



ÉCOLE DOCTORALE

SCIENCES DE LA TERRE ET DE L'ENVIRONNEMENT ET PHYSIQUE DE L'UNIVERS, PARIS

ed560.stepup@u-paris.fr

Titre du sujet : Origine, concentration et composition isotopique de l'hydrogène dans les diamants : nouvel éclairage sur le cycle interne de l'eau terrestre

Directeur (trice) : Pierre Cartigny (DR-CNRS) cartigny@ipgp.fr

Equipe d'accueil : **IPGP- Equipe de géochimie des isotopes stables – UMR7154**

Financement : **Contrat doctoral avec ou sans mission d'enseignement**

Développement du sujet : (Maximum 2 pages)

Les xénolites profonds (>150 km) sont rares. Quand les roches/minéraux ne sont pas altérés, l'eau diffuse ou infuse dans les minéraux silicatés constitutifs des roches (e.g. Peslier et al., 2010 ; Wang et al., 2021), le teneur en hydrogène [H_2 , OH ou H_2O suivant les conditions redox et minéraux considérés] et la composition isotopique de l'hydrogène (D/H) sera donc profondément modifiée durant la remontée. Au mieux, la concentration au centre des plus gros minéraux pourrait être préservée. Les expériences de déshydratation des inclusions vitreuses illustrent néanmoins des variations/fractionnements isotopiques diffusifs jusqu'à 400% (Gaetani et al., 2012, c'est-à-dire >2 fois plus que les variations décrites dans le manteau terrestre) rendant l'interprétation des données compliquées sinon impossibles. Si certaines inclusions vitreuses issues d'éruption explosives (i.e. pour lesquelles le transfert vers la surface et la vitesse de refroidissement sont rapides) permettent *a priori* de penser que les teneurs en eau et compositions isotopiques en hydrogène n'ont pas été modifiées, les profondeurs de genèse n'excèdent de toutes manières pas ~100km et à des conditions d'équilibration tardives, i.e. dans des chambres magmatiques, qui se situent généralement vers 6-10 km de profondeur. Par conséquent, les verres de basaltes de rides ou d'îles océaniques, *figés/trempés* au contact de l'eau de mer restent des échantillons de choix pour accéder à l'hétérogénéité du manteau (e.g. Dixon et al., 2002 ; Clog et al., 2013). Dans ce cas, notre interprétation des valeurs du D/H du manteau *profond/primordial* dépend du modèle géophysique retenu par ex. quant à la profondeur d'origine du panache et proportion des autres composants/pôles mantéliques. D'autres études reposent sur l'analyse d'échantillons avec des rapports $^3He/^4He$ comme attestant de l'échantillonnage d'un manteau moins dégazé voire primordial, mais les rapports D/H ne sont pas cohérents d'un point chaud à l'autre.

Nous disposons dorénavant d'un nouveau type d'échantillon, à savoir, les diamants. Les diamants contiennent en effet de l'hydrogène (Sellschop, 1992 pour revue) mais les données ont longtemps été vues comme discutables (car beaucoup des chiffres proposés pour d'autres éléments se sont révélés être faux). Nos développements récents basés sur l'utilisation de l'ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis), une technique de mesure absolue et parfaitement adaptée à la quantification de l'hydrogène permettent dorénavant de proposer les premiers chiffres fiables (Vangu et al., 2023) de la teneur en H des diamants, avec des concentrations > 5 ppmH (= 5 $\mu g/g$, qui pour l'hydrogène = 5at.ppm) et jusqu'à 25 ppmH (n = 4). Si ces concentrations peuvent sembler faibles, rapportées en nombre d'atomes, ces concentrations sont en quantités comparables à celles de l'azote décrite pourtant comme *l'impureté majeure* du diamant (Kaiser and Bond, 1959). Exprimée en poids, cette

affirmation est toujours vraie, mais exprimée en nombre d'atomes, cette affirmation ne l'est probablement pas. En d'autres termes, la voie à l'analyse isotopique de l'hydrogène des diamants nous est désormais ouverte.

Formés à plus de 150 km de profondeur, les diamants peuvent apporter des contraintes uniques sur la composition isotopique de l'hydrogène du manteau profond. Si la majorité sont formés entre 150 et 200 km de profondeur, certains (1%) diamants permettent même d'échantillonner le manteau encore plus profond notamment ceux contenant des inclusions minérales typiques de la zone de transition (majorite, ringwoodite, définie ici comme 300-660 km) voire du manteau inférieur [assemblages minéralogiques $\text{MgSiO}_3\text{-CaSiO}_3\text{-(Mg,Fe)O}$] de 660km jusqu'à 800 km (si des diamants plus profonds existent, il n'existe pas de moyen de le démontrer). Le diamant est donc à même d'apporter des contraintes uniques sur la composition isotopique de l'hydrogène (et aussi du carbone et de l'azote) du manteau profond (pour l'azote et le carbone du manteau inférieur, voir Palot et al., 2016). Enfin les diamants peuvent se former à des âges anciens (jusqu'à 3,5 Gy), et permettraient d'accéder à la composition isotopique du manteau passé et son évolution au cours du temps. Certains diamants sont décrits comme formés à partir de carbone de surface/sédimentaire subducté et permettraient donc d'accéder à la composition isotopique de l'hydrogène subducté dans le manteau (i.e. ou de tester ce modèle). A noter qu'il existe de vrais diamants *métamorphiques* dont la taille, jusqu'à 100 microns, devraient permettre leur analyse en D/H car ils contiennent de nombreuses inclusions fluides riches en N_2 et H_2O (cf. De Corte et al., 1998 ; Cartigny et al. 2001). En résumé, les diamants pourraient constituer un minéral analogue de la géodynamique de l'eau.

La technique est en court de développement et les méthodes employées couplant combustion et séparation cryogénique sous ultravide et spectrométrie de masse à flux continu d'hélium sont à la pointe, pour permettre l'analyse isotopique de 50 nanomoles de H_2 . Ces analyses seront compliquées et il est attendu du/de la candidat(e) un grand investissement scientifique ET technique.