leur forme naturelle. Puis les vénitiens commencèrent à tailler des diamants en formes géométriques. Jusqu'au début du siècle, les joailliers taillaient les pierres pour en obtenir le plus grand poids avec le meilleur éclat. Pour les diamants, dès 1380 en France on pratiquait une véritable taille. On ajoutait des faces à l'octaèdre en usant certaines pointes. Puis on usait les arêtes qui partaient de la plus grande face (la table) et de celles du dessous de manière à obtenir huit facettes supplémentaires. Cette taille appelée "huit-huit ancien" est encore utilisée pour les petites pierres. A la fin du 15^{ème} siècle apparaît la taille moderne à 33 facettes, qui donne la taille "seize-seize ancien", encore appelée "taille Mazarin" en souvenir du cardinal. La taille inventée à la fin du 17^{ème} siècle, avec 57 facettes et une symétrie d'ordre 4, donne lieu à la taille "brillant" à couronne ronde, toujours utilisée. La taille brillant peut comporter une facette de plus (58) et avoir une symétrie d'ordre 8.

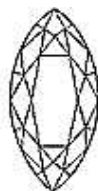


Les tailles modernes laissent la culasse en pointe et présentent donc 57 facettes.

La taille émeraude était initialement employée pour les cristaux prismatiques, par exemple les cristaux du système hexagonal. La taille émeraude fait partie des tailles dites en degrés.



La taille ovale, ou taille navette initialement employée pour les cristaux prismatiques bipyramidaux, est représentée ci-dessous par exemple pour les cristaux du système rhomboédrique (corindons ou quartz).



Pour les pierres ne présentant pas de plans de clivage, il est d'usage de polir les pierres sous forme de cabochon, double cabochon ou de perle.



1.1.1. Le diamant

Le mot diamant vient du latin *adamus*, *antis* qui signifie le plus dur et Pline l'utilise pour désigner le diamant. Symbole d'éternité, le diamant est la pierre précieuse la plus vendue en France, il est aussi une matière première : il s'échange comme une monnaie dans les bourses d'Anvers, la capitale du diamant.

➤ Pourquoi le diamant est-il une pierre précieuse ?

Le diamant est transparent ou translucide. Les nuances vont du blanc au jaune ou rose très pâle (ces nuances sont dues à la présence d'impuretés métalliques). L'échelle de couleur va de D (blanc exceptionnel) au Z (teinté). D, E, F, G, H sont très rares, I, J, K et L sont les plus fréquents. Les nuances les plus délicates sont très recherchées, quasiment autant que le diamant le plus pur. Certains diamants contiennent des impuretés qu'on appelle "crapauds", cela diminue leur valeur.

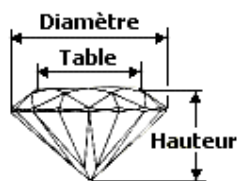
Ce qui fait l'attrait du diamant en joaillerie c'est son éclat caractéristique, à l'origine du qualificatif adamantin. Son brillant est dû à un fort indice de réfraction de la lumière et un grand pouvoir dispersif ; l'indice de réfraction varie en fonction de la longueur d'onde : il vaut 2,407 à 687 nm (lumière rouge), 2,418 pour la lumière jaune, et 2,451 à 431 nm (lumière bleue)[‡]. Les diamants fonctionnent comme des prismes en dispersant, plus ou moins en fonction des longueurs d'onde (violette au maximum, rouge au minimum), les différentes composantes de la lumière blanche. Les rayons de lumière blanche subissent de multiples réflexions à l'intérieur de la pierre, la lumière blanche se disperse, elle produit un éventail de couleurs.

[‡] En comparaison, l'indice de réfraction du cristal au plomb des cristalliers est de l'ordre de 1,545 (Voir *La Chimie au quotidien*, Chapitre 3).

Bien que naturellement les diamants aient beaucoup d'éclat, celui-ci peut être amélioré et amplifié par la taille du lapidaire. Pour obtenir le maximum de brillance, de feu, de "vie", et de solidité, un diamant est taillé suivant certaines dimensions et proportions. Des dimensions qui varient d'un continent à l'autre : les normes américaines, japonaises et européennes diffèrent. Les tailleurs interviennent uniquement sur les plus belles pièces. Le but de la taille est d'enlever le plus d'inclusions possible à la pierre. S'ils sont trop profonds dans la pierre, ces petits défauts peuvent se révéler dangereux en cas de choc. Seul un diamant brut extrait des mines sur cinq est de qualité suffisante* pour être taillé et aboutir dans les vitrines d'un grand joaillier.

Il existe de nombreuses façons de tailler le diamant, mais la plus connue, celle qui met le mieux en valeur la beauté du diamant et qui est de ce fait la plus utilisée, est certainement la taille brillant (Figure 1). Cette technique permet de transformer les pierres brutes en bijoux, en créant 57 facettes, régulières et de tailles définies précisément, à la surface du diamant.

Figure 1 : Taille brillant d'un diamant



Les proportions du diamant, et plus spécialement la hauteur du diamant comparée au diamètre, et le diamètre de la table comparé au diamètre du diamant, déterminent la brillance du diamant. Un diamant ayant de bonnes proportions réfléchit la lumière d'une facette à une autre (comme un miroir) et la disperse (comme un prisme), la reflète par le dessus du diamant (par la table). Pour des diamants taillés en solitaire, les correspondances poids-diamètre sont indiquées dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Rapport poids-diamètre des diamants (taille brillant)

poids (carat)	15/100	60/100	1	2
diamètre (mm)	3,4	5,5	6,5	8,0

Seul un diamant peut rayer un diamant, ce qui en fait un bijou qui peut être porté longtemps et en toute circonstance de la vie quotidienne.

La roche primaire du diamant est la kimberlite, lave basique qui forme des "pipes" diamantifères lorsqu'elle remplit les cheminées d'explosions volcaniques. Le diamant provenait d'Inde jusqu'au 19^{ème} siècle, de nos jours ce sont l'Afrique du Sud (le diamant le plus gros Le Cullinan -3106 carats brut- a été trouvé en Afrique du Sud en 1905) et la Russie qui en sont les principaux producteurs. Les grandes capitales de la taille du diamant sont Anvers, New-York, Johannesburg, Tel-Aviv et Mumbay (Inde). Les diamants célèbres sont le Cullinan (3106 carats brut) qui a été taillé en deux diamants de respectivement 530,20 et 317,40 carats pour les Grande étoile d'Afrique I et II. L'Orloff de 787,50 carats brut fait 194,75 carats une fois taillé. Le Régent de 410 carats brut fait 140,50 carats taillé. Acheté par le

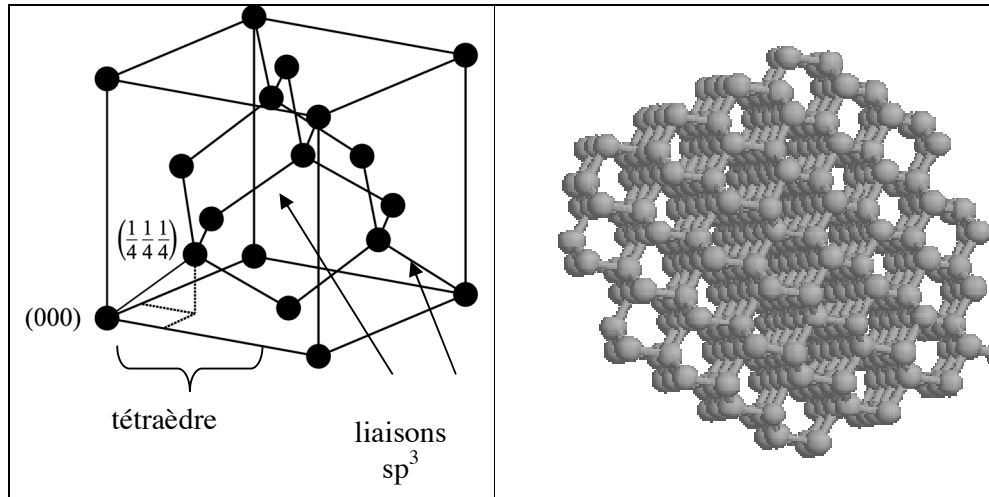
* Les modèles industriels sont taillés automatiquement, le laser est utilisé pour rechercher les défauts des pierres.

duc d'Orléans en 1717, il fut serti dans la couronne de Louis XV puis plus tard dans la poignée de l'épée de Napoléon I.

➤ *D'où viennent les propriétés exceptionnelles du diamant ?*

Le diamant est composé de carbone pur cristallisé de structure de type "diamant" (Figure 2), qui correspond à un réseau tridimensionnel où les atomes de carbone forment des tétraèdres réguliers composés de quatre autres atomes de carbone. La maille est cubique et les atomes de carbone ont tous le même environnement.

Figure 2 : Maille cristalline du diamant



La structure électronique du carbone ($Z=6$) est $1s^2 2s^2 2p^2$. Dans la structure diamant, les orbitales $2s$ du carbone se combinent avec les trois orbitales $2p$ pour former quatre nouvelles orbitales hybrides sp^3 qui pointent à $109,47^\circ$ l'une de l'autre vers les quatre sommets d'un tétraèdre. Les quatre électrons du carbone se répartissent dans les orbitales sp^3 , chaque atome de carbone est lié à ses voisins par quatre liaisons σ équivalentes. La densité électronique des liaisons σ se situe le long de l'axe des liaisons σ . Tous les électrons de valence se trouvent engagés dans les liaisons.

Pourquoi la couleur et le brillant du diamant ? Puisque tous les électrons de valence du carbone sont impliqués dans les liaisons C-C, le diamant ne possède pas d'électrons de conduction. De plus, les vibrations des liaisons C-C ne correspondent à aucune énergie de rayonnement visible. Ainsi, la lumière traverse aisément le cristal. Comme l'indice de réfraction du diamant est élevé et que la lumière peut subir de nombreuses réflexions totales internes (si le joaillier lui a donné une forme adaptée), le diamant brille de tous ses feux.

Pourquoi le diamant est-il si dur ? L'exceptionnelle dureté du diamant est attribuée d'une part au fait que les atomes de carbone du diamant forment le réseau le plus dense du monde minéral et que le diamant présente une énergie de liaison entre atomes très élevée de 720 kJ/mol . Le diamant a donc une structure très rigide. C'est le matériau naturel le plus dur : sa dureté sur l'échelle de Mohs (Cha-

pitre 7, §2.1.5) est de 10. Du fait de son extrême dureté, le diamant ne peut être usiné que par un autre diamant.

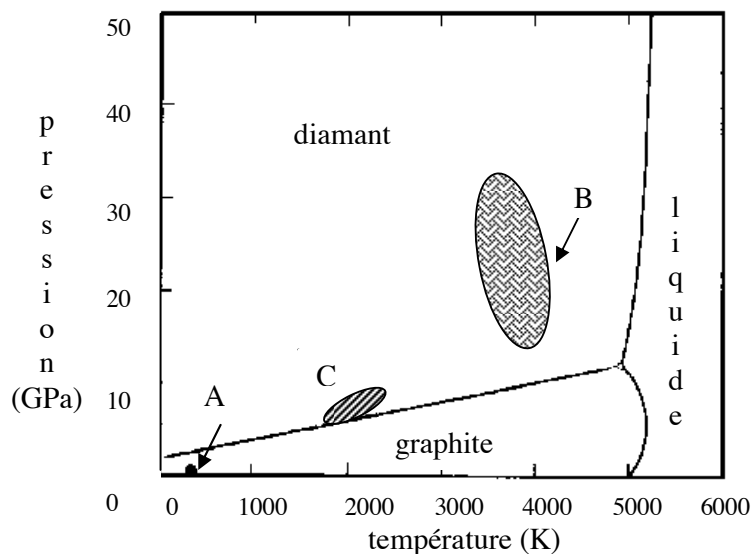
Pourquoi le diamant peut-il être taillé ? Attention, dur ne veut pas dire solide, un diamant peut être très cassant selon certains plans privilégiés. C'est la propriété qui est exploitée dans la taille des diamants, mais qui devient un handicap pour la manipulation des diamants.

Pourquoi le diamant est-il un bon conducteur de la chaleur ? Alors que le diamant est un isolant électrique, il est très bon conducteur de la chaleur. Sa conduction thermique est très forte car le réseau est si rigide et les atomes si proches, que les oscillations de réseau sont très faciles et l'efficacité du transport d'énergie thermique qui en résulte en est étonnante.

➤ *Les diamants sont-ils éternels ?*

La Figure 3 représente le diagramme de stabilité des phases du carbone, en fonction de la pression et de la température. La pression est indiquée en GPa, la température en degrés K.

Figure 3 : Diagramme de phases du carbone
(A : conditions usuelles d'utilisation des diamants, B : conditions HPHT, C : conditions HPHT avec catalyseurs)



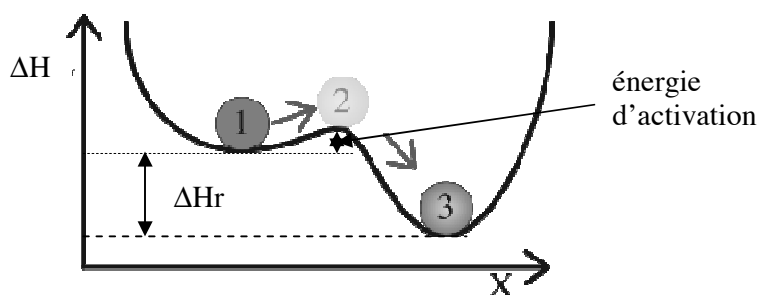
Les conditions usuelles d'utilisation du diamant sont représentées par le point A du schéma : la température ambiante est d'environ 300 K et la pression de 1 atmosphère (10000 atm \approx 1 GPa), seul le graphite est stable. Donc le diamant est instable ! Autrement dit, il peut se transformer spontanément en graphite...

Il y a une apparente contradiction entre cette instabilité et le fait que les diamants soient considérés comme éternels. L'explication vient de la vitesse de la réaction de passage du diamant au graphite qui est très lente, la réaction est de fait impossible dans les conditions courantes d'utilisation du diamant. Celui-ci peut conserver son aspect même pendant des durées géologiques ; à température ambiante et à la pression atmosphérique, il faut plus de 1000 ans pour que le diamant se transforme en graphite. Par contre, il se transforme spontanément en graphite vers

2000°C à pression ambiante. On dit que le diamant est la phase métastable du carbone. L'instabilité commence à devenir significative pour des températures au-delà de 870 K sous atmosphère de O_2 –température pouvant être atteinte par friction lors de l'emploi du diamant pour la découpe de l'acier par exemple–.

La métastabilité d'un état physique est la capacité pour celui-ci d'être stable cinétiquement mais pas thermodynamiquement, la transformation menant à l'état stable est relativement lente, voire nulle. Si on représente un système physicochimique par son énergie, un état métastable est caractérisé par un état qui correspond à un pseudominimum d'énergie (état 1 sur la Figure 4). Pour que le système puisse atteindre l'état d'énergie minimale correspondant à l'état d'équilibre thermodynamique (état 3 sur la Figure 4), il doit franchir une barrière énergétique (passage par un état 2 sur la Figure 4) : il faut lui fournir une quantité d'énergie appelée énergie d'activation.

Figure 4 : Schéma énergétique de la conversion d'un état métastable (1) en un état stable (3) via un état de transition (2) (X est la coordonnée de réaction)



Le schéma ci-dessus correspond à des cas où un état 1 est très peu stable (la barrière énergie correspondant à l'énergie d'activation est faible). Dans le cas de la transformation diamant → graphite, à température ambiante, l'enthalpie du graphite est seulement inférieure de 2,9 kJ/mol à celle du diamant et l'énergie d'activation est de 728 kJ/mol. Cette dernière valeur particulièrement élevée a plusieurs causes : il n'existe pas d'autres variétés allotropiques du carbone pouvant "aider" la transformation du diamant en graphite et la conversion de la structure diamant en une structure graphite nécessite la rupture de nombreuses liaisons hybridées sp^3 pour former des liaisons sp^2 et des liaisons de type van der Waals. Inversement, l'obtention de diamant à partir de carbone graphite n'est possible qu'à haute température (plusieurs milliers de degrés) et sous haute pression (plusieurs dizaines de milliers de bars). En général les diamants naturels se forment dans le manteau terrestre (environ -200 à -300 km) lors d'un phénomène de subduction où des compressions énormes sont associées à des températures gigantesques. Pendant longtemps les scientifiques se sont demandés comment les diamants avaient pu être transportés jusqu'à la surface de la Terre, mais on pense maintenant qu'au cours de remontées volcaniques violentes, des diamants peuvent être entraînés. Bien que la baisse de pression à la surface soit suffisante pour permettre la transformation des diamants en graphite, les explosions sont si rapides et les baisses de température si fortes que la transformation n'a pas le temps de se produire piégeant ainsi la forme allotropique la moins stable.