

Figure 4

Gemmologie de laboratoire

SYNTHÉTISER DES DIAMANTS AU LABORATOIRE COMME ILS SE FORMENT
DANS LA NATURE

Hélène Bureau¹

Abstract

High pressure and high temperature experiments performed in the laboratory are used to understand how diamonds are formed in the deep Earth. To achieve this purpose, we grow diamonds similar to natural diamonds, having trapped the same kind of impurities than observed in natural ones. We show that natural diamonds of different morphologies: monocrystalline, fibrous, coated, polycrystalline, all grow in the same kind of fluids in the Earth's lithosphere.

Résumé

Des expériences de laboratoire à hautes pressions et températures sont utilisées pour comprendre la genèse des diamants dans les profondeurs de la Terre. Pour atteindre cet objectif, nous faisons croître des diamants similaires aux diamants naturels, c'est-à-dire ayant piégé le même type d'impuretés que celles observées dans les diamants naturels. Nous montrons que des diamants naturels de morphologies différentes : monocristallins, fibreux, enrobés, polycristallins, poussent tous dans le même type de fluides dans la lithosphère terrestre.

¹ Hélène Bureau, Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie, CNRS, Sorbonne Université, MNHN, 4, place Jussieu, 75005 Paris

Image d'illustration de l'article - Figure 4 : Image par microscopie électronique à balayage de la croissance de diamant octaédrique à partir d'un noyau initial, dans le système chimique eau-carbonates-péridotite (la péridotite est la roche principale du manteau supérieur)

Figure 4: Scanning electron microscopy image of octahedral diamond grown from an initial core in the water-carbonates-peridotite chemical system (the peridotite is the main rock of the upper mantle)

En géologie, les diamants sont les uniques témoins naturels de la Terre profonde. Ils sont échantillonnés depuis les profondeurs au cours d'un volcanisme particulièrement violent et heureusement passé : le volcanisme de type kimberlitique grâce auquel les diamants peuvent provenir de 150 à plus de 800 km de profondeur. Ainsi, différentes zones mantelliques sont traversées (Figure 1) : le manteau supérieur (zones cratoniques de la lithosphère puis asthénosphère) ; la zone de transition (de 410 à 670 km) ; le manteau inférieur (à partir de 670 km). La résistance du diamant lui permet d'arriver presque intact à la surface.

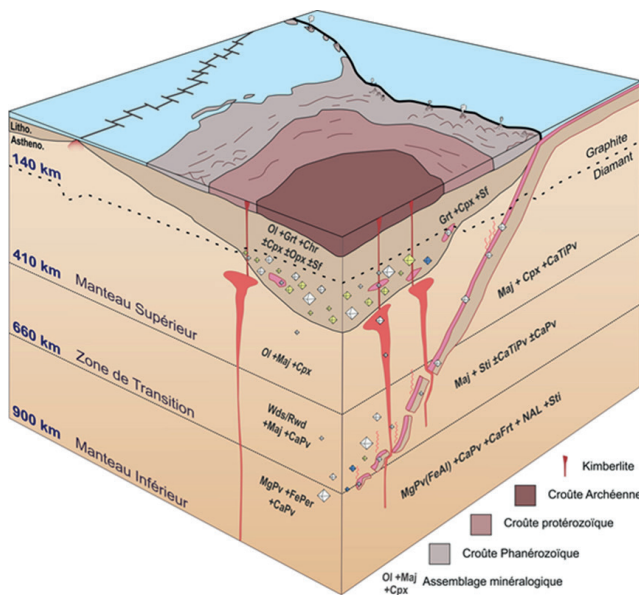


Figure 1 : Coupe terrestre centrée sur un craton et une zone de subduction, modifiée d'après Tappert et Tappert (2011). Un craton est composé d'une partie de croûte continentale et d'une partie lithosphérique, de nature mantellique. Les cratons sont anciens, au minimum 500 millions d'années. Ces cratons sont traversés par un volcanisme violent de type kimberlitique puisant ses racines profondément. Les diamants sont trouvés et exploités dans les cheminées volcaniques, on les appelle les pipes

Figure 1: 3D section centered on a craton and a subduction zone, modified from Tappert and Tappert (2011). A craton is composed of a part of continental crust and a part of lithosphere, of mantle nature. The cratons are old, at least 500 million years. These cratons are crossed by violent kimberlite-type volcanism with deep roots. Diamonds are found and mined in volcanic vents, called pipes



Figure 2 : Diamant monocristallin octaédrique (dimensions 5 x 5 mm) alluvial de Santa Helena au Venezuela, renfermant une inclusion minérale d'olivine en son cœur. L'olivine est le minéral principal du manteau supérieur. Collection des Minéraux de Sorbonne Université

Figure 2: Alluvial octahedral monocrystalline diamond (dimensions 5 x 5 mm) from Santa Helena in Venezuela, containing an olivine mineral inclusion. Olivine is the main mineral of the upper mantle. Sorbonne University Mineralogical Collection

Les échantillons naturels ramenés à la surface de la Terre par la tectonique des plaques ne permettent d'échantillonner que sur quelques dizaines de km de profondeur, les morceaux ou enclaves de la lithosphère ramenés à la surface par le volcanisme n'excèdent pas 400 km de profondeur et tous ont subi des modifications importantes. Et comme par ailleurs il n'est pas possible de forer à plus de 12 km, on comprend pourquoi le diamant est si précieux aux yeux du géologue.

Dans la nature, il existe différentes sortes de diamants : monocristallins (Figure 2), polycristallins (agglomérats de petits cristaux) et fibreux (diamants opaques truffés d'impuretés). Lorsqu'ils se forment dans la Terre, les diamants piègent des inclusions. Ces « crapauds », ainsi nommés par les joailliers car peu intéressants pour en faire des bijoux, sont précieux pour le géologue, car ils renferment de petits morceaux de manteau préservés, permettant ainsi d'accéder à la chimie et la minéralogie de ce dernier.

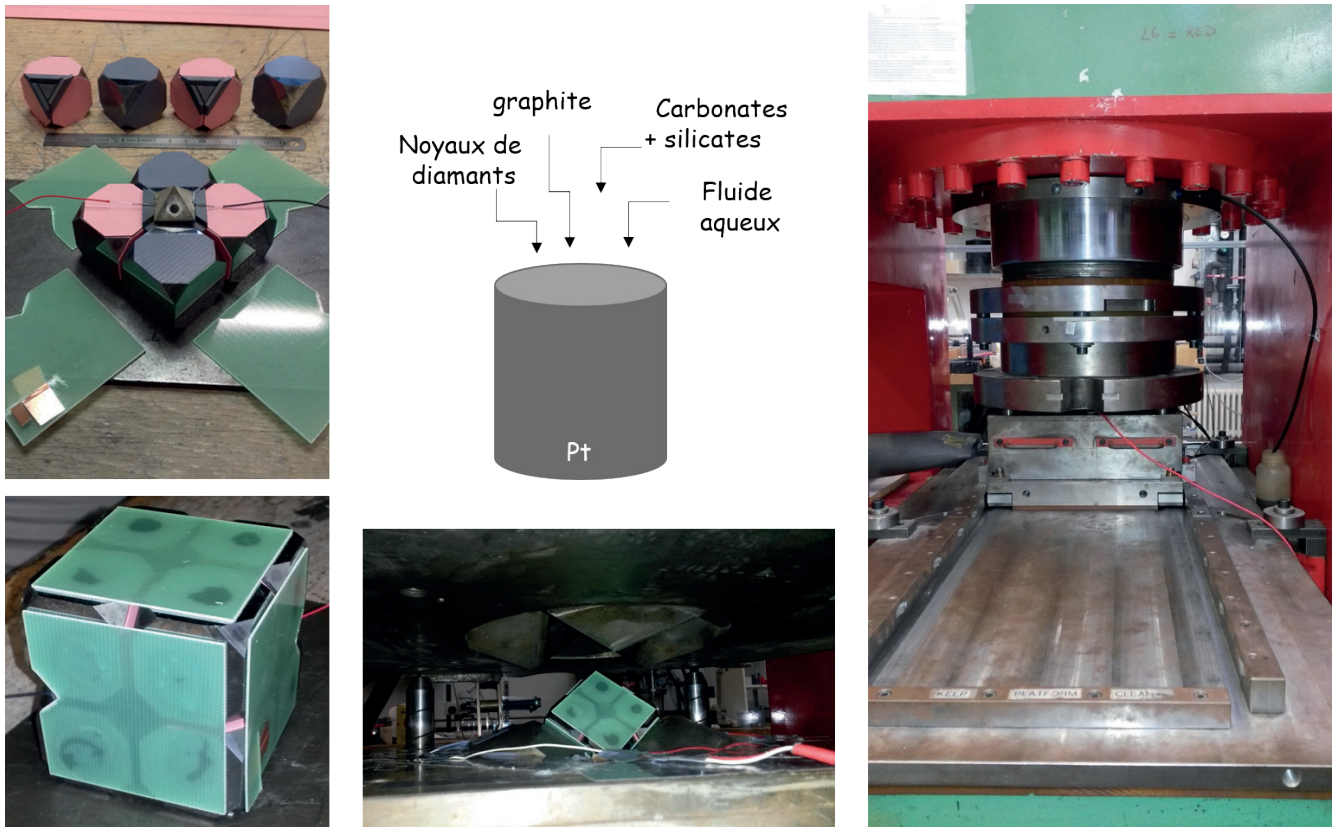


Figure 3 : Préparation d'un assemblage pour expérience en presse multi-enclumes (appareil de droite). Le mélange est scellé dans une capsule de platine (Pt, 3 x 2 mm) puis inséré au cœur d'un octaèdre, lui-même placé au centre de huit cubes dont les coins ont été tronqués, le tout formant l'assemblage. Une fois l'assemblage inséré dans les mâchoires de la presse, ces dernières sont rapprochées, ce qui comprime les cubes générant ainsi la pression au cœur de l'octaèdre. L'échantillon est comprimé à 6 GPa, un four placé dans l'octaèdre permet quant à lui de chauffer l'assemblage à plus de 1100 °C. Installation du Bayerisches Geoinstitut, Bayreuth, Allemagne

Figure 3: Preparation of an assembly for a multi-anvil press (MAP) experiment (device on the right). The starting material is sealed in a platinum capsule (Pt, 3*2 mm). Then it is inserted in the heart of an octahedron, itself placed in the center of eight cubes whose corners have been truncated. The whole is forming the assembly. Once the assembly is inserted into the jaws of the MAP, the latter are brought together, which compresses the cubes thus generating the pressure in the octahedron. The sample is compressed to 6 GPa, a furnace placed in the octahedron allows the assembly to be heated to more than 1100 °C. Facility of the Bayerisches Geoinstitut, Bayreuth, Germany

Par exemple, la première ringwoodite terrestre, un minéral stable uniquement dans la zone de transition, a été trouvée dans un diamant d'Amérique du Sud (Pearson *et al.*, 2014). Chaque année nous découvrons de nouvelles espèces minérales au cœur des diamants. Mais comment se forment les diamants dans la Terre ? Cette question reste posée.

Au laboratoire, de nombreuses recettes permettent de synthétiser du diamant à hautes pressions et hautes températures (Luth *et al.*, 2022) : cela va de soit convertir le graphite en diamant synthétique,

soit faire croître du diamant synthétique à partir de différents mélanges solides (carbonates, carbures, métaux) ou à partir de fluides (aqueux, salins, de compositions complexes).

Dans l'industrie, le diamant est aussi synthétisé par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) à pression ambiante. Dans la Terre, il est peu probable qu'il existe une recette unique. On pense que selon la profondeur et le contexte géodynamique (craton, zone de subduction), les processus de croissance du diamant peuvent être différents. C'est à ces questions que nous cherchons

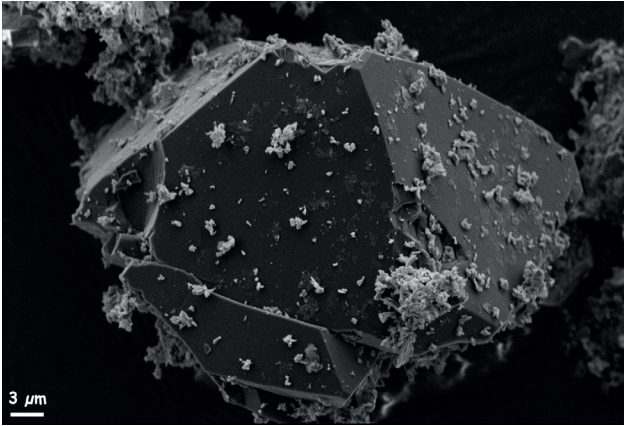


Figure 4 : Image par microscopie électronique à balayage de la croissance de diamant octaédrique à partir d'un noyau initial, dans le système chimique eau-carbonates-péridotite (la péridotite est la roche principale du manteau supérieur)

Figure 4: Scanning electron microscopy image of octahedral diamond grown from an initial core in the water-carbonates-peridotite chemical system (the peridotite is the main rock of the upper mantle)

à répondre. Dans un premier temps nous nous sommes intéressés aux diamants lithosphériques formés dans les cratons et constituant la majorité des diamants « visibles » en surface (voir Figure 1). Le diamant n'étant constitué que de carbone, un élément rare en profondeur et dont le stockage est encore peu compris, il est difficile de savoir à partir de quels « ingrédients » un diamant naturel a été formé. Mais nous pouvons utiliser ses inclusions comme indicateurs. Notre stratégie a consisté à synthétiser du diamant à partir de différentes recettes jusqu'à obtenir des diamants synthétiques ayant les mêmes inclusions que les diamants lithosphériques naturels.

Pour déterminer ces recettes, nous nous sommes basés sur le fait aujourd'hui admis que les diamants naturels se forment dans les fluides qui percolent le manteau en profondeur. Ces fluides sont dits métasomatiques. Nous avons utilisé la composition des inclusions fluides naturelles des diamants fibreux, ces diamants truffés d'inclusions fluides au point d'en être opaques, car elle est censée représenter celle de ces fluides mantelliques (Navon *et al.*, 1998). Pour se placer

dans les conditions de stabilité des diamants, à haute pression (plus de 6 GigaPascals -GPa- correspondant à environ 190 km de profondeur) et à haute température (plus de 1100 °C), nous utilisons des presses multi-enclumes (Figure 3 - page précédente).

Différentes recettes sont testées, les ingrédients mélangés et scellés dans de petites capsules de platine. Ces capsules sont portées aux pressions et températures désirées pour quelques heures à quelques jours (Figure 3). Comme il est difficile de générer de hautes pressions sur de grands volumes, nous travaillons avec de petits échantillons ; ces capsules de platine initialement d'une taille de 2 x 3 mm, voient leur volume réduit après expérience à 0,5 x 1 mm. Il en résulte des échantillons de quelques micromètres à une centaine de micromètres qui doivent être étudiés au microscope électronique à balayage.

Nous avons donc mélangé de la poudre de roches silicatées (dont la roche du manteau, la lherzolite, composée majoritairement d'olivine, d'orthopyroxène et de clinopyroxène) avec du graphite comme première source potentielle de carbone, des carbonates comme seconde source potentielle de carbone, des petits noyaux de diamants pour initier la croissance et d'eau, de 30 à 50 % en volume.

Les résultats montrent que cette recette permet la croissance très rapide de diamants de tous types : monocristallins (Figure 4), mais aussi fibreux et polycristallins. Nous avons pu vérifier la présence d'inclusions en utilisant les méthodes de préparation par faisceaux d'ions focalisés (FIB). Ces préparations, réalisées par I. Estève, IMPMC, consistent à utiliser un microfaisceau d'ions gallium (Ga) pour découper les diamants synthétiques afin d'en exposer le cœur présenté sur la Figure 5. Cette méthode nous a permis de constater la présence d'inclusions solides et fluides formées pendant l'expérience comme dans

les diamants fibreux et monocristallins. L'analyse chimique de ces inclusions réalisée au MEB a montré que la composition chimique des inclusions solides dépend de la composition de la roche silicatée de départ et correspond bien aux compositions attendues (Bureau *et al.*, 2012 ; 2016). Ce modèle de croissance est donc validé pour les cratons.

Il reste à déterminer la nature de la source de carbone des diamants dans le manteau cratonique, une question pour laquelle nous n'avons pas de réponse claire.

Le carbone a plusieurs isotopes, les plus abondants étant le carbone 12 et le carbone 13. On utilise d'ailleurs les signatures isotopiques du carbone (proportions de carbone 12 et 13) pour identifier les diamants (Cartigny *et al.*, 2014). Dans nos expériences, le graphite et les carbonates n'ont pas les mêmes signatures en carbone. Pour analyser la signature isotopique de nos microdiamants, nous avons utilisé le nanoSIMS (SIMS pour « Secondary Ion Mass Spectrometry »). Cette méthode de micro-analyse consiste à pulvériser un tout petit volume d'échantillon avec un microfaisceau de 800 nanomètres de diamètre. La matière pulvérisée (le carbone du diamant) est ensuite envoyée dans un spectromètre de masse où les isotopes sont séparés et comptés. Cela permet de connaître le rapport isotopique entre le carbone 12 et le carbone 13 dans nos zones de croissance.

Les diamants synthétiques formés au cours des expériences ont une signature proche de celle des carbonates (Figure 6 - page suivante). Cela montre que le carbone des carbonates a servi de source pour la formation de ces diamants dans les conditions de la lithosphère cratonique (Bureau *et al.*, 2018). En conclusion, l'expérimentation au laboratoire pour créer à l'échelle microscopique des diamants synthétiques similaires aux diamants naturels permet d'en comprendre la formation dans la Terre. Pour les cratons de la lithosphère, nous proposons une croissance dans des fluides hydratés silicatés et carbonatés, ces derniers carbonates servant de

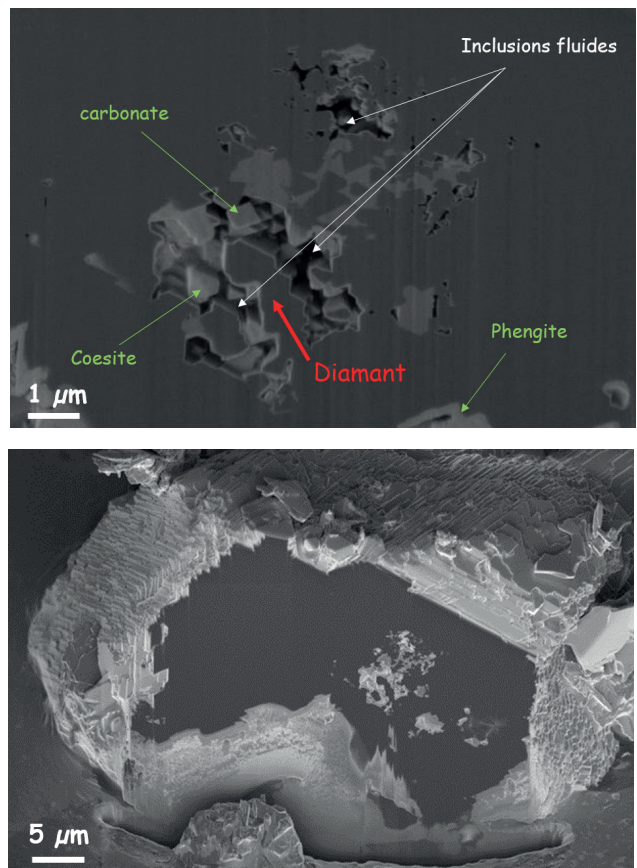


Figure 5 : En haut, image par microscopie électronique à balayage (MEB) d'un diamant après croissance ouvert au FIB. Ce diamant a piégé des inclusions au cours de sa croissance pendant l'expérience. Ces inclusions sont visibles au cœur du cristal, un zoom est présenté sur la figure du bas illustrant que différents types d'inclusions à la fois minérales (carbonate, coesite, phengite) et fluides sont présentes. On remarque que de petits cristaux de diamants ayant spontanément nucléé dans le mélange sont également piégés en inclusions dans ce diamant

Figure 5: Top, scanning electron microscopy (SEM) image of a synthetic diamond after being opened with FIB. This diamond trapped inclusions as it grew during the experiment. These inclusions are visible in the heart of the crystal. A focused photo is presented on the bottom figure, illustrating the presence of different types of inclusions: minerals (carbonate, coesite, phengite) and lost fluids. One can notice that small crystals of diamonds having spontaneously nucleated in the mixture are also trapped as inclusions in this diamond

source de carbone. D'autres expériences, à venir, aideront à la compréhension de la formation des diamants dans les autres contextes, comme les zones de subduction et le manteau profond. Elles permettront également d'identifier d'autres

sources potentielles de carbone pour les différents contextes.

BIBLIOGRAPHIE

Bureau H., Frost D.J., Bolfan-Casanova N., Leroy C., Esteve I., Cordier P. (2016) Diamond growth in mantle fluids. *Lithos*, 265, 4-15, doi.org/10.1016/j.lithos.2016.10.004

Bureau H., Langenhorst F., Auzende A.L., Frost D.J., Estève I., Siebert J. (2012) The growth of fibrous, cloudy and polycrystalline diamonds, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 77, 202-21, [doi:10.1016/j.gca.2011.11.016](https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.11.016)

Bureau H., Remusat L., Esteve I., Pinti D., Cartigny P. (2018) The growth of lithospheric diamonds, *Science Advances*, 4(6), eaat1602, [doi/10.1126/sciadv.aat1602](https://doi.org/10.1126/sciadv.aat1602)

Cartigny P., Palot M., Thomassot E., Harris J.W. (2014) Diamond formation: A stable isotope perspective. *Annual Review of Earth & Planetary Sciences*, 42, 699-732, doi.org/10.1146/annurev-earth-042711-105259

Luth R.W., Palyanov Y.N., Bureau H. (2022) Experimental petrology applied to natural diamond growth. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 88(1) 755-808, doi.org/10.2138/rmg.2022.88.14

Navon O., Hutcheon I.D., Rossman G.R., **Wasserburg G.J. (1988)** Mantle-derived fluids in diamond micro-inclusions. *Nature*, 335(6193) 784-789.

Pearson D.G., Brenker F.E., Nestola F., McNeill J., Nasdala L., Hutchinson M.T., Matveev S., Mather K., Silversmit G., Schmitz S., Vekemans B., Vincze L. (2014) Hydrous mantle transition zone indicated by ringwoodite included within diamond. *Nature*, 507(7491) 221-224, [doi:10.1038/nature13080](https://doi.org/10.1038/nature13080)

Tappert R., Tappert M.C. (2011) Diamonds in nature: A guide to rough diamonds. Springer Heidelberg, Dordrecht, London.

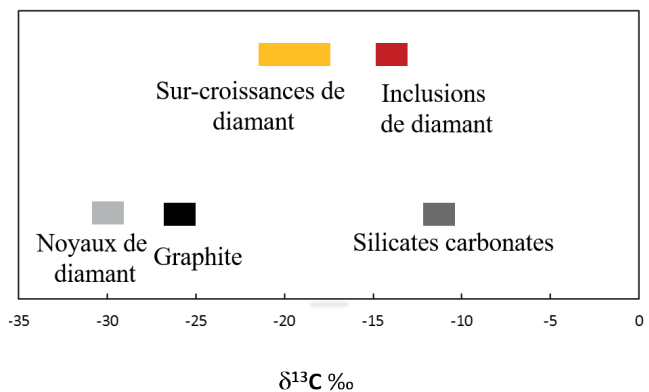
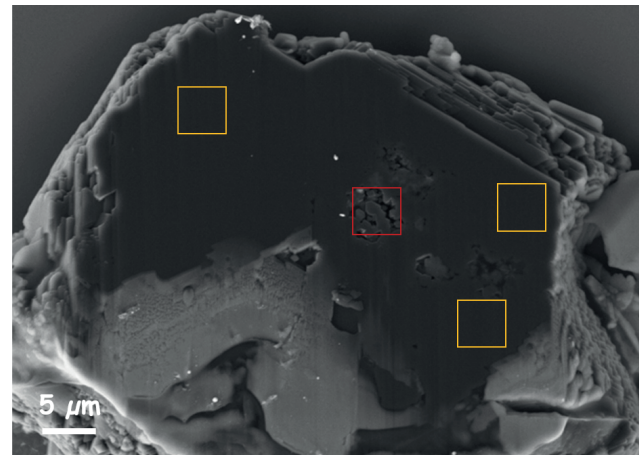


Figure 6 : Analyses isotopiques réalisées au nanoSIMS (IMPMC, Muséum d'Histoire Naturelle) pour déterminer les rapports isotopiques du carbone (exprimés en $\delta^{13}\text{C}$). Les inclusions de diamants (en rouge), non contaminées par les noyaux pré-existants (en gris clair) comme peuvent l'être les analyses autour (en orange) ont une composition proche de celle des carbonates. Ces inclusions ont une composition très éloignée de celle du graphite (en noir). La source de carbone pour la croissance de ces diamants est donc le carbonate (en gris foncé)

Figure 6: Isotopic analyzes carried out at the nanoSIMS (IMPMC, Muséum d'Histoire Naturelle) to determine the isotopic ratios of carbon (expressed in $\delta^{13}\text{C}$). Diamond inclusions (in red) that are not contaminated by the pre-existing nuclei (in light gray) - to the opposite of surrounding analyses (in orange) - have a composition close to those of carbonates. The carbon source for the growth of these diamonds is therefore the carbonate (dark grey), as their composition is far too apart compared to those for graphite (in black)