



ED 398 Géosciences, Ressources Naturelles et Environnement Proposition de sujet de thèse pour la rentrée universitaire 2019-2020

L'hydrogène des diamants terrestres

Adresse courriel du contact scientifique : helene.bureau@upmc.fr

Description du projet de thèse :

L'hydrogène est présent sous différentes formes sur Terre (H_2O , OH , H_2 , CH_4 ...). Outre le fait qu'elle détermine l'habitabilité d'une planète, l'eau H_2O joue un rôle central sur la dynamique et sur l'évolution de la Terre (ex. mise en place de la tectonique, fusions/cristallisations, viscosités des magmas, rhéologie du manteau etc...). **Pourtant, malgré son importance la répartition de l'hydrogène dans les différents réservoirs terrestres et son origine reste très débattue.** Les diamants naturels sont les témoins uniques de l'intérieur de la Terre et de son histoire. Nous savons que l'hydrogène a un cycle profond dans la Terre grâce aux diamants, uniques échantillons profonds auxquels nous avons accès (au-delà des roches accessibles à la surface). Les diamants lithosphériques (>150km) contiennent des minéraux hydratés et des inclusions fluides, mais ce cycle ne s'arrête pas à la lithosphère puisque les diamants ultra-profonds contiennent également de l'eau, par exemple, une inclusion de ringwoodite hydratée issue de la zone de transition (440-660 km) contenant plus de 1wt.% H_2O ou des inclusions de glace VII dans un diamant du manteau inférieur (>660km). Le cycle de l'eau s'opère ainsi dans toute la Terre silicatée (au moins). **Dans ce programme de thèse nous proposons d'utiliser des échantillons uniques et intacts de diamants provenant de toutes les profondeurs mantéliques afin de caractériser le cycle profond de l'hydrogène, ce qui n'a encore jamais été entrepris.** Nous disposons d'une collection de diamants issus de différentes profondeurs, et avons accès aux diamants des trois collections minéralogiques parisiennes (SU, JC Boulliard, MNHN, C. Ferraris, Mines ParisTech, E. Gaillou). Les diamants sont des minéraux métasomatiques qui croissent dans des fluides mobiles ce qui a été expérimentalement démontré par notre groupe à l'IMPMC. Mais à ce jour personne n'a quantifié l'hydrogène présent dans le réseau cristallin des diamants. Il existe des liaisons CH actives par infrarouge, mais quelques résultats analytiques suggèrent que tout l'hydrogène des diamants n'est pas forcément actif en infrarouge. Aujourd'hui et suite à des années de développement, nous sommes en mesure de doser précisément l'hydrogène des diamants par

ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis), technique mise en œuvre à la microsonde nucléaire du LEEL/NIMBE/CEA Saclay. Nous avons déjà assuré la faisabilité du projet en analysant l'hydrogène dans une série de diamants par ERDA. Le(la) doctorant(e) se formera et se spécialisera dans la préparation et la caractérisation des diamants pour l'analyse de l'hydrogène. Il(elle) réalisera des standards par implantation de faisceaux d'ions et pourra réaliser des calibrations ERDA-FTIR-SIMS-nanoSIMS. Pour les échantillons précieux des préparations seront réalisées par FIB et les échantillons seront analysés par nanoSIMS (IMPMC MNHN, L. Remusat), préalablement calibrés par ERDA. Un volet modélisation de l'incorporation de l'hydrogène dans les diamants est également envisagé et sera mené en collaboration avec E. Balan. **En étudiant des diamants issus de différentes profondeurs (manteau supérieur : cratons et zones de subduction, zone de transition et manteau inférieur), le ou la doctorant(e) apportera un éclairage inédit sur l'incorporation de l'hydrogène dans les diamants et sera en mesure de tracer le cycle profond de l'hydrogène (et de l'eau) dans toute la Terre silicatée.**

Hydrogen in Natural Diamonds :

Hydrogen H occurs in various species in Earth's materials (H₂O, OH⁻, H₂, CH₄...). When present as water, it plays a critical role extending much beyond defining whether a planet is habitable or not. H plays a central role on the whole dynamics and evolution of the interior of the Earth (tectonics, melting/crystallization, magma viscosity, mantle rheology ...). **Despite its importance, the real repartition of H in all Earth's reservoirs, together with the origin of H on Earth remains debated.**

Diamonds are unique witnesses of the interior of the Earth and history. Diamonds are the deepest natural samples available, they evidence the existence of the deep cycling of hydrogen and/or water. Lithospheric diamonds (>150km) exhibit silicate minerals containing water and fluid inclusions, the cycle of hydrogen does not stop at the lithosphere as demonstrated from the study of ultra-deep diamonds: one inclusion of ringwoodite in a diamond from the transition zone (440-660 km) was found to contain more than 1wt.% H₂O, ice VII inclusions were found in a diamond from the lower mantle (>660km). Water cycling operates in the whole bulk silicate Earth (at least).

We propose to use precious and unique diamond samples from various depths in order to characterize the deep cycling of hydrogen, which has never been done yet.

To realize this project, we have access to diamond collections: private, Sorbonne University (coll. J.C. Boulliard), Muséum d'Histoire Naturelle (coll. C. Ferraris) and Mines ParisTech (coll. E. Gaillou). Diamonds are metasomatic minerals, growing in mobile fluids, as experimentally demonstrated by our group. But today, nobody has never quantified the hydrogen present in diamond lattice. Infrared spectroscopy reveals C-H bonds, but a few analytical results have suggested that all the hydrogen present in diamonds is not infrared active. After more than one decade of expertise, we are capable to precisely quantify hydrogen in diamonds thanks to ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis), at the nuclear microprobe of LEEL/NIMBE/CEA Saclay. The ERDA analysis of a series of diamonds performed this year has proven the feasibility of the project.

During the PhD thesis the candidate will learn preparation techniques and ion beam analysis. He/she will prepare standards by using ion implantation methods. He/she will perform inter-calibrations ERDA-FTIRSIMS-nanoSIMS. For precious diamonds, he/she will perform focussed ion beam (FIB) preparations, these samples will be analysed by using the nanoSIMS at IMPMC MNHN (coll. L. Remusat). A section of the thesis will be devoted to model hydrogen incorporation in diamond lattice in collaboration with E. Balan.

By studying various kinds of diamonds (upper mantle: cratons, subduction zones; transition zone; lower mantle) the candidate will bring a new look about hydrogen incorporation in diamonds and will be able to trace the deep cycling of hydrogen and water in the whole silicate Earth.

Compétences et connaissances requises :

Le ou la candidat(e) doit avoir des bases de minéralogie et de géochimie. Une bonne compréhension des grands cycles élémentaires qui régissent la Terre et une connaissance de la Terre profonde. Il ou elle doit avoir un goût prononcé pour la physique et en maîtriser les bases, et si possible avoir des notions sur les interactions rayonnements matière.

Il lui sera demandé de se familiariser avec différentes méthodes de diagnostic:

- spectroscopies Raman et infrarouge, microscopie électronique à balayage,
- méthodes de préparation faisant appel aux techniques de polissage ionique et de micro-préparation par préparations par ions focalisés FIB (Focussed Ion Beam).

Il lui sera demandé d'acquérir, après une formation au sein de l'équipe encadrante, une parfaite autonomie sur les méthodes d'analyse par faisceaux d'ions pratiquées à la microsonde nucléaire : ERDA, RBS, PIXE et NRA, et sur les méthodes d'implantation ionique dans les échantillons. En fin de thèse ceci permettra une intercalibration de l'analyse de l'hydrogène par nanoSIMS (IMPMS, MNHN), méthode nécessaire pour l'analyse d'échantillons très précieux qui ne peuvent être endommagés (collections).