



HAL
open science

Origine et formation des diamants dans le manteau supérieur : apport d'une systématique multi-isotopique (carbone, azote et soufre)

Emilie A Thomassot

► To cite this version:

Emilie A Thomassot. Origine et formation des diamants dans le manteau supérieur : apport d'une systématique multi-isotopique (carbone, azote et soufre). Géochimie. Université Paris 7 - Denis Diderot; Institut de Physique du Globe de Paris, 2007. Français. NNT : . tel-02451357

HAL Id: tel-02451357

<https://hal.science/tel-02451357>

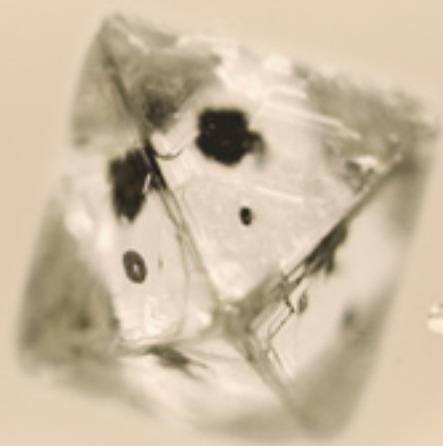
Submitted on 23 Jan 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITE PARIS 7 – DENIS DIDEROT
INSTITUT DE PHYSIQUE DU GLOBE DE PARIS

**Origine et formation des diamants
dans le manteau supérieur :
apport d'une systématique multi-isotopique
(carbone, azote et soufre)**



Thèse

***présentée en vue de l'obtention du grade de docteur de l'université
Spécialité Géochimie Fondamentale et Appliquée***

par Emilie Thomassot

**UNIVERSITE PARIS 7 – DENIS DIDEROT
INSTITUT DE PHYSIQUE DU GLOBE DE PARIS
UFR DE SCIENCES PHYSIQUES DE LA TERRE**

THESE

Présentée en vue de l'obtention du titre de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PARIS 7
Spécialité : **Géochimie fondamentale et appliquée**

par

Emilie THOMASSOT

Origine et formation des diamants dans le manteau supérieur: apport d'une
systématique multi-isotopique (carbone, azote et soufre).

Thèse soutenue publiquement le 07 Décembre 2006 devant le jury composé de MM. :

Pr. Claude Jaupart (Université Paris 7 – Denis Diderot)	Co-Directeur de thèse
Dr. Marc Chaussidon (CRPG Nancy)	Rapporteur
Pr. Olivier Alard (Université Montpellier II)	Rapporteur
Pr. Jean-Pierre Lorand (MNHN-Paris)	Examineur
Pr. Marc Javoy (Université Paris 7 – Denis Diderot)	Co-Directeur de thèse
Dr. Pierre Cartigny (Université Paris 7 – Denis Diderot)	Co-Directeur de thèse

REMERCIEMENTS

Avant de présenter au lecteur le travail de recherche réalisé durant mon doctorat, je voudrais remercier chaleureusement ceux qui l'ont imaginé, l'ont rendu possible ainsi que celles et ceux qui m'ont assistée, encouragée et supportée (!!!) durant sa réalisation.

Merci tout d'abord à Marc Javoy qui m'a ouvert les portes de son laboratoire, et m'a permis d'entrer dans une équipe scientifique remarquable par son dynamisme, son professionnalisme mais aussi et surtout par sa bonne humeur.

En tête du peloton de cette équipe, mes plus sincères remerciements vont à Pierre Cartigny qui a posé les jalons de ce travail et qui m'a généreusement transmis son savoir sur les diamants, ma poussée dans les côtes et a montré une disponibilité sans faille même dans les moments les plus critiques : merci Pierrot. Merci également à Jeff Harris qui a fourni les diamants nécessaires à ma recherche et a soutenu activement tous mes projets.

Il faudrait ensuite un chapitre entier pour rendre à chaque membre de l'équipe le petit morceau de thèse qui lui revient... Michel Girard et Jean-Jacques Bourrand pour une assistance technique de chaque jour ; mes collègues de bureau, si patients et toujours encourageants : Fabien Dufaut (mon compagnon de galère), Karine Rivé (relecture, chanson du jour et sourires rassurants), et Christophe Thomazo (qui a, entre autre, effacé les doutes existentiels de dernière minute) ; mes collègues de labo qui ont tous apporté leur soutien à ce travail et/ou à mon moral : Isabelle Martinez, Magalie Ader, Svetlana Shilobreeva, Guillaume Landais, Françoise Pineau, Pierre Agrinier, Sandra Panzolini, Nelly Assayag, Vincent Busigny, Magalie Bonifacie, Christelle Roudaut, Véronique Woule Ebongue, Médéric Palot, et Karine Leblanc.

Ce travail est également le résultat de nombreuses collaborations scientifiques rendues possibles par l'implication de plusieurs groupes très motivés très motivants:

- Le service d'analyse par Microsonde électronique et MEB (Frédéric Couffignal, Michel Fialin et Omar Boudouma)
- L'équipe sonde ionique du CRPG de Nancy pour la mise en place d'un protocole d'analyse des compositions isotopiques du soufre en multi-collection (Claire Rollion-Bard, Michel Champenois et Denis Mangin)
- Le laboratoire MAGIE, pour l'extraction de sulfure (Albert Jambon, Madeleine Lenoble, Christelle Sanloup Olivier Kachnic et Dominique Badia-Fuchs)
- L'équipe de Minéralogie du Muséum d'Histoire Naturelle de Paris pour l'étude pétrographique des inclusions (Benjamin Rondeau, Gabriel Carlier et Violaine Sauter)

- Laboratoire Pierre Sue pour les analyses à la sonde protonique (Hélène Bureau et Charlotte Gondé)

Merci aussi et surtout à mes amis (Anne, Catherine et Anne-lise pour 4 douces années à l'IPG, les copains du 13ieme, la compagnie de la rue kléber, les verfeuilleois, les amis de Monteze, Peter et Anne Marie) et ma famille.

Enfin, je tiens à remercier Claude Jaupart, Marc Chaussidon, Jean-Pierre Lorand, et Olivier Alard d'avoir accepté d'évaluer ce travail et d'y apporter des critiques constructives.

Table des Matières

CHAPITRE I : INTRODUCTION GENERALE

I. NOTIONS GENERALES	1
I-1. Minéralogie des xenolithes diamantifères.....	3
II. LES CARACTERISTIQUES GEOCHIMIQUES DES DIAMANTS : LA SYSTEMATIQUE $\delta^{13}\text{C}$-$\delta^{15}\text{N}$-CONCENTRATION EN AZOTE	3
II-1. Compositions isotopiques du carbone	8
II-1.1 Rappel.....	8
II-1.2 Le $\delta^{13}\text{C}$ dans les diamants	8
II-2. Compositions isotopiques de l'azote	12
II-2.1 Le déséquilibre isotopique de l'azote.....	13
II-2.2 Compositions isotopiques de l'azote dans les diamants.....	15
II-3. concentration en azote.....	15
III. SIGNATURES ISOTOPIQUES DES INCLUSIONS MINERALES DANS LES DIAMANTS	16
III-1. Identification de matériel recyclé en inclusion dans les diamants	18
III-1.1 Composition isotopique de l'oxygène	18
III-1.2 Anomalie en Europium.....	18
III-1.3 Composition isotopique du soufre.....	19
III-1.4 Fractionnements indépendants de la masse	19
III-2. Implication pour l'origine des diamants contenant ces inclusions.....	20
IV. ETAT DES LIEUX ET BUT DE CE TRAVAIL.....	20
IV-1. Tester l'hypothèse de croissance des diamants a partir d'un fluide.....	20
IV-2. Reconcilier la formation des diamants et l'origine archéenne recyclée de leurs inclusions	22

CHAPITRE II : TECHNIQUES ANALYTIQUES

I. MESURES PAR MICROSONDE IONIQUE CAMECA 1270.....	25
I.1 Principes physiques de l'analyse par sonde ionique.....	25
I.2 Instrumentation	26
I.2.1 La source d'ions primaires.....	28
I.2.1 La colonne secondaire	30
I.2.2 Résolution de masse.....	33
I.2.3 Détection des ions secondaires (collection).....	34
I.2.4 Synthèse des conditions expérimentales	36
I.3 Analyse in situ des compositions isotopiques du soufre dans les sulfures	36
I.3.1 Problèmes spécifiques à l'analyse des sulfures en inclusion.	36
I.3.2 Fractionnement instrumental de masse	38
I.3.3 Correction	39
I.3.4 Standards et corrections appliquées.	42

II.1	Principe général.....	43
II.2	Sélection des échantillons	44
II.3	Protocole analytique.....	44
II.3.1	Appareil utilisé.....	44
II.3.2	Principe analytique et réglages.....	45
II.4	Analyse Spectrale	45
II.4.1	La loi de Beer-Lambert.....	45
II.4.2	Estimation de l'épaisseur.....	46
II.4.3	Déconvolution.....	47
III.	MESURES ISOTOPIQUES DANS LES DIAMANTS.....	49
III.1	Spectrométrie de masse.....	49
III.1.1	Principe général.....	49
III.1.2	Modes « dynamiques » et « statiques ».....	50
III.2	Sélection et préparation des échantillons.....	50
III.3	Quantification et mesure isotopique de l'azote	51
III.3.1	Difficultés majeures de l'analyse de l'azote dans les diamants	51
III.3.2	Extraction et purification.....	51
III.3.3	La mesure isotopique.....	55
III.3.4	Blancs d'analyses.....	58
III.4	Mesure des rapports isotopiques du carbone	58
III.4.1	Extraction	58
III.4.2	Mesure.....	59
IV.	QUANTIFICATION DES ELEMENTS MAJEURS ET TRACES DANS LES INCLUSIONS.....	59
IV.1	Microsonde électronique.....	60
IV.1.1	Principe physique	60
IV.1.2	Appareillage	61
IV.1.3	Quantification.....	62
IV.2	Microsonde nucléaire (Particules Induced X-ray Emission, <i>PIXE</i>)	64
IV.2.1	Principe	64
IV.2.2	Appareillage	64
IV.2.3	Standards et réglages utilisés	65
V.	INTERCALIBRATION MICROSONDE ELECTRONIQUE-PIXE.....	65
V.1	Difficultés de la mesure des traces en microanalyse X.....	66
V.2	Difficulté de la mesure sur les inclusions de sulfures dans les diamants.....	66
V.3	Réglages spécifiques	67
V.3.1	Solutions aux problèmes d'analyse.....	67

CHAPITRE III :

UN EXEMPLE DE METASOMATISME MANTELIQUE : LES FRAMESITES (DIAMANTS POLYCRISTALLINS)

I. INTRODUCTION	71
II. PRESENTATION DE ECHANTILLONS	72
II-1. Taxonomie des diamants polycristallins.....	72
II-2. Origine et description des échantillons.....	73
II-2.1 Le pipe kimberlitique d'Orapa.....	73
II-2.2 Description.....	73
III. RESULTATS.....	75
III-1. Etude multi-isotopique des diamants.....	75
III-1.1 Compositions isotopiques du carbone	75
III-1.2 Compositions isotopiques de l'azote	76
III-1.3 Concentration et spéciation de l'azote.....	78
III-2. Compositions chimiques et paragenèse des inclusions	79
III-2.1 Les grenats.....	80
III-2.2 Les clinopyroxènes.....	81
III-3. Graphitisation	84
IV. DISCUSSION.....	85
IV-1. A propos de la cristallisation des framésites	85
IV-2. Implication sur la formation des autres diamants du manteau supérieur	87
IV-3. A propos des inclusions silicatées dans les framésites	88
V. CONCLUSION	89

CHAPITRE IV:

ETUDE MULTI-ISOTOPIQUE D'UNE SERIE DE DIAMANTS COGENETIQUES

Methane-related diamond crystallization in the Earth's mantle: Stable isotopes evidence from a single diamond-bearing xenolith.....	93
I. INTRODUCTION	95
II. GEOLOGICAL CONTEXT AND ANALYTICAL TECHNIQUES.....	95
III. RESULTS	98
IV. DISCUSSION.....	98
IV-1. Nitrogen paleothermometry	98
IV-2. Origin of $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ and N-content co-variations.	100
IV-3. Implication for worldwide diamond studies.	104
IV-4. On the role of sulfide inclusions in diamond crystallization	104
IV-5. Implication for redox state of the Archaean sub-lithospheric mantle	105
V. CONCLUSIONS.....	106

CHAPITRE IV :

ETUDE GEOCHIMIQUE DES DIAMANTS A INCLUSIONS DE SULFURES.

I. PETROLOGY OF SULFIDE INCLUSIONS DIAMONDS.....	114
I.1. Introduction.....	115
I.2. Sampling	116
I.2.1 Geological context	116
I.2.2 Sulfide extraction and preparation.....	119
I.3. Analytical techniques	120
I.4. Results 1: textural analysis.....	121
I.4.1 Pyrrhotite- Pentlandite- Chalcopyrite assemblages.....	121
I.4.2 Monosulphide solid solution \pm Pentlandite +Cubanite.....	125
I.4.3 Homogeneous Mss SID (intergrowth of Mss₁ and Mss₂).....	126
I.5. Results part 2: chemical composition of sulfide inclusion in diamonds	126
I.5.1 Major element of pure phases	127
I.5.2 SID chemical compositions	129
I.5.3 Selenium quantification	140
I.6. Discussion	141
I.6.1 Sulfide diamond inclusion paragenesis.....	141
I.6.2 The Cu-Fe-Ni-S system at various temperatures.....	143
I.6.3 Textural constraint on late cooling of SIDs.....	148
I.6.4 About a potential role of SIDs mechanical behavior on diamond crystallization.....	148
I.6.5 Constraint on O and S fugacities	150
II. COMPOSITONS ISOTOPIQUES DU SOUFRE	152
II-1. Rapports d'abondances isotopique dans les inclusions de sulfures.	152
II-1.1 $\delta^{34}S$ dans les inclusions écolotiques	152
II-1.2 $\delta^{34}S$ dans les inclusions péridotitiques.....	153
II-1.3 Comparaison avec les données de la bibliographie.....	154
II-2. Fractionnements indépendants de la masse	155
II-2.1 Gamme de variation	155
II-2.2 Variabilité des MIFs au sein d'un même diamant	157
II-2.3 Spécificité des sulfures péridotitiques	157
II-3. Relation entre abondance et fractionnements indépendants de la masse.....	157
III. CARACTERISTIQUES GEOCHIMIQUES DES DIAMANTS A INCLUSIONS DE SULFURES	159
III-1. Composition isotopique du carbone	159
III-1.1 Résultats	159
III-1.2 Comparaison avec les études précédentes et interprétations préliminaires.....	161
III-2. Composition isotopique de l'azote	162
III-2.1 Résultats	162
III-2.2 Comparaison avec les précédentes études	163
III-3. Concentration et état d'agrégation de l'azote.....	164
IV. DISCUSSION	166
IV-1. Les caractéristiques géochimiques des diamants à inclusions de sulfures révèlent-t-elles une origine et/ou une histoire particulière ?	166
IV-1.1 A propos de la source des diamants à inclusions de sulfures	167
IV-1.2 A propos du processus de formation des diamants à inclusions de sulfures.....	173
IV-2. L'origine du soufre en inclusion dans les diamants et ses conséquences pour la géodynamique archéenne globale.....	180
IV-2.1 Etat des lieux et critique	180

<i>IV-2.2</i>	<i>Tester l'hypothèse de la préservation des fractionnements indépendants de la masse durant la subduction.....</i>	<i>183</i>
<i>IV-2.3</i>	<i>Bilan isotopique.....</i>	<i>185</i>
<i>IV-2.4</i>	<i>Contribution de soufre mantélique.....</i>	<i>186</i>
<i>IV-2.5</i>	<i>A propos de l'hétérogénéité des MIFs entre les différentes mines</i>	<i>189</i>

CHAPITRE V : DISCUSSION GÉNÉRALE

I.	PROTOGENETICITE DES INCLUSIONS	195
I-1.	Cas des diamants a inclusions de sulfures	195
I-2.	Arguments en faveur d'une croissance simultanée des diamants et de leurs inclusions	196
I-3.	Reconcilier les observations grace au modèle de formation des diamants.....	197
II.	CROISSANCE DES DIAMANTS PAR METASOMATISME.....	198
II-1.	Des exemples précédemment étudiés.....	198
II-2.	Nos arguments en faveur du metasomatisme	199
II-3.	Les fluides implique.....	200
III.	MODELE DE FORMATION DES DIAMANTS A INCLUSIONS DE SULFURES ...	201
IV.	IMPLICATION DE NOTRE TRAVAIL SUR LA DATATION DES DIAMANTS	203
IV-1.	Remise en cause de la signification des ages Re/Os.....	203
IV-2.	Sur l'âge des diamants en général	206
	<i>BIBLIOGRAPHIE</i>	<i>209</i>
	<i>ANNEXES</i>.....	<i>229</i>

CHAPITRE I :

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION

GÉNÉRALE

Formé à des profondeurs généralement supérieures à 120 km (c'est-à-dire dans des domaines de pression et température supérieurs à 40 kbars et 950°C), le diamant, contrairement aux autres minéraux formés dans le manteau, remonte à la surface de la Terre sans modifications majeures de sa structure cristallographique et/ou de sa composition chimique. Son étude laisse donc envisager la possibilité d'obtenir des informations directes sur les conditions de pression, température et de compositions chimiques de domaines non directement accessibles de la Terre profonde. Cependant constitué presque essentiellement de carbone, le diamant à lui seul n'apporte que peu d'informations géochimiques relatives à ses conditions de formation.

Un second moyen d'étudier le diamant et surtout d'apporter des contraintes fortes sur la minéralogie de son milieu de croissance est d'étudier les inclusions piégées en son sein. En effet, la robustesse du diamant en fait un excellent écrin pour les autres espèces minérales et les fluides qu'il piège durant sa croissance et protège chimiquement et mécaniquement lors de la remontée à travers la croûte continentale.

Ainsi, l'étude des diamants et de leur(s) inclusion(s) est un des rares moyens d'échantillonner directement les roches du manteau et d'obtenir des renseignements sur les conditions de pression-température ainsi que sur la minéralogie du manteau.

Enfin, connus pour être formés depuis les âges anciens de l'histoire de la Terre (soit, pour les diamants les plus vieux, 3,3 milliards d'années), les diamants sont également susceptibles d'avoir enregistré des événements géodynamiques anciens, capables d'approfondir nos connaissances sur les premiers temps de l'histoire de la Terre.

I. NOTIONS GÉNÉRALES

Le diagramme de stabilité des espèces minérales du carbone élémentaire (Bundy, 1980) représente, encore aujourd'hui, la plus forte contrainte sur les conditions de formation des diamants (Figure I-1). Suivant un géotherme continental moyen (correspondant à un flux de chaleur de 40 mW.m⁻²), le diamant naturel n'est stable qu'à partir de 150 km environ. Ce domaine de stabilité débute donc dans la lithosphère sous-continentale (diamants du

manteau supérieur) et s'étend jusqu'à la limite du noyau soit à plus de 5100 Km (diamants du manteau inférieur). Nous verrons également que des estimations de la température de cristallisation peuvent être obtenues soit grâce à la mesure du taux de diffusion des impuretés cristallines incorporées en substitution du carbone à travers le diamant (le principe de ce paléothermomètre est détaillé dans la fiche n°2, présentée en annexe 1), soit par l'étude des inclusions minérales.

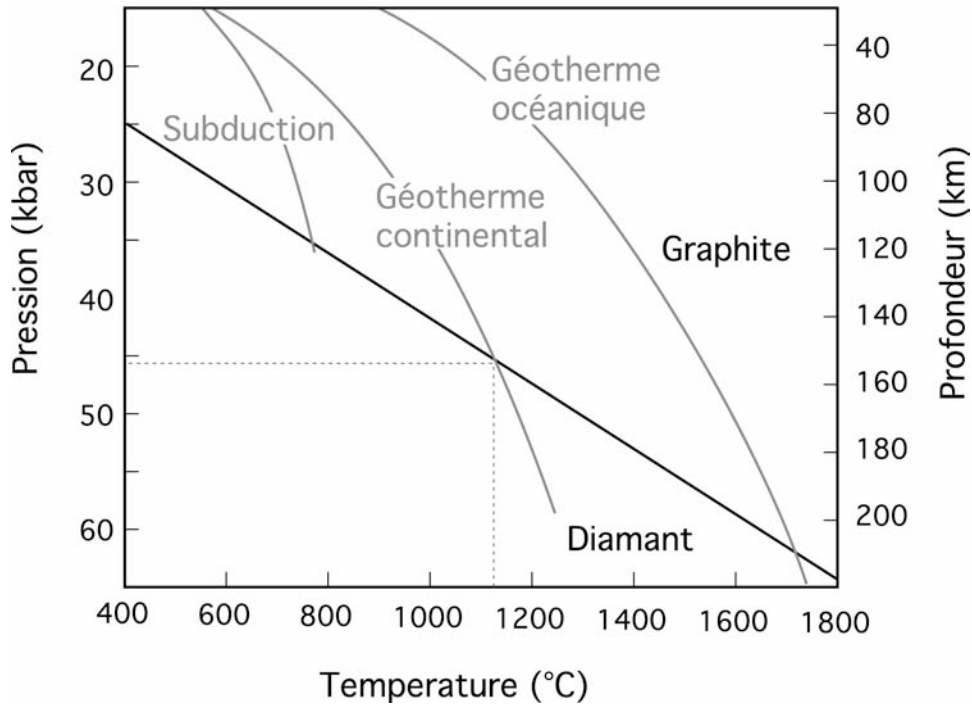


Figure I-1: Illustration du champ de stabilité du diamant en fonction de la pression et de la température. Suivant le géotherme continental, le diamant est stable à partir de 150 km.

Les diamants sont transportés du manteau terrestre vers la surface, à l'état de xéno-cristaux, par les kimberlites et plus rarement les lamproïtes. Ces roches volcaniques ultrabasiqes, qui représentent une portion modeste du magmatisme global, prennent naissance à grande profondeur (au-delà de 150 km) et apparaissent, dans les parties superficielles de la croûte continentale, sous forme de groupes de cheminées (nous emploierons le terme anglais de pipe) et/ou de filons. Les kimberlites diamantifères sont localisées dans les portions de croûte continentale anciennes demeurées stables au cours des temps géologiques. Ces zones, illustrées sur la Figure I-2, sont les cratons archéens (d'âge supérieur à 2,5 milliards d'années, (Ga)), et leurs bordures mobiles plus jeunes (datées du Protérozoïque).

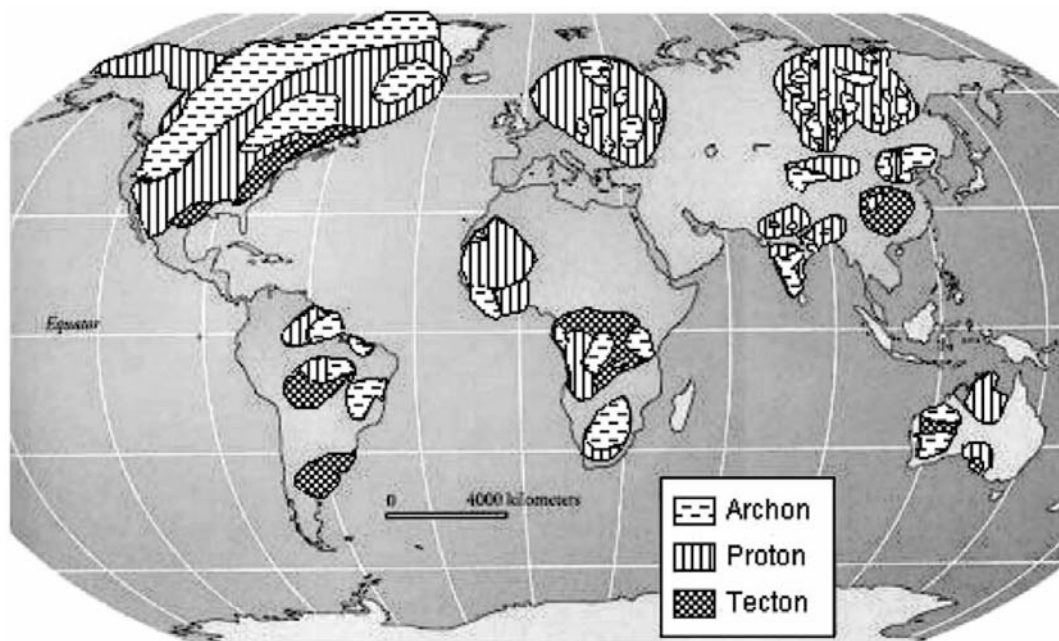


Figure I-2: Localisation des portions de croûte continentale (ou craton) d'âge supérieur à 2,5 Ga (Archon), 1,6-2,5 Ga (Proton) et 0,8-1,6 Ga (Tecton). Modifié d'après Levingston et al. (2004).

Les principales sources de diamants naturels sont donc les kimberlites (et les lamproïtes)¹ ainsi que les dépôts alluvionnaires issus de l'érosion de ces terrains volcaniques fertiles. Dans un cas comme dans l'autre, les diamants en sont extraits à l'état de xénocristaux, la roche hôte dans laquelle ils sont formés ayant le plus souvent disparu. Quelques spécimens de xénolites² diamantifères d'origine mantélique ont cependant permis de comprendre très tôt que, bien que le plus souvent disséminés dans la kimberlite, les diamants sont initialement formés dans les roches du manteau (Bonney, 1899).

I-1. MINERALOGIE DES XENOLITHES DIAMANTIFERES

Les xénolites diamantifères appartiennent principalement à deux familles de roches majeures, les péridotites et les éclogites (e.g. (Gurney et al., 1991), voir photographies de la figure I-3). La minéralogie du xénolithe hôte d'un diamant définit sa paragenèse, et nous parlerons, dans la suite de ce manuscrit, de diamants péridotitiques (type P) et de diamants éclogitiques (type E).

¹ Notons cependant qu'il existe d'autres sources de diamants dites secondaires comme les terrains métamorphiques, et les météorites. Ces sources sortent du cadre de ce travail de thèse, uniquement consacré aux diamants échantillonnant le manteau supérieur terrestre.

² Les xénolites sont des enclaves (dans notre cas d'origine mantéliques) dans les roches magmatiques.

a) Les péridotites mantéliques

Les péridotites sont les roches les plus représentatives du manteau supérieur terrestre (Boyd et al., 1997). Elles sont formées essentiellement des minéraux suivants:

- olivine
- orthopyroxène : enstatite
- clinopyroxène : diopside chromifère

plus une phase alumineuse qui peut être

- plagioclase
- spinelle chromifère
- grenat : pyrope chromifère

(sur la Figure I-3, cette phase est le grenat. La limite entre le champ de stabilité du plagioclase et du spinelle est $\sim 0,5$ GPa. Le grenat apparaît quant à lui à environ 2,5 GPa et sa proportion ne cesse d'augmenter avec la pression).

- de nombreux minéraux secondaires peuvent également entrer dans l'assemblage minéral des péridotites (e.g. ilménite magnésienne, sulfure, diamants, carbonates).

Les péridotites peuvent être subdivisées en deux groupes principaux (illustrés par le diagramme ternaire de Streckeisen présenté sur la Figure I-4) que sont les harzburgites (dépourvus de clinopyroxène) et les lherzolite (olivine, cpx et opx). La différence entre ces deux types de péridotite s'exprime notamment dans les grenats qui sont respectivement sur-saturés et sous-saturés en calcium.

Bien qu'ils constituent l'association minérale la plus présente dans le manteau, les xénolithes de péridotite diamantifères sont rares (seulement 13 ont été signalés, voir (Viljoen et al., 2004) présenté en annexe 1, et références associées). Cette sous-abondance est notamment liée à la désagrégation des xénolithes suite à l'altération préférentielle de l'olivine (qui représentent au moins 40 % en volume des péridotites) par la kimberlite.

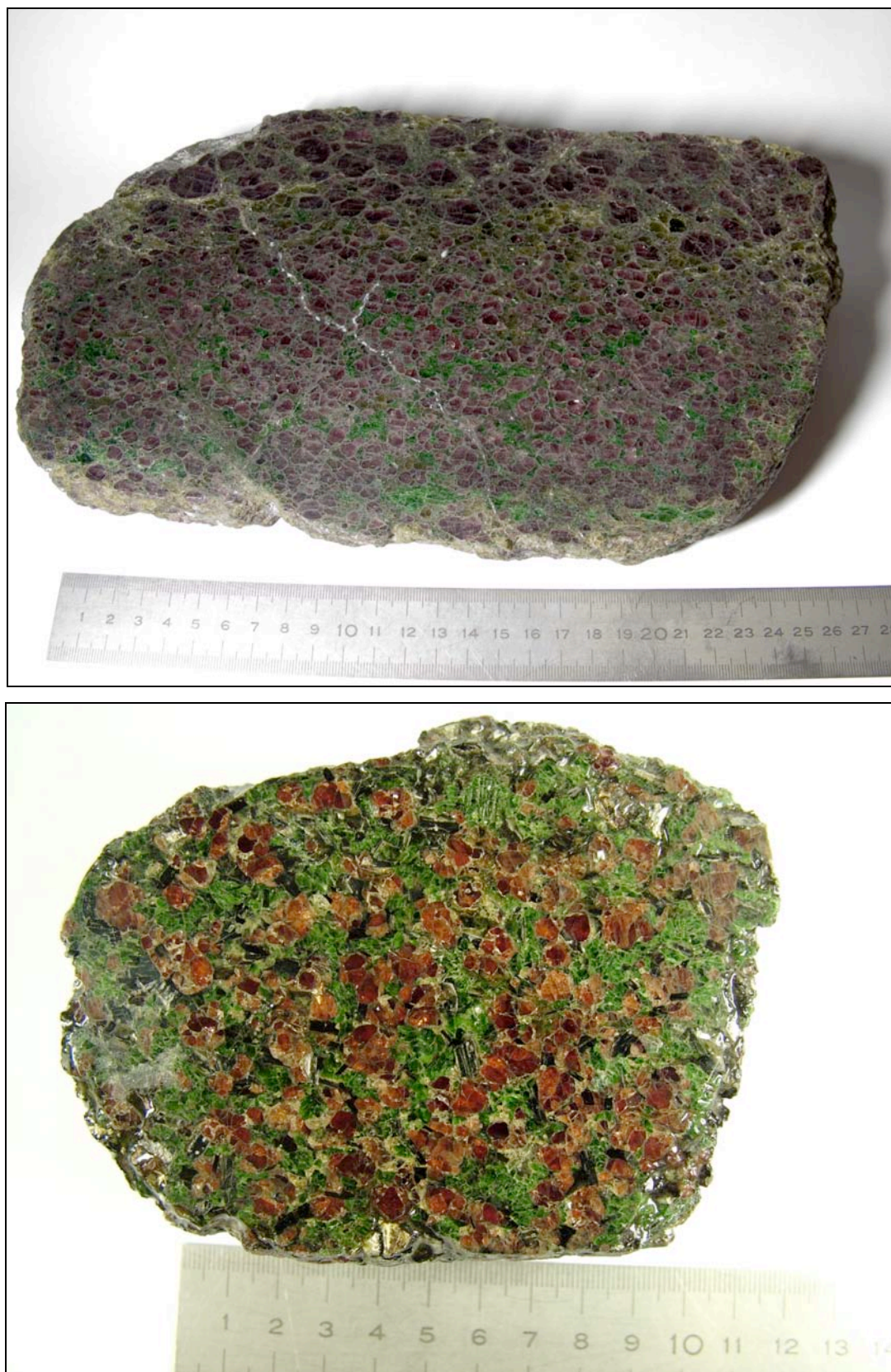


Figure I-3: Photographies de nodules de péridotite (en haut) et d'éclogite (en bas). Echantillons de l'Université de Cape Town (Afrique de Sud) photographiés par M. Serrano, Département Histoire de la Terre-Minéralogie, Muséum National d'Histoire Naturelle de Paris.

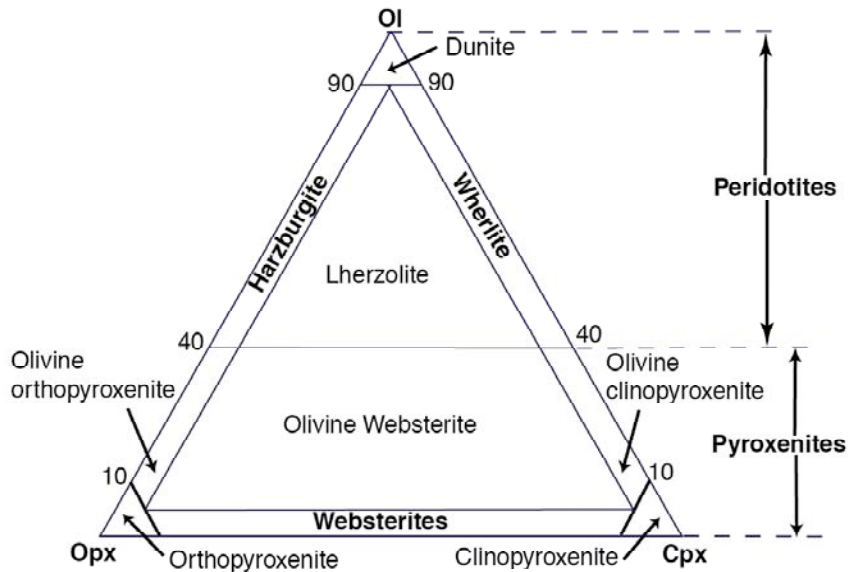


Figure I-4: Diagramme ternaire de Streckeisen, illustrant la classification des roches ultramafiques (Streckeisen, 1976).

b) Les éclogites

Les éclogites sont des assemblages ~bi-minéralogiques de haute pression et température. Bien que représentant une faible proportion en volume du manteau terrestre, ($\approx 7\%$ vol), les éclogites sont des xénolithes omniprésents dans les kimberlites (Barth et al., 2001). Elles sont principalement constituées de :

- grenat : pyrope-almandin ($\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ - $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$)
- clinopyroxène : omphacite ($(\text{Ca},\text{Na})(\text{Fe},\text{Mg},\text{Al})\text{Si}_2\text{O}_6$)

associés à des minéraux accessoires tels que :

- coésite
- sulfure
- diamants

Les éclogites ont des compositions globalement basaltiques, qui correspondent à un produit de fusion partielle du matériel mantélique (c'est-à-dire résultant de la fusion des péridotites). La discussion sur leur origine est axée autour de deux hypothèses qui sont :

(i) une origine mantélique selon laquelle les éclogites seraient formées par fusion à haute pression de péridotites (Smyth et al., 1989).

(ii) une origine crustale qui envisage les éclogites comme les reliquats de croûte océanique subductée (avec ou sans épisode de fusion partielle associé) (Ireland et al., 1994 ; Jacob et al., 1994).

De nombreux travaux récents ont cependant apporté des preuves en faveur de la seconde hypothèse et nous considérons ici qu'une grande majorité des éclogites (à l'exception de quelques spécimens étudiés par (Barth et al., 2001) résultent bien de la subduction dans le manteau de portion de croûte océanique ancienne (archéenne ?). La signature crustale des éclogites est notamment détectable grâce aux isotopes de l'oxygène et aux éléments traces. Les compositions isotopiques de l'oxygène dans les péridotites révèlent que la gamme mantélique est globalement homogène ($\delta^{18}\text{O}_{\text{smow}} = 5,5 \pm 0,4\text{‰}$, (Mattey et al., 1994 ; Eiler, 2001), comme illustré sur la Figure I-5). Les compositions isotopiques de l'oxygène mesurées dans les éclogites sont significativement plus variables (globalement de 3 à 8 ‰, (Jacob et al., 1994 ; Snyder et al., 1995) et sont comparables à celles des sections basaltiques des ophiolites. Cette hétérogénéité a été interprétée comme le résultat de l'interaction eau-roche de haute et basse température (créant respectivement un enrichissement et un appauvrissement en isotope léger de l'oxygène, (Gregory et Taylor, 1981).

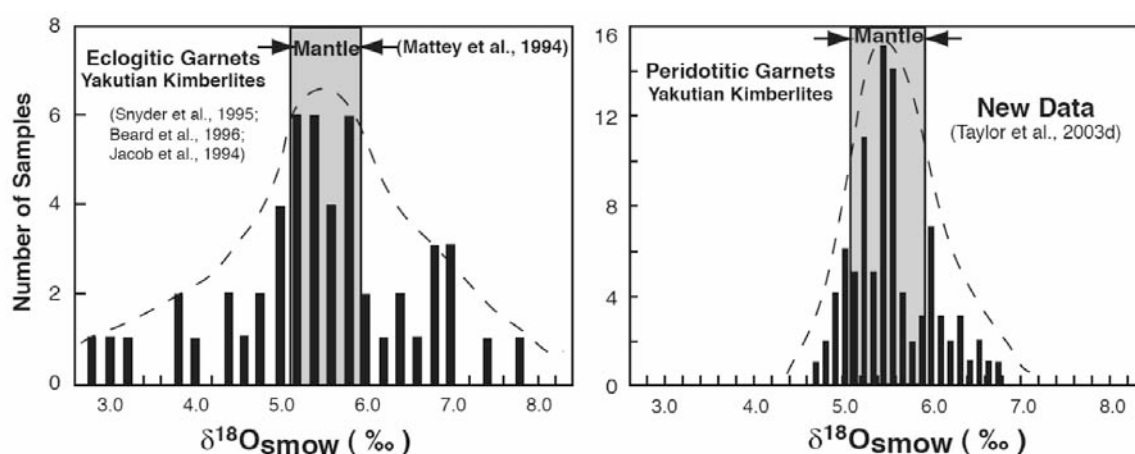


Figure I-5: Compositions isotopiques de l'oxygène dans les grenats péridotitiques et éclogitiques des kimberlites de Yakutie, d'après Taylor et Anand, (2004).

Cependant, l'origine recyclée communément admise pour de la plupart des éclogites diamantifères pose inévitablement le problème de l'origine du carbone nécessaire à la formation des diamants qui leur sont associés. Ce carbone est soit hérité de la roche initiale et subductée avec elle, soit son origine est secondaire (c'est-à-dire qu'il est incorporé dans la roche après sa stabilisation dans la lithosphère sous-continentale). Des éléments de réponse à cette question et, par suite, à celle de la formation des diamants peuvent être déduits de l'étude géochimique des diamants eux-mêmes.

II. LES CARACTERISTIQUES GEOCHIMIQUES DES DIAMANTS : LA SYSTEMATIQUE $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{15}\text{N}$ -CONCENTRATION EN AZOTE

Le diamant est constitué presque entièrement de carbone. La première des caractéristiques isotopiques mesurée dans les diamants (la plus facile à mettre en œuvre) est donc la composition isotopique de cet élément.

Cependant, le diamant n'est jamais pur. L'azote et le bore sont incorporés dans son réseau cristallin en substitution aux atomes de carbone du fait de la similitude existante entre la structure électronique externe de ces trois éléments (nombre d'électrons et rayons ioniques très proches). La compacité de sa structure cristalline (cubique faces centrées, distance interatomique de 1,54 Å, soit 34% d'espace vide) permet également l'incorporation d'éléments en position interstitielle. Plus de 80 ont été détectés ; le plus abondant est l'oxygène (de 10 à 100 ppm (Mathez et al., 1993) puis l'aluminium ou encore le nickel.

Nous nous intéresserons dans ce travail à la concentration, à la spéciation (détaillée dans la fiche n°2, présenté en annexe) ainsi qu'à la composition isotopique de l'azote, qui représente l'impureté majeure du diamant (Kaiser et Bond, 1959).

II-1. COMPOSITIONS ISOTOPIQUES DU CARBONE

II-1.1 Rappel

Une définition détaillée des processus de fractionnement isotopique est proposée dans les outils géochimiques en annexe de ce manuscrit (fiche n°1). Rappelons simplement ici que la composition isotopique du carbone est exprimée en unité « delta » ($\delta^{13}\text{C}$) et correspond à la différence des rapports d'abondance entre l'isotope rare (^{13}C) et l'isotope majeur (^{12}C) mesurée dans un échantillon et dans un standard de composition connue (Pee Dee Belemnite dans le cas du carbone). Cette différence est normalisée au rapport $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ du standard :

$$\delta^{13}\text{C} = \left[\frac{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{échantillon}}}{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{std (PDB)}}} - 1 \right] \times 1000$$

II-1.2 Le $\delta^{13}\text{C}$ dans les diamants

a) Historique

La première mesure de la composition isotopique du carbone dans un diamant a été réalisée dès 1939 (Nier et Gulbransen, 1939). Très rapidement, de nombreuses mesures sur

des diamants de Kimberley Pool ($\delta^{13}\text{C}$ variant de -4,7 à -2,7‰, (Craig, 1953), du craton ouest et sud africain (de -9,6 à -3,2‰, (Wickman, 1956) et du craton sibérien Yakutie, -8,8 à -5,6‰, (Vinogradov et al., 1965) conduirent à proposer l'hypothèse d'une composition des diamants globalement homogène en $\delta^{13}\text{C}$. Par la suite, la mise en évidence de compositions isotopiques *anormales* (appauvries en isotope lourd, soit $\delta^{13}\text{C} \approx -21\%$, (Koval'skiy et al., 1972 ; Smirnov et al., 1979) remis l'hypothèse de l'homogénéité des diamants en question. Une deuxième étape dans l'étude des compositions isotopiques du carbone de diamants à inclusions (c'est-à-dire de paragenèse connue) (Sobolev et al., 1979) permit de mettre en évidence une gamme de $\delta^{13}\text{C}$ plus restreinte dans les diamants péridotitiques que dans les diamants éclogitiques. C'est sur la base de ce travail majeur que de nombreuses études furent, par la suite, consacrées aux compositions isotopiques des diamants, en liaison avec la minéralogie. Aujourd'hui, plus de 4400 analyses sont disponibles, dont plus de 2350 dont la paragenèse est connue.

b) Différence entre diamants péridotitiques et éclogitiques

La composition isotopique du carbone dans les diamants associés aux deux principales paragenèses (péridotitique et éclogitique) sont sensiblement différentes (Sobolev et al., 1979). Leurs distributions en $\delta^{13}\text{C}$ sont représentées sur la Figure I-6.

- Les $\delta^{13}\text{C}$ des diamants de paragenèse péridotitique (voir Figure I-6a) varient de -26,4 à +0,2‰. Cependant la grande majorité des valeurs est comprise entre -8 et -2‰, conduisant à une distribution symétrique et fine autour du mode $\delta^{13}\text{C} \approx -5\%$.

- Les diamants éclogitiques sont en revanche caractérisés par une distribution dissymétrique et beaucoup plus large, variant de -38,5 à +2,7‰ (voir Figure I-6b) autour d'un mode identique à celui des diamants péridotitiques (soit $\delta^{13}\text{C} \approx -5\%$).

Les analyses représentées dans les histogrammes de la Figure I-6 proviennent de diamants monocristallins de toutes origines géographiques et de tous contextes géodynamiques confondus (kimberlite, lamproïtes et dépôts alluvionnaires). Ces gammes de variations globales sont représentatives de celle de la plupart des mines considérées individuellement. Nous montrerons cependant que certaines mines isolées révèlent des gammes de variation différentes. Remarquons par exemple la distribution bimodale des diamants éclogitiques d'Orapa et Jagersfontein (avec un pic à -5‰ et un second autour de -

20‰), ou encore la distribution gaussienne centrée à $-12‰$ pour les diamant d'Argyle (Australie), $+2‰$ pour ceux de la nouvelle Galles de Sud (Cartigny, 2005).

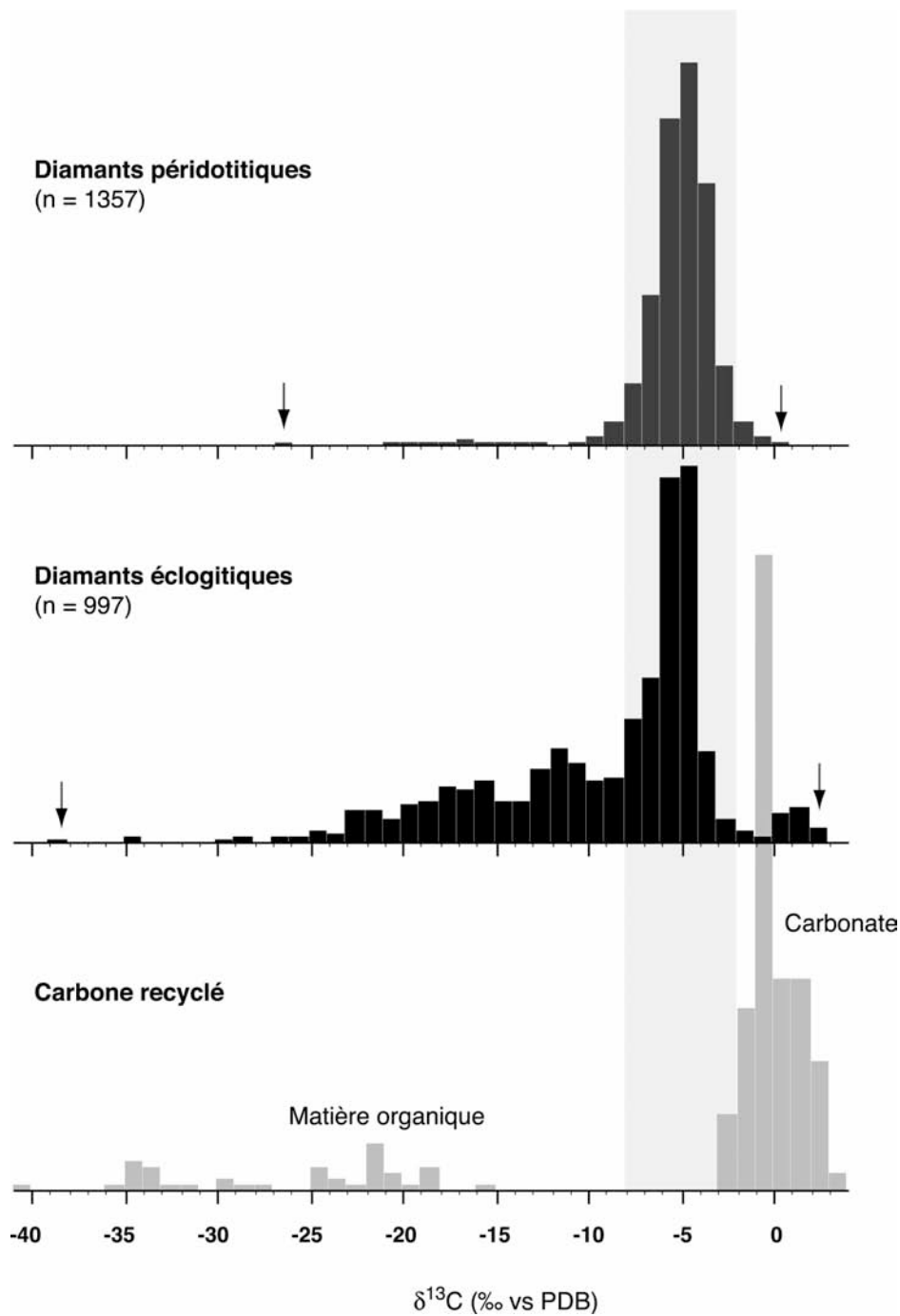


Figure I-6: Histogrammes comparatifs des valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ dans les diamants péridotitiques (a) et éclogitiques (b). Le $\delta^{13}\text{C}$ du carbone recyclé (carbonates et matière organique) est représenté (c) à titre de comparaison.

c) Origine de la variabilité en $\delta^{13}\text{C}$

La variabilité des compositions isotopiques du carbone reflète la source de carbone impliquée dans la formation des diamants. Deux modèles principaux ont été proposés pour expliquer la différence entre les gammes de $\delta^{13}\text{C}$ des diamants péridotitiques et éclogitiques (nous ne détaillons pas ici l'hypothèse d'une hétérogénéité primordiale (Deines et al., 1993) qui n'est pas soutenue par les compositions isotopiques du carbone généralement homogènes dans les autres échantillons mantéliques) :

- *Mélange entre carbone mantélique et carbone recyclé (Kirkley et al., 1991 ; Navon, 1999)*

La quantité non négligeable de diamants éclogitiques appauvris en ^{13}C (jusqu'à $\delta^{13}\text{C}=-38,5\%$ (Cartigny et al., 2004)), a conduit une grande majorité de la communauté scientifique à adopter un modèle de formation des diamants éclogitiques à partir d'un mélange entre deux sources de carbone distinctes (contrairement aux diamants péridotitiques supposément cristallisés à partir de carbone mantélique seul) (Kirkley et al., 1991 ; Tappert et al., 2005). Ce modèle, encore très populaire aujourd'hui, est soutenu par les compositions isotopiques du carbone de la matière organique ($\delta^{13}\text{C}_{\text{moyen}}=-25\%$, voir Figure I-6c). Cependant, les métasédiments recyclés dans le manteau sont formés de matière organique mais aussi de carbonates ($\delta^{13}\text{C}=0\%$). Le principal argument en défaveur de leur implication dans la source des diamants éclogitiques est qu'à partir de 700°C , leur composition isotopique s'homogénéise (par rééquilibration entre matière organique et carbonates) et ce modèle peut difficilement rendre compte, à l'échelle globale, de la variabilité du $\delta^{13}\text{C}$ des diamants éclogitiques.

- *Fractionnement isotopique du carbone à haute température (croissance des diamants à partir d'un fluide) (Deines, 1980 ; Cartigny et al., 1998a ; Cartigny et al., 1998b ; Cartigny et al., 2001 ; Cartigny et al., 2004)*

L'une des principales propriétés des isotopes stables (non radiogéniques) est que leur rapport isotopique dépend entre autres de l'espèce chimique dans laquelle ils sont présents. Deux espèces différentes (par exemple CO_2 et diamant) coexistant à l'équilibre auront des compositions isotopiques différentes. Le *fractionnement isotopique* entre ces deux espèces dépend fortement de la température (la notion de fractionnement isotopique, de tout premier ordre dans ce travail, est détaillée dans la fiche 1 « notions générales sur les isotopes stables », présenté en annexe 1). Le fractionnement isotopique entre les espèces carbonées à l'équilibre et pour des domaines de température compatibles avec la cristallisation du diamant est relativement faible (inférieur à $3,5\%$ (Bottinga, 1969)). En revanche, il est possible de

générer de grandes gammes de $\delta^{13}\text{C}$ par un processus opérant en système ouvert, c'est-à-dire durant lequel chaque fraction de diamant cristallisée à l'équilibre à partir d'un fluide carboné est extraite (i.e. n'interagit plus isotopiquement).

Selon le modèle de fractionnement isotopique à l'équilibre en système ouvert, la distribution des $\delta^{13}\text{C}$ est fortement contrôlée par la spéciation du fluide source (e.g. CO_2 , carbonate, méthane...) (Deines, 1980). Le mode de la distribution représente quant à lui la composition des diamants cristallisés à partir du fluide le moins évolué. Ce mode, équivalant entre diamants péridotitiques et éclogitiques, ne laisse pas supposer que les fluides impliqués soient différents. La différence entre les distributions a été attribuée au comportement des fluides en fonction de la roche hôte. En effet, dans une péridotite un fluide riche en carbonate- CO_2 va réagir avec l'olivine pour former une péridotite carbonatée et éventuellement du diamant. Dans une éclobite, en revanche, le diamant sera la seule espèce produite (Deines, 1980).

Ce modèle de fractionnement isotopique à haute température permet de rendre compte d'une grande partie des gammes de distribution de $\delta^{13}\text{C}$. Cependant, à eux seuls, les isotopes du carbone ne permettent pas de trancher en faveur de l'un ou l'autre des modèles de formation.

II-2. COMPOSITIONS ISOTOPIQUES DE L'AZOTE

L'azote est l'impureté majeure du diamant (Cartigny et al., 2004). Environ 70% en contiennent dans des proportions variant de quelques ppm à 9300 ppm (Cartigny et al., 2004)

L'azote a deux isotopes stables (i.e. ni radioactifs, ni radiogéniques), l'isotope ^{14}N et l'isotope ^{15}N , dont les proportions respectives sont de 99,64 % et 0,36 % (Nier, 1950). On exprime la composition isotopique d'un échantillon en unité δ telle que :

$$\delta^{15}\text{N} = \left[\frac{(^{15}\text{N}/^{14}\text{N})_{\text{échantillon}}}{(^{15}\text{N}/^{14}\text{N})_{\text{std (air)}}} - 1 \right] \times 1000$$

où le standard considéré est l'atmosphère (le lecteur pourra se référer à la fiche n°1 des outils géochimiques présentée en annexe)

II-2.1 Le déséquilibre isotopique de l'azote

La Figure I-7 illustre la distribution des valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ (par rapport à l'atmosphère) des principaux réservoirs terrestres. Dans le manteau supérieur, la composition isotopique en azote est appauvrie en ^{15}N par rapport à l'atmosphère et présente ainsi des valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ très nettement négatives. De nombreuses études menées sur des basaltes de rides médio-océaniques (e.g. (Cartigny et al., 2004) et sur des diamants (e.g. (Javoy et al., 1984 ; Boyd et al., 1987 ; Boyd et al., 1992)) convergent vers une valeur du $\delta^{15}\text{N}$ mantélique à $-5 (\pm 2) \text{‰}$ (Figure I-7). Bien que la valeur moyenne du $\delta^{15}\text{N}$ soit relativement bien établie, les estimations sur les concentrations d'azote mantélique varient de deux ordres de grandeur, depuis 0,27 ppm (Marty et Dauphas, 2003) à 36 ppm (Cartigny et al., 2004). Il est important de noter que ces estimations dépendent du modèle considéré, et principalement de l'hypothèse d'un comportement plus ou moins incompatible de l'azote au cours des processus de fusion partielle des péridotites mantéliques. A partir de l'analyse de diamants péridotitiques d'âge variés, il a été proposé que le $\delta^{15}\text{N}$ du manteau supérieur avait atteint une valeur moyenne de -5‰ depuis l'Archéen (i.e. 3,3 Ga ; (Cartigny et al., 2004)).

Contrairement au manteau supérieur, les réservoirs externes (atmosphère, hydrosphère et croûte) présentent des $\delta^{15}\text{N}$ positifs (Figure I-7 associés à des concentrations en azote généralement plus élevées. Le rapport isotopique $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ de l'atmosphère est utilisé comme standard international ($\delta^{15}\text{N}_{\text{atm}} = 0 \text{‰}$; e.g. (Cartigny et al., 2004). Dans l'océan, l'azote inorganique sous forme de nitrates (NO_3^-) présente des valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ principalement comprises entre $+5$ et $+7\text{‰}$ (e.g. (Cline et Kaplan, 1975 ; Liu et Kaplan, 1989)). Les roches crustales, c'est-à-dire les roches sédimentaires (e.g. (Sweeney et Kaplan, 1980 ; Rau et al., 1987 ; Struck et al., 2001)), magmatiques (e.g. (Hall et Stamatakis, 1992 ; Boyd et al., 1993 ; Hall, 1999)) et métamorphiques (e.g. (Haendel et al., 1986 ; Bebout et Fogel, 1992 ; Boyd et Philippot, 1998)), montrent une large gamme de $\delta^{15}\text{N}$ entre -1 et $+17\text{‰}$ (Figure I-7), associée à des concentrations en azote allant de moins de 10 ppm à plus de 1000 ppm.

Le déséquilibre isotopique de l'azote entre les réservoirs externes et internes rend donc particulièrement pertinente l'utilisation des $\delta^{15}\text{N}$ pour apporter des contraintes sur la source des diamants.

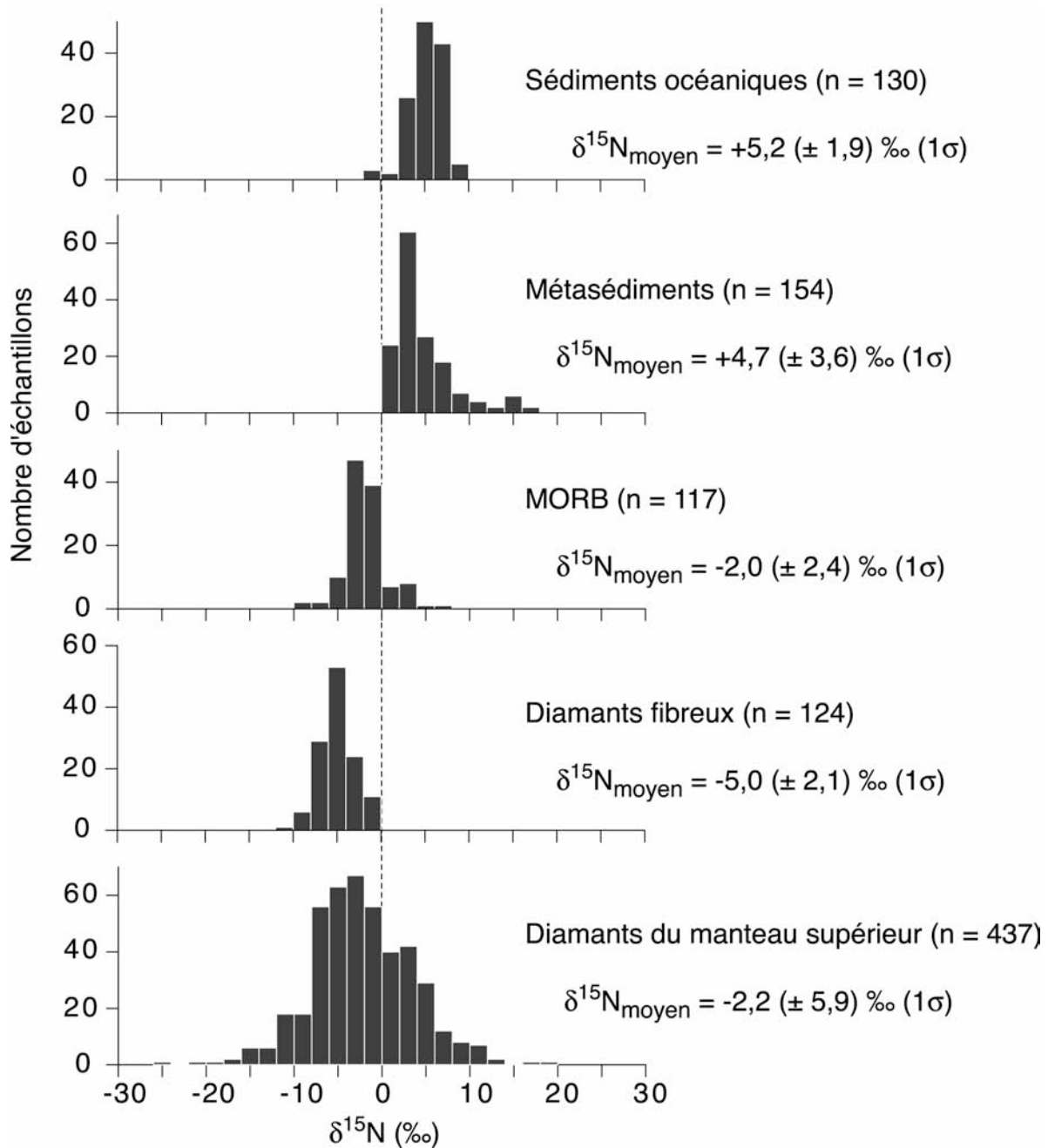


Figure I-7: Le déséquilibre isotopique de l'azote entre les réservoirs internes (illustrés par les MORB et les diamants) et externes (représentés par les granites, les sédiments et métasédiments). $\delta^{15}\text{N}$ des granites (Boyd et al., 1993 ; Bebout et Cooper, 1999), des sédiments océaniques (Altabet et Deuser, 1985 ; Scholten, 1991 ; Midler et al., 1999 ; Kienast, 2000 ; Sadofsky et Bebout, 2003), des métasédiments (Haendel et al., 1986 ; Bebout et Fogel, 1992 ; Boyd et Philippot, 1998 ; Mingham et Bräuer, 2001 ; Sadofsky et Bebout, 2003), des MORB (Javoy et Pineau, 1991 ; Marty et Humbert, 1997 ; Marty et Zimmerman, 1999 ; Nishio et al., 1999 ; Cartigny et al., 2001) et des diamants (Cartigny et al., 2004). La ligne tracée en pointillée représente la valeur de $\delta^{15}\text{N}$ de l'atmosphère.

II-2.2 Compositions isotopiques de l'azote dans les diamants

La base de donnée des compositions isotopiques de l'azote est moins vaste que celle du carbone, principalement parce que la mesure de cet élément, présent dans les diamants en faible quantité (300 ppm en moyenne), nécessite des blancs analytiques très faibles (Javoy, 1986 ; Boyd et al., 1992 ; Deines et al., 1993 ; Deines et al., 1997 ; Cartigny, 1997a ; Cartigny et al., 1998a ; Cartigny et al., 1998b ; Cartigny et al., 1999 ; Cartigny et al., 2001 ; Cartigny et al., 2003 ; Cartigny et al., 2004 ; Cartigny, 2005). D'une manière générale, l'azote dans les diamants révèle une hétérogénéité isotopique plus importante que le carbone mais aucune différence majeure n'est observée entre le $\delta^{15}\text{N}$ des diamants péridotitiques et éclogitiques. A l'exception de la gamme particulièrement large des $\delta^{15}\text{N}$ des diamants du Pipe N°50 (Fuxian, Chine, (Cartigny et al., 1997b)) la grande majorité des diamants ont un $\delta^{15}\text{N}$ compris entre -12 et $+6\text{‰}$ (Cartigny et al., 1998a) (voir Figure I-7)

L'hypothèse d'une formation de diamants éclogitiques à partir de matériel subducté prévoit des compositions isotopiques de l'azote appauvries en isotopes lourds (i.e. $\delta^{15}\text{N} > 0\text{‰}$) comme cela est observé dans les diamants métamorphiques formés à partir de carbone sédimentaire ($\delta^{15}\text{N}$ compris entre $+2$ et $+14\text{‰}$, (Cartigny et al., 2004)). Or, une large majorité des diamants éclogitiques ($\sim 70\%$) ont des $\delta^{15}\text{N}$ négatifs. Notons, en outre, que les $\delta^{15}\text{N}$ positifs ne sont pas systématiquement mesurés dans les diamants dont les $\delta^{13}\text{C}$ sont très négatifs. Le modèle de formation de diamants éclogitiques à partir d'un mélange entre carbone recyclé et carbone mantélique n'est donc pas soutenu par les compositions isotopiques de l'azote dans les diamants.

II-3. CONCENTRATION EN AZOTE

La concentration en azote a longtemps été considérée comme le reflet direct de la composition chimique du milieu de croissance des diamants (notamment dans l'ensemble des travaux de P. Deines, e.g. (Deines et al., 1993 ; Deines et al., 1997)). Cette hypothèse est par exemple soutenue par l'étude récente des diamants métamorphiques (cristallisés dans des roches crustales, riches en matière organique) dont les concentrations en azote sont remarquablement élevées (jusqu'à 9300 part par millions atomique, ppm at.).

Pourtant, les diamants du manteau inférieur, formés dans un réservoir géochimique peu dégazé donc plus riche en volatils, sont dépourvus d'azote. D'autre part, les diamants fibreux qui grandissent rapidement, à partir des fluides liés à la kimberlite (Deines et al.,

1993 ; Deines et al., 1997) sont riches en azote (distribution gaussienne centrée à 1000 ppm (Deines et al., 1993 ; Deines et al., 1997)). Ces observations suggèrent que la concentration en azote est également liée aux conditions de croissance du diamant et plus particulièrement à sa vitesse (Cartigny et al., 1997b). Ainsi, les diamants gemmes, dont les faces régulières traduisent une croissance plus lente (Sunagawa, 1990) ont des distributions de concentration en azote de type Poisson avec une forte proportion de diamants de type II (i.e. dépourvus d'azote).

La concentration en azote dépend enfin du comportement géochimique de cet élément. Sur ce dernier point, nous ne disposons pas de données probantes et la compatibilité de l'azote vis-à-vis du diamant reste une question ouverte. Notons par exemple que les diamants éclogitiques sont statistiquement plus riches en azote que les diamants péridotitiques. Cette différence n'est toutefois pas expliquée à l'heure actuelle et la concentration en azote est un paramètre encore faiblement exploité.

Afin d'étudier le plus pertinemment possible les processus de fractionnement chimique lors de la formation des diamants du manteau supérieur, il semble raisonnable de s'orienter vers les échantillons dont la texture traduit une cristallisation rapide. Nous avons, à ce titre, entrepris l'étude des diamants polycristallins issus d'un environnement suffisamment sursaturé en carbone pour permettre un taux de nucléation très important.

III. SIGNATURES ISOTOPIQUES DES INCLUSIONS MINÉRALES DANS LES DIAMANTS

Les minéraux piégés dans les diamants durant leur croissance ont des compositions chimiques très variables, que ce soit dans la paragenèse péridotitique ou éclogitique.

Les plus communs sont les sulfures (qui représentent environ 70% des inclusions dans les diamants (Sunagawa, 1990)). Pourtant, les études minéralogiques qui leur sont dédiées sont peu nombreuses (Yefimova et al., 1983 ; Deines et Harris, 1995 ; Bulanova et al., 1996). En particulier, la détermination de leur paragenèse (uniquement basée sur la concentration en nickel, avec $Ni < 12\%$ dans les sulfures éclogitiques) reste encore discutée, en particulier parce qu'elle ne semble pas applicable de manière systématique aux inclusions des diamants de toute les localités confondues (Pearson et al., 1998).

Les inclusions silicatées sont les principaux minéraux cités dans la description minéralogique des xénolithes mantéliques.

- Type-P : olivine, chromite, enstatite (orthopyroxène), grenat, et diopside (clinopyroxène)
- Type-E : grenat (pyrope almandin), clinopyroxène omphacitique, distène, coésite

Le premier intérêt de l'étude des inclusions minérales des diamants est l'identification de la paragenèse d'origine lorsque la roche haute n'a pas été conservée. La distinction entre diamant de type-P et de type-E est par exemple possible sur la base des compositions en chrome et calcium des grenats (Sobolev et al., 1977) : les grenats éclogitiques sont pauvres en Cr (très compatible) par rapport aux grenats péridotitiques (voir Figure I-8). La saturation en Ca des grenats péridotitiques (liée à la présence ou non de clinopyroxène) marque quant à elle la différence entre harzburgite et lherzolite.

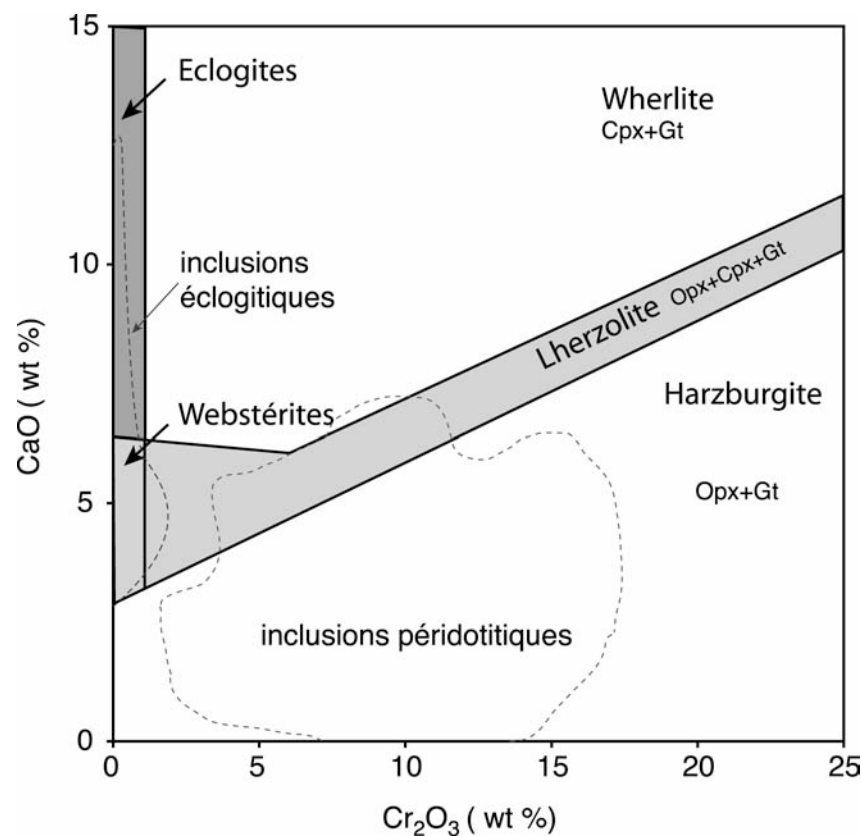


Figure I-8: Diagramme des compositions en chrome et calcium pour les grenats en inclusion dans les diamants.

Mais, au-delà de l'analyse des éléments majeurs dans les inclusions, de fortes contraintes sur l'histoire des roches mantéliques (en complément à l'étude des compositions isotopiques dans les diamants eux-mêmes) sont apportées par l'étude des compositions isotopiques ainsi que par celle des éléments traces.

III-1. IDENTIFICATION DE MATERIEL RECYCLE EN INCLUSION DANS LES DIAMANTS

Plusieurs arguments en faveur de l'origine recyclée des inclusions dans les diamants ont été apportées récemment. Citons par exemple les compositions isotopiques de l'oxygène (dans les grenats ou la coésite), les concentrations anormales en Europium (dans les grenats majoritaires), et les compositions isotopiques du soufre (dans les sulfures). Rappelons rapidement ces travaux.

III-1.1 Composition isotopique de l'oxygène

Peu de mesures ont été faites sur des grenats extraits de diamants en comparaison au nombre d'analyses disponibles sur les grenats de xénolithes. Des mesures de $\delta^{18}\text{O}$ sur dix grenats extraits de diamants d'Afrique du Sud (Finsch, (Lowry et al., 1999)) ainsi que sur un minéral de coésite (qui est un polymorphe de la silice synthétisé à très haute pression, (Schulze et al., 2003)) ont cependant mis en évidence une gamme de $\delta^{18}\text{O}$ large (5,7-8‰ et 10,2-16,9‰ par rapport à l'eau de mer (SMOW), respectivement) comparée à la gamme mantélique que nous avons définie précédemment ($\delta^{18}\text{O}_{\text{smow}} = 5,5 \pm 0,4\%$).

III-1.2 Anomalie en Europium

Une étude récente sur les grenats majoritaires (typiques d'une cristallisation de haute pression, au-delà de 300 km de profondeur) des diamants de Jagersfontein révèlent une anomalie négative en Europium par rapport au spectre des Terre Rares (normalisé aux Chondrite). Cette anomalie résulte de la cristallisation des grenats à partir d'un protolithe riche en plagioclase (qui concentre une anomalie en europium positive complémentaire). Cette étude majeure apporte une preuve supplémentaire en faveur de la cristallisation, même à très grande profondeur (dans ce cas, jusqu'à la zone de transition) de minéraux à partir de croûte subductée.

III-1.3 Composition isotopique du soufre

La grande gamme de composition isotopique du soufre dans les sulfures en inclusion dans les diamants atteste également de l'origine recyclée de ce type d'inclusions. La valeur de $\delta^{34}\text{S}$ communément admise pour le manteau terrestre est $\delta^{34}\text{S} = 0 \pm 2\text{‰}$. Cette valeur est basée sur l'étude des météorites (remarquablement homogènes : $\delta^{34}\text{S}_{\text{moyen}} = 0,2 \pm 0,2\text{‰}$, e.g. (Thode et al., 1961 ; Kaplan et Hulston, 1966 ; Farquhar et al., 2000)), des échantillons mantéliques (MORBs et basaltes continentaux (Schneider, 1970 ; Sakai et al., 1984 ; Chaussidon et al., 1989)), des intrusions mafiques issues de la fusion partielle du manteau (Shima et al., 1963 ; Chaussidon et Lorand, 1990), ainsi que des sulfures supposés primaires des xénolithes mantéliques (Tsai et al., 1979). En revanche, le matériel crustal montre des compositions isotopique du soufre très variables (avec des $\delta^{34}\text{S}$ variant de près de 70‰ (e.g. (Ohmoto et Rye, 1979 ; Mojzsis et al., 2002 ; Farquhar et Wing, 2003 ; Strauss, 2003)). Ces signatures remarquablement différentes permettent potentiellement de déceler les interactions entre croûte et manteau.

La composition isotopique du soufre dans les inclusions de sulfures dans les diamants des cratons de Kaapvaal (Chaussidon et al., 1987 ; Eldridge et al., 1991 ; Rudnick et al., 1993 ; Farquhar et al., 2002 ; Westerlund et al., 2004), d'Afrique centrale (Zaïre et Sierra Leone) et de Sibérie (Eldridge et al., 1991 ; Rudnick et al., 1993 ; Ruzicka et al., 1999) révèlent une gamme large de -11‰ (Orapa) à $+14\text{‰}$ (Sierra Leone) interprétée comme la signature de la contribution de soufre recyclé (Chaussidon et al., 1987 ; Rudnick et al., 1993).

III-1.4 Fractionnements indépendants de la masse

L'évolution technologique a permis très récemment d'obtenir, sur des objets aussi petits que les inclusions de sulfure dans les diamants, une précision analytique suffisante pour la détection d'anomalies isotopiques de faibles amplitudes. Les fractionnements indépendants de la masse dont nous proposons une définition plus précise dans la fiche 3 (en annexe de ce manuscrit) s'expriment par des rapports d'abondance anormaux entre les trois principaux isotopes du soufre (^{32}S , ^{33}S et ^{34}S). Les fractionnements indépendants de la masse (*Mass independent fractionation*, MIF) ont initialement été signalés, pour les isotopes de l'oxygène, sur les molécules d'ozone générées par décharge électrique sur de l'oxygène moléculaire (Thiemens et Heidenreich III, 1983). Les MIFs ont ensuite été produits par électro-dissociation du dioxyde de carbone (Heidenreich III et Thiemens, 1985) et les expériences étendues à d'autres éléments. Pour les isotopes du soufre, les MIFs, initialement

mesurés dans les sédiments d'âge archéens ont été interprétés comme le résultat de processus de photolyse UV sur les molécules gazeuses dans l'atmosphère archéenne.

L'identification des MIFs dans des sulfures inclus dans quatre diamants d'Orapa (Farquhar et al., 2002) a apporté une preuve supplémentaire du recyclage de sédiments archéens dans les profondeurs du manteau terrestre.

III-2. IMPLICATION POUR L'ORIGINE DES DIAMANTS CONTENANT CES INCLUSIONS

Alors que la systématique $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{15}\text{N}$ -concentration en azote dans les diamants pointe vers une origine mantélique, les preuves de la contribution de matériel recyclé dans les inclusions sont convaincantes. Comment envisager alors deux origines totalement découplées entre des minéraux dont les relations cristallines sont si intimes ?

Remarquons cependant que les travaux que nous avons cités dans cette introduction sont tous indépendants. En effet, jusqu'à aujourd'hui, peu d'étude ont été consacrées aux inclusions ET à leurs diamants hôtes. Une des interrogations laissée entière par ces travaux concerne donc la signature isotopique des diamants dont les inclusions ont une origine crustale. Dans le cas des fractionnements indépendant de la masse, qui tracent non seulement une origine crustale mais également une période géologique (archéen), la signature isotopique des diamants (et notamment le $\delta^{15}\text{N}$ qui à évolué dans les réservoirs externes au cours des temps géologique) nous semble de tout premier ordre.

IV. ETAT DES LIEUX ET BUT DE CE TRAVAIL

IV-1. TESTER L'HYPOTHESE DE CROISSANCE DES DIAMANTS A PARTIR D'UN FLUIDE

L'étude des compositions isotopiques du carbone et de l'azote, couplées aux mesures de concentration en azote ont permis de proposer un processus de formation des diamants à partir de fluides mantéliques. L'identification de ces fluides est de toute première importance pour estimer le budget et la spéciation des volatils dont l'échantillonnage direct est inenvisageable. Cependant, comme nous l'avons précisé en introduction de ce manuscrit, les roches mantéliques dans lesquelles les diamants grandissent sont, pour une grande majorité,

altérées et désagrégées suite à leur extraction par la kimberlite depuis les profondeurs jusqu'à la surface. Les diamants extraits d'une même mine correspondent à plusieurs *populations* disséminées dans la kimberlite, suite à la disparition de la roche dans laquelle ils ont grandi. La paragéne est identifiée grâce à la composition des inclusions. Cependant, les groupes de diamants qui sont ainsi créés associent inévitablement des diamants associés à différents épisodes de croissance, à différentes zones du manteau, voire à différents processus. Les informations apportées par leur analyse sont difficiles à déconvoluer.

Une solution serait d'étudier des diamants formés par le même processus, en un seul épisode, et à partir de la ou des mêmes sources de carbone. Pour cette étude, nous avons eu accès à un xénolithe de péridotite unique contenant 59 diamants. Cette étude a pour but de tester l'hypothèse de formation de diamants à partir de fluides, dont les seuls identifiés à ce jour sont les fluides oxydés type carbonatitique. Elle est présentée sous forme d'article dans le chapitre IV : Etude multi-isotopique d'une série de diamants cogénétiques.

Nous verrons qu'au-delà de la connaissance des diamants eux-mêmes, cette étude apporte des précisions sur les processus de fractionnement isotopique à haute température, ainsi que sur l'état d'oxydoréduction de la lithosphère sous-continentale archéenne.

Les diamants polycristallins, dont la structure en agrégat est typique d'un taux de nucléation élevé, ont été interprétés sur critère structural comme résultants d'une croissance rapide à partir d'un fluide sursaturé en carbone (McCandless et al., 1989). Ils semblent être des candidats idéaux pour tester l'hypothèse de la présence de fluide dans le manteau. Nous avons entrepris leur étude afin de tester s'ils enregistrent ou non l'évolution isotopique du fluide source. Nous voulions également estimer les similitudes et différences entre ces diamants et les diamants gemmes, pour lesquels le processus de formation est moins évident.

La seconde attente sur ces échantillons concerne le grand nombre d'inclusions qu'ils renferment. Probablement issues d'une même zone du manteau (environnement direct de croissance du diamant), elle laisse envisager la possibilité (i) de dater chaque diamant parcequ'il contient suffisamment d'inclusions silicatées et (ii) d'utiliser l'équilibre Cpx-Gt comme thermomètre. Les résultats que nous avons obtenus seront présentés dans le chapitre III (Les Framésites : « Echantillons de choix du manteau supérieur terrestre ? »)

IV-2. RECONCILIER LA FORMATION DES DIAMANTS ET L'ORIGINE ARCHEENNE RECYCLEE DE LEURS INCLUSIONS

Les fractionnements indépendants de la masse hérités de l'atmosphère archéenne ont été identifiés dans quatre diamants d'Orapa (Farquhar et al., 2002). La gamme de compositions isotopiques du soufre qu'elle couvre ($\delta^{34}\text{S}$ variant de $-1,4$ à $+2,6\%$) n'est cependant pas représentative de la gamme précédemment mesurée dans les diamants d'Afrique du sud ($\delta^{34}\text{S}$ variant -14 de à $+11\%$). De plus peu d'informations relatives à leurs diamants hôtes (paragénèse, $\delta^{15}\text{N}$, concentration en azote) ont été apportées.

Enfin, plusieurs arguments géochimiques issus de l'étude d'autres diamants de cette même mine ont parallèlement été apportés en défaveur du recyclage (Deines et al., 1993 ; Cartigny et al., 1998b).

Afin d'éclaircir le lien entre ces différents travaux (et plus particulièrement d'apporter des contraintes sur l'origine des diamants contenant des inclusions recyclées), nous avons initié une étude couplée des inclusions de sulfure (pétrologie, analyse chimique et isotopique) et de leurs diamants hôtes de trois mines distinctes. Les résultats sont présentés dans le chapitre V de ce manuscrit : « Etude géochimique des diamants à inclusions de sulfures ».

Ces trois champs d'investigation ont, a priori, été menés indépendamment les uns des autres. Ils seront donc présentés de manière séparée. Dans une conclusion plus générale, nous verrons cependant que certaines des évidences qu'ils soulèvent ont des implications communes.

CHAPITRE II :
TECHNIQUES ANALYTIQUES

CHAPITRE II : TECHNIQUES ANALYTIQUES

I. MESURES PAR MICROSONDE IONIQUE CAMECA 1270

L'analyse des compositions isotopiques du soufre et la détection d'éventuels fractionnements indépendants de la masse (MIF, *Mass Independent Fractionation*) dans ces échantillons constituent la partie analytique la plus ambitieuse et la plus pointue de ce travail de thèse. La petite taille des sulfures en inclusion dans les diamants, le plus souvent comprise entre 20 μm et 150 μm (voir chapitre V-I, Pétrologie des sulfures mantéliques), ainsi que le peu d'échantillons disponibles ne permettent pas une analyse isotopique satisfaisante par méthode *classique* (par spectrométrie de masse à source gazeuse sur les espèces soufrées SO_2 ou SF_6). En revanche, l'analyse par émission ionique secondaire (Secondary Ion Mass Spectrometry) développée depuis plus de trente ans (Slodzian, 1980) est tout à fait adaptée aux mesures multi-isotopiques du soufre.

I.1 PRINCIPES PHYSIQUES DE L'ANALYSE PAR SONDE IONIQUE

La microsonde ionique est un instrument qui permet la microanalyse *in situ* d'échantillons dont la surface doit être, au préalable, polie. Un grand nombre d'éléments, de l'hydrogène à l'uranium, peut être détecté à partir de teneurs de l'ordre de quelques parties par million (ppm) voire, pour certains éléments à forte émission ionique secondaire, de quelques parties par milliard (ppb). D'autre part, il est possible de faire des analyses isotopiques ponctuelles (quelques dizaines de microns). Les précédents travaux consacrés à ce type de mesures ont permis un progrès considérable tant au niveau de l'échelle d'investigation que de la précision des mesures : environ $7,5 \cdot 10^{-9}$ g (correspondant à un faisceau de diamètre 25 μm) sont aujourd'hui nécessaires pour obtenir un $\delta^{34}\text{S}$ précis à $\pm 0,7\text{‰}$ contre $0,3 \cdot 10^{-3}$ g à $\pm 0,01\text{‰}$ par méthode classique. De plus, le développement technique appliqué à une nouvelle génération d'instruments (de taille bien supérieure à celle de la génération précédente) a permis d'atteindre une grande résolution de masse ($M/\Delta M = 25000$) et ainsi de mesurer simultanément plusieurs éléments de masse très proche (comme les isotopes du soufre, de l'oxygène ou du magnésium). Nous avons donc entrepris la mesure

des rapports des trois principaux isotopes du soufre (de masse 32, 33 et 34) avec une sonde ionique Caméca IMS 1270 installée au Centre de Recherche Pétrographiques et Géochimiques de Nancy (CRPG).

Le paragraphe ci-après est une description simplifiée des organes principaux de la sonde ionique et des principes physiques qui leur sont associés mais ne saurait prétendre à l'explication théorique des processus physiques complexes mis en jeu dans ce type de mesure.

I.2 INSTRUMENTATION

La sonde ionique Caméca IMS 1270 est un microscope ionique (doté d'un système de traitement optique du signal) qui peut opérer comme microsonde. Cette double fonctionnalité microscope- analyseur (également opérante sur les IMS 6F, IMS 1280 et Nano-SIMS) permet deux modes complémentaires de visualisation de la distribution des éléments à la surface d'un échantillon qui optimisent la fiabilité des mesures. Deux plans optiques peuvent ainsi être distingués:

- le plan image qui représente les ions en fonction de leur position initiale dans l'échantillon (indépendamment de leur énergie initiale)

- le plan cross-over dans lequel les ions sont représentés en fonction de leur énergie initiale lors de l'extraction (indépendamment de leur position initiale dans l'échantillon)

D'une manière simplifiée, la microsonde ionique consiste en **une source** qui génère des ions primaires de haute énergie (Cs^+ dans notre cas), **une colonne optique** qui permet de focaliser ces ions en un faisceau de taille connue vers la surface de l'échantillon, **une colonne d'extraction** qui transfère les ions secondaires (arrachés à la surface de l'échantillon) vers la fente d'entrée du spectromètre de masse, et enfin d'**un spectromètre de masse** (Figure II-1).

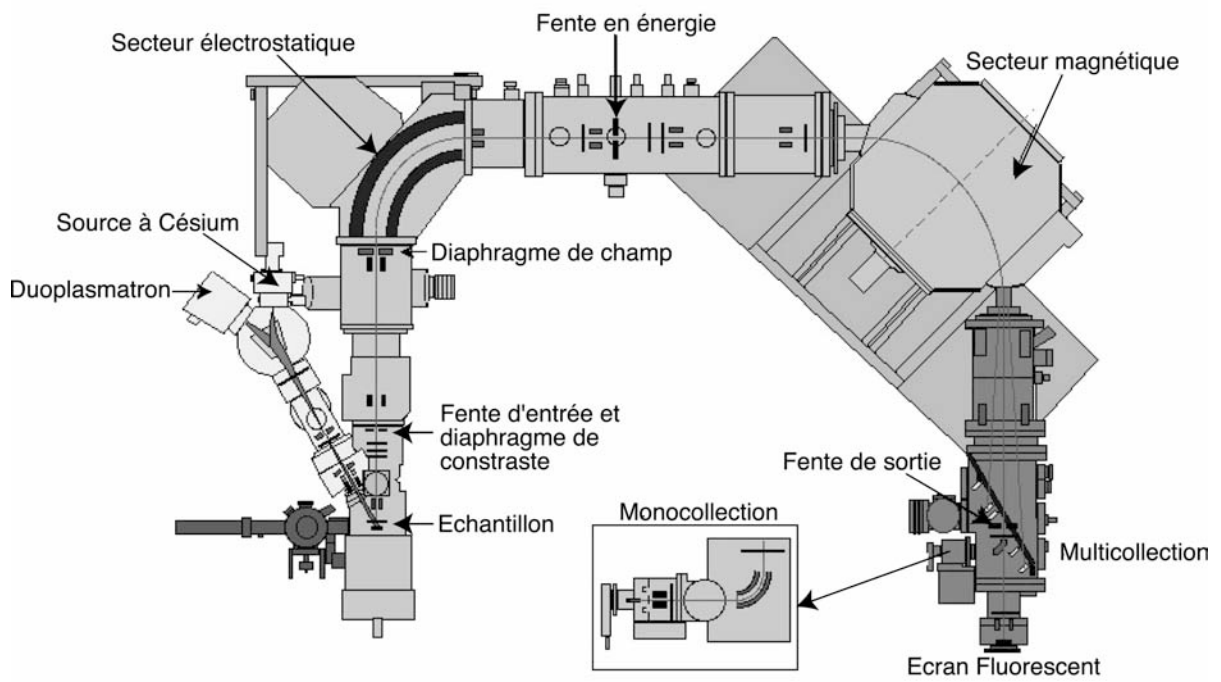


Figure II-1: Schéma général de la sonde IMS 1270 (d'après un document CAMECA).

I.2.1 La source d'ions primaires

a) Principe d'ionisation

Le faisceau d'ions primaires est focalisé vers la surface de l'échantillon. Ce bombardement déplace des atomes dans l'échantillon créant des collisions en cascade : les atomes ayant reçu une énergie supérieure à leur énergie de liaison sont éjectés (Figure II-2). Bien que la plupart des particules générées par ce bombardement ne soient pas utiles à l'analyse (atomes neutres, ions et atomes primaires rétrodiffusés, électrons et photons), les ions secondaires émis sont, eux, accélérés par le champ de potentiel électrostatique pour être ensuite analysés dans le spectromètre de masse.

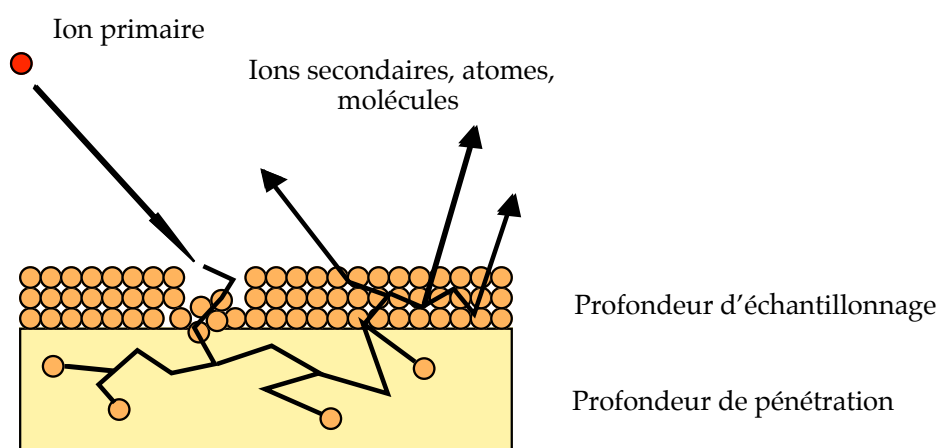


Figure II-2: Schéma du processus d'ionisation d'un échantillon sous l'effet du bombardement par un faisceau d'ions primaires (d'après Hinton, 1995).

b) La source à césium

Le choix de la source utilisée dépend de la tendance de l'élément étudié à s'ioniser sous forme d'ions positifs ou négatifs. Le soufre, élément auquel nous nous intéresserons tout au long de cette étude, est préférentiellement ionisé sous forme d'anions (voir Figure II-3) et son bombardement nécessite donc une source d'ions Cs^+ (chargés positivement). Ces ions sont générés à partir de césium en phase vapeur obtenu par chauffage d'un réservoir de carbonate de césium (Cs_2CO_3) (Slodzian, 1991). Au contact d'une plaque de tungstène chauffée à 1100°C , le césium est ionisé (Cs^+) puis accéléré vers la colonne primaire. La densité typique du nuage ionique obtenu grâce à ce type de source est de $50\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

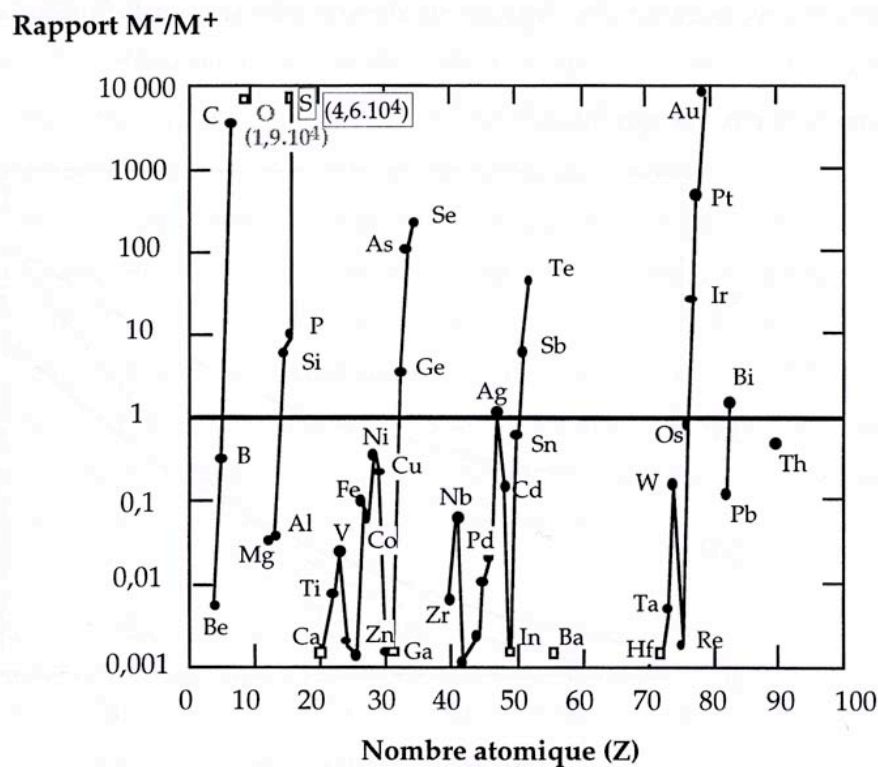


Figure II-3: Rapport des rendements d'émission des ions secondaires sous l'effet d'un bombardement ionique (d'après Storms et al., 1977)

c) La colonne primaire

La colonne primaire permet de focaliser le nuage d'ions produits dans la source. Elle consiste en une série de lentilles électrostatiques et de déflecteurs qui permettent de régler la taille (de $0,2 \mu\text{m}$ à $200 \mu\text{m}$) et l'intensité primaire, ainsi que d'ajuster la forme ovoïde du faisceau. Taille et intensité sont inversement proportionnelles. Ainsi afin d'obtenir suffisamment d'ions de soufre pour permettre une analyse précise, nous avons travaillé avec un faisceau de $25 \mu\text{m}$ et une intensité primaire de l'ordre de 10 nA .

d) Le canon à électron

Le bombardement et l'implantation dans l'échantillon d'ions chargés positivement (Cs^+), combinés à l'émission intense d'électrons, contribuent à créer une accumulation de charges positives en surface de l'échantillon. Ces charges, si elles sont trop importantes, tendent à dévier le faisceau d'ions primaires. Pour les compenser, la chambre est équipée d'un canon à électron à incidence normale (*NEG, Normal Electron Gun*) qui permet de former, au-dessus de la surface de l'échantillon, un nuage qui compense les charges positives quand celles-ci apparaissent (Figure II-4).

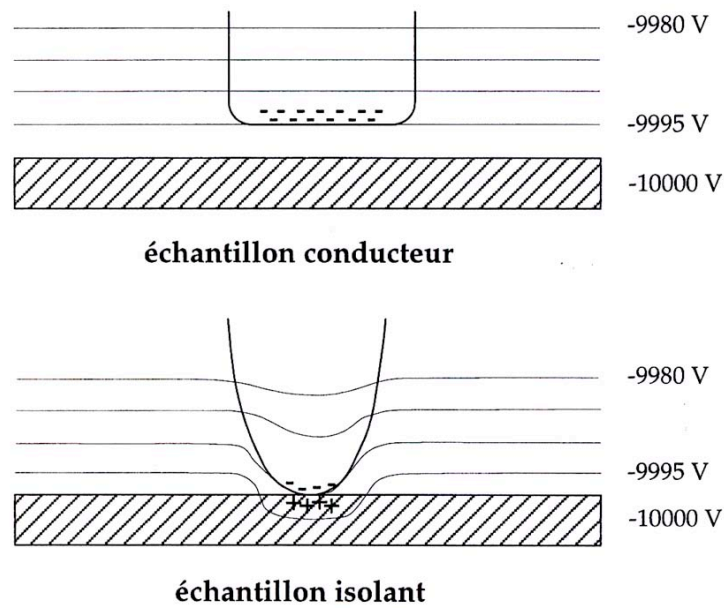


Figure II-4: Compensation des charges à la surface d'un échantillon. Dans le cas des sulfures, les charges positives accumulées en surface de l'échantillon (isolant) sont compensées grâce au canon à électron.

I.2.2 La colonne secondaire

Le processus d'ionisation décrit précédemment conduit à l'émission d'ions secondaires provenant des couches superficielles de l'échantillon, depuis la surface jusqu'à quelques microns de profondeur (Williams, 1983). Ces ions secondaires sont très différents les uns des autres, tant par leur position initiale dans l'échantillon que par leur direction d'émission et leur énergie cinétique initiale. L'analyse nécessite donc une triple focalisation, en image, en énergie et en masse assurée respectivement par l'optique de transfert, le secteur électrostatique et le secteur magnétique (Figure II-5).

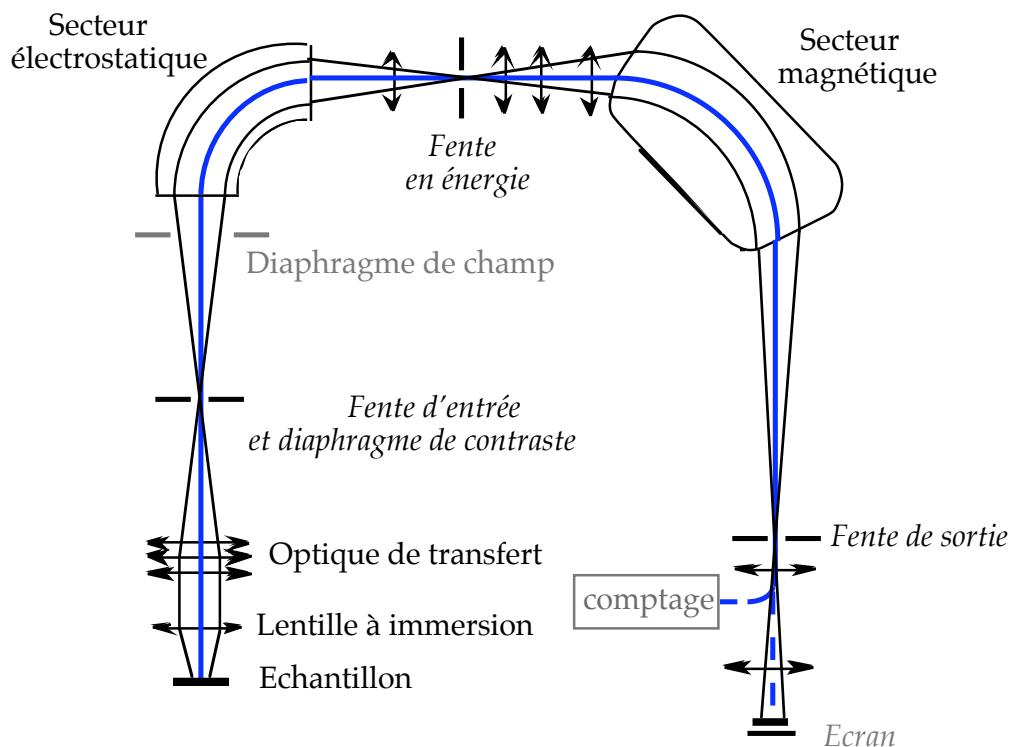


Figure II-5: Schéma général de l'optique de transfert et du spectromètre de masse. Les plans images sont représentés en gris (diaphragme de champ, écran), les plans cross-over en noir (fente d'entrée, fente en énergie, fente de sortie).

a) L'optique de transfert : focalisation en image

L'optique de transfert, située entre l'échantillon et la fente d'entrée du spectromètre de masse, est donc conçue pour emmener un nombre maximal d'ions secondaires vers cette dernière. Dans le cas de l'IMS 1270 cette optique est équipée de trois lentilles de transfert LT_1 , LT_2 et LT_3 . Elles permettent de faire varier le grossissement de l'image de la surface de l'échantillon pour optimiser la sensibilité (qui est fortement contrainte par les réglages nécessaires au spectromètre de masse pour une résolution de masse donnée, de l'ordre de 5000 dans notre cas). Les deux plans optiques (image et cross-over) sont conservés par l'optique de transfert assurant ainsi une grande résolution latérale (de l'ordre du micron) pour une sensibilité optimale.

b) Spectromètre de masse

La sonde ionique IMS 1270 est équipée d'un spectromètre de masse à double focalisation (Figure II-5):

- en énergie, par le secteur électrostatique

- en masse, par le secteur magnétique.

(i) *Secteur électrostatique : filtrage en énergie*

Le secteur électrostatique situé entre la fente d'entrée et la fente en énergie permet d'appliquer aux ions une différence de potentiel (ou tension d'accélération qui dépend de l'énergie initiale (E_i) et de la charge de l'ion (q) comme suit : $V = E_i/q$) dans un champ électrostatique (de tension constante E). Leur trajectoire est alors déviée suivant un arc de cercle de rayon :

$$R_1 = \frac{2V}{E}$$

E étant constant, la trajectoire des ions, qui ne dépend donc que de leur énergie initiale, opère une séparation des ions suivant leur énergie (Figure II-6).

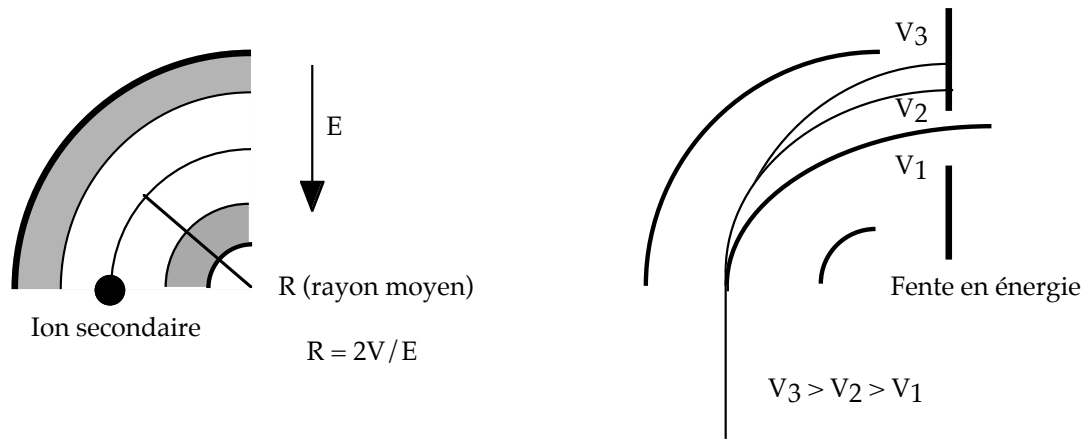


Figure II-6: Trajectoire des ions secondaires dans le secteur électrostatique et principe du filtrage en énergie.

La fente en énergie placée après le secteur électrostatique permet de faire varier la largeur et la position de la gamme d'énergie transmise au secteur magnétique (pour éliminer par exemple les ions de grande énergie latérale). La distribution en énergie des ions mono-atomiques étant plus large que celle des ions pluri-atomiques, cette fente peut, à priori, être utilisée pour éliminer les interférences isobariques.

(ii) *Le secteur magnétique*

La trajectoire des ions dans un champ magnétique uniforme dépend de leur charge (q), de leur énergie (E) et de leur masse (m). Ainsi, le rayon R_2 de la trajectoire circulaire des ions accélérés par la différence de potentiel V dans le champ magnétique B s'écrit:

$$R_2 = \frac{1}{B} \times \sqrt{\frac{2mV}{q}}$$

Deux ions de même énergie (non différenciés par le secteur électrostatique) sortent donc du secteur magnétique selon deux trajectoires différentes, contraintes par leur masse, comme illustré sur la Figure II-7).

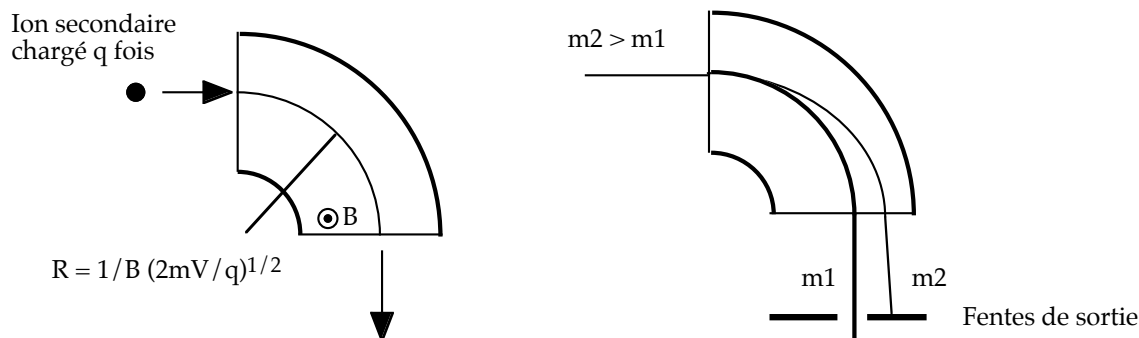


Figure II-7: Trajectoire des ions secondaires dans le secteur magnétique.

I.2.3 Résolution de masse

Le pouvoir de résolution de masse (MRP, *Mass Resolving Power*) représente l'écart minimum qu'il faut entre deux pics pour séparer deux ions de masse voisine (M et $M+\Delta M$, où ΔM est la largeur du pic à 10% de sa hauteur). Il s'écrit :

$$MRP = \frac{M}{\Delta M}$$

Son optimisation permet de visualiser séparément deux pics dont les largeurs initiales sont inférieures à la distance les séparant. Comme nous l'avons détaillé ci-dessus, cette optimisation dépend des réglages effectués sur les fentes d'entrée, de la netteté de ces fentes par le réglage des différentes lentilles du spectromètre de masse et de la fente de sortie.

Les interférences intervenant dans la mesure des isotopes du soufre sont liées aux contributions des hydrures et de l'oxygène (Tableau II-1).

$^{16}\text{O}_2$	$M=31.98983$	interfère avec	^{32}S	$M=31.97207$	$M/\Delta M=1800$
^{32}SH	$M=32.97989$	-	^{33}S	$M=32.97146$	$M/\Delta M=3911$
^{33}SH	$M=33.97928$	-	^{34}S	$M=33.96786$	$M/\Delta M=2974$
$^{16}\text{O}^{18}\text{O}$	$M=33.99408$	-	^{34}S	$M=33.96786$	$M/\Delta M=1295$

Tableau II-1: Interférences isobariques sur les isotopes du soufre.

Dans le cas des hydrures XH, la distribution en énergie est proche de celle de l'ion monoatomique X et le filtrage en énergie s'avère peu efficace (pour séparer ^{33}S de ^{32}SH par exemple). De plus, pour les mesures de compositions isotopiques, ce filtrage induit des

fractionnements instrumentaux trop importants. Nous avons donc choisi de travailler à haute résolution de masse, sans filtrage en énergie. Les interférences isobariques ont été résolues en jouant sur l'ouverture des fentes d'entrées (60 μ m) et de sortie (utilisation des slits de sortie n°2 communs à la multicollecion). Le pouvoir de résolution de masse associé à ces réglages, $MRP=5000$, permet de dissocier les pics les plus proches (^{32}SH et ^{33}S dans notre cas, $M/\Delta M=3911$).

I.2.4 Détection des ions secondaires (collection)

a) Système de comptage

À leur sortie du spectromètre de masse, les ions, classés par masse, peuvent soit être envoyés vers un écran fluorescent sur lequel il est possible de visualiser les plans image ou cross-over (et vérifier la forme, la taille et la position du faisceau), soit sur le système de comptage (collection).

Il existe deux principaux type de compteurs d'ions. Le **multiplicateur d'électrons** convertit l'impact d'un ion en une multitude d'électrons qui génèrent un courant mesuré par le système de comptage. Ce type de compteur est donc idéal dans le cas de faibles intensités ($<10^6$ coups/ seconde). Dans notre cas, seul l'ion $^{33}S^-$ pouvait être compté sur un multiplicateur d'électrons. Mais, l'intercalibration entre les différents compteurs que sont le multiplicateur d'électrons et les cages de Faraday (pour le soufre 32, 33 et 34 dans notre cas) s'avère difficile. Nous avons donc choisi d'utiliser trois **cages de Faraday**, mieux adaptées à la mesure de fortes intensités comme celles des ions secondaires émis dans le cas du soufre (de 10^6 à 10^9 coups/seconde). L'intercalibration de ces cages est réalisée à chaque début de session.

b) Multicollecion

La sonde ionique Caméca IMS 1270 offre la possibilité de mesurer simultanément plusieurs ions de masse différente pour une même valeur de champ. Ce système de détection représente un gain de temps mais aussi et surtout de précision (les erreurs étant corrélées). Dans le cas de la mesure des isotopes du soufre, trois cages de Faraday placées sur des chariots mobiles mesurent simultanément ^{32}S , ^{33}S et ^{34}S (Figure II-8).

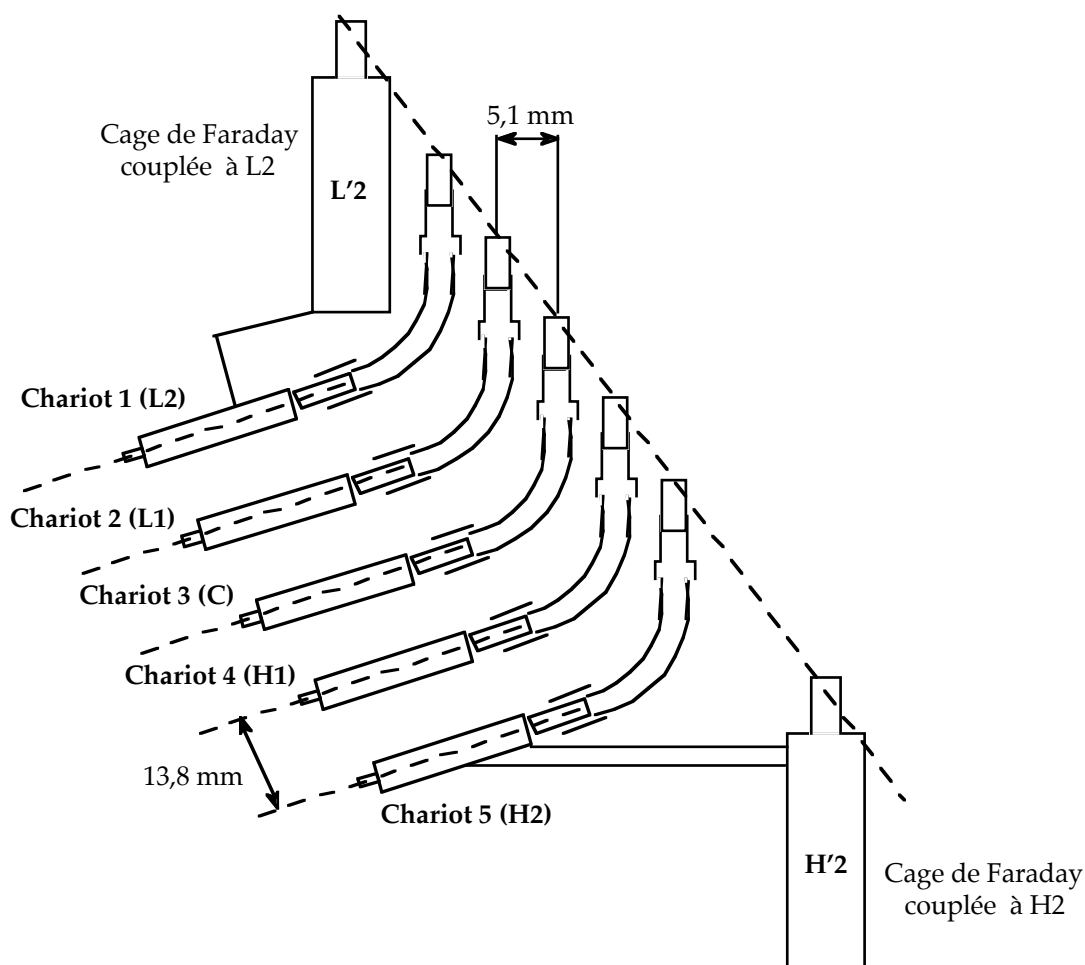


Figure II-8: Schéma de la multicollecion . Pour la mesure des trois isotopes du soufre, les masses 32,33 et 34 ont été mesurées sur les cages L'2, L1 et H1.

Afin d'obtenir des rapports $(^{33}\text{S}/^{32}\text{S})/(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})$ stables au cours du temps, nous avons utilisé les détecteurs L'2, L1 et H1 (dont les trois amplificateurs sont sous vide et réglés en température contrairement à FC2, utilisé en premier lieu, et qui s'est avéré inapproprié). Les gains de chacun des détecteurs ont été mesurés afin d'intercaler chaque détecteur par rapport aux deux autres. En pratique, l'utilisation de L1 implique de relever de la projection pendant la mesure (bloc lentilles plus fente de sortie de la monocollection) et donc ne permet pas de visualiser le faisceau. Afin de s'assurer de la validité des réglages au cours du temps, le centrage des pics a donc été vérifié et ajusté entre chaque mesure.

Détecteur	Ion détecté	Gain moyen	bruit de fond
L ₂	³² S-	0.987627	-58251.91
L ₁	³³ S-	1.007897	-56012.09
H ₁	³⁴ S-	0.997741	-2579.79

Tableau II-2: Paramètres de configuration de la multicollection utilisés pour la mesure des trois principaux isotopes du soufre.

I.2.5 Synthèse des conditions expérimentales

Colonne primaire :

- Faisceau primaire : Cs⁺
- Tension d'accélération : 10 kV
- Diamètre du faisceau primaire : entre 20 et 30 μm
- Pre-Sputtering de 4 minutes

Colonne secondaire :

- Ions secondaire négatifs analysés
- Tension secondaire : +10000 V
- Pas de filtrage en énergie (fente en énergie centrée sur la masse 32 et grande ouverte)
- Ouverture des fentes d'entrée à 60μm et fente de sortie n°2 (250 μm) de la multicollection pour une résolution de masse de l'ordre de 5000

I.3 ANALYSE IN SITU DES COMPOSITIONS ISOTOPIQUES DU SOUFRE DANS LES SULFURES

I.3.1 Problèmes spécifiques à l'analyse des sulfures en inclusion.

- Les sulfures en inclusions dans les diamants sont des minéraux de petite taille (typiquement comprise entre 20 μm et 150μm voir chapitre V-I). Ceci implique qu'ils doivent être insérés dans une matrice enrobante (une résine, isolante) afin d'être polis et manipulés *aisément*. Pour l'analyse, une métallisation est nécessaire. Elle est traditionnellement faite à l'or. Cependant, dans notre cas, nous avons métallisé nos bagues d'échantillons au graphite afin de ne pas polluer les sulfures à l'or et permettre éventuellement leur analyse ultérieure en éléments du groupe du platine (PGE, *Platinum Group Element*) que l'or concentre.

- Les rapports isotopiques mesurés dans les sulfures évoluent de manière décroissante avec le temps (au fur et à mesure du bombardement ionique, voir Figure II-9). Les raisons de cette instabilité restent encore peu claires (dégradation de la surface des sulfures, effet de l'implantation du césium), en particulier parce que cet effet n'est que rarement observé pour les mesures du Ca et Mg dans les carbonates et Os dans les sulfures. Nous avons cependant remarqué que cette évolution tend à se stabiliser après environ 4 minutes de bombardement. Tous les points de mesure ont donc été réalisés après un bombardement préliminaire (pre-sputtering) de 4 minutes.

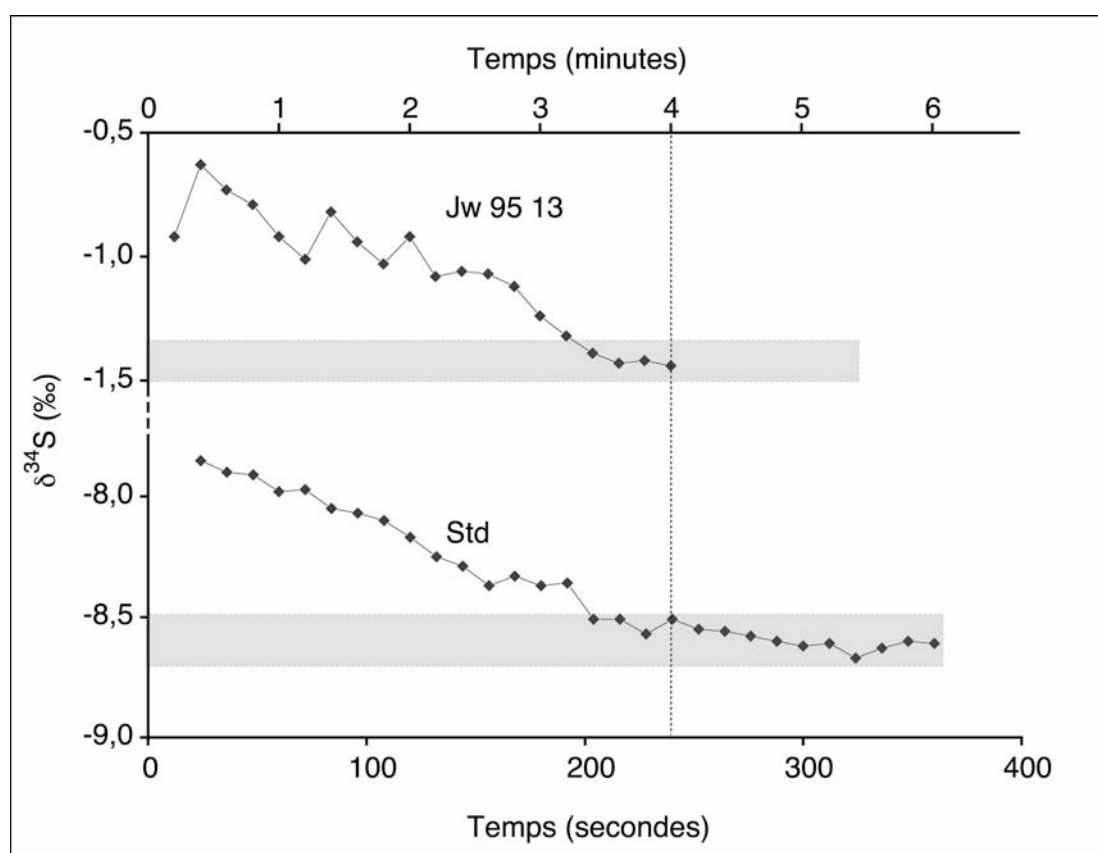


Figure II-9: Evolution du rapport $34/32$ au cours du temps sous l'effet de l'ionisation.

- La principale difficulté concernant la mesure des isotopes du soufre dans les inclusions de sulfures mantéliques tient à leur minéralogie complexe. Ce sont des minéraux constitués de plusieurs phases minéralogiques finement imbriquées (à l'échelle du micron voire de la dizaine de microns, voir la description détaillée dans le chapitre V-I, Pétrologie des sulfures mantéliques en inclusion dans les diamants). À chaque point de mesure correspondent donc des corrections (de matrice) individuelles détaillées ci-dessous.

I.3.2 Fractionnement instrumental de masse

a) Définition

Le fractionnement instrumental de masse (Δ_{inst}) est défini comme l'écart entre le delta mesuré et le delta *vrai* d'un échantillon: $\Delta^{34}_{\text{inst}} = \delta^{34}\text{S}_{\text{mesuré}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{vrai}}$. Cet écart dépend:

(i) des conditions d'analyse, que nous avons définies comme étant celles pour lesquelles Δ_{inst} est le plus reproductible au cours du temps (centrage du faisceau primaire, pas de filtrage en énergie)

(ii) de la minéralogie de l'échantillon décrite en détail dans la description pétrologique des échantillons (chapitre V-I). Chaque aire analysée correspond à un mélange (en proportions variables) des trois phases sulfurées de composition différentes: pyrrhotite (Po, Fe_{1-x}S), pentlandite (Pn, $(\text{Fe},\text{Ni})_9\text{S}_8$) et chalcopyrite (Cp, CuFeS_2). Le fractionnement instrumental de masse est défini par :

$$\Delta_{\text{inst}} = A \cdot \Delta_{\text{inst}}(\text{Po}) + B \cdot \Delta_{\text{inst}}(\text{Pn}) + C \cdot \Delta_{\text{inst}}(\text{Cp})$$

où A, B et C sont les proportions respectives de pyrrhotite, pentlandite et chalcopyrite (avec $A+B+C=1$) et $\Delta_{\text{inst}}(\lambda)$ les fractionnements instrumentaux de masse associés à la phase minéralogique λ (voir Tableau II-3 pour un récapitulatif complet des Δ_{inst} mesurés dans nos standards).

b) Calibration de la Droite de Discrimination de Masse

Les fractionnements instrumentaux étant a priori de masse, ils affectent les rapports des isotopes proportionnellement aux masses de ces derniers. Dans un diagramme $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ vs $^{33}\text{S}/^{32}\text{S}$ les standards doivent donc définir une droite dite Droite de Discrimination de Masse (DDM), proche de la Droite de Fractionnement Terrestre théorique (TFL, *Terrestrial Fractionation Line*, voir chapitre FIM). L'écart entre ces 2 droites résulte d'une erreur plus grande sur le rapport $^{33}\text{S}/^{32}\text{S}$ que sur le rapport $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ (du fait d'une statistique de comptage moins bonne sur l'isotope minoritaire ^{33}S).

Nous avons donc vérifié dans un premier temps la validité de la DDM telle que définie par nos mesures, pour ensuite tester la stabilité de notre calibration au cours du temps (par des mesures fréquentes et régulières des standards au cours de la journée, voir Figure II-10).

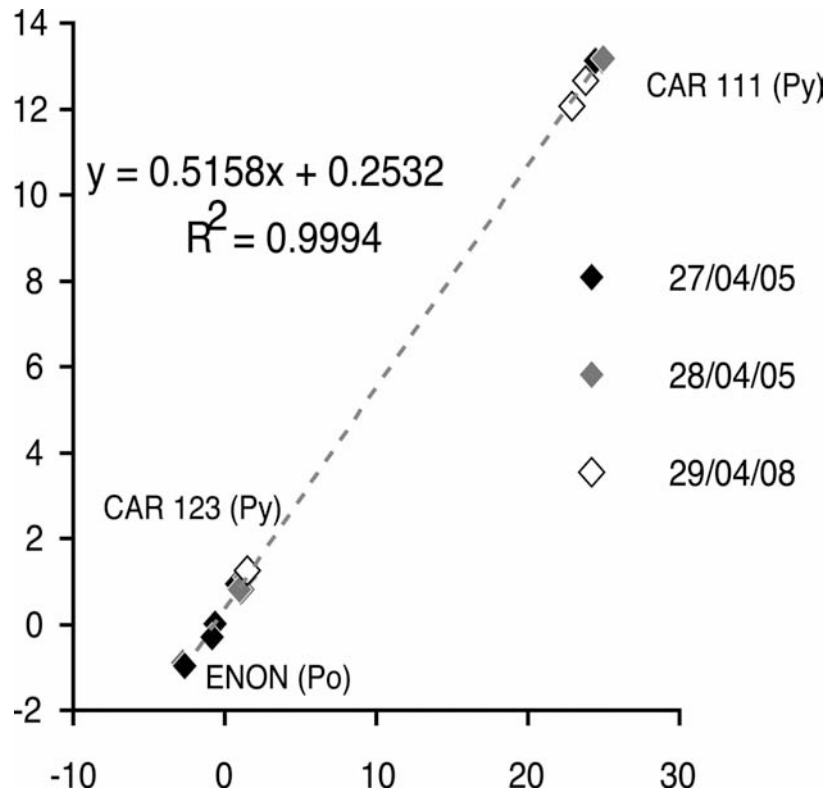


Figure II-10: Calibration de la DDM au cours de trois jours d'analyses grâce à la mesure répétée ($n=19$) de trois standards (CAR 111, Enon, et CAR 123).

I.3.3 Correction

a) Erreur appliquée à la mesure du $\delta^{34}\text{S}$

Elle comprends :

- L'erreur de comptage (σ_{count}) calculée à partir de la stabilité des mesures sur 15 cycles, telle que calculée par le logiciel de la sonde IMS 1270 (typiquement de l'ordre de $\pm 0,05\%$ en 2σ)

- Le fractionnement instrumental de masse lié à la réaction spécifique de chaque type de minéral aux processus d'ionisation. Les sulfures de haute pression sont constitués d'assemblages fins de minéralogie différente. Pour chaque spot analysé à la sonde ionique, nous avons mesuré les compositions en éléments majeur et reconstitué, à partir des formules minéralogiques, les proportions de (i) pyrrhotite : $\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$, (ii) pentlandite $(\text{FeNi})_9\text{S}_8$, (iii) chalcopyrite CuFeS_2 . Les trous résultants du bombardement des échantillons par un faisceau primaire n'ayant pas un fond parfaitement plan les analyses effectuées dans ces trous par microsonde électronique ont une précision peu satisfaisante. Nous avons donc choisi de faire l'analyse sur une zone mitoyenne et de surface égale à celle pulvérisée par la sonde ionique

et de minéralogie équivalente (l'analyse en mode électrons rétro-diffusés permet de différencier les phases). Les résultats présentés en annexe sont donnés avec une erreur de l'ordre du %. On calcule donc l'erreur telle que :

$$\partial(\Delta_{\text{inst}}) = \partial A * \partial(\Delta_{\text{inst}}(\text{Po})) + \partial B * \partial(\Delta_{\text{inst}}(\text{Pn})) + \partial C * \partial(\Delta_{\text{inst}}(\text{Cp}))$$

Avec $\partial(\Delta_{\text{inst}}(\lambda)) =$ moyenne des écarts types du $\Delta_{\text{inst}}(\lambda)$ sur l'ensemble des mesures du standard λ au cours d'une session d'analyse.

En résumé nous avons donc une erreur sur le $\delta^{34}\text{S}$ telle que :

$$\partial(\delta^{34}\text{S}) = [(\partial_{\text{count}})^2 + \partial(\Delta_{\text{inst}})^2]^{1/2}$$

Cette erreur doit être théoriquement supérieure ou égale à l'erreur moyenne mesurée sur une série de standard.

b) Erreur estimée sur fractionnement indépendant de la masse

Le $\Delta^{33}\text{S}$ est calculé à partir des rapports d'abondance mesurés du soufre 33 et du soufre 34 par rapport à l'isotope majoritaire (le soufre 32) ($\Delta^{33}\text{S} = ({}^{33}\text{S}/{}^{32}\text{S}) - 0,515 ({}^{33}\text{S}/{}^{32}\text{S})$). D'une manière générale, les erreurs détaillées pour le $\delta^{34}\text{S}$ (qui sont liées au processus d'ionisation) sont inhérentes à des processus créant de petits fractionnements **toujours proportionnels à la masse des isotopes** (effets qui s'appliquent sur le $\delta^{33}\text{S}$ comme sur le $\delta^{34}\text{S}$, au facteur 0,515 près). Ces effets s'annulent donc dans le cas du $\Delta^{33}\text{S}$ et seule la statistique de comptage est un facteur de propagation d'erreur

$$\partial (\Delta^{33}\text{S})^2 = (\partial_{\text{count}}(\delta^{34}\text{S}))^2 + (\partial_{\text{count}}(\delta^{33}\text{S}))^2 - 2C_{\delta^{34}\text{S}+\delta^{33}\text{S}}$$

Aux erreurs de comptage respectives liées aux mesures de δ , il faut retirer l'erreur liée à la covariance des rapports (${}^{34}\text{S}/{}^{32}\text{S}$) et (${}^{33}\text{S}/{}^{32}\text{S}$) due à l'erreur de comptage du ${}^{32}\text{S}$ répercutée sur les deux δ .

Cette erreur vient s'ajouter à la reproductibilité mesurée sur les standards. La Figure II-11 représente les profils de mesure de $\delta^{34}\text{S}$ au cours d'une journée (a), et d'une session à l'autre (b) pour les standards CAR101 (Py) et Enon (Po) dont les valeurs sont récapitulées dans le tableau II-3.

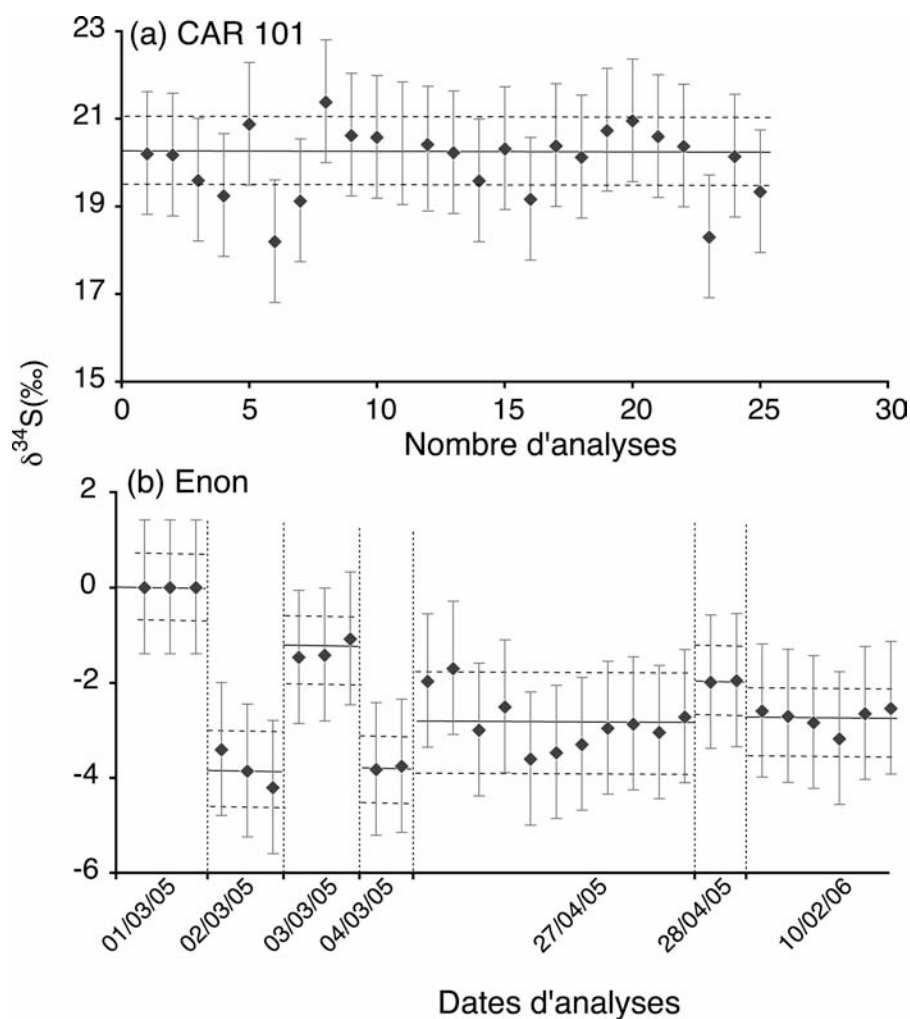


Figure II-11: Profil d'analyses successives de standards de Pyrite (CAR 101) au cours d'une journée d'analyse, et de standard de Pyrrhotite (b) lors de chaque session entre mars 2005 et janvier 2006.

c) Incertitude et reproductibilité

Afin de valider le protocole analytique mis en œuvre, nous avons dupliqué (i) certaines de nos analyses entre deux sessions de sonde ionique ainsi que (ii) les échantillons de sulfures extraits de diamants provenant de la mine d'Orapa et précédemment analysé par J. Farquhar sur la sonde ionique IMS 1270 de Los Angeles (Farquhar et al., 2002). La reproductibilité moyenne entre les deux études est de $\pm 0,08\%$ (Figure II-12).

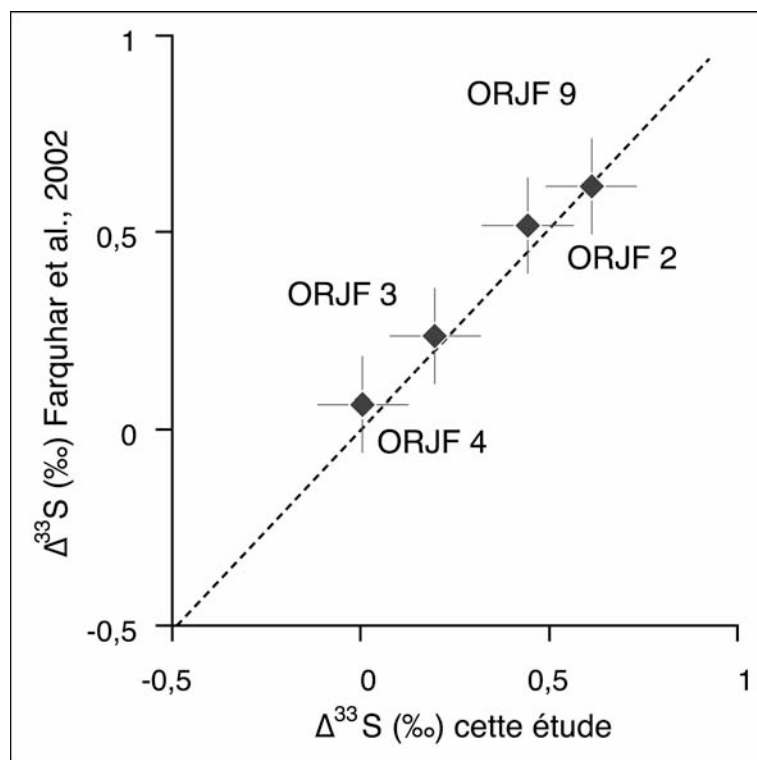


Figure II-12: Mesures des fractionnements indépendants de masse réalisées au CRPG (Nancy), comparées aux valeurs obtenues précédemment sur les mêmes échantillons, à UCLA (Los Angeles).

d) Critique des calculs d'erreurs rapportés dans la bibliographie.

Les mesures de $\delta^{34}\text{S}$ (réalisées par sonde ionique IMS 1270 dans les inclusions de sulfures (Farquhar et al., 2002) sont rapportés dans la bibliographie avec une erreur pondérée par la racine carrée du nombre d'analyse sur un même échantillon. Nous verrons plus avant (en particulier dans le chapitre V-I) que les échantillons sur lesquels porte notre travail sont hétérogènes à l'échelle du micron et de la dizaine de microns (du fait des exsolutions sub-solidus des phases sulfurées). La pondération de l'erreur par le nombre d'analyse n'a, dès lors, plus de valeur statistique. Chaque mesure présentée ici est donc considérée comme indépendante. Les moyennes assumées dans nos résultats (par exemple, moyenne des n mesures de $\delta^{34}\text{S}$ sur une inclusion) le sont sur critère pétrologique et géochimique et sont présentées avec des erreurs équivalentes à l'écart type mesuré sur les n mesures.

I.3.4 Standards et corrections appliquées.

Nous avons travaillé avec des standards qui représentent l'ensemble des phases présentes dans les sulfures en inclusion dans les diamants (voir le Tableau II-3). Cependant,

la gamme de compositions isotopiques couverte par ces standards n'étant pas suffisamment large pour assurer une bonne régression de la droite de discrimination de masse, nous avons ajouté à cette collection un standard de pyrite (CAR 111) enrichi en isotope lourd ($\delta^{34}\text{S}=16,73\text{‰}$).

	Composition	$\delta^{34}\text{S}$	$\delta^{33}\text{S}$	34/32	33/32
OPM:	Cp (CuFeS_2)	2,29	1,17	0,04426	0,007886
Enon	Po (Fe_{1-x}S)	0,9	0,46	0,044203	0,007880
LTB	Po (Fe_{1-x}S)	-0,32	-0,16	0,044149	0,007875
CAR123	Py (FeS_2)	1,41	0,72	0,044226	0,007882
CAR111	Py (FeS_2)	16,73	8,61	0,044902	0,007945
KA8	Pn ($(\text{Fe,Ni})_9\text{S}_8$)	2,21	1,13	0,044261	0,007886

Tableau II-3: Fractionnements instrumentaux de masse mesurés dans les standards (de compositions chimique et isotopique connues).

II. SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE

La spectroscopie infra-rouge est une technique analytique qui permet d'identifier les espèces moléculaires présentes dans un échantillon (information qualitative) et d'en déterminer leur concentration (information quantitative). Nous avons appliqué cette méthode **rapide** et **non destructive** pour mesurer la concentration de l'impureté cristalline majeure du diamant, l'azote, et déterminer sa spéciation.

II.1 PRINCIPE GENERAL

La spectroscopie infrarouge est une méthode dite d'absorption (par l'échantillon) dans les domaines de fréquence infrarouge, typiquement entre 12000 et 100 cm^{-1} (en nombre d'onde). La vibration naturelle d'une molécule à une fréquence donnée absorbe et dissipe les ondes avec lesquelles elle est en phase de manière d'autant plus intense que la concentration de cette molécule est importante.

L'intensité et la fréquence d'absorption, spécifiques à un groupe chimique fonctionnel, sont représentées sous forme d'un spectre d'intensité (en unités d'absorbance) en fonction des nombres d'ondes.

II.2 SELECTION DES ECHANTILLONS

Afin de faciliter l'analyse, il convient de sélectionner soigneusement les grains selon les critères suivants :

L'épaisseur de l'échantillon doit être comprise entre 100 μm et 1 mm. Les grains plus fins n'absorbent pas suffisamment le faisceau et conduisent à un signal très bruité (de plus ils sont difficiles à manipuler), alors que ceux qui sont plus épais absorbent généralement trop le faisceau infrarouge. L'intensité transmise est alors inférieure au seuil de détection.

La géométrie du grain doit présenter au minimum deux surfaces planes pseudo-parallèles minimisant ainsi les variations d'épaisseur. Cette condition est nécessaire pour éviter les phénomènes de diffraction qui brulent le spectre et affaiblissent l'intensité du signal.

Les fragments de diamants octaédriques sont généralement homogènes et donc faciles à analyser. En revanche, une attention particulière a été portée aux agrégats polycristallins dont les multiples faces cristallines se traduisent par des spectres bruités par la diffraction de la lumière. Une sélection soignée a été réalisée sous la loupe binoculaire en prenant soin de bien échantillonner la diversité des grains présents (en termes de couleur et de texture) pour mesurer d'éventuelles hétérogénéités chimiques.

II.3 PROTOCOLE ANALYTIQUE

II.3.1 Appareil utilisé

L'appareil sur lequel nous avons effectué les mesures est un spectromètre infrarouge à transformé de Fourier (FTIR). Il est composé de deux entités principales :

- Un microscope optique couplé à un détecteur de type MCT-A couvrant la gamme spectrale de 11700 à 600 cm^{-1} .

- Un banc optique Magna-IR 550 permettant une acquisition de faibles signaux avec une résolution de 0,125 cm^{-1} . Il se compose d'une source infrarouge Ever-Glo™ pour les IR moyens à lointains (10000 à 50 cm^{-1}), d'un interféromètre de type Michelson, d'une séparatrice (lame de KBr qui divise l'onde incidente provenant de la source) et d'un laser monochromatique He-Ne utilisé pour déterminer la position du miroir.

Les réglages du banc optique se font à partir du logiciel OMNIC™ qui permet également de déconvoluer le signal (par transformée de Fourier de l'interférogramme) et de traiter les spectres obtenus.

II.3.2 Principe analytique et réglages

Le faisceau émis par la source infrarouge est dissocié par la séparatrice en deux rayons : l'un réfléchi, qui va frapper un miroir fixe ; l'autre réfracté qui est envoyé vers un miroir mobile. Après un trajet différent, ces rayons sont recomposés par la même séparatrice. Le déplacement du miroir mobile faisant varier le déphasage entre les deux ondes, on obtient des interférences qui sont soit constructives, soit destructives. La transformée de Fourier de l'interférogramme permet d'obtenir l'intensité de l'onde résultante.

Pour chaque échantillon, on effectue deux analyses (l'une avec et l'autre sans échantillon) ce qui permet d'éliminer l'absorbance de l'air que traverse le faisceau infrarouge.

L'accumulation d'un grand nombre de balayages affine la qualité du spectre. Nous avons basé nos mesures sur 300 balayages par spectre avec une résolution de 8 cm^{-1} . D'autre part, afin de tester la reproductibilité lors de l'analyse des spectres, nous avons fait en moyenne quatre mesures par grain dont la taille est en moyenne de 400 microns.

II.4 ANALYSE SPECTRALE

II.4.1 La loi de Beer-Lambert

L'application quantitative de la spectroscopie permet d'estimer la concentration d'une espèce moléculaire grâce à son absorbance. La relation de proportionnalité qui lie ces deux grandeurs est exprimée par la loi de Beer-Lambert qui, pour une fréquence μ donnée, s'écrit :

$$A_x^\mu = \log \frac{I_0}{I} = \frac{d \cdot \rho \cdot \xi_x}{M_x} [X]$$

Où A_x^μ est l'absorbance de l'espèce X (en unité logarithmique), $[X]$ sa concentration massique, ξ_x son coefficient d'extinction à la fréquence μ (en $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) et M_x sa masse molaire (en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) ; I et I_0 sont les intensités mesurées successivement avec puis sans l'échantillon ; d et ρ sont respectivement l'épaisseur en cm et la masse volumique en $\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ de cet échantillon.

Il est donc possible de mesurer les concentrations d'azote sous ses différents états d'agrégation à condition de connaître son coefficient d'extinction et l'épaisseur de l'échantillon.

II.4.2 Estimation de l'épaisseur

L'épaisseur des échantillons est estimée à partir de l'absorbance des liaisons C-C au nombre d'onde 1995 cm^{-1} , plutôt que mécaniquement. Pour une épaisseur d donnée, le coefficient d'absorption μ_I à l'absorbance I , s'écrit :

$$\mu_I = \frac{\ln(10^I)}{d}$$

A 1995 cm^{-1} , l'absorbance d'un diamant d'une épaisseur de 1 cm est $11,94$ (Cooper, 1990 ; Taylor et al., 1990) (Figure II-13). On estime ainsi, par proportionnalité, l'épaisseur traversée par le faisceau pour chacun des échantillons.

Remarque: Cette estimation d'épaisseur repose sur une correction de ligne de base (absorbance nulle), susceptible de propager des erreurs dans nos calculs de concentration. Dans le cas des grains d'agrégats, très irréguliers, cette correction est d'autant plus difficile que les spectres sont souvent bruités. J'ai donc testé la reproductibilité de nos estimations en comparant plusieurs corrections sur chaque spectre. L'erreur sur l'épaisseur (en comparant l'absorbance après correction à la valeur théorique définie par Cooper) est inférieure à $1,3\%$ (soit au maximum 10 microns par échantillon).

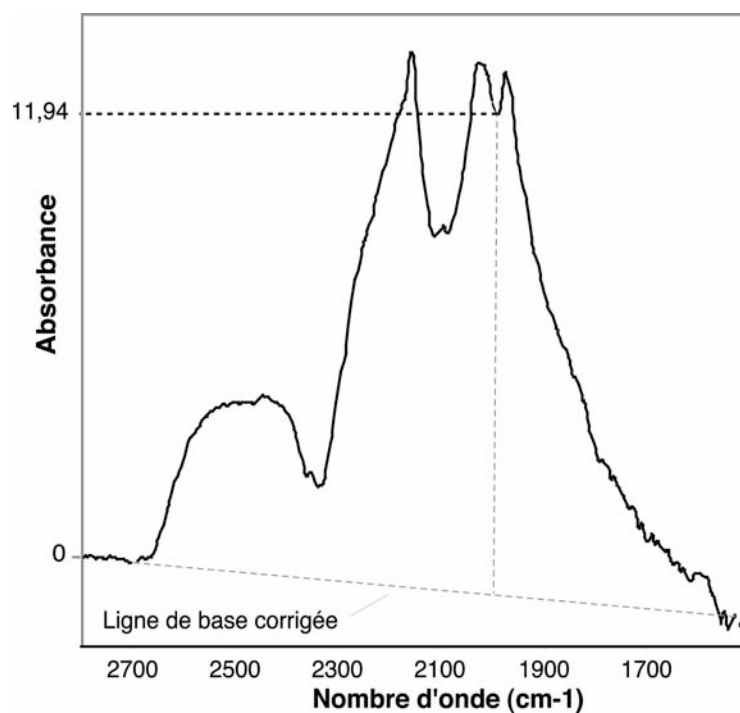


Figure II-13: Correction de la ligne de base des spectres IR.

II.4.3 Déconvolution.

Dans le cadre de notre étude, *l'application qualitative* a pour but d'identifier l'ensemble des défauts azotés présents dans un grain. Les défauts azotés absorbent tout le signal dans la gamme allant de 1400 à 900 cm^{-1} . Il faut ainsi décomposer le spectre pour faire apparaître les proportions respectives des espèces A et B dont on connaît la forme des spectres et les coefficients d'absorption respectifs (16.5 at.ppm.cm^{-1} pour A et 79.4 at.ppm.cm^{-1} pour B; (Boyd et Pillinger, 1994 ; Boyd et al., 1995)). L'objectif est de faire varier ces proportions pour que la somme des spectres IaA et IaB s'ajuste au mieux au spectre mesuré (voir Figure II-14). Cette opération est réalisée à l'aide d'un programme qui, à partir de la méthode des moindres carrés, détermine la proportion de chacun des défauts. Elle n'est applicable qu'après correction de la ligne de base dans la gamme 1400 à 900 cm^{-1} .

Deines mentionne, pour la même déconvolution, une erreur comprise entre 12% et 15% (Deines et al., 1989); les paramètres conduisant à cette estimation ne sont toutefois pas précisés. En revanche, il est possible d'estimer l'erreur relative en traitant le même spectre à plusieurs reprises.

Seules les déconvolutions conduisant à une valeur résiduelle (différence entre le spectre mesuré et le spectre obtenu par déconvolution) d'amplitude inférieure à 5% de l'absorbance maximale (en négligeant les platelets dont la position varie avec leur taille mais qui ne contiennent pas d'azote) sont conservées.

La concentration globale (A+B) en azote, estimée par méthode infrarouge de manière ponctuelle est également mesurée ultérieurement, par manométrie (voir section spectrométrie dynamique) après combustion du fragment de diamant (Boyd et al., 1995).

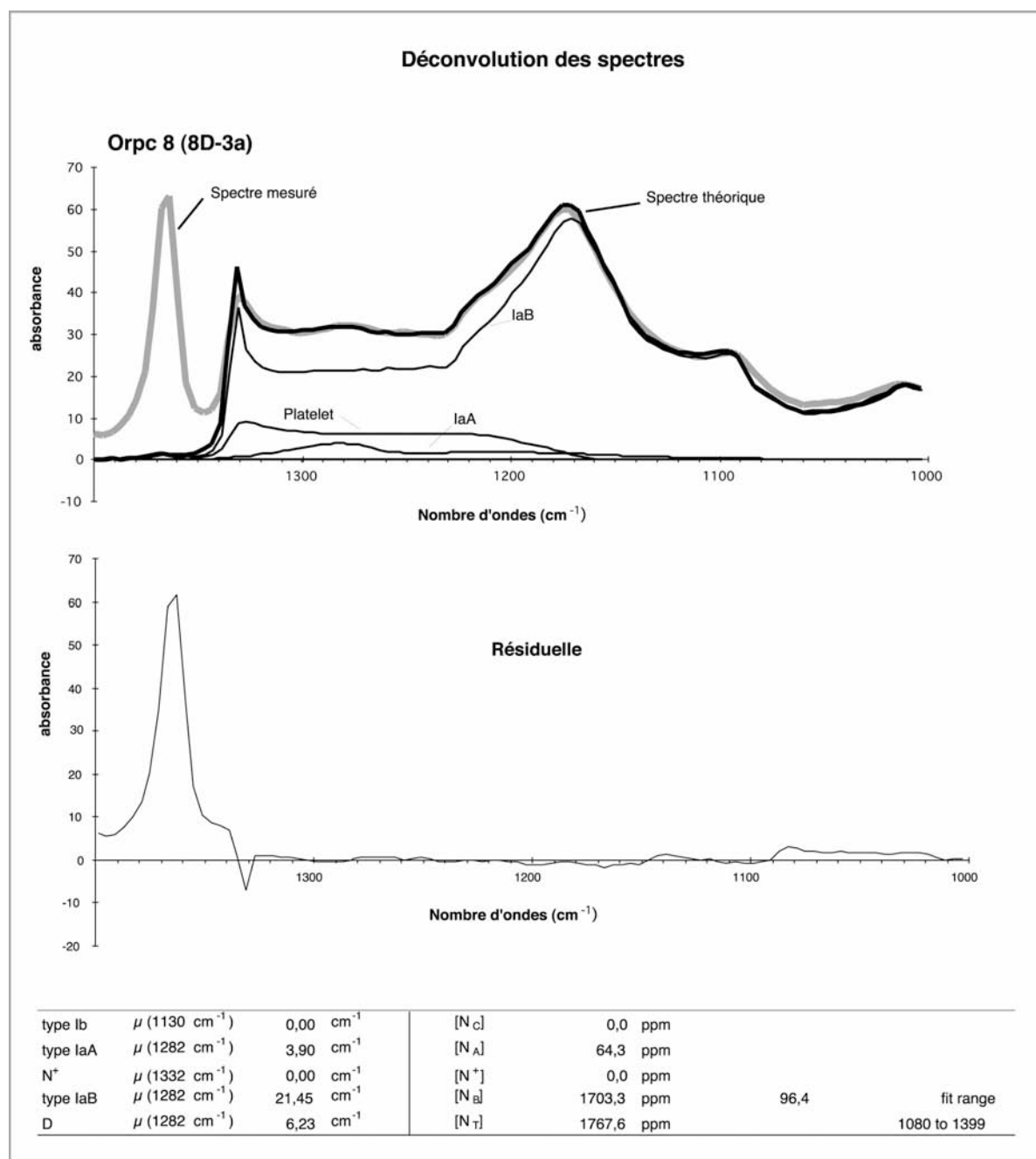


Figure II-14: Déconvolution d'un spectre infrarouge. Le programme permet d'évaluer la proportion de défaut de type IaA et IaB nécessaire pour approximer au mieux le spectre mesuré (en gris). La résiduelle (spectre mesuré - spectre théorique) permet d'apprécier la qualité de la correction de ligne de base : dans cet exemple, la ligne de base est légèrement sous-estimée entre 1010 et 1090 cm^{-1} .

III. MESURES ISOTOPIQUES DANS LES DIAMANTS

L'analyse des compositions isotopiques du carbone et de l'azote dans les diamants est basée sur l'analyse des gaz (CO₂ et N₂) produits par la combustion des échantillons. Les spectromètres de masse utilisés sont des spectromètres à source type Nier, qui fonctionnent sur des échantillons de gaz pur.

III.1 SPECTROMETRIE DE MASSE

III.1.1 Principe général

Les abondances des isotopes stables tels que le carbone, l'azote, l'hydrogène, l'oxygène, le soufre ou le chlore sont mesurées par quantification des intensités résultantes de l'ionisation du gaz (CO₂, N₂, H₂, SO₂, SF₆ et CH₃Cl) par la source d'un spectromètre de masse à source type Nier (Figure II-15).

Le gaz analysé (ici N₂ et CO₂) est ionisé dans la source par un bombardement d'électrons (produit par chauffage à 2000°C du filament de tungstène). Les ions produits sont accélérés dans une différence de potentiel de plusieurs kilovolts (3 kV pour l'azote) puis focalisés par une série de plaques chargées et de fentes. Le faisceau ainsi créé est ensuite dévié par un champ magnétique (B) perpendiculaire à l'axe de déplacement du faisceau. Le rayon de courbure R de la trajectoire de l'ion dépend de la masse de celui-ci, ce qui permet de séparer les isotopes

$$R = \frac{1}{B} \times \sqrt{\frac{2.m.V}{q}}$$

(où q représente la charge de l'ion de masse m).

Chaque faisceau d'ions de masse équivalente est collecté dans une cage de faraday. L'intensité résultante (quelques picoampères) est traduite en une tension (grâce à de fortes résistances ~ 12 Ohms) proportionnelle à l'abondance de l'ion.

La composition isotopique d'un échantillon est une grandeur **relative**. Elle est mesurée par comparaison avec le rapport d'abondance isotopique connu d'un standard de référence. Les spectromètres de masse à source Nier mesurent donc successivement les rapports d'abondance dans l'échantillon puis dans le standard. Le système d'introduction des gaz a été fabriqué afin d'éviter tout fractionnement isotopique (notamment cinétique) et de permettre des comparaisons d'abondance précises.

III.1.2 Modes « dynamiques » et « statiques »

La majorité des spectromètres de masse à source de Nier utilisés pour analyser des isotopes stables fonctionne en mode **dynamique**. La particularité du spectromètre de masse « dynamique » à double introduction est qu'il compare l'échantillon à un standard en alternant fréquemment leur analyse respective. Les gaz (échantillon et standard) sont alternativement dirigés vers la source via des capillaires. Seule une petite partie de l'échantillon est analysée ; le gaz qui n'est pas envoyé vers la source est pompé pour maintenir un flux équivalent dans chaque capillaire. Cette mesure relative permet une grande précision (meilleure que 0,05 %) mais nécessite un volume de gaz important (1 à 2 μmol) dont la plus grande partie n'est en fait pas directement analysée mais pompée. Elle est adaptée à la mesure isotopique du carbone dans les diamants (carbone pur) mais ne peut répondre aux besoins de l'analyse isotopique de l'azote, faiblement concentré dans ces mêmes échantillons (voir section III.3.1).

Dans le cas d'une analyse sur de faible quantité de gaz, on utilise un spectromètre de masse fonctionnant en mode **statique**. Tout l'échantillon est introduit vers la source isolée du pompage (Figure II-15). Deux aliquotes de gaz standard sont analysées par la suite suivant le même principe. Comparée à l'analyse en mode dynamique classique, l'analyse en mode statique s'avère moins précise ($\pm 0,5\%$). En revanche, son seuil de détection est mille fois plus bas et quelques de nanomoles de gaz sont suffisantes pour une mesure. Ce mode d'analyse est le seul qui permette la mesure des compositions isotopiques de l'azote qui est un élément présent en trace dans les diamants (voir III.3.1)

III.2 SELECTION ET PREPARATION DES ECHANTILLONS

Les concentrations en azote des échantillons, telles que mesurées par infrarouge, permettent d'évaluer la masse d'échantillon nécessaire à l'analyse (afin d'optimiser le rapport signal/bruit en fonction du poids de l'échantillon). Après avoir été sélectionné sous la loupe binoculaire, chaque grain de diamant est pesé sur une microbalance exacte à 0.5×10^{-4} mg et disposé dans un tube de quartz. Les pollutions carbonées présentes en surface des grains sont éliminées par un chauffage à 600°C pendant 30 minutes. Les échantillons sont alors introduits dans la ligne 24 heures avant leur analyse de manière à obtenir un vide parfait dans celle-ci après la mise à l'air.

III.3 QUANTIFICATION ET MESURE ISOTOPIQUE DE L'AZOTE¹

III.3.1 Difficultés majeures de l'analyse de l'azote dans les diamants

L'azote est l'impureté cristalline majeure du diamant, directement piégée par le cristal durant sa croissance dans le manteau terrestre en substitution aux atomes de carbone. L'analyse de sa composition isotopique dans les diamants demeure une mesure délicate à plusieurs titres :

- La première difficulté est liée au fait que l'azote est un constituant majeur de l'atmosphère terrestre (78% en volume) et des molécules organiques. Les analyses relatives à cet élément sont donc très sensibles à la pollution atmosphérique.

- La seconde contrainte majeure que nous avons rencontrée est liée à la faible concentration en azote des diamants, souvent inférieure à 1000 ppm. Les échantillons analysés étant de taille modeste (quelques milligrammes tout au plus), la quantité d'azote disponible pour l'analyse est faible.

La mesure de la composition isotopique de l'azote nécessite donc l'utilisation d'un spectromètre de masse capable de mesurer de faibles quantités de gaz (quelques nanomoles, voir section III.1.2). D'autre part, le protocole analytique doit se dérouler dans un environnement qui empêche toute pollution atmosphérique.

Les premières mesures des compositions isotopiques de l'azote dans les diamants ont été réalisées avec des spectromètres de masse à double entrée fonctionnant en mode dynamique (Wand et al., 1980 ; Becker, 1982 ; Javoy et al., 1984 ; Mal'tsev, 1992). Typiquement, 50 mg étaient alors nécessaires pour une analyse. La plupart des diamants analysés au cours de la présente étude ont des tailles bien plus modestes. Nous avons donc mesuré leur composition isotopique grâce à un spectromètre de masse « statique » directement connecté à la ligne d'extraction sous vide, afin de minimiser les pollutions.

III.3.2 Extraction et purification

La ligne d'extraction et de purification utilisée est schématisée sur la Figure II-15. Elle s'organise en trois parties successives qui sont une section de combustion des échantillons, une section de purification du gaz et finalement une section de quantification.

¹ Les notations géochimiques utilisées sont définies dans l'introduction générale.

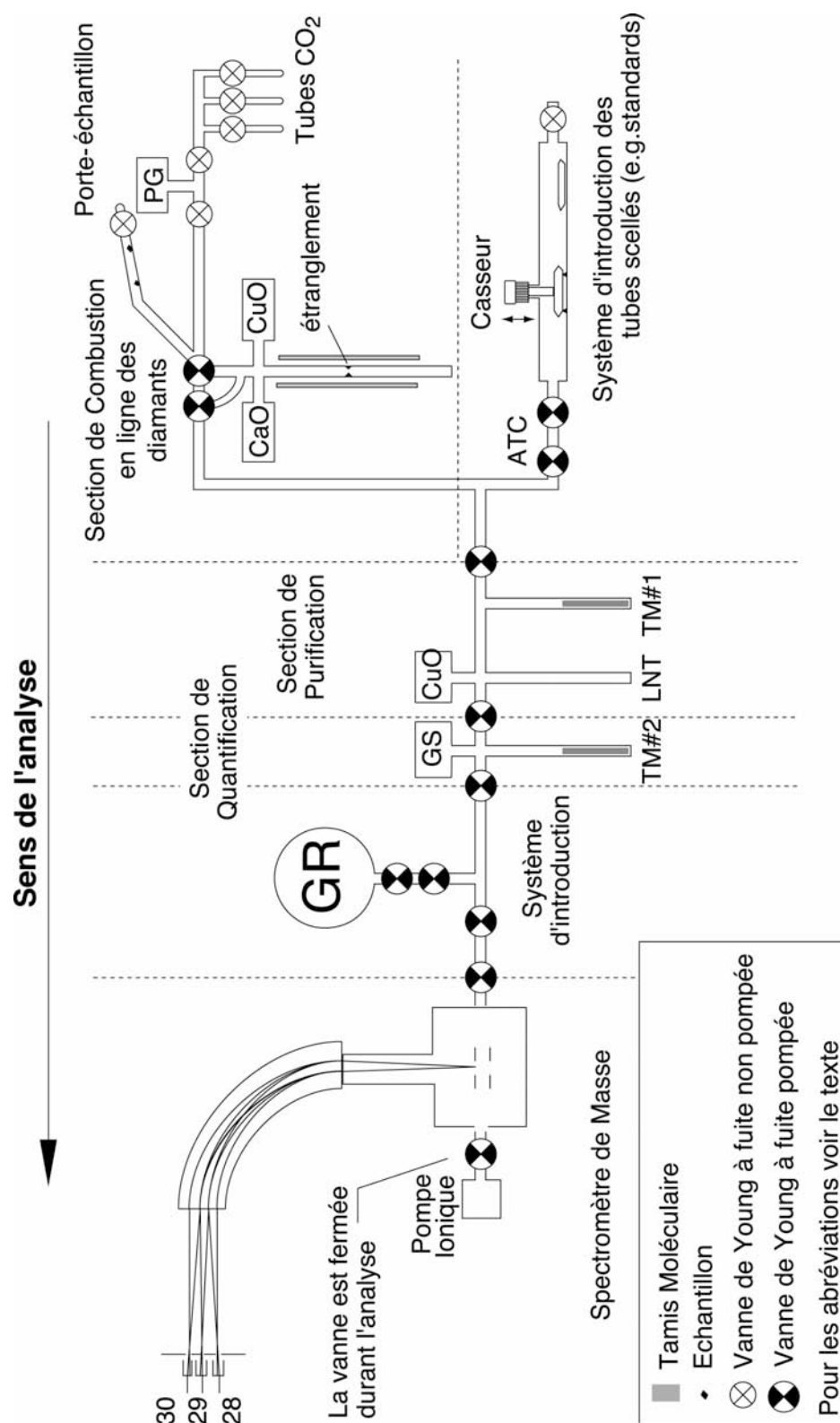


Figure II-15: Schéma de la ligne d'extraction et du spectromètre de masse statique utilisés pour la mesure isotopique de l'azote (modifié d'après Cartigny, 1997). La ligne est constituée de 6 parties principales : (1) Introduction des tubes scellés pour l'analyse des standards, (2) Section de combustion en ligne des échantillons, (3) section de purification du gaz, (4) quantification de l'azote, (5) Introduction, (6) spectromètre de masse. TM#1 et TM#2 sont des pièges à zéolites ; LNT#1 et LNT#2 des pièges de basse température (azote liquide), GS une jauge à pression capacitive et GR le gaz de référence (standard interne).

a) Section combustion

La section de combustion comprend deux organes principaux :

-*Le réacteur*, dans lequel les diamants sont brûlés, est un tube de quartz chauffé de manière externe par une résistance. Avant la combustion, les diamants sont introduits, sous vide, du porte échantillon jusqu'au creuset en quartz du réacteur. La combustion a lieu à 1100°C dans une atmosphère sursaturée en oxygène.

-*Le four à CuO* permet de libérer la quantité d'oxygène ultra pur nécessaire à la combustion : à 450°C le CuO est stable. Lorsque la température augmente, il se déstabilise pour donner $\text{Cu} + 1/2\text{O}_2$. Le four est monté à 920°C pour la combustion. L'oxygène est libéré progressivement : une partie est consommée par la combustion du diamant, l'oxygène résiduel étant repiégé par le four en fin de combustion lorsque l'on abaisse sa température à 450°C. La cinétique de libération de l'oxygène peut être évaluée grâce à une jauge linéaire en pression connectée à la ligne.

Afin de séparer le CO_2 et l'azote (en vue de sa purification), on utilise un four à CaO. Son rôle est de piéger le CO_2 issu de la combustion du diamant suivant la réaction : $\text{CaO} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3$ optimale à 600°C. Ce gaz est ensuite libéré, quantifié grâce à une jauge piézo-résistive (PG), et stocké dans des tubes étanches qui seront analysés par la suite (voir III.4.2). Le rendement de la combustion est vérifié grâce à la comparaison du volume de gaz attendu pour un poids de diamant connu et le volume mesuré par la jauge.

Remarque : La combustion du diamant appauvrit le four en oxygène. Il est donc régulièrement rechargé en le saturant d'oxygène pur à une température de 920°C. Une série de montées et descentes en température (de 920°C à 450°C) est nécessaire pour évacuer le trop plein d'oxygène.

b) Interférences isobariques

L'azote N_2 est mesuré par spectrométrie de masse sur les masses 28, 29 et 30 correspondantes aux molécules $^{14}\text{N}^{14}\text{N}$, $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ et $^{15}\text{N}^{15}\text{N}$. Un grand nombre de molécules distinctes de N_2 ont cependant des masses similaires. Lors de la combustion de diamant (carbone pur) dans une atmosphère sursaturée en oxygène, la plus probable de ces molécules est le monoxyde d'azote également mesurable sur les masses 28, 29 et 30 ($^{12}\text{C}^{16}\text{O}$, $^{12}\text{C}^{17}\text{O}$,

$^{13}\text{C}^{16}\text{O}$, $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ et $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$)¹. Ces molécules peuvent également se former dans la source du spectromètre de masse par oxydation du carbone du filament par de possibles traces d'oxygènes (Young, 1959).

La présence de traces d'eau ou d'autres volatils peut également provoquer des interférences ($^{12}\text{C}^{12}\text{C}^1\text{H}_5^+$, $^{12}\text{C}^{13}\text{C}^1\text{H}_5^+$, $^{14}\text{N}^{14}\text{N}^1\text{H}^+$, etc...).

Il est donc fondamental d'éliminer la totalité des autres volatils lors de la procédure analytique. Dans le cas des éléments condensables, cette élimination est réalisée grâce à des pièges de basse température (azote liquide) successifs. En revanche l'élimination des incondensables (tel que le CO par exemple) s'opère par purification non cryogénique. Cette procédure analytique, mise en place au laboratoire, est décrite en détail dans Boyd et al., (1994). Nous nous contenterons ici d'en rappeler le principe et les étapes.

c) Section de purification

La première étape de purification a lieu dans un four à CaO-Cu. Il contient des grains de CaO dans sa partie inférieure et du cuivre (protégé par une feuille de platine) dans sa partie supérieure. Le rôle du CaO a été décrit précédemment (piège à CO_2). Le cuivre permet quant à lui les deux premières étapes de purification. A 600°C il est utilisé d'une part pour oxyder le monoxyde de carbone en CO_2 (qui sera directement piégé par le CaO) et d'autre part pour réduire les oxydes d'azote (NO_x) en azote moléculaire N_2 .

Le gaz libéré du réacteur contient alors le dioxyde d'azote auquel peuvent s'ajouter de l'eau, des traces de CO et CO_2 et des composés sulfurés. L'ensemble est transféré vers un four à CuO chauffé à 450°C qui oxyde les espèces hydrogénées, les oxydes de carbone et de soufre. Ces espèces, condensables, ainsi que les traces d'eau ou de CO_2 sont piégées à basse température (avec un deware d'azote liquide). Le gaz restant est un gaz pur de N_2 directement analysable par spectrométrie de masse.

L'ensemble de cette procédure de purification est chronométrée afin de respecter les cinétiques des réactions de purification utilisées (voir (Boyd et Pillinger, 1994)). D'autre part des tamis moléculaires (contenant des zéolites de 5 \AA) sont utilisés pour concentrer le gaz et le faire circuler dans la ligne d'une étape à l'autre de la purification (voir TM#1 et TM#2 sur la Figure II-15).

¹ Dans le cas du monoxyde de carbone, Javoy et al. (1984), puis Beaumont et al. (1994), ont montré qu'une pollution de 1%vol de CO induit un biais d'analyse positif de +7% dans un spectromètre de masse classique.

d) Quantification

La quantité d'azote N_2 issue d'une combustion est mesurée grâce à une jauge de pression capacitive (Baratron[®], GS sur la Figure II-15). Rapportée à la masse du diamant, cette quantité permet de recalculer sa concentration moyenne en azote.

III.3.3 La mesure isotopique

a) Appareillage

Le spectromètre de masse utilisé est un modèle VG fonctionnant en mode statique représenté schématiquement en Figure II-15. Le temps de demi-vie de l'azote dans la source de Nier est d'une heure ($d_{m/z=28} / dt$). La collection est équipée de 3 cages de Faraday. Les abondances isotopiques de l'azote sont mesurées simultanément sur les masses 28, 29 et 30. Une variation contrôlée du champ magnétique permet de mesurer l'intensité sur d'autres masses et, dans notre cas, d'évaluer la contribution d'éventuelles pollutions à l'air ou au monoxyde de carbone (grâce à une mesure sur $m/z=12$ ($^{12}C^+$) et $m/z=40$ ($^{40}Ar^+$)).

b) L'analyse

Après la quantification, une fraction du gaz (de 1 à 4 nmoles soit 1000 à 4500 pA sur la masse 28) est introduite dans le spectromètre de masse isolé manuellement du pompage. Le programme informatique gère automatiquement l'analyse décrite ci-dessous. Une analyse comprend 65 mesures de 5 secondes chacune. Après six mesures à vide, le gaz est introduit grâce à une électrovanne et se stabilise pendant 29 mesures (145 s). Son arrivée progressive dans le spectromètre se traduit par une augmentation régulière des intensités mesurées (Figure II-16, a). A la 35^{ème} analyse, le spectromètre est isolé et la mesure des abondances isotopiques commence effectivement. Vingt-six cycles sont attribués aux mesures sur les masses 28, 29 et 30, et deux sur les masses 12 et 40.

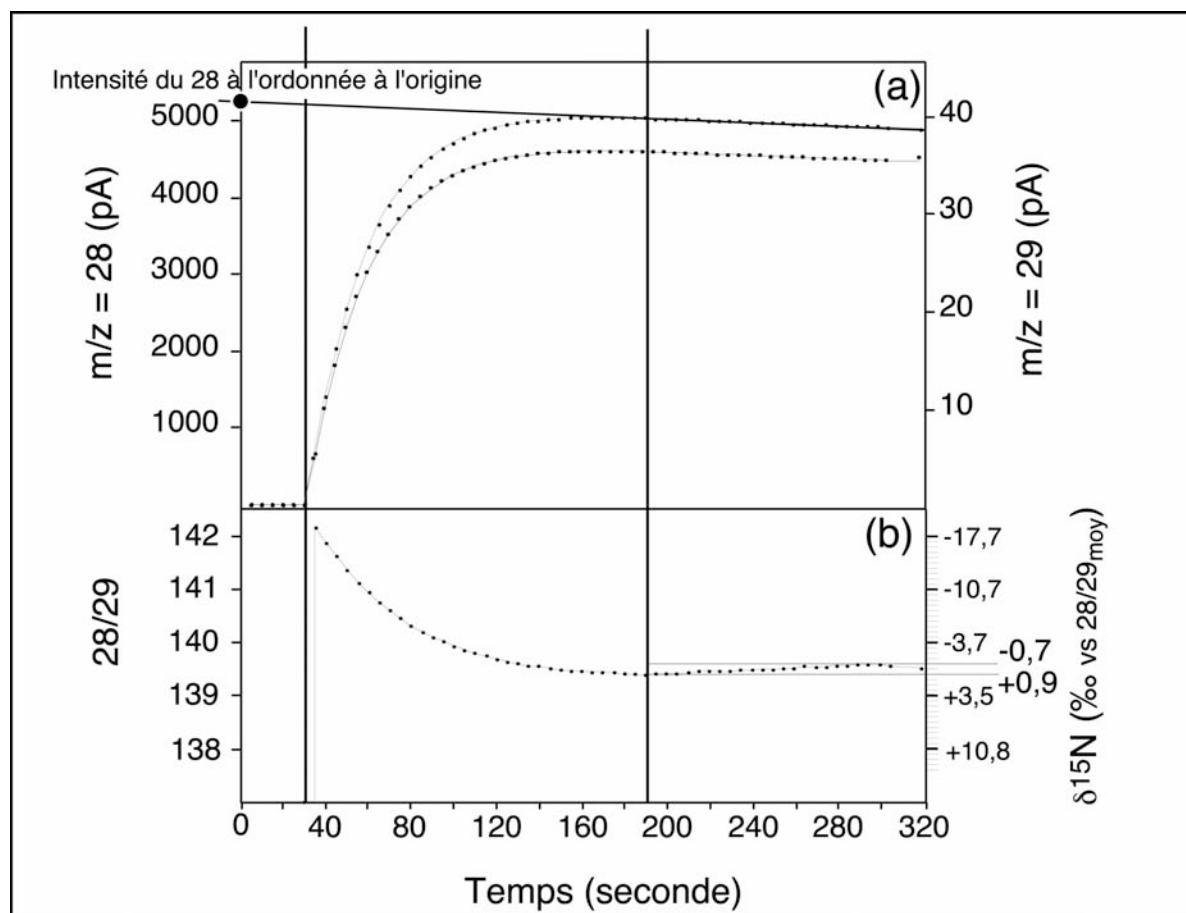


Figure II- 16: Evolution (a) des intensités mesurées sur les masses 28 et 29, et (b) du rapport 28/29 au cours d'une analyse isotopique (d'après Cartigny, 1997). Chaque point représente la moyenne de dix mesures obtenues toutes les cinq secondes.

Le rapport isotopique d'un échantillon peut être calculé soit en considérant la moyenne des rapports 28/29 sur l'ensemble des 27 mesures, soit en extrapolant le rapport 28/29 des intensités 28 et 29 à l'origine (Figure II-16). Les compositions isotopiques d'un échantillon déterminé par l'une ou l'autre des deux méthodes sont identiques. Cependant, le rapport isotopique de l'azote des standards internationaux semble plus variable lorsqu'il est calculé à partir du rapport 28/29 extrapolé à l'origine. Dans cette thèse, les rapports isotopiques de l'azote ont donc été calculés à partir des rapports 28/29 moyens. La reproductibilité obtenue sur deux standards internationaux (IAEA-N1 et -N2) permet d'estimer l'exactitude sur le $\delta^{15}\text{N}$ calculée par cette méthode à $\pm 0,5$ ‰ (voir aussi (Boyd et al., 1995)).

Suite à l'analyse de l'échantillon, on analyse deux aliquotes de gaz standard dont la pression et donc l'intensité mesurée sur la masse 28 sont similaires à celles de l'échantillon². La valeur du $\delta^{15}\text{N}$ est ensuite calculée en utilisant les rapports 28/29 moyens de l'échantillon et ceux des deux aliquotes de gaz de référence analysés après l'échantillon.

c) Standards

Afin de tester la validité de l'ensemble de la procédure d'analyse isotopique, des tubes scellés de standards internationaux IAEA-N1 et -N2 sont analysés en routine environ une fois par mois. Ces standards sont préparés suivant la méthode décrite par Boyd et Pillinger, (1991) et introduit dans la ligne d'extraction prévue à cet effet (voir Figure II-15). Le Tableau II-4 présente les compositions isotopiques en azote des standards internationaux, déterminées par différentes études précédentes ainsi que quelques résultats d'analyses en "routine" acquis pendant ce travail. On remarque une bonne cohérence des résultats de la littérature pour les deux standards IAEA-N1 et IAEA-N2.

Par ailleurs, les valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ mesurées durant cette étude sont en accord avec les valeurs précédemment proposées. Le calcul de la moyenne des $\delta^{15}\text{N}$ donne une valeur d'environ + 20,25 ‰ pour IAEA-N2. En s'appuyant sur la reproductibilité de l'analyse isotopique de l'azote par spectrométrie de masse statique, l'exactitude sur la mesure du $\delta^{15}\text{N}$ est estimée à $\pm 0,5$ ‰, ce qui est identique à la valeur proposée par Boyd et al., (1995).

	IAEA-N1	IAEA-N2
Précédentes études		
Gonfiantini (1984)	0,44 ± 0,39 (n = 8)	20,18 ± 0,70 (n = 8)
Stichler (1993)	0,45 ± 0,32 (n = 10)	20,20 ± 0,59 (n = 10)
Gonfiantini (1995)	0,54 ± 0,19 (n = 11)	20,34 ± 0,47 (n = 11)
Böhlke et Colpen (1995)	0,43 ± 0,11 (n = 14)	20,46 ± 0,21 (n = 14)
Cartigny (1997)	*	20,20 ± 0,40 (n = 38)
Ader (1999)	*	20,21 ± 0,48 (n = 15)
Busigny (2004)	*	20,13 ± 0,40 (n = 20)
Cette étude (2003-2005)	*	20,20 ± 0,36 (n = 14)

Tableau II-4: Compositions isotopiques de l'azote des standards internationaux IAEA-N1 et -N2 exprimées par rapport à l'air (en ‰), publiées dans différentes études et mesurées au cours de ce travail (n=14). *Standard IAEA-N1 utilisé comme gaz de référence pour les analyses isotopiques et fixé à +0,45 ± 0,5 ‰.

² Théoriquement la quantification des abondances isotopiques ne dépend pas de la pression dans la source du spectromètre de masse (on parle de source linéaire en pression). Cependant, une légère variation du rapport 28/29 est observée ici lorsque l'on augmente la pression du gaz analysé, d'où la nécessité d'avoir des volumes équivalents entre échantillon et standard.

d) Calcul du $\delta^{15}\text{N}$ d'un échantillon par rapport au standard international

La valeur du $\delta^{15}\text{N}$ d'un échantillon est calculée en utilisant le rapport 28/29 moyen mesuré pour l'échantillon et ceux de deux aliquotes de standard de travail (GR sur la Figure II-15) analysés après l'échantillon. De manière conventionnelle, la composition isotopique d'un échantillon doit être exprimée par rapport au standard international, qui est l'azote de l'air (i.e. $\delta^{15}\text{N}_{\text{air}} = 0 \text{ ‰}$). On procède donc à un calcul pour exprimer le $\delta^{15}\text{N}$ par rapport au standard « Air » en fonction du $\delta^{15}\text{N}$ mesuré par rapport au standard de travail (ou standard interne):

$$\delta^{15}\text{N}_{\text{échantillon/air}} = \delta^{15}\text{N}_{\text{échantillon /Std interne}} + \delta^{15}\text{N}_{\text{Std interne/air}} + (10^{-3} \text{échantillon /Std interne} \times \delta^{15}\text{N}_{\text{Std interne/air}})$$

Le standard interne contenu dans le ballon de la ligne à vide (GR sur la Figure II-15) correspond à de l'azote moléculaire (N_2) produit à partir du standard international IAEA-N1 ($\delta^{15}\text{N}_{\text{IAEA-N1}} = +0,45 \text{ ‰}$ par rapport à l'air).

III.3.4 Blancs d'analyses

Il existe trois sources de pollution liées à l'analyse isotopique des diamants (Boyd, 1988) :

- L'azote atmosphérique adsorbé sur les parois de la ligne en pyrex, suite à la mise à l'air de la ligne ou aux micro-fuites.

- L'azote d'origine organique (huile de pompe).

- L'azote adsorbé en surface de l'échantillon

La contribution de ces pollutions sur l'analyse est diminuée grâce au chauffage de la ligne à l'aide de cordons chauffants (soit $T=120^\circ\text{C}$ hors période d'analyse). De plus une manipulation la plus propre possible des échantillons permet de minimiser l'introduction de pollutions dans la ligne. Les blancs d'analyse, varient de 3,3 à 9 ng. Leur composition isotopique ont été mesurées et varient de -14 à $-2,5\text{‰}$.

III.4 MESURE DES RAPPORTS ISOTOPIQUES DU CARBONE³

III.4.1 Extraction

Pour les échantillons dépourvus d'azote (diamants de type II, identifiés par l'analyse infrarouge), seul les $\delta^{13}\text{C}$ ont été mesurés. D'autre part, le $\delta^{13}\text{C}$ de certains échantillons contenant de l'azote (en particulier les framésites) a été mesuré seul, de multiples fois, afin de

³Les notations géochimiques utilisées sont définies en introduction

tester leur homogénéité isotopique. Dans ces deux cas, la procédure d'extraction consiste simplement à brûler l'échantillon dans une atmosphère sursaturée en oxygène. La ligne utilisée est simplement constituée du réacteur et du four à CuO. En effet, le diamant étant constitué de carbone pur, les pollutions inhérentes aux microfuites sont négligeables. L'influence d'une pression résiduelle élevée (par exemple 2×10^{-4} millibars) dans la ligne (soit environ 150cm^3) que l'on suppose n'être liée qu'à la présence de CO_2 , sur la composition isotopique mesurée pour l'échantillon brûlé est approximée grâce à la relation :

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{total}} = \delta^{13}\text{C}_1 Q_1 + \delta^{13}\text{C}_2 Q_2$$

Si on fait l'hypothèse que le CO_2 polluant a une composition isotopique extrême (par exemple $\delta^{13}\text{C}_2 = 50\text{‰}$) par rapport à un échantillon de 0,5 mg ($\delta^{13}\text{C}_1 = -5\text{‰}$) la variation de $\delta^{13}\text{C}$ mesurée est inférieure à 0,001‰ ce qui est négligeable (et en deçà de la précision analytique du spectromètre de masse). Le produit de combustion obtenu est transféré dans des tubes analysés ultérieurement par spectrométrie de masse classique.

III.4.2 Mesure

Les mesures de $\delta^{13}\text{C}$ sont effectuées sur du dioxyde de carbone pur à partir des intensités mesurées sur les masses 44, 45 et 46. La correction de Craig (Craig, 1957) a été appliquée aux rapports bruts 45/44 et 46/44.

Les mesures ont été effectuées sur des spectromètres de masse dynamique à double introduction (Finnigan Mat Delta E et plus récemment Finnigan Delta plus XP). Les blancs d'analyses étant indécélables (pas d'intensité sur la masse 44), l'erreur sur la mesure ($\pm 0,05\text{‰}$) n'est liée qu'au bruit de fond du spectromètre de masse.

IV. QUANTIFICATION DES ELEMENTS MAJEURS ET TRACES DANS LES INCLUSIONS

Les diamants sont étudiés ici dans le but d'obtenir des informations sur leur milieu de croissance dans le manteau terrestre. Alors que les diamants formés en profondeur sont exhumés sans subir de modifications majeures, les roches dans lesquelles ils ont grandi sont elles, souvent désagrégées ou fortement modifiées durant la remontée. Afin d'obtenir des informations chimiques sur le milieu de croissance des diamants, on étudie la composition des minéraux (inclusions) qu'ils ont emprisonnés

durant leur croissance. Nous avons mesuré les compositions en éléments majeurs dans l'ensemble des inclusions extraites de nos diamants (sulfures et silicates). D'autre part nous avons quantifié certains éléments présents sous forme de traces (quelques dizaines de ppm) dans des sulfures extraits des diamants (Sélénium, Arsenic). Afin de valider les résultats obtenus par microsonde électronique, nous avons dupliqué nos mesures grâce à une autre méthode (microanalyse par faisceaux d'ions).

IV.1 MICROSONDE ELECTRONIQUE.

La microsonde électronique est un instrument d'analyse conçu dans le but de connaître la composition élémentaire d'un volume restreint de matière. Le principe de microanalyse X repose sur de la théorie de l'émission X produite par l'interaction d'un faisceau d'électrons qui permet l'analyse chimique quantitative. En un demi-siècle d'existence, l'avancée des techniques instrumentales, les progrès dans la connaissance des phénomènes physiques mis en jeu par la microanalyse X, et l'augmentation de la puissance de calcul des ordinateurs ont permis d'améliorer la sensibilité et le pouvoir de résolution de la microsonde électronique de même que la justesse et la précision des analyses chimiques ponctuelles. Principalement utilisée dans la quantification d'éléments majeurs, lourds, la microsonde électronique bénéficie actuellement d'apports théoriques et technologiques significatifs qui permettent de développer le dosage des éléments à l'état de traces ou des éléments légers.

Dans le cadre de l'analyse des inclusions dans les diamants, nous avons, d'une part, mesuré les concentrations en éléments majeurs dans les silicates et sulfure. Les réglages nécessaires à cette analyse (pratiquée en routine depuis de nombreuses années) ne seront pas détaillés ici. Nous avons d'autre part initié la mesure des éléments traces dans les sulfures (Se, As), et l'ensemble des réglages et des résultats préliminaires obtenus sera présenté au cours de cette étude.

IV.1.1 Principe physique

Le principe est basé sur l'excitation des éléments présents dans l'échantillon par un faisceau d'électrons. En se désexcitant ces derniers émettent un rayonnement X caractéristique, proportionnel à leur concentration massique. Ce rayonnement est diffracté par des cristaux monochromateurs (selon la loi de Bragg) et envoyé vers un

compteur. La quantification se fait en comparant le comptage obtenu dans l'échantillon à celui obtenu avec des standards de composition connue.

IV.1.2 Appareillage

La partie physique de la microsonde électronique est constituée d'une colonne électronique entourée de détecteurs de rayonnement X à dispersion de longueur d'ondes (WDS, *Wavelength Dispersive Spectrometer*). L'appareil utilisé est représenté schématiquement en Figure II-17. La colonne électronique comprend un **canon à électrons** produisant une pré-focalisation des électrons extraits d'un filament de tungstène chauffé à 2700°K. La tâche électronique obtenue sur un plan « cross-over » (d'une cinquantaine de micromètres de diamètre) est ensuite fortement réduite par l'**optique électronique** pour conduire à une image de diamètre $\sim 1\mu\text{m}$. Pour assurer la production d'un faisceau de grande qualité, la colonne électronique est placée sous vide secondaire (de l'ordre de 10^{-6} Torr). Les courants transportés par le faisceau électronique ainsi produit peuvent varier de 10^{-9} à 10^{-6} ampères. Pour assurer le bon positionnement de la micro-source, l'appareil est équipé d'un **microscope optique** à grandissement fixe (x400 en général) permettant l'observation de la surface de l'échantillon (cette optique électronique offre les mêmes fonctions qu'un microscope électronique à balayage et permet, en particulier, d'imager les électrons secondaires et rétrodiffusés). Le couplage de l'imagerie électronique et photonique améliore encore le repérage des zones d'intérêt. Le faisceau électronique, accéléré sous des tensions variant de quelques keV à 50 keV, pénètre dans la cible sur une profondeur de l'ordre du μm , en produisant ainsi la micro-source de rayons X.

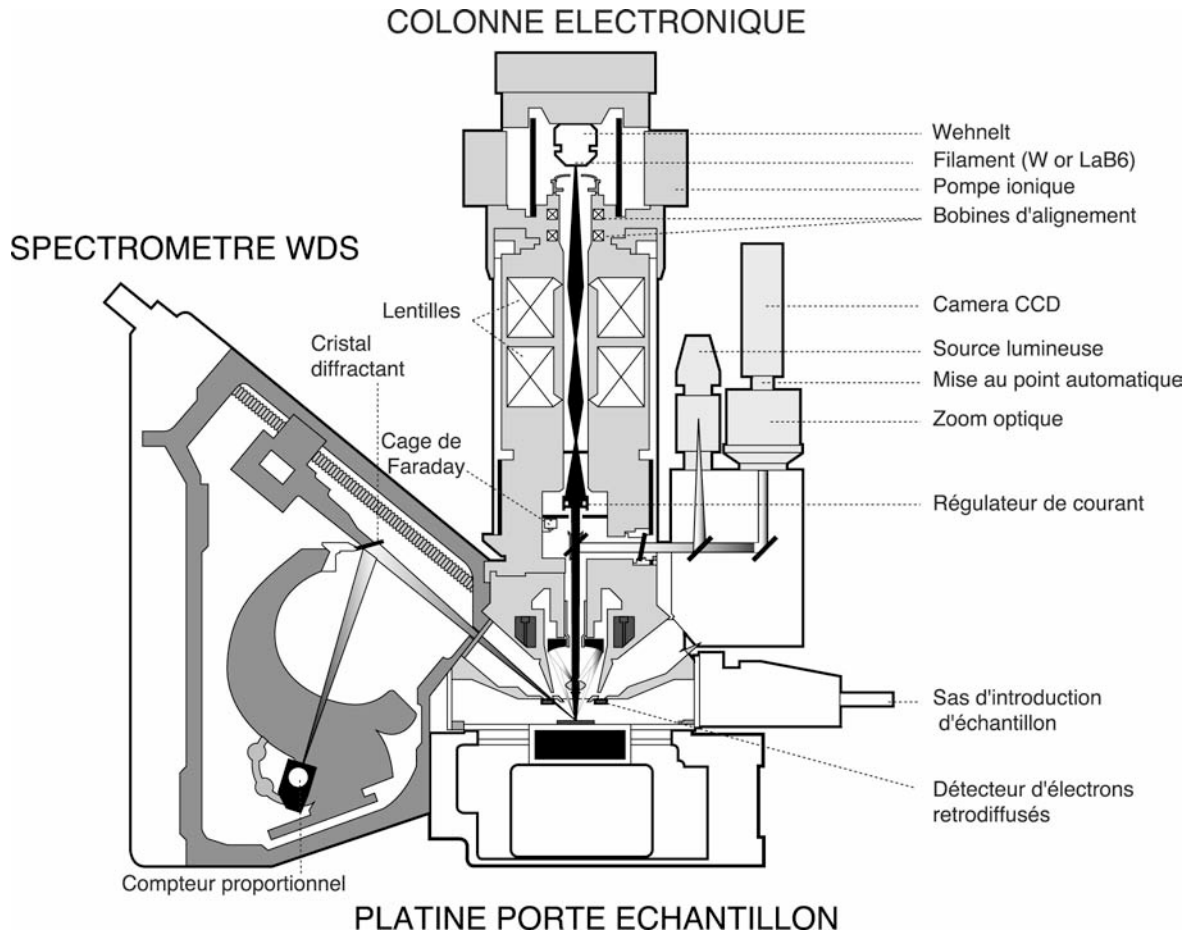


Figure II-17: Schéma synthétique de la microsonde électronique (modifié d'après un document CAMECA).

L'identification des radiations caractéristiques émises d'une cible est obtenue en utilisant les **propriétés de diffraction sélective des rayons X par les cristaux**. La dispersion du spectre X (monochromatisation) est effectuée par un spectromètre, parfaitement focalisant dont le rôle est de transformer le rayonnement polychromatique issu de la cible en un faisceau monochromatique et de le focaliser sur la fente d'entrée du compteur. Ce type de spectromètre à dispersion de longueur d'onde est en général équipé de plusieurs cristaux, naturels ou synthétiques, automatiquement interchangeables, et ayant chacun un domaine d'utilisation spécifique. Les énergies analysables avec un tel dispositif sont comprises entre 100 eV (raie Ka du béryllium) et 10 KeV (raie Ka du zinc).

IV.1.3 Quantification

Pour connaître la composition d'un échantillon, il faut mesurer l'intensité d'un pic caractéristique des éléments constitutifs. En pratique, cela consiste à emmener le

cristal analyseur au maximum d'émission des pics, à compter ensuite le nombre de photons émis par la cible, puis à déplacer le cristal de part et d'autre du pic pour mesurer l'intensité du fond continu afin de la soustraire au premier comptage effectué. Le résultat de cette opération permet de connaître le nombre de photons effectivement émis par l'élément analysé. Cette mesure sera alors comparée à celle effectuée dans les mêmes conditions sur des standards.

a) Eléments majeurs

Dans le cas des sulfures, la quantification des éléments majeurs (S, Fe, Ni, Cu, Cr, Co, O) a été réalisée avec une tension d'accélération de 15 kV, un faisceau focalisé (conduisant à un volume inférieur à $1\mu\text{m}^3$ pour chaque analyse), et un courant de 40 nA. Le temps de comptage nécessaire à la quantification est de 10 secondes sur le pic et 5 secondes de chaque côté de ce pic (pour quantifier le bruit de fond), pour chaque élément. Les incertitudes moyennes ($\sim 0,1\%$) proviennent de la statistique de comptage. Les limites de détection sont mentionnées à $\pm 2\sigma$.

b) Eléments traces

La quantification d'éléments présents sous forme de trace dans les sulfures extraits des diamants est une mesure délicate à plusieurs titres. Les **faibles concentrations** de ces éléments nécessitent un temps de comptage long, associé à une intensité de courant élevée. Or, compte tenu (*i*) de la **fragilité** des sulfures en général (très facilement altérables) et (*ii*) de la **petite taille** de nos échantillons en particulier (qui n'ont donc que peu de surface de contact avec la résine et peuvent facilement être éjectés), ces derniers ne peuvent être exposés à un courant trop important. Après plusieurs tests sur des sulfures de taille analogues, nous avons donc quantifié le sélénium en sommant 10 mesures (en dix points proches mais différents) de 80s chacune, réalisées avec un courant de 100nA et une tension d'accélération de 30kV.

La calibration a été effectuée sur un standard de sélénium (métal) pur. L'exactitude de la mesure est vérifiée sur un standard de référence (PGE-a, sulfure de nickel) synthétisé au Muséum National d'Histoire Naturelle de Paris. Cinq échantillons ont été mesurés afin de tester ce protocole. Les résultats sont présentés en Annexe (Mesure des éléments traces dans les inclusions de sulfures par sonde électronique et

PIXE : Inter calibration des méthodes). Les incertitudes sont comprises entre 29 et 60 ppm (2σ) et les limites de détections varient de 34 à 69 ppm.

IV.2 MICROSONDE NUCLEAIRE (PARTICULES INDUCED X-RAY EMISSION, *PIXE*)

IV.2.1 Principe

La méthode repose sur la détection et la caractérisation des rayonnements émis par l'interaction d'un microfaisceau d'ions légers avec les atomes composant les éléments majeurs et traces des échantillons.

Dans le cas de la détection du sélénium présent en trace dans les sulfures mantéliques, nous avons exploité les propriétés d'**interaction électronique** entre le microfaisceau et l'échantillon. L'ionisation des atomes de l'échantillon par bombardement ionique crée des ions secondaires qui émettent un rayon X caractéristique (*PIXE, Proton Induced X-ray Emission*).

IV.2.2 Appareillage

La microsonde protonique du laboratoire Pierre Süe est schématisée sur la Figure II-18. Le faisceau est produit par un accélérateur de particules de type Van de Graaff de 3.75 MV de tension maximale. Différentes particules peuvent être produites : 1H^+ , 2H^+ , 3He^+ , 4He^+ . Le faisceau est ensuite dirigé vers l'une des deux voies d'analyses disponibles (B), puis mis en forme et focalisé sur l'échantillon à analyser (C).

Le faisceau peut être balayé sur l'échantillon, et il est ainsi possible de construire des images élémentaires à l'aide des signaux collectés par les différents détecteurs entourant l'échantillon.

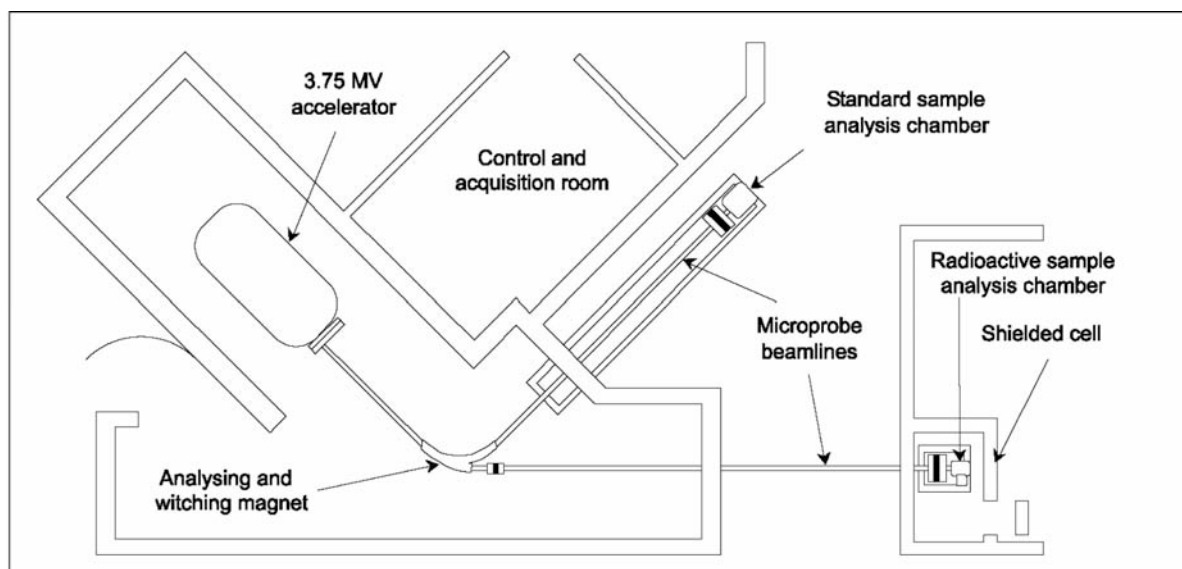


Figure II- 18: Schéma de principe de la microsonde nucléaire du laboratoire Pierre Süe (modifié d'après Khodja et al., 2001)

IV.2.3 Standards et réglages utilisés

La mesure du sélénium par sonde protonique a été calibrée grâce au standard PGE-a décrit ci-dessus (voir IV.1.3b).

Les réglages utilisés pour la détection du sélénium sont les suivants :

- énergie des protons : 3MeV
- faisceau de $4 \times 4 \mu\text{m}^2$
- courant de 200- 600 pA
- détection X : Ge
- collimateur de 8.08 mm de diamètre
- filtre de $250+53 \mu\text{m}$ ou $250+53+209 \mu\text{m}$ d'Aluminium
- filtre de $100\mu\text{m}$ de mylar
- distance échantillon/détecteur de 19 et 39 mm

Durant les 24 heures de faisceau qui nous ont été attribuées, nous avons acquis (i) des mesures ponctuelles (spectre d'émission) et (ii) des cartographies ($160 \mu\text{m}^2$) qui sont présentées en annexe.

V. INTERCALIBRATION MICROSONDE ELECTRONIQUE-PIXE

Cette intercalibration résulte d'une collaboration que nous avons initiée avec les membres du service de micro analyse CAMPARIS, et Hélène Bureau du Laboratoire

Pierre Süe (CEA-Saclay). L'objectif est de valider la mesure du sélénium présent en trace, par microsonde électronique.

V.1 DIFFICULTES DE LA MESURE DES TRACES EN MICROANALYSE X

La mesure des éléments présents en traces (ici le sélénium dans les sulfures) par microsonde électronique est une mesure délicate à plusieurs titres:

- Les faibles quantités de ces éléments (inférieures à quelques centaines de ppm) se traduisent par de faibles intensités arrivant jusqu'aux collecteurs. Cela induit, d'une part, une forte diminution du rapport signal sur bruit (pic sur fond) et d'autre part affecte la précision de la mesure (qui est une statistique de comptage, donc d'autant plus faible que le nombre de coups est élevé). Cette mesure nécessite donc un taux de comptage maximum.

- Les pics des éléments traces étant de faible intensité, ils sont facilement affectés par l'interférence lié aux autres éléments de la cible.

- Une mauvaise connaissance du fond continu (composé essentiellement du bremsstrahlung, lié au rayonnement de freinage des électrons dans la cible, et d'éventuelles queues de pic d'éléments majeurs voisins) peut induire une erreur importante sur le résultat. Il faut donc modéliser le fond continu de manière à estimer le mieux possible la ligne de base du spectre. En pratique cela consiste à modéliser la courbure du fond continu mesuré sur un « blanc » (un échantillon témoin, souvent synthétique, ayant une composition globale proche de celle de l'échantillon mais ne contenant pas l'élément trace mesuré) au voisinage du pic de l'élément recherché, par un segment de parabole.

V.2 DIFFICULTE DE LA MESURE SUR LES INCLUSIONS DE SULFURES DANS LES DIAMANTS.

Les inclusions de sulfures dans les diamants sont des échantillons de petite taille (généralement comprise entre 20 et 150 μm). Compte tenu (i) de la fragilité des sulfures en général (très facilement altérables) et (ii) de la difficulté à insérer efficacement nos échantillons dans l'araldite (peu de surface de contact avec la résine), ces derniers ne

peuvent être exposés à un courant trop important sans être éjectés ou fortement dégradés.

V.3 REGLAGES SPECIFIQUES

V.3.1 Solutions aux problèmes d'analyse

Une grande partie de notre travail a été consacrée à résoudre les problèmes énumérés ci-dessus. Les échantillons ne permettant pas de travailler avec un courant supérieur à 100 nA sans être endommagés, la statistique de comptage est améliorée en augmentant le volume d'interaction du faisceau d'électrons incident et de l'échantillon. Pour ce faire, nous avons travaillé avec une forte tension d'accélération des électrons (30 kV), ceci ayant pour conséquence une pénétration plus efficace des électrons dans la cible, comme illustré sur la Figure II-19.

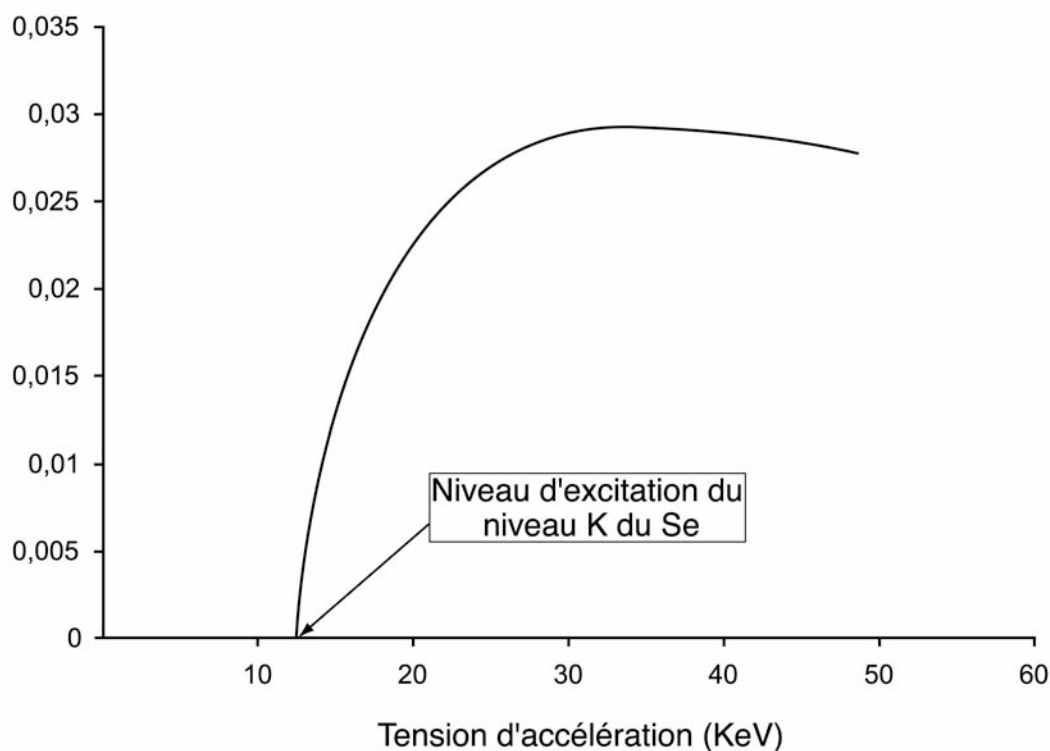


Figure II-19: Rendement d'ionisation en fonction de la tension d'accélération. Pour le sélénium, le rendement maximal est atteint pour 30 kV (sur les raies K).

Les interférences d'ordre supérieur à 2 ont été simplement éliminées par filtrage en énergie. En revanche, le profil du fond continu au voisinage du pic Se-K α (mesurable avec le monochromateur LiF) est difficilement modélisable avec une simple parabole. Pour cette raison, nous avons opté pour la mesure du pic Se-L α (mesurable avec le monochromateur TAP), au voisinage duquel le fond continu a pu être correctement estimé.

Afin de minimiser la sollicitation de l'échantillon, nous avons quantifié le sélénium en sommant 10 mesures (en dix points proches mais différents) de 80s chacune au pic et 40s de part et d'autre de ce pic.

CHAPITRE III :

UN EXEMPLE DE METASOMATISME MANTELIQUE :

LES FRAMESITES

(DIAMANTS POLYCRISTALLINS)

CHAPITRE III :
UN EXEMPLE DE METASOMATISME
MANTELIQUE :
LES FRAMESITES (DIAMANTS POLYCRISTALLINS)

I. INTRODUCTION

Nous avons insisté, en introduction de ce manuscrit, sur l'hypothèse largement évoquée dans la bibliographie, d'une croissance de diamant à partir d'un fluide sursaturé en carbone. Ce processus est par exemple mis en évidence pour les diamants fibreux formés à partir des fluides de la kimberlite par la nucléation de fibres de diamants secondaires sur un diamant gemme préexistant (Boyd et al., 1987). Jusqu'à aujourd'hui, seuls les fluides directement liés à la kimberlite ont été mis en évidence (notamment par l'analyse des inclusions fluides dans les diamants, (Navon et al., 1988 ; Izraéli al., 2001, Klein Ben David et al., 2004) et l'implication de fluides plus profonds, dans la formation des diamants du manteau terrestre reste posée.

Les framésites sont des agrégats de diamant qui, bien que très peu étudiés jusqu'alors, semblent avoir grandi dans le manteau et non dans la kimberlite. Cette hypothèse est soutenue par le grand nombre d'inclusions silicatées typiques du manteau, qu'elles contiennent (Kurat et Dobosi, 1999). Leur structure cryptocristalline et leur taille imposante (de l'ordre du centimètre cube) suggèrent qu'elles ont grandi rapidement (Jacob et al., 2000) dans des conditions extrêmes de sursaturation, permettant un taux de nucléation très élevé (McCandless et al., 1989 ; Deines et al., 1993). Les framésites semblent donc être des échantillons idéaux pour l'étude des éventuels fluides mantéliques sursaturés en carbone. Cependant, leur relation avec les diamants octaédriques reste méconnue et notre objectif est de comparer les caractéristiques géochimiques de ces deux types de diamants afin de mettre en évidence d'éventuelles similitudes ou différences entre leurs processus de croissance.

D'autre part, ces agrégats polycristallins contiennent un grand nombre d'inclusions minérales. Dans l'hypothèse (à tester) que les framésites sont formées en un seul épisode, ces inclusions proviennent, a priori, d'une même zone du manteau et ont été piégées alors qu'elles étaient en équilibre les unes avec les autres. Les inclusions minérales, nombreuses

dans chaque framésite, laissent envisager la possibilité de dater chaque diamant, et de coupler l'étude de plusieurs traceurs géochimiques sur un même objet (par exemple les isotopes de l'oxygène, les isotopes radiogéniques des inclusions silicatées ou les isotopes du soufre dans les inclusions de sulfure).

II. PRESENTATION DE ECHANTILLONS

II-1. TAXONOMIE DES DIAMANTS POLYCRISTALLINS

Très affinée pour les diamants monocristallins, la classification par variété reste mal définie pour les agrégats polycristallins. De nombreux auteurs publient, dès 1912 (Vernadskii) plusieurs classifications indépendantes dans lesquelles apparaissent différentes terminologies très contradictoires : les termes de boart, ballas, carbonado ou encore framésites y sont mentionnés sans description commune. Orlov (1977) est le premier auteur qui propose d'établir des catégories basées sur l'aspect des échantillons (granulaire, fibreux, cryptocristallin) qu'il relie aux conditions de croissance (pression, température et sursaturation). Il différencie ainsi trois types d'agrégats. Les agrégats fibreux à structure radiale (sphérulites et ballas), les agrégats granulaires, impropres à la joaillerie (regroupés en deux catégories de boart) et enfin les arrangements cryptocristallins, ou carbonados, dont il précise que la composition isotopique et vraisemblablement, les conditions de croissance sont très différentes des autres types d'agrégats.

Un autre type de classification basée sur la densité est réalisée par Wilks et Wilks (1979). Les ballas y sont définis comme des objets fibreux concentriques, présentant une forme circulaire lisse et d'éventuelles fractures intergranulaires (Trueb et Buttermann, 1969). Moins denses, les carbonados sont des agrégats constitués de grains non forcément jointifs (Trueb et Barrett, 1972). Les autres types d'agrégats, comme par exemple les shot boart, hailstone boart, framésites ou stewartite cités dans certains autres travaux (Dana et al., 1951 rapporté par Wilks et Wilks, 1979) sont décrits par Wilks comme des stades intermédiaires entre ballas et carbonado (De Vries, 1973). Cette classification est caduque car on sait aujourd'hui, comme le supposait Orlov, que l'origine des carbonados est très différente de celle des autres agrégats.

On peut actuellement, au vu de ces différents travaux et grâce au nombre croissant d'échantillons disponibles, différencier clairement les diamants fibreux, caractérisés par une structure radiale, des agrégats polycristallins, où chaque grain est identifiable. Les framésites sont des agrégats finement cristallisés (la taille des grains est de 100 à 500 μm en moyenne), modérément poreux (pas de cavités visibles à l'œil nu). Leur surface grise à translucide est

irrégulière avec un éclat brillant. Les framésites décrites jusqu'à ce jour ont des tailles centimétriques (Jeynes, 1978). Les agrégats sur lesquels nous avons travaillé présentent tous ces caractéristiques. Ce sont donc des framésites, dont une description individuelle détaillée est proposé ci-après.

II-2. ORIGINE ET DESCRIPTION DES ECHANTILLONS

II-2.1 Le pipe kimberlitique d'Orapa

Les framésites que nous avons étudiées proviennent toutes du pipe kimberlitiques d'Orapa (Botswana) découvert en 1967. Cette cheminée kimberlitique est la plus importante (105 hectares) parmi les 23 pipes découverts au nord est du Botswana (à 250 km à l'ouest de Francistown). Elle appartient aux kimberlites du groupe I et son éruption est datée à 93,1 Ma par la méthode U-Pb sur un zircon (Davis, 1977). Alors que beaucoup de pipes sont stériles ou, du moins, pauvres en diamants, la mine d'Orapa produit annuellement environ six millions de carats.

Les études consacrées jusqu'ici aux diamants de cette mine ont montré que la gamme de $\delta^{13}\text{C}$ mesurée à Orapa est très large. Elle s'étend jusqu'à des valeurs particulièrement basses ($-22,35\text{‰}$; Deines et al., 1993) et sa distribution bimodale est remarquable (deux mines au monde montrent de telles distributions bimodales: Orapa et Jagersfontein en Afrique du Sud).

D'autre part, l'échantillonnage en termes de paragenèse des inclusions est particulier : la proportion de diamants éclogitiques est importante (environ 84 % ; Gurney et al., 1984) comparée aux autres mines où elle dépasse rarement 5% (Harris et al., 1979). Ces diverses observations préliminaires font d'Orapa une mine atypique.

II-2.2 Description

Notre étude s'appuie sur neuf agrégats qui se différencient du point de vue :

- De la taille : huit échantillons atteignent presque le cm^3 (soit environ 1,5 g à 2 g pour une densité de 2,7 pour Or10 à 3,5 pour les autres), le cinquième (Or11) ayant une taille exceptionnelle de 2,5 x 2 x 1,3 cm pour un poids de 13,22 g (soit une densité de 2,2, voir Figure III-1 d). De telles variations sont surprenantes puisque la densité du diamant gemme est de 3,55.

- De la couleur : les grains d'un même agrégat peuvent varier du blanc translucide au gris avec une augmentation d'opacité (Or7 et Or8). Les grains noirs dans Or9 et Or10 ont un éclat métallique alors que Or11 présente un éclat vitreux, "gras". Sur trois agrégats (Or7,

9, 10) la couleur varie entre le cœur de couleur foncée et une coquille, plus claire qui l'enveloppe en partie (voir Figure III-1b). La question de la genèse synchrone de ces différentes parties d'un même diamant se pose inévitablement.

-De la granulométrie et de la cohésion des grains : des cristaux automorphes octaédriques de l'ordre du dixième de millimètre sont visibles en surface des échantillons les plus finement cristallisés (voir Figure III-1 c). Cependant les grains sont amorphes pour la plupart, très étroitement liés dans le cas des quatre premiers agrégats (possiblement jointifs à l'échelle des joints de grain) avec de l'un à l'autre des variations de porosité. Remarquons que les coquilles que nous avons évoquées plus haut sont formées de grains aux surfaces planes et brillantes, très solidement liés entre eux et qui se détachent bien du reste de l'agrégat.

- De la quantité et de la nature des impuretés : les inclusions visibles sont de deux types, les pyroxènes et les grenats (voir Figure III-1a). Il apparaît après une analyse plus fine qu'il existe également d'autres minéraux que nous décrirons plus bas. Nous analyserons la composition de quelques silicates afin de les associer à un type de paragenèse, mais remarquons dès à présent que leur quantité varie d'un agrégat à l'autre. D'autre part, si certaines inclusions sont parfaitement enrobées par l'agrégat (dans Or7, par exemple), d'autres sont localisées soit en surface soit le long de plans de fragilité du diamant que nous pensons être induits par la présence de ces inclusions (voir Figure III-1d).

C'est à partir de l'ensemble de ces observations que nous avons orienté notre étude, tentant de vérifier le postulat d'homogénéité isotopique d'un même agrégat (et ainsi de croissance rapide) ainsi que d'identifier la nature des impuretés et des inclusions emprisonnées en son sein.

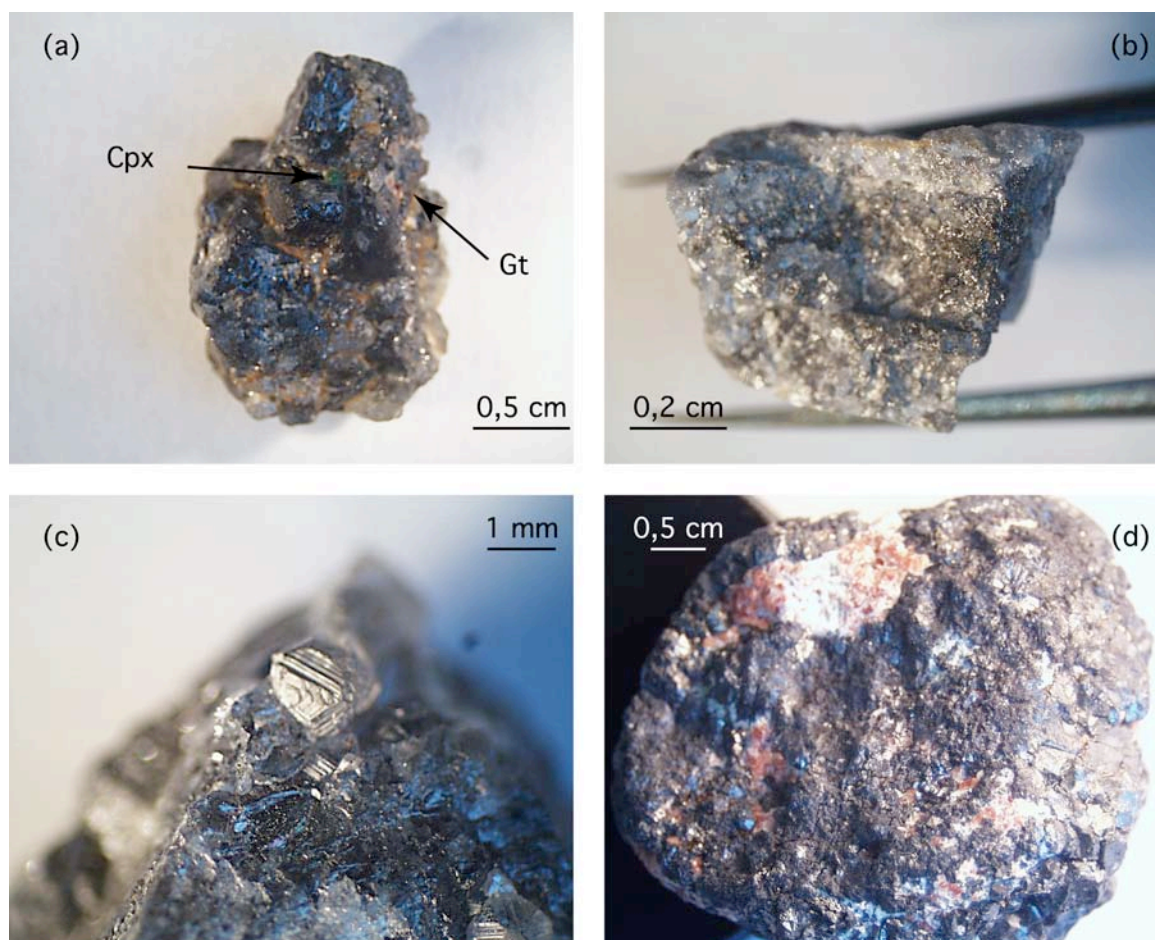


Figure III-1: Photographie des échantillons de framesites. (a) Inclusions de clinopyroxène et grenat en surface de Or 8; (b) Zonation apparente entre coeur et bordure de Or7; (c) diamants octaédriques en surface de Or7; (d) Framesite (Or11) formée de diamant noir. Noter la présence de nombreux grenats en surface de l'échantillon.

III. RESULTATS

III-1. ETUDE MULTI-ISOTOPIQUE DES DIAMANTS

Sur les neuf framésites disponibles pour cette étude nous avons réalisé 89 mesures de $\delta^{13}\text{C}$ et une centaine de spectres infra-rouge à partir desquels nous avons calculé les concentrations et l'état d'agrégation de l'azote sur des grains de taille, de couleur et de positions différentes dans chaque agrégat (coeur, bordure, etc...). Cinq des neuf framésites ont également été caractérisées pour la première fois, du point de vue de leur composition isotopique de l'azote (24 mesures de $\delta^{15}\text{N}$). Les résultats sont présentés en Annexe IV.

III-1.1 Compositions isotopiques du carbone

Les 89 mesures de compositions isotopiques réalisées sur les framésites d'Orapa sont comprises entre $-23,54$ et $-4,23\%$ /PDB. L'analyse successive de plusieurs grains d'un

même diamant révèlent que chaque framésite est extrêmement homogène en composition isotopique du carbone (l'écart type des $\delta^{13}\text{C}$ mesurés dans un même échantillon est toujours inférieur à 0,9‰, voir Figure III-2). Cette homogénéité interne dans des échantillons centimétriques est remarquable lorsque l'on considère les diamants gemmes, même de taille plus modeste qui sont le plus souvent zonés.

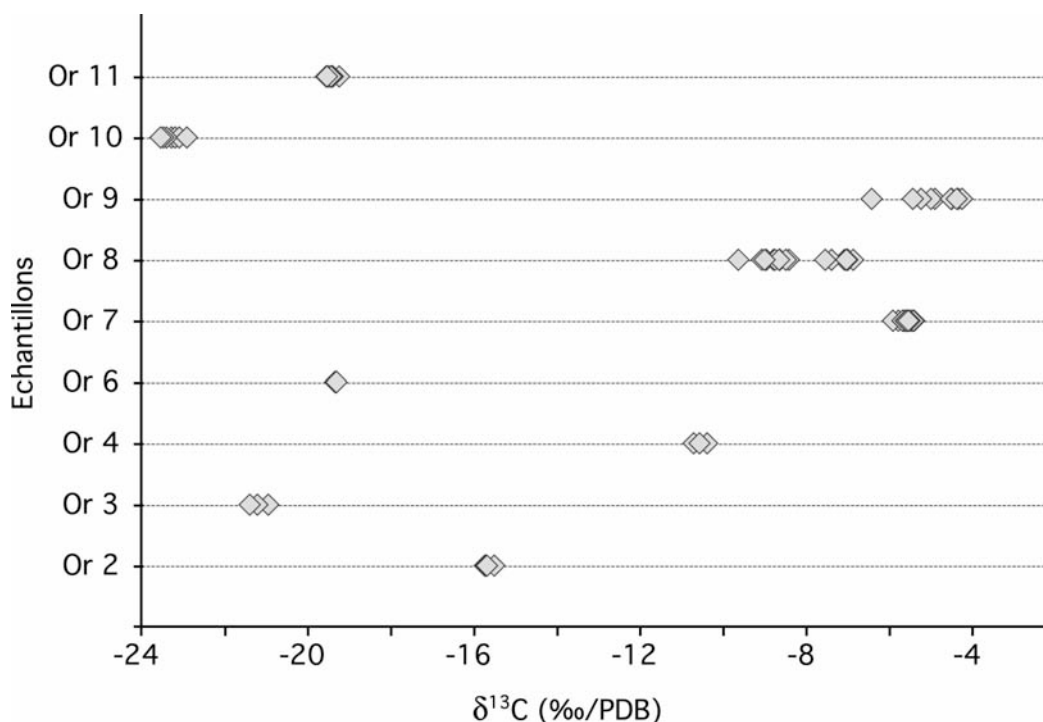


Figure III-2: Variabilité de la composition isotopique du carbone au sein de chaque framésite.

La figure III-3 représente les $\delta^{13}\text{C}$ mesuré dans les framésites en comparaison avec les compositions isotopiques du carbone pour les diamants gemmes de la même mine. Nous remarquons qu'à eux seuls, les neuf échantillons dont nous disposons couvrent la gamme représentative de l'ensemble des diamants gemmes étudiés jusqu'ici à Orapa (Cartigny et al., 1999 ; Deines et al., 1993).

III-1.2 Compositions isotopiques de l'azote

Les $\delta^{15}\text{N}$ mesurés dans cinq framésites sont compris entre $-6,49$ et $+17\text{‰/air}$. Cette gamme de variation est équivalente à celle connue, pour les diamants octaédriques de la même mine (et dont les compositions varient de $\delta^{15}\text{N} = -12,8$ à $+19,6\text{‰}$, Cartigny et al., 1999). Au sein d'un même diamant, les compositions isotopiques de l'azote sont peu variables (environ 3‰ de variabilité interne avec un échantillon, Or4 un peu plus hétérogène soit 4,7‰ de variabilité interne en $\delta^{15}\text{N}$). Compte tenu des variations des

compositions isotopiques de l'azote dans les diamants octaédriques (voir par exemple Cartigny et al., (1999) pour les diamants d'Orapa), les framésites sont des échantillons dont l'homogénéité interne en $\delta^{15}\text{N}$ est remarquable.

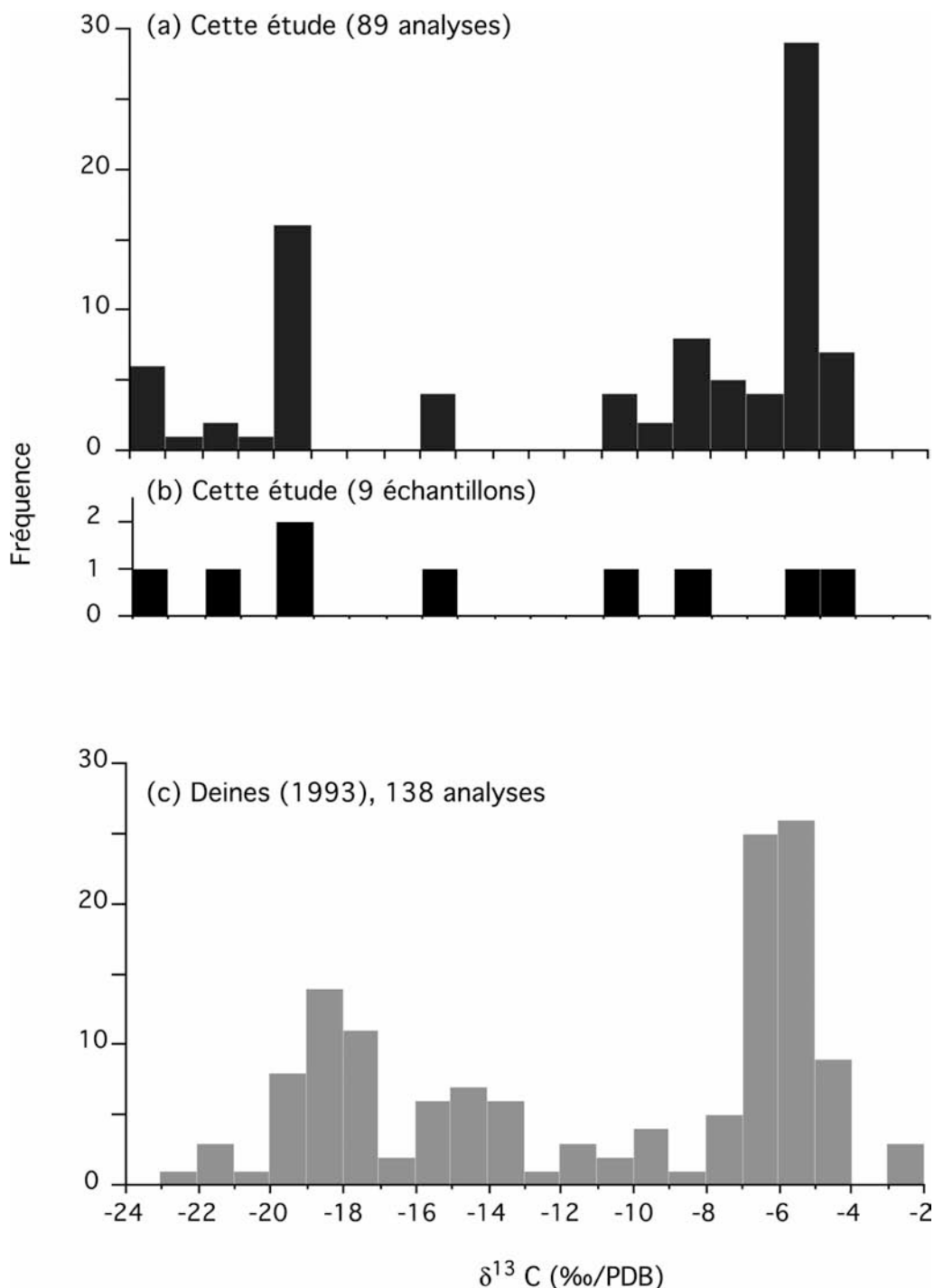


Figure III-3: Composition isotopique du carbone dans les framésites d'Orapa (a : histogramme représentant toutes les analyses ; b histogramme représentant les compositions moyennes de chaque échantillon). La gamme de composition des diamants octaédriques de la même mine est présentée à titre de comparaison (c).

III-1.3 Concentration et spéciation de l'azote

Nous présentons ici les premières mesures de concentration et de spéciation de l'azote réalisées sur les framésites. La concentration en azote a été mesurée par manométrie sur les grains de 5 framésites et varie entre 0 et 2359 ppm avec une large proportion de grains fortement enrichis en azote (soit en moyenne 913 ppm, voir Annexe IV).

Bien que la mesure des concentrations et de la spéciation par spectroscopie infra-rouge soit difficile sur ce type d'échantillon (du fait des surfaces de grain souvent irrégulières, voir chapitre II, « mesures par spectroscopie infra rouge »), nous avons réalisé 105 spectres sur Or7 Or8 et Or9.

Globalement, ces spectres révèlent de fortes concentrations (variant de 0 à 1438 ppm, autour d'une valeur moyenne de 770 ppm) en accord avec les mesures faites par manométrie. L'agrégation de l'azote est globalement avancée (variant de 25 à 100% de défaut de type B pour les grains contenant de l'azote, pour une valeur moyenne de 79%) et toujours corrélée à la concentration.

Individuellement, chaque agrégat montre des caractéristiques différentes :

- Or7 contient, en moyenne, 519 ppm d'azote, pour une variabilité interne de près de ± 200 ppm (29%). Le cœur de cette framésite est de type II (dépourvu d'azote). L'état d'agrégation est avancé avec, en moyenne 72% de défaut de type B (de 55 à 100%). Là encore, aucune variation spatiale n'est évidente.

- Or8 est nettement plus riche avec une concentration moyenne de 1438 ppm pour une gamme de variations de plus de ± 300 ppm (23%). L'état d'agrégation est passablement avancé avec 95% de défaut B (de 91 à 99%). Statistiquement, les cristaux issus de la coquille sont légèrement plus riches, cependant, cette tendance n'est pas suffisamment nette pour être présentée comme un résultat.

- Enfin Or9 ne contient de l'azote qu'en son centre. Nettement moins riche que Or7 et Or8 il est caractérisé par deux valeurs qu'il nous semble important de dissocier. Le cristal de diamant noir est pauvre en azote avec 192 ppm et 26% de IaB. Les cristaux blancs translucides sont un peu plus riches avec des concentrations proches de 400 ppm pour 56 % de B.

Les concentrations et l'agrégation de l'azote mesurées dans les framésites sont globalement supérieures à celles des diamants octaédriques d'Orapa (comme illustré sur les histogrammes comparatifs de la Figure III-4). Les concentrations mesurées dans les diamants de paragenèse péridotitique varient de 25 à 411 ppm d'azote, l'ensemble des diamants d'Orapa ayant une concentration moyenne de 540 ppm (de 8 à 3450 ppm) et un état

d'agrégation peu significatif tant il est variable (0 à 98 % de défauts B ; 12 % en moyenne, Deines et al., 1993 ; Cartigny et al., 1999).

Compte tenu de l'approximation de notre déconvolution (les valeurs en concentration sont présentées avec 20 % d'incertitude), nous ne pouvons pas discuter la variabilité à l'échelle du grain. En revanche, les hétérogénéités mesurées d'un grain à l'autre sont significatives puisque souvent supérieures à ces 20 %.

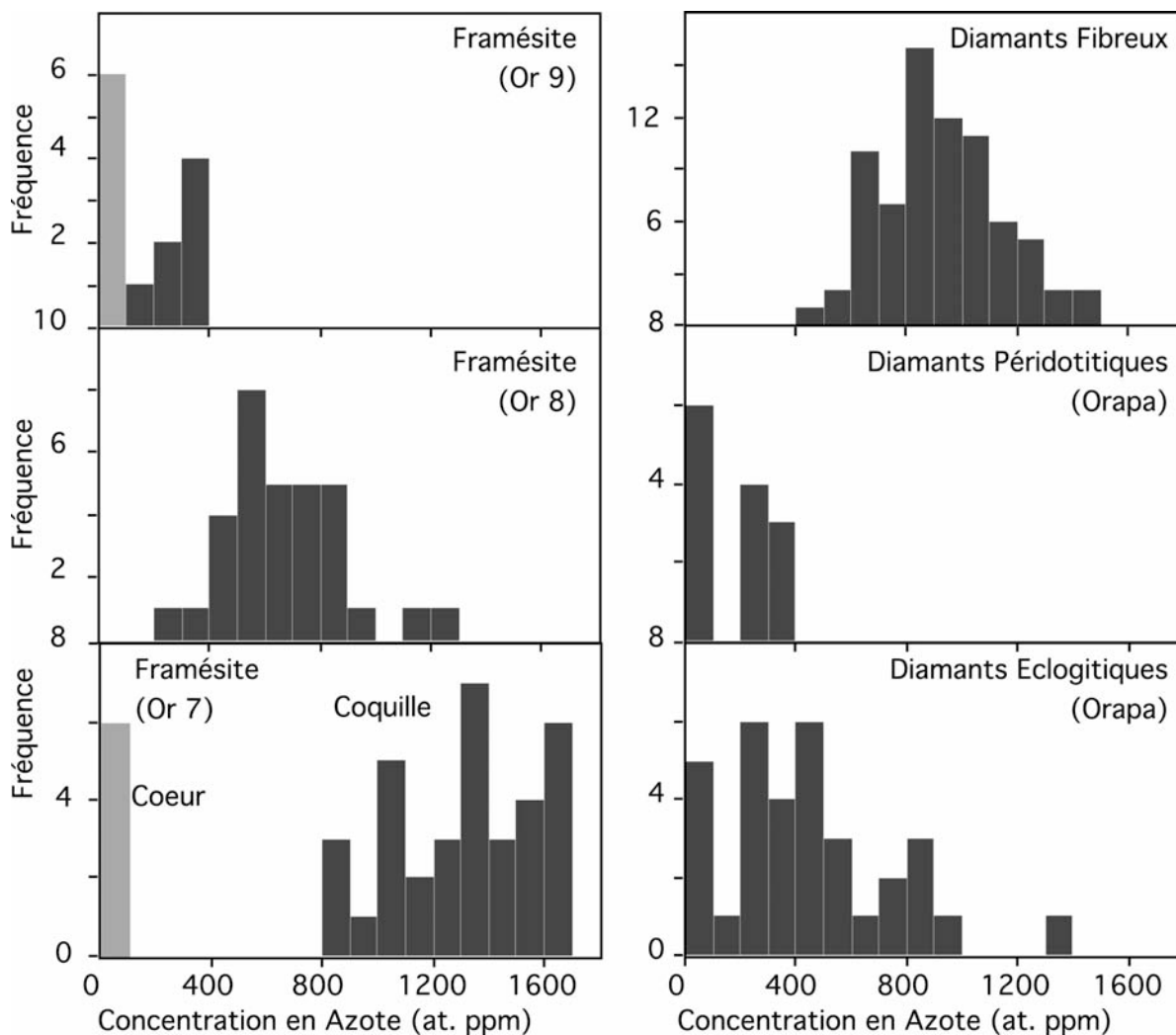


Figure III-4: Concentration en azote (exprimées en ppm atomique) dans les 3 framésites d'Orapa (à gauche). Les concentrations en azote dans les diamant péridotitique et éclogitiques de la même mine ainsi que dans les diamant fibreux sont présentées à titre de comparaison (d'après Deines et al., 1993 et Cartigny et al., 1999).

III-2. COMPOSITIONS CHIMIQUES ET PARAGENESE DES INCLUSIONS

Les inclusions minérales sont nombreuses et de nature très variées dans les framésites (ce qui leur vaut le nom de « silicate-bearing diamondite », Kurat et Dobossi, 2000). Nous

avons identifié des grenats, des clinopyroxènes, des chromites ainsi que de la magnétite probablement produit de l'altération de sulfures.

Afin de déterminer la paragenèse associée à chaque échantillon, nous avons analysé, de manière préliminaire, les grenats et les clinopyroxènes. L'ensemble des analyses est consultable en Annexe IV. Les analyses étant très reproductibles au sein d'une même inclusion, nous mentionnons, dans le tableau III-1, une seule analyse pour chacune d'entre elles.

III-2.1 Les grenats

La distinction entre grenat péridotitique et éclogitique peut être faite sur la base de la composition en chrome qui est un élément fortement compatible (Sobolev et al., 1973). Sur la base des travaux de S. Aulbach (Aulbach et al., 2002), le seuil arbitraire de 1% en poids de Cr_2O_3 est appliqué ici comme limite inférieure à la composition des grenats péridotitiques (voir Figure III-5). Nos analyses sont présentées sur la Figure III-5, en fonction de leurs concentrations en CaO et Cr_2O_3 . Ce type de diagramme est conventionnellement utilisé afin de différencier les grenats lherzolitiques et webstéritiques (formés en équilibre avec les clinopyroxènes et les orthopyroxènes), des grenats harzburgitiques (dont la source ne contient pas de clinopyroxènes) ou éclogitiques (sans olivine) (Sobolev et al., 1973). Les grenats extraits de nos échantillons forment, dans ce diagramme, trois groupes distincts qui diffèrent essentiellement par leur teneur en chrome (leur concentration en calcium étant toujours comprises entre 3,7 et 4,8 pds%).

- Les grenats riches en chrome (extraits de Or1b, Or2a, Or3a-b et Or10a-b, soit $\text{Cr}_2\text{O}_3=6,3 \pm 0,1$ pds%). Des grenats de paragenèse webstéritique riches en chromes ont été signalés à Orapa (Deines et al., 1993). Cependant, dans notre cas, la forte concentration en chrome est associée à des concentrations en fer toujours inférieures à 7,5 pds%. Ces grenats sont clairement associés à une paragenèse péridotitique très résiduelle. A notre connaissance, de telles concentrations en chrome, y compris dans les grenats péridotitiques, sont rares (un seul exemple de grenat similaire, en inclusion dans un diamant de Sibérie a été signalé par Meyer, 1987).

- Les grenats de composition intermédiaire (Or8a-b et Or11a), avec des concentrations en chrome très reproductible de l'ordre de 1,7 pds%. Ces inclusions entrent dans le champ de la paragenèse lherzolitique (moins résiduel que le premier groupe).

- Enfin les grenats très appauvris en chrome ($\text{Cr} \leq 0,3$ pds%) et clairement associés à un produit de fusion partielle (Or1a, Or3c-d). La faible concentration en calcium de ces grenats

(Ca~4 pds%) traduit vraisemblablement la présence, dans leur protolithe d'origine, d'orthopyroxène et nous les associerons, de ce fait, à la paragenèse webstéritique¹ plutôt qu'à une simple éclogite.

La composition chimique de Or11b est difficile à interpréter et nous ne pouvons déterminer sa paragenèse sans ambiguïté (les concentration en Cr et Ca sont intermédiaires entre le domaine des webstérites et celui des lherzolites).

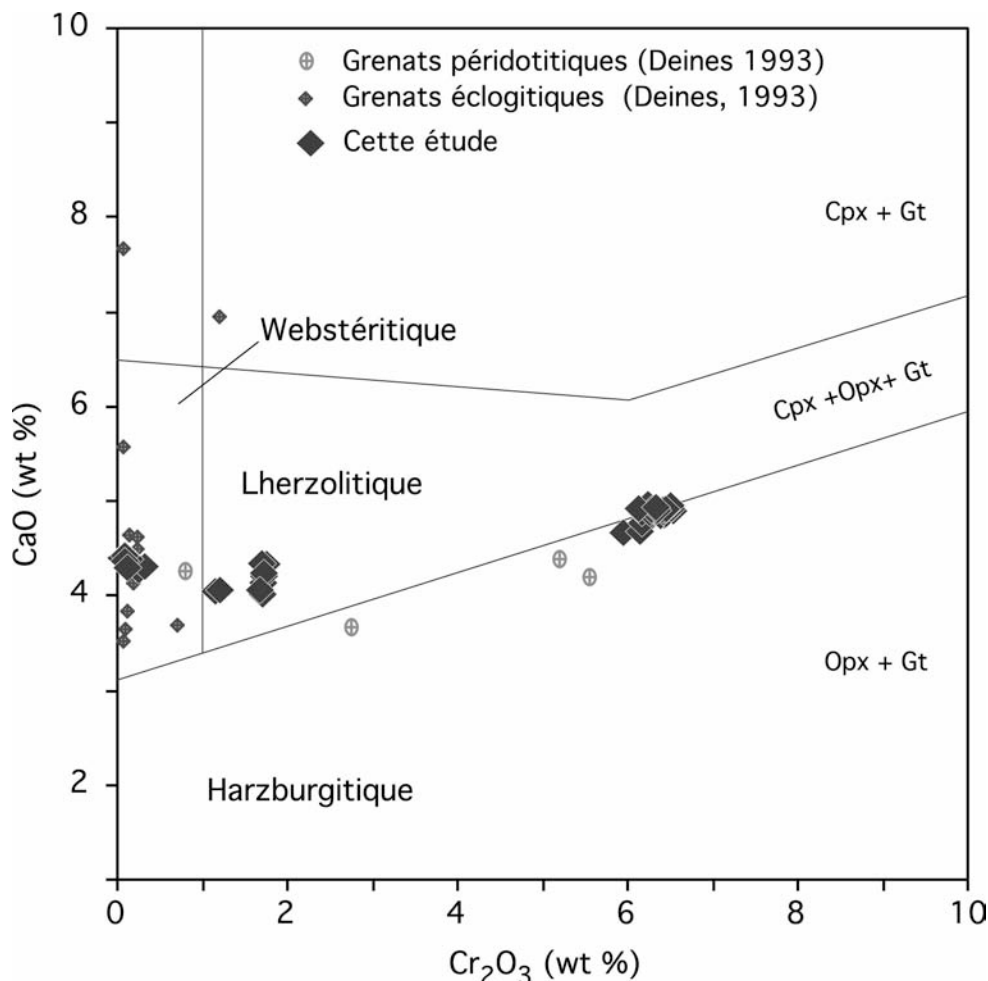


Figure III-5: Diagramme des compositions en Cr et Ca des grenats (d'après Sobolev, 1973). Les lignes définissent les champs de stabilité des pyroxènes (voir introduction générale) et permettent de différencier la paragenèse associée aux grenats.

III-2.2 Les clinopyroxènes

Les clinopyroxènes analysés sont riches en chrome ($\text{Cr}_2\text{O}_3 = 0,33$ à $0,79$ pds %) et en magnésium ($\text{MgO} = 14,76$ à $18,29$ pds%). L'interprétation des concentrations en aluminium et en fer permet de différencier les clinopyroxènes de type diopside typique des

¹ Au-delà des deux principales paragenèses, péridotitique et éclogitique, détaillées en introduction, il existe une troisième association minérale, les webstérites que nous considérerons ici, de manière simplifiée comme une éclogite à orthopyroxène. Voir par exemple Aulbach et al., 2002 pour plus de détail.

associations périclites, des minéraux de type augite, proches des paragenèses intermédiaires (webstérites). Ainsi, Or8 et Or9 dont les pyroxènes sont plus intensément colorés appartient clairement au premier type (diopside chromifère, $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 0,79\%$; $\text{Na}_2\text{O} = 2,08\%$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 2,52\%$; $\text{FeO} = 0,35\%$). En revanche, on ne peut lier les agrégats Or7 et 11 à la paragenèse périclites (pour Or 7 : $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 0,33\%$; $\text{Na}_2\text{O} = 3,84\%$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 5,28\%$; $\text{FeO} = 1,49\%$) mais plutôt les associer à la paragenèse webstérite. Ceci est corroboré par le Mg# qui est plus proche de la valeur périclites dans le cas d'Or8 et Or9 (Mg# = 0,85 et 0,83 respectivement) que dans celui d'Or 7 et 11 (Mg# = 0,77 et 0,80 respectivement).

L'analyse chimique des inclusions silicatées dans les framésites révèle, d'une part, une pluralité des paragenèses représentées dans ces diamants. On y retrouve en effet, comme pour les diamants gemmes de la même mine des inclusions périclites, et webstérites (Deines et al., 1993).

Le second résultat sur lequel nous insistons est la présence, dans une même framésite, d'inclusions de compositions chimiques très variables. Ainsi, Or1 et Or3 contiennent des grenats riches et pauvres en chrome, associés respectivement aux webstérites et aux lherzolites (voir tableau III-1). Cette observation est surprenante tant les diamants gemmes contenant deux inclusions de paragenèses différentes sont rares (Gurney, 1989).

Tableau III-1 : Analyses en éléments majeurs de grenats et des clinopyroxènes extraits des framésites d'Orapa (voir annexe IV pour la totalité des analyses).

Analyse des Grenats :

Nom	OR1a	OR1b	OR2a	OR3a	OR3b	OR3c	OR3d
Paragénèse	web	Lher/harz	Lher/harz	Lher/harz	Lher/harz	Web	Web
SiO₂	41,80	41,92	42,32	42,61	42,23	40,34	40,34
TiO₂	0,26	0,17	0,17	0,16	0,15	0,44	0,44
Al₂O₃	22,94	19,70	19,78	19,87	19,59	21,75	21,62
Cr₂O₃	0,32	6,27	6,43	6,26	6,42	0,09	0,09
MgO	16,90	20,51	20,69	20,72	20,53	13,62	13,42
CaO	4,01	4,65	4,68	4,71	4,71	4,15	4,08
MnO	0,38	0,40	0,34	0,32	0,37	0,51	0,46
FeO	13,96	6,95	7,12	7,00	7,17	19,08	18,74
Na₂O	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00
K₂O	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
NiO	0,02	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,04
Total	100,63	100,68	101,68	101,67	101,25	99,98	99,24

Nom	OR8a	OR8b	OR10a	OR10b	OR11a	OR11b
Paragénèse	Lher	Lher	Lher/harz	Lher/harz	?	?
SiO₂	42,14	42,42	42,82	42,11	42,70	41,98
TiO₂	0,46	0,47	0,28	0,28	0,49	0,66
Al₂O₃	22,17	22,42	19,87	19,66	22,40	21,96
Cr₂O₃	1,72	1,68	6,35	6,13	1,70	1,21
MgO	20,88	20,82	20,38	19,91	20,55	20,86
CaO	3,92	3,70	4,74	4,76	4,05	3,70
MnO	0,35	0,30	0,30	0,33	0,34	0,30
FeO	7,80	7,61	7,05	7,12	7,96	7,55
Na₂O	0,00	0,03	0,03	0,01	0,06	0,00
K₂O	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01
NiO	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,04
Total	99,44	99,55	101,84	100,38	100,27	98,32

Analyse des clinopyroxènes:

Nom	OR8c	OR7a	OR9a	OR11c	OR11d
Paragénèse	Lher	web	Lher	Web	Web
SiO₂	54,88	54,80	54,11	54,87	55,13
TiO₂	0,27	0,68	0,37	0,51	0,36
Al₂O₃	2,52	5,28	4,24	3,64	3,74
Cr₂O₃	0,79	0,33	8,30	0,58	0,59
Fe₂O₃	2,23	2,23	1,39	1,36	1,88
MgO	17,24	14,76	10,54	17,94	18,29
CaO	19,51	15,8	12,95	15,57	15,56
NnO	0,04	0,08	0,00	0,11	0,13
FeO	0,35	1,49	0,45	2,28	1,74
Na₂O	2,08	3,84	6,29	2,49	2,53
K₂O	0,04	0,05	0,02	0,07	0,03
Total	99,94	99,31	98,67	99,42	100
Mg #	0,85	0,77	0,83	0,80	0,81

III-3. GRAPHITISATION

L'analyse en spectroscopie Raman a permis d'expliquer, au sein d'un même cristal, les hétérogénéités de couleur et de texture observées qui étaient jusqu'ici attribuées à des réflexions internes (Harris, comm. pers.). Les cristaux blancs à gris, aux surfaces souvent planes, sont composés de carbone exclusivement sous forme de diamant. En revanche, les grains opaques, dont la surface est granuleuse (conduisant à cet éclat vitreux caractéristique) renferment, dans leur structure, du carbone à l'état de graphite. Les spectres de la Figure III-6 montrent un grain de diamant pur, et un grain dans lequel diamant et graphite coexistent (Or10). La présence de graphite dans Or10 et Or11 est en accord avec le caractère friable de ce type d'agrégat. De plus la densité de Or11 est faible (égale à 2,2 soit une porosité de 10 à 15 %). Aucune publication n'est, à notre connaissance, susceptible de confirmer ou d'infirmer nos mesures.

Si l'on fait l'hypothèse que le diamant et le graphite sont en équilibre, cette observation ne remet pas en question les résultats de $\delta^{13}\text{C}$ pour Or11, le fractionnement entre diamant et graphite n'excédant pas 0,2‰ (Bottinga, 1969)

L'origine du graphite ne peut être explicitée à partir de sa simple observation. Nous pouvons toutefois proposer deux hypothèses :

- Incorporation du graphite par le diamant durant sa croissance. Cela implique qu'il a grandi dans une zone où ces deux éléments sont stables soit environ à 150 km de profondeur.
- Déstabilisations du diamant en graphite lors de sa remontée.

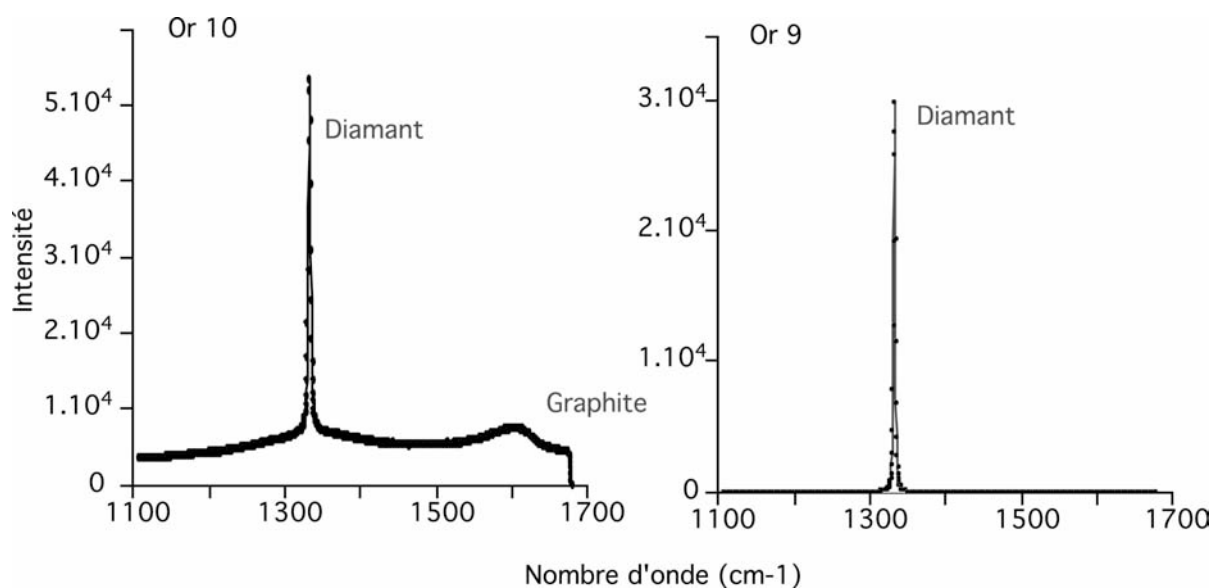


Figure III-6: Spectres Raman d'un diamant pur (à droite) et d'un grain de diamant graphité.

IV. DISCUSSION

IV-1. A PROPOS DE LA CRISTALLISATION DES FRAMESITES

L'étude des caractéristiques géochimiques dans les framésites révèle une homogénéité frappante (en $\delta^{13}\text{C}$ mais également en $\delta^{15}\text{N}$) au sein de chaque agrégat. Comparée à la zonation fréquemment observée dans les diamants octaédriques ainsi que la variabilité significative d'une framésite à l'autre, cette homogénéité suggère que chaque échantillon, bien que de taille imposante, a grandi en un seul épisode. Les sources à l'origine de nos neuf échantillons sont cependant caractérisées par des compositions isotopiques variables ($\delta^{13}\text{C}$ variant de -23 à -4%) dont nous discuterons plus avant.

Comme nous l'avons détaillé en introduction de ce manuscrit, plusieurs travaux ont souligné le rôle prédominant de la vitesse de croissance des diamants sur l'incorporation de l'azote (i.e. favorisée par une croissance rapide). La structure cryptocristalline des framésites suggère une formation rapide comparée à celle des diamants monocristallins (Sunagawa, 1990). Puisque la source des framésites ne semble pas différer remarquablement de celle des diamants octaédriques de la même mine (comme cela est par exemple illustré sur la Figure III-3), nous prévoyions de mesurer dans les échantillons polycristallins des concentrations en azote plus élevées que dans les diamants monocristallins. En effet, comme l'illustrent les histogrammes de concentration présentés sur la Figure III-5, les framésites sont remarquablement riches en azote (soit 910 ppm en moyenne, et fréquemment jusqu'à plus de 2000 ppm) avec des distributions de concentration gaussiennes, comparables à celles connues dans les diamants fibreux. L'ensemble de ces observations confirme donc la croissance rapide des framésites comparées aux diamants octaédriques nettement plus pauvres en azote (voir les histogrammes de la figure III-4) pour lesquels les distributions de concentration sont de type Poisson.

Contrairement aux compositions isotopiques du carbone et de l'azote, les concentrations en azote ne sont pas toujours homogènes dans une même framésite. Ainsi Or7 et 9 contiennent des cristaux de diamant de type II (dépourvus d'azote, voir Figure III-4 et annexe IV) coexistant avec des cristaux riches en azote (de ~ 300 ppm pour Or9 à plus de 1100 ppm pour Or7). Comme nous l'avons argumenté plus haut, deux épisodes de croissance ou une évolution rapide de la composition de la source (i.e. de son rapport N/C) nous semblent des scénarii peu satisfaisants pour expliquer les fortes variations de concentration. Il semble donc qu'une modification importante de la cinétique de croissance ait eu lieu lors de la cristallisation des framésites.

Notre étude a d'autre part permis de mettre en évidence une corrélation entre concentration en azote et état d'agrégation, que ce soit d'une framésite à l'autre, ou au sein d'une même framésite. La relation entre concentration et spéciation est illustrée sur la Figure III-7: les faibles concentrations en azote sont associées à un état d'agrégation peu avancé (dans Or9 : 25,7% B pour 191,6 ppm d'azote) alors que les cristaux dont l'agrégation est plus avancée ont des concentrations élevées (dans Or8 : 94% B pour 1310 ppm d'azote).

Evans et Qi (1982) ont déterminé l'équation de diffusion de l'azote mettant en évidence sa dépendance au temps de résidence et surtout à la température de cristallisation. Les diamants formés à un instant et une température donnés, s'alignent suivant une même courbe dans un diagramme représentant la concentration de l'azote en fonction de sa spéciation.

Dans le cas des framésites, pour un âge fixé arbitrairement à 3,2 Ga nous constatons (Figure III-7) une répartition des échantillons dans une gamme de température restreinte $1125 \pm 30^\circ\text{C}$. Il est important de rappeler qu'une erreur sur l'âge de ± 1 Ga n'a pas beaucoup d'influence sur la température (c'est-à-dire quelques degrés) et que 3,2 Ga est l'âge le plus fréquemment mesuré dans les diamants péridotitiques (Richardson et al., 1984). Cette température pourrait être confrontée aux contraintes thermobarométriques apportées par l'étude des inclusions.

D'autre part, la relation entre concentration et agrégation en azote montre que les variations internes de Or9 ne requièrent pas deux épisodes de croissance distincts, mais une différence de concentration initiale entre les grains.

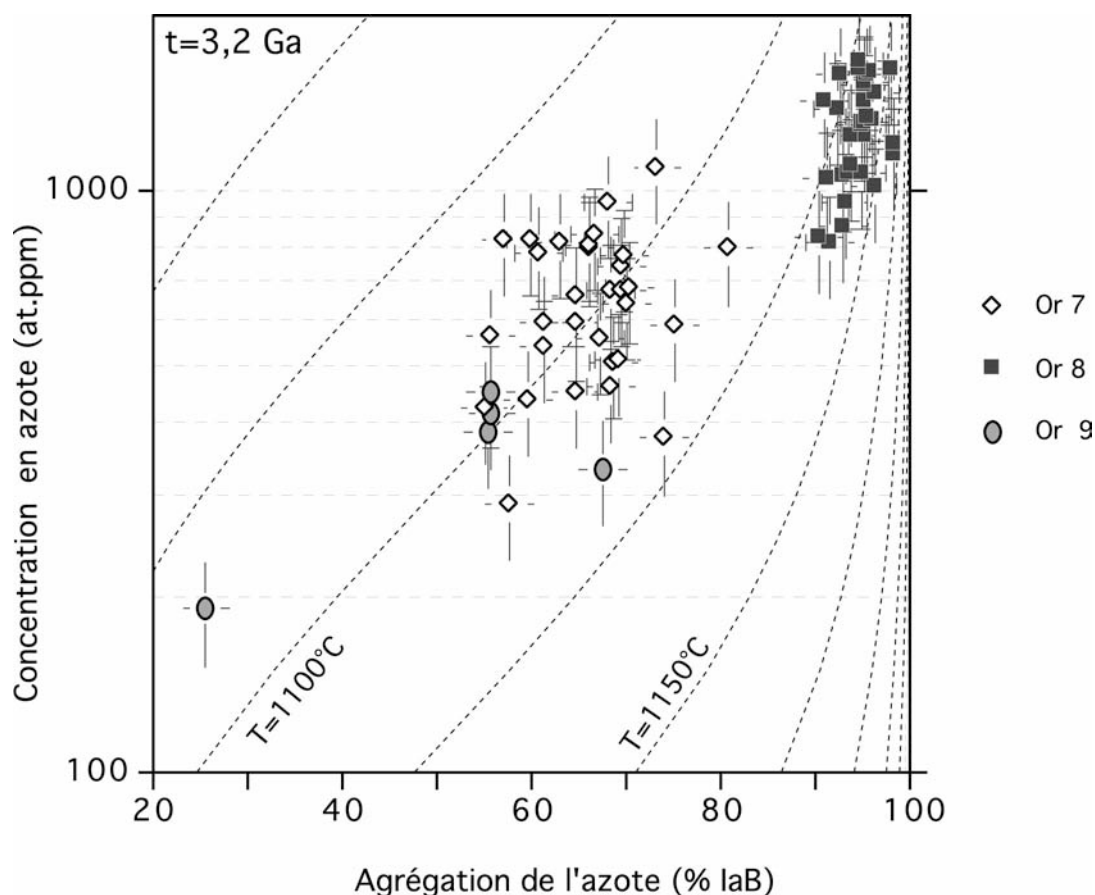


Figure III-7: Concentration et spéciation de l'azote dans les framésites. Les courbes pointillées représentent les isothermes calculées grâce à la diffusion de l'azote dans le diamant, pour un âge de 3,2 Ga (voir texte).

IV-2. IMPLICATION SUR LA FORMATION DES AUTRES DIAMANTS DU MANTEAU SUPERIEUR

Plusieurs auteurs ont proposé une formation récente des framésites, c'est-à-dire contemporaine à l'éruption de la kimberlite (Jacob et al., 2000 ; Heaney et al., 2005). Cette hypothèse, si elle était vérifiée, rendrait inutile la comparaison entre diamants octaédriques et diamants polycristallins.

Durant ce travail, nous avons mis en évidence un taux d'agrégation très élevé de l'azote, dans les framésites impliquant une diffusion efficace de cet élément dans le réseau cristallin des diamants. Cette observation ne corrobore pas l'hypothèse selon laquelle ces diamants pourraient être formés peu de temps avant l'éruption de la kimberlite et suggère plus vraisemblablement une croissance dans le manteau (à des températures de l'ordre de 1100 à 1150°C). D'autre part, les caractéristiques géochimiques des framésites ne diffèrent pas significativement de celles des diamants octaédriques. On retrouve par exemple la

distribution de $\delta^{13}\text{C}$ bimodale très particulière déterminée à partir des diamants octaédriques à Orapa (Figure III-3).

Sur la base de la grande homogénéité de nos échantillons et de leur forte concentration en azote, notre étude soutient l'hypothèse de formation des framésites lors d'un processus de cristallisation rapide à partir d'un fluide, initialement proposée à partir de la structure polycristalline de ces échantillons et des profils d'éléments traces dans les grenats et les inclusions fluides (Jacob et al., 2000). Les similitudes géochimiques évidentes des framésites et des diamant octaédriques nous semblent pertinentes et tendent à suggérer une implication plus générale du métasomatisme dans la formation des diamants du manteau.

En Résumé :

- La grande homogénéité des compositions isotopiques du carbone dans les framésites ainsi que leurs fortes concentrations en azote indique une croissance rapide, vraisemblablement, en un seul épisode.

- La spéciation de l'azote dans ces échantillons est compatible avec une formation à des températures qui sont celles du manteau lithosphérique et ne suggère pas a priori une croissance contemporaine à l'éruption kimberlitique comme dans le cas des diamants fibreux.

- Notre travail révèle des similitudes géochimiques évidentes entre les framésites « *métasomatiques* » et les diamants octaédriques.

IV-3. A PROPOS DES INCLUSIONS SILICATEES DANS LES FRAMESITES

La mise en évidence d'une cristallisation rapide des framésites laisse envisager que les inclusions nombreuses, piégées par ces échantillons sont toutes issues d'une zone restreinte du manteau. De plus, nous supposons qu'elles étaient en équilibre lorsqu'elles ont été isolées par le diamant. Les analyses préliminaires en éléments majeurs que nous avons réalisées, en préambule, par exemple, à l'analyse des isotopes de l'oxygène, se sont toutefois avérées décevantes. En effet, nous avons montré que plusieurs agrégats sont trop poreux et trop fragilisés par un fort taux de graphitisation, pour envisager qu'ils aient efficacement protégé les inclusions minérales d'éventuelles rééquilibrations.

D'autre part, la détermination des paragenèses cristallines grâce à l'analyse des éléments majeurs dans les grenats et les clinopyroxènes a permis de mettre en évidence des

minéraux de compositions distinctes (par exemple un grenat lherzolitique riche en Cr et un grenat webstéritique) au sein d'un seul et même agrégat (e.g. Or1 et Or3).

Cette hétérogénéité minérale est inattendue (les diamants octaédriques renfermant des inclusions de paragénèses distinctes sont rarissimes, Gurney, 1989) et implique soit:

- une rééquilibration différentielle des inclusions par le fluide lors de la cristallisation du diamant.

- un milieu de formation contenant à la fois des grenats formés en équilibre avec des éclogites et d'autres avec des péridotites.

A ce stade de notre travail, la raison d'une telle hétérogénéité reste incertaine. Nous constatons toutefois que de telles variations dans la composition chimique, qu'elles soient initiales ou héritées, empêche d'utiliser les équilibres chimiques entre clinopyroxènes et grenat comme thermomètre. De même, la mesure des isotopes de l'oxygène, ou des isotopes radiogéniques (e.g. Sm/Nd ou Rb/Sr) sur des inclusions groupées n'a, dès lors que ces inclusions sont hétérogènes, plus de sens.

V. CONCLUSIONS

L'étude multi isotopique des framésites a permis de confirmer la formation de ces diamants dans le manteau terrestre, par un processus métasomatique, capable de rendre compte d'une sursaturation importante, propice à la nucléation massive du carbone sous forme de diamant. Nous avons en particulier constaté que les framésites sont riches en azote, élément dont l'incorporation par le diamant est favorisée par une cinétique rapide.

D'autre part notre étude a permis de mettre en évidence les similitudes entre les caractéristiques géochimiques des framésites et celles des diamants octaédriques. Cette dernière remarque permet d'envisager, de manière préliminaire, la contribution de processus métasomatiques dans la formation d'autres diamants du manteau, y compris dans celle des diamants monocristallins. Nous tenterons, dans la suite de ce manuscrit, de tester cette hypothèse.

Enfin, nous avons mis en évidence la grande hétérogénéité chimique des inclusions présentes dans une seule et même framésite. L'analyse des inclusions groupées pour mesurer des éléments présents en faible quantité (les isotopiques radiogéniques par exemple) ou l'utilisation des équilibres chimiques entre grenat et clinopyroxène supposés avoir été piégés à l'équilibre chimique, ne nous paraît, dès lors, pas pertinente.

CHAPITRE IV:
ETUDE MULTI-ISOTOPIQUE D'UNE SERIE DE DIAMANTS
COGÉNÉTIQUES

CHAPITRE IV:
ETUDE MULTI-ISOTOPIQUE D'UNE SERIE
DE DIAMANTS COGÉNÉTIQUES

Article soumis à Earth and Planetary Science Letters

**METHANE-RELATED DIAMOND CRYSTALLIZATION IN THE EARTH'S
MANTLE: STABLE ISOTOPES EVIDENCE FROM A SINGLE DIAMOND-
BEARING XENOLITH.**

E. Thomassot ^{1*}, P. Cartigny¹, K. S. (Fanus) Viljoen² & J.W. Harris³

¹Laboratoire de Géochimie des Isotopes Stables de l'Institut de Physique du Globe de Paris, Université Paris 7, UMR CNRS 7154, 2 Place Jussieu, T54-64 E1, 75251 Paris, Cedex 05, France.

²Group Exploration Macrodiamond Laboratory, De Beers Consolidated Mines Ltd, Southdale, 2135, South Africa.

³ Department of Geographical and Earth Science, Gregory Building, University of Glasgow, G12 8QQ, UK.

* To whom correspondence should be addressed. E-mail: thomasso@ipgp.jussieu.fr

Abstract

Mineralogical studies of deep-seated xenoliths and silicate inclusions in diamonds indicate that there is significant variability in oxygen fugacity within the Earth's upper mantle. This variability is consistent both with the occurrence of reduced (methane-bearing) or oxidized (CO₂/carbonate-bearing) fluids. Invariably, direct sampling of any reduced deep fluids is not possible as they are unquenchable and re-equilibrate with either the surrounding mantle or are affected by degassing. Key information about the nature of such fluids might be found in diamond if it were possible to study a population related to a single source. Usually, diamonds within a kimberlite pipe have different parageneses and can be shown to have formed at different times and depths.

In this work, we studied fifty-nine diamonds extracted from a single diamondiferous peridotite xenolith, with a volume of 27 cm³, from the Cullinan mine (formerly called the Premier mine, South Africa). There is a correlation between the nitrogen contents of the diamonds, which range from 40 to 1430 ppm and the nitrogen aggregation state, which varies from 10 to 85% of IaB defects. This correlation attests to a single time-related population. $\delta^{13}\text{C}$ -values range from -4.2‰ to -0.1‰, with a significant internal variability measured in the largest diamonds. Nitrogen isotope measurements show $\delta^{15}\text{N}$ ranging from -1.2‰ to +7.2‰. Against a global diamond database, the range in compositional heterogeneity for the four parameters noted above is 95%, 75%, 25% and 35% respectively, and this range is on a centimeter scale in the upper mantle. In addition, the striking heterogeneity observed for these diamonds from this small lherzolite nodule may provide an explanation for the lack of correlation among some diamonds in global datasets studied so far.

Correlations between these parameters support direct evidence for diamond formation from methane-bearing fluid(s) residing in the sub-continental mantle at depths > 150 km and $T > 1200^\circ\text{C}$ and reinforces the model of metasomatic diamond crystallization. This work also suggests that the heterogeneous redox state of Archaean cratons may mostly result from the heterogeneous nature of percolating fluids.

I. INTRODUCTION

Diamonds and their encapsulated inclusions are one of the few samples to reach the Earth's surface from great depths (from 150 to > 700km [1, 2]) with the minimum of modification. Due to alteration or disaggregation of diamond's host rocks during their transport by the kimberlite, most diamond studies are undertaken on samples initially recovered directly from kimberlite. Their host rock (peridotites or eclogites) in which they originally formed, are inferred from the mineralogy and chemistry of their inclusions (1% of diamonds has an inclusion). To constrain their origin or geneses ages, a single sample being insufficient, populations of diamonds are made according to the chemical similarity of their inclusions. But, the significance of these populations have sometimes proven difficult to disentangle because of the presence of several diamonds both unrelated in time and/or temperature [3].

Working on diamonds released from a single host rock provides a unique opportunity to study a population originating from a very restricted volume of the mantle, and ensures a similar genetic history (pressure, temperature and mantle residence time). Most diamond-bearing xenoliths are eclogites, which represent a very minor proportion of the Earth's lithospheric rocks. Surprisingly, diamond-bearing peridotitic xenoliths are even more uncommon, with only thirteen samples reported so far ([4-7]). The work presented here focuses on 58 diamonds extracted from a unique peridotite nodule (DO40) [7] recovered from the Cullinan kimberlite, South Africa.

II. GEOLOGICAL CONTEXT AND ANALYTICAL TECHNIQUES

The Cullinan mine is located in the central terrain of the Archaean Kaapvaal craton in South Africa [8] with a preferred emplacement age of 1180 ± 30 Myr [9]. The diamonds for this study were extracted from a 27 cm^3 xenolith, previously described as a harzburgite, now totally overprinted by metasomatism, to give a fertile lherzolite [7]. Diamond crystals from this nodule are colourless to pale brown with variations in shape from octahedra to octahedral aggregates, which in weight, range from 0.0005 to 0.169 carats (0.1 to 33.8 mg). Inclusions, where present, are predominantly sulfides [7].

The nitrogen content and aggregation state were obtained by Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR). Nitrogen spectra were deconvoluted with a precision of $\pm 20\%$ in N-content and $\pm 5\%$ on aggregation state, using coefficient of $16.5 \text{ at.ppm cm}^{-1}$ for A [10] and of $79.4 \text{ at.ppm cm}^{-1}$ for B [11]. Carbon and nitrogen isotopic compositions were

measured after online diamond combustion in an oxygen atmosphere and a temperature of 1100°C [12]. Each measurement required about 1 mg of each diamond, which allowed, in most cases, duplicate analyses. The isotopic compositions are expressed in classic delta notation, (defined as $\delta^{13}\text{C} = \left[\frac{^{13}\text{C}/^{12}\text{C}_{\text{sample}}}{^{13}\text{C}/^{12}\text{C}_{\text{PDB}}} - 1 \right] \times 1000$ for carbon and $\delta^{15}\text{N} = \left[\frac{^{15}\text{N}/^{14}\text{N}_{\text{sample}}}{^{15}\text{N}/^{14}\text{N}_{\text{air}}} - 1 \right] \times 1000$ for nitrogen).

CO₂ produced by the combustion was analyzed for carbon isotopes with a conventional dual-inlet gas source mass spectrometer. Nitrogen was separated from carbon dioxide and any nitrogen oxides reduced to N₂ using a CaO/Cu mixture [13]. Nitrogen concentrations were measured with a capacitance manometer with a precision better than 5% [14]. Nitrogen isotopic composition was analyzed with a specially constructed triple collector static vacuum mass spectrometer directly connected to the extraction line. In addition to blank determinations, ⁴⁰Ar (m/z = 40) was also monitored in the mass spectrometer as an indicator of potential atmospheric pollution for both sample and blank. The blank contribution was below 3 ng of nitrogen and the $\delta^{15}\text{N}$ of the blank was $-11\text{‰} \pm 3\text{‰}$. The accuracy of the measurements, as established on the basis of standard analyses, are better than $\pm 0.1\text{‰}$ and $\pm 0.5\text{‰}$ (2σ) for $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ respectively [12].

Sample	Weight (mg)	[N] IR (at. ppm)	[N] IR (ppm)	%B defects	[N] Mano. (ppm)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)
1	13.8	65	56	30			
2	3.7	60	51	13			
3	33.8						
4	11.8	418	358	81	299	-2.78	4.0
-	11.8	418	358	81	93	-2.82	3.2
5	27.0	178	152	49			
6	18.9	67	58	47			
7	19.3	201	172	71			
8	20.8	225	193	68			
9	25.4	296	254	80			
10	23.1	1226	1050	85	1221	-1.39	3.2
-	23.1	1226	1050	85	826	-1.98	4.3
11	7.8						
12	10.9	59	51	28			
13	9.0	229	197	72			
14	9.0	51	44	30	50	-4.26	-1.1
15	14.4	209	180	58	553	-1.19	7.2
16	6.5						
17	7.3	47	40	13			
18	5.6	168	144	55	149	-2.12	6.8
19	18.5	235	201	65	288	-2.87	6.2
-	18.5	235	201	65	397	-1.70	6.6
20	1.1						
21	?	35	30	13	70	-3.68	2.5
22	11.2	47	40	32	87	-3.29	5.2
-	11.2	47	40	32	185	-3.59	
23	7.0	405	347	85	272	-3.79	-1.2
-	7.0	405	347	85	111	-4.01	0.7
24	7.6	26	22	22	48	-4.06	4.3
25	9.0	64	55	38			
26	9.5	91	78	34			
27	7.7	84	72	38	120	-1.83	5.6
28	7.6	35	30	10	48	-4.03	2.0
29	3.2						
30	6.5	152	130	46			
31	5.4	234	201	57	148	-2.73	5.9
32	7.2	79	67	30			
33	7.8	141	121	50			
34	3.5	80	69	34	127	-2.33	5.6
35	5.4	164	141	50			
36	5.1	59	51	46	60	-3.83	2.4
37	5.3	225	193	57	237	-2.04	6.4
38	3.8	103	88	53	105	-2.82	3.1
39	2.1						
40	2.1	259	222	59	655	-0.84	2.1
41	4.7	105	90	56			
42	3.7	65	55	58	59	-3.57	2.3
43	3.8	66	57	39			
44	4.9	100	86	58			
45	2.4	69	59	51			
46	1.4	76	65	58			
47	0.1	170	145	50			
48	4.7	70	60	39			
49	1.5	132	113	55			
50	2.0	207	178	52	187	-2.42	6.1
51	0.1	82	71	37			
52	0.1	136	117	40			
53	1.6	282	241	80			
54	3.5	99	85	58	67	-3.89	2.6
55	3.7	56	48	43	55	-3.87	3.0
56	2.6	76	65	42			
57	4.0	266	228	61	410	-1.58	7.1
58	2.3	53	45	63	82	-3.97	3.8
59	4.5	83	71	39			

Table IV-1: $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$, N-contents (determined by Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR, and capacitance manometer after bulk combustion, Mano) and percentage of the B species in diamonds from DO40 xenolith.

III. RESULTS

The large range in N-content measurements, from 30 to 1430 ppm \pm 20%, corresponds to 95% of the global variation observed among diamonds ($n \sim 3000$). Nitrogen concentrations are positively correlated with the N-aggregation state (Fig. IV-1), which ranges from 10% to 85% of Type IaB defects (Table 1). Twenty-four of the 58 diamonds covering the full range of N-content were analyzed for coupled C- and N-stable isotope measurements. The $\delta^{13}\text{C}$ -values average -2.8‰, over a range from -4.2‰ to -0.1‰ (Table 1), values which agree well with previous data reported for Cullinan peridotitic diamonds [15]. This range covers 22% of the global variation for $\delta^{13}\text{C}$ in peridotitic diamonds. Compared to the range defined by the population, two duplicate measurements on five samples show little internal variability (from 0 to 1.2‰) and were positively correlated to sample weight. Nitrogen isotope measurements show a $\delta^{15}\text{N}$ range from -1.2‰ to +7.2‰ (with an average of +3.9‰), which represents 35% of the total $\delta^{15}\text{N}$ range, determined for diamonds. For each sample combusted, nitrogen was quantified by manometry and shows a reasonable correlation with the FTIR measurements (see Table IV-1).

The wide ranges in chemical and isotopic compositions displayed by DO40 diamonds, are remarkable, given the small size of the xenolith. There is, for the first time, clear covariance between $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ and N-content on a cm scale in the Earth's mantle. No correlations were found between the original sample size and the geochemical characteristic of each diamond. Present trends differ from previous studies based on either a worldwide diamond analysis [16], or a single zoned diamond [17] (i.e. showing increasing $\delta^{15}\text{N}$ with both decreasing $\delta^{13}\text{C}$ and N-content).

IV. DISCUSSION

IV-1. Nitrogen paleothermometry

Nitrogen is diamond's main crystallographic network impurity [18], strongly bonded with carbon atoms initially through one-to-one substitution. A diffusion on the atomic scale results in the clustering of singly-substitutional nitrogen to form migration clusters initially comprising atomic pairs (IaA diamond) at the My scale - this because of a low activation energy, E_a (~ 5 eV [19]) - and, ultimately, 4 atoms surrounding a vacancy (IaB diamond) at the Gy scale (higher E_a , ~ 7 eV [19-21]). This progression in defect formation (usually

expressed as the %IaB) follows a second-order kinetic law, which reflects the time/temperature history of diamonds [19].

$$1/[IaA] - 1/[N] = (A \cdot \text{Exp}^{-Ea/RT}) \cdot t$$

In the formula, A and R are constants, Ea = the activation energy in eV, N = the total amount of nitrogen ([IaA] + [IaB] = [N]), t = time in seconds, and T = temperature in degrees Kelvin [22].

Assuming a mantle residence of 0.75 billion years (Gy), inferred from diamonds of the same locality and paragenesis [9], a precise isotherm of $1200 \pm 25^\circ\text{C}$ is obtained (Fig. IV-1), which indicates that DO40 diamonds belong to a single population. The reliability of this result is reinforced by the large data scales explored. Note that nitrogen aggregation is more dependent on the T (Exp factor) than on residence time [23]. For example, in the present study, increasing the residence time to 1.2 Gy would change the temperature by less than 15°C ($T = 1185 \pm 25^\circ\text{C}$). Considering the geothermal gradient of the continental lithosphere under Premier [24], this temperature corresponds to a depth of 160 km. This depth places the crystallization of Premier DO40 xenolith diamonds in the continental conductive lithosphere (its base is estimated from P-waves data, to settle at 200 km [25]).

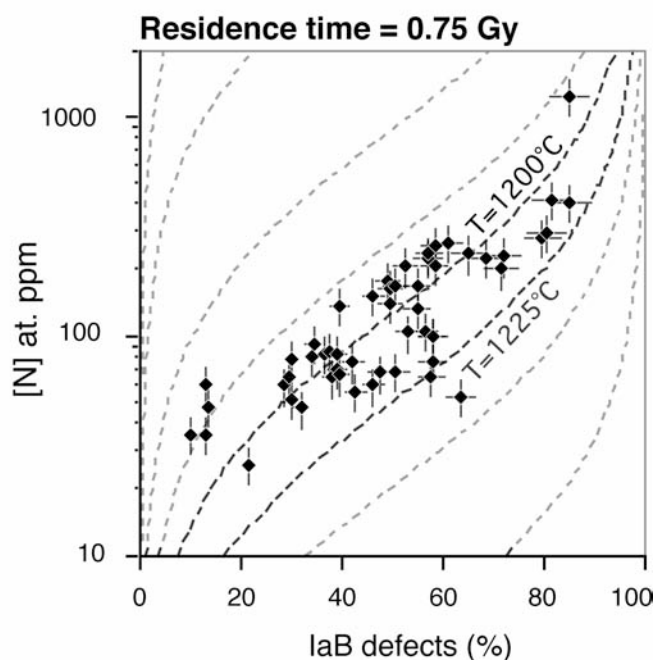


Figure IV-1: Nitrogen content and aggregation state for diamonds from DO40 xenolith.

Errors on IaB defects and N-content are respectively $\pm 5\%$ and $\pm 20\%$ (2σ). Isotherms are inferred from the equation of nitrogen diffusion for a residence time of 0.75 Gy. Note that the assumed residence time does not significantly affect the resulting temperature (see text).

IV-2. Origin of $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ and N-content co-variations.

Isotope variations within and among diamonds could result from a mixing between distinct carbon sources [26]. According to such a model, a first end-member would be N-depleted (N/C < 30 ppm) with $\delta^{13}\text{C} \leq -4.5\text{‰}$, $\delta^{15}\text{N} \leq -5.0\text{‰}$, which is compatible with a mantle-related origin [16, 27, 28]. The second source would be N-enriched (N/C > 1500 ppm) with $\delta^{13}\text{C} \geq 0\text{‰}$, $\delta^{15}\text{N} \geq +7.2\text{‰}$ and this source could be related to subducted carbonates [26, 29]. Mixing produces a linear relationship between $\delta^{13}\text{C}$ ($\propto^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) and N/C ($\propto^{14}\text{N}/^{12}\text{C}$), which is represented in the Fig. IV-2 by the dashed line. With the present data, mixing might account for the $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{15}\text{N}$ co-variations, but would be definitely incompatible with the curved variation noted between $\delta^{13}\text{C}$ and [N] shown in Fig. IV-2. The details noted above neglect potential isotopic fractionation between the diamond and its growth medium. This additional consideration, however, would only correspond to a translation of the true C- and N-isotope compositions of the two mixing end-members (by ΔC and ΔN , see below), but would not affect their relative C/N-ratios. Hence, the observed isotopic variations cannot result from mixing between heterogeneous carbon sources. In our view, the large variations in both the N-contents, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ isotopes within a few cubic centimeters in the Earth's mantle more likely point to stable-isotope fractionation related to diamond growth.

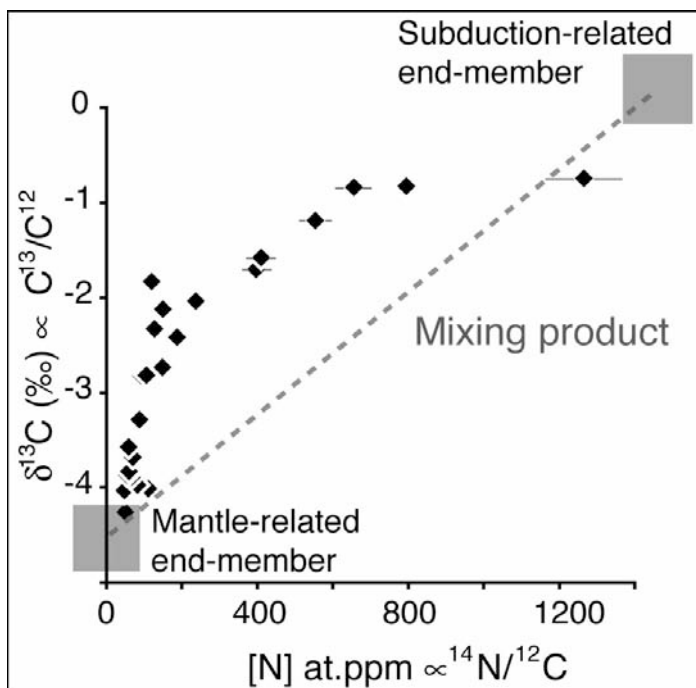


Figure IV-2:

$\delta^{13}\text{C}$ (‰) vs N-content (at. ppm) variations of DO40 diamonds plotted against a mixing model.

Dashed line represents the predicted compositions of diamonds crystallized from a mixing between two distinct carbon sources (represented by the grey box). The straight line trend does not fit these present data.

3D X-ray tomography of an eclogitic xenolith [30], trace element chemistry of inclusions in diamonds [2], investigations on fibrous [31-33] or gems diamonds [16, 34-36], all consider a metasomatic agent in diamond formation. If diamond crystallization occurred from a single homogeneous fluid in an open system (Rayleigh distillation), where minute amounts of diamond formed under isotopic equilibrium, remain isolated from their growth medium, then significant chemical and isotopic fractionation can be expected [37-39]. Limited diffusion within a diamond is supported by recent experimental work [40] and the large isotope variations/correlations among the DO40 population. In a Rayleigh distillation, the C-isotopic composition is related to N-content by the following equation, which predicts a positive linear relationship between $\delta^{13}\text{C}$ and $\ln [N]$ [16]:

$$\ln(N/C) = \ln(N/C)_0 + [(\delta^{13}\text{C} - \delta^{13}\text{C}_0)/\Delta_c] \times (K_N - 1)$$

For the first time, such a relationship is observed in the diamond population of xenolith DO40 and is displayed in Fig. IV-4a.

Modelling $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{15}\text{N}$ and N-content co-variations to diamond crystallization from oxidized carbon-bearing fluid (CO_2 or carbonate), shows that, under isotopic equilibrium, the diamonds formed are depleted in ^{13}C isotopes [28, 41-43] by about 3‰ relative to the original carbon source, because there is a negative isotopic fractionation between diamond and fluid, ($\Delta\text{C} = \delta^{13}\text{C}_{\text{diamond}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{carbonate}} \sim -3.5\text{‰}$ for $T \sim 1200^\circ\text{C}$ [43]). The residual fluid would thus evolve towards less negative $\delta^{13}\text{C}$ values with increasing diamond crystallization (Fig. IV-3). Under these circumstances, the first diamond to crystallize would be nitrogen depleted which implies an incompatible behavior of nitrogen in diamonds (nitrogen partition coefficient K_N being <1). The data also requires that $\delta^{15}\text{N}$ increases significantly in the fluid with increasing diamond crystallization. For the present diamonds, formation from oxidized carbon is unlikely as the incompatible behavior of nitrogen cannot be reconciled with $\delta^{13}\text{C}$ and N-content co-variation, because the N-content variation of the evolving fluid is not significant enough (see Fig. IV-3).

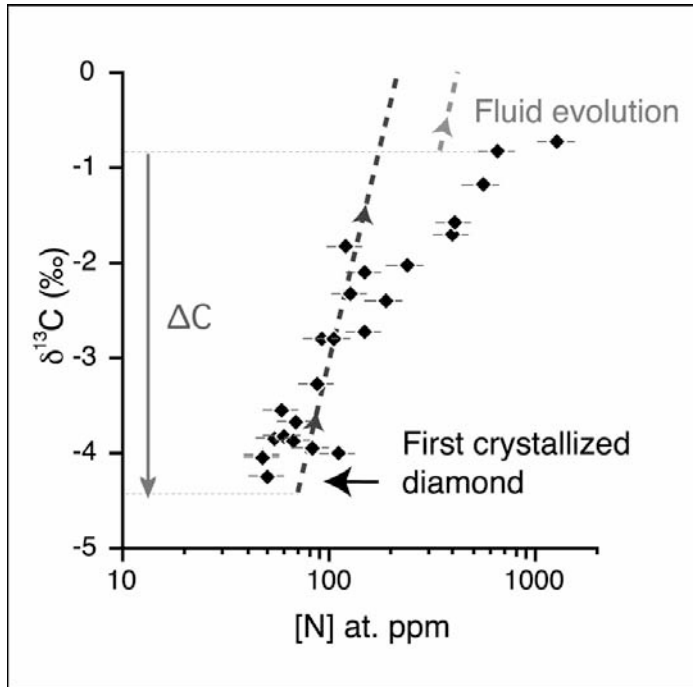


Figure IV-3: $\delta^{13}\text{C}$ (‰) vs N -content (at. ppm, in logarithmic scale) variations expected in a diamond crystallization during a Rayleigh distillation from an oxidized carbon fluid.

Grey and black dashed lines respectively represent the evolution of an oxidized carbon-rich fluid and the evolution of the diamond crystallized in equilibrium with this fluid during a Rayleigh distillation process (open system). The N -content evolution predicted by the model is not significant enough to fit the present data

On an other hand, we considered diamond crystallization from a reduced carbon fluid (CH_4). In contrast to oxidized carbon-bearing fluids, diamond crystallization from methane is enriched in ^{13}C isotopes [28, 42], with $\Delta\text{C} = \delta^{13}\text{C}_{\text{diamond}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{methane}} \sim +1\text{‰}$ for $T \sim 1200^\circ\text{C}$, extrapolated from thermodynamic calculations in the temperature range 0 to 700°C [42] and from the anchor point of $\Delta\text{C} = 0\text{‰}$ for an infinite temperature. It is worth noting that the precision on ΔC is of minor importance: the key point being that ΔC to be positive. It follows, therefore, that the first diamond to crystallize from a methane-rich fluid must be both enriched in ^{13}C -isotopes and also nitrogen. In consequence, both the $\delta^{13}\text{C}$ and N -content of the fluid decrease as diamond crystallization proceeds (Fig. IV-4). The slope of the $\delta^{13}\text{C}$ vs $\ln[N]$ (Fig. IV-4a) is strongly dependent upon the partition of nitrogen, with the model predicting K_N of ~ 2 (i.e. diamonds are two times enriched in N compared to their growth medium). We infer that the fluid had a $\delta^{13}\text{C}_0$ of $\sim -2.2\text{‰}$ before precipitating the first diamond. Modelling the positive correlation between $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ (Fig. IV-4b) gives ΔN of $\sim +1.2\text{‰}$ and an initial $\delta^{15}\text{N}$ of $\sim +7\text{‰}$. Two samples depart from the correlation. They could either result from another growth event (related in time to the main one, according to Fig. IV-1) or be due to an isotope disequilibrium effect related to a nucleation barrier at the beginning of the process. Therefore, diamond crystallization from a methane-bearing fluid is the only possible one that matches the observed trends among the C and N isotopic values as well as the N -contents of the diamonds from xenolith DO40.

Open system precipitation of diamonds can account for the internal N-content and carbon isotopic compositions variability (maximum $\delta^{13}\text{C}$ heterogeneity = 1.17‰) observed in DO40 diamonds (see Table 1). Such mutual variations in geochemical signatures during diamond growth are consistent with precipitation from fluid, reflecting the evolution of the source during the diamond formation event. This conclusion is supported by the clear positive correlation between sample size and the internal geochemical variability (see Table IV-1).

Nitrogen speciation and isotope fractionation in mantle fluid(s), melt(s), or minerals, remain poorly constrained in the mantle at temperatures, pressures and oxygen fugacities under which methane is stable (see [44]). In particular, no nitrogen isotopic fractionation coefficient is available between diamond and any other molecular species. However, if we assume NH_3 to be the closest analogue of nitrogen in diamond (remember that nitrogen is incorporated in diamonds as single N-atoms bonded to three carbons), the ΔN value of 1.2‰ reported in this study is consistent with the theoretical value of 1.4‰ determined at 1200°C for the N_2/NH_3 equilibrium [43].

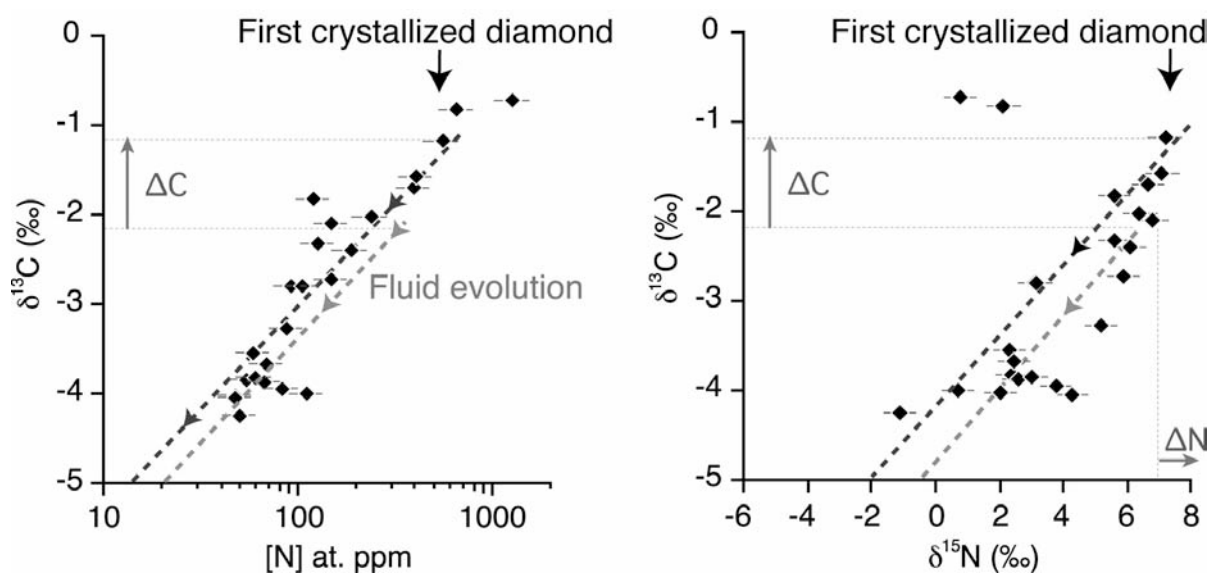


Figure IV-4: $\delta^{13}\text{C}$ versus N-content (4a) and $\delta^{13}\text{C}$ versus $\delta^{15}\text{N}$ (4b) for 24 diamonds from DO40 xenolith.

Grey and black dashed lines respectively represent the evolution of a methane-rich fluid and the evolution of the diamond crystallized in equilibrium with this fluid during a Rayleigh distillation process (open system). Errors in $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ and N-content are respectively ± 0.1 ‰, ± 0.5 ‰ and ± 20 % (2σ). ΔC and ΔN are the equilibrium isotope fractionations of carbon and nitrogen between diamond and methane.

The positive ΔC imply that the $\delta^{13}\text{C}$ of the fluid diminishes as diamond crystallization proceeds. This evolution requires a positive nitrogen isotopic fractionation (Fig. IV-4b) estimated, from the data, to be equal to $+1.2 \pm 0.2$ ‰.

IV-3. Implication for worldwide diamond studies.

Whilst previous studies usually infer diamond formation from oxidized carbon [16, 17, 31, 33, 38, 45-48], the present results strongly indicate diamond crystallization from a methane-bearing metasomatic fluid, a result suggested earlier by Deines, (1980) and Eggler and Baker, (1982) [39, 49].

For many years possible relationships between N-contents, N-speciation, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ of diamonds and the chemical compositions of their inclusions have been suggested and tested [15, 39, 50] in attempts to define a general pattern for diamond formation. The profound variability in these parameters identified here and occurring at the centimeter scale in the Earth's mantle may provide an explanation to the lack of global geochemical correlation among some diamond populations studied so far.

The initial $\delta^{13}\text{C}$ value of -2.2‰ for the parent fluid determined in this study, corresponds to the highest value within the commonly agreed un-fractionated mantle range ($\delta^{13}\text{C}$ from -8 to -2‰ with a median value of $-4.5 \text{‰} \pm 0.5\text{‰}$ as determined from peridotitic diamonds, fibrous diamonds or other mantle related samples [16, 27, 35, 51]) but is incompatible with a derivation from subducted biogenic (reduced) carbon ($\delta^{13}\text{C} < -10\text{‰}$, average $\sim -26\text{‰}$ [26, 29]). The relative abundances of N and C of the parent fluid ($\text{N/C} = 0.4 \times 10^3$) are low compared to the values reported elsewhere for mantle samples ($\text{N/C} \sim 3 \times 10^3 \pm 2 \times 10^3$) [27, 52]. In addition, $\delta^{15}\text{N} \geq +7\text{‰}$ of this fluid differs from mantle-related samples ($\delta^{15}\text{N} = -5 \pm 3\text{‰}$ [27, 35, 51] and overlap with subduction-related samples. The relatively low N/C ratio and the $\delta^{15}\text{N}$ of the diamond source could result from an evolution of the fluid prior to diamond crystallization. They may also suggest that under reduced conditions, nitrogen behaves as a compatible element leading to fluid(s) with low N/C ratios and ^{15}N -enrichment. The origin of the fluid remains unclear but, given that isotopic compositions of DO40 diamonds overlap with worldwide diamonds [51], we suggest that methane-rich fluids could contribute to worldwide peridotitic diamond genesis.

IV-4. On the role of sulfide inclusions in diamond crystallization

Previous studies suggesting diamond formation from carbonates have emphasized an incompatible behavior of nitrogen with respect to diamond [16, 53]. As inferred from the present data, nitrogen does behave as a diamond-compatible element during methane-related growth. Then on average, this type of diamond should be N-enriched relative to

those formed from oxidized carbon. A unique feature, yet unexplained, of sulfide-bearing diamonds is their high N-contents compared to N-contents of silicate-bearing diamonds [50]. If sulfide inclusions are linked to methane-related diamond formation, then the sulfides may either (i) catalyse deep carbon crystallization, (ii) be a preferential nucleus for diamond formation, or (iii) be involved in redox reactions associated with diamond growth [39, 54-56]. A genetic link between methane-related diamonds and sulfides would account for the overabundance of inclusion-bearing diamonds containing sulfides (up to 70% [1]) whereas these minerals are scarce in mantle xenoliths [57]. In support of this proposition, 7 of the 18 inclusions recovered from DO40 diamonds were sulfides [7].

IV-5. Implication for redox state of the Archaean sub-lithospheric mantle

The oxidation state of the Earth's upper mantle varies over at least four log units from FMQ-3 (i.e. three log units below the Fayalite-Magnetite-Quartz buffer) to FMQ+1, with rare samples of cratonic Archaean lithosphere showing extremely reduced oxidation states (as low as FMQ-5) [58-61]. This variability in oxygen fugacity is observed at depths of >150km in deep-seated xenoliths [60] as well as in inclusion-bearing diamonds which may contain either reduced (carbide [61]) or oxidized (CO₂/carbonate [31, 32]) minerals.

To date, only oxidized fluids or melts have been reported [32]. The present study extends mantle sampling to methane-rich fluid in the diamond stability field and confirms the predicted occurrence of reduced carbon at depth [49, 58-60, 62-65], testifying to diamond crystallization over a large range of redox-states (from FMQ-3 to FMQ +1). To date, all fluid/melt(s) evidenced so far in the diamond stability field are oxidized (e.g. kimberlites, fibrous diamonds, Premier kimberlite ranging from FMQ -1 to FMQ +1 [66]). The injection of oxidized material into a moderately reduced, poorly buffered lithosphere [62] predicts an increase in fO_2 through times (since the Archaean), from too reducing (CH₄-bearing), through favorable (diamond-stable) bordering the upper fO_2 limiting the presence of elemental carbon (CCO buffer equilibrium) until too oxidizing conditions (carbonate/CO₂-bearing) are encountered [67].

This study evidences methane-bearing fluids and we propose therefore that the heterogeneous redox state of Archean craton mostly reflects the heterogeneous nature of fluids interacting with mantle rocks (and potentially buffer the fO_2) rather than a secular and unidirectional evolution of the lithospheric mantle oxidation state. Methane-rich and

carbonatitic fluids/melts are likely to migrate through cratonic peridotites, generating multiple redox-fronts, which facilitates diamonds formation [39].

Finally, the presence of methane-related diamonds within the mantle may modify some concepts in diamond geology. Given its high chromium-content, xenolith DO40 was originally a harzburgite that, prior to (or associated with) diamond growth, was overprinted by metasomatism, giving rise to the present clinopyroxene- and garnet-bearing fertile lherzolite. As Cr is insensitive to fluid/melt enrichment(s), this element is used to quantitatively evaluate melt depletion. However, the experimental data from which Cr-immobility is inferred is based on oxidized systems where chromium is present as Cr^{3+} [68]. Whilst experimental data on trace-element partitioning within a methane-rich system at high pressure is still lacking, the possibility that Cr^{2+} might be fluid-mobile needs to be investigated. Also the influence that methane-bearing systems may exercise on general rare earth elements partitioning is unknown. Experimental studies may help our understanding of the metasomatic overprinting on mantle xenoliths or inclusions in diamonds and subsequently lead to a better appreciation of diamond origins.

V. CONCLUSIONS

We have examined a peridotite xenolith (DO40), which is unique because of the 58 diamonds it contains within a volume of only 27 cm³ of the Earth's mantle. Nitrogen paleothermometry shows that the diamonds belong to a single growth event, thus providing an opportunity to study a single diamond population. Geochemical characteristics of these diamonds reveal that the nitrogen content and speciation cover 95% and 75% of the global variation known for diamonds worldwide. $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ and N-content are strikingly correlated. The co-variations measured are consistent with stable isotopic and chemical fractionation related to diamond growth from a methane-rich fluid. The profound ranges of nitrogen, nitrogen speciation, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ measured within this diamond population may provide an explanation for the lack of global geochemical correlations among diamond populations studied so far. Finally, the present study reinforces the model of metasomatic diamond crystallization in the Earth's mantle and provides evidence for the occurrence of highly reduced carbon fluids in the sub-continental lithospheric mantle.

VI. BIBLIOGRAPHY

- 1 J.W. Harris, Diamond Geology, in: The Properties of Natural and Synthetic Diamonds, J.E. Field, ed., pp. 345-394, Academic Press, London, 1992.
- 2 T. Stachel, S. Aulbach, G.P. Brey, J.W. Harris, I. Leost, R. Tappert and K.S.F. Viljoen, The trace element composition of silicate inclusions in diamonds: a review, *Lithos* 77(1-4), 1-19, 2004.
- 3 S.H. Richardson and J.W. Harris, Antiquity of peridotitic diamonds from the Siberian craton, *Earth planet. sci. lett.* 151(3-4), 271-277, 1997.
- 4 S.R. Shee, J.J. Gurney and D.N. Robinson, Two diamond-bearing peridotite xenoliths from the Finsch kimberlite, South Africa, *Contr. Miner. Petrol.* 81(2), 79-87, 1982.
- 5 K.S. Viljoen, P.M. Swash, M.L. Otter, D.J. Schulze and P.J. Lawless, Diamondiferous garnet harzburgites from the Finsch kimberlite, Northern Cape, South Africa., *Contr. Miner. Petrol.* 110, 133-138, 1992.
- 6 J.B. Dawson and J.V. Smith, Occurrence of diamond in a mica-garnet lherzolite xenolith from kimberlite, *Nature* 254, 580-581, 1975.
- 7 K.S. Viljoen, R. Dobbe, B. Smit, E. Thomassot and P. Cartigny, Petrology and geochemistry of a diamondiferous lherzolite from the Premier diamond mine, South Africa, *Lithos* 77(1-4), 539-552, 2004.
- 8 M.J. De Wit, C. Roering, R.J. Hart, A. Armstrong, C.E.J. De Ronde, R.W.E. Green, M. Tredoux, E. Pederby and R.A. Hart, Formation of the Archean continent, *Nature* 357, 553-562, 1992.
- 9 S.H. Richardson, J.W. Harris and J.J. Gurney, Three generations of diamonds from old continental mantle, *Nature* 366, 256-258, 1993.
- 10 S.R. Boyd, I. Kiflawi and G.S. Woods, The relationship between infrared absorption and the A defect concentration in diamond, *Philosophical Magazine B* 69, 1149-1153, 1994.
- 11 S.R. Boyd, I. Kiflawi and G.S. Woods, Infrared absorption by the B nitrogen aggregate in diamond, *Philosophical Magazine B* 72(3), 351-361, 1995.
- 12 S.R. Boyd, A. Rejou-Michel and M. Javoy, Improved techniques for the extraction, purification and quantification of nanomoles quantities of nitrogen gas: the nitrogen content of diamonds, *Meas. Sci. Technol.* 6, 297-305, 1995.
- 13 S.R. Boyd, A. Rejou-Michel and M. Javoy, Noncryogenic purification of nanomoles quantities of nitrogen gas for isotopic analysis, *Anal. Chem.* 66, 1396-1402, 1994.
- 14 S.R. Boyd, I.P. Wright and C.T. Pillinger, Accurate determination of nitrogen concentration by static vacuum mass spectrometer, *Meas. Sci. Technol.* 4, 1000-1005, 1993.
- 15 P. Deines, J.W. Harris, P.M. Spear and J.J. Gurney, Nitrogen and ^{13}C content of Finsch and Premier diamonds and their implications., *Geochim. Cosmochim. Acta* 53, 1367-1378, 1989.
- 16 P. Cartigny, J.W. Harris and M. Javoy, Diamond genesis, mantle fractionations and mantle nitrogen content: a study of $\text{d}^{13}\text{C-N}$ concentrations in diamonds, *Earth Planet. Sci. Lett.* 185(1-2), 85-98, 2001.
- 17 G.P. Bulanova, D.G. Pearson, E.H. Hauri and B.J. Griffin, Carbon and nitrogen isotopes systematics within a sector-growth diamond from the Mir kimberlite, Yakutia, *Chem. Geol.* 188, 105-123, 2002.
- 18 W. Kaiser and L. Bond, Nitrogen, a major impurity in common type I diamonds, *Phys. rev.* 115, 857-863, 1959.

- 19 Y. Evans and Z. Qi, The kinetics of the aggregation of nitrogen atoms in diamond, *Proc. Roy. Soc. London A381*, 159-178, 1982.
- 20 G.I. Cooper, Infrared microspectrometry of diamond in relation to mantle processes, University of London, 1990.
- 21 W.R. Taylor, A.L. Jaques and M. Ridd, Nitrogen-defect aggregation characteristics of some Australian diamonds: Time-temperature constraints on the source regions of pipe and alluvial diamonds, *Amer. Miner.* 75, 1290-1310, 1990.
- 22 G.I. Cooper, M.J. Mandelsohn and J.H. Milledge, High pressure/temperature experiments with natural diamonds, in: 28th International Geological Congress, pp. 14-17, 1989.
- 23 T. Evans and J.W. Harris, Nitrogen aggregation, inclusion equilibration temperatures and the age of diamonds, in: Proceedings of the 4th International Kimberlite Conference, Perth, Australia, 1989.
- 24 M.Q.W. Jones, Heat flow Witwatersrand basin and environs and its significance for the South African shield geotherm and lithosphere thickness., *J. Geophys. Res.* 93, 3243-3260, 1988.
- 25 D.E. James, F.R. Boyd, D. Schutt, D.R. Bell and R.W. Carlson, Xenolith constraints on seismic velocities in the upper mantle beneath Southern Africa, *Geochem. Geophys. Geosyst.* 5, 2004.
- 26 M.B. Kirkley, J.J. Gurney, M.L. Otter, S.J. Hill and L.R. Daniels, The application of C isotope measurements to the identification of the sources of C in diamonds: a review, *Appl. Geochem.* 6, 477-494, 1991.
- 27 M. Javoy and F. Pineau, The volatiles records of a popping rock from the Mid-Atlantic ridge at 14°N: chemical and isotopic composition of gas trapped in the vesicles, *Earth Planet. Sci. Lett.* 107, 598-611, 1991.
- 28 P. Deines, The carbon isotope geochemistry of mantle xenoliths, *Earth-Science Reviews* 58(3-4), 247-278, 2002.
- 29 V. Busigny, P. Cartigny, P. Philippot, M. Ader and M. Javoy, Massive recycling of nitrogen and other fluid-mobile elements (K, Rb, Cs, H) in a cold slab environment: evidence from HP to UHP oceanic metasediments of the Schistes Lustrés nappe (western Alps, Europe), *Earth Planet. Sci. Lett.* 215(1-2), 27-42, 2003.
- 30 D.J. Shulze, D. Wiese and J. Stuede, Abundance and distribution of diamonds in eclogite revealed by volume visualization of CT X-ray scans, *J. Geol.* 104, 109-113, 1996.
- 31 M. Schrauder and O. Navon, Solid carbon dioxide in a natural diamond, *Nature* 365, 42-44, 1993.
- 32 O. Navon, I.D. Hutcheon, G.R. Rossman and G.J. Wasserburg, Mantle-derived fluids in diamond micro-inclusions, *Nature* 355, 784-789, 1988.
- 33 O. Klein-BenDavid, E.S. Izraeli, E. Hauri and O. Navon, Mantle fluid evolution--a tale of one diamond, *Lithos*
Selected Papers from the Eighth International Kimberlite Conference. Volume 2: The J. Barry Hawthorne Volume 77(1-4), 243-253, 2004.
- 34 L.A. Taylor, H.J. Milledge, G.P. Bulanova, G.A. Snyder and R.A. Keller, Metasomatic eclogitic diamond growth: evidence from multiple diamond inclusions, *Int. Geol. Rev.* 40, 665-676, 1998.
- 35 P. Cartigny, T. Stachel, J.W. Harris and M. Javoy, Constraining diamond metasomatic growth using C- and N-stable isotopes: examples from Namibia, *Lithos* 77(1-4), 359-373, 2004.
- 36 P. Cartigny, Stable isotopes and the origin of diamond, *Elements* 1, 79-84, 2005.

- 37 M. Javoy, Extreme isotopic compositions of carbon and redox processes, *Nature* 236, 63, 1972.
- 38 E.M. Galimov, Isotope fractionation related to kimberlite magmatism and diamond formation, *Geochim. Cosmochim. Acta* 55, 1697-1708, 1991.
- 39 P. Deines, The carbon isotopic composition of diamonds: relationship to diamond shape, color, occurrence and vapor composition, *Geochim. Cosmochim. Acta* 44, 943-961, 1980.
- 40 K.T. Koga, J.A. Van Orman and M.J. Walter, Diffusive relaxation of carbon and nitrogen isotope heterogeneity in diamond: a new thermochronometer, *Phys. Earth Planet. Inter.* 139(1-2), 35-43, 2003.
- 41 J.W. Valley, Stable isotope thermometry at high temperatures, *Rev. Min. Geo.* 43, 365-413, 2001.
- 42 Y. Bottinga, Calculated fractionation factors for carbon and hydrogen isotope exchange in the system calcite-carbon dioxide-graphite-methane-hydrogen-water vapor, *Geochim. Cosmochim. Acta* 33(1), 49-64, 1969.
- 43 P. Richet, Y. Bottinga and M. Javoy, A review of hydrogen, carbon, nitrogen, oxygen, sulphur and chlorine stable isotope fractionation among gaseous molecules., *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.* 5, 65-110, 1977.
- 44 M. Roskosz, B.O. Mysen and G.D. Cody, Dual speciation of nitrogen in silicate melts at high pressure and temperature: An experimental study, *Geochim. Cosmochim. Acta* 70(11), 2902-2918, 2006.
- 45 P. Cartigny, J.W. Harris and M. Javoy, Eclogitic diamond formation at Jwaneng: no room for a recycled component, *Science* 280, 1421-1424, 1998b.
- 46 M. Javoy, F. Pineau and H. Delorme, Carbon and nitrogen isotopes in the mantle, *Chem. Geol.* 57, 41-62, 1986.
- 47 I. Loest, T. Stachel, G.P. Brey, J.W. Harris and I.D. Ryabchikov, Diamond formation and source carbonation: mineral associations in diamonds from Namibia, *Contrib. Mineral. Petrol.* 145, 15-24, 2003.
- 48 S.R. Boyd, D.P. Mathey, C.T. Pillinger, H.J. Milledge, M. Mendelsohn and M. Seal, Multiple growth events during diamond genesis: an integrated study of carbon and nitrogen isotopes and nitrogen aggregation state in coated stones, *Earth Planet. Sci. Lett.* 86, 341-353, 1987.
- 49 D.H. Eggler and D.R. Baker, Reduced volatiles in the system C O H: implications to mantle melting, fluid formation, and diamond genesis, in: *High Pressure Res. in Geophys.*, M.H. Manghani, ed., pp. 237-250, Centre Acad., Tokyo, 1982.
- 50 P. Deines, J.W. Harris and J.J. Gurney, Carbon isotopic composition, nitrogen content and inclusion composition of diamonds from the Roberts Victor kimberlite, South Africa: Evidence for ^{13}C depletion in the mantle, *Geochim. Cosmochim. Acta* 51(5), 1227-1243, 1987.
- 51 P. Cartigny, J.W. Harris, D. Phillips, M. Girard and M. Javoy, Subduction-related diamonds? -- The evidence for a mantle-derived origin from coupled d^{13}C - d^{15}N determinations, *Chem. Geol.* 147(1-2), 147-159, 1998.
- 52 B. Marty, Nitrogen content of the mantle inferred from N_2 -Ar correlation in oceanic basalts., *Nature* 377, 326-329, 1995.
- 53 S.R. Boyd and C.T. Pillinger, A preliminary study of $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ in octahedral growth form diamonds, *Chem. Geol.* 116, 43-59, 1994.
- 54 S.E. Haggerty, Diamond genesis in a multiply-constrained model, *Nature* 320, 34-38, 1986.
- 55 P.C. Marx, Pyrrhotite and the origin of terrestrial diamonds, *Min. Mag.* 38, 636-638, 1972.

- 56 M. Chaussidon, F. Albarede and S.M.F. Sheppard, Sulphur isotope heterogeneity in the mantle from ion microprobe measurements of sulphide inclusions in diamonds, *Nature* 330, 242-244, 1987.
- 57 J.P. Lorand, Are spinel lherzolite xenoliths representative of the abundance of sulfur in the upper mantle?, *Geochim. Cosmochim. Acta* 54, 1487-1492, 1990.
- 58 B.J. Wood, L.T. Bryndzia and K.E. Johnson, Mantle oxydation state and its relationship to tectonic environment and fluid speciation., *Science* 248, 337-345, 1990.
- 59 C. Ballhaus, Redox states of lithospheric and asthenospheric upper mantle, *Contrib. Mineral. Petrol.* 114, 331-348, 1993.
- 60 A. Kadik, Evolution of Earth's redox state during upwelling of carbon-bearing mantle, *Phys. of the Earth and Planet. Int.* 100, 157-166, 1997.
- 61 I. Leung, W. Guo, I. Friedman and J. Gleason, Natural occurrence of silicon carbide in a diamondiferous kimberlite from Fuxian., *Nature* 346, 1110-1119, 1990.
- 62 C. Ballhaus, R.F. Berry and D.H. Green, Oxygen fugacity controls in the Earth's upper mantle, *Nature* 348, 437-440, 1990.
- 63 A.B. Woodland and M. Koch, Variation in oxygen fugacity with depth in the upper mantle beneath the Kaapvaal craton, Southern Africa, *Earth Planet. Sci. Lett.* 214, 295-310, 2003.
- 64 H.S.C. O'Neill, D.C. Rubie, D. Canil, C.A. Geiger, C.R. Ross II, F. Seiffert and A.B. Woodland, Ferric iron in the upper mantle and in transition zone assemblages: Implications for relative oxygen fugacities in the mantle, *Am. Geophys. Union Geophys. Monogr.* 74, 73-88, 1993.
- 65 C. McCammon and M.G. Kopylova, A redox profile of the upper mantle and oxygen fugacity control in the cratonic mantle, *Contr. Miner. Petrol.* 148, 55-68, 2004.
- 66 G.C. Ulmer, M. Rosenhauer, E. Woermann, J. Ginder, A. Drory-Wolff and P. Wasilewski, Applicability of electrochemical oxygen fugacity measurements to geothermometry, *Amer. Miner.* 61, 653-660, 1976.
- 67 E.A. Mathez, J.D. Blacic, J. Beery, M. Hollander and C. Maggiore, Carbon in olivine : Results from nuclear reaction analysis, *J. Geophys. Res.* 92, 3500-3506, 1987.
- 68 B.W. Murck and I.H. Campbell, The effects of temperature, oxygen fugacity and melt composition on the behaviour of chromium in basic and ultrabasic melts, *Geochim. Cosmochim. Acta* 50, 1871-1887, 1986.

CHAPITRE V :
ETUDE GEOCHIMIQUE DES DIAMANTS A INCLUSIONS DE
SULFURES.

CHAPITRE V :

ETUDE GEOCHIMIQUE DES DIAMANTS A INCLUSIONS DE SULFURES.

Cent treize diamants, provenant de trois mines distinctes, ont été étudiés. Chaque échantillon a été décrit en détail (poids, couleur, nombre d'inclusions visibles) avant d'être cassé pour extraire, manuellement, la ou les inclusions qu'il contenait. Chaque inclusion (ou fragment d'inclusion) a été isolée, mesurée puis piégée dans une matrice de résine. Après un polissage manuel fin (jusqu'à 1 micron) les sulfures ont été observés par microscopie optique afin de décrire leurs textures en détail, puis caractérisés du point de vue de leur composition chimique par microanalyse X (éléments majeurs et, dans certain cas, traces). Enfin, les compositions isotopiques du soufre ($\delta^{33}\text{S}$, $\delta^{34}\text{S}$ et $\Delta^{33}\text{S}$) ont été mesurées par microsonde ionique.

Parallèlement à l'étude des inclusions, nous avons quantifié la concentration et l'état d'agrégation de l'azote de chaque diamant (par spectroscopie infrarouge) avant de mesurer leurs compositions isotopiques du carbone et de l'azote (par spectrométrie de masse à source gazeuse).

Les textures et les compositions chimiques des inclusions seront présentées et discutées dans une partie rédigée en anglais, qui constitue la base d'un article de pétrologie. Les compositions isotopiques du soufre dans ces mêmes inclusions puis les caractéristiques géochimiques de leurs diamants hôtes seront exposées successivement avant une discussion globale de l'ensemble des résultats obtenus.

I. PETROLOGY OF SULFIDE INCLUSIONS DIAMONDS

Sulfides inclusions have been extracted from 113 gem diamonds from the mines at Jwaneng (Botswana), DeBeers Pool (Kimberley) and Koffiefontein (Kapaal craton, South Africa). Sulfide inclusions in diamonds (SIDs) consist generally of the assemblages of pyrrhotite (Po), pentlandite (Pn) and chalcopyrite (un-mixed texture) (Cp). This Po-Pn-Cp assemblage has been previously mentioned in eclogites and magmatic sulfides. Rarer samples (n=6) are monosulfide solid solution (MSS). Major and trace element analyses were performed in 155 SIDs. Un-mixed sulfides, depleted in nickel (<12 wt%) and enriched in copper (> 5 wt%) have an eclogitic affinity (E-type sulfides), whereas MSS show a relative high compatible element content (Ni-content > 15.4 wt %; Se-content > 260 ppm) testifying of their peridotitic affinity. Cr is present in MSS (Cr > 0.16 wt %) whereas E-type sulfides are devoid of Cr. Because Ni-content of sulfides inclusions in South African diamonds vary continuously from ~1 to ~35wt% without any clear break, we emphasize the leading role of Cr-content in SID paragenesis identification. Chemical composition of E-type SIDs implies they are close to their solidii within the diamond stability field, whereas P-type sulfides, because of their texture, are within their solidii from depth to the surface. The overabundance of sulfide in diamonds suggests that diamond could nucleate on sulfides. Rheological difference between E- and P-type sulfides when entrapped by their host diamond (directly related to their chemical composition) could influence diamond nucleation and therefore provide an explanation for E-type overabundance of sulfides in diamonds. Moreover, Cr²⁺ content of MSS implies a highly reduced growth medium for diamond crystallization.

Key words: Sulfide inclusions ; diamonds ; Pyrrhotite ; Pentlandite ; Chalcopyrite ; Monosulfide solid solution ; Fe-Ni-Cu-S system; Eclogite; Peridotite ; Redox conditions.

I.1. INTRODUCTION

Sulfide is one of the most frequent minerals associated with diamonds as an inclusion entrapped during diamond growth in the Earth mantle, (Harris, 1992). One of the key pieces of information necessary in diamond studies (and, by extension, to the understanding of the deep Earth), is the identification of the diamond host rock. Unfortunately, due to disaggregation and alteration of the host rocks peridotite and eclogite during transport by and within the kimberlite, diamond paragenesis is inferred solely from the mineralogy and chemistry of the inclusions.

As sulfide petrological properties are strictly different from the surrounding silicates, these minerals give crucial information relevant to the understanding of global Earth's formation and evolution. These minerals are able to concentrate both highly siderophile elements (HSE) as well as siderophile/chalcophile elements, (e.g. highly compatible elements such as nickel, platinum group elements (PGE), as well as Re) and could provide important information complementary to the lithophile elements of the silicates within the deep Earth. Sulfide studies also provide an opportunity to date mantle processes using Re-Os systematics.

To date, most samples of primary mantle-related sulfides have been obtained from ultramafic xenoliths transported from depth by kimberlitic and basaltic lavas from which they have been recovered. In the present study, mantle sulfides from diamond have been studied petrographically and through their chemical and isotopic compositions.

Sulfur is very sensitive to (i) potential metasomatism, because being a highly mobile element, it is likely to be involved in fluids, which could affect mantle rocks, (ii) melting processes and (iii) oxygen and sulfur fugacities which evolve during mantle rock exhumation (Lorand et al., 1989 ; Eggler and Lorand, 1993). In consequence, mantle sulfides from xenoliths in orogenic and abyssal peridotite or, in some rare cases, eclogites are possibly altered either through leaching by metasomatic agents (and thereby possibly record enrichment and/or depletion events, (Navon et al., 1988)), or by late stage events in kimberlite. In addition, sulfide phases may undergo crystallographic modifications, chemical and isotopic re-equilibrations leading to Fe, Ni and Co exchange between sulfide and adjacent olivines or pyroxenes during P/T evolution. Therefore, minerals extracted from such host rocks do not evolved in a closed chemical system and, therefore, cannot be considered as primary minerals because of the possibility of a secondary overprint.

One way to ensure a primary origin, free from chemical alteration, is to protect the sulfide from its original growth medium (the upper mantle) en route to the surface. Diamond is an appropriate robust container because it is hard and unalterable, formed at depths greater than 150 Km, and is metastable over a wide range of thermodynamic conditions.

Most of the studies dedicated to sulfide inclusions in diamonds (SIDs) concern their isotopic and chemical compositions (Chaussidon et al., 1987 ; Rudnick et al., 1993 ; Bulanova et al., 1996 ; Farquhar et al., 2002 ; Westerlund et al., 2004), while paying little attention to the petrographical and petrological characteristics of sulfide inclusions. Here we report a most comprehensive study of 155 sulfides from 113 gems diamonds from three different mines. An origin and geological history of these sulfides will be proposed, combining different textures with more than 1500 microprobe analysis, thereby providing a complete knowledge of our samples. Such a study better constrains the pressure/temperature history of these sulfides in the Earth's mantle and, therefore, broadens our knowledge of diamonds ascent to the Earth's surface.

I.2. SAMPLING

I.2.1 Geological context

Samples analyzed in the present study, originate from three distinct diamondiferous kimberlitic pipes of the Kaapvaal craton: Jwaneng (Botswana) and Kimberley Pool and Koffiefontein (South Africa, see Figure V-1). These mines were selected (*i*) in order to try and cover both eclogitic and peridotitic diamond paragenesis, (*ii*) because there were differences in both the genesis ages of the sulfide inclusions and the kimberlite emplacement ages and (*iii*) because the three kimberlites are linked to different geodynamic events.

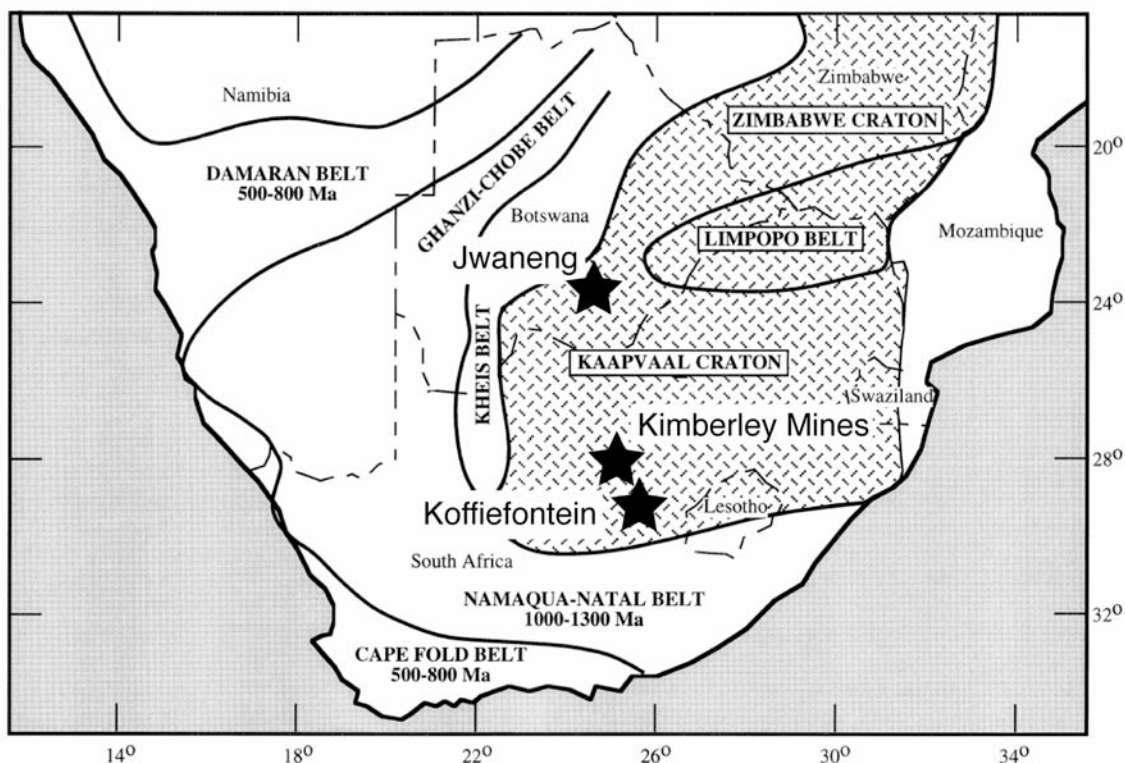


Figure V-1: Schematic geologic map of the Kaapvaal craton (after Pearson et al., 1998). Koffiefontein (Kf); Jwaneng (Jw); Kimberley Pool (Kp). See text for further information.

a) Diamonds origin and description

Characteristics of each mine and of their diamonds are detailed below.

Jwaneng:

The Jwaneng kimberlite DK2 belongs to a cluster of 11 pipes, located in southeastern Botswana, on the Kaapvaal craton. This kimberlite field yielded at least, two ages of emplacement. U-Pb dating on zircons reveals a Permian age of about 240 Ma, and an older eruption during the Archean (2.5 Ga (Griffin et al., 2000)).

Jwaneng produces a significant proportion of polycrystalline diamonds as well as cubes (Schrauder and Navon, 1993 ; Kirkley et al., 1994). The large majority of the remaining diamonds are octahedra which, from the mineralogy of their inclusions, have an eclogitic affinity, (Deines et al., 1997).

Fifty-six samples, recovered during three different extraction campaigns (1994, 1995 and 2000) were selected for the present study. The colorless to pale brown octahedral diamonds range from 40 to 160 mg. The internal flawness of these samples permits to clearly

identify sulfide inclusions and their surrounding rosette fractures. Inclusions are 150-200 microns large in average.

Kimberley Pool:

Kimberley pool was emplaced into the Kaapvaal craton 85 Ma ago (Allsopp et al., 1989). This group I (basaltic) kimberlite, belongs to a cluster of four diamondiferous pipes (namely DeBeers, Dutoitspan, Bultfontein and Wesselton), which overlies an unusually thick section of continental lithosphere (James et al., 2004). These pipes were emplaced into the Kaapvaal craton 85 Ma ago (Allsopp et al., 1989). Silicate inclusions from Kimberley diamonds are characterized by harzburgitic compositions (>90%) with lesser abundances of eclogitic parageneses. Sm/Nd analyses on multiple garnet inclusions (Richardson et al., 1984) gave a model age of 3.2-3.3 Ga for the peridotitic diamonds. A recent study using Re/Os chronometry (Richardson et al., 2001) on single eclogitic sulphide inclusions gave an age of 2.9 Ga for this paragenesis.

We studied 35 sulfide-bearing Kimberley Pool diamonds. They ranged from 44 to 156 mg in weight and mostly consist of colorless dodecahedra with some octahedral aggregates. These diamonds were less regular than at Jwaneng. The Kimberley pipes have been mined for over a century and are now closed. The present work, therefore, is probably the last sulfide inclusion study from this historic locality.

Koffiefontein:

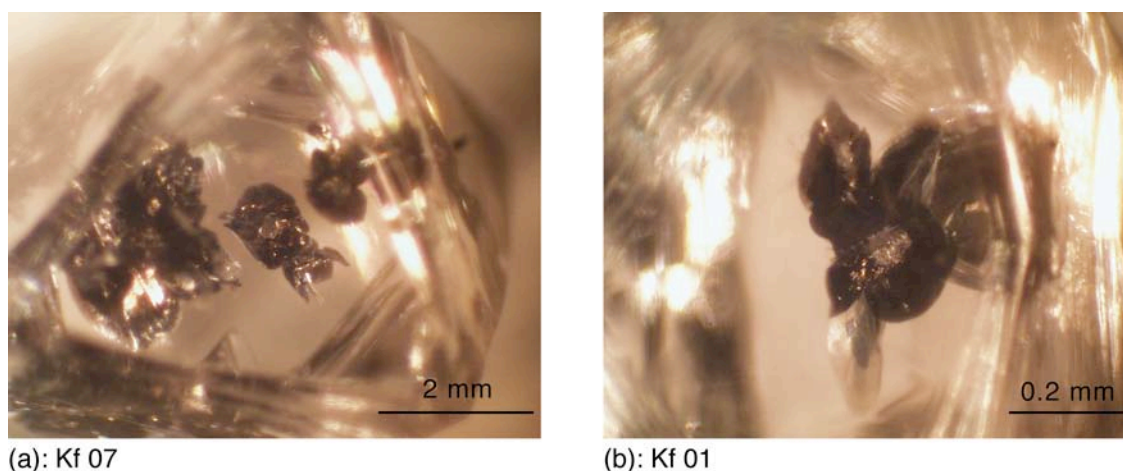
The Koffiefontein kimberlite pipe is located 100 km south west of Kimberley towards the Kaapvaal craton margin, in the town of Koffiefontein, Orange Free state. This kimberlite, is one of the largest circular pipe in South Africa and belongs to the Group I (basaltic) kimberlite suite, which erupted 90.4 Ma ago (Rickard et al., 1989). In Koffiefontein, 0.6% of diamonds contain one or more inclusions and sulfides represent 42% of these inclusions (Pearson et al., 1998). The remaining inclusion population comprises silicate minerals, 93% of which have peridotitic affinity (Deines et al., 1991 ; Deines and Harris, 1995) the 7% being clearly associated to eclogite.

The Koffiefontein diamond samples provided for the present study (n=24) are smaller than at Jwaneng and Kimberley pool, ranging from 5.4 to 17.2 mg. Crystals are colorless to brown and are more resorbed than in Kimberley and Jwaneng samples with some diamonds having irregular shapes. Accordingly sulfides inclusions and their surrounding fracture are

not always clearly visible.

I.2.2 Sulfide extraction and preparation

155 sulfides were extracted from 113 diamonds. Sulfide inclusions usually consist of a 100 to 200 micron sized grain in the middle of a black rosette fracture (Figure V-2) the latter resulting from the differential expansion between sulfide and host diamond during their ascent through the lithosphere. In the present study up to three non-touching sulfides were found in a single diamond (Figure V-2a) Special attention was paid to ensure that the sulfides used in this study were those which did not have fractures to diamond surfaces, in order to extract only sulfides not chemically re-equilibrated after their entrapment within the diamond.



(a): Kf 07

(b): Kf 01

Figure V-2: Sulfides inclusions enclosed in a pale brown resorbed octahedral diamond from Kimberley Pool (a:Kp 07, 50 mg and b:Kp 01, 152 mg). (a): three independent inclusions in a same host diamond from Kimberley Pool. (b): a sulfide inclusion (white mineral), is clearly visible in the middle of a black rosette fracture system.

Sulfides were extracted by hand, after breaking the diamond in a purpose made crusher. According to their host diamond size, sulfide inclusions are smaller in Koffiefontein (30 to 120 microns, with a few as large as 200 microns), than in Jwaneng (150 to 200 microns). Kimberley Pool provided the largest inclusions ranging from 100 to more than 400 microns in size, making them clearly visible in the middle of complex fracture networks (see Figure V-2).

Sulfides inclusions usually fall apart into a few pieces when liberated from their host diamond. At this stage, we note that most preserved fragments show a typical octahedral

shape (see photography below). Each fragment was optically identified, picked up and measured. Samples were mounted in epoxy rings, and initially hand-polished using a wet-and-dry sandpaper to expose the inclusion to the surface of the ring. Using a standard pella polishing disk with diamond polishing paste from 6 to 1 microns, the final hand polish was accomplished.

I.3. ANALYTICAL TECHNIQUES

To begin with, SIDs were studied using reflected light microscopy. Microphotographs were taken at magnifications ranging from $\times 20$ to $\times 1000$, using a CDD camera adaptor and videocapture software on the microscope.

Major and trace elements of the sulfides were determined using a CAMECA SX100 electron microprobe in Centre d'Analyse par Microsonde-PARIS (CAMPARIS). The analyzes were performed with an accelerating voltage of 15 kV and a current of 40 nA. The focused beam lead to an analysis volume smaller than $1\mu\text{m}^3$. Counting times were 10 s on the peak and 5 s for the background on each side of the peak for each element. Raw data were converted into wt% using natural standard minerals (pyrite for S) and synthetic compounds for Fe, Ni, Cu, Co and Cr. The accuracy of these concentrations is better than $\pm 0.1\%$. The uncertainties given in Table V-2 are derived from counting statistic and the minimum detection limits are given at the 2σ level.

Selenium was found as a trace element in our samples and this element was measured on the electron microprobe with an accelerating voltage of 30 kV. As the sulfide surfaces were brittle, the sample would not hold the high intensity of current required for trace-element quantification, in a single analysis. We therefore summed 10 measurements (counting time being fixed to 80 s for each measurement, leading to 800 s in total) performed with a current of 100 nA. Results are presented with uncertainties ranging from 29 to 60 ppm. Detection limits range from 34 to 69 ppm (Table V-3).

I.4. RESULTS 1: TEXTURAL ANALYSIS

In the diamond stability field, (deeper than 140Km, $T > 950^\circ\text{C}$, $P > 4\text{GPa}$), sulfide are stable as homogeneous mono sulfide solid solutions (MSS) (Craig, 1973). When extracted from their host diamond, polished surfaces of sulfide inclusions reveal complex sulfur-rich

phases, which result from sub-solidus chemical re-equilibrations. Precise observations of SID therefore allow a better understanding of diamond ascent to the Earth's surface.

“The interpretation of ore textures is the most maligned, most difficult, and most important of the study of sulfide minerals (Barton, 1970)”

The principal textures observed within the SID collection are now described. The most typical textures are illustrated in annex 3. Basically, SIDs are composed of Fe- Ni- Cu- S-rich assemblages.

Major phases presents in SIDs are:

- pyrrhotite (Po , $Fe_{1-x}S$)
- pentlandite (Pn , $(Fe,Ni)_9S_8$)
- Cu-rich phases (chalcopyrite (Cp , $CuFeS_2$) and cubanite (Cb , $CuFe_2S_3$))
- monosulfide solid solutions (MSS1 and MSS2)

With a minor occurrence of pyrite (Py , FeS_2), mackinawite (Mw , $Fe_{(1-x)}S$), bornite (Bo , Cu_5FeS_4), magnetite (Mt , Fe_3O_4) and iron oxi-hydroxide ($FeO(OH)-H_2O$).

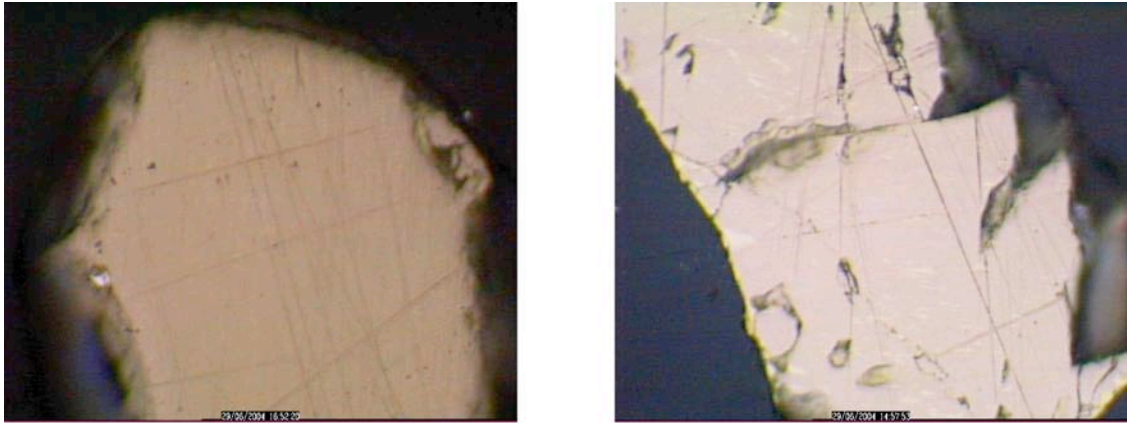
Two main assemblages characterize SDIs: (i) $Po + Pn + Cp$ and (ii) $MSS \pm Pn \pm Cu$ -rich sulfides.

I.4.1 Pyrrhotite- Pentlandite-Chalcopyrite assemblages

The general framework of the sulfides made-up of these three minerals is an intergrowth of Po and Pn , with Cp occurring around the inclusion rim.

a) Pyrrhotite (host matrix)

Po phases are dominant in SIDs and represent the host matrix of the Po - Pn - Cp assemblage (see Figure V-3). Homogeneous Po matrix is grey (Jw94 3, Jw95 25, Kp 21) to rosy (Jw00 4, Jw00 7) colored. No any pure Po phase has been observed in Kf sulfides.



(a): Jw95 3f

(b): Jw00 4a

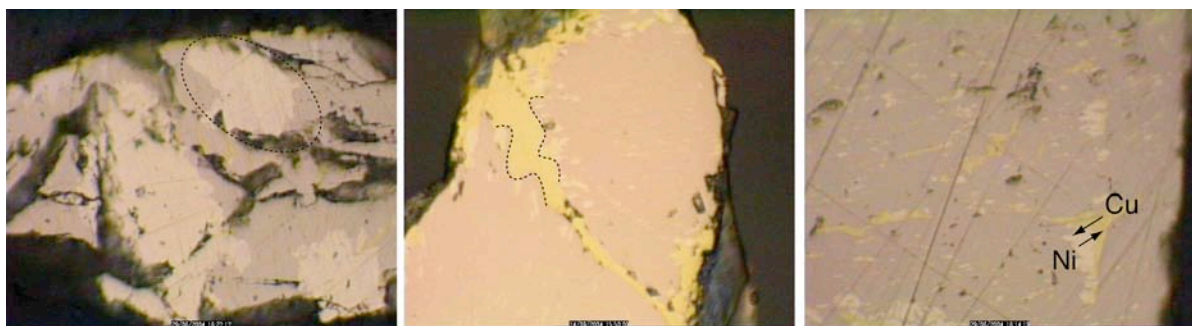
Figure V-3: Pyrrhotite host matrix in SIDs.

b) Pentlandite

Pentlandite is pale white to yellowish in reflecting light microscopy. It occurs as several generations of bodies (Kelly and Vaughan, 1983), directly exsolved from a preexisting MSS:

- Massive bodies (Pn_I): large (~10microns) minerals isolated inside the Po host matrix (see Figure V-4a)
- Coarse flames (Pn_{II}) in Po matrix
- Minute (<5µm) blebs (Pn_{III}) in Po matrix

Pentlandite crystallization can occur on chalcopyrite rims (Jw95 16e, 18a, Kp24b) or veins (Kp25b), which plays, in that case, a crystallization front role (Figure V-4b). Cu and Ni can be thereafter exchanged, between Cp en Pn by migration (at high T, Pn contains Cu and Cp contains Ni up to 15 wt% at 600°C, with decreasing T, Cu and Ni diffuse like illustrated in Figure V-4c). Crystallization of Pn along Cp can produce either regular rims (Jw95 16e) or a flame texture (Jw00 7, Jw95 18a, Jw95 21a, Kp 25).



(a): Jw95 5

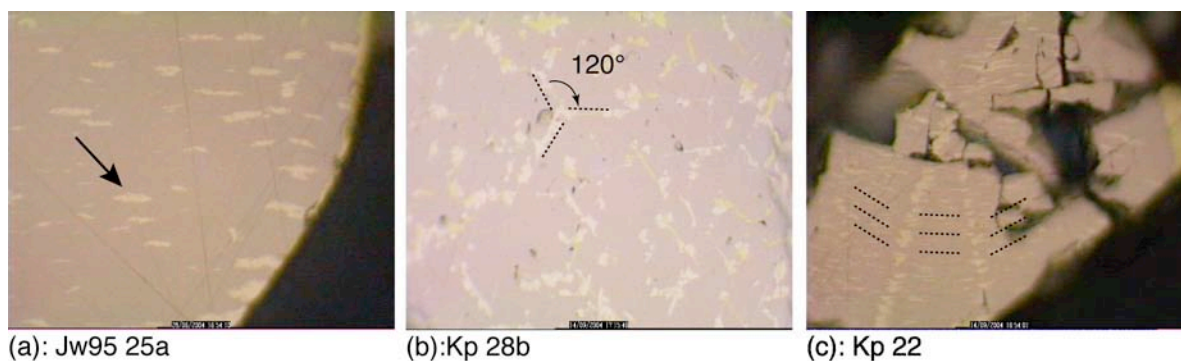
(b): Kp 25b

(c): Jw95 7a

Figure V-4: Pentlandite exsolutions. (a): coarse bodies (Pn_I); (b) Flames like Pn formed by nucleation upon Cp channel; (c) Pn nucleation possible chemical exchange between pr-existing Cp and Pn.

The largest part of Pn is directly exsolved from a nickeliferous preexisting MSS. Blebs are frequent, from coarse linear blebs (Pn_I Figure V-5a) to oriented blebs, mostly parallels to Po cleavages (showing 120° orientation, Kp 19, Kp 28b and Kp 29). Fine linear blebs can also crystallized inside dislocation walls (high energy barriers) previously formed under stress (kink bending, see Figure V-5c) .

Finally, two SIDs show a rare structure of epitaxial overgrowth (see Figure V-5b) :Pn occurs as tri-radiate overgrowth, forming stars. This texture has been described by (Francis et al., 1976) and is interpreted as the result of Pn exsolution parallel to crystallographic planes of Pyrrhotite ((111) and (110) planes of Pn parallel to (00.1) and (10.0) planes of the Po).



(a): Jw95 25a

(b):Kp 28b

(c): Kp 22

Figure V-5: Pentlandite exsolved into the Po matrix. (a) Oriented blebs; (b) Epitaxial overgrowth along Po preferential cleavages; (c) Linear blebs along dislocation walls (kink bending).

c) Chalcopyrite

Chalcopyrite makes up the Copper enriched end member of phases occurring in sulfide inclusions in diamonds. Cp is yellow in reflected light and occurs as rims (or veins) and lamellar shape.

Most of the Cp occurs as rims surrounding the sulfide inclusions (i.e. Jw95 16-18, Kp 7-16-24-25). These rims mostly have the euhedral shape (Figure V-6a). They are homogeneous and the other phases never cut them, which testifies of an early exsolution (at high temperature) with respect to the other phases. In some cases, chalcopyrite channels cut across the inclusion (Jw95 21, Jw00 7, Kp15-25). Depending on the orientation of the polished section, the Cp is preferentially orientated at 120° directions during exsolution from MSS (Figure V-6b).

A other generation of chalcopyrite is disseminated as fine lamellae within the pyrrhotite. These fine exsolution can be parallels to each other (Kp29, Jw95 5), be “en echelon” (Jw95 2) or displaying an epitaxial pattern of intergrowth in the Po (Kp28). In some

cases, fine lamellar intergrowths grade into more massive chalcopyrite bodies (Jw95 7a, Kp11). In addition lamellar Cp is always associated with Pn.

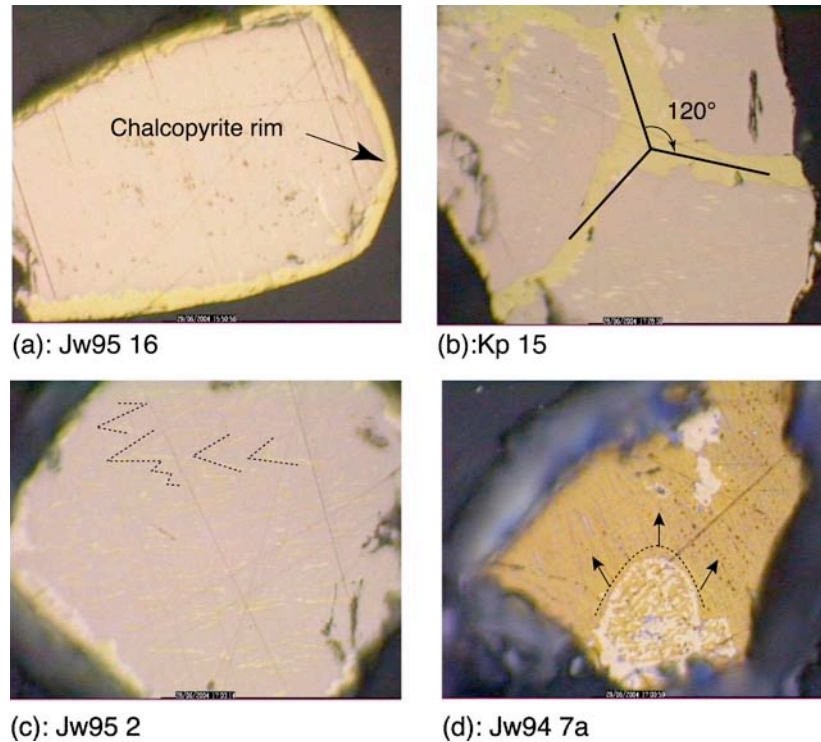


Figure V-6: Chalcopyrite exolution in SIDs. (a): Cp rims surrounding the Po-matrix; (b): Cp channel showing a preferential emplacement along Po crystallographic plans; (c) “en echelon” lamellae; (d) simultaneous intergrowth (eutectoid) of Cp and Bornite (Cu_5FeS_4).

d) Minor phases

Some minor phases have been observed, corresponding to extreme chemical compositions of the chemical system. We rapidly report their texture and chemical composition.

Three inclusions extracted from Jw 94 7 show a fine pentlandite lamellar texture in an ochred massive matrix of bornite (Cu_5FeS_4). This texture results from a low temperature eutectic crystallization of the two phases in the solid state (see Figure V-6d).

In Kp 14, a massive body of mackinavite (Fe_{1+x}S) is associated with homogeneous grey Po, (see Figure V-7a).

Finally, some products of alteration were observed but only in SIDs from Kimberley Pool and Koffiefontein. They consist of fine micrometric intergrowths of Fe-oxyhydroxide and magnetite (Fe_3O_4) within residual Cp and Pn (Po is less affected by this alteration).

These secondary minerals replace pre-existing sulfides, in some cases preserving the euhedral shape of the SID (i.e. pseudomorphosis, see Figure V-7d).

Fe-oxyhydroxides and magnetite are respectively light grey (with a very low reflectivity) and black in reflecting light and are typical of the deuteritic oxidation (in the solid state) of pre-existing Po (as seen in specimens Kp 8-12-16-19-21). Note that two inclusions recovered from a same diamond are not necessarily both altered (see Kf 16 and discussion).

The presence of such alteration products implies that some diamonds were fractured (even though no fractures linking the inclusion to the surface had been identified before crushing the diamonds).

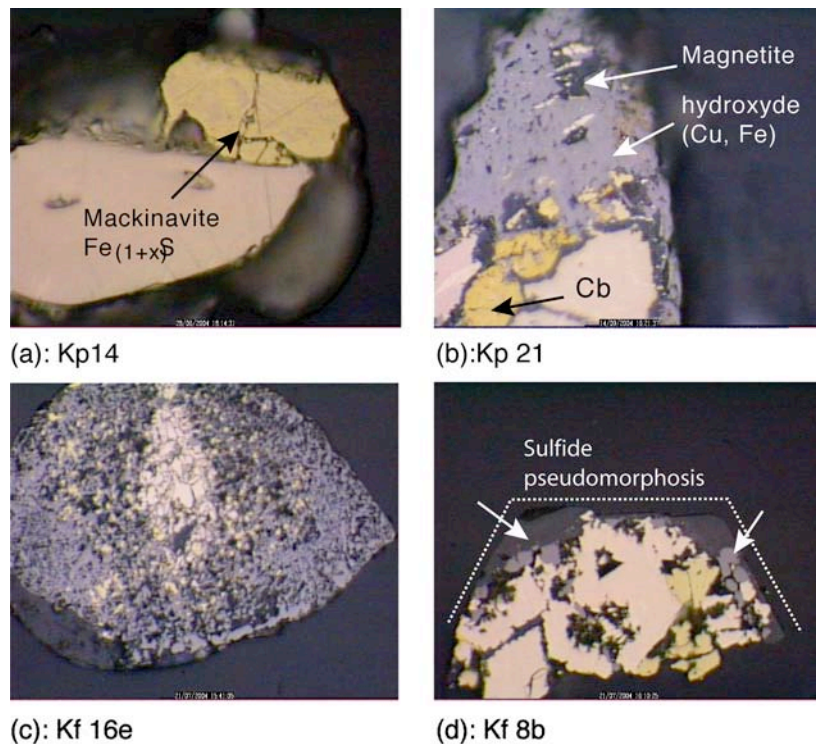


Figure V-7: Minor phases present in SIDs. (a): Mackinavite ($Fe_{(1+x)}S$); (b) Alteration of pre-existing cubanite ($CuFe_2S_3$) to hydroxyde ($CuFe_2S_3 Mg(OH)_2$) + Magnetite; (c),(d): Alteration of Po to hydroxide and magnetite. Note that the euhedral form of the sulfide is preserved.

I.4.2 Monosulphide solid solution \pm Pentlandite +Cubanite

The host matrix of some Koffiefontein SIDs, is a monosulfide solid solution with cubanite (Cb, $CuFe_2S_3$), occurs instead of Cp, as rims (Kf 9, 16, 21) or coarse bodies (Kf 12), or flame-like bodies. Cb, which result from the exolution of an intermediate solid solution (Iss), at high temperatures, appears as a coppery yellow phase in reflecting light microscopy.

Some large Pn exsolution have also been observed within these inclusions (Figure V-8).

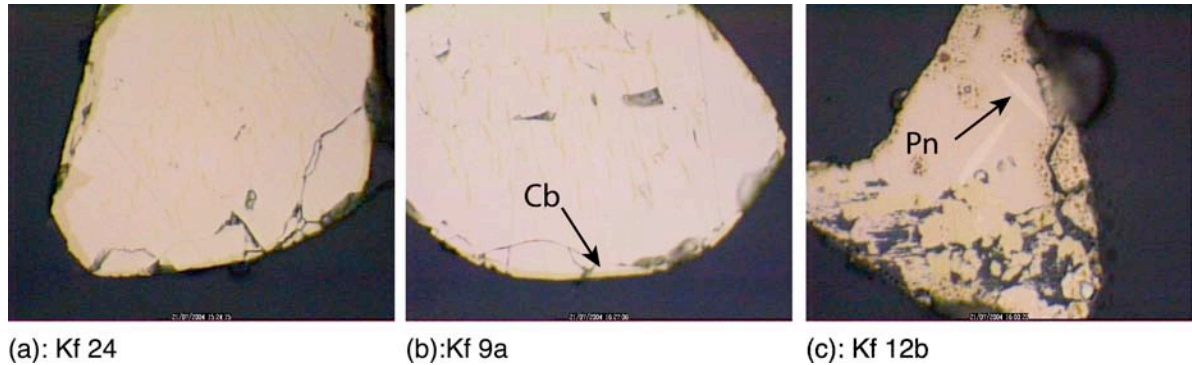


Figure V-8: ($MSS_1 + Cb$) assemblages in Koffiefontein diamonds. Yellowish phase is cubate, occurring as surrounding rims (a) or blebs inside the MSS_1 (b). Pentlandite blebs are associated with MSS_1 and Cb (c).

I.4.3 Homogeneous MSS SID (intergrowth of MSS_1 and MSS_2)

In some rare cases ($n=6$, observed in SIDs from the three mines), SIDs consist of intergrowths of two solid solutions of Po. MSS_1 is greyish whereas MSS_2 is characterized by a pinkish tint. This two types of MSS overlap and show a granular surface, giving a homogeneous emulsion-like texture (see Figure V-9), unlike the exsolved textures described above.

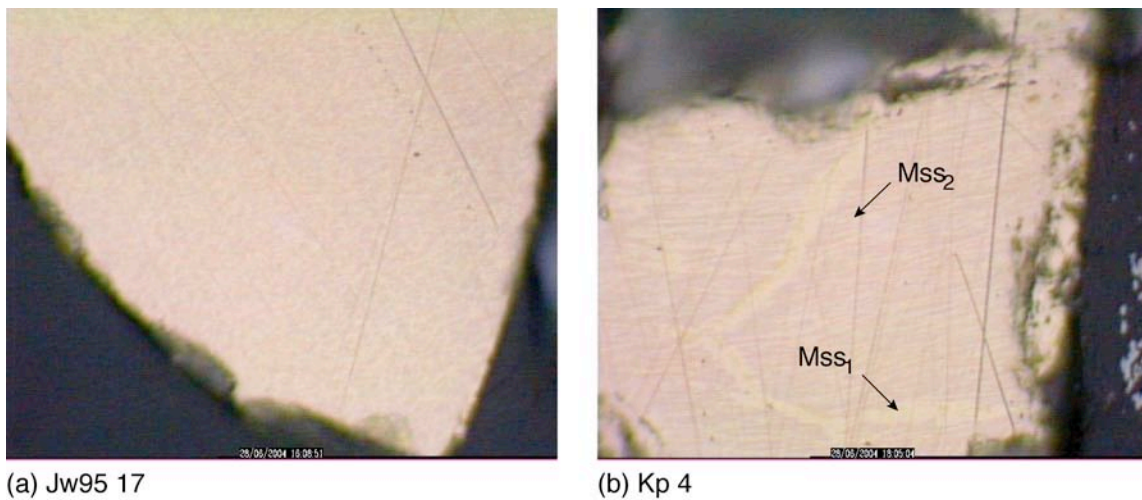


Figure V-9: Intergrowth of Po-solid solutions (MSS_1 : greyish and MSS_2 : pinkish) showing a granular surface.

I.5. RESULTS PART 2: CHEMICAL COMPOSITION OF SULFIDE INCLUSION IN DIAMONDS

We performed 1615 major element analyses on SIDs (see annexe 4). Representative analyses are summarized for each mine in Table V-2. The main goal of this section is to characterize pure phase composition. Nevertheless, because phases are finely intergrown, it was not always possible to analyse pure phases.

I.5.1 Major element of pure phases

The quaternary system Fe-Ni-Cu-S comprises a large number of minerals, at least 40 different phases being identified since pioneering work in the early sixties (Craig and Kullerud, 1969). Eight main phases are use in the present study, to describe polyphase assemblages in the SIDs. Their major element compositions are summarized in the Table V-1:

	Py (FeS ₂)	Po monoclinic (Fe₇S₈)	Tr (FeS)	Cp (CuFeS₂)	Pn ((Fe,Ni)₉S₈)	Cb (CuFe₂S₃)	MSS 1	MSS 2
S	53.4	39.6	36.6	35	33.3	35	38.1→39. 6	39.7→40. 2
Fe	46.6	60.4	63.4	31	20 → 45	42	34.3→39. 7	48.7→50. 9
Cu	0	0	0	34	0	23	0→0.3	0.1
Ni	0	0	0	0	21.7→46.6	0	20 →27	9.3→10.3
S/Metal	1.14	0.66	0.58	0.54	0.5	0.54		
Cu/(Cu+Fe)	-	-	-	0.52	-	0.36	-	-
Ni/(Ni+Fe)	-	-	-	-	0.7→0.33	-	0.34→0.4 4	0.15→0.1 7

Table V-1: Theoretical major element content (in wt%) of the major sulfide phases (MSS₁ and MSS₂ compositions are inferred from (Lorand and Conquere, 1983)). Major phases of SIDs are noted in bold characters.

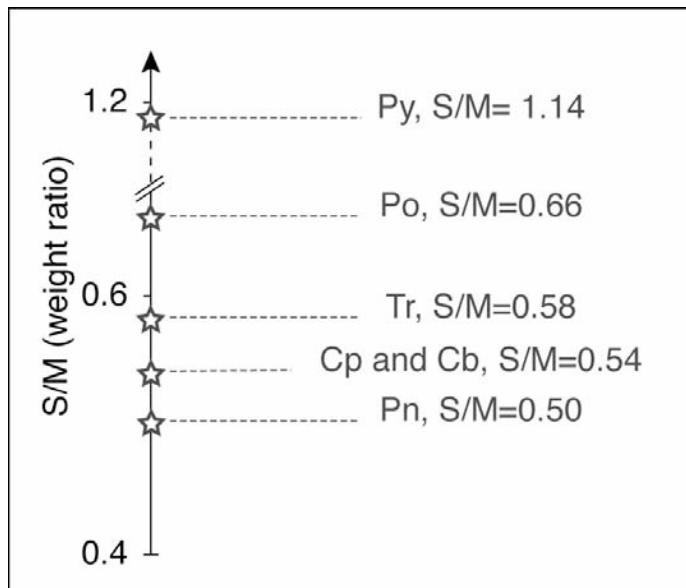


Figure V-10: S/M ratios of pure sulfide minerals of the central portion of the Fe-Ni-Cu-S system.

These pure phases, which constitute main end-members of the system, can be identified thanks to their different sulfur to metal ratios (S/M), where metals include copper, nickel and iron (in weight %). S/M values, illustrated in Figure V-10, range from 0.54 for Pn to 1.14 for Py

In the present study, the chemical composition of pentlandites varies widely in their Ni content; from 21.7 wt% (Pn_a) to 45 wt% (Pn_b). Ni to (Ni+Fe) ratios of natural Pn continuously vary from 0.33 to 0.7 (see Figure V-11). Analysis showing lower Ni content coupled with S/M lower than 0.66 reflect mixture of Pn and Po. S/M vs Ni/(Ni+Fe) diagrams will be used in the following paragraph to describe these mixtures, which plot in the hachured domain of Figure V-11.

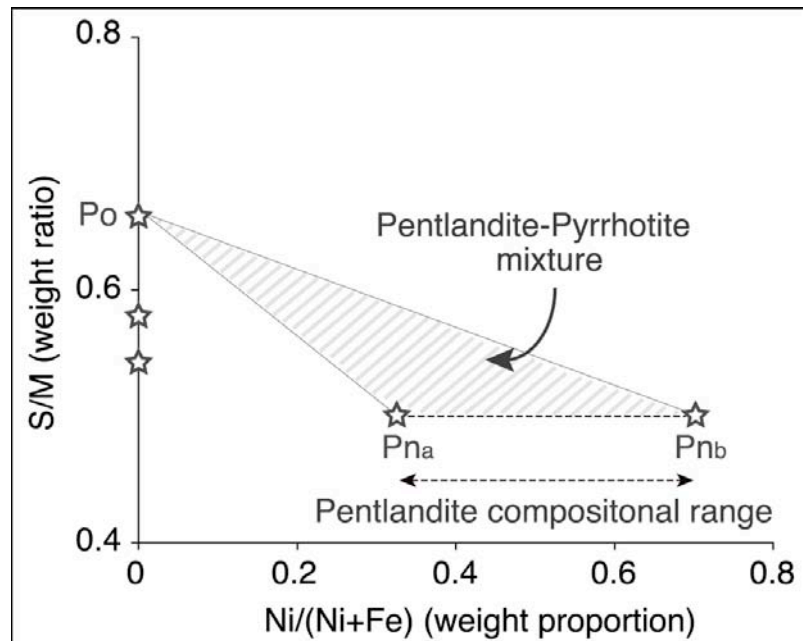


Figure V-11: *S/M vs Ni/(Ni+Fe) diagram. Hachured area defines the possible chemical compositions of Pn-Po mixtures.*

Although chalcopyrite (34 wt% Cu) and cubanite (23 wt% Cu) differ in their Cu contents (see Figure V-12) they have a similar proportion of sulfur relative to metal (S/M=0.54). Mixing line drawn in Figure V-12 between Cp and both Pn, Po and Py end-members, are used to identify analyses resulting of a mixture between Cp (or Cb)+Pn, Cp (or Cb)+Po and Cp (or Cb)+Py respectively.

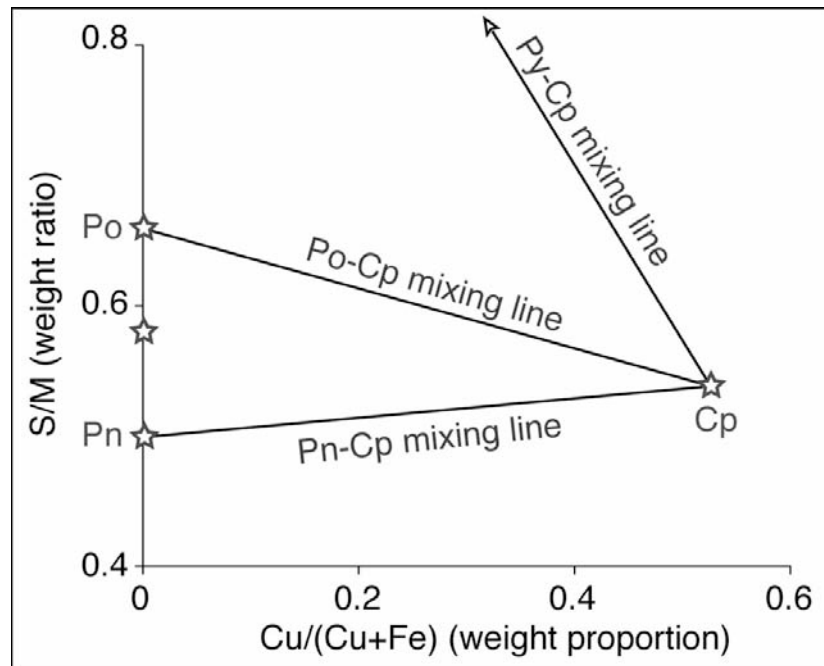


Figure V-12: *S/M vs Cu/(Cu+Fe) diagram. Grey lines image possible mixtures between the four main phases present in SIDs.*

1.5.2 SID chemical compositions

SID compositions mostly plot in the domain defined by Po, Pn and Cp (with a sulfur content ranging from 37.5 to 39.7 wt % corresponding to an $S/M = 0.63 \pm 0.03$). There are two exceptions close to the Py composition ($S/M=1.14$). A large proportion of analyses are close to the pure Po phase (Figure V-13) whereas the other analyses are mixtures of Po+Pn and more rarely of Po+Cp.

Ni content (which ranges up to 37 wt%), covers the global range known in natural sulfide minerals as well as in experimental assemblages (Durazzo and Taylor, 1982 ; Kelly and Vaughan, 1983 ; Lorand and Conquere, 1983 ; Lorand and Gregoire, 2006). Copper is present in a small proportion of the analyses with a maximum Cu concentration for pure chalcopyrite spots ($S/M=0.55 \pm 0.1$ wt%).

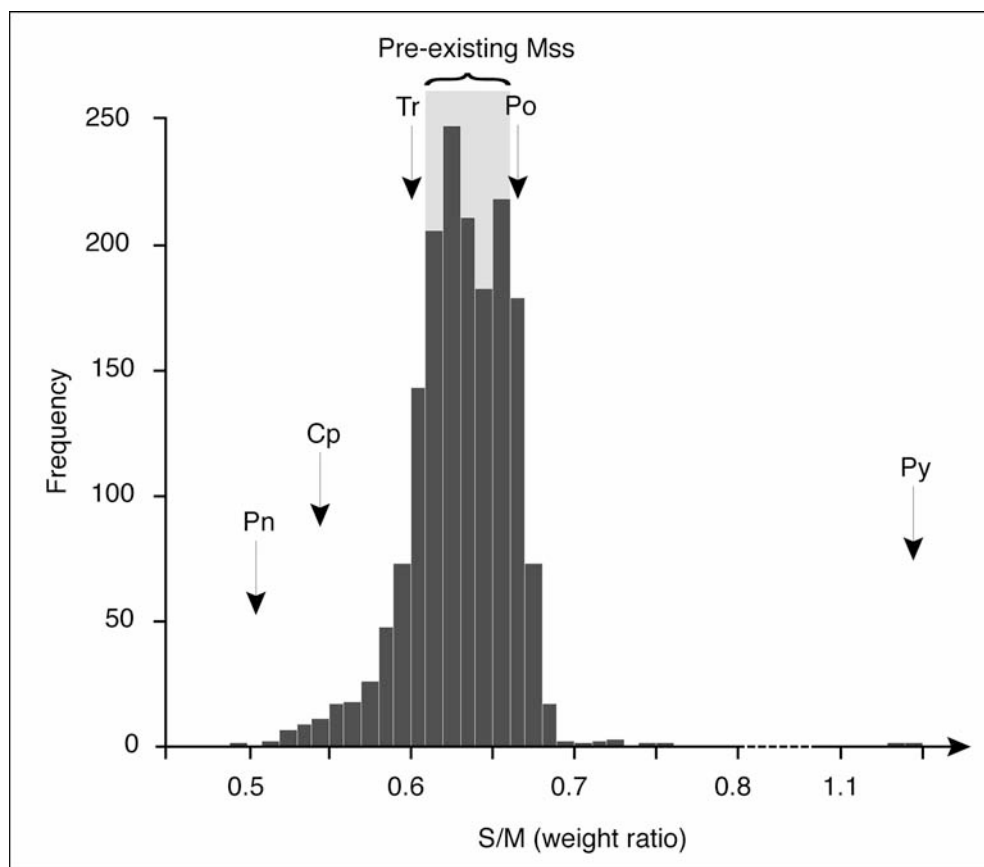


Figure V-13: Histogram of the sulfur to metal ratios (S/M in weight ratio) for 1612 analyses performed in SIDs.

Table V-2: Major elements analyses of SIDs (the total dataset is available in annex 4)*Table V-2-1: Major element analyses (weight %) of sulfides from Jwaneng*

Name	O	S	Cr	Fe	Ni	Cu	Total
E-types							
Jw 00 1b	0.14	37.03	0.01	41.30	18.75	0.31	97.53
Jw 00 1c	0.11	39.33	0.00	57.74	0.59	0.39	98.16
Jw 00 4a'	0.19	40.18	0.00	56.84	0.57	2.37	100.15
Jw 00 9b	0.12	39.12	0.00	59.53	0.36	0.76	99.89
Jw 00 11b	0.17	38.27	0.01	50.46	7.72	1.01	97.63
Jw 00 13c'	0.62	39.30	0.01	57.28	1.56	0.89	99.65
Jw 00 18g'	0.11	38.66	0.00	49.41	12.12	1.57	101.87
Jw 95 2a	0.39	38.63	0.00	57.97	0.55	1.22	98.75
Jw 95 3d	0.36	39.10	0.00	55.60	3.24	0.64	98.94
Jw 95 5c	0.27	39.14	0.02	55.35	1.75	3.43	99.97
Jw 95 10a	0.27	39.06	0.02	59.95	0.36	0.02	99.69
Jw 95 12a	0.11	40.41	0.01	58.37	0.50	0.98	100.38
Jw 95 15a	0.26	39.80	0.00	58.20	0.74	1.45	100.45
Jw 95 16g'	0.30	34.72	0.03	30.22	0.77	32.06	98.09
P-types							
Jw 95 13a	0.10	38.61	0.23	45.40	15.41	0.14	99.89
Jw 95 13a	0.40	37.82	0.22	44.42	16.48	0.19	99.53
Jw 95 13a'	0.11	38.03	0.22	42.80	17.44	0.17	98.78
Jw 95 13b	0.05	37.79	0.21	43.20	18.04	0.15	99.45
Jw 95 13b	0.38	36.78	0.18	42.73	16.13	3.41	99.62
Jw 95 13b'	0.03	38.46	0.22	46.76	14.81	0.34	100.61
Jw 95 17a	0.23	37.69	0.36	45.48	15.36	0.95	100.08
Jw 95 17b	0.26	36.81	0.38	39.72	21.54	1.61	100.32
Jw 95 17c	0.18	36.39	0.35	36.51	23.72	2.16	99.30
Jw 95 17d	0.25	37.28	0.36	40.62	19.81	1.80	100.11
Jw 95 17c	0.18	37.30	0.36	42.67	19.05	1.06	100.63

Table V-2-2: Major element analyses (weight %) of sulfides from Kimberley Pool

Nom	O	S	Cr	Fe	Ni	Cu	Total
E-types							
Kp 01 a'	0.24	38.17	0.01	48.75	9.83	1.38	98.37
Kp 02 a	0.22	39.30	0.01	56.52	3.14	0.08	99.26
Kp 02 a'''		433.41	0.02	34.44	26.45	0.06	98.80
Kp 06 c'	0.13	38.70	0.02	54.43	5.81	0.01	99.10
Kp 07 c	0.19	39.10	0.01	57.86	1.85	0.00	99.01
Kp 14 c	0.14	39.08	0.00	57.75	2.12	0.07	99.17
Kp 19 b'	0.15	34.89	0.00	51.94	8.48	0.05	99.13
Kp 19 d'	0.10	34.53	0.03	30.20	0.10	32.22	97.17
Kp 22 a	0.15	38.85	0.00	52.03	8.73	0.05	99.80
Kp 23 g'	0.02	34.75	0.00	30.51	0.02	33.85	99.15
Kp 25 b'	0.15	39.43	0.01	57.85	2.23	0.07	99.75
Kp 26 a'	0.06	34.49	0.00	31.07	1.81	32.58	100.02
Kp 27 a	0.11	38.80	0.01	51.80	8.23	0.08	99.04
Kp 28 e'	0.13	37.41	0.02	49.41	12.69	0.78	100.43
Kp 31 b'	0.09	37.95	0.01	47.78	12.37	1.68	99.90
Kp 33 a'	0.19	39.14	0.00	58.10	1.65	0.00	99.08
Kp 34 a	0.18	39.12	0.02	54.09	6.29	0.11	99.80
P-types							
Kp 04 a	0.34	36.41	0.27	35.32	25.87	0.36	98.77
Kp 04 c	0.086	36.475	0.27	36.11	25.95	0.20	99.10

Table V-2-3: Major element analyses (weight %) of sulfides from Koffiefontein

Name	O	S	Cr	Fe	Ni	Cu	Total
E-types							
Kf 02 a	0.03	37.73	0.01	51.50	8.65	0.59	98.50
Kf 04 a	0.01	38.41	0.00	59.47	0.49	0.01	98.39
Kf 04 a'	0.00	38.33	0.00	59.39	0.47	0.00	98.18
Kf 07 b'	0.25	37.77	0.01	48.11	10.60	0.31	97.05
Kf 08 c	0.20	52.70	0.02	40.65	5.34	0.10	99.00
Kf 08 c'	0.17	52.71	0.01	41.32	5.17	0.08	99.45
Kf 12 b	0.68	35.38	0.01	40.33	3.46	18.64	98.51
Kf 13 a	0.19	38.16	0.01	51.00	6.68	3.18	99.21
Kf 14 a	0.15	38.60	0.01	51.23	7.65	1.00	98.64
Kf 15 c	0.19	39.03	0.03	52.85	4.92	0.32	97.34
Kf 16 b	0.03	38.07	0.01	51.45	7.27	0.99	98.36
Kf 21 a	0.13	38.48	0.02	51.89	7.25	1.03	98.79
Kf 22 a	0.10	37.34	0.26	36.75	22.52	0.15	97.14
P-types							
Kf 17 a	0.12	37.13	0.21	36.76	23.25	1.61	99.07
Kf 17 a'	0.16	36.95	0.22	36.84	23.93	0.37	98.46
Kf 23 a	0.14	36.62	0.34	35.17	25.58	0.30	98.15
Kf 23 a'	0.11	36.42	0.37	35.16	25.62	0.28	37.96

a) Jwaneng SIDs chemical composition

A mean sulfur to metal ratio of 0.63 ± 0.03 characterizes most of the chemical analyses of Jwaneng sulfides. This S/M ratio spans the sulfur range of MSS (as illustrated in Figure V-13), just below the pyrrhotite pure composition (S/M = 0.66). MSS intergrowth phases have a lower S/M ratio than un-mixed sulfides. Figure V-14a shows that Cu-rich phases are abundant and significantly contribute to lower the values of S/M. Analysis of pure Pn are rare (as showing in Figure V-14) because the small size of the exsolutions allows contamination by the matrix. MSS are characterized by a Ni-content of 16.64 ± 0.23 wt%. Cr content range from 0 to 0.40 wt % with a sharp limit between un-mixed sulfides ($\text{Cr} \leq 0.06$ wt %) and MSS ($\text{Cr} \geq 0.17$ wt %). A co-variation is noted between Ni and Cr (high Ni content = high Cr content). Co is present in Jwaneng SID and range from 0 to 3.03 wt % around a median value of 0.10 wt% (Table V-3)

Chemical compositions reflect the petrographical observations on the Jwaneng SIDs using ore microscopy. Pure Cp analyses were obtained from the channels cutting across the Po matrix. Pn occurs as thin exsolutions and, in consequence, pure Pn (Pn_a) analyses are scarce. Mixtures of Po+Pn are frequent.

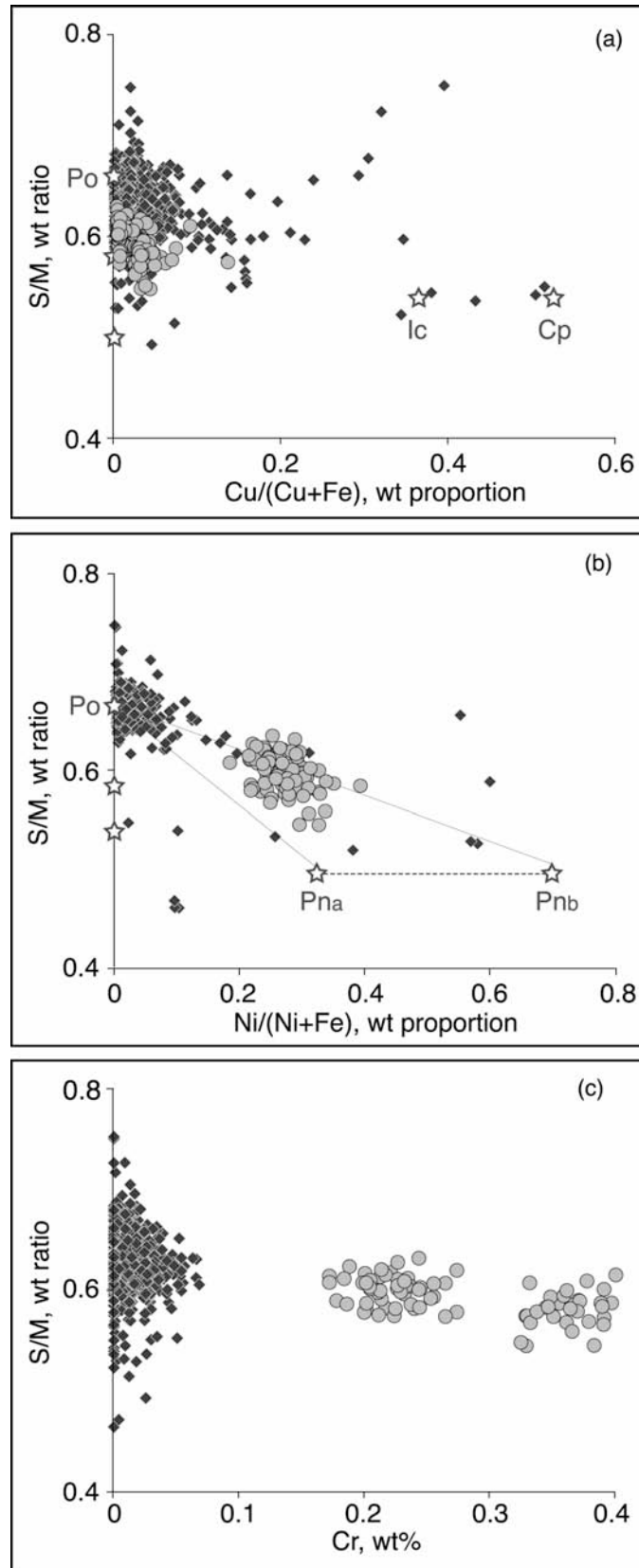


Figure V-14: Jwaneng SID analyses. S/M ratio vs: (a) Cu (normalized to iron concentration), (b) Ni (normalized to iron concentration), (c) Cr (in wt %). Grey squares represent un-mixed sulfides and black circles represent MSS. See Figure V-10, -121 and -12 for further explanations of these diagrams.

b) Kimberley Pool SIDs chemical composition

Sulfides extracted from Kimberley Pool diamonds display a bimodal distribution of sulfur content. The first group has an S-content around 39.6 wt% (S/M=0.66) typical of Po compositions, the second a lower S-content, around 35.5 wt% (S/M=0.54). As illustrated in Figure V-15a, this second group is mostly due to the mixing of Po and Cp. Pure Cp analyses are scarce. Ni contents are low (median value = 3 wt%). Most analysis containing Ni result from mixtures of Po+Pn_b as shown in Figure V-15d, except for MSS analysis, characterized by a higher Ni-content (average = 24.89 wt%). Finally, Cr content is very low in un-mixed sulfides (Cr ≤ 0.03 wt%) whereas MSS (Kp 04) shows significantly higher concentrations with a mean value of 0.28 ± 0.05 wt% (see Figure V-15c).

We note that Kp 21 cubanite contains a high and variable oxygen content (0.4 to 7.7 wt%) testifying to its relationship with late oxidation.

Cp occurs in coarse bodies or channels (see annex 3 and Figure V-6), which cut across the inclusions. Then, pure Cp analyses reflect this heterogeneous exsolution. Fine intergrowths of Po-Pn_b observed in reflecting light microscopy lead to micron scale mixtures illustrated in Figure V-15c.

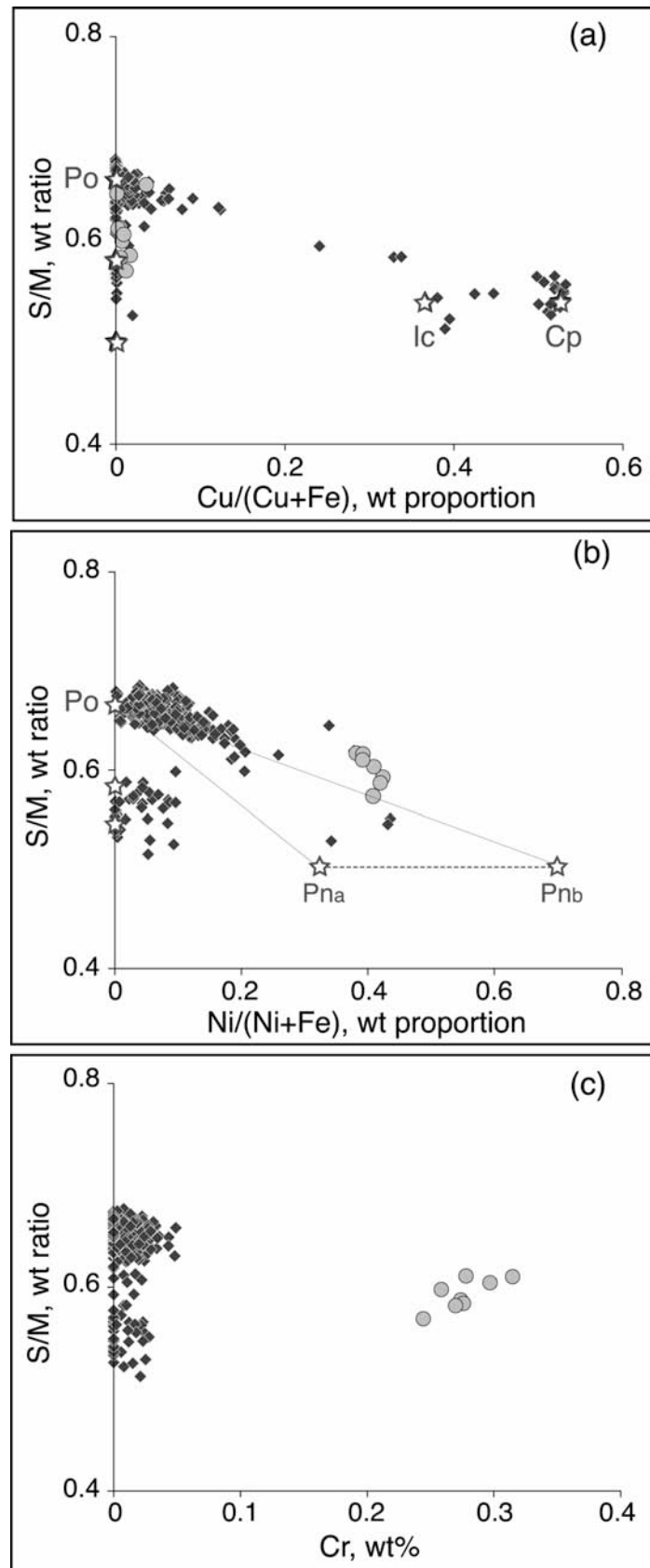


Figure V-15: Kimberley Pool SID analyses. *S/M* ratio vs: (a) Cu (normalized to iron concentration), (b) Ni (normalized to iron concentration), (c) Cr (in wt %). Squares represent un-mixed sulfides and circles represent MSS

c) Koffiefontein SIDs chemical composition

Analyses performed on sulfides from Koffiefontein diamonds (n=69) display an homogeneous S-content centered around a mean value of 38.74 ± 0.77 wt% (S/M ranging from 0.60 to 0.67). This remarkable homogeneity is compatible with petrographic data, which shows that Koffiefontein sulfides matrix as monosulfide solid solutions. Two extreme values (S=53.08 \pm 0.18 wt%) are pure Py compositions (with S/M=1.14). Koffiefontein MSS analyses are remarkable in three ways: (i) they are depleted in copper compared to those of the other mines, with a mean Cu content of 1.37 wt% ($\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Fe}) \leq 0.16$, see Figure V-16a), (ii) they contain Ni in significant concentration (mean Ni-content = 6.47 ± 1.4 wt% ; n=55), (iii) their mean S-content is 39 ± 0.6 wt% (n=54). This S-, Ni- and Cu- contents correspond to the MSS1 mean composition, which actually predominates in Koffiefontein sulfide assemblings (as MSS1+Cb, see Figure V-16b). Few data show the occurrence of cubanite (see Figure V-16a) as observed in microscope analysis.

Two inclusions (Kf 17, 23) are markedly enriched in Ni (see Figure V-16b) and have a high Cr content ($\text{Cr} \geq 0.19$ wt%), compared with the other inclusions, which are basically devoided of Cr, ($\text{Cr} \leq 0.02$ wt%, see Figure V-16c).

Major elements data confirm our petrological observations: Koffiefontein SIDs are different from sulfide from the two other localities. Their homogeneous texture corresponds to a MSS₁ host matrix, consistent with a high average Ni content on average.

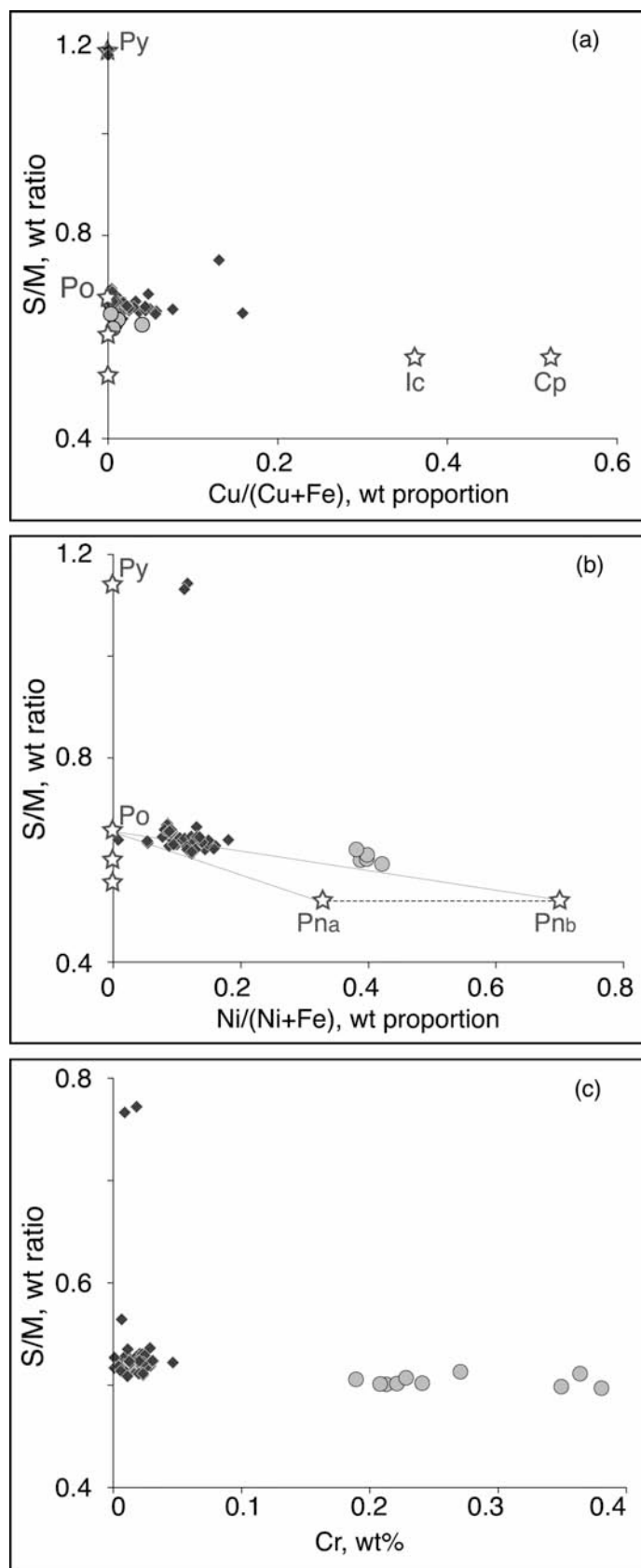


Figure V-16: Koffiefontein SID analyses. S/M ratio vs: (a) Cu (normalized to iron concentration), (b) Ni (normalized to iron concentration), (c) Cr (in wt %). Squares represent un-mixed sulfides and circles represent MSS.

I.5.3 Selenium quantification

We performed preliminary Se analyses in order to (i) estimate a potential hydrothermal contribution and (ii) obtain further element relevant to magmatic differentiation (Se, is a volatil, though to be an analog of sulfur because of its highly siderophile behavior (Lorand et al., 2003)).

Selenium (Se) concentrations were obtained in 5 samples chosen in order to cover the textural range described above: 3 unmixed sulfides (MSS1 + Cb: Kf13 Kf 15 and Kf20) and 2 MSS intergrowths (Kf17 and Kf23). Data are summarized in Table V-3.

	Kf 23a	Kf 17a	Kf 15a	Kf 13a	Kf 20a
Texture	MSS intergrowth	MSS intergrowth	Un-mixed (MSS1 + Cb)	Un-mixed MSS1 + Cb	Un-mixed MSS1 + Cb
Mean S-content (wt%)	36.5	37.1	38.8	38.5	38.2
Se (ppm)	262	260	69	79	120
Se detection limit (ppm)	34	69	43	59	35
Std Dev	0.29	0.6	0.36	0.5	0.29
S/Se	1394	1427	5629	4873	3186

Table V-3: Selenium content of SID from Koffiefontein.

In unmixed sulfides, Se-contents range from 69 to 120 parts per millions (ppm), around a median value of 89.3 ppm. This range is consistent with the range reported for eclogitic sulfides extracted from Yakutian diamonds (16-106 ppm (Bulanova et al., 1996)).

MSS intergrowth show a significant higher Se-content (260 ppm), which is very reproducible from one inclusion to the next and consistent with those previously measured in peridotitic sulfide inclusions in diamonds (17-300 ppm (Bulanova et al., 1996)). The Se-content from the MSS, however, is significantly higher than previously reported so far, either in sulfides from mantle-derived lherzolite xenoliths (40-160 ppm) or in sulfides from mantle-derived pyroxenite xenoliths (25-45 ppm) (Guo et al., 1999).

Preliminary data obtain in here suggests a new chemical limit between un-mixed sulfides (Se poor) and MSS (Se richer) as showing in Figure V-17.

When compared with sulfur content of the inclusions, the S to Se ratio (S/Se, weight ratio) is different between un-mixed sulfides (ranging from 3.2×10^3 5.6×10^3), and MSS ($S/Se = 1.4 \times 10^3$), see Table V-3. S/Se marks a potential chemical limit between un-mixed and MSS sulfides extracted from diamonds.

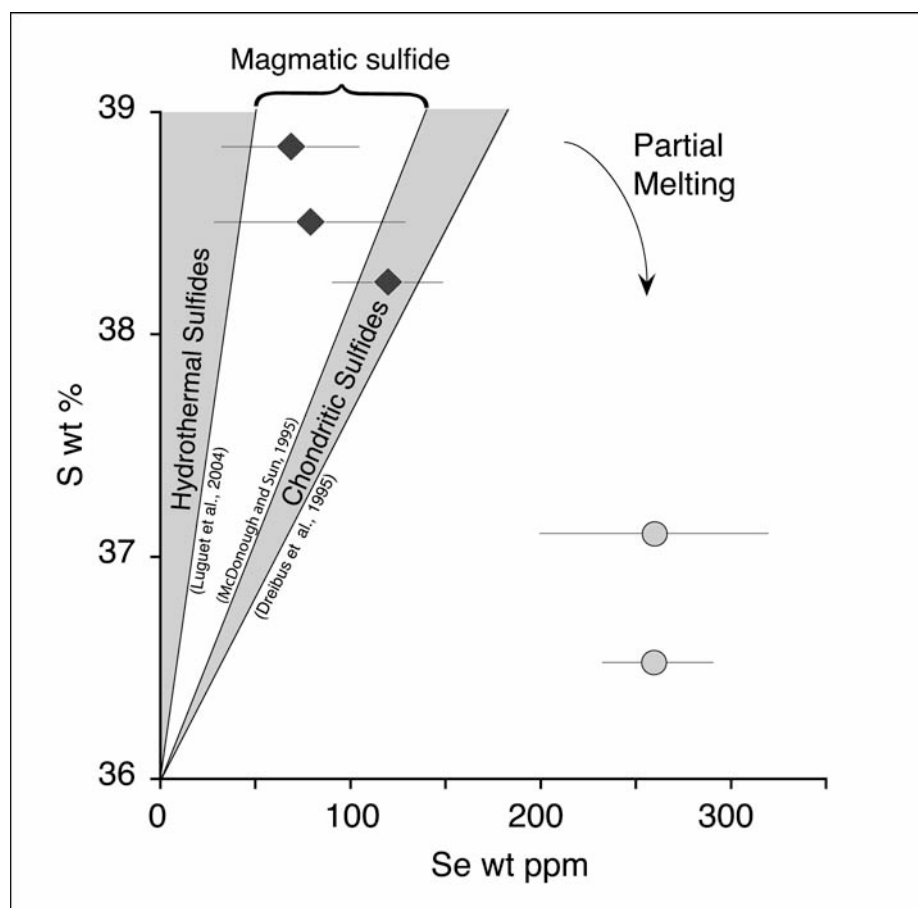


Figure V-17: *S vs Se concentration (in weight ppm and weight % respectively) measured in five SIDs. Squares represent un-mixed sulfides and circles represent MSS. Hydrothermal and chondritic sulfide domains are from Luguet et al., (2004), Dreibus et al., (1995) and McDonough et al., (1995).*

I.6. DISCUSSION

I.6.1 Sulfide diamond inclusion paragenesis

Diamonds contain two main suites of genetically related inclusions, peridotitic, (P-type) and eclogitic, (E-type). Mineralogy and chemistry of these inclusions allows the recognition of diamond's growth medium in the Earth's mantle (Gurney et al., 1985). Such identifications, therefore, are of primary importance.

For silicate inclusions, this identification is well established and based such criteria, for example, as either on Cr_2O_3 and CaO contents of garnets and the #Mg numbers of orthopyroxenes and olivines. For sulfides the P- and E-type classification is less obvious. In part this is because it is necessary to know the initial bulk composition of the pre-existing immiscible sulfide melt that coexisted with the silicate magma. This chemistry is very difficult

to obtain without a whole mineral analysis, a remote possibility at present. Paragenetic affinities are usually only inferred from (i) Ni or/and Os contents and (ii) in comparison with previous studies either on sulfides of mantle-derived xenoliths (Lorand and Conquere, 1983 ; Guo et al., 1999 ; Lorand and Alard, 2001 ; Lorand and Gregoire, 2006) or on SIDs (Tsai et al., 1979 ; Yefimova et al., 1983 ; Eldridge et al., 1991 ; Rudnick et al., 1993 ; Deines and Harris, 1995 ; Bulanova et al., 1996).

Ni concentration is commonly used to identify the paragenetic affinity of sulfides. Ni is a compatible element, enriched in peridotite and sulfides formed in equilibrium with olivine contain significant amount of Ni. A preliminary study on SIDs from Siberia proposed a minimum Ni-content limit of 8.2 wt% for P-type sulfides (Yefimova et al., 1983). A more recent study with sulfides extracted from Yakutian diamonds extended the limit from 8% to 12% (Bulanova et al., 1996). This limit is now commonly used (even for African SIDs), whereas a recent study on sulfide inclusions in diamonds from Koffiefontein (Pearson et al., 1998) that shows that a 12% Ni “cut off” between E- and P-type sulfides may not be always appropriate. The present study confirms this doubt for sulfides from Koffiefontein, where E-type sulfides contain Cu-rich phase (cubanite, typical of an eclogitic host rock) and are Ni-rich (e.g. Kp02, mean Ni=16 wt%). We show that a significant proportion of “transitional specimen” occurs (especially in Koffiefontein SIDs) which prevents a categorical paragenetic identification.

Os-contents have also been proposed to reflect the paragenesis of sulfides (Pearson et al., 1999). P-type sulfides contain more than 2000 ppb of Os (up to 20,000 ppb) whereas E-type sulfides show lower concentrations (always less than 700 ppb). This 30-fold difference in Os content between E- and P-type SIDs, makes Os a more discriminant element than Ni (only a 3-fold difference between E- and P-type sulfides). Unfortunately, because of the low Os-concentrations, Os-content measurement in an inclusion sulfide requires a bulk (i.e. destructive) analysis which not compatible with the preservation of the samples needed in the present study.

We therefore propose chromium content as an additional element, usefull and probably more discriminant for the paragenesis sulfide identification.

- **Peridotitic sulfides** are always Ni-rich, at least >8 wt% and probably >12 wt% for sulfides from South African diamonds. Textures reveal monosulfide solid solution intergrowths ($MSS_1 + MSS_2$). Here we show that P-type sulfides contain chromium in

significant amounts (>0.16 wt%) and we propose that Cr-content is more sensitive to paragenetic origin. Its presence inside the sulfide crystallographic network was unforeseen because Cr is not a chalcophile element, and this integration in SID will be discussed below. Finally, preliminary Se-content measurements indicate that sulfides crystallized in equilibrium with peridotites (i.e. enriched in compatible elements) are also enriched in Se.

- **Eclogitic sulfides** are globally depleted both in highly compatible elements such as Ni (< 5 wt%) and chalcophile elements such as Se (< 120 ppm). There is also a relative enrichment in incompatible chalcophile element like copper, occurring as Cu-rich phases (mostly chalcopyrite or cubanite rims or veins).

In Jwaneng and Kimberley Pool, E-type sulfides are mostly characterized by the mutual occurrence of Po- and Pn- ever described in Ni-sulfide ores (Hawley and Haw, 1957 ; Kullerud, 1963 ; Naldrett et al., 1967). They are also similar to sulfides assemblages previously studied in eclogite xenoliths from South Africa and Siberia (Desborough and Czamanske, 1973 ; Tsai et al., 1979), even if Py content is lower in E-type SIDs than in sulfides from xenoliths. We emphasize here, that in some cases (in Koffiefontein, in the present study) E-type sulfides could have a MSS matrix which induce a possible confusion with P-type sulfides (Deines and Harris, 1995).

We therefore conclude that this study has found that chromium is an element that will more clearly distinguish sulfide parageneses. In fact, Ni-content do not brings a sharp limit between P-and E-type sulfides.

	Peridotitic sulfides	Eclogitic sulfides
Texture	MSS intergrowth	Cu-rich phase (Po+Pn+Cp or MSS₁+Cb)
Size	$< 150 \mu\text{m}$	up to $450 \mu\text{m}$
Ni-content	>15.4 wt%	< 12 wt% (generally)
Cr-content	>0.16 wt%	<0.10 wt%
S/Se	$1410 \pm 0.2\%$	$4563 \pm 12\%$

Table V-4: Discriminating factors between E- and P-type sulfides in inclusions in diamonds (discriminating elements are mentioned in bold characters).

I.6.2 The Cu-Fe-Ni-S system at various temperatures

SID chemical assemblages reflect sub-solidus re-equilibration from a single homogeneous compositional phase. The S-rich assemblages included in diamonds, are

metastable relicts from temperatures above the stability field of the principal phases. Their textural features result from exsolution and/or atomic scale diffusion, during cooling from temperature of the Earth's mantle to the surface. In the diamond stability field ($T > 950^{\circ}\text{C}$), Cu-Ni-Fe SIDs compositions commonly lie within the pre-existing MSS domain illustrated in Figure V-18. Evolution of this pre-existing phase mostly depends on its Cu- and Ni-content.

P-type inclusions, correspond to Cu-poor Preexisting MSS. At temperatures relevant to diamond crystallization, they belong to a continuous MSS domain $((\text{Fe,Ni})_{1-x}\text{S})$, which contain less than 5 wt% Cu and up to 14 wt % Ni (Figure V-18). The MSS field span the ternary system up to 380°C (Craig, 1973). Below this temperature, the MSS field break down producing two distinct MSS (Figure V-18). It results in a fine intergrowth of Ni-poor MSS (MSS_1 , pinkish) and Ni-rich MSS (MSS_2 , greyish), observed in reflecting light microscopy as granular surfaces. Ni-content re-equilibrates into the MSS intergrowth (by diffusion). Finally, for $T=250^{\circ}\text{C}$, which corresponds to the closing temperature of these phases, Ni-content of MSS_1 is <15 wt% whereas MSS_2 contains more than 30 wt % Ni. We conclude from the preservation their monosulfide solid solution texture, that P-type inclusions do not melt from depth to the surface.

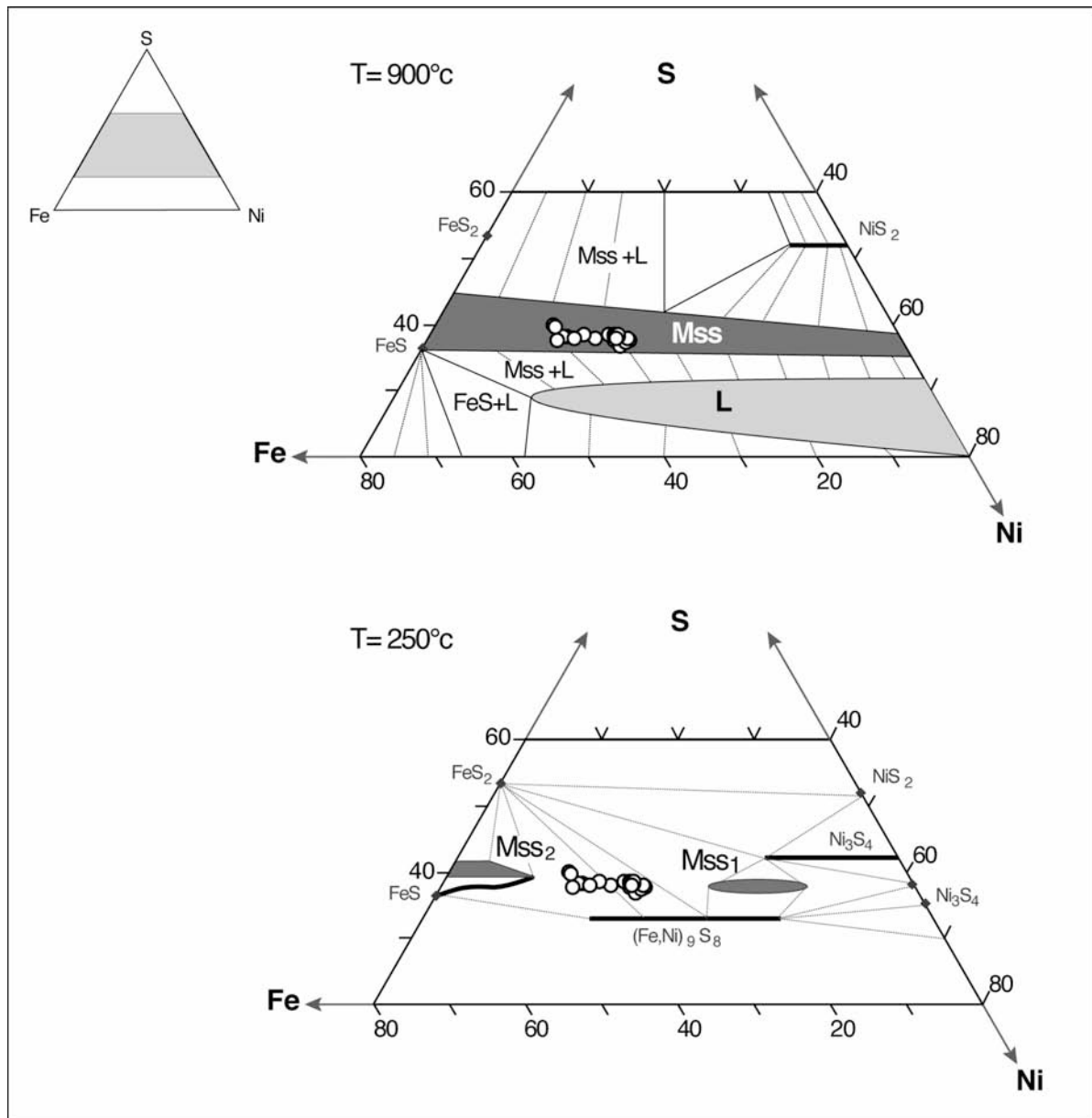


Figure V-18: Sulfide assemblages in the Fe-Ni-S system at $T=900^\circ\text{C}$ and $T=250^\circ\text{C}$ (from Craig, 1963, and Kullerud, 1969). Dark-grey areas refer to MSS stability fields. Dashed tie-lines indicate phase relationships as experimentally determined. Open circles represent MSS in inclusion in diamonds of Jwaneng, Kimberley Pool and Koffiefontein.

E-type inclusions, exists in the diamond stability field as a Cu-rich pre-existing MSS (Figure V-19). The first liquid resulting from the incongruent melting process of this MSS, is Cu-rich. A Cu-bearing intermediate solid solution (Iss) appears as a phase on the liquidus at about 970°C (Craig and Kullerud, 1969). An increasing Cu-content leads to extend the MSS+L domain (Craig and Kullerud, 1969). It is for this reason that Cp formed rims and channels after sulfides entrapment by their host diamond, a point discussed below). Subsequently, Iss separates into the phases Cp and Cb at $T \sim 590^\circ\text{C}$ (see Kf16 were Cb and Cp coexist).

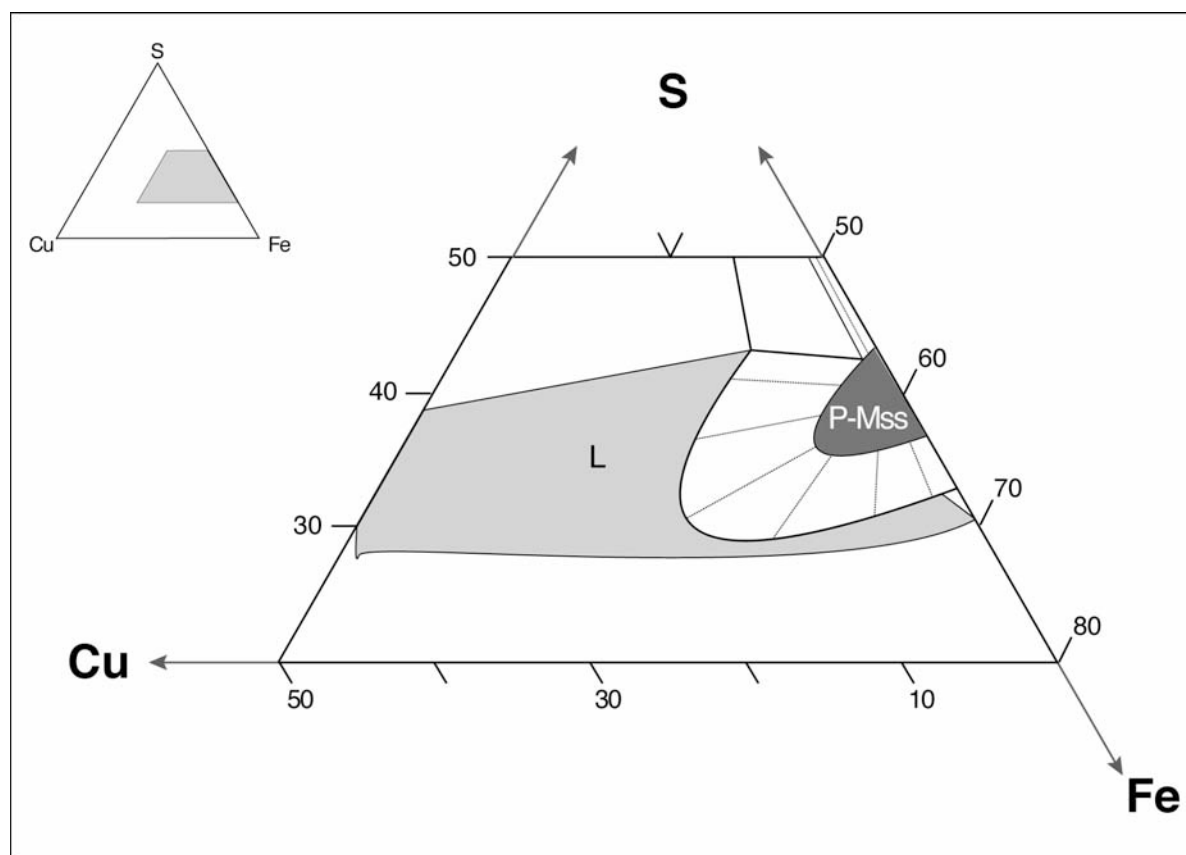


Figure V-19: Phase diagram at 1000°C in the Cu-Fe-S system (wt%), from Kullerud et al., 1969. Dark grey area represents the composition of Pre-existing MSS (P-MSS). Tie-lines define the domain of pre-existing MSS + Liquid.

The other phases present in SID result from successive exsolutions from the MSS ((Fe-Ni)_{1-x}S) portion of the original chemistry, in response to lower temperatures. The configuration of Po-Pn intergrowths is strongly influenced by the diffusivities of the atoms present and, therefore by temperature. Accordingly, some sulfide texture may reflect the last stages of the thermal history of the mineral. At T~740°C, Py becomes stable in equilibrium with MSS and Cp-ss. Pn ((Fe,Ni)₉S₈) appears at T=610°C (through reaction of Ni_{3±x}S₂ and MSS, (Kullerud, 1963)) and display a wide range of chemical compositions (with respect to its Ni/Fe ratio). At such relatively high temperature, high diffusion rates permit a heterogeneous nucleation (Kelly and Vaughan, 1983). Relatively massive bodies are formed and remain stable to lower temperature (Pn_I, see Jw95 5 for example, Figure V-4). Pn preferentially crystallizes from Cp surfaces, because this phase was one of the first to exsolve from MSS and because cp has a relatively high Fe-content, when compared to the stoichiometric stable phase, which will re-equilibrate with decreasing T). At T~310°C, Pn coexist with a hexagonal Po (Fe₉S₁₀) leading to typical Pn exsolution within hexagonal grain boundaries. Monoclinic Po

appears with further decreasing temperature and decreasing S/M associated with Pn crystallization, ($T < 310^\circ\text{C}$ (Kullerud et al., 1969)). Exsolution of Pn at lower temperature lead to flames and “en echelon” blebs along fractures within Po grains (Pn_{II}). Finally, further cooling ($T < 200^\circ\text{C}$), decrease the diffusion rate and efficiently reduce the distance over which diffusion is effective. Fine Pn lamellae (Pn_{III}) form into the Po-, giving an apparent two phase intergrowth.

When plotted in a Cu-Fe-S diagram (Figure V-20), E-type sulfides inclusions fit in the pre-existing MSS composition area except for Cp, exsolved from the pre-existing MSS at high temperature.

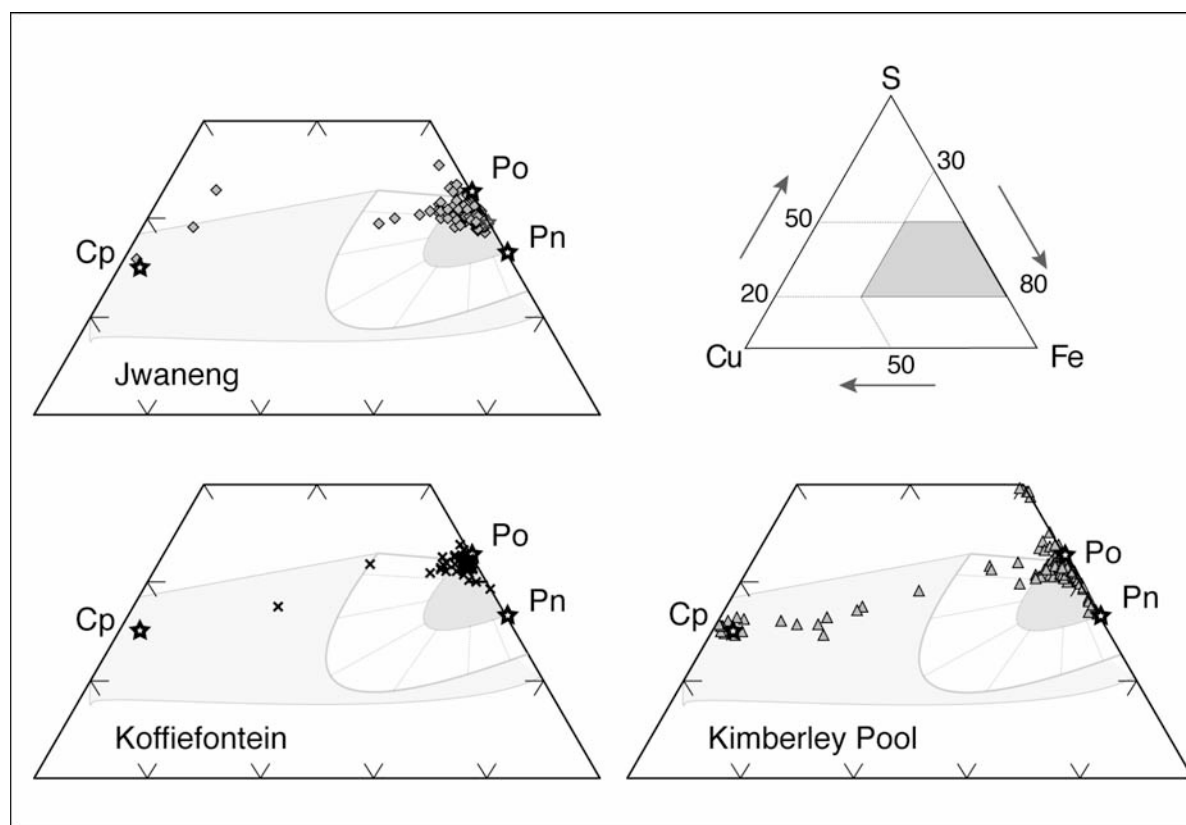


Figure V-20: Cu-Fe-S diagram of E-type sulfide inclusions in diamonds. Black stars represent pure phases composition. Phase relationships at $T=1000^\circ\text{C}$ are mentioned for comparison: average of analysis for each mine plot in the p -MSS stability field.

Minor phases, are mostly observed in sulfides extracted from Koffiefontein diamonds. They are thought to be produced through oxidation and hydration conditions in the ascending kimberlite magma (leading to, for example, the formation of serpentine from primary olivine, for example (Meyer and McCallum, 1986)). This deuteric alteration, interacting mostly with po, forms iron oxides and magnetite (Fe_3O_4). Such alteration implies that in some cases,

fractures connect the inclusions to the surface of the host diamond and have provided a pathway for fluids, which have produced the alteration of the primary inclusion.

I.6.3 Textural constraint on late cooling of SIDs

Among E-type inclusions, we emphasized two textural features. The first one (Po+Pn+Cp) has been largely described in sulfide ore deposits, experimental work and primary sulfides extracted from xenoliths and SIDs. To our knowledge, the second one (MSS+Cb), has never been mentioned in mantle related sulfide.

As detailed above, Cu-rich phases (Cp and Cb) results from the exolution of an intermediate solid solution at $T=970^{\circ}\text{C}$ (Craig and Kullerud, 1969). From this T domain to the surface, Cu-rich phase coexist with a homogeneous MSS. In Jwaneng and Kimberley Pool, we observe pentlandite exolutions which testify of subsequent sub-solidus re-equilibrations, in the MSS portion of the inclusion. In Koffiefontein only, cubanite coexists with MSS_1 .

The preservation of a monosulfide solid solution as a host matrix implies that the sulfide cooling was too rapid to permit any exsolution of pentlandite. The textures observed in Koffiefontein sulfide inclusions therefore, imply a higher closing temperature for these minerals. This could be due either to a more rapid uplift of diamond to the Earth's surface or a specific localization of the diamonds inside the kimberlitic pipe, which allowed a more rapid quenching.

I.6.4 About a potential role of SIDs mechanical behavior on diamond crystallization

Through their texture relationships, sulfide inclusions in diamonds mostly reflect sub-solidus reactions, but also carry information that could be used to better constrain diamond and sulfur genetic history.

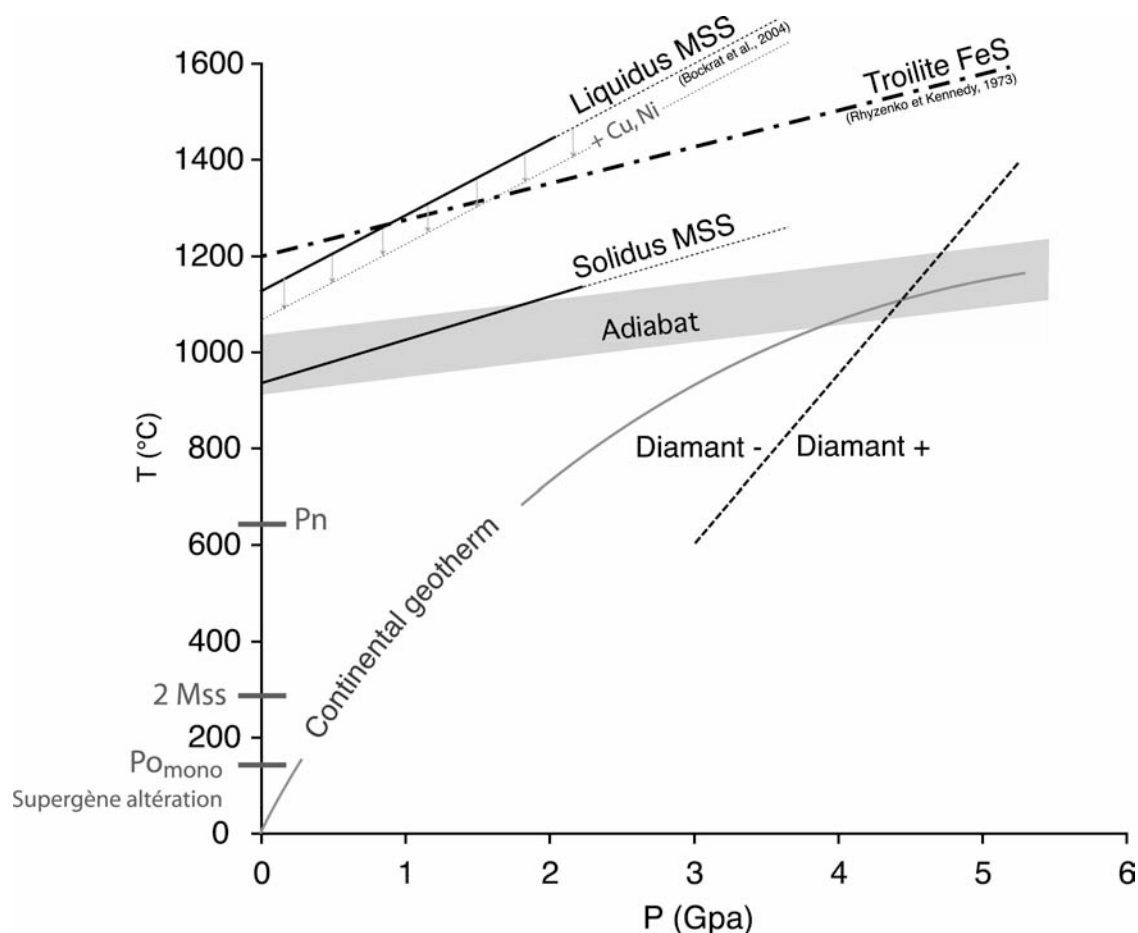


Figure V-21: T vs P diagram illustrating pathway of sulfides during diamond ascent.

Solidus (S_{us}) and liquidus (L_{us}) of E-type sulfides are inferred from S_{us} and L_{us} experimentally determined at 1 bar for sulfides with similar bulk composition ($S_{us} = 940 \pm 10$ °C, $L_{us} = 1130 \pm 10$ °C, see MS-12 composition in (Ballhaus et al., 2001)). In the absence of high (P, T) experimental work relevant to diamond stability field for E-type SIDs composition, S_{us} and L_{us} evolution with increasing depth are inferred from S_{us} and L_{us} slope determined for a pure Po ($Fe_{12}S_{13}$) (Ryzhenko and Kennedy, 1973). Nevertheless, a few % of Cu decrease significantly the temperature of S_{us} and then, S_{us} and L_{us} of the present diagram image maximum S_{us} and L_{us} .

MSS liquidus is from Lorand, 1983: at 1 bar, and for a S-content ~ 38 wt%, MSS S_{us} corresponds to $T \sim 1060 \pm 30$ °C (Lorand and Conquere, 1983). For a S_{us} evolution with depth inferred from recent experimental study (Bockrat et al., 2004).

Diamonds reach the Earth's surface during catastrophic kimberlitic eruptions. Due to the high velocity of the ascending magma, we consider SID to have a quasi-adiabatic pathway from about 5 GPa to the surface. Figure V-21 shows that during their ascent, E-type sulfides crossover their S_{us} (at $P \sim 3$ GPa), whereas P-types sulfides do not. Accordingly, E-type sulfide are ~ 100 °C below their S_{us} , whereas sulfides in peridotite are at least, 400 °C below their solidus. In fact, according to (Craig and Kullerud, 1969), a high Cu-content decreases the liquidus and the solidus of sulfides. We therefore conclude that pre-existing MSS in equilibrium with eclogite is relatively "plastic" compared to pre-existing MSS in equilibrium

with peridotite at temperature relevant to diamond formation.

The genetic link between sulfides and diamond is an open question. On the one hand, sulfides are common in diamonds (in 70% of inclusion-bearing diamonds (Harris, 1992)) whereas they are known to be rare in mantle xenoliths (Lorand and Gregoire, 2006). This over abundance suggests that sulfide may be a preferential nucleus for diamond formation (Marx, 1972). On the other hand, sulfide inclusions in diamonds are often related to eclogitic affinity whereas eclogite is a comparatively rare rock in the Earth's mantle compared to peridotite.

Nucleation of mineral depends on the physical properties of the nucleus. Due to their relative plastic rheology discussed above, E-type sulfides could offer a more appropriated surface for diamond growth. MSS in peridotite being more resistant could prevent diamond nucleation.

I.6.5 Constraint on O and S fugacities

a) fS_2 - fO_2 equilibrium.

Previous study on the system Fe-S-O (Naldrett, 1969) shows that Fe-S melts can dissolve substantial amount of oxygen. This appears in quenched magmatic sulfides, which often contain exsolved magnetite. In the SIDs examined here, magnetite is rare and mostly occurred with hydroxide, evidencing the interaction with a secondary oxidizing fluid via cracks in the host diamond. The absence of any oxides in Cu-rich sulfides may be due (i) to a decrease of O solubility in Fe-Ni-Cu-S melts with increasing pressure or (ii) may reflect reducing conditions associated with the diamond growth.

Phase relationships in the central part of the Fe-Ni-S system are related to S/M ratios. In particular, the sub-solidus history discussed in the present study assumes a constant S/M ratio for each bulk inclusion. This hypothesis implies that oxygen and sulfur fugacities (fO_2 and fS_2 respectively), which control the S/M ratio, are constant (and therefore, internally buffered). Sulfide assemblages scattered in silicate-related rocks (peridotite or eclogite) are good indicators of the redox conditions (Eggler and Lorand, 1993). fS_2 inferred from Po compositions is intimately linked to the fO_2 imposed by silicate minerals (through the redistribution of Fe^{3+} associated with phase transitions leading, in an isochemical system, to a decrease in fO_2 (Wood et al., 1990 ; O'Neill et al., 1993)). In the Earth's mantle, fS_2 - fO_2 equilibrium is controlled by the following equation:



We applied this equilibrium to some primary peridotitic sulfide inclusions in the present study. Preliminary calculations on P-type sulfides from Koffiefontein reveal an oxygen fugacity ranging from FMQ-2 to -3 to FMQ -1 (± 1 log unit). According to results presented in chapter III, these preliminary calculations suggest that diamonds grows in reduced conditions.

b) Cr integration in reduced conditions.

Reducing conditions for diamond growth is emphasized by the presence of Cr in MSS. In fact, Cr is not a chalcophile element and significant Cr-content in sulfide was unexpected. Chromium is present as Cr^{3+} in melts at oxygen fugacities below FMQ (Fayalite-Magnetite-Quartz buffer) to near IW (Iron Wüstite buffer) (Murck and Campbell, 1986). As Cr^{3+} , chromium has an important positive charge, which prevents its incorporation into Po vacancies, but as Cr^{2+} , chromium can be incorporated in the Po network vacancies, particularly as the IW buffer is approached. The presence of significant amount of Cr in MSS thus implies (i) a growth medium enriched in a compatible element (which clarifies the absence of Cr in P-type inclusions) and (ii) a low $f\text{O}_2$ compatible with the presence of chromium as Cr^{2+} .

Sulfide-bearing diamonds have always been considered to have formed in the same condition as than for silicate bearing ones. Nevertheless, their specific isotopic composition, their high nitrogen content and the specific speciation of nitrogen in sulfide-bearing diamond ((Thomassot et al., 2005) and results presented in the following chapters of this manuscript), all suggest that they could belong to a specific diamond population whose genetic history is linked to specific and highly reduced growth medium.

II. COMPOSITONS ISOTOPIQUES DU SOUFRE

La mesure ponctuelle des compositions isotopiques du soufre par sonde ionique est une entreprise complexe. Une partie du temps de faisceau a été nécessaire pour apprendre à maîtriser parfaitement le déroulement technique de la mesure. Ce développement analytique a été réalisé par les membres de l'équipe sonde ionique de Nancy ; les principaux problèmes rencontrés sont résumés en annexe 1. Nous avons également de notre côté pris conscience, au cours du travail, de certaines améliorations nécessaires à l'obtention de mesures parfaitement fiables. La collection de standards que nous utilisons initialement ne couvrant pas une gamme de compositions isotopiques assez large, nous avons constaté une mauvaise calibration de la droite de fractionnement terrestre (DFT) durant toute une session. **Par conséquent, seules les mesures parfaitement fiables et reproductibles seront présentées et discutées ici, soit au total 129 mesures couplées de $\delta^{33}\text{S}$, $\delta^{34}\text{S}$ et $\Delta^{33}\text{S}$ obtenues sur les inclusions extraites de 59 diamants.**

D'autre part, lorsque les diamants sont cassés, les sulfures se brisent souvent en plusieurs fragments. Dans la nomenclature que nous avons adoptée, les lettres minuscules (a, b, c, etc.) sont utilisées pour différencier les fragments collectés dans un même diamant. Il n'est pas a priori possible de savoir si a et b sont deux fragments d'une même inclusion. Pour les inclusions que nous avons formellement identifiées comme solitaires dans un diamant, nous avons groupé les analyses faites sur tous les fragments (provenant nécessairement de cette inclusion unique). En revanche, pour les diamants contenant plusieurs inclusions, n'étant pas en mesure d'affirmer que chaque fragment provenait du même sulfure, nous avons considéré les mesures séparément les unes des autres.

II-1. RAPPORTS D'ABONDANCES ISOTOPIQUE DANS LES INCLUSIONS DE SULFURES.

Les compositions isotopiques du soufre sont représentées sous forme d'histogrammes pour chacune des mines (voir Figure V-1).

II-1.1 $\delta^{34}\text{S}$ dans les inclusions éclogitiques

- A Jwaneng, 50 mesures de $\delta^{34}\text{S}$ ont été réalisées sur les sulfures de 20 diamants éclogitiques distincts. Les valeurs sont comprises entre $-9,0$ et $+3,4\text{‰}/\text{CDT}$. La composition isotopique moyenne des sulfures éclogitiques de Jwaneng correspond à $\delta^{34}\text{S} = -1 \pm 2,4\text{‰}$, pour une valeur médiane de $-0,2\text{‰}$. C'est dans cette mine que nous mesurons les valeurs

$\delta^{34}\text{S}$ les plus basses. Compte tenu de la précision de la mesure, nous constatons que le $\delta^{34}\text{S}$ est homogène dans une même inclusion ainsi qu'entre les inclusions extraites d'un seul et même diamant.

- Trente-cinq inclusions distinctes extraites de 29 diamants de Kimberley Pool ont été analysées (58 mesures). Leurs $\delta^{34}\text{S}$ varient de $-2,5$ à $+6,1\text{‰}$ avec une valeur isolée à $+11,4\text{‰}$ autour d'une valeur moyenne de $+0,9 \pm 2,1\text{‰}$. Le $\delta^{34}\text{S}$ médian à Kimberley Pool est égal à $+0,4\text{‰}$. Comme à Jwaneng, chaque inclusion est homogène en $\delta^{34}\text{S}$. En revanche, des différences significatives (jusqu'à 10‰) sont observées d'une inclusion à l'autre, au sein d'un même diamant (voir par exemple Kp 21 et 34).

- Les 6 inclusions extraites de 5 diamants éclogitiques provenant de Koffiefontein (11 analyses) définissent une gamme de $\delta^{34}\text{S}$ variant de $-0,7$ à $+4,9 \text{‰}$ autour d'une valeur moyenne de $+1,9 \pm 1,9\text{‰}$. Chaque inclusion est homogène, compte tenu de la précision analytique. Les rapports d'abondance isotopique mesurés à Koffiefontein révèlent donc un enrichissement en isotope lourd ($\delta^{34}\text{S}$ médian = $+2,8\text{‰}$) en comparaison avec les deux autres mines.

II-1.2 $\delta^{34}\text{S}$ dans les inclusions péridotitiques

Comme nous l'avons constaté lors de l'étude pétrologique de nos échantillons, les diamants péridotitiques à inclusions de sulfures sont rares (6 spécimens sur 113 disponibles pour l'étude). Nous avons mesuré les compositions isotopiques du soufre dans 4 inclusions associées à la paragenèse péridotitique (extraites de Jw95 13 et 17 ; Kp 04 et Kf 17). Les $\delta^{34}\text{S}$ de ces inclusions varient de $-1,0$ à $0,2\text{‰}$ autour d'une valeur moyenne de $-0,3\text{‰}$. Indépendamment de leur mine d'origine, les compositions isotopiques mesurées sont remarquablement homogènes dans une même inclusion (l'hétérogénéité, si elle existe, est toujours inférieure à la précision analytique), ainsi qu'à travers la population (pas de différence marquée d'une mine à l'autre, voir Tableau V-1).

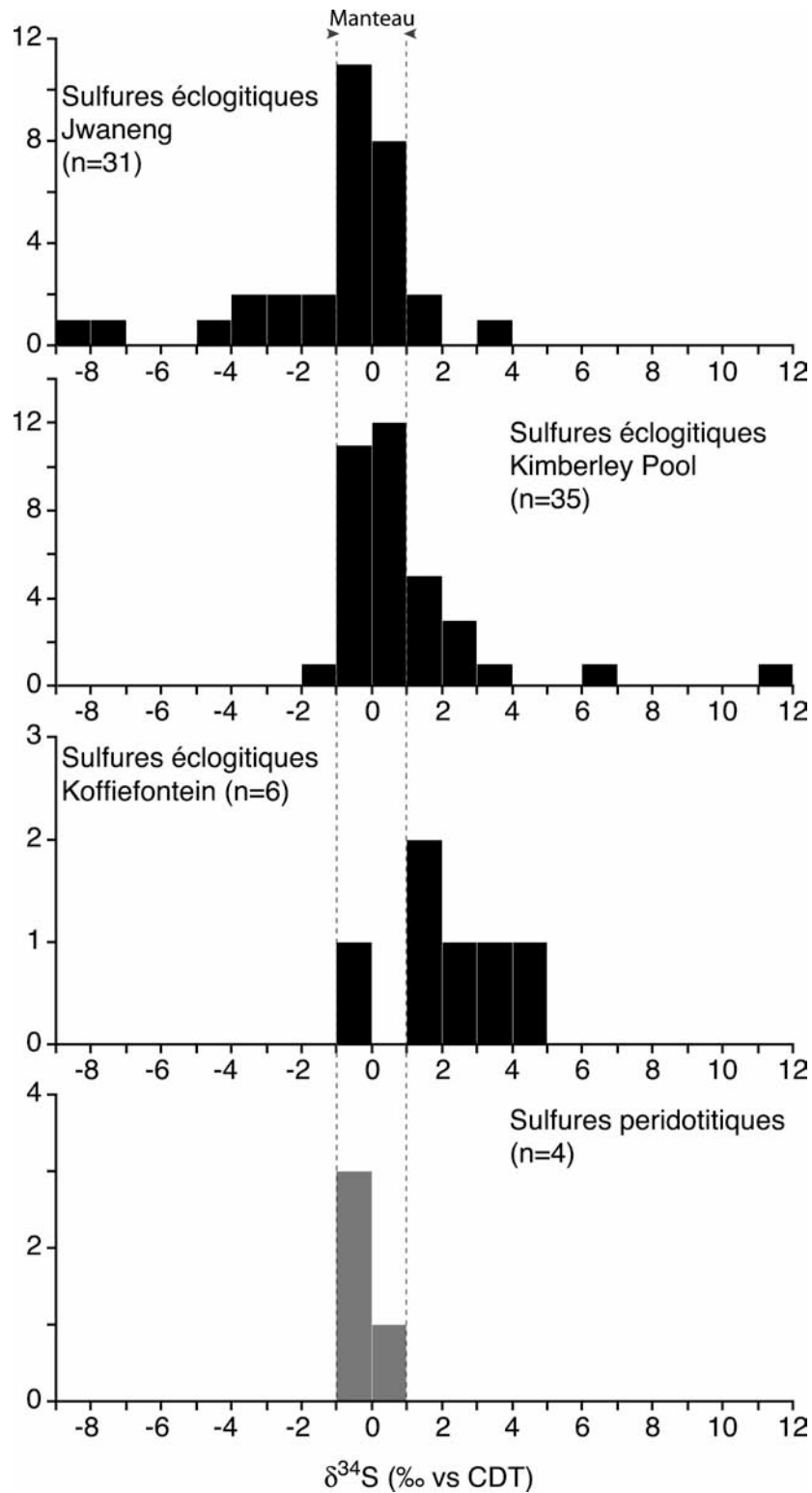


Figure V-1: Histogrammes des compositions isotopiques du soufre des sulfures éclogitiques (en noir) et péridotitiques (en gris) des mines de Jwaneng, Kimberley Pool et Koffiefontein.

II-1.3 Comparaison avec les données de la bibliographie

Parmi les trois mines auxquelles nous nous sommes intéressées, seule Koffiefontein a été précédemment étudiée (Eldridge et al., 1991). Nous disposons également de mesures de

$\delta^{34}\text{S}$ sur les sulfures en inclusions des diamants de Premier, Orapa, Jagersfontein Robert Victor et Klipspringer (craton de Kaapvaal (Chaussidon et al., 1987 ; Eldridge et al., 1991 ; Rudnick et al., 1993 ; Ruzicka et al., 1999 ; Farquhar et al., 2002 ; Westerlund et al., 2004). Des signatures isotopiques particulières à chacune des mines sont observées. Ainsi, en accord avec notre étude, les inclusions éclogitiques de Koffiefontein, analysées par Eldridge et al., (1991) varient de -4 à $+1\text{‰}$ en $\delta^{34}\text{S}$. La gamme totale des $\delta^{34}\text{S}$ (6 mines confondues (Chaussidon et al., 1987 ; Eldridge et al., 1991 ; Farquhar et al., 2002)) varient de -11 à $+9$ autour d'une valeur médiane de $0,3\text{‰}$. Les valeurs les plus négatives sont connues à Jagersfontein alors que les sulfures éclogitiques provenant de Sierra Leone sont les plus enrichis en isotopes lourds ($\delta^{34}\text{S}_{\text{moyen}} = +11 \pm 2\text{‰}$ (Eldridge et al., 1991)).

II-2. FRACTIONNEMENTS INDEPENDANTS DE LA MASSE

II-2.1 Gamme de variation

Les fractionnements indépendants de la masse ($\Delta^{33}\text{S}$, usuellement abrégés dans la littérature par MIF pour *Mass Independent Fractionation*) ont été détectés dans 42% des inclusions extraites des diamants. Les valeurs mesurées sont représentées en fonction du $\delta^{34}\text{S}$ qui leur est associé (voir Figure V-2b). Ces anomalies isotopiques varient globalement de $-0,5$ à $+2,9\text{‰}$ avec seulement 4% de mesures strictement négatives. Des différences significatives sont observées d'une mine à l'autre :

- Les MIF mesurés dans les inclusions extraites des diamants de Jwaneng varient entre $-0,5$ et $0,93\text{‰}$ (soit en moyenne $\Delta^{33}\text{S} = 0,18 \pm 0,35\text{‰}$). Notons qu'une grande proportion des inclusions (55%) contiennent cette anomalie isotopique. C'est à Jwaneng que les seules anomalies négatives significatives sont observées.

- Les anomalies sont beaucoup plus petites à Kimberley Pool. Seulement 22% des sulfures (8 sur 36 analysées) révèlent des fractionnements indépendants de la masse, souvent de faible amplitude (de $-0,05$ à $0,44\text{‰}$ autour d'une valeur moyenne de $\Delta^{33}\text{S} = 0,10 \pm 0,12\text{‰}$).

- Enfin, c'est à Koffiefontein que le $\Delta^{33}\text{S}$ montre la plus grande amplitude avec une gamme variant entre $+0,15$ et $+2,9\text{‰}$ autour d'une valeur moyenne de $0,98\text{‰}$. Une seule inclusion, sur les six analysées, est exempte d'anomalie (Kf 17). Nous remarquons d'autre part que le $\Delta^{33}\text{S}$ mesuré à plusieurs reprises dans une même inclusion n'est pas homogène (jusqu'à $0,94\text{‰}$ de variation interne dans Kf 16).

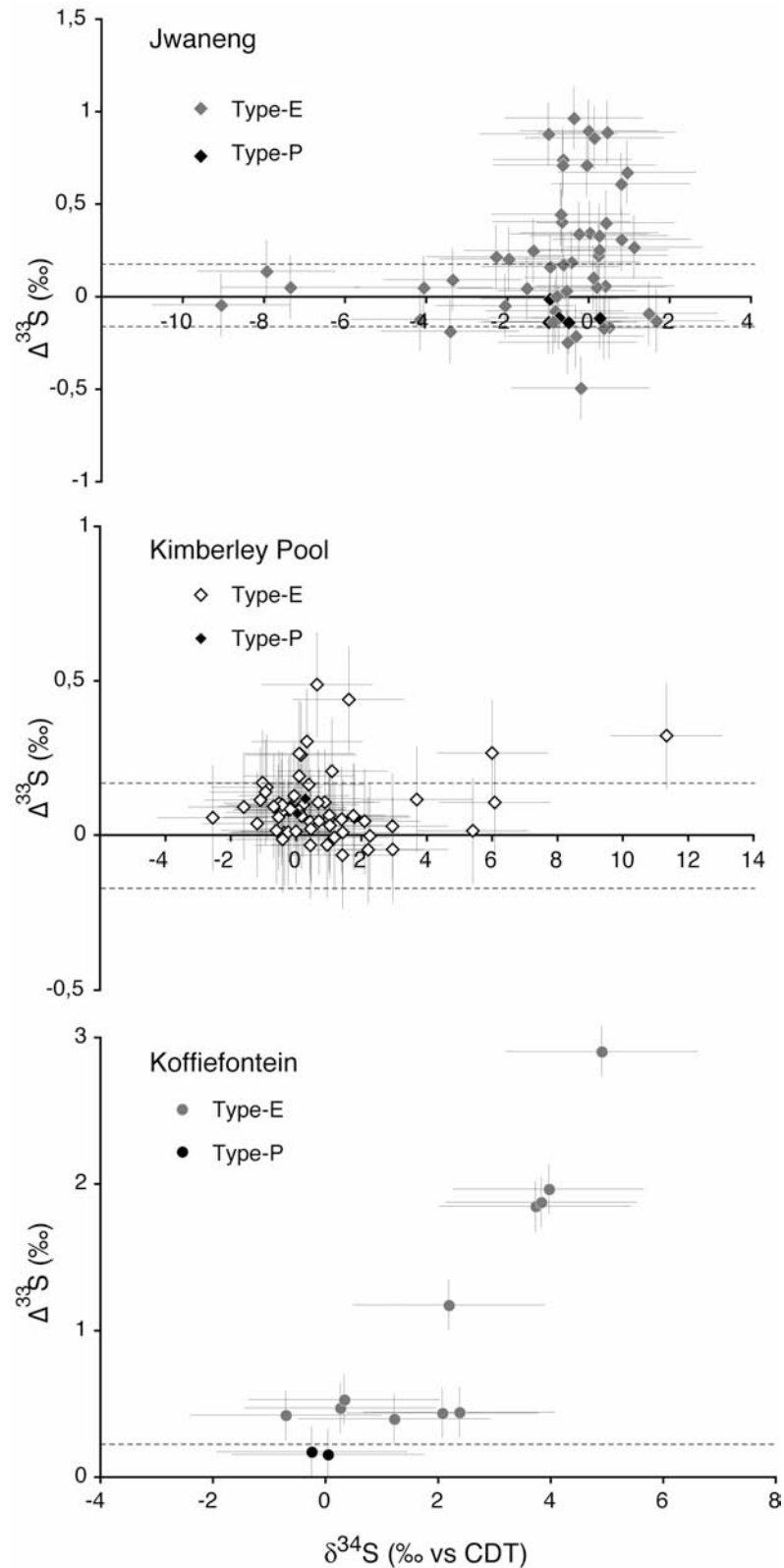


Figure V-2: Fractionnements indépendants de la masse ($\Delta^{33}\text{S}$), représentés en fonction des $\delta^{34}\text{S}$ pour les mines de (a) Jwaneng (losanges pleins), (b) Kimberley Pool (losange vides) et (c) Koffiefontein (cercles). Chaque symbole correspond à une mesure. Les précisions sont $\pm 1,7\text{‰}$ en $\delta^{34}\text{S}$ et $\pm 0,18\text{‰}$ en $\Delta^{33}\text{S}$.

II-2.2 Variabilité des MIFs au sein d'un même diamant

Dans certain cas, nous avons eu l'opportunité de séparer sans ambiguïté possible (c'est-à-dire lorsque nous avons cassé le diamant) plusieurs inclusions (3 au maximum) d'un même diamant. Nous pouvons, dans ce cas, considérer les mesures relatives à chaque sulfure indépendamment les unes des autres. Il apparaît ainsi que, pour les mines de Jwaneng (Jw 25) et Kimberley Pool (Kp 01, 12, 20 et 34), plusieurs inclusions extraites d'un même diamant montrent des anomalies isotopiques d'amplitude significativement différentes. Nous insistons sur cette observation qui implique une hétérogénéité isotopique (possible mais non systématique) à petite échelle dans le manteau terrestre. Nos résultats sont, sur ce point, différents de ceux obtenus sur les sulfures des diamants d'Orapa, par Farquhar et al., (2002). Les auteurs argumentaient alors en faveur d'une parfaite homogénéité isotopique dans la zone de croissance de chaque diamant.

II-2.3 Spécificité des sulfures péridotitiques

Les inclusions péridotitiques sont dépourvues d'anomalies indépendantes de la masse. Cette caractéristique est d'autant plus remarquable à Koffiefontein que seules les analyses sur des inclusions péridotitiques montrent des fractionnements dépendants de la masse. Les compositions isotopiques et les $\Delta^{33}\text{S}$ de ces inclusions sont rappelées dans le tableau ci-après pour illustrer l'homogénéité des signatures isotopiques à travers la population :

Diamant hôte	$\delta^{34}\text{S}$	$\delta^{33}\text{S}$	$\Delta^{33}\text{S}$
Jw95 13 (n=2)	-0,96 ‰, (0,03‰)	-0,53 ‰, (0,14 ‰)	-0,08 ‰, (0,13‰)
Jw95 17 (n=3)	-0,31 ‰, (1,01‰)	-0,39 ‰, (0,10 ‰)	-0,12 ‰, (0,02‰)
Kp 4 (n=2)	0,18 ‰, (0,25‰)	0,18 ‰, (0,18 ‰)	0,09 ‰, (0,05 ‰)
Kf 17 (n=2)	-0,09 ‰, (0,29‰)	0,11 ‰, (0,13 ‰)	0,16 ‰, (0,02 ‰)

Tableau V-1: Compositions isotopiques moyennes du soufre dans les inclusions de sulfures associées à la paragenèse péridotitique (9 analyses). Les valeurs en italique indiquent la variabilité maximale mesurée au sein d'un même diamant. Les barres erreurs sont $\pm 1,7\%$ en $\delta^{34}\text{S}$ et $\pm 0,17\%$ en $\Delta^{33}\text{S}$.

II-3. RELATION ENTRE ABONDANCE ET FRACTIONNEMENTS INDEPENDANTS DE LA MASSE

Dans les diagrammes de la Figure V-2, les fractionnements indépendants de la masse sont représentés en fonction du $\delta^{34}\text{S}$ qui leur est associé. A Jwaneng, les MIFs sont observés dans les inclusions pour lesquelles $-1\% < \delta^{34}\text{S} < +1\%$. Aucune inclusion appauvrie en isotope lourd ($\delta^{34}\text{S}$ négatifs) ne montre de MIF.

A Kimberley Pool, les $\Delta^{33}\text{S}$ d'amplitude significative sont rares mais toujours associés à $\delta^{34}\text{S} > 0\text{‰}$; deux inclusions extraites d'un même diamant révèlent des compositions isotopiques remarquablement enrichies en isotope lourd (Kp34 $\delta^{34}\text{S} = +11,4\text{‰}$ et $\delta^{34}\text{S} = +6,0\text{‰}$) associées à des $\Delta^{33}\text{S}$ positifs (voir Figure V-2b).

Enfin, à Koffiefontein il apparaît que les anomalies les plus fortes sont associées aux $\delta^{34}\text{S}$ les plus élevés. Nous nuancions cependant cette tendance, du fait d'un nombre d'analyses plus faible pour cette mine que pour les autres.

En Résumé :

Les inclusions de sulfures piégées dans les diamants préservent des signatures isotopiques qui révèlent l'existence de fractionnements indépendants de la masse. Les compositions isotopiques mesurées ici varient de $-9,0$ à $+6,1\text{‰/CDT}$ en $\delta^{34}\text{S}$, avec des différences sensibles d'une mine à l'autre.

Nous remarquons que:

- 1- Les $\Delta^{33}\text{S}$ positifs représentent une grande majorité des fractionnements indépendants de la masse mesurés.
- 2- Seules les inclusions de paragenèse éclogitique préservent les MIFs. Les inclusions associées aux péridotites en sont toujours dépourvues (cette observation nous semble pertinente, bien que les sulfures péridotitiques soient plus rares).
- 3- Les compositions isotopiques et les fractionnements indépendants de la masse sont mesurés à $\pm 1,7\text{‰}$ et $\pm 0,17\text{‰}$ respectivement. Cette précision analytique nous permet de déceler des hétérogénéités significatives entre des inclusions extraites d'un même diamant. Cette observation implique par conséquent qu'une hétérogénéité isotopique est préservée à l'échelle du millimètre dans le manteau terrestre.

Les trois points principaux résumés ici constituent la base de la discussion présentée dans le paragraphe V-2 de ce chapitre (L'origine du soufre en inclusion dans les diamants et ses conséquences pour la géodynamique archéenne globale).

III. CARACTERISTIQUES GEOCHIMIQUES DES DIAMANTS A INCLUSIONS DE SULFURES

Nous avons analysé 146 fragments de diamants sélectionnés à partir des 113 échantillons initiaux. Nous présenterons successivement les compositions isotopiques du carbone (134 mesures de $\delta^{13}\text{C}$) et de l'azote (133 mesures de $\delta^{15}\text{N}$) ainsi que les concentrations et la spéciation de l'azote contenu dans chaque fragment. Les résultats obtenus sont rapportés en annexe 4.

III-1. COMPOSITION ISOTOPIQUE DU CARBONE

Les origines géographiques de nos échantillons ont été choisies de manière à obtenir un échantillonnage le plus large possible (voir V-I). Ce choix s'appuie sur les connaissances acquises antérieurement sur des diamants contenant, la plupart du temps, des inclusions de silicates. Afin de proposer des comparaisons pertinentes, nous présentons dans un premier temps les résultats mine par mine. A partir des 113 diamants disponibles pour ce projet, nous avons étudié 146 fragments (entendu que dans certains cas, nous avons dupliqué des mesures sur deux, trois ou quatre fragments provenant d'un même diamant, pour tester la variabilité interne).

III-1.1 Résultats

- Jwaneng: A partir de 55 diamants provenant du pipe kimberlitique de Jwaneng, nous avons mesuré 60 compositions isotopiques du carbone. Les $\delta^{13}\text{C}$ varient de $-8,38$ à $-3,09\text{‰}$, avec une valeur extrême à $-18,73\text{‰}$. Leur distribution quasi Gaussienne est centrée autour d'une valeur moyenne de $-5,43\text{‰}$ ($\pm 1,08\text{‰}$ en 2σ). Les mesures dupliquées sur 5 échantillons révèlent une variabilité interne inférieure à $0,60\text{‰}$.

- Kimberley Pool: Sur les 34 échantillons provenant de Kimberley Pool, nous avons mesuré 50 valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ comprises dans une gamme de distribution Gaussienne, variant de $-6,31$ à $-4,28\text{‰}$ autour d'une valeur moyenne de $-5,60\text{‰}$ ($\pm 0,40\text{‰}$ en 2σ), représentée sur la Figure V-3. La variabilité interne à chaque diamant est estimée sur 14 duplicats comme étant très faible ($0,32\text{‰}$ en moyenne)

- Koffiefontein: Les 24 $\delta^{13}\text{C}$ mesurés sur les échantillons provenant de Koffiefontein sont, comme à Jwaneng et Kimberley Pool, peu variables (de $-6,74$ à $-3,86\text{‰}$) autour d'une valeur médiane définie à $-5,48\text{‰}$ (Figure 3c). Compte tenu de la très faible dispersion des

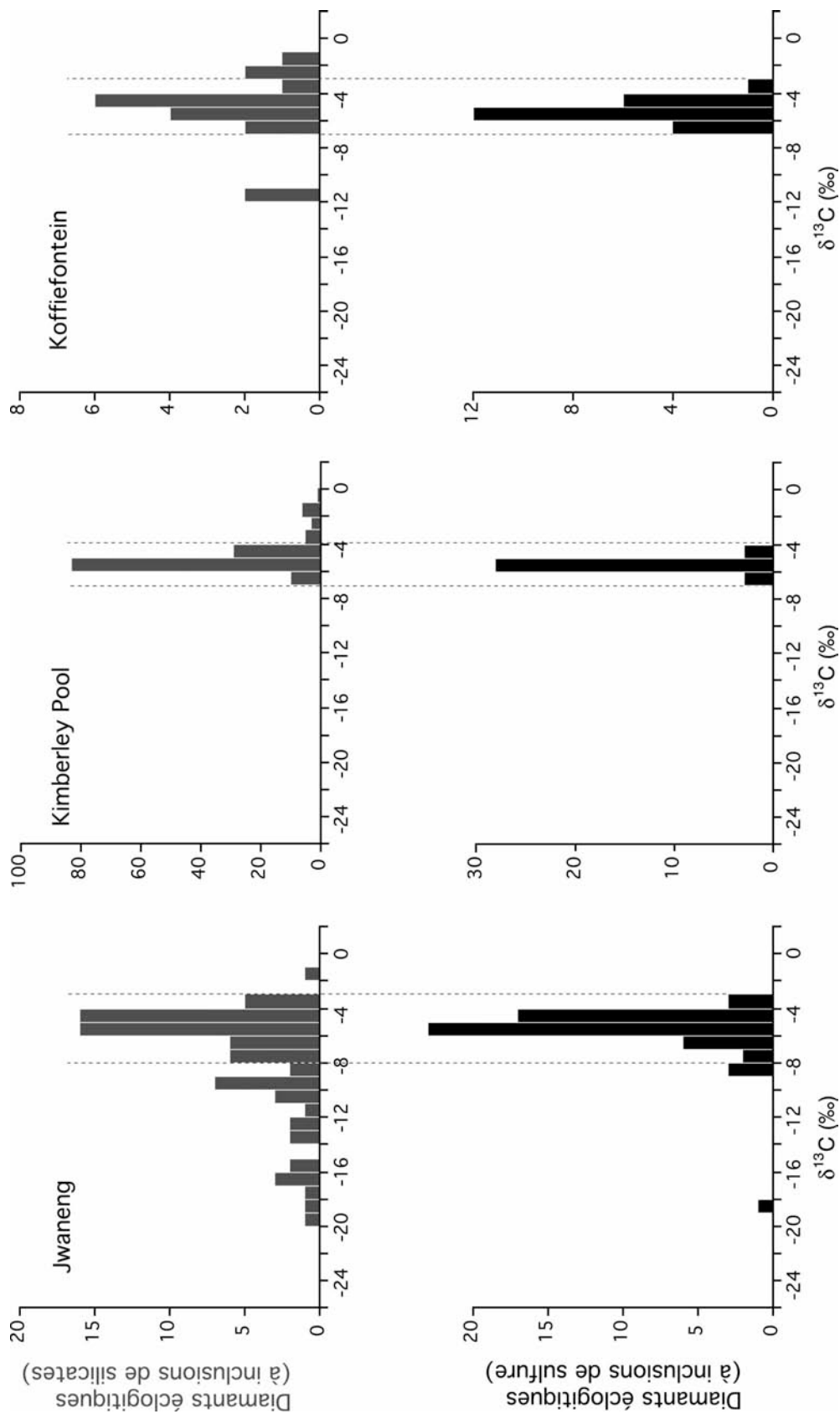


Figure V-3: Compositions isotopiques du carbone des diamants à inclusions de sulfures (cette étude, en bas) et des diamants à inclusion silicatées (en haut) mentionnées à titre de comparaison pour les mines de Jwaneng, Kimberley pool et Koffiefontein.

valeurs ($\pm 0,80\%$ en 2σ) et des observations faites sur les mines précédemment exposées, nous n'avons pas dupliqué les mesures pour cette mine.

III-1.2 Comparaison avec les études précédentes et interprétations préliminaires

La composition isotopique du carbone dans les diamants d'Afrique du Sud a précédemment été mesurée et nous disposons des distributions des $\delta^{13}\text{C}$ des diamants gemmes contenant des silicates (grenat, clinopyroxènes et olivine) utilisés pour déterminer la paragenèse d'origine (Deines et al., 1991 ; Deines et al., 1997 ; Cartigny, 1997a).

Pour les diamants de paragenèse éclogitique (à laquelle 95% des diamants de cette étude sont liés), ces gammes qui varient globalement de -20 à $+3$ ‰ sont illustrées, à titre de comparaison, sur la Figure V-3. Leur distribution est différente d'une mine à l'autre (notez par exemple la distribution asymétrique bien identifiée à Jwaneng), mais toujours caractérisée par un mode autour de -5% . Nous insistons sur deux points de comparaison précis:

(1) Les diamants à inclusions de sulfures ont un même mode en $\delta^{13}\text{C}$ que les diamants qui piègent des silicates. Nous rejoignons sur ce point l'observation de P. Deines à propos des diamants à inclusions de sulfures de Roberts Victor (Afrique du Sud (Deines et al., 1987)).

(2) En revanche, les gammes de $\delta^{13}\text{C}$ des diamants à inclusions de sulfures sont restreintes quelle que soit la mine d'origine, ce qui les différencie des diamants à inclusions silicatées. Cette remarque va à l'encontre des conclusions apportées par P. Deines sur les diamants de Koffiefontein et Roberts Victor ((Deines et al., 1987 ; Deines and Harris, 1995)) pour lesquels les auteurs rapportent des gammes de $\delta^{13}\text{C}$ équivalentes entre les populations à sulfures et à silicates.

En résumé, pour chacune des quatre mines étudiées, les $\delta^{13}\text{C}$ sont peu variables et compris dans la gamme communément admise comme représentative du manteau supérieur terrestre non fractionné (de -8 à -2% , définie et assumée ici sur la base de différents types d'échantillons mantéliques tels que les MORB (Pineau, 1976 ; Pineau and Javoy, 1983 ; Des Marais and Moore, 1984 ; Matthey et al., 1984 ; Javoy and Pineau, 1991 ; Pineau and Javoy, 1994), les OIB (Exley et al., 1986), les carbonatites (Deines, 1988), les carbonates de kimberlites (Deines and Gold D. P., 1973) et les diamants fibreux (Javoy et al., 1984 ; Boyd et al., 1987 ; Boyd et al., 1992 ; Cartigny et al., 2003). Voir aussi (Cartigny et al., 1998b), pour une revue complète).

III-2. COMPOSITION ISOTOPIQUE DE L'AZOTE

III-2.1 Résultats

Les compositions isotopiques de l'azote mesurées dans les diamants à inclusions de sulfures sont représentées sous forme d'histogramme dans la Figure V-4.

- A Jwaneng, les 60 valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ mesurées varient de $-10,05$ à $+4,90\text{‰}$ avec une valeur extrême à $+8,26\text{‰}$. La gamme est caractérisée par une valeur médiane de $-5,44\text{‰}$ et 85% de valeurs $< 0\text{‰}$. Sur la base de cinq mesures dupliquées, il apparaît que les diamants sont hétérogènes ($2,92 \pm 0,95\text{‰}$ de variation interne) et à ce titre nous avons attribué un poids équivalent à chaque mesure dans les représentations graphiques. Notons que Jw00 19, caractérisé par un $\delta^{13}\text{C}$ très négatif ($-18,73\text{‰}$), a un $\delta^{15}\text{N}$ positif.

- A Kimberley Pool, 44 mesures de $\delta^{15}\text{N}$ sont comprises entre $-8,68$ et $+2,26\text{‰}$ (avec 72% de valeurs négatives). Cette distribution, quasi gaussienne, est centrée autour d'une valeur de $-2,34 \pm 1,90\text{‰}$. Cinq mesures de $\delta^{15}\text{N}$ réalisées sur un même diamant révèlent une hétérogénéité interne ($4,66\text{‰}$), significative comparée à la gamme de variation dans la population.

- A Koffiefontein, les $\delta^{15}\text{N}$ varient entre $-9,27$ et $+1,07\text{‰}$ avec une valeur extrême à $-13,60\text{‰}$. La distribution des valeurs est centrée à $-4,68 \pm 3,10\text{‰}$. Là encore, la grande majorité des valeurs (87,5%) sont strictement négatives. Notons également qu'aucun des diamants caractérisés par un $\delta^{13}\text{C}$ bas ($<10\text{‰}$) n'a de $\delta^{15}\text{N}$ positif. Enfin, cinq mesures ont été dupliquées et l'hétérogénéité interne moyenne des diamants de Koffiefontein est de $2,13 \pm 1,50\text{‰}$. Pour les trois mines, nous remarquons qu'aucun des diamants caractérisés par un $\delta^{13}\text{C}$ bas ($<10\text{‰}$) n'a de $\delta^{15}\text{N}$ positif.

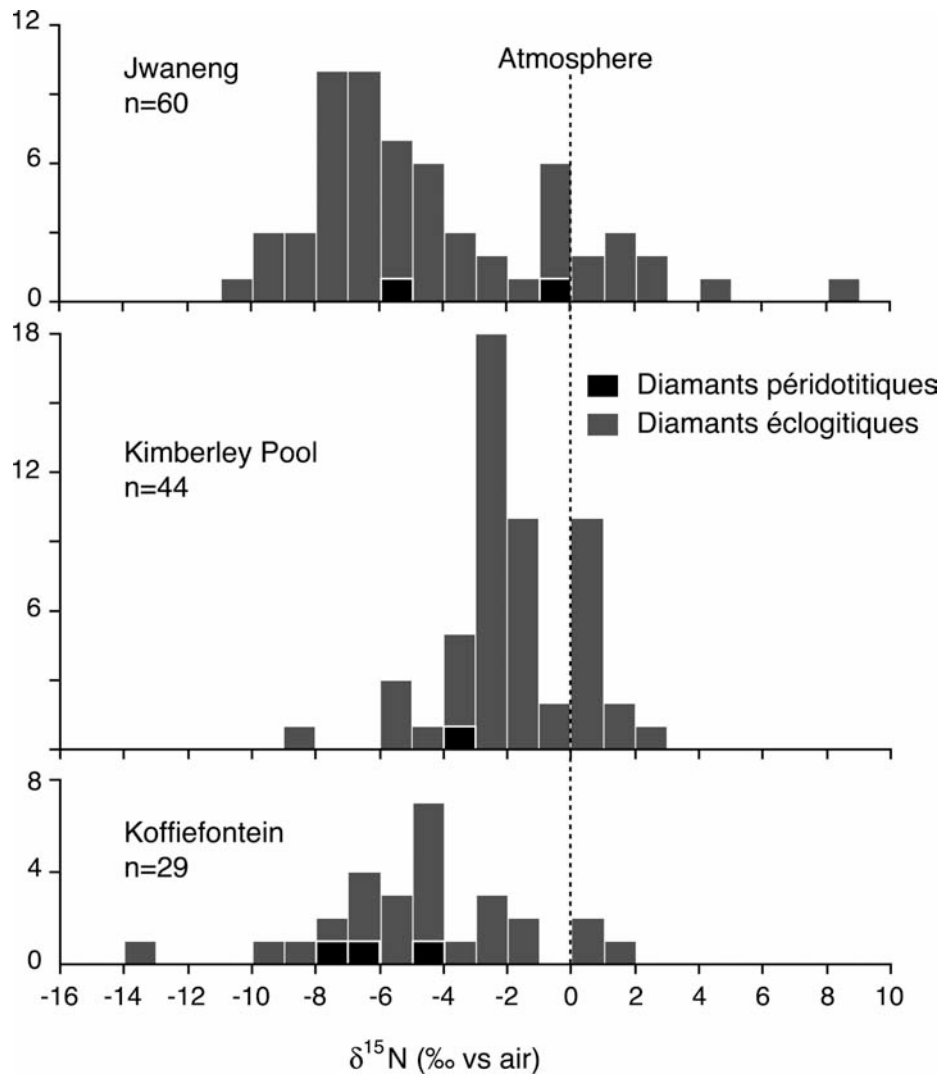


Figure V-4: Histogrammes des valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ mesurées sur les diamants à inclusions de sulfures de Jwaneng, Kimberley Pool et Koffiefontein. Les diamants de paragenèse éclogitique et péridotitique sont respectivement représentés en gris et noir.

III-2.2 Comparaison avec les précédentes études

Seuls les diamants des mines de Jwaneng et Kimberley Pool ont été étudiés du point de vue des compositions isotopiques de l'azote (Cartigny, 1997a ; Cartigny et al., 1998b). A Jwaneng, les $\delta^{15}\text{N}$ des diamants éclogitiques ont été mesurés par Cartigny et al. (1998). Nous reportons ici les 23 valeurs disponibles pour les diamants éclogitiques à inclusion silicatées. Elles varient de $-10,1$ à $-1,1$ ‰ (autour d'une valeur moyenne de $-5,2$ ‰).

A Kimberley Pool, la composition isotopique des diamants éclogitiques à inclusions silicatées varie de $-10,2$ à $+4,1$ ‰ ($\delta^{15}\text{N}$ moyen = $-3,2$ ‰).

Nous retrouvons donc des distributions semblables entre diamants à inclusions de sulfures et silicatées. En particulier, les valeurs médianes qui varient de 2‰ d'une mine à l'autre sont similaires pour les deux sous-populations de la même mine.

III-3. CONCENTRATION ET ETAT D'AGREGATION DE L'AZOTE

La Figure V-5 regroupe les trois histogrammes des concentrations moyennes en azote mesurées sur chacun des diamants par manométrie.

L'une des caractéristiques principales des diamants à inclusions de sulfures observées dans ce travail est leur concentration généralement élevée en azote:

- *A Fwaneng*, cette concentration est comprise entre 0 et 1987 at.ppm. A l'exception de trois diamants dépourvus d'azote (type II), la population est caractérisée par une concentration moyenne de 897 at.ppm avec 85% des échantillons contenant plus que 400 at.ppm.

L'état d'agrégation de l'azote varie de 0 à 85% de défaut de type B (autour d'une moyenne de 12%). La proportion de diamants de type IaA pur¹ est estimée à 68% de la population totale. Aucune corrélation n'est observée entre concentration et spéciation de l'azote.

- *A Kimberley Pool*, les concentrations mesurées sont comprises entre 455 et 1166 ppm ([N]-moyenne = 802 ppm). Nous soulignons d'une part la grande homogénéité à travers la population, d'autre part la distribution gaussienne des valeurs de concentration (écart type = 148 en 2σ) et insistons enfin sur l'absence totale de diamants pauvres en azote ([N]<200 at.ppm) ou dépourvus d'azote (type II).

Le caractère homogène de la concentration en azote s'applique également à l'état d'agrégation de l'azote dans les diamants de Kimberley Pool. Nous mesurons entre 0 et 26% de défauts de type B (soit $15 \pm 7\%$ en moyenne). L'azote est donc faiblement agrégé et 44 % des spécimens sont de type IaA pur. D'autre part, les diamants les plus riches en azote sont globalement ceux pour lesquels l'azote est le plus agrégé en défaut de type B.

- *A Koffiefontein*, Les concentrations sont comprises entre 0 et 926 at.ppm. La concentration moyenne est de 427 at.ppm et, à l'exception de trois spécimens totalement dépourvus d'azote (type II), la distribution des valeurs est de type gaussienne.

¹ Compte tenu des barres d'erreur liées à la mesure par spectroscopie infrarouge, nous définissons comme IaA pur les diamants dont moins de 5% des défauts sont de type B.

L'agrégation de l'azote varie de 0 et 44 % de défaut de type B avec une valeur extrême isolée à 61%. C'est à Koffiefontein que l'état d'avancement moyen de l'agrégation est le plus faible (9 % IaB en moyenne) avec 77% de diamant de type IaA pur.

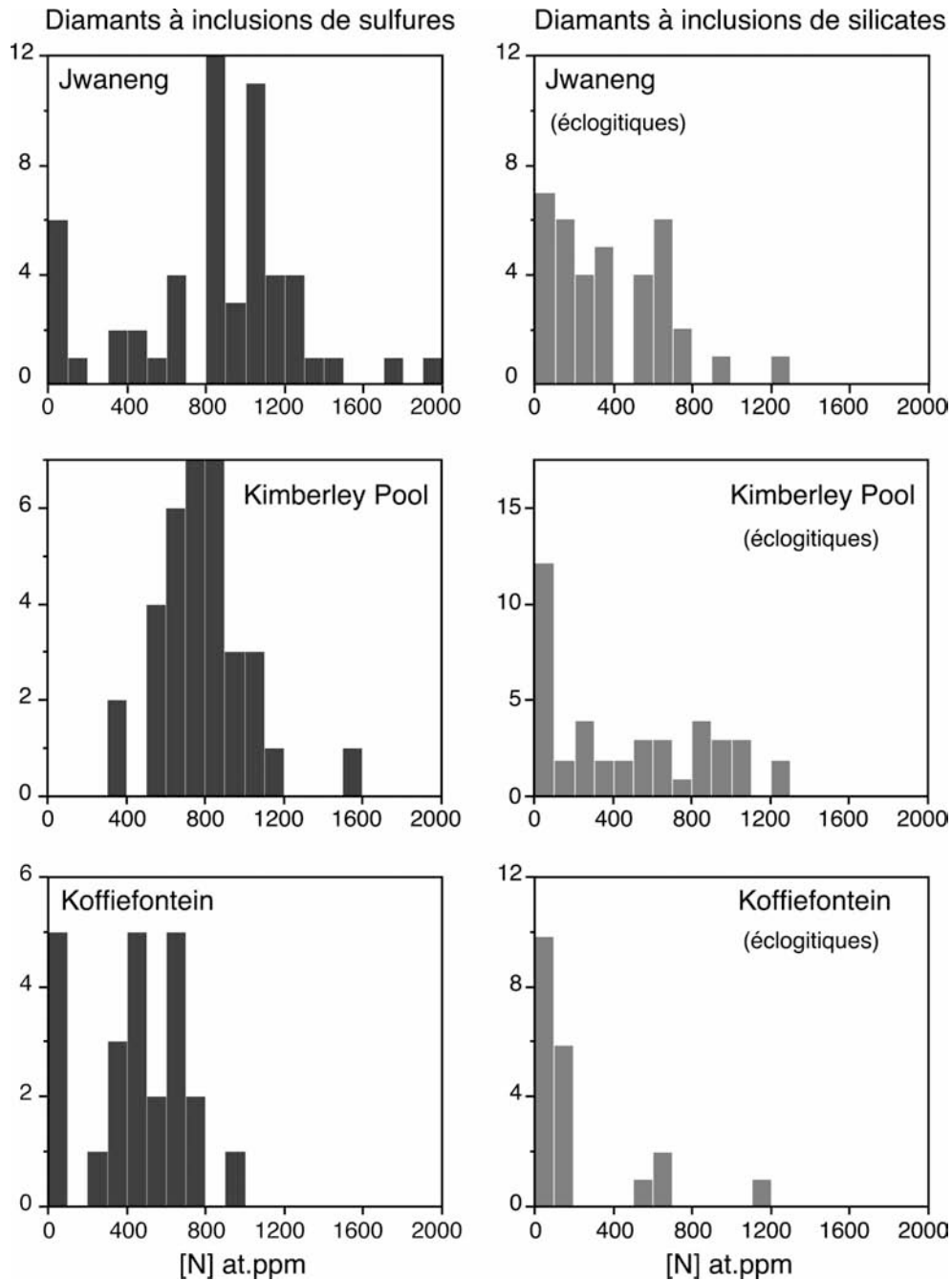


Figure V-5 : Histogrammes des concentrations moyennes mesurées pour chaque diamant par spectroscopie infrarouge (exprimées en ppm atomique) comparées aux concentrations dans les diamants contenant des silicates.

L'état d'agrégation de l'azote contenu dans les diamants à inclusions de sulfures est globalement très peu avancé comparé aux autres diamants du manteau (gemmes ou polycristallins, voir Chapitre II). La quantité de défaut de type B représente, en moyenne, 12% de la quantité totale d'azote contenu dans un diamant. Cette valeur traduit un état d'agrégation faiblement avancé qui est d'autant plus remarquable que les diamants gemmes riches en azote étudiés précédemment sont généralement de type IaB (voir par exemple (Cartigny, 1997a ; Westerlund et al., 2004)).

IV. DISCUSSION

IV-1. LES CARACTERISTIQUES GEOCHIMIQUES DES DIAMANTS A INCLUSIONS DE SULFURES REVELENT-T-ELLES UNE ORIGINE ET/OU UNE HISTOIRE PARTICULIERE ?

L'étude des diamants, dans le cadre des diverses disciplines de la géologie, et telle qu'elle nous intéresse ici, a toujours eu pour but direct d'accroître la connaissance du fonctionnement du manteau terrestre et du cycle interne des éléments volatils. A l'image des diamants gemmes dans leur globalité, les diamants à inclusions de sulfures ont été étudiés dans ce but **sans qu'aucune distinction concernant leur cristallisation (source, environnement et processus) ne soit envisagée**. Une seule étude est, à notre connaissance, consacrée spécifiquement à ces échantillons (Deines and Harris, 1995). Outre la description des inclusions elles-mêmes, les auteurs ont mesuré les compositions isotopiques du carbone et ont indiqué que leurs $\delta^{13}\text{C}$ ne sont pas différents de ceux des diamants à inclusions silicatées. Les autres traceurs géochimiques que nous avons mesurés ici ($\delta^{15}\text{N}$, concentration et état d'agrégation de l'azote), nous permettent d'aller plus loin dans l'interprétation de l'origine de diamants à inclusions de sulfures.

IV-1.1 A propos de la source des diamants à inclusions de sulfures

a) Comparaison avec les autres études relatives aux diamants gemmes

Nous avons montré, dans la partie résultats de ce travail, que le mode des compositions isotopiques du carbone des diamants à inclusions de sulfures est similaire à celui des autres diamants octaédriques du manteau supérieur, qu'ils soient éclogitiques (voir la comparaison mine par mine présentée sur la Figure V-3) ou péridotitiques (Cartigny et al., 1998b). Ainsi, nous pouvons dès à présent souligner que la source de carbone des diamants étudiés ici ne diffère pas, à priori, de celle des autres diamants gemmes du manteau.

Cette observation est également soutenue par les compositions isotopiques de l'azote, dont nous avons montré qu'elles sont identiques entre les diamants étudiés ici et les diamants à inclusions silicatées, y compris à l'échelle locale (i.e. pour une mine donnée). Les valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ médianes des diamants à inclusions de sulfures (cette étude) et silicatés (Cartigny, 1997a ; Cartigny et al., 1998b) sont respectivement : -5,44‰ et -5,21‰ à Jwaneng et -2,3‰ et -3,2‰ à Kimberley Pool. On retrouve donc, dans les deux sous-populations, le mode caractéristique d'une mine donnée.

Cette observation soutient les conclusions apportées sur la base du mode des distributions de $\delta^{13}\text{C}$: la source (même locale, i.e. à l'échelle d'une mine donnée) des diamants à inclusions de sulfures n'est pas différente de celle à partir de laquelle grandissent les autres diamants gemmes du manteau.

b) Signature mantélique des diamants à inclusions de sulfures

La Figure V-6 représente les gammes de compositions isotopiques du carbone dans les divers échantillons mantéliques et est utilisée comme support pour la discussion relative à la source des diamants à inclusions de sulfures.

Le $\delta^{13}\text{C}$ médian mesuré dans les diamants à inclusions de sulfures est centré à $-5,53 \pm 0,1\%$. Cette valeur est proche de la composition isotopique d'autres échantillons mantéliques (Figure V-6) tels que les gaz des vésicules des MORBs (Javoy and Pineau, 1991), les carbonatites (Deines, 1988) ou encore les carbonates des kimberlites (Deines and Gold D. P., 1973). Ainsi, contrairement à la gamme très étendue des compositions isotopiques du carbone des diamants éclogitiques à inclusions silicatées, dont l'interprétation a été

longuement débattue dans la bibliographie (rappelons qu'il a été proposé qu'elle reflète soit un mélange entre carbone mantélique et carbone recyclé (Kirkley et al., 1991), soit une hétérogénéité primordiale, soit un fractionnement isotopique du carbone à haute température, voir (Cartigny, 2005) pour une revue complète), l'interprétation de la gamme de $\delta^{13}\text{C}$ des diamants à inclusions de sulfures est moins équivoque. Elle reflète clairement que le carbone source des diamants à inclusions de sulfures est compatible avec une origine mantélique (relatif au *manteau terrestre non fractionné*).

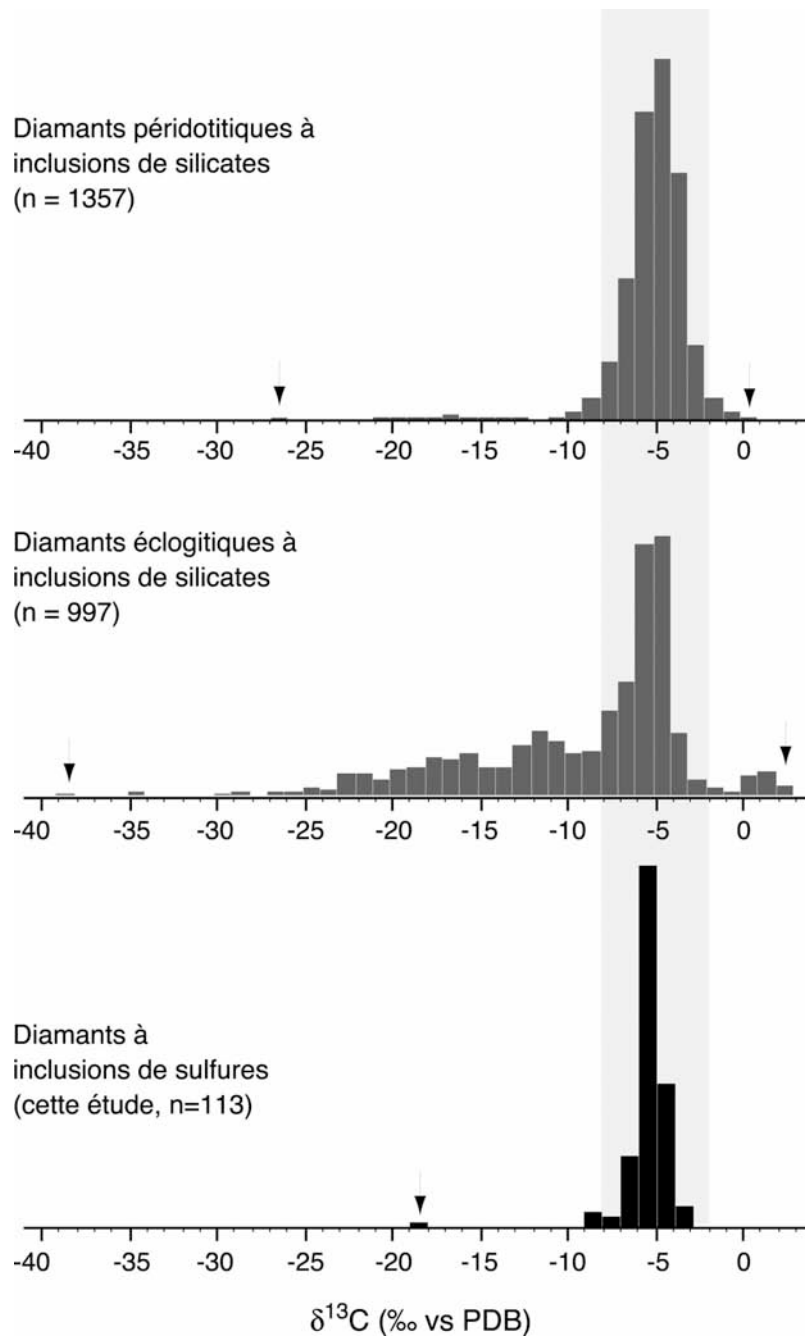


Figure V-6: Histogrammes des $\delta^{13}\text{C}$ dans les diamants éclogitiques et péridotitiques (données de la bibliographie, toutes origines confondues) ainsi que des diamants à inclusions de sulfures de cette étude.

Cette observation est fortement appuyée par les données de composition isotopique de l'azote. Les études sur les isotopes de l'azote ont permis de mettre en évidence la différence isotopique stricte entre les réservoirs terrestres externes (pour lesquels le $\delta^{15}\text{N}$ est strictement positif, (Haendel et al., 1986 ; Boyd et al., 1993) et le manteau ($\delta^{15}\text{N}$ négatif, (Javoy et al., 1984 ; Boyd et al., 1987 ; Javoy et Pineau, 1991 ; Marty et Humbert, 1997)). Les $\delta^{15}\text{N}$ des principaux échantillons mantéliques (MORB, diamants péridotitiques) et des échantillons de type matériel sédimentaire recyclé (métasédiments, diamants métamorphiques) sont rappelés sur la Figure V-7.

L'existence d'un fractionnement isotopique à l'équilibre ou cinétique accompagnant la formation des diamants a été discutée (Boyd et Pillinger, 1994) et écartée par Cartigny (Cartigny, 1997a). En effet, les valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ étant comparables ($\delta^{15}\text{N} \sim -5 \pm 2\text{‰}$) dans les gaz des vésicules des MORB (Javoy et Pineau, 1991 ; Marty et Humbert, 1997 ; Marty et Zimmermann, 1999 ; Nishio et al., 1999 ; Cartigny et al., 2001), les diamants fibreux² (Javoy et al., 1984 ; Boyd et al., 1987 ; Boyd et al., 1992 ; Cartigny et al., 2003) et les diamants gemmes, ce fractionnement, s'il existe, doit être petit ($|\Delta\text{N}| < 2\text{‰}$). Cette observation est soutenue par l'étude des diamants péridotitiques du xénolithe DO40 présentée dans ce travail (chapitre III) et dont les covariations isotopiques ($\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{15}\text{N}$) impliquent un fractionnement $\Delta\text{N}=+1,2\text{‰}$ en bon accord avec Boyd et Pillinger (Boyd et Pillinger, 1994). Nous admettons donc que **le pic des histogrammes de $\delta^{15}\text{N}$ reflète la composition isotopique de la source à $\pm 1\text{‰}$ près.** Les valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ des diamants à inclusions de sulfures sont essentiellement négatives (médiane $\sim -5\text{‰}$) et donc tout à fait compatibles avec une origine mantélique de l'azote dans ces diamants. Les quelques valeurs positives mesurées correspondent aux flancs d'une distribution gaussienne toujours centrée autour d'un $\delta^{15}\text{N}$ négatif et il n'est en aucun cas nécessaire d'invoquer la contribution d'azote recyclé.

Les signatures isotopiques ne traduisent donc pas, à première vue, la contribution de carbone et d'azote sédimentaires recyclés dans la source de ces diamants. Cette hypothèse peut cependant être testée, en particulier à Jwaneng où les compositions isotopiques de l'azote, les plus enrichies en isotopes lourds, sont observées.

² Les diamants *fibreux*, ou *coated diamonds*, résultent de la nucléation, sur un diamant octaédrique gemme, de fibres de diamant secondaires. Ces minéraux polycristallins sont cubiques (ou cubo-octaédriques) et facilement identifiables de par leur texture fibreuse (imagée par analyse par rayon X). Les inclusions qu'ils piègent à l'interface octaèdre-fibres ainsi que leurs compositions isotopiques homogènes (du carbone comme de l'azote) sont autant d'évidence d'une croissance rapide à partir de fluides sursaturés en carbone circulant dans la lithosphère sous-continentale.

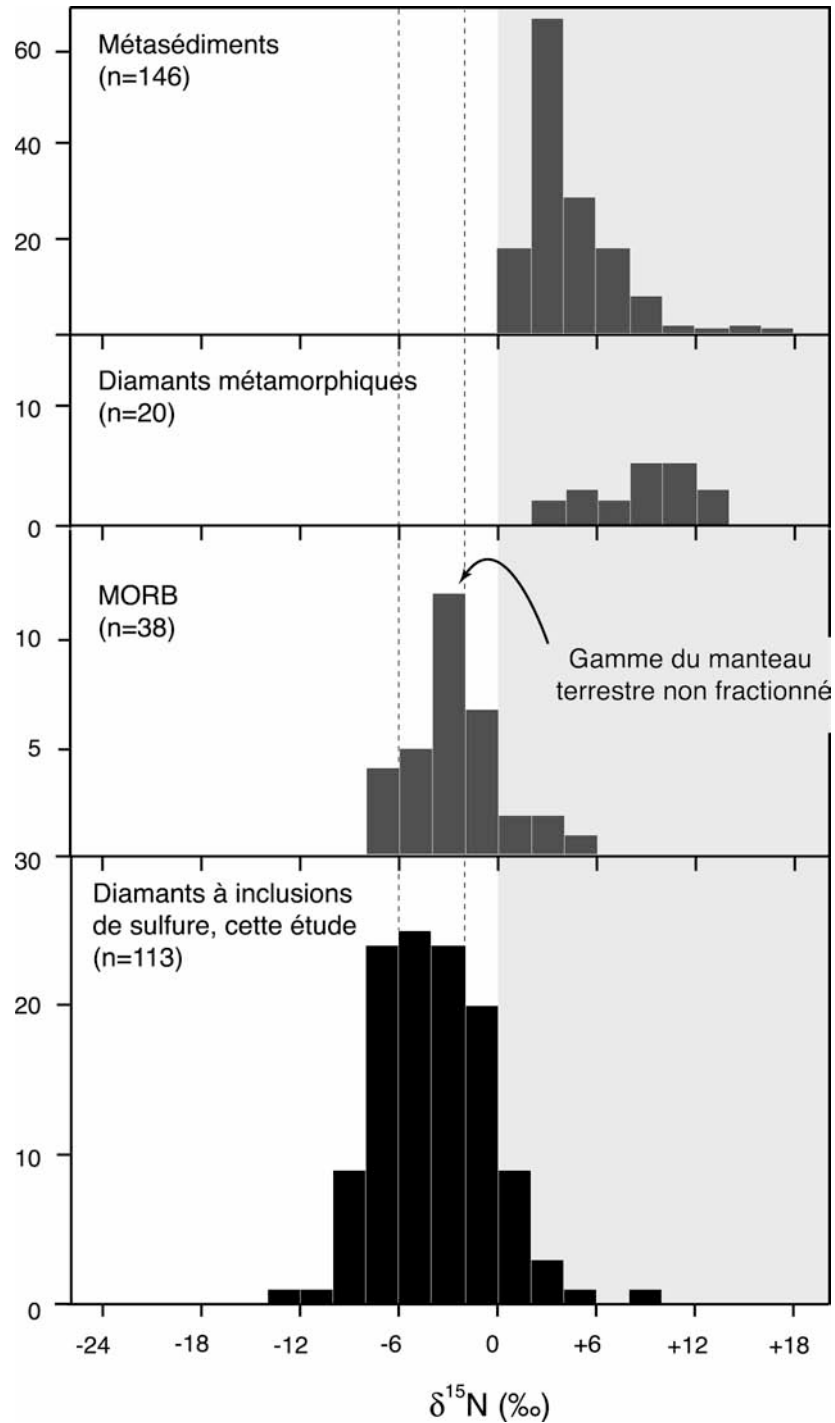


Figure V-7: Distributions des $\delta^{15}\text{N}$ (‰/air) pour les échantillons caractéristiques des éventuels pôles de mélange proposés comme source des diamants (Kirkley et al., 1991).

La Figure V-8 représente les covariations $\delta^{13}\text{C-N}$ et $\delta^{15}\text{N-1/N}$ pour les trois mines étudiées:

- $\delta^{13}\text{C}$ et N : la concentration en azote est exprimée en part par millions (i.e. d'atomes d'azote par million d'atomes de carbone). Ce diagramme correspond donc à l'expression du rapport $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ en fonction de $^{14}\text{N}/^{12}\text{C}$.

- $\delta^{15}\text{N}$ et $1/\text{N}$: correspondant au rapport $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ exprimé en fonction de $1/^{14}\text{N}$.

Dans ces deux diagrammes, un mélange entre une source mantélique et du matériel sédimentaire subducté se traduit par des droites (étant donné que le dénominateur est commun à l'axe des abscisses et à celui des ordonnées). Or, pour les trois mines étudiées, aucune droite dite « de mélange » n'est discernable, y compris pour les diamants provenant du pipe kimberlitique de Jwaneng, qui ont des compositions isotopiques de l'azote variables.

De même, les covariations entre $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{15}\text{N}$ induites lors d'un mélange sont hyperboliques. Or, là encore, les relations isotopiques que nous observons au sein de ces diamants (voir Figure V-9) ne correspondent pas à celles prédites dans le cas d'un mélange.

Nous sommes donc en mesure d'exclure la contribution de matériel sédimentaire subducté dans la source des diamants, une origine purement relative au *manteau terrestre non fractionné* permettant de rendre compte des observations. Nous rejoignons sur ce point les conclusions apportées par Cartigny et al., (1998) sur les diamants éclogitiques de Jwaneng dont 9 (sur une collection de 40) contenaient des sulfures.

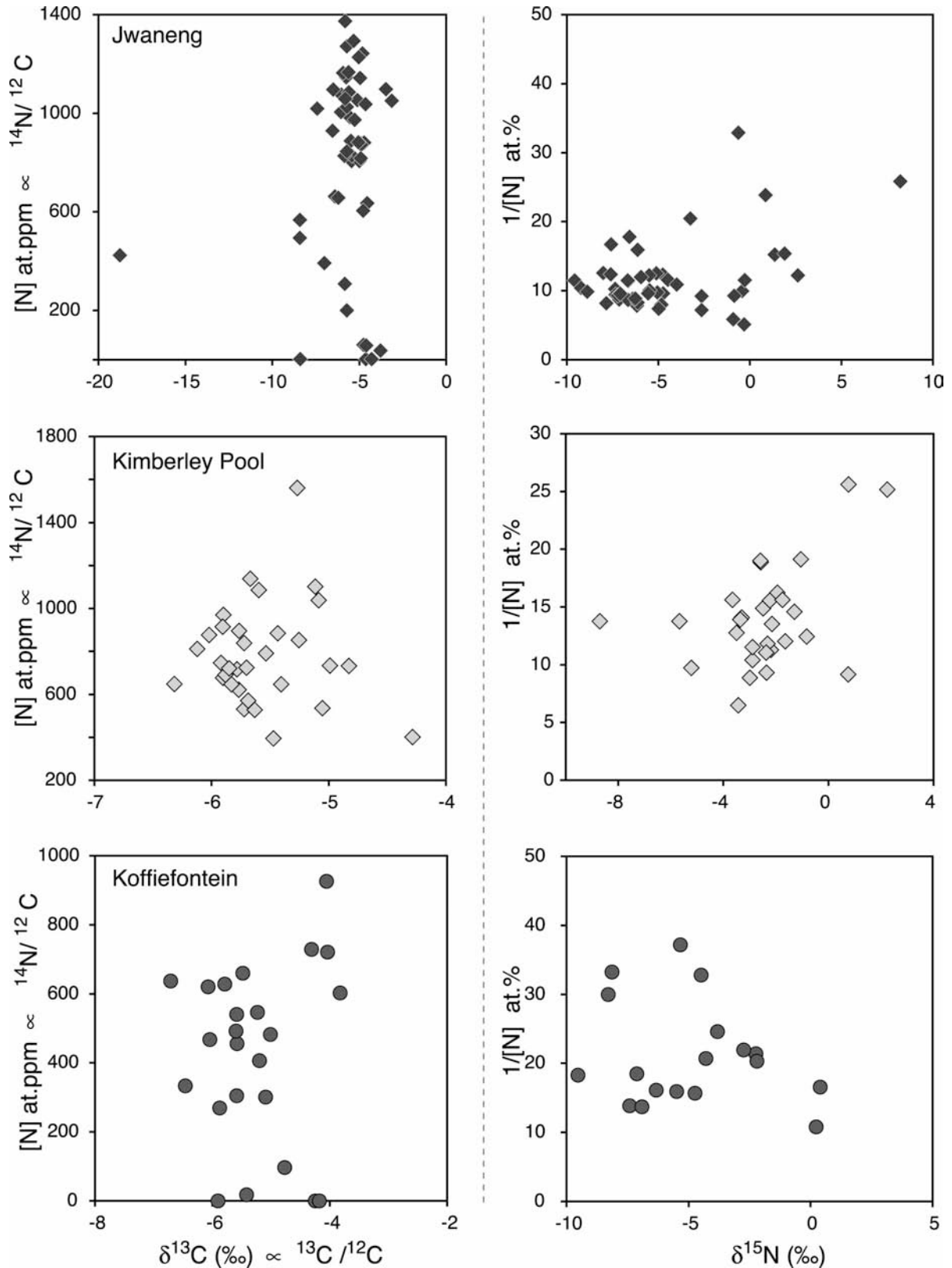


Figure V-8: Covariations des $\delta^{13}C$ - $[N]$ (\propto $^{13}C/^{12}C$ en fonction de $^{14}N/^{12}C$) et $\delta^{15}N$ - $1/[N]$ (\propto $^{15}N/^{14}N$ en fonction de $1/^{14}N$) pour les diamants à inclusions de sulfures de Jwaneng, Kimberley Pool et Koffiefontein. Ces diagrammes sont utilisés pour tester d'éventuels mélanges comme source de ces diamants (voir texte).

IV-1.2 A propos du processus de formation des diamants à inclusions de sulfures

S'il semble raisonnable de ne pas différencier la source des diamants à inclusions de sulfures de celle des autres diamants gemmes du manteau, nous posons en revanche la question du processus qui conduit à leur cristallisation. Les gammes restreintes des compositions isotopiques du carbone et de l'azote internes à la population étudiée ici (illustré sur la Figure V-9) sont tout à fait remarquables et surprenantes, les diamants à inclusions de sulfures ne présentant pas, à priori, de différences visibles (taille, forme, couleur) avec les diamants à inclusions silicatées qui couvrent, quant à eux, des gammes de $\delta^{13}\text{C}$ bien plus larges.

Comme nous l'avons exposé en introduction générale, trois principaux modèles ont été évoqués pour rendre compte de la gamme de $\delta^{13}\text{C}$ dans les diamants à inclusions silicatées. Nous supposons ici, notamment sur la base de l'apport des études des compositions isotopiques de l'azote détaillées en introduction, que cette variabilité résulte essentiellement d'un fractionnement isotopique de haute température à partir d'une source de carbone mantélique. Il apparaît donc dans le cas des diamants à inclusions de sulfures que, si la source de carbone est bien de type *mantélique*, quelque chose dans leur cristallisation diffère des diamants à inclusions silicatées (un phénomène qui pourrait expliquer que leur compositions isotopiques soient si peu variables au sein de la population). Il est probable que le processus de cristallisation de ces diamants ne soit pas associé à un fractionnement isotopique aussi important que dans le cas de diamants à inclusions silicatées.

Il faut donc envisager soit que les conditions de formation (P,T) diffèrent (et que le fractionnement est diminué par des facteurs externes), soit que de par sa nature (la spéciation du fluide source ou la cinétique) la cristallisation de ces diamants s'accompagne de fractionnements limités (facteurs internes au processus de cristallisation lui même).

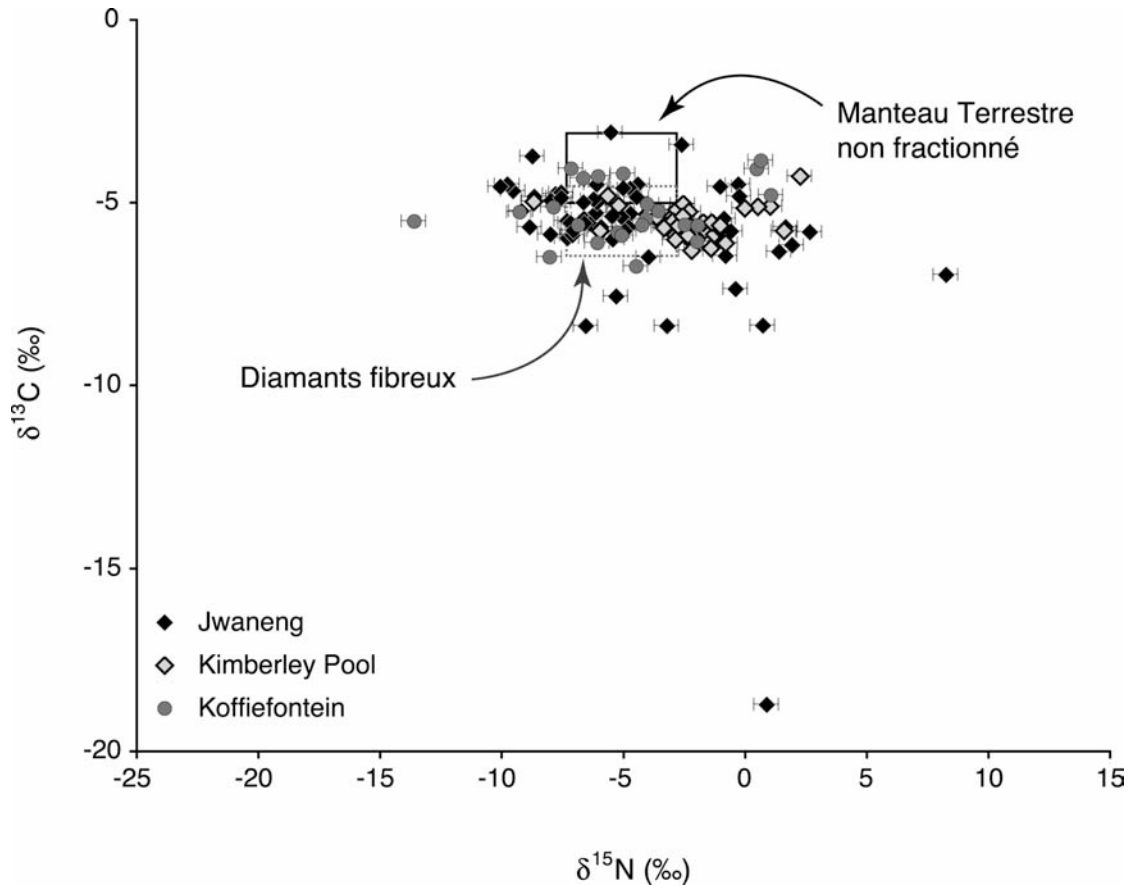


Figure V-9: Covariation $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{15}\text{N}$ dans les diamants à inclusions de sulfures.

a) Concentration en azote et cinétique de cristallisation.

La concentration en azote des diamants est une caractéristique assez peu exploitée. Dans un premier temps, elle a simplement été utilisée pour apporter des contraintes sur la concentration en azote du milieu de croissance (en particulier dans les travaux de Peter Deines). Or, le lien entre concentration du diamant et composition de milieu de croissance n'est pas si évident. Nous remarquons à titre d'exemple que les diamants du manteau inférieur, moins dégazé donc à priori plus riche en azote que le manteau supérieur (Allegre et al., 1987), sont pauvres voire dépourvus d'azote (Harte et Harris, 1994 ; Hutchison et al., 1999 ; Stachel et al., 2000 ; Kaminsky et al., 2001 ; Hayman et al., 2005). Cela suggère que la concentration en azote des diamants est moins contrôlée par la composition initiale de leur source que par l'efficacité du mécanisme d'incorporation (Boyd et Pillinger, 1994 ; Cartigny et al., 2001).

L'azote est un élément étranger à la structure élémentaire du diamant, c'est-à-dire que sa présence dans le réseau cristallin ne reflète pas une cristallisation à l'équilibre chimique. Dans le cas des diamants octaédriques, dont la forme auto- à pseudo-automorphe révèle une

croissance lente (Sunagawa, 1990), les concentrations en azote définissent une distribution de Poisson (voir par exemple les diamants éclogitiques de Jwaneng contenant des silicates, dont la distribution des concentrations en azote est représentée sur la Figure V-10 à titre de comparaison) avec une forte proportion de diamants de type II et de moins en moins d'échantillons vers les concentrations élevées. En revanche, dans le chapitre II, nous avons montré que les framésites, dont la structure polycristalline est liée à une croissance rapide³, sont globalement riches en azote. De même, l'étude des diamants fibreux² (Cartigny, 1997a) a mis en lumière la relation entre concentration en azote et cinétique de croissance. La croissance des diamants fibreux est admise comme résultant d'un phénomène rapide (par rapport à la formation des diamants octaédriques). Leurs concentrations en azote sont élevées (généralement de 720 à 1600 ppm, (Cartigny, 1997a)) et définissent non pas une distribution de Poisson mais une gaussienne centrée à 1000 ppm. Compte tenu de ces observations, il semble raisonnable de considérer que l'incorporation de l'azote est favorisée par une cristallisation rapide du diamant.

Bien que de formes régulières (octaèdres ou dodécaèdres), les diamants à inclusions de sulfures sont remarquablement enrichis en azote comparés aux diamants à inclusions silicatées. Si la source de ces deux familles de diamant ne diffère pas nécessairement, il faut en revanche que la cristallisation des diamants à inclusions de sulfures soit plus rapide. Ceci est fortement soutenu par l'homogénéité interne des compositions isotopiques de carbone qui n'indique pas d'évolution du fluide entre le début et la fin de la cristallisation de chaque diamant.

³ A la notion de rapidité nous n'attachons qu'une valeur relative et non absolue. Le temps de croissance d'un diamant n'est à priori pas connu. En revanche la vitesse de cristallisation de diamants polycristallins est *plus rapide* que celle des diamants octaédriques.

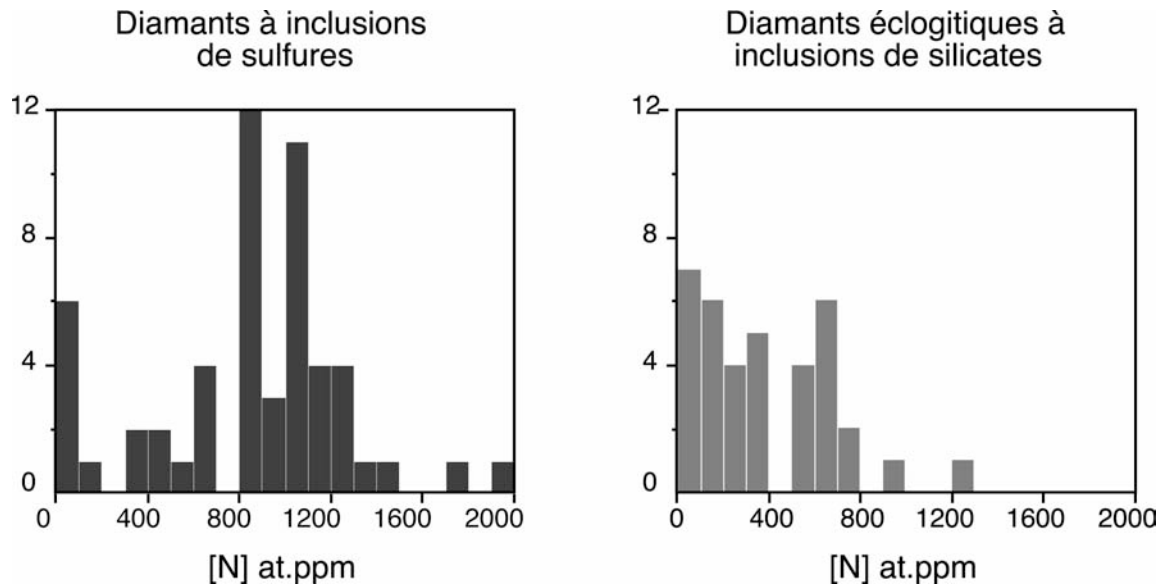


Figure V-10: Concentration en azote des diamants éclogitiques à inclusions de silicates (à droite, (Cartigny et al., 1998b)) et de sulfures (à gauche, cette étude).

- b) Contrainte de l'état d'agrégation sur la température de cristallisation

Indépendamment de leur provenance, nous montrons que les diamants à inclusions de sulfures, quoique généralement riches en azote, sont en majorité de type IaA. Cette caractéristique est d'autant plus frappante qu'elle n'est pas observée dans les autres diamants du manteau supérieur analysés jusqu'à aujourd'hui (la comparaison est illustrée dans la Figure V-11).

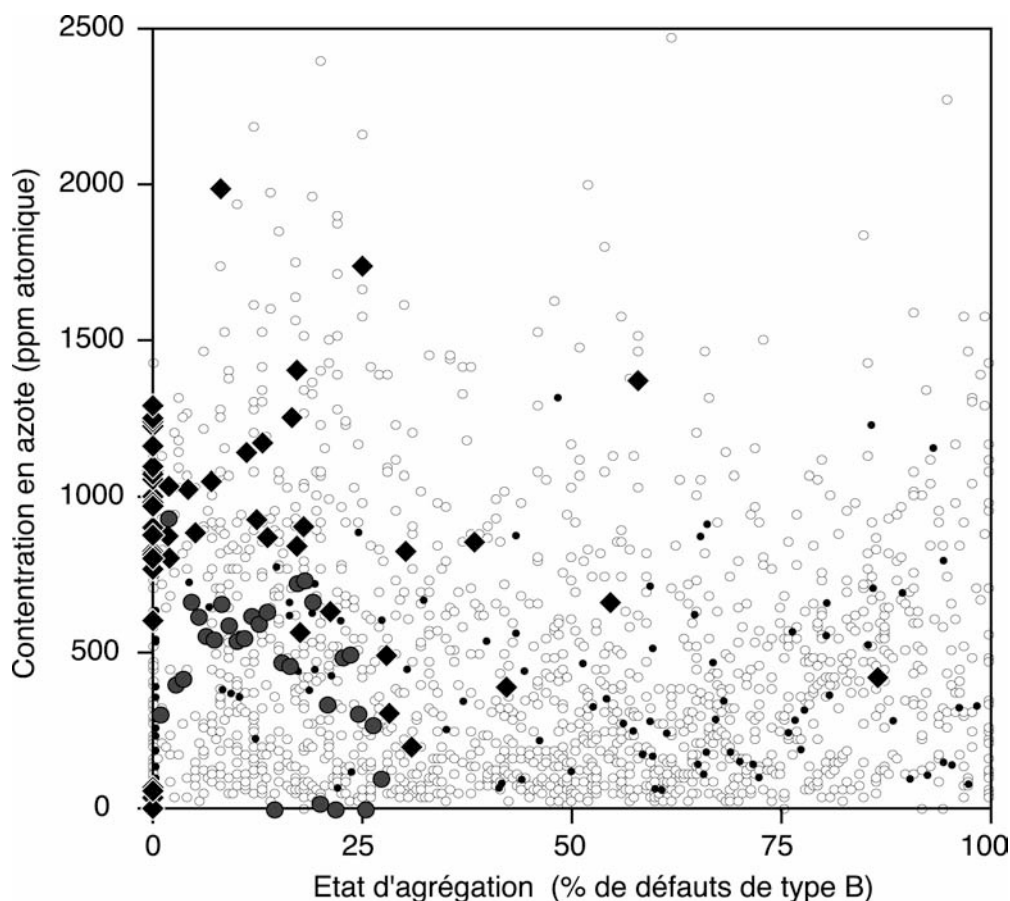


Figure V-11: Concentration en azote exprimée en fonction de l'état d'agrégation de l'azote pour les diamants à inclusions de sulfures (losanges). Les points représentent les valeurs pour les diamants gemmes disponibles dans la bibliographie.

Le faible avancement de l'agrégation de l'azote observé dans cette étude traduit donc une diffusion moins efficace de cet élément à travers le réseau cristallin des diamants à inclusions de sulfures que dans celui des diamants à inclusions silicatées.

Comme nous l'avons détaillé dans le chapitre II (outils géochimiques), l'avancement de l'état d'agrégation de l'azote est contrôlé d'une part par (i) la concentration initiale en azote de chaque échantillon, (ii) d'autre part par la température à laquelle le diamant est stocké dans le manteau et (iii) et au second ordre par le temps de résidence des diamants dans le manteau. Pour que la diffusion de l'azote soit limitée, il faut donc soit que ces diamants soient *jeunes*, soit qu'ils aient été formés dans des domaines de *température plus bas* que ceux des diamants à inclusions silicatées.

A partir des données disponibles dans la littérature sur les âges de mise en place des kimberlites et ceux de formation des diamants, il est possible d'évaluer un âge minimum de résidence dans le manteau terrestre pour chaque mine. Ces âges sont rappelés dans le

Tableau V-2 Nous discuterons plus avant dans le manuscrit de la signification que nous donnons aux âges calculés pour les diamants. Cette discussion, bien que majeure, ne change pas les conclusions apportées ici (l'agrégation de l'azote n'étant pas très sensible au temps de résidence).

	Age de mise en place de la Kimberlite (Ma)	Age des diamants (Ma)	Temps de résidence minimum (Ma)
Jwaneng	240 (Griffin et al., 2000)	1500 et 2900 (Richardson et al., 1999)	1260
Kimberley Pool	85 (Allsopp et al., 1989)	2900 (Richardson et al., 2001)	2050
Koffiefontein	90,4 (Rickard et al., 1989)	1000 et 2900 (Pearson et al., 1998)	910

Tableau V-2: Temps de résidence minimum des diamants dans le manteau, calculés à partir des âges de mise en place des kimberlites (date par U/Pb sur zircons) et de l'âges des diamants (Re/Os des sulfures, voir (Shirey et al., 2002) pour une revue complète).

Les Figures V-12a, b et c illustrent l'évolution de l'état d'agrégation de l'azote en fonction de la température pour les temps de résidence estimés ci-dessus. Même dans le cas d'un temps de résidence court, les diamants de type IaA purs, qui représentent une part importante de la population (58% en moyenne), ne peuvent avoir cristallisé à des températures supérieures à 1050°C pour Jwaneng, 1100°C pour Kimberley Pool et 1000°C pour Koffiefontein. A Kimberley Pool, les échantillons sont compatibles avec une seule et même température ($1090 \pm 10^\circ\text{C}$, voir Figure V-12b). Pour les deux autres mines, la population est plus hétérogène (avec quelques spécimens qui révèlent une agrégation plus avancée). Une élévation de température raisonnable (de 50 à 75°C) suffirait à expliquer ces données. Il est donc envisageable (*i*) que ces échantillons ont cristallisé à plus grande profondeur ou (*ii*) qu'ils ont subi, après leur cristallisation (lors de leur remontée par exemple), un échauffement permettant la diffusion de l'azote.

Ainsi, même en considérant des temps de résidences minimums, les concentrations et la spéciation de l'azote dans les diamants à inclusions de sulfures impliquent des températures de cristallisation faibles de l'ordre de 1000°C.

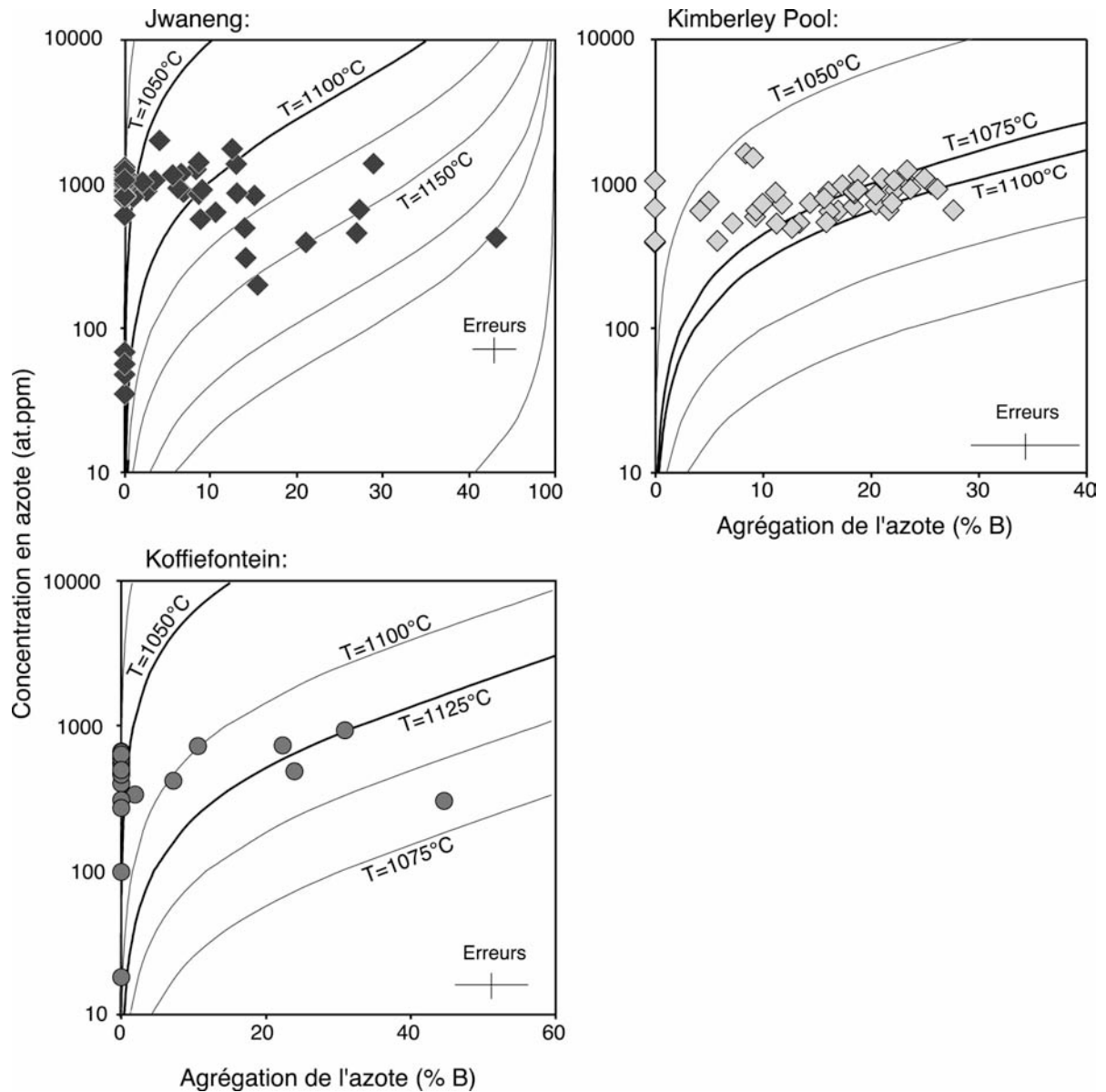


Figure V-12: Relations entre concentration en azote (at.ppm) et spéciation (%B) pour des temps de résidence minimums des diamants dans le manteau (Jwaneng: 1,26 Ga; Kimberley Pool: 2,05Ga ; Koffiefontein: 910 Ma). Chaque ligne pointillée image cette relation à une température donnée (isothermes).

L'étude des compositions chimiques (en particulier des échanges fer-magnésium) dans les inclusions silicatées (non reliées entre elles) contenues dans un diamant permet de calculer une température d'équilibre qui reflète la paléotempérature à laquelle les inclusions ont été piégées. Ainsi, les équilibres Fe-Mg entre les paires grenat-orthopyroxène (Harley, 1984), grenat-clinopyroxène (Krogh, 1988) et grenat-olivine (O'Neill et Wood, 1979 ; O'Neill, 1980) ont été utilisés pour calculer la température mantélique lors de la cristallisation des diamants du craton de Kaapvaal (Stachel et al., 2003) et plus particulièrement des diamants de Kimberley Pool (Phillips et al., 2004). Pour cette mine, 90% des couples d'inclusions

isolées l'une de l'autre dans le diamant sont caractérisés par une température supérieure à 1125°C ($T_{\text{moyenne}}=1200^{\circ}\text{C}$, (Phillips et al., 2004)) pour une pression supposée égale à 5 GPa. A l'échelle du craton, cette température est estimée à 1150°C.

Nous en concluons donc que les diamants à inclusions de sulfures grandissent à des températures plus faibles que les diamants à inclusions silicatées.

En Résumé :

- Les compositions isotopiques des diamants à inclusions de sulfures ($\delta^{13}\text{C} \sim -5,5\%$ et $\delta^{15}\text{N} \sim -5\%$) sont typiques des valeurs mantéliques. La source de carbone qui leur donne naissance ne diffère donc pas de celle qui conduit à la formation des autres diamants octaédriques du manteau supérieur.

- La gamme restreinte (écart type = 1,52‰) des compositions isotopiques du carbone marque cependant une première différence entre ces diamants et les diamants à inclusions silicatées. L'absence manifeste de fractionnement isotopique accompagnant leur cristallisation met en évidence soit un *processus*, soit des *conditions de cristallisation* différents.

- L'homogénéité interne en $\delta^{13}\text{C}$ ainsi que les fortes concentrations en azote de ces diamants, comparables à celles qui sont connues dans les diamants polycristallins, indiquent une croissance rapide comparée à celle des diamants à inclusions silicatées.

- Enfin, nous montrons que, bien que riche en azote, la population étudiée ici est caractérisée par un faible taux d'agrégation (i.e. une diffusion de l'azote limitée) seulement compatible avec une cristallisation à des températures $<1000 \pm 50^{\circ}\text{C}$.

IV-2. L'ORIGINE DU SOUFRE EN INCLUSION DANS LES DIAMANTS ET SES CONSEQUENCES POUR LA GEODYNAMIQUE ARCHEENNE GLOBALE

IV-2.1 Etat des lieux et critique

La valeur de $\delta^{34}\text{S}$ communément admise pour le manteau terrestre, soit $\delta^{34}\text{S} = 0 \pm 2\%$, est basée sur l'étude des météorites (remarquablement homogènes : $\delta^{34}\text{S}_{\text{moyen}} = 0,2 \pm 0,2\%$, e.g. (Thode et al., 1961 ; Kaplan and Hulston, 1966 ; Farquhar et al., 2000)), des échantillons mantéliques (MORBs et basaltes continentaux (Schneider, 1970 ; Sakai et al., 1984 ; Chaussidon et al., 1989)), des intrusions mafiques issues de la fusion partielle du

manteau (Shima et al., 1963 ; Chaussidon et Lorand, 1990)}, ainsi que des sulfures supposés primaires des xénolithes mantéliques (Tsai et al., 1979).

Notre étude des compositions isotopiques du soufre dans les inclusions a révélé une hétérogénéité importante illustrée par la large gamme de $\delta^{34}\text{S}$ (-9 à +6,1 ‰). Cette hétérogénéité a largement été signalée dans les études antérieures à notre travail consacrées à des inclusions dans les diamants des cratons de Kaapvaal (Chaussidon et al., 1987 ; Eldridge et al., 1991 ; Rudnick et al., 1993 ; Farquhar et al., 2002 ; Westerlund et al., 2004), d'Afrique centrale (Zaire et Sierra Leone) et de Sibérie (Eldridge et al., 1991 ; Rudnick et al., 1993 ; Ruzicka et al., 1999). Considérant la grande homogénéité du manteau, cette gamme a été interprétée comme preuve de la contribution de soufre recyclé (Chaussidon et al., 1987 ; Rudnick et al., 1993), les compositions de roches sédimentaires étant caractérisées par une grande variabilité en $\delta^{34}\text{S}$ (e.g. (Mojzsis et al., 2002 ; Farquhar and Wing, 2003 ; Strauss, 2003)).

Un bémol peut cependant être apporté à cette interprétation (Chaussidon, 1988) compte tenu des fractionnements isotopiques conséquents potentiellement produits dans le manteau (voir par exemple le chapitre III « Methane related diamond formation in the Earth's mantle » de ce manuscrit pour les fractionnements isotopiques du carbone à petite échelle). Cette hypothèse doit être considérée avec d'autant plus d'attention que les observations de larges variations des conditions d'oxydo-réduction du manteau (voir chapitre III et les références associées) laissent envisager un comportement géochimique complexe du soufre, élément stable sous plusieurs états d'oxydation (formellement de -2‰ dans les sulfures à +6‰ dans les sulfates). Des fractionnements isotopiques de quelques ‰ autour de la valeur moyenne d'un manteau primitif à 0‰ seraient en effet indétectables dans des échantillons mantéliques type MORB pour lesquels les volumes sont suffisamment grands pour assurer une homogénéisation efficace.

L'étude récente de Farquhar et al., (2002) sur les inclusions de sulfures dans les diamants a apporté de nouveaux arguments de nature isotopique (fractionnements indépendants de la masse) à cette discussion. En effet, comme le montre la Figure V-13, quatre inclusions préservent des fractionnements isotopiques indépendants de la masse (MIFs). Cette étude majeure est la première à mettre en évidence l'existence de telles anomalies dans le manteau terrestre. Les MIFs ont initialement été observées dans les sédiments archéens (dans lesquels les valeurs de $\Delta^{33}\text{S}$ varient globalement de -2 et +8‰ (Farquhar and Wing, 2003 ; Ono et al., 2003 ; Ohmoto et al., 2006)), et attribués à des

réactions de photolyse UV sur les molécules gazeuses soufrées (H_2S , SO_2) dans l'**atmosphère** anoxique **archéenne** (Farquhar et al., 2000 ; Farquhar et al., 2002). La mesure de fractionnements indépendants de la masse dans des échantillons mantéliques a été interprétée comme l'héritage de cette signature sédimentaire archéenne « anormale ». Cela implique que les sédiments archéens ont été subductés dans le manteau terrestre avant d'être piégés par les diamants, ce qui semble confirmer les conclusions antérieures apportées sur la base des gammes de $\delta^{34}\text{S}$.

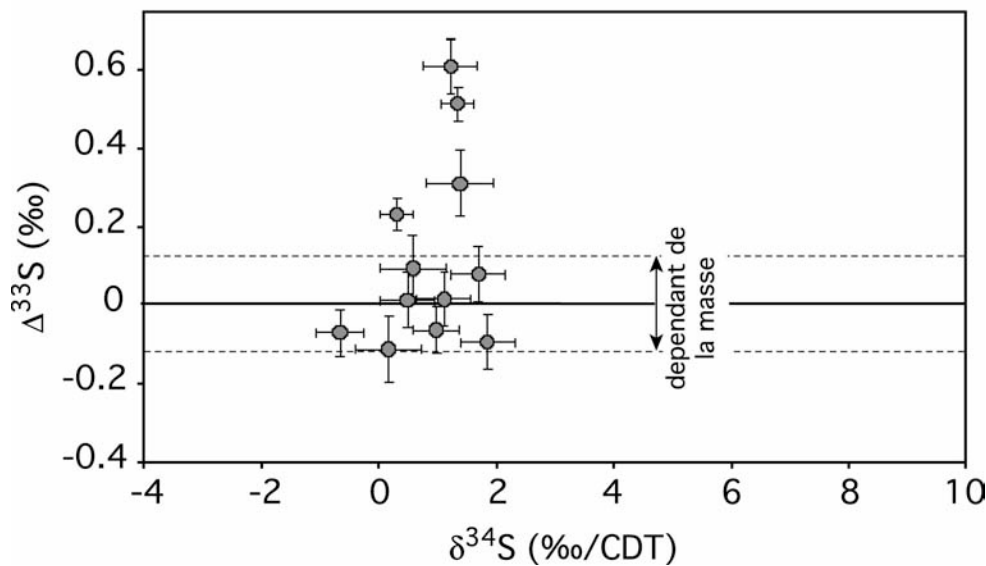


Figure V-13: Fractionnements indépendants de la masse mesurés dans les inclusions de sulfures des diamants d'Orapa par J. Farquhar (2002).

Cependant, nous remarquons que :

- seulement 4 inclusions sur les 12 analysées par Farquhar et al., (2002) ont des $\Delta^{33}\text{S}$ significatifs ($|\Delta^{33}\text{S}| \geq 0,12\text{‰}$). La question d'un recyclage massif reste donc entière.

- les amplitudes des anomalies signalées dans cette étude sont faibles ($\Delta^{33}\text{S} \leq 0,6\text{‰}$) comparées à celle qui sont enregistrées dans les sédiments archéens (rappelons que dans ces échantillons, les $\Delta^{33}\text{S}$ sont compris entre -2 et $+8\text{‰}$ (Farquhar et Wing, 2003 ; Ono et al., 2003)).

- la gamme de $\delta^{34}\text{S}$ mesurée à Orapa est restreinte (de $-1,4$ à $+2,6\text{‰}$ (Farquhar et al., 2002)) comparée aux valeurs mesurées antérieurement pour la même mine (de -11 à $+9,5\text{‰}$ (Chaussidon et al., 1987 ; Eldridge et al., 1991)). Dans l'hypothèse où la dispersion de la gamme de $\delta^{34}\text{S}$ reflète la contribution de matériel sédimentaire subducté,

l'échantillonnage de cette étude ne donne pas les meilleures chances de mesurer des fractionnements indépendants de la masse.

- Enfin, aucun $\Delta^{33}\text{S}$ négatif n'a été mesuré dans les inclusions des diamants d'Orapa. Le bilan isotopique n'est donc vraisemblablement pas équilibré (i.e le bilan isotopique global satisfait l'équation $\Sigma(X_i \Delta^{33}\text{S}_i) = 0$, donc l'existence de MIFs positifs implique celle de MIFs négatifs) à l'échelle de la population étudiée par Farquhar et al. (2002).

En résumé, bien que les études précédentes apportent des évidences solides de recyclage de soufre archéen dans le manteau terrestre, quelques incohérences persistent auxquelles nous pouvons partiellement apporter des précisions.

IV-2.2 Tester l'hypothèse de la préservation des fractionnements indépendants de la masse durant la subduction

La possibilité de générer des fractionnements indépendants de la masse dans le manteau terrestre pour expliquer les mesures de composition isotopique dans les inclusions de sulfures dans les diamants a été rapidement évoquée et écartée par Farquhar et al., (2002) sur la base des amplitudes (jusqu'à 0,6‰) considérées comme trop importantes pour être générées par d'autres mécanismes que la photolyse UV.

Des fractionnements indépendants de la masse n'impliquant pas de processus photochimiques ont pourtant été signalés dans la littérature. Miller et al., (2002), ont par exemple montré que la décomposition thermique (i.e. par pyrolyse laser à $T \approx 1000^\circ\text{C}$) de carbonates de calcium et de magnésium s'accompagne de fractionnements isotopiques de l'oxygène anormaux (Miller et al., 2002). Les anomalies ainsi générées sont de l'ordre de $\pm 0,2\%$ pour le CO_2 et $\pm 0,1\%$ pour le CaO .

D'autre part, les études de thermodynamique théorique ont montré très tôt (Urey, 1947) la possibilité de produire des anomalies indépendantes de la masse au cours de simples réactions à l'équilibre, à des températures données. Les MIFs sont en effet potentiellement créés si les températures d'inversion (i.e. température à laquelle l'espèce chimique qui concentre l'isotope lourd, dans un équilibre chimique, change (Deines, 2003)) sont différentes pour deux isotopes d'un même élément (^{33}S et ^{34}S par exemple). La différence entre ces températures (soit dans le cas du soufre $\sim 1^\circ\text{C}$, (Deines, 2003)), influence les constantes d'équilibre isotopique et provoque potentiellement des écarts sensibles aux rapports isotopiques dépendants de la masse des isotopes, prédits par la théorie. De tels effets peuvent par exemple se produire lors d'une distillation de Rayleigh.

La contribution de tels processus (chimiques et/ou thermodynamiques) a été écartée par Farquhar et al., sur la base des faibles amplitudes dont il peuvent rendre compte (moins de 0,3‰). Les amplitudes de $\Delta^{33}\text{S}$ que nous rapportons ici (jusqu'à +2,9‰ à Koffiefontein) sont nettement supérieures à celles mesurées dans les échantillons d'Orapa et renforcent donc cet argument. Cependant, en l'absence de travaux expérimentaux destinés à contraindre les fractionnements indépendants de la masse à haute pression et température, l'hypothèse de leur production dans le manteau terrestre peut être discutée sur la base des paragénèses associées aux diamants.

En effet, dans l'hypothèse d'une production d'anomalies isotopiques intramantéliques, nous nous attendrions à mesurer des $\Delta^{33}\text{S} \neq 0$ dans tous les sulfures extraits des diamants, quelle que soit leur paragénèse. En particulier, nous devrions détecter l'anomalie y compris dans les sulfures péridotitiques dont la paragénèse d'origine est associée aux roches mantéliques (sans contribution de croûte océanique subductée). La Figure V-14 représente les fractionnements indépendants de la masse des trois mines étudiées (chaque symbole correspond à une inclusion). Bien que peu nombreuses ($n=4$), les inclusions péridotitiques sont toujours dépourvues d'anomalies, avec des $\delta^{34}\text{S}$ toujours proches de la valeur mantélique, soit $\delta^{34}\text{S}=0\text{‰}$.

En résumé : Seules les inclusions de paragénèse éclogitique, associées à des roches vraisemblablement issues du recyclage de croûte océanique subductée, montrent des fractionnements indépendants de la masse (Jacob et al., 1994 ; Barth et al., 2001 ; Barth et al., 2002)). De plus, ces anomalies montrent de fortes amplitudes (jusqu'à +2.9‰). Nous concluons que comme proposé par Farquhar et al., (2002), seule la photolyse UV sur les molécules soufrées (gazeuses), dans une atmosphère anoxique est capable de rendre compte de nos observations.

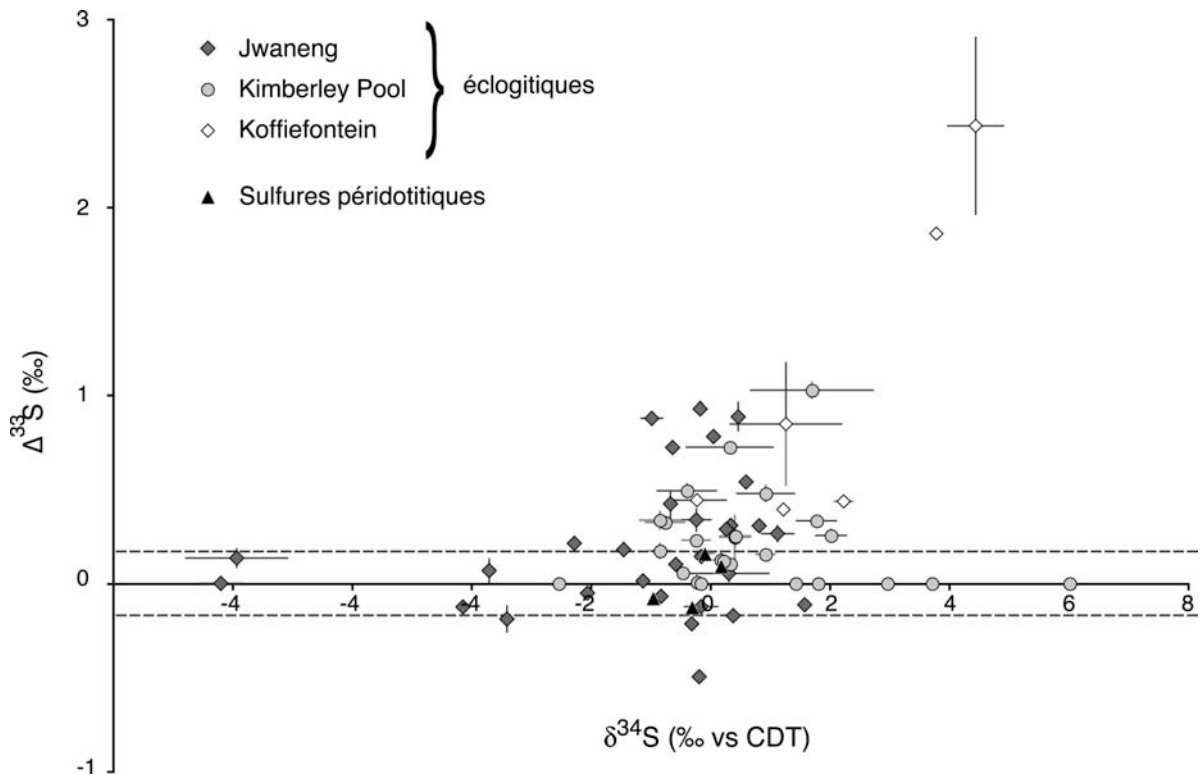


Figure V-14: Fractionnements indépendants de la masse dans les diamants éclogitiques (symboles pleins) et péridotitiques (symboles vides). La variabilité interne mesurée sur plusieurs fragments d'une même inclusion est mentionnée grâce aux barres d'erreurs.

IV-2.3 Bilan isotopique

Cette étude est la première dans laquelle sont rapportés des fractionnements indépendants de la masse négatifs (jusqu'à $\Delta^{33}\text{S} = -0,5\text{‰}$) dans des échantillons provenant du manteau terrestre (voir Figure V-14). Cependant, ces anomalies sont très minoritaires (seulement 4% des mesures effectuées). D'un point de vue de bilan isotopique global, la proportion totale de chaque isotope stable étant fixe (« rien ne se perd, rien ne se crée, tout se transforme »...), les anomalies positives impliquent l'existence d'anomalies négatives. **Nous concluons donc que le bilan isotopique n'est pas équilibré à l'échelle de la population des sulfures en inclusion dans les diamants.** Il en est de même dans l'enregistrement sédimentaire pour lequel les anomalies négatives sont très minoritaires et d'amplitude modeste (toujours plus petite que -2‰ , (Ono et al., 2003)).

Ce constat implique l'existence d'un réservoir caché : soit (i) que les $\Delta^{33}\text{S}$ négatifs sont concentrés dans un réservoir que nous n'échantillonnons pas parce qu'il n'est pas accessible, soit (ii) que les espèces qui les concentrent sont présentes dans un réservoir dont le volume

très important a pour conséquence de les diluer. L'existence du réservoir caché dans le manteau terrestre, i.e. dans les sulfures cristallisés en équilibre avec des péridotites, a été évoquée (J. Farquhar, Comm. Pers.). Nous montrons ici que les sulfures péridotitiques, compte tenu de notre précision analytique ($\pm 0,1\%$) sont exempts d'anomalies (y compris négatives), ce qui infirme cette hypothèse.

De plus, les MIFs du soufre étant produits lors de processus atmosphériques, l'hypothèse d'un réservoir caché dont le volume important aurait pour conséquence de diluer l'anomalie nous semble plus plausible sans que notre étude n'apporte de réponse définitive à cette question.

IV-2.4 Contribution de soufre mantélique

La faible quantité d'anomalies négatives reste cependant une observation cohérente avec la proposition selon laquelle les sulfures inclus dans les diamants proviennent du recyclage de soufre sédimentaire archéen. De nombreux travaux récents ont été consacrés à la mesure de l'enregistrement géologique de fractionnements indépendants de la masse dans les sédiments au cours des temps géologiques (de 1,6 à 2,9 Ga). Comme l'illustre la Figure IV-15, les $\Delta^{33}\text{S}$ les plus importants apparaissent à 2,45 Ga (Farquhar et Wing, 2003), et disparaissent brusquement à 2,76 Ga. Les raisons de cette disparition, mises en évidence récemment, restent discutées à ce jour ((Ohmoto et al., 2006)). Cependant, quelle que soit la période considérée, indépendamment donc des amplitudes de $\Delta^{33}\text{S}$ générées, le bilan isotopique reste toujours déséquilibré avec des fractionnements indépendants de la masse négatifs moins amples et moins nombreux que les MIFs positifs.

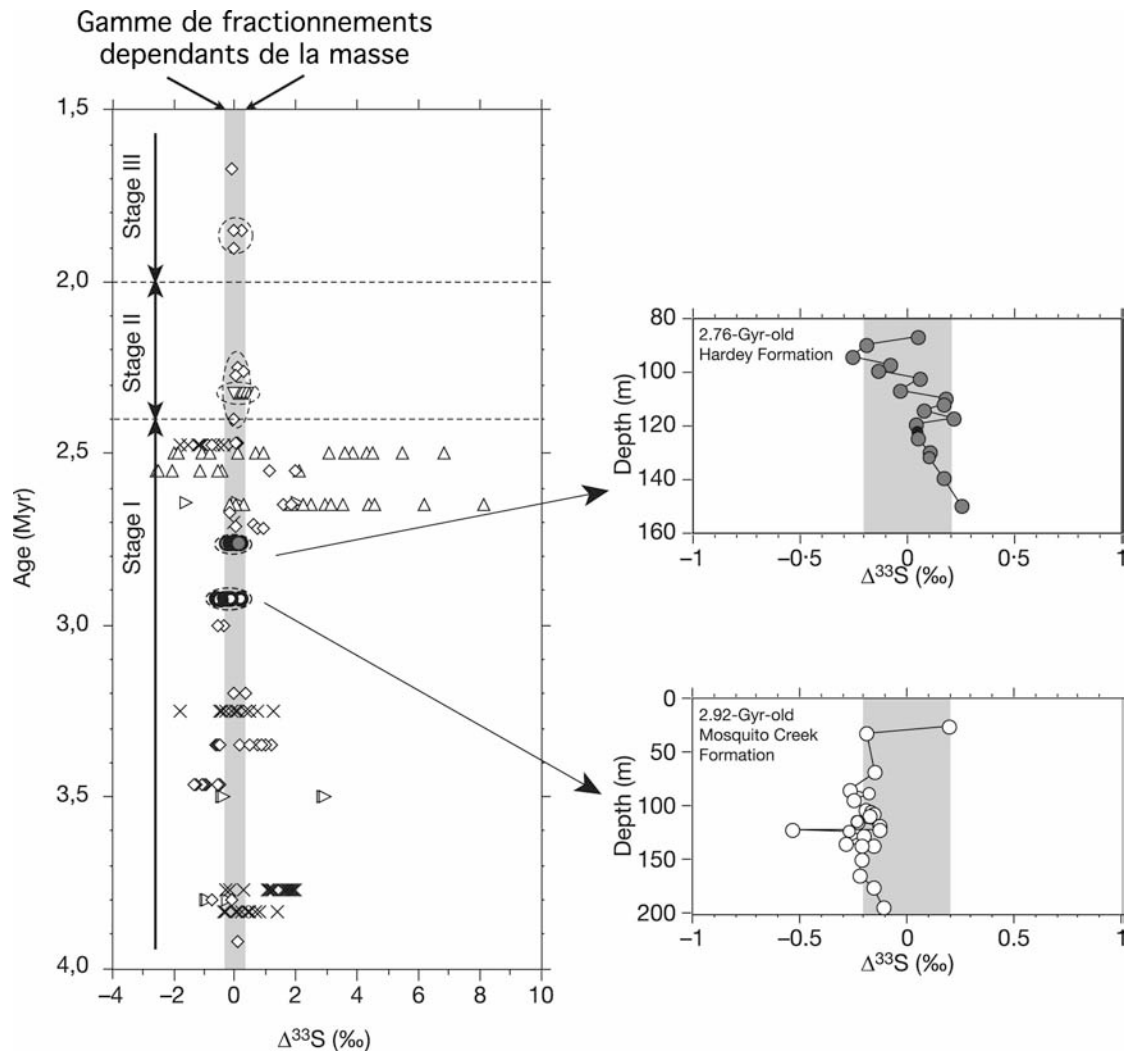


Figure V-15: Enregistrement sédimentaire du $\Delta^{33}\text{S}$ dans les roches de 1,60 Ga à 4,92 milliards d'années (essentiellement pyrite et barite). Les données sont de : Farquhar et al., (2000) (losanges), Ono et al., (2003) (triangles vides), Mojzsis et al., (2003) (croix) et Hu et al., (triangles pleins). Modifié d'après Ohmoto et al., (2005).

Les fractionnements indépendants de la masse sont conservatifs : ils sont préservés durant toutes les réactions et les échanges géochimiques, ne faisant pas intervenir à leur tour de processus susceptibles de créer des anomalies. Ainsi, en considérant les valeurs de $\Delta^{33}\text{S}$ extrêmes dans les sédiments, nous pouvons déduire la proportion **maximale** de soufre archéen présent dans nos inclusions de sulfures. Le rapport entre les amplitudes des $\Delta^{33}\text{S}$ positifs et négatifs dans les sédiments archéens (variant de -2 à $+8\%$, soit un facteur 4, (Farquhar et Wing, 2003 ; Ono et al., 2003 ; Ohmoto et al., 2006)) est préservé dans les échantillons étudiés ici ($-0,5\% < \Delta^{33}\text{S} < 2,9\%$). Le signal géochimique est environ deux fois moins ample que celui des sédiments. Le seul processus capable de diluer le signal isotopique et de réduire les MIFs est le mélange (avec du soufre de composition isotopique dépendante

de la masse). Nos observations impliquent donc une contribution moyenne minimale de 50% de soufre *normal* ($\Delta^{33}\text{S}=0\text{‰}$).

De plus, nous observons des hétérogénéités significatives entre les inclusions piégées dans un même diamant. Cela implique soit (i) qu'il existe une hétérogénéité isotopique à l'échelle du millimètre dans le manteau, soit (ii) que le mélange qui dilue l'anomalie est contemporain (ou très proche dans le temps) de la cristallisation du diamant. Le sulfure piégé étant ensuite isolé, il peut préserver son anomalie isotopique.

A notre connaissance, aucun travail expérimental n'a traité de la diffusion du soufre à travers les silicates pour des domaines de températures comparables à celui du milieu de formation des diamants. Cependant, plusieurs mesures de diffusion de l'oxygène (dont le rayon ionique et le cortège électronique sont proches de ceux du soufre) dans les silicates sont disponibles (Connolly et Muehlenbachs, 1988). Pour une température de 1000°C, et un temps de résidence dans le manteau de 1 Ga, la diffusion de l'oxygène est d'environ 97 cm⁴. Elle n'est donc pas compatible avec la préservation d'une hétérogénéité à l'échelle du micron. De plus, l'étude pétrologique révèle que les inclusions éclogitiques ont des rapports S/Se qui traduisent un mélange entre du soufre affecté par l'altération hydrothermale (soit S/Se > 10000) et du matériel issu de la fusion partielle de roche mantélique (ayant pour conséquence de fractionner le rapport S/Se chondritique). Ils sont donc constitués en partie de soufre issu de la fusion de roche mantélique.

Nous proposons donc que les inclusions de sulfures dans les diamants reflètent un mélange entre du soufre recyclé et du soufre mantélique possiblement lié aux fluides riches en volatils, source des diamants (voir aussi (Deines et Harris, 1995)).

A Koffiefontein, les mesures de compositions isotopiques du soufre révèlent une corrélation positive entre $\delta^{34}\text{S}$ et $\Delta^{33}\text{S}$: les sulfures enrichis en isotopes lourds (jusqu'à $\delta^{34}\text{S} = 6\text{‰}$) sont ceux qui montrent les MIFs les plus importants. Cette covariation est tout à fait celle attendue lors d'un processus de mélange (illustré sur la Figure V-16) intervenant dans les sulfures lors de la cristallisation des diamants. La relation mise en évidence à Koffiefontein indique deux pôles de mélange, (i) l'un mantélique ($\delta^{34}\text{S} = 0\text{‰}$) et l'autre d'origine crustale ($\delta^{34}\text{S} \geq 6\text{‰}$). Notons cependant que la composition isotopique du pôle « soufre recyclé » est très enrichie en isotopes lourds par rapport aux compositions généralement mesurées dans les sédiments archéens (Mojzsis et al., 2002 ; Strauss, 2003).

⁴ Calcul de diffusion fait à partir du coefficient de diffusion de l'oxygène proposé dans Connolly, C. and K. Muehlenbachs (1988). Contrasting oxygen diffusion in nepheline, diopside and other silicates and their relevance to isotopic systematics in meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **52**(6): 1585-1591., soit $5,9 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$

Dans le cas d'un mélange avec des sédiments archéens de composition plus classique ($\delta^{34}\text{S} \sim 0\text{‰}$) le mélange serait nettement moins facile à distinguer et donnerait lieu à des relations entre $\delta^{34}\text{S}$ et $\Delta^{33}\text{S}$ comme celles observées à Orapa par Farquhar et al., (2002) ou à Jwaneng (cette étude). Bien que peu de données aient été acquises sur les sulfures de la mine de Koffiefontein, nous insistons sur l'intérêt de son étude future pour mieux contraindre l'hypothèse du mélange.

Une manière de tester cette hypothèse serait de mesurer les compositions isotopiques du soufre des sulfures éclogitiques en inclusions dans des minéraux silicatés tels que les grenats issus de roches non affectées par le métasomatisme (Wang et al., 1999 ; Alard et al., 2000), pour lesquels nous prévoyions des MIFs de plus forte amplitude, sans hétérogénéité significative entre les sulfures extraits d'un même grenat.

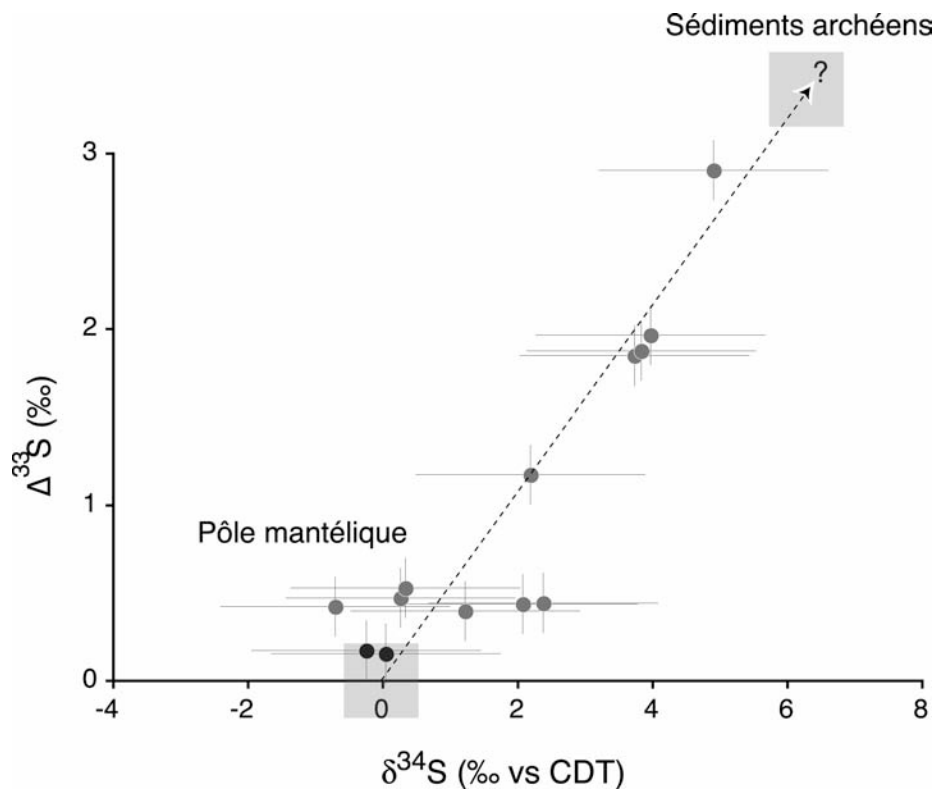


Figure V-16: Modélisation d'un mélange entre un pôle de soufre mantélique ($\delta^{34}\text{S} = 0\text{‰}$) et un pôle recyclé ($\delta^{34}\text{S} \geq 6\text{‰}$) dans les sulfures extraits des diamants de Koffiefontein.

IV-2.5 A propos de l'hétérogénéité des MIFs entre les différentes mines

Cette étude met en évidence des différences sensibles entre les fractionnements indépendants de la masse en fonction de l'origine géographique des sulfures. Les sulfures de

Koffiefontein montrent les MIFs les plus importants (jusqu'à +2,9‰/CDT). En revanche, les diamants de Kimberley Pool en sont presque dépourvus.

L'absence de fractionnements indépendants de la masse dans les sulfures de Kimberley Pool, pour lesquels nous avons pourtant réalisé le plus grand nombre d'analyses, peut avoir deux origines :

- Soit les sulfures de Kimberley Pool ont une origine recyclée, mais les sédiments impliqués dans leur source ne présentaient pas de fractionnements indépendants de la masse : comme nous l'avons montré dans la section précédente, l'enregistrement sédimentaire des fractionnements indépendants de la masse révèle leur disparition entre de 2,76 et 3,25 Ga (voir Figure V-15). Des sulfures formés à partir de soufre sédimentaire daté de plus de 2,76 Ga pourrait donc expliquer l'absence de MIFs. Bien que la signification des âges Re/Os sur les inclusions de sulfures reste à nos yeux tout à fait incertaine (voir la discussion générale) nous rapportons l'âge de 2,9 Ga déterminé par cette méthode sur les inclusions de sulfures dans les diamants de Kimberley Pool (Richardson et al., 2001). Il faut donc envisager que des sédiments auraient été recyclés, dans un délai de 130 à 350 Ma au maximum (soit pour une vitesse d'accrétion minimale de 1cm/an, entre 1300 et 3500km).

- Une autre manière d'expliquer l'absence de fractionnements indépendants de la masse dans les inclusions de sulfures de Kimberley Pool est d'envisager qu'ils aient été plus efficacement dilués. Comme nous l'avons détaillé dans la section V-2-4, la dilution des MIFs implique un mélange avec du soufre tel que $\Delta^{33}\text{S}=0\text{‰}$. Cette hypothèse impliquerait donc que les sulfures en inclusions dans les diamants de Kimberley Pool contiennent une proportion de soufre mantélique supérieure à celle présente dans les sulfures de Koffiefontein et Jwaneng.

Le $\delta^{34}\text{S}$ médian mesuré à Kimberley Pool ($\delta^{34}\text{S}=+0,4\text{‰}$) est bien compatible avec la valeur des échantillons d'origine mantélique (Schneider, 1970 ; Tsai et al., 1979 ; Sakai et al., 1984 ; Chaussidon et al., 1989) et ne contredit pas l'hypothèse d'une contribution majeure de soufre mantélique (i.e. plus important qu'à Koffiefontein, où nous avons mesuré $\delta^{34}\text{S}_{\text{médian}}=+2,8\text{‰}$). Cependant, les données dont nous disposons ne nous permettent pas de trancher en faveur de l'une ou/et l'autre de ces hypothèses. En particulier, l'une des informations intéressantes dont nous manquons est le rapport S/Se des sulfures de Kimberley Pool. Ce rapport, qui signe, entre autre, le fractionnement magmatique pourrait nous informer, de manière complémentaire, sur l'origine du soufre de ces inclusions.

Les différences de signature isotopique entre les trois mines est une observation de premier ordre. Son origine ne peut être déterminée de manière définitive par notre travail. Cependant, pour les travaux à venir, nous insistons sur le fait que les inclusions de sulfures dont l'étude est la plus prometteuse sont celles de Koffiefontein.

En Résumé :

- Les inclusions de sulfures dans les diamants ont une origine recyclée. Leur présence dans les diamants implique un recyclage massif à l'archéen. Le cycle du soufre soutenu par ce modèle est illustré sur la Figure V-17.

- Les MIF sont préservés durant la subduction. En revanche, le bilan isotopique n'est pas équilibré. L'absence d'anomalies dans les diamants péridotitiques confirme que le réservoir dans lequel sont préservées les anomalies négatives n'est pas le manteau supérieur (les péridotites).

- L'hétérogénéité en $\Delta^{33}\text{S}$ que nous avons détecté entre des inclusions d'un même diamant implique un mélange isotopique entre du soufre recyclé et du soufre mantélique contemporain à la cristallisation du diamant.

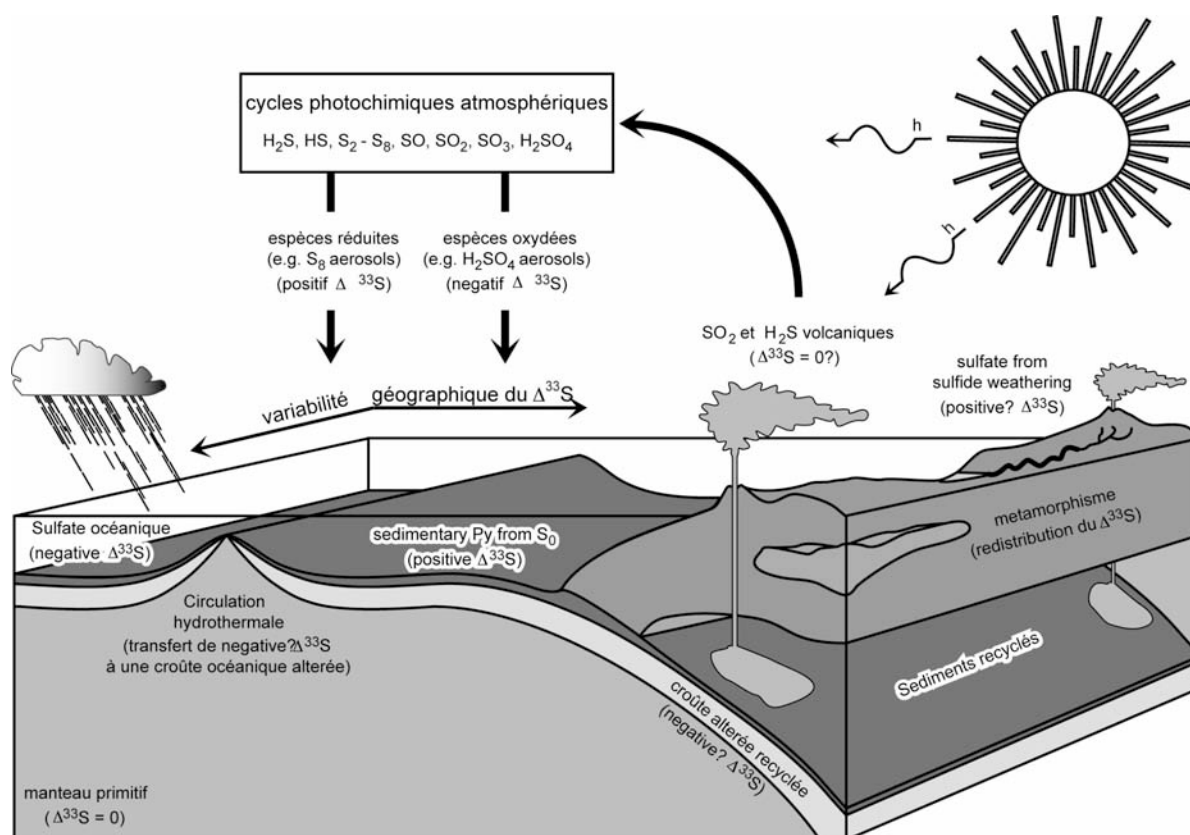


Figure V-17: Schéma du cycle du soufre archéen, tel qu'il est soutenu par les données obtenues sur les sulfures inclus dans les diamants, d'après Farquhar et Wing (2003).

CHAPITRE VI :
DISCUSSION GÉNÉRALE

CHAPITRE VI :

DISCUSSION GÉNÉRALE

Les trois études distinctes entreprises durant ce travail de thèse apportent chacune des informations indépendantes et complémentaires qui nous permettent de réconcilier l'origine mantélique des diamants et le recyclage massif de matériel crustal. Dans cette discussion générale, nous proposons de rappeler ce que notre travail apporte à la compréhension de l'origine et de la formation des diamants, puis de dégager quelques implications directes de nos conclusions sur d'autres travaux.

I. PROTOGENETICITE DES INCLUSIONS

En référence au chapitre V...

I-1. CAS DES DIAMANTS A INCLUSIONS DE SULFURES

L'état des lieux que nous avons dressé en introduction de ce manuscrit rappelle l'existence d'un paradoxe entre l'origine de certains diamants et celle d'inclusions extraites d'autres diamants. En effet, l'ensemble des études consacrées jusqu'ici aux diamants et plus particulièrement à leurs compositions isotopiques de l'azote ont permis de rendre compte d'une origine purement mantélique de ces minéraux (Cartigny, 1997a ; Cartigny et al., 1998b ; Cartigny et al., 2001 ; Cartigny, 2005). Cette interprétation des $\delta^{15}\text{N}$ essentiellement négatifs est également compatible avec les grandes gammes de variation isotopiques du carbone (e.g. (Deines et al., 1991 ; Deines et al., 1997)), qui peuvent être générées par des fractionnements isotopiques à partir d'une source mantélique homogène ($\delta^{13}\text{C} \sim -5\%$).

D'autres travaux, dévolus à l'analyse des inclusions dans les diamants, apportent, en revanche, diverses preuves d'une signature recyclée. Pour ne rappeler que les arguments isotopiques, citons la signature crustale des isotopes de l'oxygène dans les inclusions silicatées (Lowry et al., 1999 ; Schulze et al., 2003), les larges gammes de $\delta^{34}\text{S}$ dans les inclusions de sulfures (Chaussidon et al., 1987 ; Eldridge et al., 1991 ; Westerlund et al., 2004), ou encore la présence des fractionnements indépendants de la masse hérité de sédiments archéens subductés (cette étude, (Farquhar et al., 2002)).

Notre travail, dont le but était d'étudier de manière couplée des inclusions de sulfure et les diamants hôtes dont ils étaient directement extraits, nous a permis de confirmer, pour la première fois, le paradoxe selon lequel des minéraux (dans notre cas les sulfures) d'origine

recyclée sont piégés dans des diamants d'origine mantélique. Dans la discussion préliminaire du chapitre V, nous avons ainsi insisté sur deux résultats principaux :

- Les diamants à inclusions de sulfures ont des signatures isotopiques ($\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{15}\text{N}$) qui tracent une source de carbone mantélique.

- Les sulfures piégés dans ces diamants sont de deux types suivant qu'ils ont cristallisé en équilibre avec des péridotites ou des éclogites. Les inclusions éclogitiques, donc formées dans des roches issues de croûte océanique subductée (Jacob et al., 1994 ; Barth et al., 2001 ; Barth et al., 2002), contiennent des anomalies isotopiques héritées de processus physicochimiques dans l'atmosphère archéenne.

Les données peuvent être réconciliées en considérant des origines découplées : il semble donc évident que les inclusions de sulfures préexistaient à la formation des diamants eux-mêmes. C'est pour nommer cette existence antérieure d'un minéral par rapport à un autre que nous avons employé le terme de protogénélicité (Thomassot et al., 2006).

I-2. ARGUMENTS EN FAVEUR D'UNE CROISSANCE SIMULTANEE DES DIAMANTS ET DE LEUR INCLUSIONS

Cependant, on trouve dans la littérature scientifique un axiome selon lequel les diamants et leurs inclusions sont syngénétiques, c'est-à-dire qu'ils ont grandi en même temps (et nous verrons donc les implications de notre travail sur les datations), dans les mêmes conditions de pression et température et par le même processus (e.g. Pearson and Shirey, 1998). Cette hypothèse, communément admise, a très tôt été proposée (dés 1953) sur la base des études de diffraction de rayon X qui mettent en évidence l'épitaxie (c'est-à-dire une analogie étroite entre les arrangements atomique de différents cristaux) existante entre les diamants et leurs inclusions (Mitchell et Giardini, 1953).

D'autres études, basées sur l'observation des habitus octaédriques des inclusions silicatées¹, ont conclu à l'imposition de ces formes par le diamant lors d'une croissance simultanée (suivant le concept « d'énergie de forme » proposé par Harris (Harris, 1979)). Cette observation de « Forme négative des inclusions par rapport aux diamants » (*Negative crystal form to the host*) constitue l'argument principalement cité en faveur de la syngénélicité (Meyer, 1985 ; Pearson et al., 1998). Notons que les inclusions de sulfure que nous avons étudiées, pour les plus visibles d'entre elles, montraient clairement des habitus cubo-

¹ Dans les diamants, l'olivine a un habitus cubo-octaédrique alors qu'elle appartient au système cristallin orthorhombique. Il en est de même pour les grenats qui appartiennent normalement au système cubique (et dont l'habitus cubo-octaédrique n'est connu que dans les grenats en inclusion), voir Taylor et al. (2004).

octaédriques. Nous sommes donc en présence de minéraux (sulfures et diamants) dont les sources sont clairement découplées mais dont les relations morphologiques suggèrent des croissances simultanées.

La question concernant la syngénéticité des inclusions est posée et discutée de manière cyclique dans la littérature (Pidgeon, 1989 ; Richardson, 1989 ; Shimizu and Sobolev, 1995 ; Navon, 1999 ; Spetsius et al., 2002 ; Shirey et al., 2004). Si certaines inclusions sont considérées comme rééquilibrées après leur piégeage dans le diamant, en revanche, aucune critique n'est faite de l'argument morphologique comme preuve indéniable d'une croissance simultanée. Pourtant, réconcilier les informations géochimiques non ambiguës que nous avons apportées au cours de cette étude avec les observations morphologiques rappelées ci dessus pourrait constituer la clé de la question plus générale du processus de formation des diamants dans les roches du manteau terrestre.

I-3. RECONCILIER LES OBSERVATIONS GRACE AU MODELE DE FORMATION DES DIAMANTS

Le fait de préserver un minéral initialement présent dans une roche sédimentaire recyclée dans le manteau terrestre à l'intérieur d'un diamant d'origine purement mantélique n'est possible que si la source de carbone qui lui donne naissance est secondaire, (i.e. injectée dans la roche *après* la subduction). Nous envisageons donc que les diamants à inclusions de sulfures que nous avons analysé ont cristallisé à partir d'un fluide sursaturé en carbone.

D'autre part, l'étude des compositions isotopiques du soufre dans les inclusions de sulfures extraites d'un même diamant a notamment permis de mettre en évidence une hétérogénéité significative des fractionnements indépendants de la masse à l'échelle du millimètre dans le manteau. La préservation de cette hétérogénéité (i.e. l'absence de rééquilibration isotopique) ne nous semble raisonnablement possible que si elle est acquise de manière contemporaine à la cristallisation de diamant autour de l'inclusion.

Ainsi, notre étude met en évidence la formation des diamants à inclusions de sulfures par métasomatisme à partir d'un fluide secondaire, riche en volatils et notamment en carbone et soufre injecté dans la roche-hôte des diamants. Le soufre sédimentaire détecté dans les inclusions éclogitiques est ainsi hérité des éclogites (sulfures initiaux). L'observation de forme négatives des inclusions par rapports aux diamant est conciliable avec la cristallisation des diamants par métasomatisme et pourrait résulter d'une « dissolution

partielle » du sulfure original lors de la nucléation du diamant (et de l'incorporation possible de soufre mantélique).

Le modèle de formation de diamant par métasomatisme est celui qui permet de rendre compte des observations faites sur les diamants à inclusions de sulfures, qui, comme nous l'avons montré, représentent une population de diamant particulière. Ce processus peut-il cependant être généralisé à l'ensemble des diamants du manteau ?

II. CROISSANCE DES DIAMANTS PAR METASOMATISME

En référence aux chapitres II, III, IV et V...

II-1. DES EXEMPLES PRECEDEMMENT ETUDIES

La croissance des diamants par métasomatisme a été évoquée dans la littérature scientifique depuis une dizaine d'années. Cette proposition repose sur un faisceau d'arguments que nous rappelons brièvement :

- Les images de tomographie de rayon X ont permis de visualiser la position, en trois dimensions, des diamants dans leur xénolithe d'éclogite (Schulze et al., 1996) ou de péridotites (Taylor et al., 2003). Elles démontrent que les diamants sont disposés selon des alignements préférentiels, et plus particulièrement des filons enrichis en éléments mobiles (tels que Ba) qui laissent supposer la circulation de fluides.

- Les mesures de concentration en éléments traces dans les silicates (voir (Taylor et al., 1996 ; Schimizu et al., 1997) ou (Stachel et al., 2004) pour une revue complète) ont révélé des hétérogénéités (notamment en Ti, V, Sr, Y, Zr), interprétées comme résultant du comportement géochimiques variables de ces éléments lors du passage d'un fluide dans la roche. L'enrichissement en Sr constaté dans des grenats d'Afrique du Sud (Griffin et al., 1992) révèle par exemple l'interaction de ces minéraux avec un fluide carbonatitique (i.e. enrichi en CaO et CO₂).

- Plus récemment, des inclusions riches en éléments mobiles (K, Ba, Sr), pauvres en Mg et contenant des carbonates (MgCO₃ et CaCO₃) ont été étudiées (Loest et al., 2003). La chimie très particulière de ces inclusions suggère la formation des diamants associés par infiltration d'un fluide riche en CO₂ (et carbonates) avec un rapport fluide/roche important ayant pour conséquence une association minéralogique dépourvue d'olivine.

- L'observation d'inclusions fluides dans les diamants fibreux (à l'interface entre le cœur et les fibres, (Navon et al., 1988)), ou dans des diamants à l'éclat laiteux (*cloudy diamonds*)

de Koffiefontein (péridotitiques ou éclogitiques, (Izraeli et al., 2001)) implique la présence de saumures riches en volatils lors de la cristallisation de ce type de diamants particulier (i.e. probablement formés en présence de fluides liés à la kimberlite). Les auteurs mentionnent les travaux expérimentaux de cristallisation de diamants synthétiques à partir de fluides de compositions comparables à ceux qu'ils observent (Palyanov et al., 1999 ; Akaishi et Yamaoka, 2000).

La formation de diamants par métasomatisme est donc un modèle dont on retrouve la trace grâce à plusieurs outils géochimiques. Bien que son implication dans la formation de certains diamants et en particulier de ceux liés directement aux fluides kimberlitiques soit communément admise, le rôle plus systématique du métasomatisme dans la formation des diamants *en général* (i.e. quelle que soient leur paragenèse, leur texture ou leur origine) reste une question ouverte.

II-2. NOS ARGUMENTS EN FAVEUR DU METASOMATISME

L'ensemble des résultats de compositions isotopiques du carbone et de l'azote dans les diamants du monde entier a permis de mettre en évidence le rôle prépondérant des fractionnements isotopiques et chimiques accompagnant l'évolution d'un fluide lors de la cristallisation du diamant (voir par exemple (Cartigny, 1997a ; Cartigny et al., 2001)). Le modèle de formation d'une majorité des diamants par métasomatisme pourrait donc rendre compte de gammes de $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$, et N. Tester efficacement cette hypothèse nécessite de choisir des échantillons pertinents et complémentaires.

Au cours de ce travail de thèse, nous avons étudié des populations de diamants bien distinctes et nous validons l'implication d'un processus métasomatique sur les bases suivantes:

- La structure polycristalline des framésites résulte d'un taux de nucléation très élevé (McCandless et al., 1989). Les fortes concentrations en azote que nous avons mesuré dans ces échantillons et leur grande taille impliquent, d'autre part, une croissance rapide à partir d'un réservoir local de volume important. Toutes ces observations pointent la présence, dans la zone directe de leur croissance, d'un fluide sursaturé en carbone.

- L'adéquation entre l'origine des sulfures et celle de leur diamant hôte (quelle que soit la mine d'origine des diamants) est, en second lieu, une preuve de l'injection secondaire de carbone dans les éclogites du manteau.

- Enfin, à ces preuves indirectes, nous ajoutons l'étude d'une série de diamants gemmes cristallisés dans le même xénolithe. Nos résultats montrent clairement que ces diamants résultent de la cristallisation successive de diamant à partir d'une même source de carbone. Les covariations linéaires entre $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ et concentration en azote, rappelées dans la Figure V-1, sont celles prédites lors d'une distillation de Rayleigh. Cette troisième étude étend l'implication du métasomatisme aux diamants gemmes péridotitiques en mesurant la manifestation directe de l'évolution d'un fluide (i.e. l'évolutions chimique et isotopique) à petite échelle.

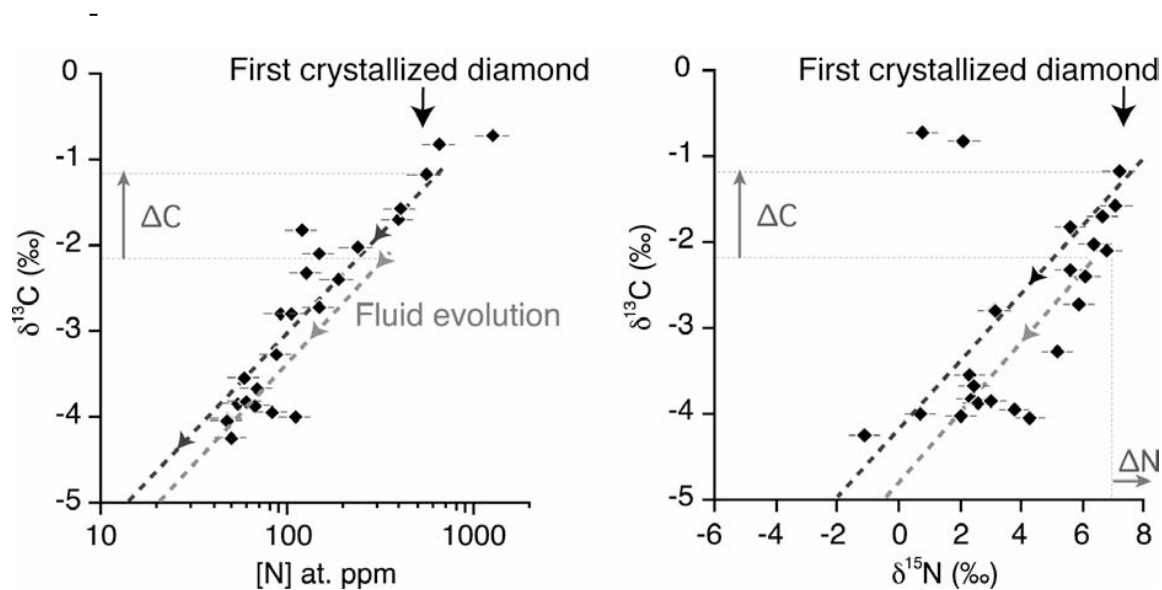


Figure VI-1: Illustration de l'évolution isotopique et chimique dans la population de diamants extraits du xénolithe DO40 (extrait du chapitre IV).

Notre travail étend donc le modèle de formation de diamant à partir d'un fluide métasomatique à l'ensemble des diamants étudiés au cours de ce travail de thèse, qu'ils soient polycristallins, gemmes, péridotitiques ou éclogitiques.

II-3. LES FLUIDES IMPLIQUES

L'ensemble des fluides mis en évidence jusqu'à aujourd'hui dans le processus de cristallisation de diamants sont oxydés :

- les liquides carbonatitiques (Griffin et al., 1992)
- le CO_2 résultant de la décarbonatation des carbonates dans les éclogites (Navon et al., 1988 ; Luth, 1993 ; Loest et al., 2003).
- les saumures riches en eau, et éléments alcalins présents en inclusions dans les *cloudy diamonds* (Izraeli et al., 2001)).

Or il est clairement établi que l'état d'oxydo-réduction de la lithosphère sub-continentale est très hétérogène (voir le chapitre IV pour une discussion plus approfondie). Ainsi, l'hypothèse de formation d'une grande majorité de diamants par métasomatisme dans le manteau suggère l'existence de fluides oxydés ET de fluides réduits. Pour la première fois nous avons mis en évidence l'existence de fluides réduits sur la base des covariations isotopiques résultantes de l'évolution du fluide source.

III. MODELE DE FORMATION DES DIAMANTS A INCLUSIONS DE SULFURES

En référence aux chapitres IV et V...

La question de l'origine du soufre piégé dans les diamants est posée au premier ordre par le paradoxe entre la faible teneur en soufre des xénolithes mantéliques (quelques dizaines de ppm (Mitchell et Keays, 1981 ; Chaussidon et Lorand, 1990 ; Lorand, 1990)) et la forte abondance d'inclusions de sulfures dans les diamants (qui représentent environ 70% des inclusions décrites (Harris, 1992)). Cette surabondance suggère que le soufre est intimement lié à la cristallisation du diamant (Marx, 1972 ; Haggerty, 1986 ; Palyanov et al., 2006 ; Zhou et al., 2006) mais leur association demeure inexpliquée.

L'une des caractéristiques les plus remarquables des diamants à inclusions de sulfures est leur concentration en azote élevée comparée à celle des diamants éclogitiques ou péridotitiques à inclusions de silicates (voir chapitre V-III et (Thomassot et al., 2005)). D'autre part, les données obtenues durant ce travail montrent que, si la source de carbone qui leur donne naissance est bien mantélique (gamme de $\delta^{13}\text{C}$ centrée autour de $\sim -5\text{‰}$), leur processus de cristallisation n'induit pas de fort processus de fractionnement isotopique. Cette dernière remarque est déduite (i) des gammes de variations restreintes en $\delta^{13}\text{C}$, (ii) des concentrations en azote plus élevées que dans les diamants associées à des inclusions silicatées ainsi que (iii) du faible taux d'agrégation de l'azote.

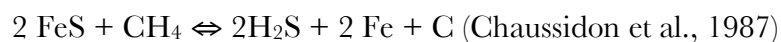
L'étude multi-isotopique que nous avons menée sur les diamants du xénolithe DO40 indique un comportement compatible de l'azote dans les diamants formés à partir de méthane. Nous prévoyions donc que les diamants formés ainsi soient enrichis en azote comparé à ceux cristallisés à partir d'un fluide oxydé (CO_2 -carbonates par exemple, en présence desquels l'azote a un comportement incompatible avec le diamant). Notre travail sur les diamants à inclusions de sulfure indique qu'ils sont compatibles avec une cristallisation à partir de méthane.

Plusieurs hypothèses peuvent être avancées quant au rôle possible des sulfures dans la réaction de distillation :

- Nucléus préférentiels pour le diamant : sur la base de l'étude pétrologique, nous avons suggéré qu'à profondeur égale les sulfures péridotitiques sont moins plastiques que les sulfures éclogitiques (cela est lié à une baisse de la température de fusion avec l'augmentation de la concentration en cuivre). Le rôle de sulfure comme nucléus pourrait expliquer la forte proportion de sulfure éclogitiques par rapport aux sulfures péridotitiques (plus importante que dans le cas des silicates).

- Soufre comme catalyseur de la réaction de cristallisation : cette hypothèse est soutenue par les travaux expérimentaux (e.g. (Zhou et al., 2006)) qui indiquent qu'une forte pression partielle de soufre permet de faciliter la synthèse de diamant en laboratoire.

- Sulfures comme acteurs chimiques dans les réactions d'oxydo-réduction : cette troisième hypothèse a été proposée à plusieurs reprises dans la littérature (Marx, 1972 ; Deines, 1980 ; Haggerty, 1986 ; Chaussidon et al., 1987). Dans le cas d'une cristallisation à partir de méthane nous pourrions par exemple envisager une réaction de type :



A ce stade de notre travail, le rôle des sulfures reste incertain. Cependant nous remarquons que la cristallisation de diamant par métasomatisme implique la pénétration d'un fluide secondaire riche en volatils dans une roche dont l'état redox est tamponné par l'équilibre chimique que les minéraux présents contrôlent. La cristallisation de diamant pourrait être liée à l'évolution dans l'espace d'un front d'oxydo-réduction.

Si l'on accepte que la source de carbone qui donne naissance aux diamants à inclusions de sulfure ne diffère pas de celle qui produit les autres diamants gemmes du manteau, les compositions isotopiques du carbone, peu variables, ainsi que les fortes concentrations en azote qui les caractérisent suggèrent une croissance rapide. A ce titre, le rôle des sulfures comme nucleus favorisant la cristallisation nous semble envisageable.

Enfin, nous avons montré que le faible taux d'agrégation de l'azote dans les diamants à inclusion de sulfure implique une température de cristallisation n'excédant pas 1050°C. Cette estimation de la température est valable même en considérant un temps de résidence peu élevé (quelques millions d'années).

IV. IMPLICATION DE NOTRE TRAVAIL SUR LA DATATION DES DIAMANTS

En référence au chapitre V...

L'une des implications indirecte immédiate de notre travail concerne la signification des âges mesurés sur les inclusions de sulfures et présentés comme étant représentatif de l'âge des diamants eux-mêmes (sur la base de la syngénéticité supposée de ces minéraux, développé dans la partie VI-I). Notre étude dégage cependant plusieurs conclusions qui remettent la signification de ces âges en question.

La datation des diamants à été proposée à partir de l'étude des compositions isotopiques de plusieurs couples d'éléments chimiques comme Rb/Sr et Sm/Nd présents dans les inclusions silicatées. Les concentrations étant toutefois faibles (quelques dizaines de ppb) les mesures nécessitent de grouper plusieurs inclusions² et donc de considérer que les diamants d'une même mine, regroupés par rapport à leur affinité paragénétique (Richardson et al., 1993), ont le même âge. Cette hypothèse est toutefois fort peu argumentée (voir par exemple les variations en Ca et Cr publiées par Richardson et al., (1993) dans des inclusions d'un même groupe qui laissent pourtant soupçonner des enrichissements et appauvrissements difficilement comparables entre eux). De nouveaux chronomètres isotopiques ont donc été développés.

IV-1. REMISE EN CAUSE DE LA SIGNIFICATION DES AGES RE/OS

Les inclusions de sulfures concentrent les éléments chalcophiles (préférentiellement aux silicates qui les entourent) et peuvent ainsi être datées grâce à la mesure de la décroissance radioactive de ^{187}Os en ^{187}Re (par N-TIMS, spectrométrie de masse après thermo-ionisation négative de l'échantillon). Les abondances de l'Os et du Re dans les sulfures en font des candidats idéaux pour l'utilisation de ce couple comme chronomètre soit sur une seule inclusion (âge modèle) soit sur plusieurs sulfures d'un même diamant (isochrone) soit, enfin, sur plusieurs inclusions de plusieurs diamants (isochrone).

La datation des inclusions de sulfure suivant les âges modèles est très fortement liée à l'hypothèse qui est faite sur l'évolution isotopique de l'Os dans le manteau terrestre (et, plus particulièrement de la valeur du réservoir initial à partir duquel est définie le γ_{Os}). En

² Dans les années 80, plus de 600 inclusions étaient nécessaires pour obtenir un âge Richardson et al, (1984). Malgré l'augmentation de la sensibilité analytique, quelques dizaines d'inclusions doivent encore être groupées pour obtenir une mesure isotopique fiable.

pratique, cette évolution est mal contrainte (en particulier lors des premiers stades de différenciation de la Terre) et suivant le modèle d'évolution choisi, les âges calculés peuvent varier d'au moins 300 Ma. Nous avons montré que, fréquemment, les diamants contiennent plusieurs inclusions de sulfures permettant, à priori³, de définir une isochrone (Pearson et al., 1998 ; Aulbach et al., 2004). La datation de diamants éclogitiques à partir des isochrones déduites des rapports $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ et $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ de leurs inclusions (n=5), a été proposée pour des diamants de Koffiefontein (Pearson et al., 1998). Nous rapportons les résultats publiés dans la figure V-2. Les inclusions sont toutes alignées sur une droite interprétée par les auteurs comme résultant (i) de la décroissance radioactive du ^{187}Os dans des sulfures cristallisés à partir du même réservoir caractérisé par un rapport Re/Os variable ou (ii) reflétant deux groupes d'inclusions distincts (l'un fortement radiogénique, l'autre montrant de faibles rapports Re/Os) permettant de tracer deux isochrones différentes (3,5 Ga pour le premier groupe et 1,2 pour le second).

Nous avons largement argumenté en faveur d'une origine découplée des inclusions de sulfures et des diamants qui les ont piégés. Nous avons interprété ces observations grâce à un modèle de formation des diamants par métasomatisme. Enfin, dans les chapitres III (consacré aux diamants du xénolithe DO40) et IV-I (« Petrology of sulfides inclusions in diamonds ») nous avons proposé que les sulfures soient des nucléus préférentiels pour le diamant. Nous considérons donc, à partir de ces différentes conclusions, que les sulfures préexistent à la formation du diamant lui-même. Il nous semble, par conséquent, un peu cavalier d'assimiler l'âge des inclusions de sulfure (comme ceux, par exemple mesurés par G. Pearson à Koffiefontein) à celui des diamants. Les âges pourraient être ceux de la roche hôte, et par conséquent, des âges maximum de formation des diamants.

Plus récemment, l'interprétation des compositions isotopiques en Re et Os a été reconsidérée (G. Pearson comm pers.). Les auteurs prennent en compte la formation des diamants par métasomatisme et proposent par conséquent que le fluide ait eu pour effet d'homogénéiser les compositions isotopiques de l'Os, remettant ainsi le chronomètre à t=0. L'isochrone observée tracerait alors le rééquilibrage isotopique, c'est-à-dire l'âge des diamants. Nous notons cependant que l'un des résultats surprenants issu de l'analyse des

³ Des mesures isotopiques in situ du Pb ont révélé des différences entre des sulfures d'un même diamant (Rudnick et al., 1993) interprétées comme la preuve que ces inclusions représentaient des épisodes de croissance distincts. Cependant, nous avons montré grâce à l'étude d'une population importante d'échantillons (n=113) que les diamants à inclusions de sulfures ne sont, à priori, pas zonés (en $\delta^{13}\text{C}$, et concentration en azote notamment), ce qui ne permet pas de démontrer qu'ils ont grandi en plusieurs épisodes. Notre étude ne contredit pas à priori l'approximation selon laquelle les sulfures contenus dans un diamant ont le même âge.

isotopes du Re et de L'Os dans les sulfures éclogitiques des diamants de Koffiefontein est la gamme très large des rapports $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$, mesurée à travers la population (s'échelonnant de 5,24 à 116, voir Pearson et al. 1998, table 2). Nous questionnons la possibilité de générer des inclusions avec des rapports $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ si différents⁴ à partir d'un même réservoir. Cette question nous semble d'autant plus pertinente après avoir exposé les résultats obtenus en $\delta^{34}\text{S}$ et $\Delta^{33}\text{S}$ au cours de notre travail.

Nous avons en effet mis en évidence l'existence d'hétérogénéités isotopiques non négligeables (en $\delta^{34}\text{S}$ et $\Delta^{33}\text{S}$) entre deux inclusions extraites d'un même diamant (à Koffiefontein et Jwaneng). La préservation de ces hétérogénéités à l'échelle du millimètre dans le manteau terrestre ne nous semble possible que si elle n'est acquise que peu de temps avant le piégeage de l'inclusion dans le diamant (voir la discussion du chapitre V). Nous avons donc proposé que le soufre dans l'inclusion soit mélangé avec un soufre amené lors d'une circulation de fluide riche en volatils dans le xénolithe.

La mise en évidence d'hétérogénéités isotopiques (du soufre) issues d'un mélange nous laisse envisager que les rapports Re/Os pourraient également refléter un mélange. Dans un diagramme où le rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ est exprimé en fonction du rapport $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ un mélange s'exprimerait par une droite (schématisé sur la Figure VI-2b). Nous posons donc la question de la signification de la corrélation mentionnée par Pearson et al., (1998) ainsi que plus généralement, les isochrones de la systématique Re/Os (Richardson et al., 2001 ; Richardson et al., 2004).

Une manière de tester la robustesse de l'interprétation par une isochrone serait de mesurer ^{187}Re , ^{187}Os et ^{188}Os dans les pôles de mélanges potentiellement impliqués. On pourrait par exemple proposer, pour le pôle fortement radiogénique, de vérifier les compositions de la kimberlite ou encore celle des xénolithes métasomatisés (les fluides métasomatiques étant, à notre avis, susceptibles d'apporter des signatures fortement radiogéniques étant donné la mobilité du Re dans les fluides).

⁴ En particulier, la minéralogie des inclusions étant similaire (tous sont des sulfures, et notre étude pétrologique montre bien qu'à l'échelle d'une mine les caractéristiques chimiques sont peu variables), nous questionnons la possibilité de tels fractionnements chimiques.

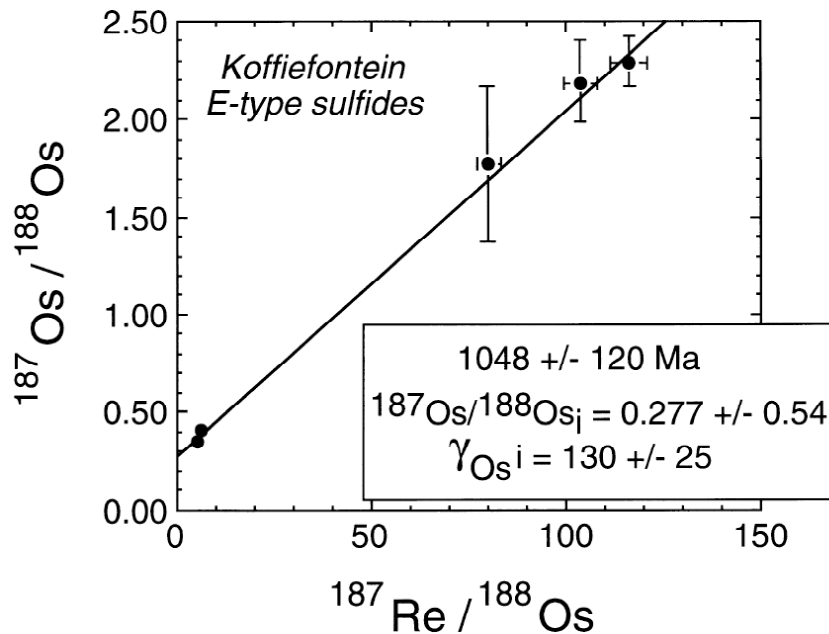


Figure VI-2: $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ exprimé en fonction du $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ pour les sulfures éclogitiques d'un diamant de Koffiefontein, d'après (Pearson et al., 1998).

IV-2. SUR L'ÂGE DES DIAMANTS EN GENERAL

L'une des hypothèses communément admises concernant les diamants est qu'ils sont associés à des événements thermo-tectoniques très anciens. Les mesures isotopiques précises appliquées depuis près de trente ans à la datation des diamants ont permis de mettre en évidence des âges variant de 3,5 Ga à seulement quelques dizaines de millions d'années (contemporain de la mise en place de la kimberlite) (Kramers, 1979 ; Richardson et al., 1984 ; Richardson, 1986 ; Richardson et al., 1990 ; Smith et al., 1991 ; Richardson et al., 1993). Le second point autour duquel nous remarquons un consensus est que les diamants se forment de manière épisodique et sont donc associés à des épisodes tectoniques bien précis dans le temps (Richardson et Harris, 1997 ; Shirey et al., 2002 ; Shirey et al., 2002 ; Richardson et al., 2004). A Jwaneng, par exemple, deux épisodes de formation de diamants (1,5 et 2,9 Ga) sont proposés, deux sont également connus à Koffiefontein (0,9 et 2,9 Ga).

Notons cependant que la plupart des âges proposés pour les diamants sont le résultat d'une interprétation suivant une isochrone. L'hypothèse intrinsèque à l'isochrone est que les inclusions ont grandi en même temps. Nous avons remis en question les âges calculés ainsi et remarquons qu'aucune preuve n'est apparue, au cours de notre travail, en faveur d'un âge ancien pour les diamants à inclusions de sulfures. L'état d'agrégation de l'azote qu'ils

contiennent est remarquablement peu avancé. Ce paramètre est compatible avec une cristallisation récente mais n'en est pas la preuve ; nous avons montré que la faible diffusion de l'azote pourrait également résulter d'une croissance à une température de l'ordre de 1000°C.

Considérant qu'ils cristallisent à partir de fluides de natures variées circulant dans des roches dont la minéralogie reflète des histoires géologiques différentes, les diamants ne nous semblent pas intuitivement associés à des épisodes globaux mais pourraient être formés dans des contextes favorables, très localisés dans le manteau terrestre. Il n'existe pas à nos yeux d'argument indéniable pour proposer, de manière définitive, que les diamants sont des minéraux anciens.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

A

Akaishi, M. and S. Yamaoka (2000). "Crystallization of diamond from C-O-H fluids under high-pressure and high-temperature conditions." 209: 999-1003.

Alard, O., W. L. Griffin, et al. (2000). "Non-chondritic distribution of the siderophile elements in mantle sulphides." Nature **407**: 891-894.

Allegre, C. J., T. Staudacher and P. Sarda (1987). "Rare gas systematics: formation of the atmosphere, evolution and structure of the Earth's mantle." Earth and Planetary Science Letters **81**(2-3): 127-150.

Allsopp, H. L., J. W. Bristow, et al. (1989). A summary of radiometric dating methods applicable to kimberlites and related rocks. Kimberlites and Related rock. J. Ross. Carlton, GSA Spec. Publ., Blackwell Scientific. **1**: 343-357.

Altabet, M. A. and W. G. Deuser (1985). "Seasonal variations in natural abundance of ¹⁵N in particles sinking to the deep Sargasso Sea." Nature **315**: 218-219.

Aulbach, S., T. Stachel, et al. (2002). "Eclogitic and websteritic diamond sources beneath the Limpopo belt - is slab-melting the link?" Contrib. Min. Pet. **143**: 56-70.

Aulbach, S., W. L. Griffin, et al. (2004). "Mantle formation and evolution, Slave Craton: constraints from HSE abundances and Re-Os isotope systematics of sulfide inclusions in mantle xenocrysts." Chem. Geol. **208**: 61-88.

B

Ballhaus, C. (1993). "Redox states of lithospheric and asthenospheric upper mantle." Contrib. Mineral. Petrol **114**: 331-348.

Ballhaus, C., M. Tredoux and A. Späth (2001). "Phase relations in the Fe-Ni-Cu-PGE-S system at magmatic temperature and application to massive sulphide ores of the sudbury igneous complex." J. Petrol. **42**: 1911-1926.

Barth, M. G., R. L. Rudnick, et al. (2001). "Geochemistry of xenolithic eclogites from West Africa, part I: A link between low MgO eclogites and archaic crust formation." Geochim. Cosmochim. Acta **65**: 1499-1527.

Barth, M. G., R. L. Rudnick, et al. (2002). "Geochemistry of xenolithic eclogites from West Africa, part 2: origins of the high MgO eclogites." Geochim. Cosmochim. Acta **66**: 4325-4345.

Bebout, G. E. and M. L. Fogel (1992). "Nitrogen-isotope compositions of metasedimentary rocks in the Catalina Schist, California: implications for metamorphic devolatilization history." Geochim. Cosmochim. Acta **56**: 2839-2849.

Becker, R. H. (1982). Nitrogen isotope ratios of individual diamond samples. 5th Int. Conf. History. Geochronology, Cosmochronology and Isotopes Geology, Nikko.

Blank, J. G., J. R. Delaney and D. J. Des Marais (1993). "The concentration and isotopic composition of carbon in basaltic glasses from the Juan de Fuca Ridge, Pacific Ocean." Geochim. Cosmochim. Acta **57**: 875-887.

Bockrath, C., C. Ballhaus and A. Holzheid (2004). "Stabilities of laurie RuS₂ and monosulfide liquid solution at magmatic temperature." Chem. Geol. **208**: 265-271.

Bonney, T. G. (1899). "The original rock of the south-African diamond." Nat. Sci. Lond. **XV**: 173-182.

Bottinga, Y. (1969). "Calculated fractionation factors for carbon and hydrogen isotope exchange in the system calcite-carbon dioxide-graphite-methane-hydrogen-water vapor." Geochim. Cosmochim. Acta **33**(1): 49-64.

Boyd, F. R., N. P. Pokhilenko, et al. (1997). "Composition of the siberian cratonic mantle: evidence from udachnaya peridotitic xenolith." Contr. Miner. Petrol. **128**: 228-246.

Boyd, S. R. (1988). A study of carbon and nitrogen in the mantle, Open University.

Boyd, S. R., A. Hall and C. T. Pillinger (1993). "The measurement of d¹⁵N in crustal rocks by static vacuum mass spectrometry: Application to the origin of the ammonium in the Cornubian batholith, southwest England." Geochim. Cosmochim. Acta **57**(6): 1339-1347.

Boyd, S. R., D. P. Matthey, et al. (1987). "Multiple growth events during diamond genesis: an integrated study of carbon and nitrogen isotopes and nitrogen aggregation state in coated stones." Earth planet. sci. lett. **86**: 341-353.

Boyd, S. R. and P. Philippot (1998). "Precambrian ammonium biogeochemistry: a study of the Moine metasediments, Scotland." Chem. Geol. **144**: 257-268.

Boyd, S. R. and C. T. Pillinger (1994). "A preliminary study of ¹⁵N/¹⁴N in octahedral growth form diamonds." Chem. Geol. **116**: 43-59.

Boyd, S. R., C. T. Pillinger, et al. (1992). "C and N isotopic composition and the infrared absorption spectra of coated diamonds: evidence for the regional uniformity of CO₂-H₂O rich fluids in lithospheric mantle." Earth Planet. Sci. Lett. **109**(633-644).

Boyd, S. R., A. Rejou-Michel and M. Javoy (1995). "Improved techniques for the extraction, purification and quantification of nanomoles quantities of nitrogen gas: the nitrogen content of diamonds." Meas. Sci. Technol. **6**: 297-305.

Bulanova, G. P., W. L. Griffin, et al. (1996). "Trace elements in sulfide inclusions from Yakutian diamonds." Contrib. Miner. Petrol. **124**: 111-125.

Bulanova, G. P., D. G. Pearson, E. H. Hauri and B. J. Griffin (2002). "Carbon and nitrogen isotopes systematics within a sector-growth diamond from the Mir kimberlite, Yakutia." Chem. Geol. **188**: 105-123.

Bundy, F. P. (1980). "The P, T phase and reaction diagram for elemental carbon." Journal of Geophysical Research **85**, **B12**: 6930-6936.

C

Cartigny, P. (1997a). Concentration, composition isotopique et origine de l'azote dans le manteau terrestre. Paris, Université Paris VII et IPG-Paris.

Cartigny, P. (2005). "Stable Isotopes and the Origin of Diamonds." Elements **1**: 79-84.

Cartigny, P. and M. Ader (2003). "A comment on "The nitrogen record of crust-mantle interaction and mantle convection from Archean to Present" by B. Marty and N. Dauphas [Earth Planet. Sci. Lett. 206(2003) 397-410]." Earth Planet. Sci. Lett. **216**(3): 425-432.

Cartigny, P., S. R. Boyd, J. W. Harris and M. Javoy (1997b). "Nitrogen isotopes in peridotitic diamonds from Fuxian, China : the mantle signature." Terra Nova: 175-179.

Cartigny, P., I. L. Chinn, K. S. Viljoen and D. N. Robinson (2004). "Early proterozoic ultrahigh pressure metamorphism: evidence from microdiamonds." Science **304**: 853-855.

Cartigny, P., J. W. Harris and M. Javoy (1998a). "Eclogitic diamond formation at Jwaneng: no room for a recycled component." Science **280**: 1421-1424.

Cartigny, P., J. W. Harris and M. Javoy (1999). Eclogitic, peridotitic, metamorphic diamonds and the problems of carbon recycling: the case of Orapa (Botswana). Proceedings of the VIIth International Kimberlite Conference. J. J. Gurney, Gurney, L.G., Pascoe, M.D., Richardson, S.H. Goodwood, Red Roof Design. **1**: 117-124.

Cartigny, P., J. W. Harris and M. Javoy (2001). "Diamond genesis, mantle fractionations and mantle nitrogen content: a study of $d^{13}C$ -N concentrations in diamonds." Earth Planet. Sci. Lett. **185**: 85-98.

Cartigny, P., J. W. Harris, et al. (1998b). "Subduction-related diamonds? -- The evidence for a mantle-derived origin from coupled $d^{13}C$ - $d^{15}N$ determinations." Chem. Geol. **147**(1-2): 147-159.

Cartigny, P., J. W. Harris, et al. (2003). "On the possibility of a kinetic fractionation of nitrogen stable isotopes during natural diamond growth." Geochim. Cosmochim. Acta **67**(8): 1571-1576.

Cartigny, P., T. Stachel, J. W. Harris and M. Javoy (2004). "Constraining diamond metasomatic growth using C- and N-stable isotopes: examples from Namibia." Lithos **77**(1-4): 359-373.

Chaussidon, M. (1988). Géochimie du soufre dans le manteau et la croûte océanique: apports de l'analyse isotopique in situ par sonde ionique. Nancy, Centre de Recherche Petrographique et Géochimique: 146.

Chaussidon, M., F. Albarede and S. M. F. Sheppard (1987). "Sulphur isotope heterogeneity in the mantle from ion microprobe measurements of sulphide inclusions in diamonds." Nature **330**: 242-244.

Chaussidon, M., F. Albarede and S. M. F. Sheppard (1988). "Sulphur isotope variations in the mantle from ion microprobe analyses of micro-sulphide inclusions." Chemical Geology **70**: 47.

Chaussidon, M., F. Albarede and S. M. F. Sheppard (1989). "Sulphur isotope variations in the mantle from ion microprobe analyses of micro-sulphide inclusions." Earth Planet. Sci. Lett. **92**: 144-156.

Chaussidon, M. and J. P. Lorand (1990). "Sulphur isotope composition of orogenic spinel lherzolite massifs from Ariège (North-Eastern Pyrenees, France): An ion microprobe study." Geochim. Cosmochim. Acta **54**(10): 2835-2846.

Cline, J. D. and I. R. Kaplan (1975). "Isotopic fractionation of dissolved nitrate during denitrification in the eastern tropical north Pacific ocean." Mar. Chem. **3**: 271-299.

Connolly, C. and K. Muehlenbachs (1988). "Contrasting oxygen diffusion in nepheline, diopside and other silicates and their relevance to isotopic systematics in meteorites." Geochim. Cosmochim. Acta **52**(6): 1585-1591.

Cooper, G. I. (1990). Infrared microspectrometry of diamonds in relation to mantle process, University of London: 262.

Craig, H. (1953). "The geochemistry of the stable carbon isotopes." Geochim. Cosmochim. Acta **3**: 53-92.

Craig, H. (1957). "Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass-spectroscopic analysis of carbon dioxide." Geochim. Cosmochim. Acta **12**: 133-149.

Craig, J. R. (1973). "Pyrite-pentlandite assemblages and other low temperature relations in the Fe-Ni-S system." Am. J. Sci. **273A**: 496-510.

Craig, J. R. and G. Kullerud (1969). Phases relations in the Cu-Fe-Ni-S system and their applications to ore deposits. Econ. Geol. Monog. Magmatic Ore deposits. **4**: 343-358.

D

Deines, P. (1980). The isotopic composition of reduced organic carbon. Handbook of Environmental Isotope Geochemistry. P. F. J. C. Fontes, Elsevier. **1**: 329-406.

Deines, P. (1988). Stable isotope variations in carbonatites. Carbonatites: Genesis and Evolution. K. Bell. London, Unwin Hyman: 301-359.

Deines, P. (2003). "A note on intra-elemental isotope effects and the interpretation of non-mass-dependent isotope variations." Chem. Geol. **199**: 179-182.

Deines, P. and Gold D. P. (1973). "The isotopic composition of carbonatite and kimberlite carbonates and their bearing on the isotopic composition of deep-seated carbon." Geochim. Cosmochim. Acta **37**(7): 1709-1733.

Deines, P. and J. W. Harris (1995). "Sulfide inclusion chemistry and carbon isotopes of African diamonds." Geochim. Cosmochim. Acta **59**(15): 3173-3188.

Deines, P., J. W. Harris and J. J. Gurney (1987). "Carbon isotopic composition, nitrogen content and inclusion composition of diamonds from the Roberts Victor kimberlite, South Africa: Evidence for a ^{13}C depletion in the mantle." Geochim. Cosmochim. Acta **51**: 1227-1243.

Deines, P., J. W. Harris and J. J. Gurney (1991). "The carbon isotopic composition and nitrogen content of lithospheric and asthenospheric diamonds from the Jagersfontein and Koffiefontein kimberlite, South Africa." Geochim. Cosmochim. Acta **55**(9): 2615-2625.

Deines, P., J. W. Harris and J. J. Gurney (1993). "Depth-related carbon isotope and nitrogen concentration variability in the mantle below the Orapa kimberlite, Botswana, Africa." Geochim. Cosmochim. Acta **57**: 2781-2796.

Deines, P., J. W. Harris and J. J. Gurney (1997). "Carbon isotope ratios, nitrogen content and aggregation state, and inclusion chemistry of diamonds from Jwaneng, Botswana." Geochim. Cosmochim. Acta **61**(18): 3993-4005.

Deines, P., J. W. Harris, P. M. Spear and J. J. Gurney (1989). "Nitrogen and ^{13}C content of Finsch and Premier diamonds and their implications." Geochim. Cosmochim. Acta **53**(6): 1367-1378.

Des Marais, D. J. and J. G. Moore (1984). "Carbon and its isotopes in mid-oceanic basaltic glasses." Earth Planet. Sci. Lett. **69**: 43-57.

Desborough, G. A. and G. K. Czamanske (1973). "Sulfides in eclogite nodules from a kimberlite pipe, South Africa, with comment on violarite stoichiometry." Am. Miner. **58**: 195-202.

Dreibus, G., H. Palme, et al. (1995). "Sulphur and selenium in chondritic meteorites." Meteoritics **30**: 439-445.

Durazzo, A. and L. A. Taylor (1982). "Experimental exsolution texture in the system bornite-chalcopyrite: genetic implications concerning natural ores." Miner. Deposita **17**: 79-97.

Durazzo, A. and L. A. Taylor (1982). "Exsolution in the Mss-Pentlandite system: textural and genetic implications for Ni-sulfide ores." Miner. Deposita **17**: 313-332.

E

Eggler, D. H. and J. P. Lorand (1993). "Mantle sulfide geobarometry." Geochim. Cosmochim. Acta **57**(10): 2213-2222.

Eiler, J. M. (2001). "Oxygen isotope variations of basaltic lavas and upper mantle rocks." Reviews in Mineralogy and Geochemistry **43**: 319-364.

Eldridge, C. S., W. Compston, et al. (1991). "Isotope evidence for the involvement of recycled sediments in diamond formation." Nature **353**: 649-652.

Exley, R. A., D. P. Mathey, D. A. Clague and C. T. Pillinger (1986). "Carbon isotope systematics of a mantle hotspot: a comparison of Loihi Seamount and MORB glasses." Earth Planet. Sci. Lett. **78**(189-199).

F

Farquhar, J., J. Savarino, T. L. Jackson and M. H. Thiemens (2000). "Evidence of atmospheric sulphur in the martian regolith from sulphur isotopes in meteorites." Nature **404**: 50-52.

Farquhar, J. and B. A. Wing (2003). "Multiples sulfur isotopes and the evolution of the atmosphere." Earth Planet. Sci. Lett. **213**: 1-13.

Farquhar, J., B. A. Wing, et al. (2002). "Mass-Independent Sulfur of Inclusions in diamonds and Sulfur Recycling on Early Earth." Science **298**: 2369-2371.

Francis, C. A., M. E. Fleet, K. C. Misra and J. R. Craig (1976). "Orientation of exsolved pentlandite and synthetic nickeliferous pyrrhotite." Am. Miner. **61**: 913-920.

G

Gao, X. and M. H. Thiemens (1991). "Systematic study of sulfur isotopic composition in iron meteorites and the occurrence of excess ^{33}S and ^{36}S ." Geochim. Cosmochim. Acta **55**(9): 2671-2679.

Gautheron, C., P. Cartigny, et al. (2005). "Evidence for a mantle component shown by rare gases, C and N isotopes in polycrystalline diamonds from Orapa (Botswana)." Earth Planet. Sci. Lett. **240**: 559-572.

Gregory, R. T. and H. P. Taylor (1981). "An oxygen isotope profile in a section of cretaceous oceanic crust, Samail ophiolite, Oman: Evidence for d^{18}O buffering of the oceans by deep (> 5 km) seawater hydrothermal circulation at mid-ocean ridges." J. Geophys. Res. **86**: 2737-2755.

Griffin, W. L., J. J. Gurney and C. G. Ryan (1992). "Variations in trapping temperatures and trace elements in peridotite-suite inclusions from African diamonds: evidence for two inclusion suites, and implications for lithosphere stratigraphy." Contrib. Miner. Petrol. **110**: 1-15.

Griffin, W. L., N. J. Pearson, et al. (2000). "The Hf isotope composition of cratonic mantle: LAM-MC-ICPMS analysis of zircon megacrysts in kimberlites." Geochim. Cosmochim. Acta **64**(1): 133-147.

Guo, J., W. L. Griffin and S. Y. O'Reilly (1999). "Geochemistry and origin of sulfide minerals in mantle xenoliths: Quilin, southeastern China." J. Petrol. **40**: 1125-1149.

Gurney, J. J., J. W. Harris and R. S. Rickard (1979). Mineral inclusions in diamond: Premier, Jagersfontein and Finsch kimberlites, South Africa and Williamson mine, Tanzania. Second International Kimberlite Conference, US, American Geophysical Union.

Gurney, J. J., J. W. Harris, R. S. Rickard and R. O. Moore (1985). "Inclusions in Premier diamonds." Trans. Geol. Soc. S. Afr. **88**: 301-310.

Gurney, J. J., R. O. Moore, et al. (1991). Southern african kimberlites and their xenoliths. Magmatism in Extensional Structural Settings. A. B. K. R. T. Lubala, Springer-Verlag: 495-536.

H

Haendel, D., K. Muhle, et al. (1986). "Isotopic variations of the fixed nitrogen in metamorphic rocks." Geochim. Cosmochim. Acta **50**(5): 749-758.

Haggerty, S. E. (1986). "Diamond genesis in a multiply-constrained model." Nature **320**: 34-38.

Hall, A. (1999). "Ammonium in granites and its petrogenetic significance." Earth Sci. Rev. **45**: 145-165.

Hall, A. and M. G. Stamatakis (1992). "Ammonium in zeolitized tuffs of the Karlovassi basin, Samos, Greece." Can. Mineral. **30**: 423-430.

Harley, S. L. (1984). "An experimental study of partitioning of Fe and Mg between garnet and orthopyroxene." Contr. Miner. Petrol. **86**: 359-373.

Harris, J. W. (1979). Inclusions in diamond. The Properties of Natural and Synthetic Diamond. J. E. Field. London, Academic Press: 555-591.

Harris, J. W. (1992). Diamond Geology. The Properties of Natural and Synthetic Diamonds. J. E. Field. London, Academic Press: 345-394.

Harte, B. and J. W. Harris (1994). "Lower mantle mineral associations preserved in diamonds." Min. Mag. **58A**: 384-386.

Hawley, J. E. and V. A. Haw (1957). "Intergrowth of pentlandite and pyrrhotite." Econ. geol. **52**: 132-139.

Hayman, P. C., M. G. Kopylova and F. V. Kaminsky (2005). "Lower mantle diamond from Rio Soriso (Juina area, Mato Grosso, Brazil)." Contr. Miner. Petrol. **149**: 430-445.

Heidenreich III, J. E. and M. H. Thiemens (1985). "The non-mass-dependent oxygen isotope effect in the electrodisassociation of carbon dioxide; a step toward understanding NoMaD chemistry." Geochim. Cosmochim. Acta **49**: 1303-1306.

Hinton, R. W. (1995). Ion microprobe analysis in geology. Microprobe Techniques in the Earth Sciences. M. R. Cave. London, Chapman & Hall.

Honda, M., D. Phillips, J. W. Harris and I. Yatsevich (2004). "Unusual noble gas compositions in polycrystalline diamonds: preliminary results from the Jwaneng kimberlite, Botswana." Chem. Geol. **203**: 347-358.

Hu, G., I. Rumble, Douglas and P. Wang (2003). "An ultraviolet laser microprobe for the in situ analysis of multisulfur isotopes and its use in measuring Archean sulfur isotope mass-independent anomalies." Geochim. Cosmochim. Acta **67**: 3101-3117.

Hutchison, M., P. Cartigny and J. W. Harris (1999). Carbon and nitrogen compositions and physical characteristics of transition zone diamonds from São Luis, Brazil. The P.H. Nixon Volume-Proceedings of the 7th International Kimberlite Conference, J. L. G. J. J. Gurney, M. D. Pascoe, S. H. Richardson. Cape Town, Red Roof Design. **2**: 372-382.

I

Ireland, T. R., R. M. Rudnick and Z. Spetsius (1994). "Trace elements in diamonds inclusions from eclogites reveal link to Archean granites." Earth and Planetary Sciences Letters **128**: 199-213.

Izraeli, E. S., J. W. Harris and O. Navon (2001). "Brine inclusions in diamonds: a new upper mantle fluid." Earth Planet. Sci. Lett. **187**: 323-332.

J

Jacob, D., E. Jagoutz, et al. (1994). "Diamondiferous eclogites from Siberia: Remnants of Archean oceanic crust." Geochim. Cosmochim. Acta **58**: 5191-5207.

Jacob, D. E., K. S. Viljoen, N. Grassineau and E. Jagoutz (2000). "Remobilization in the cratonic lithosphere recorded in polycrystalline diamond." Science **289**: 1182-1185.

James, D. E., F. R. Boyd, et al. (2004). "Xenolith constraints on seismic velocities in the upper mantle beneath Southern Africa." Geochem. Geophys. Geosyst. **5**.

Javoy, M. (1997). "The major volatile elements of the Earth: Their origin, behavior, and fate." Geophysical Research Letters **24**(2): 177-180.

Javoy, M. and F. Pineau (1991). "The volatiles records of a popping rock from the Mid-Atlantic ridge at 14°N: chemical and isotopic composition of gas trapped in the vesicles." Earth Planet. Sci. Lett. **107**: 598-611.

Javoy, M., F. Pineau and D. Demaiffe (1984). "Nitrogen and carbon isotopic composition in the diamonds of Mbuji Mayi (Zaire)." Earth Planet. Sci. Lett. **68**: 399-412.

Javoy, M., Pineau, F. & Delorme, H. (1986). "Carbon and nitrogen isotopes in the mantle." Chem. Geol. **57**: 41-62.

Jeynes, B. Y. and H. H. Wills (1978). "Natural polycrystalline diamonds." Industrial Diamond Review **259**: 14-23.

K

Kadik, A. (1997). "Evolution of Earth's redox state during upwelling of carbon-bearing mantle." Phys. of the Earth and Planet. Int. **100**: 157-166.

Kaiser, W. and L. Bond (1959). "Nitrogen, a major impurity in common type I diamonds." Phys. Rev. **115**: 857-863.

Kaminsky, F. V., O. D. Zakharchenko, et al. (2001). "Superdeep diamonds from the Juina area, Mato Grosso State, Brazil." Contr. Miner. Petrol. **140**: 734-753.

Kaplan, I. R. and J. R. Hulston (1966). "The isotopic abundance and content of sulfur in meteorites." Geochim. Cosmochim. Acta **30**(5): 479-496.

Kelly, D. P. and D. J. Vaughan (1983). "Pyrrhotite-pentlandite ore textures: a mechanistic approach." Min. Mag. **47**: 453-463.

Kirkley, M., J. J. Gurney and R. S. Rickard (1991). "Jwaneng diamonds: carbon isotopes and intergrowth compositions", Vth International Kimberlite Conference.

Khodja, H., E. Berthoumieux, L. Daudin and J.-P. Gallien (2001). "The Pierre Sue Laboratory nuclear microprobe as a multi-disciplinary analysis tool." Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms **181**: 83-86.

Kienast, M. (2000). "Unchanged nitrogen isotopic composition of organic matter in the South China Sea during the last climatic cycle: Global implications." Paleoceanography **15**: 244-253.

Kinny, P. D., W. Compston, J. W. Bristow and I. S. Williams (1989). "Archean mantle xenocrysts in a Permian kimberlite: Two generations of kimberlitic zircon in Jwaneng DK2, Southern Botswana." Geol. Soc. Aust. Spec. Publ. **14**: 833-842.

Kirkley, M. B., J. J. Gurney, et al. (1991). "The application of C isotope measurement to the identification of the sources of C in diamonds: a review." Applied Geochemistry **6**: 447-494.

Kirkley, M. B., J. J. Gurney and R. S. Rickard (1994). Jwaneng Framesites: carbon isotopes and intergrowth compositions. Diamonds: Characterization, Genesis and Exploration. O. H. Leonardo, Meyer, H.O.A. **1/B**: 127-135.

Koval'skiy, V. V., E. M. Galimov and V. S. Prokhorov (1972). "Isotopic composition of carbon from colored Yakutian diamonds." Transactions (Doklady) of the USSR Academy of Science **203**: 118-119 (translated from Doklady Akademii Nauk SSSR, 1982, vol 203, n°2, 440-442).

Kramers, J. D. (1979). "Lead, uranium, strontium, potassium and rubidium in inclusion-bearing diamonds and mantle-derived xenoliths from Southern Africa." Earth and Planetary Science Letters **42**(1): 58-70.

Krogh, E. J. (1988). "The garnet-clinopyroxene Fe-Mg geothermometer - a reinterpretation of existing experimental data." Contr. Miner. Petrol. **99**: 44-48.

Kullerud, G. (1963). "Thermal stability of pentlandite." Can. Mineral. **7**: 353-366.

Kullerud, G., R. A. Yund and G. Mohr (1969). "Phase relations in the Cu-Fe-S, Cu-Ni-S and Fe-Ni-S systems." Econ. Geol. Monog. **4**: 323-343.

Kurat, G. and G. Dobosi (1999). "Garnet and diopside-bearing diamondites (Framesites)." Min. and Pet. **69**: 146-169.

L

Lang, A. R. (1979). Internal structure. The Properties of Diamonds. J. E. Field. **425-479**: 871-876.

Leung, I., W. Guo, I. Friedman and J. Gleason (1990). "Natural occurrence of silicon carbide in a diamondiferous kimberlite from Fuxian." Nature **346**: 1110-1119.

Liu, K. K. and I. R. Kaplan (1989). "The eastern tropical Pacific as a source of ¹⁵N-enriched nitrate in seawater of southern California." Limnol. Oceanogr. **34**: 820-830.

Loest, I., T. Stachel, G. P. Brey and J. W. Harris (2003). "Diamond formation and source carbonatation: mineral associations in diamond from Namibia." Contr. Miner. Petrol. **145**: 15-24.

Lorand, J.-P. and O. Alard (2001). "Platinum-group element abundances in the upper mantle: new constraints from in situ and whole-rock analyses of Massif Central xenoliths (France)." Geochim. Cosmochim. Acta **65**(16): 2789-2806.

Lorand, J.-P., O. Alard, A. Luguet and R. R. Keays (2003). "Sulfur and selenium systematics of the subcontinental lithospheric mantle: interferences from the Massif Central xenolith suite (France)." Geochim. Cosmochim. Acta **67**: 4137-4151.

Lorand, J. P. (1990). "Are spinel lherzolite xenoliths representative of the abundance of sulfur in the upper mantle?" Geochim. Cosmochim. Acta **54**: 1487-1492.

Lorand, J. P., J. L. Bodinier, C. Dupuy and J. Dostal (1989). "Abundance and distribution of gold in the orogenic-type spinel peridotites from Ariege (Northeastern Pyrenees, France)." Geochim. Cosmochim. Acta **53**(11): 3085-3090.

Lorand, J. P. and F. Conquere (1983). "Contribution à l'étude des sulfures dans les enclaves de lherzolite à spinelle des basaltes alcalins (Massif Central et Languedoc, France)." Bull. Miner. **106**: 585-605.

Lorand, J. P. and M. Gregoire (2006). "Petrogenesis of base metal sulphide assemblages of some peridotites from the Kaapvaal craton (South Africa)." Contrib. Miner. Petrol. **151**: 521-538.

Lowry, D., D. P. Matthey and J. W. Harris (1999). "Oxygen isotope composition of syngenetic inclusions in diamond from the Finsch Mine, RSA " Geochim. Cosmochim. Acta **63**: 1825-1836.

Luguet, A., J.-P. Lorand, O. Alard and J.-Y. Cottin (2004). "A multi-technique study of platinum group element systematic in some Ligurian ophiolitic peridotites, Italy." Chem. Geol. **208**: 175-194.

Luth, R. W. (1993). "Diamonds, eclogites, and the oxidation state of the Earth's mantle." Science **261**: 66-68.

M

Mal'tsev, K. A. (1992). "Nitrogen aggregation and the isotope composition of carbon and nitrogen in diamonds." Geo. Int. (translated from Geokhimiya, n°12, 1991, 1795-1798) **29**: 140-144.

Mariotti, A. (1983). "Atmospheric nitrogen is a reliable standard for natural ¹⁵N abundance measurements." Nature **303**: 685-687.

Marty, B. (1995). "Nitrogen content of the mantle inferred from N₂-Ar correlation in oceanic basalt." Nature **377**: 326-329.

Marty, B. and N. Dauphas (2003). "The nitrogen record of crust-mantle interaction and mantle convection from Archean to Present." Earth and Planetary Science Letters **206**(3-4): 397-410.

Marty, B. and F. Humbert (1997). "Nitrogen and argon isotopes in oceanic basalts." Earth Planet. Sci. Lett. **152**: 101-112.

- Marty, B. and L. Zimmermann (1999). "Volatiles (He, C, N, Ar) in mid-ocean ridge basalts: Assessment of shallow-level fractionation and characterisation of source composition." Geochim. Cosmochim. Acta **63**: 3619-3633.
- Marx, P. C. (1972). "Pyrrhotite and the origin of terrestrial diamonds." Min. Mag. **38**: 636-638.
- Mathez, E. A., J. D. Blacic, et al. (1993). "The determination of oxygen content of diamond by microactivation." Am. J. Sci. **78**: 753-761.
- Mattey, D., D. Lowry and C. Macpherson (1994). "Oxygen isotope composition of mantle peridotite." Earth Planet. Sci. Lett. **128**: 231-241.
- Mattey, D. P., R. H. Carr, I. P. Wright and C. T. Pillinger (1984). "Carbon isotopes in submarine basalts." Earth and Planetary Sciences Letters **70**: 196-206.
- McCammon, C. and M. G. Kopylova (2004). "A redox profil of the slave mantle and oxygen fugacity control in the cratonic mantle." Contr. Miner. Petrol. **148**: 55-68.
- McCandless, T. E., M. B. Kirkley, et al. (1989). Some initial observations on polycrystalline diamonds mainly from Orapa. Extended Abstract: Workshop on Diamonds, Washington, DC, Geophysical Laboratory.
- McDonough, W. F. and S. S. Sun (1995). "The chemical composition of the Earth's." Chem. Geol. **120**: 223-253.
- Meyer, H. O. A. (1985). "Genesis of diamonds: a mantle saga." Am. Miner. **70**: 344-355.
- Meyer, H. O. A. (1987). Inclusions in diamonds. Mantle Xenoliths. P. H. Nixon, John Wiley and Sons Ltd: 501-522.
- Meyer, H. O. A. and M. E. McCallum (1986). "Mineral inclusions in diamonds from the Sloan kimberlites." Colorado J. Geol. **94**: 600-612.
- Milder, J. C., J. P. Montoya and M. A. Altabet (1999). "Carbon and nitrogen stable isotope ratios at sites 969 and 974: Interpreting spatial gradients in sapropel properties." Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results **161**: 401-411.
- Miller, M. F., I. A. Franchi, et al. (2002). "Mass-dependent fractionation of oxygen isotopes during thermal decomposition of carbonates." Proc. Nat. Acad. Sc. Uni. St. Am. **99**(17): 10988-10993.
- Mingram, B. and K. Bräuer (2001). "Ammonium concentration and nitrogen isotope composition in metasedimentary rocks from different tectonometamorphic units of the European Variscan Belt." Geochim. Cosmochim. Acta **65**: 273-287.
- Mitchell, R. H. and R. R. Keays (1981). "Abundance and distribution of gold, palladium and iridium in some spinel and garnet lherzolites: implications for the nature and origin of precious metal-rich intergranular components in the upper mantle." Geochim. Cosmochim. Acta **45**: 2425-2433.

Mitchell, R. S. and A. A. Giardini (1953). "Oriented olivine inclusions in diamond." Am. Miner. **38**: 136-138.

Mojzsis, S. J., C. D. Coath, et al. (2002). "Mass-independent isotope effects in Archean (2.5 to 3.8 Ga) sedimentary sulfides determined by ion microprobe analysis." Geochim. Cosmochim. Acta **67**(9): 1635-1658.

Murck, B. W. and I. H. Campbell (1986). "The effects of temperature, oxygen fugacity and melt composition on the behaviour of chromium in basic and ultrabasic melts." Geochim. Cosmochim. Acta **50**: 1871-1887.

N

Naldrett, A. J. (1969). "A portion of the system Fe-S-O between 900°C and 1080°C and its application to sulfide ore magmas." J. Petrol. **10**: 171-201.

Naldrett, A. J., J. R. Craig and G. Kullerud (1967). "The central portion of the Fe-Ni-S system and its bearing on pentlandite exsolution in iron-nickel sulfides ores." Econ. geol. **62**(826-847).

Navon, O. (1999). Diamond formation in the Earth's mantle. The P.H. Nixon Volume- Proceedings of the 7th International Kimberlite Conference. J. L. G. J. Gurney, M. D. Pascoe, S. H. Richardson. Cape Town, Red Roof Design: 584-604.

Navon, O., I. D. Hutcheon, G. R. Rossman and G. J. Wasserburg (1988). "Mantle-derived fluids in diamond micro-inclusions." Nature **355**: 784-789.

Nier, A. O. and E. A. Gulbransen (1939). "Variations in the relative abundance of the carbon isotopes." J. Am. Chem. Soc. **61**: 697-698.

Nishio, Y., T. Ishii, T. Gamo and Y. Sano (1999). "Volatile element isotopic systematics of the Rodriguez Triple Junction Indian Ocean MORB : implications for mantle heterogeneity." Earth Planet. Sci. Lett. **170**: 241-253.

O

O'Neill, H. S. C. (1980). "An experimental study of the iron-magnesium partitioning between garnet and olivine and its calibration as a geothermometer: corrections." Contr. Miner. Petrol. **72**: 337.

O'Neill, H. S. C., D. C. Rubie, et al. (1993). "Ferric iron in the upper mantle and in transition zone assemblages: Implications for relative oxygen fugacities in the mantle." Am. Geophys. Union Geophys. Monogr. **74**: 73-88.

O'Neill, H. S. C. and B. J. Wood (1979). "An experimental study of Fe-Mg partitioning between garnet and olivine and its calibration as a geothermometer." Contr. Miner. Petrol. **70**: 59-70.

Ohmoto, H. and R. O. Rye (1979). Isotopes of sulfur and carbon. Geochemistry of hydrothermal ore deposits. H. L. Barnes. New York, Wiley: 509-567.

Ohmoto, H., Y. Watanabe, et al. (2006). "Sulphur isotope evidence for an oxic Archean atmosphere." Nature **442**: 908-911.

Ono, S., J. L. Eigenbrode, et al. (2003). "New insights into Archean sulfur cycle from mass-independent sulfur isotope records from the Hamersley Basin, Australia." Earth Planet. Sci. Lett. **213**(1-2): 15-30.

Orlov, Y. L. (1977). The mineralogy of the diamond. New York.

P

Palyanov, Y. N., Y. M. Borzdov, et al. (2006). "Sulfide melts-graphite interaction at HPHT conditions: Implications for diamond genesis." Earth and Planetary Science Letters **250**(1-2): 269-280.

Palyanov, Y. N., Y. M. Sokol, et al. (1999). "Diamond formation from mantle carbonate fluids." Nature **367**: 529-532.

Pearson, D. G. and S. B. Shirey (1999). Isotopic dating of diamonds. Application of radiogenic isotopes to ore research and exploration. Reviews in economic geology. J. Ruiz. Littleton CO, Denver, Society of Economic Geologist. **12**: 143-172.

Pearson, D. G., S. B. Shirey, et al. (1999). "Re-Os measurements of single sulfide inclusions in a Siberian diamonds and its nitrogen aggregation systematics." Geochim. Cosmochim. Acta **63**: 703-711.

Pearson, D. G., S. B. Shirey, J. W. Harris and R. W. Carlson (1998). "Sulphide inclusions in diamonds from the Koffiefontein kimberlite, South Africa: constraints on diamond ages and mantle Re-Os systematics." Earth and Planetary Science Letters **160**(3-4): 311-326.

Phillips, D., J. W. Harris and K. S. Viljoen (2004). "Mineral chemistry and thermobarometry of inclusions from De Beers Pool diamonds, Kimberley, South Africa." Lithos, Selected Papers from the Eighth International Kimberlite Conference. Volume 2: The J. Barry Hawthorne Volume **77**(1-4): 155-179.

Pidgeon, R. T. (1989). "Archean diamond xenocrysts in kimberlite-how definitive is the evidence?" J. Geol. Soc. Aust. **14**(1007-1011).

Pineau, F. (1976). La géochimie isotopique du carbone profond, university Paris 6 et 7 pp199.

Pineau, F. and M. Javoy (1983). "Carbon isotopes and concentrations in mid-oceanic ridge basalts." Earth Planet. Sci. Lett. **62**: 239-257.

Pineau, F. and M. Javoy (1994). "Strong degassing at ridge crests: The behavior of dissolved carbon and water in basalt glasses at 14°N, Mid-Atlantic Ridge." Earth Planet. Sci. Lett. **123**: 179-198.

R

Rau, G. H., M. A. Arthur and W. E. Dean (1987). "¹⁵N/¹⁴N variations in Cretaceous Atlantic sedimentary sequences: implication for past changes in marine nitrogen biogeochemistry." Earth Planet. Sci. Lett. **82**: 269-279.

Rees, C. E. and H. G. Thode (1977). "A 33S Anomaly in the allende meteorite." Geochimica et Cosmochimica Acta **41**(11): 1679-1682.

Richardson, S. H. (1986). Origin of diamonds peridotitic and eclogitic parageneses. 4th International Kimberlite Conference, Perth, Australia, Geological Society of Australia, Special Publication.

Richardson, S. H. (1989). "As definitive as ever: a reply to "Archean diamond xenocrysts in kimberlite-how definitive is the evidence?" by R.T. Pidgeon." J. Geol. Soc. Aust. **14**: 1070-1072.

Richardson, S. H., I. L. Chinn and J. W. Harris (1999). P.H. Nixon Volume. S. H. Richardson. Cape Town, Red Roofs Design: 734-736.

Richardson, S. H., A. J. Erlank, J. W. Harris and S. R. Hart (1990). "Eclogitic diamonds of Proterozoic age from Cretaceous kimberlites." Nature **346**: 54-56.

Richardson, S. H., J. J. Gurney, A. J. Erlank and J. W. Harris (1984). "Origin of diamonds in old enriched mantle." Nature **310**: 198-210.

Richardson, S. H. and J. W. Harris (1997). "Antiquity of peridotitic diamonds from the Siberian craton." Earth Planet. Sci. Lett. **151**: 271-277.

Richardson, S. H., J. W. Harris and J. J. Gurney (1993). "Three generations of diamonds from old continental mantle." Nature **366**: 256-258.

Richardson, S. H., S. B. Shirey and J. W. Harris (2004). "Episodic diamond genesis at Jwaneng, Botswana, and implications for Kaapvaal craton evolution." Lithos **77**(1-4): 143-154.

Richardson, S. H., S. B. Shirey, J. W. Harris and R. W. Carlson (2001). "Archean subduction recorded by Re-Os isotopes in eclogitic sulfide inclusions in Kimberley diamonds." Earth and Planetary Science Letters **191**(3-4): 257-266.

Rickard, R. S., J. W. Harris, J. J. Gurney and P. Cardoso (1989). "Mineral inclusions in diamonds from Koffiefontein Mine." Geol. Soc. Aust. Spec. Publ. **14**: 1054-1062.

Rivers, M. L., J. B. Dawson and J. V. Smith (1990). "Trace element studies of sulfides from the upper mantle." EOS Trans. Am. Geophys. Union. **71**: 524.

Rudnick, R. L., C. S. Eldridge and G. P. Bulanova (1993). "Diamond growth history from in situ measurement of Pb and S isotopic compositions of sulfide inclusions." Geology **21**: 13-16.

Ruzicka, A., L. R. Riciputi, et al. (1999). Petrogenesis of mantle-derived sulfide inclusions in Yakutan diamonds: chemical and isotopic disequilibrium during quenching from high temperature. Seventh International Kimberlite Conference, Cape Town, South Africa.

Ryzenkho, B. and G. C. Kennedy (1973). "The effect of pressure on the eutectic in the Fe-FeS system." Am. J. Sci. **273**: 803-810.

S

Sadofsky, S. J. and G. E. Bebout (2003). "Record of forearc devolatilization in low-T, high-P/T metasedimentary suites: significance for models of convergent margin chemical cycling." Geochem. Geophys. Geosys. **4**: 9003, doi:10.1029/2002GC000412.

Sakai, H., D. J. D. Marais, A. Ueda and J. G. Moore (1984). "Concentrations and isotope ratios of carbon, nitrogen and sulfur in ocean-floor basalts." Geochim. Cosmochim. Acta **48**(12): 2433-2441.

Schneider, A. (1970). "The sulfur isotope composition of basaltic rocks." Contr. Miner. Petrol. **25**: 95-124.

Scholten, S. O. (1991). The distribution of nitrogen isotopes in sediments, Utrecht University.

Schrauder, M. and O. Navon (1993). "Solid carbon dioxide in a natural diamond." Nature **365**: 42-44.

Schulze, D. J., B. Harte, et al. (2003). "Extreme crustal oxygen isotope signatures preserved in coesite in diamond." Nature **423**: 68-70.

Schulze, D. J., D. Wiese and J. Steude (1996). "Abundance and distribution of diamonds in eclogite revealed by volume visualization of CT X-Ray scans." J. Geol. **104**: 109-113.

Seltzer, M. S. and J. Wagner, J. B. (1965). "Diffusion of sulfur 35 in single crystals of lead sulfide as a function of stoichiometry and doping additions." Journal of Physics and Chemistry of Solids **26**(2): 233-242.

Shima, M., W. H. Gross and H. G. Thode (1963). "Sulfur isotope abundance in basic sills, differentiated granites, and meteorites." J. Geoph. Res. **68**(9): 2835-2847.

Shimizu, N. and N. V. Sobolev (1995). "Young peridotitic diamonds from the Mir kimberlite pipe." Nature **375**: 394-397.

Shimizu, N., N. V. Sobolev and E. S. Yefimova (1997). "Chemical heterogeneity of inclusion garnet and juvenile character of peridotitic diamonds from Siberia." Rus. Geol. Geophys. **38**: 356-372.

Shirey, S. B., J. W. Harris, et al. (2002). "Diamond Genesis, Seismic Structure, and evolution of the Kaapvaal-Zimbabwe Craton." Science **297**: 1683-1686.

Shirey, S. B., S. H. Richardson and J. W. Harris (2004). "Integrated models of diamond formation and craton evolution." Lithos **77**: 923-944.

Slodzian, G. (1980). "Microanalysers using secondary ion emission." Advanced Electron Physics Supplement **13B**: 1-44.

Slodzian, G. (1991). A thermal ionization source for a Cs⁺ ion probe. Eighth International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS VIII, Amsterdam, The Netherlands, John Wiley & Sons, New York.

Smirnov, V. I., M. M. Mofolo, et al. (1979). "Isotopically light carbon in diamonds from some kimberlites in Lesotho." Nature **278**: 630.

Smith, C. B., J. J. Gurney, et al. (1991). "Nd and Sr systematics of eclogite and websterite paragenesis inclusions from single diamonds, Finsch and Kimberley Pool, RSA." Geochim. Cosmochim. Acta **55**: 2579-2590.

Smyth, J. R., F. A. Caporuscio and T. C. McCormick (1989). "Mantle eclogites: evidence of igneous fractionation in the mantle." Earth Planet. Sci. Lett. **93**: 133-141.

Snyder, G. A., L. A. Taylor, et al. (1995). "Archean mantle heterogeneity and the origin of diamantiferous eclogites, Siberia: Evidence from stable isotopes and hydroxyl in garnet." Am. Miner. **80**: 799-809.

Sobolev, N. V., E. M. Galimov, I. N. Ivanovskaya and E. S. Yefimova (1979). "The carbon isotope compositions of diamonds containing crystalline inclusions." Doklady Akademii Nauk USSR **189**: 133-136.

Sobolev, N. V., N. P. Pokhilenko, Y. G. Lavrent'ev and E. S. Yefimova (1977). Deep-seated xenoliths, xenocrysts in kimberlites and crystalline inclusions in diamonds from "Udachnaya" kimberlite pipe, Yakutia. 1st International Kimberlite Conference.

Sobolev, N. V., L. A. Taylor, et al. (1998). "Extreme chemical diversity in the mantle during eclogitic diamond formation: evidence from 35 garnet and 5 pyroxene inclusions in a single diamond." Int. Geol. Rev. **40**: 567-578.

Spetsius, Z. V., E. A. Belousova, et al. (2002). "Archean sulfide inclusions in Paleozoic zircon megacrysts from the Mir kimberlite, Yakutia: implications for the dating of diamonds." Earth Planet. Sci. Lett. **199**(1-2): 111-126.

Stachel, T., S. Aulbach, et al. (2004). "The trace element composition of silicate inclusions in diamonds: A Review." Lithos **77**: 1-19.

Stachel, T., J. W. Harris, G. P. Brey and W. Joswig (2000). "Kankan diamonds (Guinea) II: lower mantle inclusion parageneses." Contr. Miner. Petrol. **140**: 16-27.

Stachel, T., J. W. Harris, R. Tappert and G. P. Brey (2003). "Peridotitic diamonds from the Slave and the Kaapvaal cratons-similarities and differences based on a preliminary data set." Lithos **71**: 489-503.

Strauss, H. (2003). "Sulphur isotopes and the early Archean sulphur cycle." Precamb. Res. **126**: 349-361.

Struck, U., K. C. Emeis, et al. (2001). "Biological productivity during sapropel S5 formation in the eastern Mediterranean sea: evidence from stable isotopes of nitrogen and carbon." Geochim. Cosmochim. Acta **65**: 3249-3266.

Sunagawa, I. (1990). "Growth and morphology of diamond crystals under stable and metastable conditions." J. Cryst. Growth **94**: 229-252.

Sweeney, R. E. and I. R. Kaplan (1980). "Natural abundances of ^{15}N as a source indicator for near-shore marine sedimentary and dissolved nitrogen." Mar. Chem. **9**: 81-94.

T

Tappert, R., T. Stachel, et al. (2005). "Subducting oceanic crust: the source of deep diamonds." Geol. Soc. Am. **33**: 565-568.

Taylor, L. A. and M. Anand (2004). "Diamonds: time capsules from the Siberian Mantle." Chemie der Erde - Geochemistry **64**: 1-74.

Taylor, L. A., G. A. Snyder, et al. (1996). "Eclogitic inclusions in diamonds: evidence of complex mantle processes over time." Earth Planet. Sci. Lett. **142**: 535-551.

Taylor, L. A., D. H. Taylor, et al. (2003). "Diamondiferous peridotites: tomography as a precursor to dissections." Am. Geophys. Union Fall Meeting, abstract.

Taylor, W. R., A. L. Jaques and M. Ridd (1990). "Nitrogen-defect aggregation characteristics of some australian diamonds: Time-temperature constraint on the source regions of pipe and alluvial diamonds." Am. Miner. **75**: 1290-1310.

Thiemens, M. H. and J. E. Heidenreich III (1983). "The mass-independent fractionation of oxygen; a novel isotope effect and its possible cosmochemical implication." Science **219**: 1073-1075.

Thode, H. G., J. Monster and H. B. Dunford (1961). "Sulphur isotope geochemistry." Geochim. Cosmochim. Acta **25**(3): 159-174.

Thomassot, E., P. Cartigny, et al. (2006). "Protogenetic sulfide inclusions in diamonds evidenced from $\delta^{33}\text{S}$, $\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{13}\text{C}$ analyses." Geochim. Cosmochim. Acta **70** (abstract): 15.

Thomassot, E., P. Cartigny, et al. (2005). "Coupled isotopic study ($\delta^{33}\text{S}$, $\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{13}\text{C}$) of sulfide-bearing diamonds (Jwaneng, Botswana)." Geochim. Cosmochim. Acta **69** (abstract): A446.

Trueb, L. F. and C. S. Barrett (1972). "Microstructural investigation of ballas diamond." Am. Min. **57**: 1664-1680.

Trueb, L. F. and W. C. Buttermann (1969). "Carbonado : natural polycrystalline diamond." Science **165**: 799-802.

Tsai, H. M., Y. N. Shieh and H. O. A. Meyer (1979). Mineralogy and $\text{S}^{34}/\text{S}^{32}$ ratios of sulphides associated with kimberlites, xenoliths and diamonds. The mantle sample: inclusions in Kimberlites and other volcanics. Proceedings of the second international Kimberlite conference.

U

Ueda, A. and H. Sakai (1984). "Sulfur isotope study of Quaternary volcanic rocks from the Japanese Islands Arc." Geochim. Cosmochim. Acta **48**(9): 1837-1848.

Urey, H. C. (1947). "The thermodynamic properties of isotopic substances." J. Chem. Soc.: 562-581.

V

Viljoen, K. S., R. Dobbe, et al. (2004). "Petrology and geochemistry of a diamondiferous lherzolite from the Premier diamond mine, South Africa." Lithos **77**(1-4): 539-552.

Vinogradov, A. P., O. I. Kropotova and V. I. Usitinov (1965). "Possible source of carbon in diamonds as indicated by the C12/C13 ratios." Geochemistry International **2**: 495-503 (translated from *Geokhimiya*, 1965, n°6, 643-651).

W

Wand, U., H. M. Nitzsche, K. Muhle and K. Wetzel (1980). "Nitrogen isotope composition in natural diamonds - First results." Chem. Erde **39**: 85-87.

Wang, L., E. J. Essene and Y. Zhang (1999). "Mineral inclusions in pyrope crystals from Garnet Ridge, Arizona, USA: implications for processes in the upper mantle." Contr. Miner. Petrol. **135**: 164-178.

Westerlund, K. J., J. J. Gurney, et al. (2004). "A metasomatic origin for late Archean eclogitic diamonds: implication from internal morphology of diamonds and Re/Os and S isotope characteristics of their sulfide inclusions from the late Jurassic Klipspringer kimberlite." South African Journal of Geology **107**: 119-130.

Wickman, F. E. (1956). "The cycle of carbon and the stable carbon isotopes." Geochim. Cosmochim. Acta **9**: 136-153.

Williams, P. (1983). "Secondary ion mass spectrometry." Applied Atomic Collision Physics **4**: 327-377.

Wood, B. J., L. T. Bryndzia and K. E. Johnson (1990). "Mantle oxydation state and its relationship to tectonic environment and fluid speciation." Science **248**: 337-345.

Y

Yefimova, E. S., N. V. Sobolev and L. N. Pospelova (1983). "Inclusions of sulfides in diamonds and their paragenesis (in Russian)." Zap. Vses. Mineral. **CXII**: 300-309.

Z

Zhou, L., X. Jia, et al. (2006). "Influences of additive sulfur on the synthesis of industrial diamonds, using Ni70Mn25Co5 alloy powder as catalyst." Diamond and Related Materials **15**(9): 1318-1322.

ANNEXE II
PETROLOGY AND GEOCHEMISTRY
OF A DIAMONDIFEROUS LHERZOLITE
FROM THE PREMIER DIAMOND MINE,
SOUTH AFRICA

K.S Viljoen, René Dobbe, Braam Smit,
Emilie Thomassot, Pierre Cartigny

Papier Publié dans la revue
LITHOS (2004, Vol. 77, pp. 539-552)

Cet article présente l'étude des caractéristiques pétrologiques et géochimiques du xénolithe DO40, à partir duquel les diamant s ont été extraits (voir chapitre III de ce manuscrit).



Petrology and geochemistry of a diamondiferous lherzolite from the Premier diamond mine, South Africa

K.S. (Fanus) Viljoen^{a,*}, René Dobbe^a, Braam Smit^a,
Emilie Thomassot^b, Pierre Cartigny^b

^a*GeoScience Centre, De Beers Consolidated Mines Limited, P.O. Box 82232, Southdale 2135, South Africa*

^b*Laboratoire de Géochimie des Isotopes Stables, UMR CNRS 7047, Institut de Physique du Globe and Université de Paris 7, 2 Place Jussieu, T54-64 E1, 75251 Paris, Cedex 05, France*

Received 27 June 2003; accepted 12 January 2004

Available online 19 May 2004

Abstract

This paper reports on the petrology and geochemistry of a diamondiferous peridotite xenolith from the Premier diamond mine in South Africa.

The xenolith is altered with pervasive serpentinisation of olivine and orthopyroxene. Garnets are in an advanced state of kelyphitisation but partly fresh. Electron microprobe analyses of the garnets are consistent with a lherzolitic paragenesis (8.5 wt.% Cr₂O₃ and 6.6 wt.% CaO). The garnets show limited variation in trace element composition, with generally low concentrations of most trace elements, e.g. Y (<11 ppm), Zr (<18 ppm) and Sr (<0.5 ppm). Garnet rare earth element concentrations, when normalised against the C1 chondrite of McDonough and Sun (Chem. Geol. 120 (1995) 223), are characterised by a rare earth element pattern similar to garnet from fertile lherzolite.

All diamonds recovered are colourless. Most crystals are sharp-edged octahedra, some with minor development of the dodecahedral form. A number of crystals are twinned octahedral macles, while aggregates of two or more octahedra are also common. Mineral inclusions are rare. Where present they are predominantly small black rosettes believed to consist of sulfide. In one instance a polymineralic (presumably lherzolitic) assemblage of reddish garnet, green clinopyroxene and a colourless mineral is recognised.

Infrared analysis of the xenolith diamonds show nitrogen contents generally lower than 500 ppm and variable nitrogen aggregation state, from 20% to 80% of the 'B' form. When plotted on a nitrogen aggregation diagram a well defined trend of increasing nitrogen aggregation state with increasing nitrogen content is observed. Carbon isotopic compositions range from −3.6 ‰ to −1.3‰. These are broadly correlated with diamond nitrogen content as determined by infrared spectroscopy, with the most negative C-isotopic compositions correlating with the lowest nitrogen contents.

Xenolith mantle equilibration temperatures, calculated from nitrogen aggregation systematics as well as the Ni in garnet thermometer are on the order of 1100 to 1200 °C.

* Corresponding author. Tel.: +27-11-3747873; fax: +27-11-8351315.
E-mail address: fanus.viljoen@debeersgroup.com (K.S. Viljoen).

It is concluded that the xenolith is a fertile lherzolite, and that the lherzolitic character may have resulted from the total metasomatic overprinting of pre-existing harzburgite. Metasomatism occurred prior to, or accompanied, diamond growth. © 2004 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Peridotite; Lherzolite; Diamond; Kimberlite; Lithosphere; Infrared

1. Introduction

This paper reports on the petrology and geochemistry of a diamondiferous peridotite from the Premier diamond mine. Such xenoliths are surprisingly rare on the Kaapvaal Craton, with four specimens having been described from Finsch (Shee et al., 1982; Viljoen et al., 1992), eight from Roberts Victor (Viljoen et al., 1994), and one from Mothae in Lesotho (Dawson and Smith, 1975). A total of 18 diamond-bearing peridotitic garnet macrocrysts have also been recognised at the Newlands kimberlite (Daniels et al., 1995; Menzies et al., 1999).

The X-ray diamond recovery circuit (the Sortex Plant) at the Premier diamond mine in South Africa typically generates about three specimens of diamond partially enclosed in kimberlite each day. These are sent to the sorthouse at the mine where a small press is used to liberate the diamonds from the kimberlite matrix. Staff at the sorthouse recognised the importance of the specimen when crushing revealed numerous diamonds. A total of 59 diamonds, ranging in size from less than 1 mm to approximately 2 mm, along with 50-cm-sized fragments of the complete xenolith (many of which still

contain diamonds in situ) were provided by the Premier sorthouse.

2. The mantle sample at Premier

The Premier kimberlite is located in the Central Terrain of the Archaean Kaapvaal Craton (De Wit et al., 1992), with a preferred emplacement age of 1180 Ma (Allsopp et al., 1989; Richardson et al., 1993). Underground mining operations reveal that the kimberlite, which is cut by a 1100 Ma gabbroic sill, penetrates a norite phase of the Bushveld Complex. The Bushveld Complex is among the largest layered intrusions known, comprising a sequence of basic rocks 7–9 km thick, with an areal extent of 66,000 km² (the Rustenburg Layered Suite) and subsequent granites. The Premier diamond mine is renowned as the source of many of the world's largest gem diamonds, e.g. the Cullinan and Centenary diamonds. The locality has been the subject of xenolith studies (e.g. Danchin, 1979; Boyd and Mertzman, 1987; Boyd, 1989; Boyd et al., 1993) as well as minerals occurring

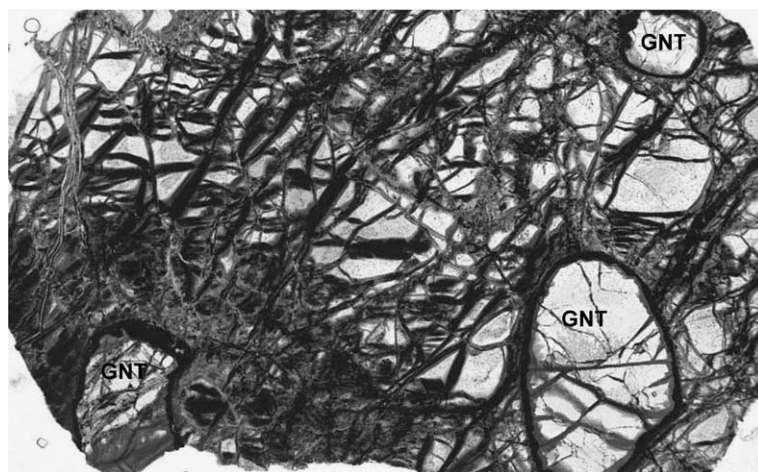


Fig. 1. Photomicrograph of Premier diamond-bearing peridotite DO40. Rounded garnets (GNT) are set in a coarse matrix of serpentine pseudomorphs after possible olivine and orthopyroxene. Field of view = 1.5 cm.

as inclusions in diamond (Gurney et al., 1985). The Premier garnet lherzolites can be clearly subdivided into coarse and deformed varieties on the basis of differences in mineral composition and texture. Deformed lherzolites originate from greater depths than those with coarse textures which are in turn more depleted in Fe, Al, Ca and Ti relative to the deformed rocks. Constituent minerals of the deformed xenoliths are extremely titaniferous and clinopyroxenes contain significant potassium. Garnet harzburgites are also progressively deformed and less depleted with respect to Fe/Mg with increasing depth of origin (Danchin, 1979). Inclusions in diamonds from Premier have major element compositions covering the worldwide range for such inclusions. About 40% of the inclusions are peridotitic and 60% eclogitic (Gurney et al., 1985). The peridotitic inclusion suite of olivines, orthopyroxenes and garnets are bimodal in composition, reflecting a more magnesian, clinopyroxene-free harzburgitic assemblage and a more calcic, clinopyroxene-bearing lherzolitic assemblage (Gurney et al., 1985; Griffin et al., 1992). A difference in carbon isotopic composition between harzburgitic and lherzolitic diamonds is observed (Deines et al., 1984; 1989).

Harzburgitic garnet inclusions in diamonds from Cretaceous kimberlites at Kimberley and Finsch, and their counterparts found as isolated macrocrysts in the kimberlite host rocks, have neodymium and strontium isotope signatures consistent with an Archaean age (>3000 Ma) and a metasomatised mantle source (Richardson et al., 1984). At Premier, the harzburgitic garnets occurring as inclusions in diamond have raised Nd and Sr concentrations, which belie their residual major element compositions. Furthermore, their Sm/Nd and $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratios are lower, and their $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios higher, than bulk Earth values for 1180 Ma ago. These characteristics are similar to those for harzburgitic garnet inclusions in diamonds from Kimberley and Finsch. Although this suggests a similar Archaean age and origin for the Premier harzburgitic diamonds, their garnet Sm/Nd and $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratios are not sufficiently different from each other to yield an isochron age, or from bulk Earth values to yield a meaningful model age (Richardson et al., 1993).

Lherzolitic garnet and clinopyroxene inclusions in diamonds from Premier yield a preferred Sm–Nd isochron age of 1930 Ma, which is ~ 100 Ma less than that of the adjacent Bushveld Complex, suggest-

ing a link analogous to that between harzburgitic diamond formation and komatiitic magmatism in the Archaean (Richardson et al., 1993; Shirey et al., 2002). The crystallisation of eclogitic diamonds at Premier is essentially contemporaneous with the age of pipe emplacement (Richardson, 1986).

Table 1

Chemical composition (as well as averages and 1σ standard deviation) and garnet–olivine nickel equilibration temperature ($^{\circ}\text{C}$) of garnets from Premier diamond-bearing peridotite DO40

Garnet	3	4	5	Average	Sdev
				<i>n</i> = 11	<i>n</i> = 11
wt.%					
SiO ₂	40.73	40.62	40.80	40.57	0.18
TiO ₂	0.23	0.25	0.23	0.24	0.01
Al ₂ O ₃	17.25	16.96	17.67	17.12	0.20
Cr ₂ O ₃	8.23	8.57	7.92	8.50	0.23
FeO	6.53	6.60	6.42	6.54	0.05
MnO	0.33	0.33	0.33	0.32	0.02
MgO	20.32	20.28	20.53	20.33	0.09
CaO	6.54	6.69	6.41	6.61	0.07
Na ₂ O	0.01	0.02	0.02	0.02	0.01
Total	100.17	100.32	100.33		
ppm				<i>n</i> = 3	<i>n</i> = 3
Ni	63.2	63.0	61.9	62.7	0.7
Ga	6.98	6.95	6.73	6.9	0.14
Y	10.58	10.86	8.64	10.0	1.21
Zr	18.01	17.93	14.74	16.9	1.86
La	0.084	0.055	0.104	0.081	0.025
Ce	0.711	0.680	0.662	0.684	0.025
Pr	0.213	0.221	0.175	0.203	0.024
Nd	1.530	1.565	1.269	1.455	0.162
Sm	0.643	0.531	0.482	0.552	0.083
Eu	0.200	0.297	0.191	0.230	0.059
Gd	1.001	0.986	0.812	0.933	0.105
Tb	0.201	0.226	0.174	0.201	0.026
Dy	1.557	1.664	1.517	1.579	0.076
Ho	0.409	0.378	0.319	0.369	0.046
Er	1.226	1.271	1.053	1.183	0.115
Yb	1.841	1.936	1.675	1.817	0.132
Lu	0.318	0.328	0.276	0.307	0.028
Hf	0.691	0.615	0.496	0.601	0.099
Nb	1.259	1.119	1.013	1.130	0.123
Pb	0.294	0.208	0.294	0.265	0.050
Sr	0.485	0.477	0.448	0.470	0.020
Ba	<0.076	<0.067	<0.042	–	–
Th	0.036	0.036	0.039	0.037	0.002
<i>TNi</i> ($^{\circ}\text{C}$)					
Ryan et al. (1996)	1111	1110	1104	1108	4
Canil (1999)	1107	1106	1102	1105	2

3. Methods

Garnets were manually extracted from the xenolith, mounted in epoxy resin and the surface polished in preparation for analysis by electron microprobe and laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometer (LA-ICP-MS).

Major element chemical analysis of garnet was performed at the De Beers GeoScience Centre in Johannesburg with a Cameca SX-50 wavelength-dispersive spectrometer operated at an acceleration potential of 20 kV and at a probe current of 40 nA. Counting times were 20 s for Al, Mg, Cr, Ti, Ca, Fe and 30 s for K, Na, Ni. K- α lines were used for all elements. Apparent concentrations were corrected for matrix

effects with the online PAP procedure. MgO (Mg), Cr₂O₃ (Cr), Fe₃O₄ (Fe), MnTiO₃ (Mn, Ti), almandine garnet (Si, Al), diopside (Ca), albite (Na), sanidine (K) and Ni metal (Ni) were used as standards.

Concentrations of selected trace elements in garnet were determined by LA-ICP-MS analysis (Norman, 1998) at the De Beers GeoScience Centre in Johannesburg, utilising a frequency-quadrupled Cetac LSX200 Nd:YAG UV laser beam of 266 nm wavelength at a 4 Hz repetition rate, and operating at maximum power. The ablated material was carried to a Perkin Elmer Sciex ELAN 6000 inductively coupled plasma mass spectrometer in a high purity Ar–He mixture gas stream. A typical analysis consists of 100 replicates with each replicate representing three sweeps of the

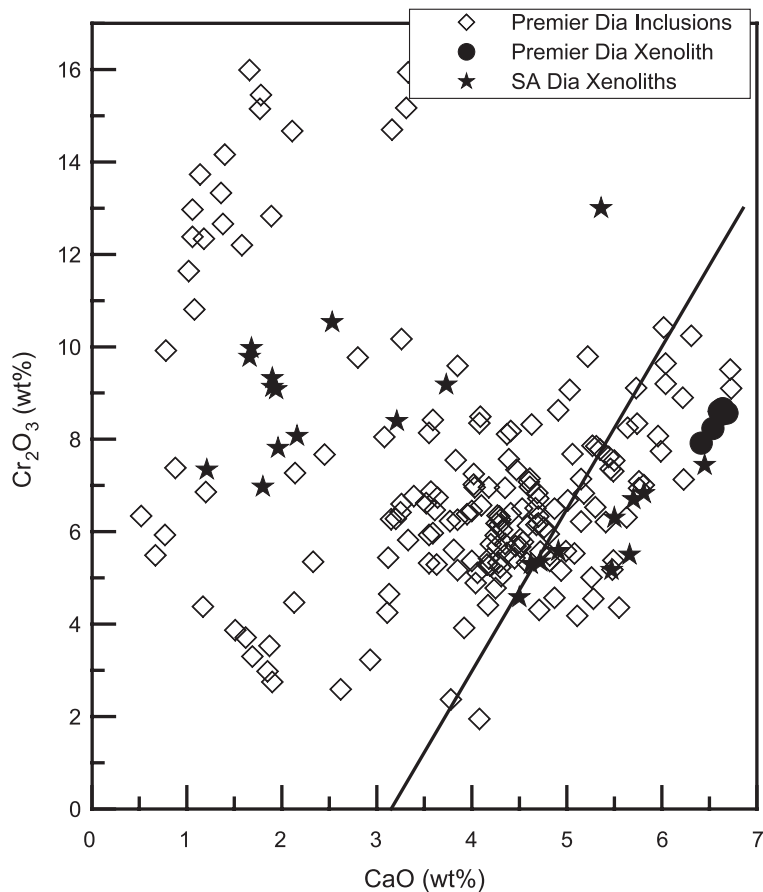


Fig. 2. Distribution of CaO and Cr₂O₃ in peridotitic garnets occurring as inclusions in diamonds from Premier (Gurney et al., 1985; Richardson et al., 1993) as well as the diamond-bearing peridotite from Premier. Also shown are garnets from other diamond-bearing peridotites and diamond-bearing macrocrysts in Southern Africa (Shee et al., 1982; Viljoen et al., 1992, 1994; Daniels et al., 1995; Menzies et al., 1999). The Premier xenolith garnets plot within the Iherzolite field as defined by the 85% line of Gurney (1984).

selected mass range, a data collection period of 60–120 s during ablation, and an additional 40 s for background counting. All analytical data were examined in real-time to preclude processing of data for mineral inclusions or alteration products. Typical pit diameters were on the order of 50 μm . The NIST 610 and 612 glass standards were used to calibrate relative element sensitivities for the analyses, using the data of Norman et al. (1996). Each analysis was normalised using Ca values determined by electron microprobe.

The aggregation of nitrogen in diamond is a kinetic phenomenon in which the degree of aggregation depends on the mantle residence temperature, diamond nitrogen content and the mantle residence time (Evans and Qi, 1982; Evans and Harris, 1989; Evans, 1992). Experimental studies have established that, with increasing temperature and/or time, the aggregation proceeds from initially incorporated single nitrogen atoms (C-centres) in type Ib diamond, to nitrogen pairs (A-centres) in type IaA diamond and, finally to nitrogen in tetrahedral arrangement (B-centres) in type IaB diamond (Kiflawi and Bruley, 2000). Nitrogen contents and aggregation states were determined at the GeoScience Centre by transmission infrared spectroscopy using a Nicolet 760 Magna-IR infrared spectrometer linked to a Nicplan infrared microscope (Viljoen, 2002). Nitrogen contents were calculated from the infrared absorption coefficients specified by Boyd et al. (1994, 1995a) for nitrogen in the A and B forms at 1282 cm^{-1} , i.e. 16.5 and 79.4 atomic ppm cm, respectively. Isotherms and mantle residence temperatures were calculated using an activation energy of 674.8 kJ mol^{-1} ($-E/R = -81164$; Cooper, 1990) and an Arrhenius constant (A) of $2.683373 \times 10^5\text{ s}^{-1}\text{ ppm}^{-1}$.

Diamond $\delta^{13}\text{C}$ values were measured with a conventional dual-inlet mass spectrometer after sample combustion in an oxygen atmosphere (Boyd et al., 1995b) and quantification to check for total combustion. Values are expressed in the conventional delta-notation where $\delta^{13}\text{C} = ({}^{13}\text{C sample}/{}^{13}\text{C PDB} - 1) \times 1000$.

4. Xenolith petrography and diamond content

The xenolith is altered with pervasive serpentinisation of constituent minerals (Fig. 1). Garnets are generally partially kelyphitised and range in size up to 2 mm. These occur interstitially with serpentine pseudo-

morphs after possible olivine and/or orthopyroxene. The pervasive alteration complicates petrographic analysis and it is not possible to accurately determine volume percentages of these two minerals, assuming that both were present. Other minerals typical of peridotites such as clinopyroxene and accessory spinel are not seen. The xenolith texture is coarse (i.e. not sheared).

A total of 59 individual diamonds with a total estimated weight of 2.371 carats were observed in the 85.4 g of xenolith fragments provided for study. The xenolith is hence estimated to contain a minimum of 27,700 carat/metric ton diamond. This is significantly higher than the previously estimated average grade of diamond-bearing peridotite xenoliths (125 carats per metric ton with a maximum of 651 carats per metric ton), and comparable to that of diamond-bearing eclo-

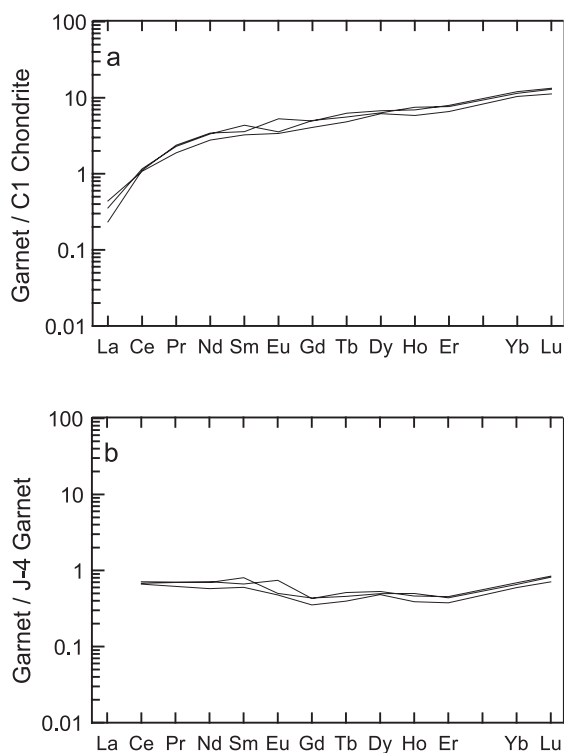


Fig. 3. (a) REE patterns for three garnets from Premier xenolith DO40 normalised to the C1 carbonaceous chondrite of McDonough and Sun (1995). (b) REE patterns for three garnets from Premier xenolith DO40 normalised to garnet from a well equilibrated garnet lherzolite xenolith with a primitive mantle composition (J-4 from Jagersfontein, analysis of Jagoutz and Spettel, see Table 1 in Stachel et al., 1998).

gites with a typical average value of 14,000 carats per metric ton and a maximum value of 90,000 carats per metric ton (Viljoen et al., 1992; Schulze, 1992; Peltonen et al., 2002).

5. Mineral major and trace element compositions

The cores of 11 individual garnets show extremely limited compositional variability between grains (Table

1). They contain, on average, 0.24 wt.% TiO_2 , 8.5 wt.% Cr_2O_3 and 6.6 wt.% CaO . The Cr and Ca values are consistent with a lherzolitic paragenesis (Fig. 2). Garnets occurring as inclusions in diamonds from the Premier mine (Gurney et al., 1985; Richardson et al., 1993) as well as garnets from diamond-bearing peridotites and diamond-bearing macrocrysts from the Kaapvaal craton are characterised by a range in Ca compositions, with both Ca-saturated lherzolitic as well as low-Ca harzburgitic varieties represented (Shee

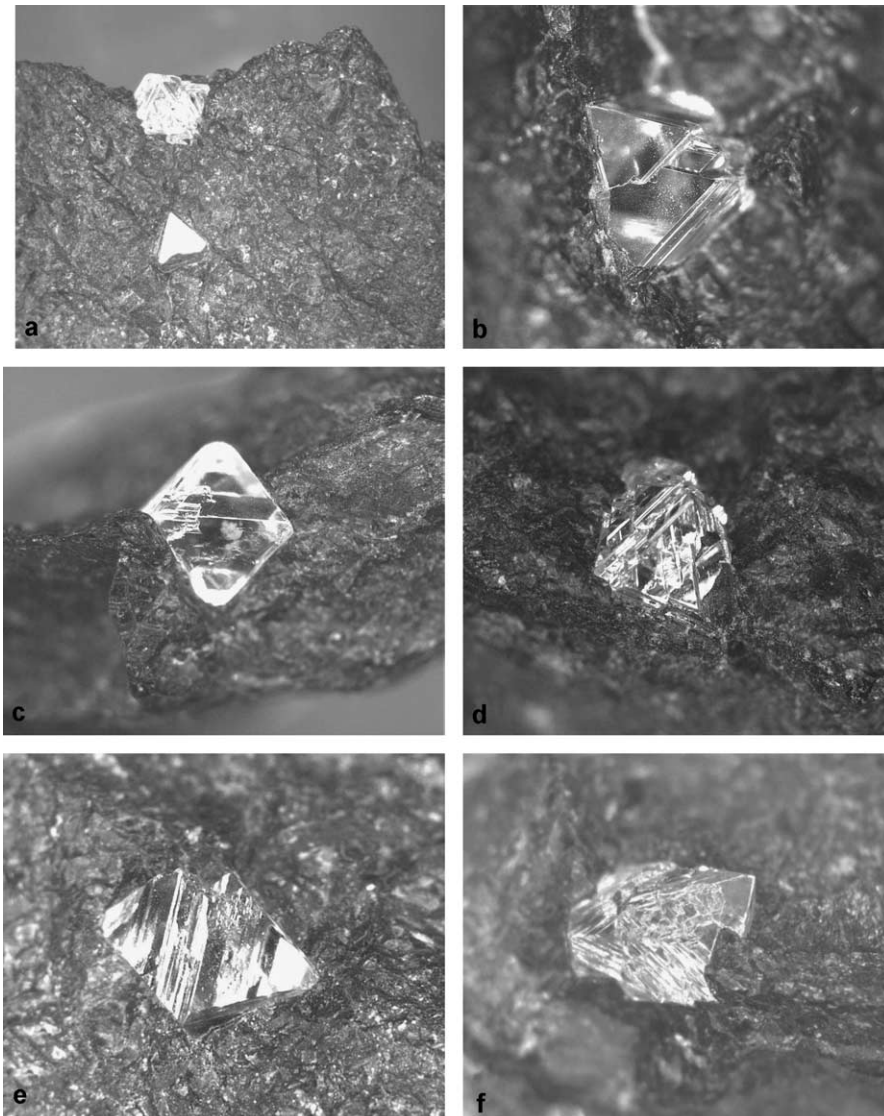


Fig. 4. Diamonds in xenolith DO40. Field of view = 6 mm.

et al., 1982; Viljoen et al., 1992, 1994; Daniels et al., 1995; Menzies et al., 1999). Compared to these compositions the garnets analysed in the present study are calcic and almost at the maximum CaO-envelope defined by garnet inclusions in diamonds from Premier (Fig. 2).

The three garnets from DO40 analysed for their trace element contents show limited variation in trace element composition (Table 1), with generally low concentrations of most trace elements, e.g. Y (<11 ppm), Zr (<18 ppm) and Sr (<0.5 ppm). Ni content in the garnets analysed is on the order of 63 ppm (Table 1). This corresponds to an average garnet–olivine equilibration temperature of 1108 °C using the Ni in garnet thermometer of Griffin et al. (1989) (after the reformulation of Ryan et al., 1996) and a temperature of 1105 °C using the formulation of Canil (1999).

Rare earth element patterns for the garnets from Premier xenolith DO40 show an increase in the

light REE from La at 0.2 to approximately $10 \times$ chondritic values for middle REE and heavy REE (Fig. 3a). In terms of REE compositions, the garnets are chemically similar to garnets from high temperature, sheared garnet lherzolite xenoliths PHN1611 and J4 (Shimizu, 1975; Wolf-Boenisch, 1994) with a xenolith bulk chemistry similar to that of primitive mantle (Stachel et al., 1998; Fig. 3b). Such garnets closely match the REE pattern of hypothetical garnet compositions calculated for primitive mantle compositions using known element partition coefficients and mass balance considerations (Stachel et al., 1998). Garnets with similar primitive REE profiles are now known to occur as inclusions in diamonds (e.g. Akwatia, Birim field, Ghana; Stachel and Harris, 1997), in diamond-bearing xenoliths (e.g. Roberts Victor; Stachel et al., 1998) and in heavy mineral concentrates derived from kimberlite (e.g. Hoal et al., 1994).

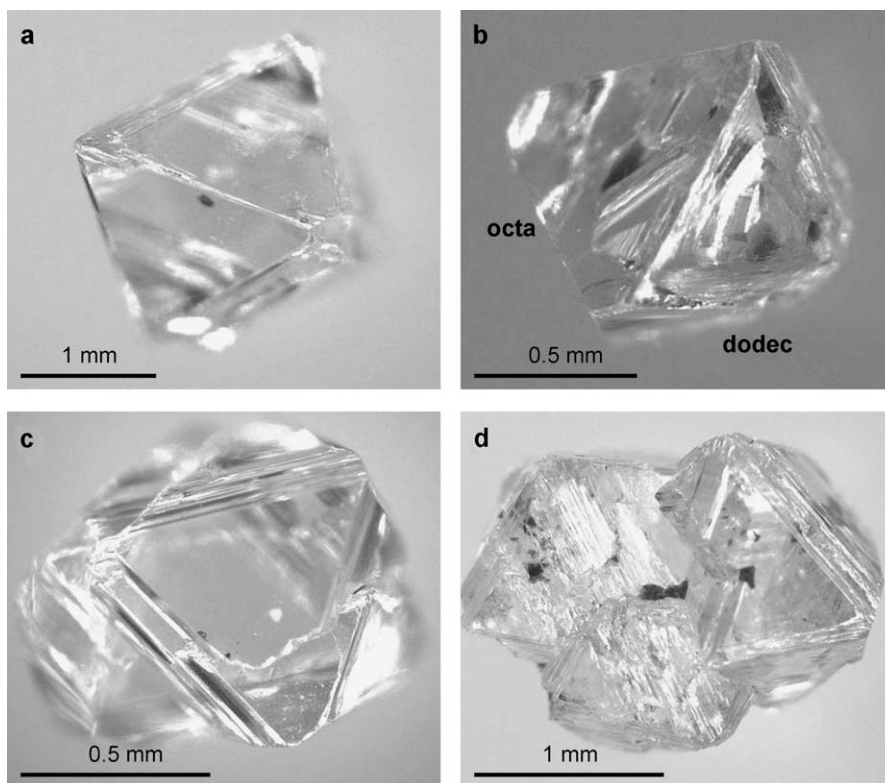


Fig. 5. Diamonds recovered from xenolith DO40.

Table 2
 Sample, carbon isotope and infrared data for diamonds from Premier xenolith DO40

Diamond	Morphology	$\delta^{13}\text{C}$	Nitrogen content (ppm)	%B	Platelet peak position (cm^{-1})	Platelet peak area (cm^{-1})	Hydrogen peak area (cm^{-1})
1	octa		65	29.5	1361.52	4.16	4.6
2	octa aggregate		60	13.1	1361.52	8.07	9
4	octa macle		418	81.3	1368.27	248.03	13.6
5	octa aggregate		178	48.8	1361.52	51.34	4.9
6	octa macle		67	47.3	1361.52	4.13	3
7	octa macle		201	71.4	1366.34	91.33	10.1
8	octa aggregate		225	68.4	1365.38	98.78	9.2
9	octa aggregate		296	80.3	1365.38	168.58	3.6
10	octa aggregate		1226	84.9	1368.27	701.42	19.8
12	octa		59	28.3	1361.52	9.08	3.4
13	octa macle		229	72.0	1365.38	113.28	10.9
14	octa		51	29.7	1361.52	9.36	2.8
15	2 octa intergrowth		209	58.1	1364.41	67.54	9.7
17	pseudohemimorphic		47	13.3	1361.52	6.36	4
18	octa aggregate	- 1.84	168	54.7	1361.52	30.71	9.1
19	octa		235	64.7	1364.41	102.34	8.9
21	octa		35	13.0	1361.52	2.90	3.4
22	pseudohemimorphic		47	31.7	1361.52	5.19	2.7
23	octa aggregate		405	85.1	1366.34	257.35	25.1
24	octa aggregate		26	21.5	—	—	5.2
25	2 octa intergrowth		64	37.8	1361.52	6.11	4.7
26	octa		91	34.3	1361.52	15.25	4.3
27	2 octa intergrowth		84	37.6	1363.45	12.47	6.3
28	octa aggregate		35	10.0	1361.52	7.05	3.7
30	fragment		152	46.0	1362.48	34.94	8.2
31	octa aggregate		234	57.0	1363.45	91.92	8.2
32	2 octa intergrowth		79	29.9	1361.52	11.38	4.4
33	octa aggregate		141	49.5	1362.48	34.11	12
34	octa	- 2.07	80	34.1	1361.52	12.71	5.5
35	octa		164	49.5	1361.52	46.38	12.1
36	octa macle		59	46.1	1361.52	4.27	5.6
37	octa aggregate	- 1.77	225	56.8	1362.48	59.77	17
38	octa	- 2.56	103	53.0	1361.52	10.32	7.1
40	fragment	- 1.45	259	58.5	1364.41	101.80	15.1
41	octa		105	56.3	1366.34	37.16	7.4
42	octa	- 3.31	65	57.6	1361.52	5.23	4.9
43	2 octa intergrowth		66	39.3	1362.48	7.28	9.3
44	octa		100	57.8	1363.45	33.08	4.8
45	octa macle		69	50.6	1361.52	5.73	9.8
46	fragment		76	57.6	1361.52	9.46	2.9
47	fragment		170	50.2	1362.48	29.91	14.2
48	octa		70	39.1	1362.48	13.58	6.4
49	octa		132	54.8	1362.48	40.47	14.1
50	octa macle	- 1.68	207	52.3	1361.52	63.40	17.1
51	fragment		82	36.5	1361.52	14.25	14.9
52	fragment		136	39.5	1361.52	32.91	7
53	octa aggregate		282	79.6	1369.23	158.10	21.3
54	octa aggregate	- 3.62	99	57.7	1364.41	33.58	9.4
55	pseudohemimorphic	- 3.61	56	42.6	1362.48	4.68	8.6
56	octa		76	42.1	1362.48	10.88	9.2
57	octa aggregate	- 1.3	266	60.9	1364.41	93.46	19.9
58	aggregate		53	63.4	1360.56	4.28	1.9
59	octa		83	39.0	1361.52	13.95	6.2

6. Diamonds

All diamonds recovered are colourless. Most crystals are sharp-edged octahedra (Figs. 4 and 5), some with minor development of the dodecahedral form. The resulting pseudohemimorphism (Robinson, 1979) is considered to represent original octahedra that protruded from the protective xenolith and which were partially resorbed where in contact with the kimberlite magma (Robinson et al., 1998; see Fig. 5b). A number of crystals are twinned octahedral macles, while aggregates of two or more octahedra are also common (Fig. 5c and d). Surface textures on the diamonds (Robinson et al., 1989) are limited to negatively oriented trigons on octahedral surfaces, minor ribbing on flat-faced dodecahedral surfaces (Fig. 5d) and hillock development on rounded dodecahedral surfaces associated with pseudohemimorphic forms (Fig. 5b; Robinson et al., 1998). Graphite coats as well as knob-like asperities which are typically observed on diamonds from xenoliths (Robinson, 1978; Robinson et al., 1984) are conspicuously absent.

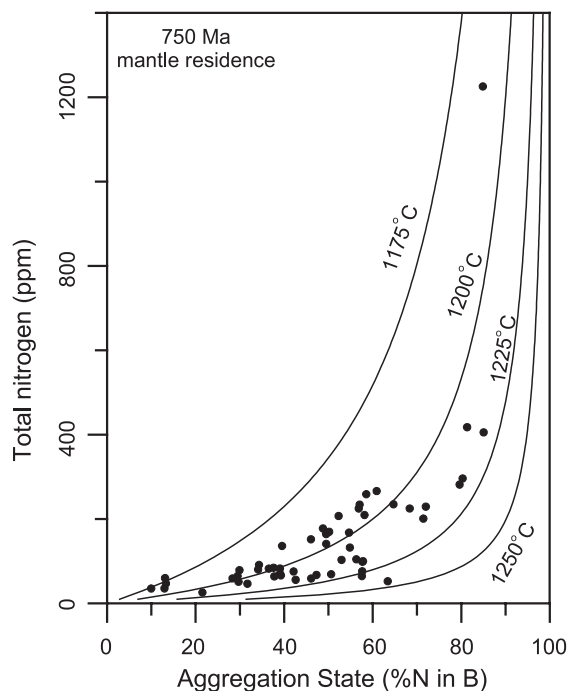


Fig. 6. Nitrogen content and aggregation state for diamonds from the Premier xenolith. Isotherms calculated for a mantle residence time of 750 Ma.

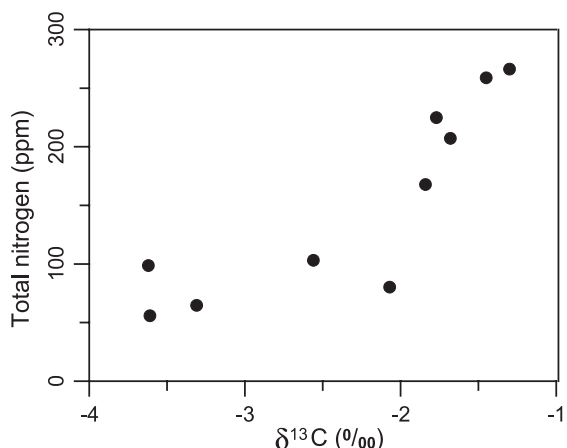


Fig. 7. Carbon isotopic composition plotted as a function of diamond nitrogen content (determined by infrared spectroscopy) for diamonds from xenolith DO40.

Mineral inclusions in the diamonds are rare. Where present they are predominantly small black rosettes which may be sulfide. In one instance a polymineralic (presumably lherzolitic) assemblage of reddish garnet, green clinopyroxene and a colourless mineral is recognised, while another diamond exhibits a small colourless inclusion. Breakout of the inclusions has not been attempted on account of their small size ($\sim 50 \mu\text{m}$), their particular location within the host diamonds, and the considered risk of considerable fragmentation of the specimens.

Infrared analysis of the xenolith diamonds show nitrogen contents generally lower than 500 ppm and variable nitrogen aggregation state, from 10% to 80% of the 'B' form (Table 2). Many of the diamond spectra show a peak at 3107 cm^{-1} , consistent with the presence of structurally bonded hydrogen in the crystal lattice (Woods and Collins, 1983; Table 2). When plotted on a nitrogen aggregation diagram a well-defined trend of increasing nitrogen aggregation state with increasing nitrogen content is observed (Fig. 6). This equates to a calculated mantle residence temperature on the order of $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ at an assumed mantle residence time of 750 My (i.e. the inferred mantle residence time of lherzolitic diamonds at Premier if a diamond crystallisation age of 1930 Ma (Richardson et al., 1993) is accepted along with a kimberlite emplacement age of 1180 Ma (Allsopp et al., 1989)).

Carbon isotopic compositions range from -3.6‰ to -1.3‰ (Table 2). These are broadly correlated with diamond nitrogen content as determined by infrared spectroscopy, with the most negative C-isotopic compositions correlating with the lowest nitrogen contents (Fig. 7).

7. Discussion

The presence of a lherzolitic inclusion suite in a diamond from Premier xenolith DO40, coupled with the Ca-saturated (lherzolitic) major element composition of the garnets from the host xenolith and their primitive REE profiles, is consistent with diamond crystallisation in relatively undepleted lherzolitic mantle. The temperature distribution of peridotitic garnets occurring in heavy mineral concentrates from kimberlites suggests that depleted harzburgites and relatively undepleted lherzolites are intermixed over the depth range 150–180 km beneath the Kaapvaal craton (Griffin et al., 1992). This mixture may reflect local variations in the degree of partial melting during an ancient depletion event, with diamonds crystallising in both lithologies (Gurney et al., 1985; Griffin et al., 1992; Richardson et al., 1993), presumably as a result of metasomatic volatile transfer (Navon, 1999).

Intermixed harzburgite and lherzolite in the mantle may also be the result of a later metasomatic event subsequent to initial ultradepletion, effectively converting harzburgite to lherzolite (Griffin et al., 1992, 1999; Carbone and Canil, 2002; Grégoire et al., 2003). The high chrome contents (e.g. >4 wt.% Cr_2O_3) of many mantle derived peridotitic garnets are compatible with a model of protolith formation as a residue of partial melting in the spinel peridotite stability field to produce very high bulk Cr/Al ratios in the protolith (Kesson and Ringwood, 1989; Canil and Wei, 1992; Stachel et al., 1998). Cr-rich garnets would grow from such compositions upon subduction into the garnet stability field. On this basis, Stachel et al. (1998) argues that high-Cr, mantle-derived lherzolitic garnets with primitive REE patterns must derive from a mantle source which has experienced a later re-enrichment at pressures in the stability field of garnet. This last event re-introduced previously depleted major elements such as Ca, Fe and Si and causes REE enrichment such that all evidence of earlier

depletion is overprinted, with resulting REE patterns typical of an undepleted source. Griffin et al. (1999) presents evidence for such a process in the form of rimwards increases in Ca, Zr, Y, Ti and the heavy REE, and decreased Cr and Mg in garnets from harzburgite xenoliths at the Wesselton diamond mine. REE patterns in particular change from sinuous in the cores to that typical of magmatic garnets, or garnets showing a low degree of depletion (i.e. primitive garnet REE patterns). This they interpret as the result of a metasomatic process that has converted harzburgite to lherzolite at temperatures near 1000 °C , and consider it to be distinct from the high-temperature ($1200\text{--}1400\text{ °C}$) metasomatism associated with the infiltration of asthenosphere-derived melts into mantle wall rocks (Griffin et al., 1999 and references therein). Sinuous REE patterns in the cores of some of the garnets analysed by Griffin et al. (1999) are regarded as 'primary' features reflecting an ancient metasomatic event superimposed on a depleted protolith, as is seen in some peridotitic garnets occurring as inclusions in diamond (e.g. Shimizu et al., 1989; Stachel and Harris, 1997; Stachel et al., 1998, 1999). On the basis of garnet Cr-content, trace element chemistry and REE profiles, and as per the views of Stachel et al. (1998) and Griffin et al. (1999), it is proposed that the lherzolitic character of Premier diamond-bearing xenolith DO40 results from the total metasomatic overprinting of pre-existing harzburgite. The presence of a lherzolitic diamond inclusion paragenesis at Premier (Gurney et al., 1985; Richardson et al., 1993) is indicative of metasomatic enrichment of existing depleted harzburgite prior to, or during, diamond growth.

The sharp-edged, octahedral morphology of the diamonds examined is consistent with crystallisation in situ within the high pressure mantle environment, with limited resorption by the carrier kimberlite. Unresorbed, octahedral diamonds up to 2 mm in diameter have previously been recovered from peridotitic (McCallum and Egger, 1976) and eclogitic (McCandless and Collins, 1989) xenoliths in the Colorado-Wyoming Sate Line district, while unresorbed, octahedral diamonds up to 1.8 mm in diameter have also been reported in peridotite xenoliths from other localities, e.g. the Finsch and Roberts Victor kimberlites in South Africa (Shee et al., 1982; Viljoen et al., 1994).

Xenolith diamond mantle residence temperatures calculated for a mantle residence time of 750 Ma (see Section 6) range from 1171 to 1241 °C with an average of 1203 °C for the 52 diamonds analysed. This is significantly higher than the 1105 °C temperature calculated with the Ni in garnet thermometer of Canil (1999) for Ni exchange between garnet and olivine. However, the nitrogen aggregation state of a diamond is time-averaged for the period between diamond crystallisation and kimberlite entrainment. Furthermore, rate constants for the aggregation of nitrogen in diamond are extremely difficult to determine due to sluggish reaction rates (Cooper, 1990; Taylor et al., 1990, 1996; Mendelsohn and Milledge, 1995), and it is therefore concluded that the temperatures derived from the nitrogen aggregation data are essentially within error of the 1105 °C temperature calculated with the Ni in garnet thermometer of Canil (1999), and which presumably represent the ambient mantle temperature at the time of sampling of the xenolith by the carrier kimberlite.

The carbon isotopic compositions of 36 inclusion-bearing peridotitic diamonds from Premier range from – 1.88 ‰ to – 12.21 ‰ (Deines et al., 1984, 1989). Nitrogen contents of these diamonds range from below the detection limit of approximately 20 ppm nitrogen, to 1086 ppm, with most diamonds containing < 500 ppm nitrogen. The carbon isotopic compositions and nitrogen contents of the diamonds analysed from xenolith DO40 in the present study is therefore within the compositional range previously defined for diamonds from Premier. The 2.6 ‰ range in carbon isotopic compositions for diamonds from xenolith DO40 is surprising as the limited domain of a mantle xenolith is expected to have no compositional variation in carbon isotopic composition, and perhaps indicate that the formation of the high pressure mineralogy of the xenolith and the contained diamonds are two separate events. Large internal compositional variations in the carbon isotopic composition of diamonds are commonly observed (e.g. Harte et al., 1999; Hauri et al., 2002), and are probably a consequence of the crystallisation of diamond from fractionating carbon- and nitrogen-bearing fluids which have penetrated a pre-existing mantle substrate (Navon, 1999). It is therefore considered unlikely that correlations between carbon isotopic composition and associated peridotitic inclusion mineralogy will be meaningful. It is note-

worthy that Deines et al. (2001) found no correlation between peridotitic inclusion mineral chemistry and diamond carbon isotopic composition at the Venetia diamond mine.

The estimated diamond grade of Premier xenolith DO40 of 27,700 carats/metric ton is equivalent to a diamond (carbon) concentration of 5540 ppm. This carbon content is within the range reported by Deines (2002) for mantle xenoliths, from below 1 ppm to close to 10,000 ppm. However, it is noteworthy that 95% of the samples considered in the review by Deines (2002) contain less than 500 ppm C.

8. Conclusions

The conclusions of this study are summarised as follows:

1. Premier diamond-bearing xenolith DO40 is a lherzolite.
2. It is proposed that the lherzolitic character of Premier diamond-bearing xenolith DO40 may result from the total metasomatic overprinting of pre-existing harzburgite. Metasomatism occurred prior to, or accompanied, diamond growth.
3. The octahedral morphology of the diamonds is typical of xenolith-derived diamonds, and indicative of no, or very limited, resorption by the host kimberlite.
4. Carbon isotopic compositions and nitrogen contents are within the range reported previously for inclusion-bearing peridotitic diamonds from Premier.
5. The range in carbon isotopic compositions and nitrogen contents is probably a consequence of diamond crystallisation from fractionating carbon- and nitrogen-bearing fluids which have penetrated pre-existing mantle peridotite.

Acknowledgements

The authors would like to thank the management of De Beers Consolidated Mines Limited and the Premier Diamond Mine for the donation of study material and permission to publish. David Fisher of the Diamond Trading Company Research Laboratory

in Maidenhead, England kindly provided his spectral deconvolution software. Maggie Mahlase of the Premier Sorthouse deserves special mention for discovering the specimen. Andrew Menzies, Kalle Westerlund and Herman Grütter are acknowledged for their efforts in improving the manuscript.

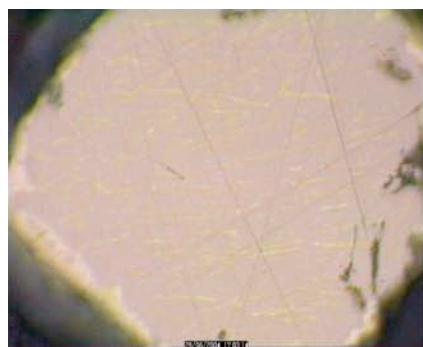
References

- Allsopp, H.L., Bristow, J.W., Smith, C.B., Brown, R., Gleadow, A.J.W., Kramers, J.D., Garvie, O.G., 1989. A summary of radiometric dating methods applicable to kimberlites and related rocks. *Kimberlites and Related Rocks*, vol. 1, Their composition, occurrence, origin and emplacement. *Spec. Publ.-Geol. Soc. Aust.*, vol. 14, pp. 343–357.
- Boyd, F.R., 1989. Compositional distinction between oceanic and cratonic lithosphere. *Earth Planet. Sci. Lett.* 96, 15–26.
- Boyd, F.R., Mertzman, S.A., 1987. Composition and structure of the Kaapvaal lithosphere, southern Africa. In: Mysen, B.O. (Ed.), *Magmatic Processes: Physicochemical Principles*. *Spec. Publ.-Geochem. Soc.*, vol. 1, pp. 13–24.
- Boyd, F.R., Pearson, D.G., Nixon, P.H., Mertzman, S.A., 1993. Low-calcium garnet harzburgites from southern Africa: their relations to cratonic structure and diamond crystallisation. *Contrib. Mineral. Petrol.* 113, 352–366.
- Boyd, S.R., Kiflawi, I., Woods, G.S., 1994. The relationship between infrared absorption and the A defect concentration in diamond. *Philos. Mag.*, B 69, 1149–1153.
- Boyd, S.R., Kiflawi, I., Woods, G.S., 1995a. Infrared absorption by the B nitrogen aggregation in diamond. *Philos. Mag.*, B 72, 351–361.
- Boyd, S.R., Réjou-Michel, A., Javoy, M., 1995b. Improved techniques for the extraction, purification and quantification of nanomole quantities of nitrogen gas: the nitrogen content of a diamond. *Meas. Sci. Technol.* 6, 297–305.
- Canil, D., Wei, K.J., 1992. Constraints on the origin of mantle-derived low Ca garnets. *Contrib. Mineral. Petrol.* 109, 421–430.
- Canil, D., 1999. The Ni-in-garnet geothermometer calibration at natural abundances. *Contrib. Mineral. Petrol.* 136, 240–246.
- Carbno, G.B., Canil, D., 2002. Mantle structure beneath the SW Slave craton, Canada: constraints from garnet geochemistry in the Drybones Bay kimberlite. *J. Petrol.* 43, 129–142.
- Cooper, G.I., 1990. Infrared microspectroscopy of diamond in relation to mantle processes. PhD Thesis, Univ. College, London.
- Danchin, R.V., 1979. Mineral and bulk chemistry of garnet lherzolite and garnet harzburgite xenoliths from the Premier mine, South Africa. In: Boyd, F.R., Meyer, H.O.A. (Eds.), *The Mantle Sample: Inclusions in Kimberlites and other Volcanics*. *Proceedings of the 2nd International Kimberlite Conference*, vol. 2. American Geophysical Union, Washington, pp. 104–126.
- Daniels, L.R.M., Richardson, S.R., Menzies, A.H., De Bruin, D., Gurney, J.J., 1995. Diamondiferous garnet macrocrysts in the Newlands kimberlite, South Africa-Rosetta stones from the Kaapvaal craton. *Extended Abstracts 6th International Kimberlite Conference*.
- Dawson, J.B., Smith, J.V., 1975. Occurrence of diamond in a mica-garnet lherzolite xenolith from kimberlite. *Nature* 254, 580–581.
- De Wit, M.J., Roering, C., Hart, R.J., Armstrong, A., de Ronde, C.E.J., Green, R.W.E., Tredoux, M., Pederby, E., Hart, R.A., 1992. Formation of an Archaean continent. *Nature* 357, 553–562.
- Deines, P., 2002. The carbon isotopic composition of mantle xenoliths. *Earth-Sci. Rev.* 58, 247–278.
- Deines, P., Gurney, J.J., Harris, J.W., 1984. Associated chemical and carbon isotopic composition variations in diamonds from Finsch and Premier kimberlite, South Africa. *Geochim. Cosmochim. Acta* 48, 325–342.
- Deines, P., Harris, J.W., Spear, P.M., Gurney, J.J., 1989. Nitrogen and ¹³C content of Finsch and Premier diamonds and their implications. *Geochim. Cosmochim. Acta* 53, 1367–1378.
- Deines, P., Viljoen, F., Harris, J.W., 2001. Implications of the carbon isotope and mineral inclusions record for the formation of diamonds in the mantle underlying a mobile belt: Venetia, South Africa. *Geochim. Cosmochim. Acta* 65, 813–838.
- Evans, T., 1992. Aggregation of nitrogen in diamond. In: Field, J.E. (Ed.), *The Properties of Natural and Synthetic Diamond*. Academic Press, London, pp. 259–290.
- Evans, T., Harris, J.W., 1989. Nitrogen aggregation, inclusion equilibration temperatures and the age of diamonds. In: Ross, J. (Ed.), *Kimberlites and Related Rocks*, vol. 2: Their Mantle/Crust Setting. *Spec. Publ.-Geol. Soc. Aust.*, vol. 14, pp. 1002–1006.
- Evans, T., Qi, Z., 1982. The kinetics of the aggregation of nitrogen in diamond. *Proc. R. Soc. Lond.*, A 381, 159–178.
- Grégoire, M., Bell, D.R., Le Roux, A.P., 2003. Garnet lherzolites from the Kaapvaal craton (South Africa): trace element evidence for a metasomatic history. *J. Petrol.* 44, 629–657.
- Griffin, W.L., Cousens, D.R., Ryan, C.G., Sie, S.H., Suter, G.F., 1989. Ni in chrome pyrope garnets: a new geothermometer. *Contrib. Mineral. Petrol.* 103, 199–202.
- Griffin, W.L., Gurney, J.J., Ryan, C.G., 1992. Variations in trapping temperatures and trace elements in peridotite-suite inclusions from African diamonds: evidence for two inclusion suites, and implications for lithosphere stratigraphy. *Contrib. Mineral. Petrol.* 110, 1–15.
- Griffin, W.L., Shee, S.R., Ryan, C.G., Win, T.T., Wyatt, B.A., 1999. Harzburgite to lherzolite and back again: metasomatic processes in ultramafic xenoliths from the Wesselton kimberlite, Kimberley, South Africa. *Contrib. Mineral. Petrol.* 134, 232–250.
- Gurney, J.J., 1984. A correlation between garnets and diamonds in kimberlites. In: Glover, J.E., Harris, P.G. (Eds.), *Kimberlite Occurrence and Origin: A Basis for Conceptual Models in Exploration*. *Publ.-Geol. Dep. Ext. Serv., Univ. West. Aust.*, vol. 8, pp. 143–166.
- Gurney, J.J., Harris, J.W., Rickard, R.S., Moore, R.O., 1985. Inclusions in Premier Mine diamonds. *Trans. Geol. Soc. S. Afr.* 88, 301–310.
- Harte, B., Fitzsimmons, I.C.W., Harris, J.W., Otter, M.L., 1999. Carbon isotope ratios and nitrogen abundances in relation to

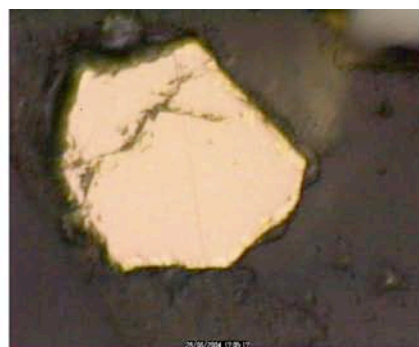
- cathodoluminescence characteristics for some diamonds from the Kaapvaal Province, South Africa. *Mineral. Mag.* 63 (6), 829–856.
- Hauri, E.H., Wang, J., Pearson, D.G., Bulanova, G.P., 2002. Micro-analysis of $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$, and N abundances in diamonds by secondary ion mass spectrometry. *Chem. Geol.* 185, 149–163.
- Hoal, K.E.O., Hoal, B.G., Erlank, A.J., Shimizu, N., 1994. Metasomatism of the mantle lithosphere recorded by rare earth elements in garnets. *Earth Planet. Sci. Lett.* 126, 303–313.
- Kesson, S.E., Ringwood, A.E., 1989. Slab-mantle interactions: 2. The formation of diamonds. *Chem. Geol.* 78, 97–118.
- Kiflawi, I., Bruley, J., 2000. The nitrogen aggregation sequence and the formation of voidites in diamond. *Diam. Relat. Mater.* 9, 87–93.
- McCallum, M.E., Egglar, D.H., 1976. Diamonds in an upper mantle peridotite nodule from kimberlite in southern Wyoming. *Science* 192, 253–256.
- McCandless, T.E., Collins, D.S., 1989. A diamond-graphite eclogite from the Sloan 2 kimberlite, Colorado, USA. In: Ross, J. (Ed.), *Kimberlites and Related Rocks*, vol. 2. *Spec. Publ.-Geol. Soc. Aust.*, vol. 14, pp. 1063–1069.
- McDonough, W.F., Sun, S.-S., 1995. The composition of the earth. *Chem. Geol.* 120, 223–253.
- Mendelsohn, M.J., Milledge, H.J., 1995. Geologically significant information from routine analysis of the mid-infrared spectra of diamonds. *Int. Geol. Rev.* 37, 95–110.
- Menzies, A.H., Carlson, R.W., Shirey, S.B., Gurney, J.J., 1999. Re–Os systematics of Newlands peridotite xenoliths: implications for diamond and lithosphere formation. In: Gurney, J.J., Gurney, J.L., Pascoe, M.D., Richardson, S.R. (Eds.), *Proceedings of the 7th International Kimberlite Conference Red Roof Design cc*, vol. 2. National Book Printers, Goodwood, South Africa, pp. 566–573.
- Navon, O., 1999. Diamond formation in the earth's mantle. In: Gurney, J.J., Gurney, J.L., Pascoe, M.D., Richardson, S.R. (Eds.), *Proceedings of the 7th International Kimberlite Conference Red Roof Design cc*, vol. 2. National Book Printers, Goodwood, South Africa, pp. 584–604.
- Norman, M.D., 1998. Melting and metasomatism in continental lithosphere: laser ablation ICPMS analysis of minerals in spinel lherzolites from eastern Australia. *Contrib. Mineral. Petrol.* 130, 240–255.
- Norman, M.D., Pearson, N.J., Sharma, A., Griffin, W.L., 1996. Quantitative analysis of trace elements in geological materials by laser ablation ICPMS: instrumental operating conditions and calibration of NIST glasses. *Geostand. Newsl.* 20, 247–261.
- Peltonen, P., Kinnunen, K.A., Huhma, H., 2002. Petrology of two diamondiferous eclogite xenoliths from the Lahtojoki kimberlite pipe, eastern Finland. *Lithos* 63, 151–164.
- Richardson, S.H., 1986. Latter-day origin of diamonds of eclogitic paragenesis. *Nature* 332, 623–626.
- Richardson, S.H., Gurney, J.J., Erlank, A.J., Harris, J.W., 1984. Origin of diamonds in old enriched mantle. *Nature* 310, 198–202.
- Richardson, S.H., Harris, J.W., Gurney, J.J., 1993. Three generations of diamonds from old continental mantle. *Nature* 366, 256–259.
- Robinson, D.N., 1978. Diamond and graphite in eclogite xenoliths from kimberlite. In: Boyd, F.R., Meyer, H.O.A. (Eds.), *The Mantle Sample: Inclusions in Kimberlites and Other Volcanics*. Proceedings of the 2nd International Kimberlite Conference, vol. 1. American Geophysical Union, Washington, pp. 104–126.
- Robinson, D.N., 1979. Surface textures and other features of diamonds. Unpublished PhD thesis, University of Cape Town.
- Robinson, D.N., Gurney, J.J., Shee, S.R., 1984. Diamond eclogite and graphite eclogite xenoliths from Orapa, Botswana. In: Kornprobst, J. (Ed.), *Kimberlites: II. The mantle and crust–mantle relationships*. Proceedings of the 3rd International Kimberlite Conference, Elsevier, Amsterdam, pp. 11–24.
- Robinson, D.N., Scott, J.A., Van Niekerk, A., Anderson, V.G., 1989. The sequence of events reflected in the diamonds of some southern African kimberlites. *Kimberlites and Related Rocks: Vol. 2: Their Mantle/Crust Setting, Diamonds and Diamond Exploration*. *Spec. Publ.-Geol. Soc. Aust.*, vol. 14, pp. 990–1000.
- Robinson, D.N., Ferraris, R., Anderson, V.G., Parker, G.M., Van Blerk, E., Hart, D., 1998. Colour, morphological and surface textural characteristics of the diamonds in the Venetia kimberlites. Abstract volume 7th International Kimberlite Conference, Cape Town, pp. 737–739.
- Ryan, C.G., Griffin, W.L., Pearson, N.J., 1996. Garnet geotherms: pressure–temperature data from Cr-pyrope garnet xenocrysts in volcanic rocks. *J. Geophys. Res.* 101, 5611–5625.
- Schulze, D.J., 1992. Diamond eclogite from Sloan Ranch, Colorado, and its bearing on the diamond grade of the Sloan kimberlite. *Econ. Geol.* 87, 2175–2179.
- Shee, S.R., Gurney, J.J., Robinson, D.N., 1982. Two diamond-bearing peridotite xenoliths from the Finsch kimberlite, South Africa. *Contrib. Mineral. Petrol.* 81, 79–87.
- Shimizu, N., 1975. Rare earth elements in garnets and clinopyroxenes from garnet lherzolite nodules in kimberlites. *Earth Planet. Sci. Lett.* 25, 26–32.
- Shimizu, N., Gurney, J.J., Moore, R., 1989. Trace element geochemistry of garnet inclusions in diamonds from the Finsch and Koffiefontein kimberlite pipes. 28th Int. Geol. Congr., workshop on diamonds, Ext. The Geophysical Laboratory, Carnegie Institution of Washington, pp. 100–101.
- Shirey, S.B., Harris, J.W., Richardson, S.H., Fouch, M.J., James, D.E., Cartigny, P., Deines, P., Viljoen, F., 2002. Diamond genesis, seismic structure, and evolution of the Kaapvaal-Zimbabwe craton. *Science* 297, 1683–1686.
- Stachel, T., Harris, J.W., 1997. Diamond precipitation and mantle metasomatism-evidence from the trace element chemistry of silicate inclusions in diamonds from Akwatia, Ghana. *Contrib. Mineral. Petrol.* 129, 143–154.
- Stachel, T., Viljoen, K.S., Brey, G., Harris, J.W., 1998. Metasomatic processes in lherzolitic and harzburgitic domains of diamondiferous lithospheric mantle: REE in garnets from xenoliths and inclusions in diamonds. *Earth Planet. Sci. Lett.* 159, 1–12.
- Stachel, T., Harris, J.W., Brey, G.P., 1999. REE patterns of peridotitic and eclogitic inclusions in diamonds from Mwadui (Tanza-

- nia). In: Gurney, J.J., Gurney, J.L., Pascoe, M.D., Richardson, S.R. (Eds.), *Proceedings of the 7th International Kimberlite Conference*, Red Roof Design cc, vol. 2. National Book Printers, Goodwood, South Africa, pp. 829–835.
- Taylor, W.R., Jaques, A.L., Ridd, M., 1990. Nitrogen-defect aggregation characteristics of some Australasian diamonds: time–temperature constraints on the source regions of pipe and alluvial diamonds. *Am. Mineral.* 75, 1290–1310.
- Taylor, W.R., Canil, D., Milledge, H.J., 1996. Kinetics of Ib to IaA nitrogen aggregation in diamond. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 4725–4733.
- Viljoen, K.S., 2002. An infrared investigation of inclusion-bearing diamonds from the Venetia kimberlite, Northern Province, South Africa: implications for diamonds from craton-margin settings. *Contrib. Mineral. Petrol.* 144, 98–108.
- Viljoen, K.S., Swash, P.M., Otter, M.L., Schulze, D.J., Lawless, P.J., 1992. Diamondiferous garnet harzburgites from the Finsch kimberlite, Northern Cape, South Africa. *Contrib. Mineral. Petrol.* 110, 133–138.
- Viljoen, K.S., Robinson, D.N., Swash, P.M., Griffin, W.L., Otter, M.L., Ryan, C.G., Win, T.T., 1994. Diamond- and graphite-bearing peridotite xenoliths from the Roberts Victor kimberlite, South Africa. In: Meyer, H.O.A., Leonardos, O.H. (Eds.), *Kimberlites, Related Rocks and Mantle Xenoliths*, vol. 1. *Proceedings of the Fifth International Kimberlite Conference (1991)*. Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais-Special Publication, pp. 285–303. 1/A Jan/94, Brasilia.
- Wolf-Boenisch, B., 1994. *Aufbau der analytik zur messung der Osmium-isotopie sowie die strontium-, neodym-und osmium-systematik eines hoch-temperatur-granat-lherzololiths (J4) von Jagersfontein (Südafrika)*. Dipl. Thesis, Mainz.
- Woods, G.S., Collins, A.T., 1983. Infrared absorption spectra of hydrogen complexes in Type I diamonds. *J. Phys. Chem. Solids* 44, 471–475.

ANNEXE III
PHOTOGRAPHIES DES TEXTURES
OBSERVÉES DANS LES INCLUSIONS DE
SULFURES DANS LES DIAMANTS



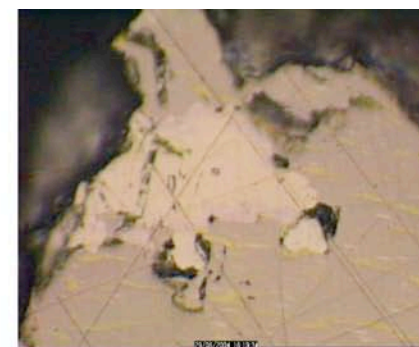
Et Jw95 2a



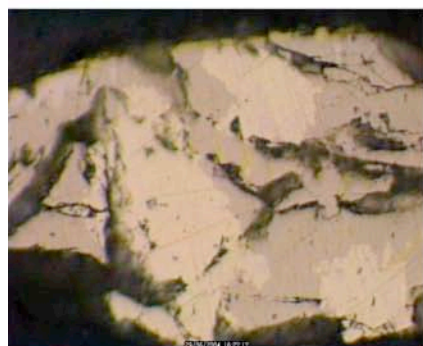
Et Jw95 2c



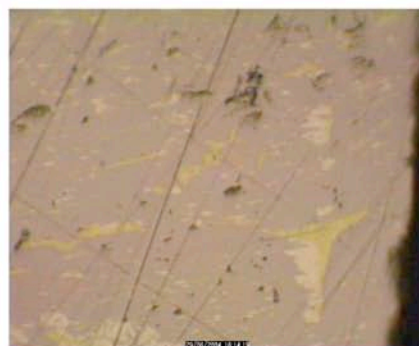
Et Jw95 3f



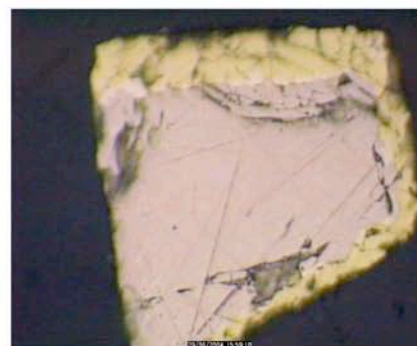
Et Jw95 5a



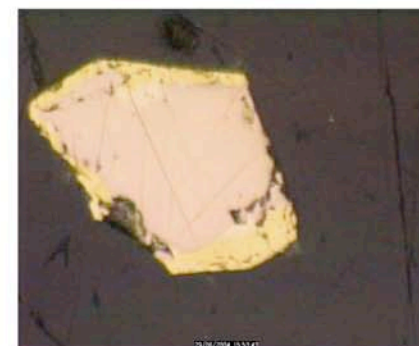
Et Jw95 5



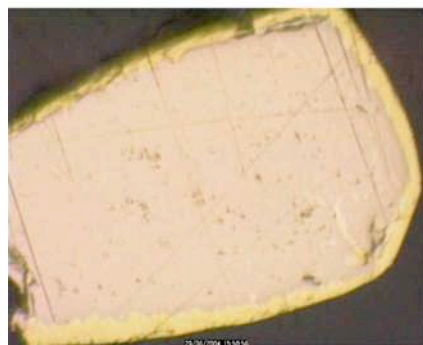
Et Jw95 7a



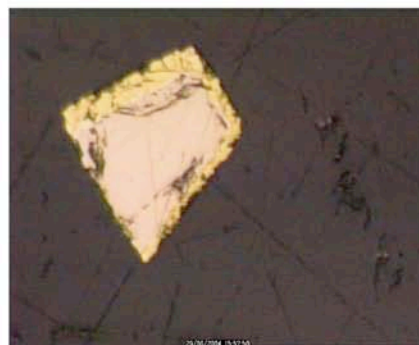
Et Jw95 16e'



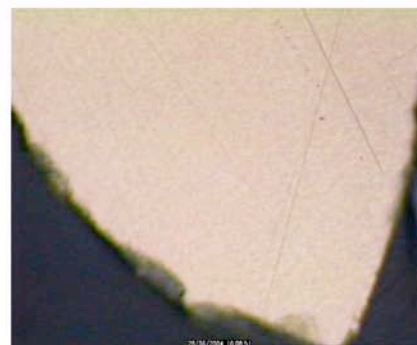
Et Jw95 16b



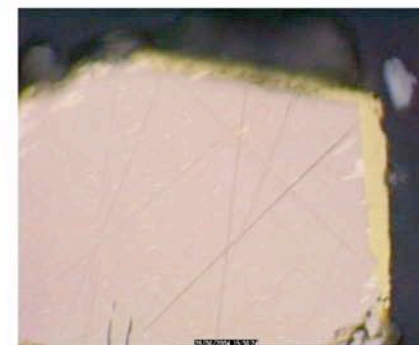
Et Jw95 16a



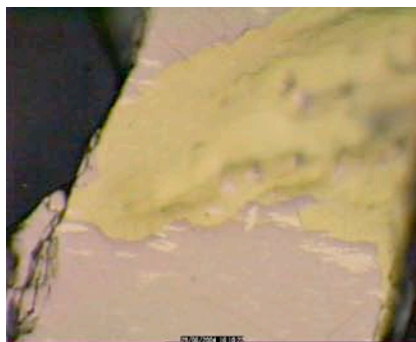
Et Jw95 16e



Et Jw95 17a



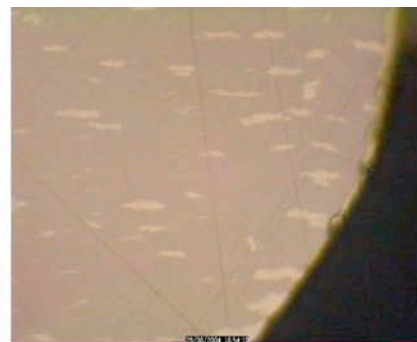
Et Jw95 18a



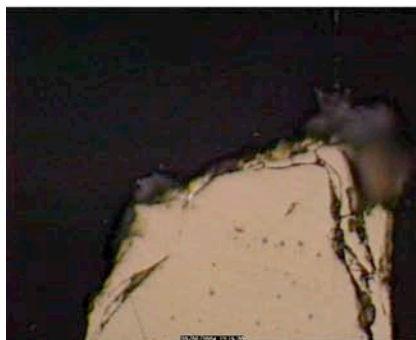
Et Jw95 21a



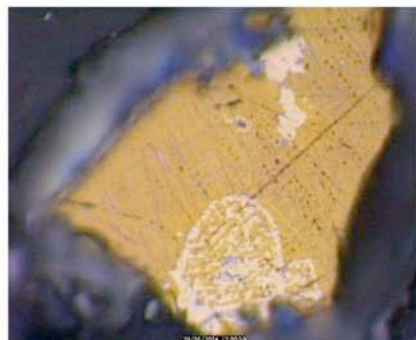
Et Jw95 24g



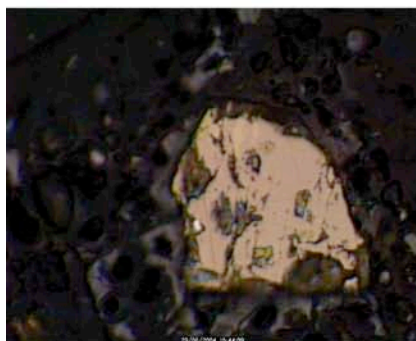
Et Jw95 25a



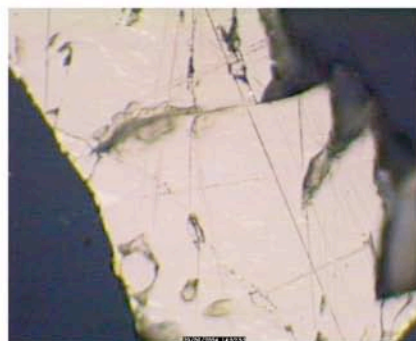
Et Jw94 3a



Et Jw94 7a



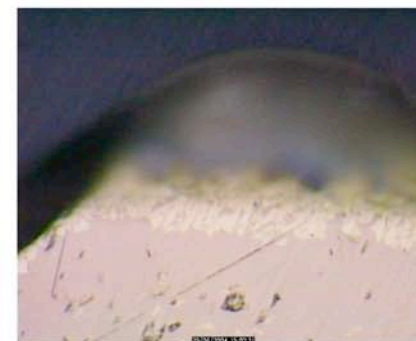
Et Jw00 1a



Et Jw00 4a



Et Jw00 7e



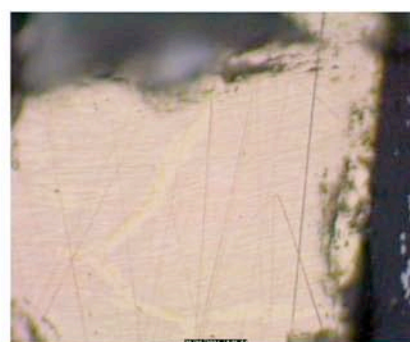
Et Jw00 5a



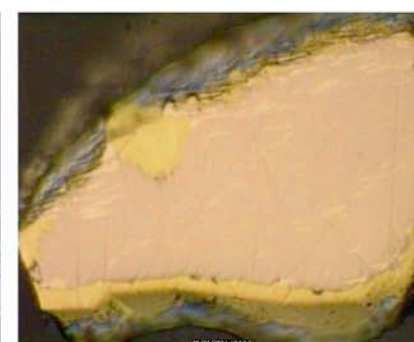
Et DbP 2a



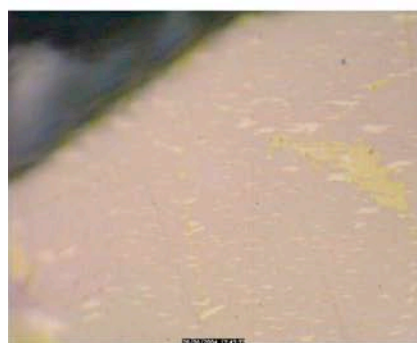
Et DbP 2b



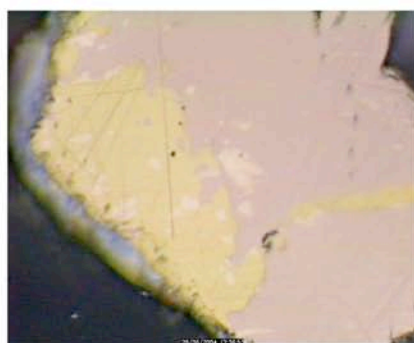
Et DbP 4



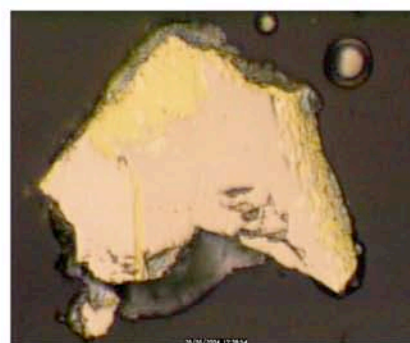
Et DbP 7a



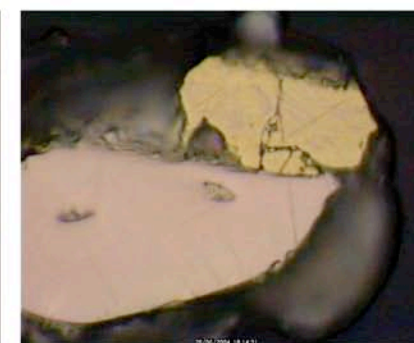
Et DbP 11 (nucléation)



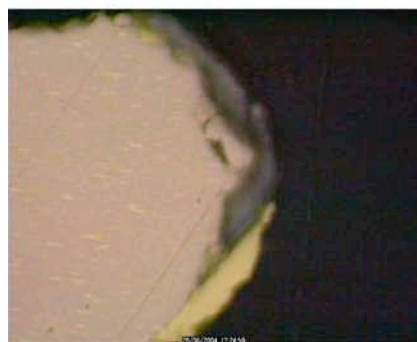
Et DbP 11c



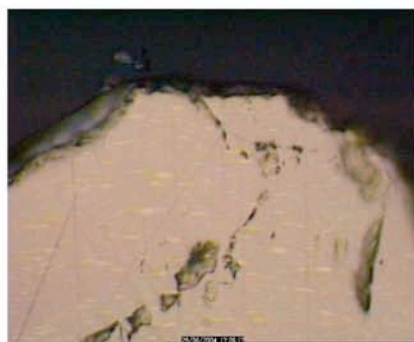
Et DbP 11c (50)



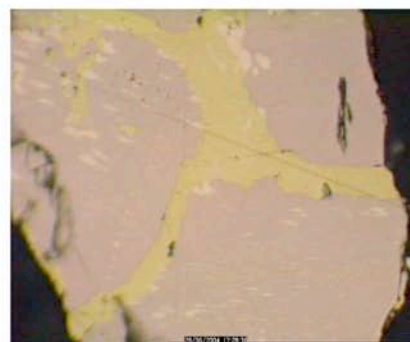
Et DbP 14j (Mackinawite)



Et DbP 15a



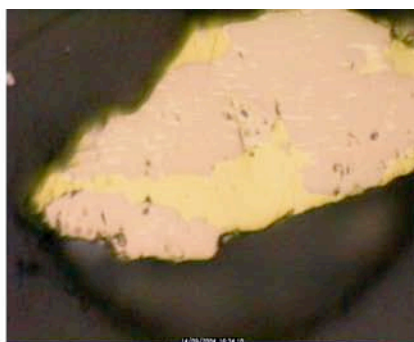
ET DbP15d



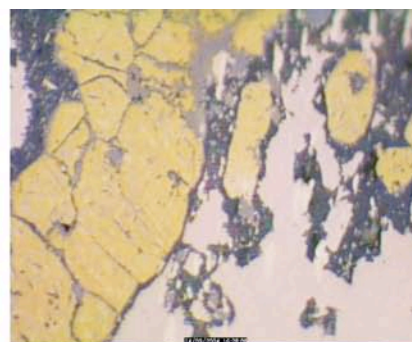
Et DbP 15a



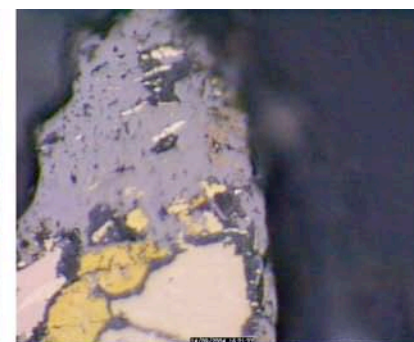
Et DbP 19a



Et DbP 19b



Et DbP 21a



Et DbP 21a (hydroxydes)



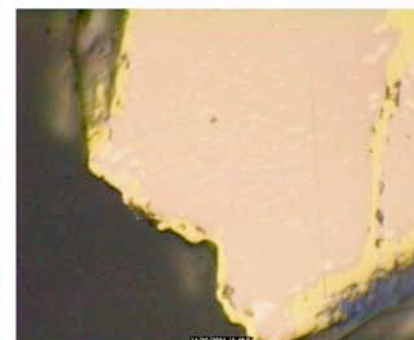
Et DbP 21a



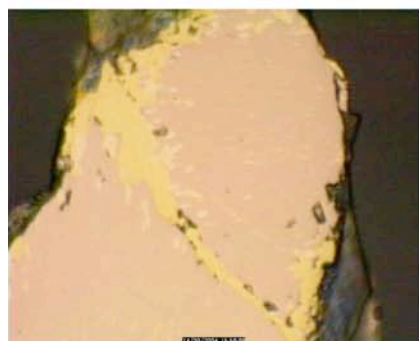
Et DbP 22



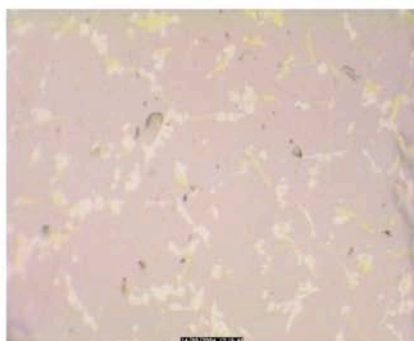
Et DbP 24b



Et DbP 25a



Et DbP 25b



DbP 28b



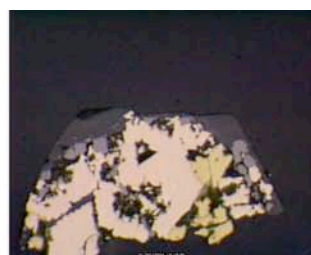
Et DbP 29a (détail)



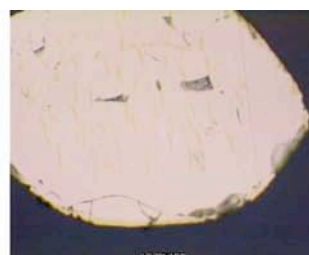
Et DbP 29a (détail)



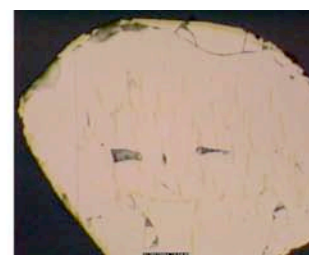
Et Kf 5



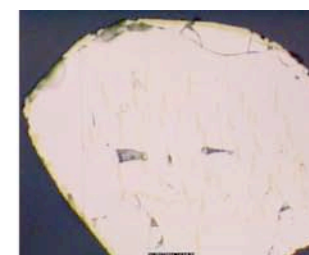
Et Kf 8b'



Et Kf 9a



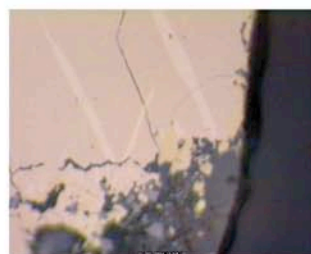
Et Kf 9a



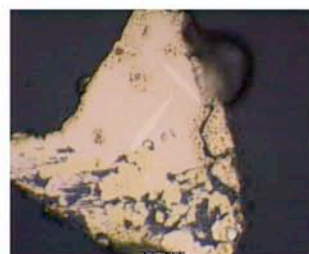
Et Kf 9'



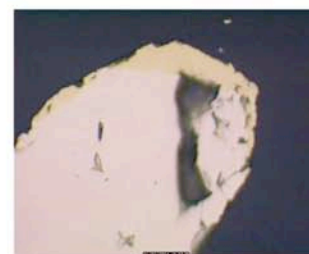
Et Kf 12a



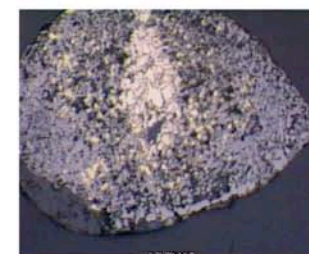
Et Kf 12 a'



Et Kf 12b



Et Kf 16



Et Kf 16e



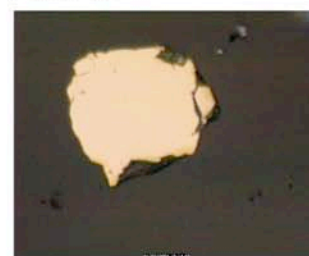
Et Kf 8b



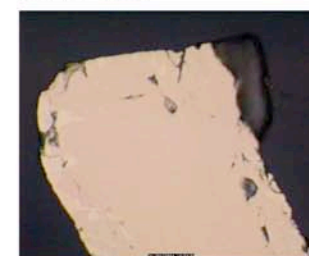
Et Kf 19 d/e



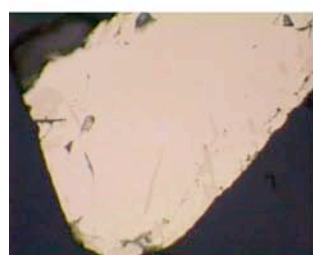
Et Kf 21a



Et Kf 22a



Et Kf 23a



Et Kf 23a'



Et Kf 24

ANNEXE IV

TABLEAUX DE RÉSULTATS

Dans cette annexe, le lecteur trouvera :

Les annexes relatives au chapitre III :

Tableau IV -1 : Compositions isotopiques de l'azote, du carbone et concentration en azote mesurées dans les framésites.

Tableau IV -2 : Concentration et état d'agrégation de l'azote mesurés par spectroscopie infra rouge dans les framésites

Tableau IV -3 : Composition chimique des clinopyroxènes (IV-3.1).et des grenats (IV-3.2).

Les annexe relatives au chapitre V :

- Tableau IV -4 : Mesure des éléments majeurs dans les inclusions de sulfure. Cette base de donné est disponible sur CD.

- Tableau IV -5 : Compositions isotopiques du soufre dans les inclusions de sulfures des diamants de Jwaneng (Tableau IV-5.1), Kimberley Pool (Tableau IV-5.2) et Koffiefontein (Tableau IV-5.3).

- Tableau IV -6 : Compositions isotopiques de l'azote, du carbone, concentration et spéciation de l'azote mesurées dans les diamants à inclusion de sulfure.

Tableau IV 1 : Caractéristiques géochimiques des framésites d'Orapa (chaque zone d'un même diamant est désignée par une lettre en minuscule, par exemple Or 1a provient du cœur du diamant, Or 1b, de sa périphérie, etc...).

Nom	Poids (mg)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰/PDB)	$\delta^{15}\text{N}$ (‰/Air)	[N] _{comb} ppm
Or 1a		-15,50		
Or 1b		-15,72		
Or 1c		-15,71		913,44
Or 1d		-15,67		
Or 2a		-20,94	12,50	638,40
Or 2b		-21,20	15,10	486,50
Or 2c		-21,39	17,00	507,50
Or 3a		-10,38	8,00	1962,10
Or 3b		-10,56	10,39	1184,80
Or 3c		-10,70	7,80	2239,90
Or 3d		-10,55	9,60	2096,70
Or 4a		-19,33	7,54	369,10
Or 4b		-19,29	13,26	175,00
Or 7a	0,20	-5,76		0,00
Or 7a	2,19	-5,39		0,00
Or 7a	0,51	-5,56		0,00
Or 7a	0,23	-5,46		
Or 7a	1,08	-5,53	-4,07	882,00
Or 7a	1,70	-5,52		
Or 7a	0,29	-5,38		
Or 7b	0,59			
Or 7b	1,63	-5,65	-2,81	407,20
Or 7b	0,93	-5,50		
Or 7b	0,39	-5,89	-4,43	1033,60
Or 7b	0,26	-5,55		
Or 7b	2,90	-5,67	-3,48	1601,60
Or 7c	0,35	-5,62		
Or 7c	2,68	-5,44	-2,44	193,80
Or 7c	0,34	-5,40		
Or 7d	1,99	-5,66		
Or 7d	0,30	-5,58		
Or 7d	0,78	-5,60	-6,49	846,20
Or 7d	0,11	-5,50		
Or 7d	0,37	-5,57		
Or 7d	2,33	-5,49	-4,49	2358,8
Or 7d	1,12	-5,53		
Or 7d	1,74	-5,57		
Or 7d	0,36	-5,59		
Or 7d	1,74	-5,50	-5,68	1184,40
Or 7d	1,02	-5,52		
Or 7d	0,22	-5,53		
Or 8a	2,05	-8,95		
Or 8a	0,27	-8,62		
Or 8a	2,34	-8,40	3,77	1474,70

Annexe IV-1 : $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{15}\text{N}$ -Concentration en azote dans les framésites d'Orapa

Nom	Poids (mg)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰/PDB)	$\delta^{15}\text{N}$ (‰/Air)	[N] _{comb} ppm
Or 8a	0,24	-8,77		
Or 8a	0,47	-9,05		
Or 8a	1,19	-9,62	1,07	1666,80
Or 8a	4,04			
Or 8b	0,28	-7,07		
Or 8b	0,45	-7,00		
Or 8b	0,67	-8,74	4,62	1598,10
Or 8b	1,97	-8,48		
Or 8b	0,60	-6,99		
Or 8b	0,57	-6,86	-3,28	38,10
Or 8b	0,13	-7,38		
Or 8c	0,74	-7,53		
Or 8c	1,60	-7,00	-0,24	105,40
Or 8c	1,46	-7,02	1,10	74,30
Or 8c	2,20	-8,64	3,66	1538,40
Or 8c	0,59			
Or 8c	0,82	-8,99		
Or 9a	1,63	-4,88		
Or 9b	1,03	-4,98		
Or 9c		-4,48		
Or 9c		-4,51		
Or 9c		-4,32		
Or 9d		-4,23		
Or 9d		-5,22		
Or 9d		-5,42		
Or 9e		-4,36		
Or 9e		-6,41		
Or 10a	0,32	-23,27		
Or 10a	0,29	-23,18		
Or 10a	0,19	-23,08		
Or 10b	0,25	-23,39		
Or 10b	0,47	-23,46		
Or 10c	0,47	-23,54		
Or 10c	0,12	-22,90		
Or 11a	0,68	-19,43		
Or 11a	0,17	-19,23		
Or 11a	0,98	-19,41		
Or 11a	0,29	-19,53		
Or 11a	0,86	-19,39		
Or 11b	0,82	-19,45		
Or 11b	0,82	-19,42		
Or 11b	0,65	-19,49		
Or 11b	0,69	-19,40		
Or 11b	0,23	-19,52		
Or 11c	0,33	-19,54		
Or 11c	0,45	-19,55		
Or 11d	0,97	-19,43		

Tableau IV-2 : Concentration (exprimée en ppm atomique) et spéciation (exprimé en % de défaut de type B).

Nom du spectre	Spéciation (%I aB)	Concentration (at.ppm)
7H-2a	68,7	508
7H-3a	70,1	643
7H-3b	75,3	589
7H-3c	68,4	673
7B-1c	69,6	748
7B-1d	68,4	464
7B-2a	69,9	775
7B-2b	73,4	1106
7B-2c	63,2	822
7B-3a	69,2	513
7B-3b	100	1295
7D-2a	70,4	683
7D-2b	64,7	665
7D-3a	55,1	425
7D-3b	57,7	292
7D-4a	57,3	828
7D-4b	55,8	563
7D-4c	60,9	783
7D-4d	60,1	825
7D-5a	66,8	845
7D-5b	80,9	798
7D-6a	68,2	961
7D-6b	69,5	675
7D-6c	66,1	813
7D-7a	74,1	377
7D-7b	64,7	593
7D-8a	61,4	593
7D-8b	64,7	453
7D-8c	67,3	561
7D-9a	61,4	541
7D-9b	66,3	797
7D-9c	59,7	440
8H-2a	94,8	1625
8H-2b	95,3	1324
8H-3a	96,4	1474
8H-3b	94,8	1625
8H-3c	95,8	1603
8H-3d	96	1325
8H-4a	95,2	1523

Annexe IV-2 : Concentration et spéciation de l'azote dans les framésites d'Orapa

8H-4b	93,2	963
8H-4c	93,7	1075
8H-4d	93,9	1250
8H-5a	98	1625
8H-5b	95,6	1591
8H-5c	94,8	1678
8H-6a	91,1	1437
8H-6b	94,8	1629
8H-6c	92,8	1588
8G-3a	95,2	1248
8G-3b	94,9	1076
8G-3c	93,1	869
8G-3d	93	1062
8G-3e	95,7	1343
8G-3f	90,5	835
8D-1a	91,3	1057
8D-1b	91,7	819
8D-1c	98,5	1160
8D-1d	96,3	1018
8D-2a	98,4	1211
8D-2b	95,1	1304
8D-2c	94	1111
8D-2d	94,9	1320
8D-3a	92,5	1387
8D-3b	95,4	1437
8D-3c	92,5	1387
8D-3d	95,4	1540

Nom du spectre	Spéciation (%I aB)	Concentration (at.ppm)
9A-1	-	0
9A-2	-	0
9A-3	-	0
9A-4	-	0
9C-1a	25,7	192
9C-1b	55,4	386
9C-1c	55,8	452,92
9C-1d	67,6	335
9C-2c	55,9	416
9C-2d	51,1	341

Tableau IV-3.1 : Composition chimique des clinopyroxènes (Nom : les clinopyroxènes extraits d'un même diamant sont différenciés par une lettre en minuscule ; plusieurs analyses sont présentées pour chaque inclusion).

Nom	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	MgO	CaO	MnO	FeO	Na ₂ O	K ₂ O	NiO	Total
OR2 a	54,71	0,07	2,35	2,56	16,66	16,40	0,12	1,85	2,45	0,03	0,06	97,29
OR2 a	54,36	0,08	2,30	2,58	16,56	16,54	0,10	1,90	2,60	0,02	0,06	97,23
OR2 a	54,44	0,08	2,34	2,54	16,45	16,25	0,08	1,80	2,27	0,03	0,05	96,39
OR2 a	54,03	0,08	2,30	2,53	16,19	16,44	0,06	1,79	1,97	0,03	0,06	95,51
OR7 b	55,53	0,64	5,10	0,34	14,59	15,78	0,14	3,40	4,19	0,04	0,06	99,82
OR7 b	55,85	0,65	5,63	0,28	14,32	15,24	0,08	3,37	4,49	0,05	0,06	100,04
OR8 c	54,64	0,39	3,51	0,75	17,52	15,03	0,10	3,36	2,70	0,05	0,06	98,11
OR8 c	55,40	0,40	3,49	0,76	17,57	15,26	0,12	3,30	2,46	0,04	0,08	98,93
OR8 c	54,24	0,41	3,47	0,81	17,59	15,05	0,12	3,32	2,69	0,04	0,09	97,84
OR7 d	54,85	0,64	4,71	0,36	14,15	15,29	0,06	3,44	3,93	0,05	0,04	97,51
OR7 d	53,49	0,51	1,82	0,40	18,00	18,48	0,10	3,64	1,00	0,01	0,05	97,51
OR7 d	55,19	0,68	5,04	0,32	14,35	15,62	0,10	3,46	4,04	0,03	0,01	98,91
OR8 e	54,68	0,39	2,47	1,01	16,42	19,02	0,08	2,18	2,19	0,04	0,02	98,50
OR8 e	53,77	0,42	2,47	0,94	16,27	19,06	0,08	2,23	2,14	0,04	0,09	97,55
OR8 e	54,64	0,39	2,53	0,87	16,60	19,10	0,09	2,22	2,19	0,05	0,06	98,74

Tableau IV-3.2 : Composition chimique des grenats (Nom : les grenats extraits d'un même diamant sont différenciés par une lettre en minuscule ; plusieurs analyses sont présentées pour chaque inclusion).

Nom	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	MgO	CaO	MnO	FeO	Na ₂ O	K ₂ O	NiO	Total
OR1.c	41,78	0,27	23,18	0,25	17,05	3,96	0,34	13,86	0,00	0,00	0,04	100,73
OR1.c	41,80	0,26	22,94	0,32	16,90	4,01	0,38	13,96	0,00	0,01	0,02	100,63
OR1.e	42,62	0,18	19,98	6,54	20,88	4,73	0,37	7,10	0,00	0,01	0,01	102,66
OR1.e	42,07	0,18	19,57	6,24	20,42	4,82	0,33	7,18	0,00	0,00	0,01	101,04
OR1.e	41,61	0,17	19,37	5,95	20,19	4,45	0,36	6,59	0,00	0,01	0,00	98,77
OR1.e	41,92	0,17	19,70	6,27	20,51	4,65	0,40	6,95	0,00	0,00	0,00	100,68
OR1.e	41,24	0,17	19,36	6,14	20,08	4,47	0,35	6,65	0,00	0,00	0,02	98,73
OR1.e	41,94	0,15	19,91	6,17	20,73	4,57	0,35	6,80	0,00	0,00	0,02	100,83
OR2.f	42,32	0,17	19,78	6,43	20,69	4,68	0,34	7,12	0,03	0,00	0,03	101,68
OR2.f	42,28	0,17	19,82	6,35	20,70	4,69	0,35	7,16	0,06	0,00	0,00	101,72
OR2.f	42,30	0,15	19,89	6,38	20,80	4,66	0,38	7,10	0,00	0,00	0,01	101,75
OR3.a	42,67	0,18	19,90	6,45	20,82	4,69	0,37	7,00	0,00	0,00	0,00	102,29
OR3.a	42,64	0,18	20,06	6,17	20,81	4,70	0,37	7,14	0,00	0,01	0,00	102,08
OR3.a	42,61	0,16	19,87	6,26	20,72	4,71	0,32	7,00	0,00	0,00	0,00	101,67
OR3.b	42,23	0,15	19,59	6,42	20,53	4,71	0,37	7,17	0,00	0,00	0,00	101,25
OR3.b	42,65	0,15	20,01	6,51	20,80	4,76	0,32	7,18	0,00	0,00	0,00	102,54
OR3.b	42,71	0,16	20,13	6,50	20,90	4,80	0,37	7,30	0,00	0,00	0,01	103,02
OR3.b	42,62	0,18	20,00	6,42	20,79	4,75	0,38	7,14	0,04	0,00	0,00	102,31
OR3.b	42,75	0,18	20,01	6,45	20,78	4,75	0,35	7,13	0,00	0,00	0,00	102,42
OR3.c	40,32	0,42	21,68	0,05	13,54	4,12	0,42	18,75	0,04	0,00	0,00	99,35
OR3.c	40,47	0,42	21,74	0,14	13,38	4,10	0,43	18,92	0,06	0,00	0,00	99,67
OR3.c	40,34	0,44	21,75	0,09	13,62	4,15	0,51	19,08	0,00	0,00	0,00	99,98
OR3.d	40,34	0,44	21,62	0,09	13,42	4,08	0,46	18,74	0,00	0,01	0,04	99,24
OR3.d	40,20	0,42	21,64	0,11	13,44	3,99	0,43	18,80	0,03	0,01	0,04	99,12

Tableau IV-5.1 : Inclusions des sulfures des diamants de Jwaneng (les deltas sont exprimés en ‰ /CDT).

Nom	$\delta^{34}\text{S}_{\text{mesuré}}$	$1\sigma \delta^{34}\text{S}$	$\delta^{33}\text{S}_{\text{mesuré}}$	$1\sigma \delta^{33}\text{S}$	$^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$	$^{33}\text{S}/^{32}\text{S}$	$\delta^{34}\text{S}_{\text{vrai}}$	$\delta^{33}\text{S}_{\text{vrai}}$	$\Delta^{33}\text{S}$	Cp	Pn	Po
Jw00 16a	-9,01	0,03	-3,75	0,03	0,043766	0,007848	2,85	1,58	0,05	0,04	0,06	0,90
Jw00 16b	-8,44	0,02	-3,43	0,03	0,043791	0,007850	3,40	1,88	0,07	0,05	0,09	0,86
Jw00 18a	-11,28	0,04	-5,14	0,03	0,043666	0,007837	0,52	0,17	-0,17	0,05	0,07	0,88
Jw00 18b	-12,57	0,01	-5,72	0,03	0,043609	0,007832	-0,82	-0,43	-0,08	0,06	0,09	0,85
Jw00 19a	-11,47	0,02	-5,01	0,04	0,043657	0,007838	0,42	0,34	0,06	0,03	0,03	0,94
Jw00 19b	-11,65	0,04	-5,11	0,04	0,043649	0,007837	0,21	0,23	0,05	0,04	0,04	0,93
Jw95 3	-3,80	0,02	-2,23	0,06	0,043996	0,007860	-0,31	-0,41	-0,22	0,03	0,20	0,80
Jw95 5a	-3,43	0,03	-1,88	0,05	0,044012	0,007862	-2,05	-0,43	-0,05	0,13	0,40	0,48
Jw95 5b	-3,62	0,03	-1,71	0,04	0,044004	0,007864	-2,27	-0,28	0,21	0,13	0,40	0,47
Jw95 6	-3,59	0,03	-1,17	0,06	0,044005	0,007868	-0,62	0,61	0,74	0,04	0,10	0,86
Jw95 6	-3,59	0,03	-1,20	0,06	0,044005	0,007868	-0,63	0,57	0,71	0,04	0,10	0,86
Jw95 7	-0,98	0,01	-0,69	0,07	0,044120	0,007872	1,49	0,99	-0,09	0,06	0,20	0,74
Jw95 7	-0,94	0,02	-0,71	0,06	0,044122	0,007872	1,68	1,06	-0,13	0,03	0,20	0,77
Jw95 10a	-3,15	0,03	-1,86	0,04	0,044025	0,007863	0,39	0,02	-0,17	0,00	0,10	0,90
Jw95 10b	-3,72	0,03	-2,47	0,06	0,043999	0,007858	-0,18	-0,59	-0,50	0,00	0,10	0,90
Jw95 12	-2,73	0,03	-0,70	0,07	0,044043	0,007872	0,81	1,00	0,61	0,05	0,10	0,85
Jw95 12	-2,62	0,02	-0,58	0,06	0,044048	0,007873	0,96	1,13	0,67	0,04	0,10	0,86
Jw95 12	-2,90	0,02	-1,22	0,07	0,044036	0,007868	0,03	0,54	0,34	0,05	0,10	0,85
Jw95 13	-4,50	0,03	-2,38	0,07	0,043965	0,007858	-0,95	-0,46	-0,01	0,00	0,00	1,00
Jw95 13	-4,53	0,02	-2,52	0,06	0,043964	0,007857	-0,98	-0,60	-0,14	0,00	0,00	1,00
Jw95 15a	-7,07	0,03	-3,61	0,07	0,043852	0,007849	-4,05	-1,81	0,05	0,03	0,10	0,87
Jw95 15b	-5,76	0,02	-2,91	0,05	0,043909	0,007854	-3,34	-1,44	0,09	0,17	0,10	0,73
Jw95 16a	-10,87	0,03	-5,48	0,06	0,043684	0,007834	-7,34	-3,80	0,05	0,04	0,25	0,71
Jw95 16a	-11,42	0,03	-5,89	0,05	0,043659	0,007831	-9,04	-4,16	-0,05	0,04	0,25	0,71
Jw95 16b	-11,50	0,04	-5,72	0,08	0,043656	0,007832	-7,93	-4,02	0,14	0,03	0,25	0,72
Jw95 17a	-3,21	0,03	-1,52	0,08	0,044022	0,007865	0,29	-0,08	-0,12	0,00	0,00	1,00
Jw95 17b	-4,22	0,03	-2,04	0,07	0,043977	0,007861	-0,73	-0,60	-0,12	0,00	0,00	1,00
Jw95 17c	-3,98	0,03	-1,94	0,04	0,043988	0,007862	-0,49	-0,50	-0,14	0,00	0,00	1,00
Jw95 18a	-3,66	0,03	-1,45	0,05	0,044002	0,007866	-0,41	-0,09	0,18	0,03	0,20	0,77

Annexe IV-5 : Compositions isotopiques du soufre dans les inclusions de sulfures

Jw95 18a	-3,11	0,03	-1,25	0,06	0,044026	0,007867	0,13	0,11	0,10	0,03	0,20	0,77
Jw95 18b	-2,11	0,03	-0,57	0,08	0,044071	0,007873	1,13	0,79	0,27	0,03	0,20	0,77
Jw95 21a	-4,06	0,03	-1,84	0,07	0,043984	0,007863	-0,78	-0,46	0,00	0,02	0,20	0,78
Jw95 21a	-4,10	0,03	-2,00	0,12	0,043983	0,007861	-0,87	-0,64	-0,14	0,03	0,20	0,77
Jw95 21b	-3,40	0,03	-1,69	0,05	0,044014	0,007864	-3,40	-1,69	-0,19	0,02	0,20	0,78
Jw 95 22a	-4,44	0,03	-1,79	0,07	0,043968	0,007863	-1,35	-0,46	0,25	0,03	0,40	0,57
Jw 95 22a	-4,49	0,04	-2,02	0,07	0,043965	0,007861	-1,51	-0,74	0,04	0,06	0,40	0,54
Jw95 22a	-3,73	0,04	-1,92	0,11	0,043999	0,007862	-0,51	-0,57	-0,25	0,03	0,20	0,77
Jw 95 22b	-7,19	0,04	-3,58	0,09	0,043846	0,007849	-4,14	-2,31	-0,12	0,07	0,20	0,73
Jw95 23a	-3,56	0,03	-0,62	0,06	0,044007	0,007872	-0,35	0,73	0,96	0,04	0,20	0,77
Jw95 23a	-3,23	0,02	-0,52	0,06	0,044021	0,007873	0,01	0,84	0,89	0,03	0,20	0,77
Jw95 23b	-4,17	0,03	-1,02	0,04	0,043980	0,007869	-0,98	0,32	0,88	0,04	0,20	0,76
Jw 95 24a	-3,06	0,03	-0,47	0,11	0,044029	0,007874	0,15	0,88	0,86	0,04	0,20	0,77
Jw 95 24a	-3,24	0,04	-0,71	0,08	0,044021	0,007872	-0,04	0,63	0,71	0,04	0,20	0,76
Jw95 24b	-2,81	0,03	-0,31	0,06	0,044040	0,007875	0,47	1,07	0,89	0,02	0,20	0,78
Jw 95 25a	-3,71	0,03	-1,63	0,06	0,044000	0,007864	-0,53	-0,30	0,03	0,04	0,20	0,76
Jw95 25a	-3,81	0,03	-1,54	0,07	0,043995	0,007865	-0,62	-0,20	0,17	0,04	0,20	0,76
Jw95 25b	-3,85	0,03	-1,33	0,05	0,043994	0,007867	-0,65	0,00	0,40	0,05	0,15	0,81
Jw95 25b	-3,87	0,03	-1,30	0,06	0,043993	0,007867	-0,67	0,03	0,44	0,05	0,15	0,80
Jw 95 26a	-2,85	0,02	-0,82	0,05	0,044038	0,007871	0,44	0,54	0,40	0,03	0,10	0,87
Jw 95 26a	-3,03	0,03	-1,09	0,05	0,044030	0,007869	0,26	0,27	0,22	0,03	0,10	0,87
Jw 95 26b	-3,55	0,03	-1,24	0,06	0,044007	0,007867	-0,23	0,14	0,34	0,03	0,10	0,88
Jw 94 2a	-2,54	0,04	-0,75	0,06	0,044052	0,007871	0,82	0,67	0,31	0,00	0,20	0,80
Jw 94 2b	-2,85	0,02	-0,89	0,08	0,044038	0,007870	0,27	0,42	0,33	0,06	0,20	0,74
Jw 94 2b	-3,09	0,04	-1,09	0,14	0,044027	0,007869	0,27	0,33	0,25	0,00	0,20	0,80
Jw 94 1a	-3,63	0,03	-1,46	0,06	0,044003	0,007866	-0,94	-0,31	0,16	0,12	0,40	0,48
Jw 94 1b	-4,78	0,02	-2,01	0,06	0,043953	0,007861	-1,96	-0,80	0,20	0,10	0,40	0,51

Tableau IV-5.2 : Inclusions des sulfures des diamants de Kimberley Pool, (les deltas sont exprimés en ‰ /CDT), pour cette session, les fractionnements instrumentaux de masse sont :

Cp : $\alpha_{\text{inst}}^{34} = 9,62 \text{ ‰}$ et $\alpha_{\text{inst}}^{33} = 4,18 \text{ ‰}$

Pn : $\alpha_{\text{inst}}^{34} = 9,62 \text{ ‰}$ et $\alpha_{\text{inst}}^{33} = 4,18 \text{ ‰}$

Po : $\alpha_{\text{inst}}^{34} = 9,62 \text{ ‰}$ et $\alpha_{\text{inst}}^{33} = 4,18 \text{ ‰}$

Nom	$\delta^{34}\text{S}_{\text{mesuré}}$	$1\sigma \delta^{34}\text{S}$	$\delta^{33}\text{S}_{\text{mesuré}}$	$1\sigma \delta^{33}\text{S}$	$^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$	$^{33}\text{S}/^{32}\text{S}$	$\delta^{34}\text{S}_{\text{vrai}}$	$\delta^{33}\text{S}_{\text{vrai}}$	$\Delta^{33}\text{S}$	Cp	Pn	Po
Kp 1a	-8,93	0,02	-3,57	0,04	0,043769	0,007849	0,16	0,34	0,26	0,03	0,15	0,82
Kp 1a	-8,69	0,02	-3,21	0,04	0,043780	0,007852	0,66	0,82	0,49	0,12	0,17	0,70
Kp 1b	-9,50	0,03	-4,11	0,03	0,043744	0,007845	-0,35	-0,18	0,01	0,07	0,14	0,79
Kp 2a	-9,11	0,03	-3,80	0,02	0,043761	0,007847	-0,04	0,10	0,13	0,00	0,17	0,83
Kp 2a	-9,34	0,04	-3,95	0,02	0,043751	0,007846	-0,16	0,00	0,09	0,00	0,24	0,76
Kp 2b	-9,61	0,05	-4,08	0,03	0,043739	0,007845	-0,50	-0,16	0,10	0,00	0,20	0,80
Kp 3a	-8,82	0,01	-3,67	0,03	0,043774	0,007848	0,24	0,22	0,10	0,06	0,10	0,84
Kp 3b	-8,61	0,01	-3,62	0,03	0,043784	0,007849	0,44	0,27	0,04	0,05	0,10	0,85
Kp 4b	-9,77	0,04	-4,11	0,03	0,043732	0,007845	0,30	0,27	0,12	0,01	0,71	0,29
Kp 4c	-9,98	0,06	-4,27	0,03	0,043723	0,007844	0,05	0,09	0,07	0,01	0,68	0,31
Kp 6	-7,93	0,05	-3,27	0,03	0,043814	0,007852	1,03	0,58	0,05	0,00	0,11	0,89
Kp 6	-8,03	0,06	-3,31	0,04	0,043809	0,007851	1,03	0,59	0,06	0,00	0,17	0,83
Kp 6	-8,26	0,03	-3,44	0,02	0,043799	0,007850	0,72	0,41	0,04	0,00	0,12	0,88
Kp 7a	-8,13	0,02	-3,31	0,03	0,043805	0,007851	0,89	0,56	0,11	0,00	0,14	0,86
Kp 7b	-7,87	0,01	-3,08	0,03	0,043816	0,007853	1,11	0,78	0,21	0,01	0,11	0,88
Kp 8	-9,19	0,02	-3,89	0,03	0,043758	0,007847	-0,21	-0,03	0,08	0,01	0,12	0,87
Kp 8	-9,24	0,02	-3,99	0,03	0,043756	0,007846	-0,22	-0,11	0,01	0,01	0,14	0,85
Kp 9	-8,91	0,02	-3,75	0,04	0,043770	0,007848	0,10	0,13	0,08	0,00	0,14	0,86
Kp 10	-9,53	0,02	-4,07	0,03	0,043743	0,007845	-0,43	-0,15	0,07	0,01	0,18	0,81
Kp 10	-10,19	0,04	-4,37	0,03	0,043714	0,007843	-1,08	-0,45	0,11	0,00	0,20	0,80
Kp 12a	-7,27	0,02	-2,55	0,03	0,043843	0,007857	1,63	1,28	0,44	0,00	0,08	0,92
Kp 12b	-8,77	0,03	-3,69	0,03	0,043776	0,007848	0,19	0,15	0,06	0,00	0,11	0,89
Kp 12b	-8,28	0,03	-3,39	0,03	0,043798	0,007851	0,69	0,46	0,10	0,00	0,12	0,88
Kp 12b	-8,65	0,03	-3,53	0,03	0,043782	0,007849	0,40	0,37	0,16	0,01	0,16	0,84
Kp 14	-9,31	0,03	-3,94	0,03	0,043753	0,007846	-0,40	-0,11	0,10	0,00	0,09	0,91

Annexe IV-5 : Compositions isotopiques du soufre dans les inclusions de sulfures

Nom	$\delta^{34}\text{S}_{\text{mesuré}}$	$1\sigma \delta^{34}\text{S}$	$\delta^{33}\text{S}_{\text{mesuré}}$	$1\sigma \delta^{33}\text{S}$	$^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$	$^{33}\text{S}/^{32}\text{S}$	$\delta^{34}\text{S}_{\text{vrai}}$	$\delta^{33}\text{S}_{\text{vrai}}$	$\Delta^{33}\text{S}$	Cp	Pn	Po
Kp 17	-10,09	0,09	-4,40	0,04	0,043718	0,007843	-1,17	-0,57	0,04	0,01	0,09	0,90
Kp 18	-9,94	0,02	-4,23	0,04	0,043725	0,007844	2,11	1,13	0,04	0,00	0,18	0,82
Kp 18	-10,60	0,03	-4,61	0,04	0,043695	0,007841	1,45	0,75	0,01	0,00	0,16	0,84
Kp 19	-11,53	0,04	-5,13	0,04	0,043654	0,007837	-2,53	-1,25	0,05	0,01	0,13	0,85
Kp 19	-10,21	0,05	-4,36	0,05	0,043713	0,007843	1,81	0,99	0,06	0,03	0,16	0,82
Kp 20a	-10,74	0,04	-4,52	0,03	0,043690	0,007842	0,11	0,32	0,19	0,00	0,22	0,78
Kp 20a	-11,72	0,01	-5,06	0,04	0,043646	0,007837	-0,88	-0,22	0,15	0,00	0,23	0,77
Kp 20b	-9,05	0,02	-3,79	0,05	0,043764	0,007847	2,97	1,55	0,03	0,00	0,22	0,78
Kp 21a	-8,42	0,02	-3,37	0,05	0,043792	0,007851	3,71	2,03	0,11	0,00	0,09	0,91
Kp 21b	-9,98	0,05	-4,21	0,03	0,043723	0,007844	-1,01	-0,35	0,17	0,01	0,12	0,88
Kp 21b	-9,61	0,03	-4,10	0,03	0,043739	0,007845	-0,66	-0,25	0,09	0,00	0,11	0,89
Kp 22a	-11,60	0,04	-4,83	0,05	0,043652	0,007839	0,35	0,48	0,30	0,00	0,28	0,72
Kp 22b	-11,81	0,02	-4,98	0,05	0,043642	0,007838	0,11	0,32	0,26	0,00	0,31	0,69
Kp 23	-9,53	0,02	-4,13	0,03	0,043743	0,007845	-0,59	-0,29	0,01	0,00	0,10	0,89
Kp 24	-9,36	0,02	-3,97	0,03	0,043750	0,007846	1,41	0,84	0,05	0,00	0,09	0,91
Kp 24	-10,34	0,02	-4,55	0,03	0,043707	0,007841	0,45	0,27	-0,03	0,00	0,14	0,86
Kp 25	-9,05	0,02	-3,88	0,04	0,043764	0,007847	0,01	0,02	0,01	0,02	0,15	0,83
Kp 26	-9,81	0,03	-4,28	0,03	0,043730	0,007844	0,97	0,53	-0,03	0,00	0,12	0,88
Kp 27	-8,55	0,01	-3,62	0,02	0,043786	0,007849	0,47	0,26	0,02	0,00	0,14	0,86
Kp 28	-9,73	0,03	-4,18	0,04	0,043734	0,007844	1,05	0,64	0,03	0,01	0,13	0,86
Kp 28	-11,15	0,02	-4,95	0,03	0,043672	0,007838	-0,40	-0,15	-0,02	0,01	0,12	0,87
Kp 29	-9,92	0,02	-4,21	0,04	0,043726	0,007844	-0,92	-0,34	0,14	0,01	0,13	0,86
Kp 30a	-9,88	0,03	-4,29	0,03	0,043728	0,007843	2,22	1,09	-0,05	0,00	0,12	0,88
Kp 30b	-10,87	0,03	-4,77	0,03	0,043684	0,007840	1,19	0,60	-0,01	0,01	0,12	0,87
Kp 31	-10,63	0,04	-4,62	0,04	0,043694	0,007841	-1,59	-0,73	0,09	0,02	0,15	0,84
Kp 32a	-9,06	0,03	-3,87	0,04	0,043764	0,007847	2,97	1,48	-0,05	0,01	0,20	0,79
Kp 32b	-10,57	0,08	-4,67	0,06	0,043697	0,007840	1,43	0,67	-0,07	0,05	0,13	0,83
Kp 33	-9,15	0,02	-3,86	0,05	0,043760	0,007847	-0,16	0,00	0,08	0,00	0,13	0,87
Kp 34a	-0,81	0,03	0,78	0,07	0,044128	0,007883	11,36	6,17	0,32	0,02	0,12	0,86
Kp 34b	-6,12	0,01	-2,03	0,07	0,043894	0,007861	6,02	3,36	0,26	0,00	0,12	0,88
Kp 34c	-6,68	0,01	-2,57	0,04	0,043869	0,007857	5,43	2,81	0,01	0,01	0,13	0,86

Nom	$\delta^{34}\text{S}_{\text{mesuré}}$	$1\sigma \delta^{34}\text{S}$	$\delta^{33}\text{S}_{\text{mesuré}}$	$1\sigma \delta^{33}\text{S}$	$^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$	$^{33}\text{S}/^{32}\text{S}$	$\delta^{34}\text{S}_{\text{vrai}}$	$\delta^{33}\text{S}_{\text{vrai}}$	$\Delta^{33}\text{S}$	Cp	Pn	Po
Kp 34c	-5,74	0,02	-1,99	0,05	0,043910	0,007862	6,10	3,25	0,10	0,13	0,23	0,64
Kp 35	-9,79	0,05	-4,20	0,05	0,043732	0,007844	2,28	1,17	0,00	0,01	0,14	0,85
Kp 35	-10,32	0,08	-4,41	0,05	0,043708	0,007842	1,77	0,97	0,06	0,00	0,12	0,88

Tableau IV-5.3 : Inclusions des sulfures des diamants de Koffiefontein, (les deltas sont exprimés en ‰ /CDT), pour cette session, les fractionnements instrumentaux de masse moyen sont :

Cp : $\alpha_{\text{inst}}^{34} = 9,62 \text{ ‰}$ et $\alpha_{\text{inst}}^{33} = 4,18 \text{ ‰}$

Pn : $\alpha_{\text{inst}}^{34} = 9,62 \text{ ‰}$ et $\alpha_{\text{inst}}^{33} = 4,18 \text{ ‰}$ Po : $\alpha_{\text{inst}}^{34} = 9,62 \text{ ‰}$ et $\alpha_{\text{inst}}^{33} = 4,18 \text{ ‰}$

Nom	$\delta^{34}\text{S}_{\text{mesuré}}$	$1\sigma \delta^{34}\text{S}$	$\delta^{33}\text{S}_{\text{mesuré}}$	$1\sigma \delta^{33}\text{S}$	$^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$	$^{33}\text{S}/^{32}\text{S}$	$\delta^{34}\text{S}_{\text{vrai}}$	$\delta^{33}\text{S}_{\text{vrai}}$	$\Delta^{33}\text{S}$	Cp	Pn	Po
Kf 12a	-8,74	0,01	-3,26	0,04	0,043778	0,007852	0,27	0,61	0,47	0,04	0,20	0,76
Kf 12a	-9,73	0,02	-3,82	0,02	0,043734	0,007847	-0,70	0,06	0,42	0,04	0,22	0,74
Kf 14	-8,70	0,03	-3,18	0,05	0,043779	0,007852	0,34	0,70	0,52	0,04	0,23	0,73
Kf 14	-6,86	0,06	-1,59	0,10	0,043861	0,007865	2,20	2,30	1,17	0,04	0,23	0,73
Kf 15	-5,23	0,04	-0,08	0,13	0,043933	0,007877	3,74	3,77	1,84	0,05	0,14	0,81
Kf 15	-5,14	0,05	0,00	0,19	0,043937	0,007877	3,84	3,85	1,87	0,05	0,14	0,81
Kf 16	-5,10	0,04	0,10	0,20	0,043939	0,007878	3,98	4,01	1,96	0,19	0,18	0,63
Kf 16	-4,19	0,04	1,50	0,14	0,043979	0,007889	4,91	5,43	2,90	0,32	0,14	0,54
Kf 17	-8,98	0,02	-3,70	0,02	0,043767	0,007848	-0,24	0,05	0,17	0,00	0,00	1,00
Kf 17	-8,87	0,02	-3,65	0,02	0,043772	0,007848	0,05	0,18	0,15	0,00	0,00	1,00
Kf 20a	-6,56	0,02	-2,17	0,08	0,043874	0,007860	2,39	1,67	0,44	0,04	0,13	0,82
Kf 20a	-6,68	0,16	-2,24	0,08	0,043869	0,007860	2,08	1,51	0,43	0,04	0,13	0,82
Kf 20b	-7,72	0,02	-2,81	0,04	0,043823	0,007855	1,23	1,03	0,39	0,04	0,14	0,82

Tableau IV-6.1 : Caractéristiques géochimiques et paragenèses des diamants à inclusions de sulfures de Jwaneng

Nom	Poids (mg)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰/PDB)	$\delta^{15}\text{N}$ (‰/Air)	[N] comb (ppm)	[N] I R at. ppm	% I aB	Paragenèse
Jw94 1	1,3289	-7,37	-0,39	911,03	901	0	E
Jw94 1-2	0,7603	-	2,04	790,48	1130	11,4	E
Jw94 2	0,8415	-5,78	-0,59	220,35	305	28,2	E
Jw94 3	1,9924	-4,50	-0,28	1898,78	1987	8,1	E
Jw94 4	0,9770	-3,73	-8,74	135,71	35	0	E
Jw94 5	1,2850	-4,84	-0,24	654,76	875	1,8	E
Jw94 6	1,3253	-4,50	-4,41	30,88	type II		E
Jw94 7-2	1,3359	-4,62	-4,73	947,18	768	0	E
Jw94 7-1	1,3883	-4,54		923,17	864	0	E
Jw94 8	1,8307	-8,36	0,73	15,26	type II		E
Jw94 9	1,7019	-5,30	-4,71	805,03	849	0	E
Jw94 9-2	0,6133	-4,84	-8,66	841,96	1252	16,6	E
Jw95 1	1,1789	-5,44	-6,62	790,77	885	5,1	E
Jw95 2	0,4063	-4,68	-9,53	669,05	878	0	E
Jw95 3	0,7626	-8,38	-3,21	556,06	491	27,9	E
Jw95 5	1,8038	-5,40	-5,08	937,89	804	2	E
Jw95 6	0,9262	-5,50	-7,32	879,62	982	0	E
Jw95 7	0,9043	-4,77	-7,80	794,45	1240	0	E
Jw95 8	1,5249	-4,86	-4,45	732,28	870	13,7	E
Jw95 9	0,7161	-5,67	-4,79	1289,74	1368	26	E
Jw95 9-2	0,4907	-	-3,18	1396,32	1171	13,1	E
Jw95 10	0,4867	-6,35	1,40	623,62	660	54,6	E
Jw95 11	0,8730	-4,51	-9,77	30,69	68	0	E
Jw95 11-2	1,4543	-4,94	-6,11	54,48	47	0	E
Jw95 12	0,7866	-5,58	-6,37	1039,42	1035	0	E
Jw95 12-2	0,8432	-5,87	-8,00	1184,62	1250	0	E
Jw95 13	1,9194	-4,50	-6,10	566,07	632	21,2	P
Jw95 14	1,3187	-7,57	-5,30	61,36	type II		E

Annexe IV-6 : Caractéristiques géochimiques des diamants à inclusions de sulfures

Nom	Poids (mg)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰/PDB)	$\delta^{15}\text{N}$ (‰/Air)	[N] comb (ppm)	[N] I R at. ppm	% I aB	Paragénèse
Jw95 15	1,0511	-5,98	-7,31	986,70	1073	0	E
Jw95 16	1,2167	-3,42	-2,60	956,65	1096	0	E
Jw95 17	1,2448	-4,57	-1,03	89,78	56	0	P
Jw95 18	1,6513	-8,38	-6,54	403,17	565	17,6	E
Jw95 19	0,5610	-4,61	-5,01	1077,42	1034	1,9	E
Jw95 20	1,0784	-4,57	-10,05	51,03	type II		E
Jw95 20-2	1,1251	-3,94		11,41	type II		E
Jw95 21	1,1847	-5,23	-9,19	911,56	971	0	E
Jw95 22	0,5790	-5,67	1,67	168,85	197	30,9	E
Jw95 23	1,2307	-5,29	-6,14	1203,96	1291	0	E
Jw95 24	0,6429	-5,89	-7,10	999,70	1161	0	E
Jw95 25	1,4391	-4,95	-7,98	753,48	803	0	E
Jw95 26	0,9234	-6,98	8,26	720,09	389	42,2	E
Jw00 1	0,6506	-5,27	-2,61	1251,61	1404	17,2	E
Jw00 2	0,5330	-5,56	-7,17	1074,18	1082	0	E
Jw00 3	1,6757	-6,01	-5,44	921,82	1002	0	E
Jw00 4	1,7220	-5,38	-5,47	895,79	825	0	E
Jw00 5	0,9983	-4,73	-7,55	735,40	603	0	E
Jw00 6	1,5953	-6,46	-0,81	1073,62	1093	0	E
Jw00 7	0,6920	-5,57	-6,61	1260,56	1164	0	E
Jw00 8	1,6866	-4,87	-7,56	701,70	815	0	E
Jw00 9	1,2510	-5,00	-6,09	1021,46	1225	0	E
Jw00 10	1,5437	-5,81	2,66	982,35	824	30,2	E
Jw00 11	0,5024	-5,67	-5,91	878,71	842	17,2	E
Jw00 12	0,6175	-5,45	-0,87	1628,60	1738	25	E
Jw00 13	0,8083	-3,09	-5,52	939,97	1048	7	E
Jw00 14	1,6359	-5,67	-8,85	1063,27	1024	4,2	E
Jw00 15	1,1058	-6,50	-3,96	945,41	927	12,4	E
Jw00 16	1,1762	-4,92	-6,23	1202,72	114	11,2	E
Jw00 17	0,8188	-5,78	-4,95	1124,17	1371	57,9	E
Jw00 18	1,4779	-5,77	-7,05	771,87	1056	0	E

Annexe IV-6 : Caractéristiques géochimiques des diamants à inclusions de sulfures

Nom	Poids (mg)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰/PDB)	$\delta^{15}\text{N}$ (‰/Air)	[N] comb (ppm)	[N] I R at. ppm	% I aB	Paragénèse
Jw00 19	0,7368	-18,73	0,89	668,44	421	86,5	E
Jw00 20	1,0104	-6,17	1,93	632,52	855	26,1	E
Jw00 20-2	1,3793	-	4,90	445,10	453	54	E
Jw00 21	0,9792	-2,00	-6,64	879,61	90	18	E

Tableau IV-6.2 : Caractéristiques géochimiques et paragenèses des diamants à inclusions de sulfures de Kimberley Pool.

Nom	Poids (mg)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰/PDB)	$\delta^{15}\text{N}$ (‰/Air)	[N] comb (ppm)	[N] IR at. ppm	% IaB	Paragenèse
Kp 1	1,5640	-5,90	-2,46	759,84	674,4	0	E
Kp 2	2,4365	-5,08	-5,20	1110,62	1034,9	0	E
Kp 3	0,8857	-5,78	-5,96	727,81	713,4	20,5	E
Kp 3-2	0,5727	-5,60	-1,30	867,59	-	-	E
Kp 3-3	1,3157	-5,45	-3,10	685,42	-	-	E
Kp 3-4	0,5100		-3,06	820,40	-	-	E
Kp 3-5	0,8004	-5,49	-2,95	726,28	-	-	E
Kp 4	0,5077	-4,28	2,26	455,09	398,3	5,8	P
Kp 5	0,5539	-5,72	-1,62	816,30	834,9	20,5	E
Kp 6	0,3014	-4,82	-5,65	784,28	729,9	14,4	E
Kp 7	1,2698	-5,20	-2,81	1139,73	1611,1	8,4	E
Kp 7-2	0,7155	-5,32	-4,01	998,32	1503,3	9,1	E
Kp 8	1,5106	-5,05	-2,55	758,65	532,2	13,4	E
Kp 9	1,8329	-6,31	-2,20	712,20	645,2	17	E
Kp 10	0,6073	-5,79	-1,39	1038,78	-	-	E
Kp 10-2	1,3414	-5,49	-	941,70	983,1	25,6	E
Kp 11	0,6866	-6,26	-1,40	733,43	-	-	E
Kp 11-2	1,9114	-5,48	-	588,34	896,9	22,3	E
Kp 12	0,7034	-5,76	-1,64	768,06	649,2	21,7	E
Kp 12-2	1,5229	-5,76	-2,21	736,36	586,3	9,3	E
Kp 13	1,1223	-5,10	1,03	1178,58	1126,5	18,9	E
Kp 13-2	2,2010	-5,12	0,52	1153,94	1070,6	23,1	E
Kp 14	0,7685	-5,76	-2,17	818,20	870,8	16,1	E
Kp 14-2	0,9607	-	-	-	912,5	26,2	E
Kp 15	1,6624	-5,59	-2,33	956,55	1081,9	25	E
Kp 16	1,2192	-5,89	-2,87	772,21	966,6	17,4	E
Kp 17	0,4681	-5,55	-1,72	929,24	635,9	16,2	E
Kp 17-2	0,6020	-6,10	-	748,83	650,4	27,7	E
Kp 18	1,2886	-5,53	-3,47	777,49	787,4	15,7	E
Kp 19	1,2414	-5,16	-0,02	443,63	387,1	0	E

Annexe IV-6 : Caractéristiques géochimiques des diamants à inclusions de sulfures

Nom	Poids (mg)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰/PDB)	$\delta^{15}\text{N}$ (‰/Air)	[N] comb (ppm)	[N] IR at. ppm	% IaB	Paragénèse
Kp 19-2	1,6285	-5,77	1,60	650,25	395,3	0	E
Kp 20	1,3415	-6,12	-0,80	913,01	1078,7	21,1	E
Kp 20-2	1,4933		-2,94	873,37	536,6	15,9	E
Kp 21	1,6260	-5,88	-1,27	791,40	688,0	18,4	E
Kp 22	1,6150	-4,98	-8,68	747,97	730,4	22	E
Kp 23	0,9674	-5,51	-2,97	1017,77	1043,9	22,2	E
Kp 23-2	0,6425	-5,81	-	1011,48	1225,6	23,4	E
Kp 24	1,7062	-5,91	-2,13	639,13	743,3	5	E
Kp 25	1,1957	-5,40	-3,63	625,56	643,1	4,2	E
Kp 26	0,5896	-5,70	-3,33	780,98	721,6	11,8	E
Kp 27	1,2548	-5,25	-2,30	791,66	849,7	18,5	E
Kp 28	1,0200	-5,64	-2,75	524,86	528,0	7,2	E
Kp 28-2	1,8492	-5,57	-	823,15	-	-	E
Kp 28-3	1,0932	-5,94	-2,39	1098,17	-	-	E
Kp 29	1,0658	-6,02	-2,86	697,51	872,5	18,4	E
Kp 30	1,6049	-5,90	-2,35	853,13	910,6	23,7	E
Kp 31	1,3190	-5,65	-	756,55	490,5	12,7	E
Kp 31-2	1,0599	-5,71	-1,04	777,13	645,9	9,4	E
Kp 32	0,8010	-6,14	-	847,78	718,6	10	E
Kp 32-2	1,5382	-5,55	-1,37	808,25	-	-	E
Kp 33	1,9007	-5,63	-1,02	677,36	524,3	11,3	E
Kp 34	0,9103	-5,48	-	880,92	862,7	11,2	E
Kp 34-2	0,7075	-5,38	-2,56	777,17	899,8	18,8	E

Tableau IV-6.3 : Caractéristiques géochimiques et paragenèses des diamants à inclusions de sulfures de Koffiefontein

Nom	Poids (mg)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰/PDB)	$\delta^{15}\text{N}$ (‰/Air)	[N] comb (ppm)	[N] IR at. ppm	% IaB	Paragenèse
Kf 01	1,3879	-5,12	-7,88	215,23	301,1	44,6	E
Kf 02	2,0926	-4,08	0,48	848,91	926,4	30,9	E
Kf 03	0,7406	-5,23	-3,56	345,57	398,0	0	E
Kf 03-2	2,3783	-	-4,89	352,67	414,7	7,2	E
Kf 04	1,9556	-6,74	-4,48	441,93	660,2	0	E
Kf 04-2	1,7497	-	-4,36	443,71	613,8	0	E
Kf 05	1,6558	-5,27	-9,27	471,35	552,2	0	E
Kf 05-2	0,6950			333,42	540,9	0	E
Kf 06	1,4990	-6,11	-6,07	625,76	653,3	0	E
Kf 06-2	2,4727		-2,49	697,66	586,9	0	E
Kf 07	1,7349	-5,62	-6,86	577,01	536,3	0	E
Kf 07-2	0,7960		-4,85	538,37	544,4	0	E
Kf 08	0,6200	-3,86	0,65	339,48	615,6	0	E
Kf 08-2	0,9350		-2,96	511,14	590,4	0	E
Kf 09	1,0139	-5,82	-5,23	855,46	628,2	0	E
Kf 10	0,6281	-5,94		593,61	-	-	E
Kf 11	1,2941	-6,08	-1,98	389,95	467,5	0	E
Kf 12	0,7009	-5,61	-2,48	350,96	455,5	0	E
Kf13	0,9615	-4,07	-7,15	489,15	720,6	10,6	P
Kf 14	1,4146	-4,34	-6,66	793,65	728,9	22,3	E
Kf 15	0,7745	-5,51	-13,6	644,11	659,7	60,7	E
Kf 16	2,0743	-5,45	-4,08	235,45	18,1	0	E
Kf 17	2,9951	-6,49	-8,03	273,51	333,3	1,9	P
Kf 18	1,2761	-4,28	-6,04	8,21	-	-	E
Kf 19	2,8968	-5,04	-4,03	418,56	482,6	23,9	E
Kf 20	0,3884	-5,63	-1,94	571,37	491,8	0	E
Kf 21	0,6083	-5,62	-4,23	295,41	304,8	0	E
Kf 22	0,7700	-4,21	-5,01	14,61	-	-	P
Kf 23	2,8726	-5,91	-5,08	258,07	269,0	0	E
Kf 24	0,3435	-4,80	1,07	70,17	97,0	0	E

Montpellier, le 02 décembre, 2006

Objet : Rapport de thèse de M^{lle} Emilie Thomassot intitulé « Origine et formation des diamants dans le manteau supérieur : apport d'une systématique multi-isotopique (C,N et S) » présentée pour l'obtention du titre de Docteur de l'Université.

La thèse de M^{lle} Emilie Thomassot s'efforce d'apporter de nouvelles contraintes sur l'origine des diamants dans le manteau supérieur et sur de nombreux points ses efforts sont couronnés de succès.

Les diamants sont des capsules d'échantillonnage du manteau supérieur profond. Etant donné leur robustesse, les inclusions sont donc préservées ouvrant ainsi une fenêtre sans pareil sur la composition du manteau sous continental cratonique. Ils sont aussi au cœur de la problématique des volatiles dans le manteau et apportent des contraintes sur l'ancienneté et les processus de recyclage et donc sur la géodynamique de la planète Terre.

Bien que la recherche sur les diamants ait toujours été active, le sujet est plus que jamais d'actualité. En effet, les moyens d'étude mais aussi l'approche scientifique des diamants ont progressé considérablement ces dernières années. La géochimie est aujourd'hui en pleine mutation et il est clair que c'est seulement par l'intégration d'informations provenant de divers traceurs et de données acquises à plusieurs échelles que nous pouvons comprendre plus finement les mécanismes géologiques. Emilie a tout à fait intégré cette nouvelle approche de la géochimie puisqu'elle nous propose une étude utilisant de multiples traceurs isotopiques caractérisant à la fois le contenu (ici les inclusions de sulfures) et le contenant (la matrice carbonée qui forme le diamant). L'ensemble de ces données est complétée par une étude pétrologique indispensable pour une interprétation éclairée des données isotopiques du Soufre. Toutefois ce type d'approche est coûteuse en temps et exigeante en terme de travail et d'investissement puisqu'elle demande la mise au point, la maîtrise et compréhension de nombreuses techniques analytiques. Emilie s'est toutefois acquittée de sa tâche superbement avec la production de nombreuses données originales et de qualités.

Pour résumer (*ou ce qu'il faut retenir*) j'ai pris beaucoup de plaisir à lire la thèse de Mlle Emilie Thomassot et cela pour deux raisons : la qualité scientifique des travaux présentés et la clarté et la concision avec laquelle ces travaux sont présentés, preuve de maturité scientifique et de la maîtrise du sujet. Le travail de Mlle Emilie Thomassot est excellent et remplit pleinement les exigences scientifiques d'un travail de thèse. Il y a d'ailleurs ici matières à plusieurs articles (au moins 4) dans des revues à fort impact et la promesse de futures études très intéressantes. Au total ce mémoire décrit un travail très original dans ses développements, une méthodologie exigeante dans l'acquisition et l'analyse des données. Emilie Thomassot mérite sans aucune réserve le titre de Docteur de l'Université. J'y ajoute mes félicitations personnelles.

Dans le détail,

Les suggestions et critiques mentionnées ci-dessous n'altèrent en rien le fait que je juge ce travail excellent et prometteur. Ces remarques reflètent au contraire ma curiosité et l'intérêt que le travail d'Emilie a suscité ainsi que le fait que les problématiques abordées ont des répercussions importantes quant au fonctionnement de la terre interne et sur l'interprétation de certaines données géochimiques.

Le manuscrit est articulé autour de 6 chapitres, la présentation, le style est en général bon, toutefois quelques inégalités existent, le chapitre 6 est d'une qualité remarquable, clair, concis avec un raisonnement bien amené et facile à suivre, un modèle de discussion. Par contre la première partie du chapitre 5 est décevante compte tenue de l'excellente qualité des autres chapitres (voir plus bas).

Toutefois il me semble aisé de rectifier le tir et de hisser cette section au niveau des autres chapitres. Une seule critique majeure, et j'en suis désolé tant j'aurais aimé donné un 20 sur 20 à ce travail. Cette critique concerne le fait que la thèse ne présente pas de diagrammes alliant les données des compositions des sulfures avec le $\delta^{34}\text{S}$ et/ou $\Delta^{33}\text{S}$, ni de graphiques combinant $\delta^{34}\text{S}$ vs. $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{15}\text{N}$. C'est extrêmement regrettable surtout que le titre et la présentation de l'étude laissaient espérer tout le contraire.

Chapitre 1, Introduction générale

Ce chapitre présente des notions générales sur le manteau les diamants et leurs inclusions ainsi que sur les grands traits des compositions isotopiques des diamants et de leur inclusion. En général, la présentation est bonne, les concepts présentés très clairs, peut être trop. Par exemple, la présentation de l'origine des Eucrites, j'ai eu un peu de mal à être convaincu. L'argumentation est ici un peu faible et dans une seule direction, c'est peut être un peu tôt dans votre thèse pour être aussi catégorique. Je vous accorde qu'une très large proportion de la communauté favorise cette hypothèse (pas toujours d'ailleurs pour des raisons purement scientifiques). Mais je vous rappelle cette citation de Mark Twain (que j'affectionne particulièrement) « Whenever you find you are on the side of the majority, it is time to pause and reflect ». Je ne suis certainement pas un défenseur de l'origine cumulative, pour dire vrai je n'ai pas encore d'idées arrêtées sur la question, je suis sensible à l'argumentation des pro-subduction, mais je note aussi que certaines des objections du camp 'cumulat' sont aussi recevables. Pour résumer, je pense que cette partie qui me semble importante pour la suite de votre thèse devrait être plus équilibrée. Il faudrait étoffer les arguments et quelques points de discussion devraient être avancés. Les références aux travaux dans ce domaine sont un peu faibles, note, Dorit Jacob (pro-subduction) a récemment réalisé un assez bon review sur le sujet. La partie IV « Etat des lieux et but de ce travail » est bienvenue. J'aurais aimé trouver aussi à ce stade un tableau récapitulatif des caractéristiques minéralogiques, chimiques et isotopiques des éclogites et des péridotites vue à travers les diamants et ses inclusions. Pour être plus explicite, je trouve un grenat, un cpx, un sulfure en inclusion, quels sont les paramètres, les valeurs limites (selon la littérature) qui me permettront de discriminer entre type-P ou type-E ? J'ai la composition isotopique du diamant (C,N), ou de l'inclusion (O, S) comment puis-je déterminer la paragenèse de ce diamant ?

Chapitre 2, Techniques analytiques

Ce chapitre est clair et bien illustré, les différents tenants et aboutissants des techniques utilisées sont présentés et explicités ce qui montre que Emilie maîtrise ces techniques.

Chapitre 3, Framésites

Les framésites ont toujours excité ma curiosité, j'ai trouvé dans ce chapitre de nombreuses informations. Ce travail présente une bonne progression et les conclusions sont significatives et supportées par les données. Je retiens la similitude avec les diamants octaédriques, le fort taux d'agrégation du nitrogène impliquant un temps de résidence important et cette très énigmatique mais intéressante observation que les paragenèses des minéraux silicatés sont de deux types. Toutefois, une remarque, la coexistence à

l'échelle du cm de filon ou flamme websteritique et/ou wherlitiques dans des harzburgites et/ou lherzolites est bien connue dans le manteau (xenolites, massifs) et est expliquée par la percolation réaction de magmas.

Chapitre 4, Etude multi-isotopique d'une série de diamants cogénétiques, \une très belle étude bien menée et qui est arrivée à maturité comme le montre la qualité du manuscrit. Je suis donc persuadé de la prochaine acceptation de ce manuscrit à EPSL, revue de qualité et de haut rang.

Chapitre 5, Etude géochimique des diamants à inclusion de sulfure

Ce chapitre est divisé en 3 sections : pétrologie des sulfures, composition isotopique du S, C et N et discussion. Les trois parties sont de qualités très inégales.

Pétrologie des sulfures : c'est à mon sens la partie la plus faible, la moins bien organisée du manuscrit., La présentation est de qualité irrégulière et pas à la hauteur des autres parties, la mise en page à revoir. L'anglais est un peu « rough ». Tout cela confère un aspect brouillon à cette partie. De plus, il y a un manque de hiérarchisation des données et aucun fait saillant n'est mis en avant. La différence et/ou similitude entre sulfure Eclogitique et Péridotitique est complètement perdue dans la masse des données et informations. Dans cette profusion d'informations je n'ai pas été capable de saisir/comprendre comment vous justifiez votre dichotomie entre les sulfures de type E et P. Les dichotomies à base de la teneur de Ni (12, 18 ou 20%) utilisés dans le monde du diamant ne sont pas du tout justifiées vis à vis de l'hétérogénéité compositionnelle que l'on peut observer dans le manteau. Les figures ne permettent pas vraiment la comparaisons entre les données des sulfures des différentes mines, et aucune comparaison avec les données de la littérature n'est faite. Par exemple, les figures utilisées ne permettent pas la différence entre P- et E-sulfures, mais aussi aucune comparaison avec les sulfures mantelliques résiduels et métasomatiques (xenolithes/massifs) des éclogites des basaltes n'est faite, La minéralogie et pétrologie des sulfures est obscurcie par les processus de basse température, il est donc nécessaire de synthétiser, « d'extraire la substantifique moelle » et de présenter les points communs et les différences entre d'une part les différentes mines et surtout entre les E- et P-sulfures. Il est d'ailleurs impératif à ce propos que vous calculiez la composition 'bulk' de certains grains de sulfures que vous jugez représentatifs. Vous avez des photos de bonne qualité (toutefois la plupart n'ont pas d'échelle – à rectifier) et les analyses sondes de la plupart des phases constituantes, un traitement d'image ou un comptage sur canevas vous donnera les proportions modales de chaque phase. Ces estimations une fois combinées avec les analyses ponctuelles, vous permettent d'estimer la composition globale d'au moins quelques grains représentatifs (pour vos prochaines études pensez à l'imagerie WDS/EDS).

La partie *composition isotopique* contraste fortement avec la précédente, au niveau du style. La mise en page et la qualité des illustrations sont bien meilleures. Surtout on retrouve une certaine rigueur scientifique quant à la présentation des données, les caractéristiques des données sont identifiées, hiérarchisées et mises en exergues. *Composition isotopique du Souffre* - La présentation des données est claire et concise, les illustrations simples et concises. Mais le lien avec la section précédente est quasi inexistant. Pourquoi les données isotopiques ne sont-elles pas discutées en fonction des informations pétrographiques et géochimiques que vous avez obtenu précédemment sur ces mêmes sulfures. Des graphiques S/M , Ni/(Fe+Ni), (Cu/(Cu+Fe), Cr wt.% vs $\delta^{34}\text{S}$ et/ou $\Delta^{33}\text{S}$ s'imposent. *Composition isotopique du C* - Présentation claire et concise des données, le style est fluide les diagrammes clairs. Une



petite remarque, je ne suis, à ce stade, pas 100% convaincu de la pertinence de la remarque #2 page 139 (cette étude vs. P. Deines). Il s'agit peut-être simplement d'un artefact d'échantillonnage. En tout cas sans explication plus poussée on ne voit pas très bien où vous voulez en venir. Le résultat est que l'on aurait tendance à penser que votre échantillonnage est incomplet. La partie concernant la concentration et composition isotopique du N est aussi de qualité.

Discussion

En général la discussion est claire et bien articulée, les arguments sont bien amenés, les points forts sont soulignés. La rigueur scientifique est maintenue, puisque des interprétations alternatives sont discutées. Un seul bémol, je n'adhère pas à votre façon d'estimer les temps de résidence des diamants (nous en discuterons de vive voix). Il y a d'ailleurs à ce sujet un certain manque de cohérence puisque vous parlez ensuite (Chapitre 6) de protogénéticité des inclusions. Il serait donc judicieux de présenter-discuter l'effet sur vos conclusions d'un temps de résidence très court (ex. 10, 1Ma) sur l'interprétation en terme de température des états d'agrégation. Toutefois l'impact de cette estimation est assez marginale pour l'étude.

Chapitre 6 : Discussion Générale

Ce chapitre est excellent avec un E majuscule, clair, concis, les arguments sont hiérarchisés, les observations sont rappelées, des idées intéressantes sont développées, la densité des conclusions est impressionnante (un grand bouquet final). J'ai trouvé dans ce chapitre de nombreuses réponses aux questions que je me posais à la lecture des chapitres précédents. Par contre, les informations de la pétrologie des sulfures ne sont ni utilisées ni discutées dans cette partie. La partie V, concernant, l'âge des sulfures est intéressante. En effet, l'une des conséquences d'importance de votre travail concerne la relation entre l'âge des sulfures et l'âge de formation des diamants. Bien que la conclusion finale de cette discussion soit justifiée, il y a tout de même quelques « barbarismes » et problèmes d'interprétation qui devraient être corrigés afin de justifier au mieux vos conclusions, la bibliographie est un peu spartiate, voir squelettique.

Dr. Olivier Alard
Chargé de Recherche au CNRS
oolard@dstu.univ-montp2.fr
Tel : 04 67149311
Fax : 04 67143603

Marc Chaussidon
CRPG-CNRS
BP 20, 54501 Vandoeuvre-lès-Nancy
tel : 03 83 59 42 25, fax : 03 83 51 17 98
email : chocho@crpg.cnrs-nancy.fr

Nancy le 21 novembre 2006,

Rapport sur le mémoire de thèse intitulé "Origine et formation des diamants dans le manteau supérieur: apport d'une systématique multi-isotopique (carbone, azote, soufre)" présenté par Emilie Thomassot pour l'obtention du titre de Docteur (spécialité Géochimie fondamentale et appliquée) de l'Université Paris VII-Denis Diderot.

Cette thèse est consacrée à l'étude de l'origine et du mode de formation des diamants à partir d'une étude détaillée de leur composition isotopique (C et N) et de celle de leurs inclusions sulfurées (S). Un échantillonnage assez exceptionnel a été réuni pour cette thèse, échantillonnage qui comprend un xénolithe de péridotite contenant plus de 50 diamants, des diamants polycristallins (framésite) et enfin trois suites de diamants à inclusions de silicates et de sulfures. Les résultats obtenus permettent de renforcer l'idée d'une origine métasomatique des diamants et montrent le découplage qui existe entre les caractéristiques géochimiques des inclusions sulfurées et de leurs diamants. Ces résultats remettent en cause certaines des idées sur l'origine des diamants et remettent en cause l'idée d'un synchronisme entre le diamant et ses inclusions, ce qui a des conséquences importantes sur par exemple la datation des diamants.

Le mémoire présenté est composé de six chapitres. Le premier chapitre est une introduction générale qui résume ce que l'on sait de la géochimie des diamants ($[N]$, $\delta^{15}N$ et $\delta^{13}C$) et de leurs inclusions silicatées et sulfurées et qui présente les objectifs de cette thèse. Le deuxième chapitre détaille les techniques analytiques utilisées et leurs calibrations (sonde ionique pour les isotopes du soufre, spectroscopie infrarouge pour l'N, extraction du C et de l'N et spectrométrie de masse, analyse par sonde électronique des concentrations des éléments majeurs et des traces dans les sulfures). Le troisième et le quatrième chapitres traitent respectivement de l'étude ($[N]$, $\delta^{15}N$ et $\delta^{13}C$) des diamants polycristallins et de celle des diamants du xénolithe de péridotite DO40. Le cinquième chapitre concerne l'étude des diamants à inclusions de soufre avec tout d'abord une étude très détaillée de la minéralogie et pétrologie des sulfures, puis une étude couplée de la géochimie des diamants ($[N]$, $\delta^{15}N$ et $\delta^{13}C$) et des sulfures ($\delta^{34}S$ et $\Delta^{33}S$). Le dernier chapitre résume toutes les observations et essaye de les replacer dans un même modèle de formation des diamants à partir d'un fluide,

ce qui permet de mieux comprendre le découplage observé dans certains cas entre les signatures géochimiques des inclusions sulfurées et celles de leurs diamants hôtes.

La première chose importante à souligner après la lecture de ce manuscrit me semble à l'évidence être le travail analytique considérable qui a dû être fourni par Emilie Thomassot pour arriver à accumuler toutes les données qui sont présentées. Ces analyses sont longues et doivent être faites de manière particulièrement soignée si l'on veut pouvoir les utiliser au mieux. La rédaction du mémoire montre qu'Emilie Thomassot domine l'ensemble de ces techniques même si elle est bien sur plus spécialisée dans l'analyse des compositions isotopiques du C et de l'N.

La deuxième chose que je veux souligner est la grande qualité du manuscrit et de la rédaction, même si les différents chapitres sont à des états d'avancement différents. La rédaction de chaque chapitre sépare bien les observations de leurs interprétations. Les figures sont élaborées. Beaucoup de soin a été apporté à la rédaction du manuscrit et on a le sentiment que chaque argument a été longuement pesé avant d'être présenté. Le chapitre IV contient un manuscrit soumis à *Earth Planet Science Letters* et le chapitre V contient deux sous chapitres qui feront la matière de deux autres manuscrits à soumettre.

Sur le plan scientifique, ce travail de thèse apporte des données vraiment nouvelles sur plusieurs aspects (origine des diamants, géochimie du manteau, cycle du soufre). Le premier grand mérite est la valeur statistiquement significative que l'on peut accorder aux résultats, ce qui est particulièrement important dans le cas des compositions isotopiques des diamants et de leurs inclusions puisqu'il faut à la fois déterminer les gammes totales de variation mais aussi les moyennes des distributions et les formes des distributions. Il me semble ensuite que les résultats concernant les diamants du xénolithe de péridotite sont les premiers à indiquer aussi fortement (je suis presque complètement convaincu !) une distillation du fluide à partir duquel les diamants se forment. Ce mode de formation des diamants pourrait être étendu aux diamants en général ce qui, bien sur, a de fortes implications sur l'origine des variations de compositions isotopiques du C et de l'N des diamants.

En ce qui concerne les diamants à inclusions de sulfure, les résultats d'Emilie Thomassot apportent plus qu'une simple confirmation des quelques données précédentes de James Farquhar. Pour la première fois il est possible d'étudier avec une statistique suffisante les relations entre la paragenèse silicatée, la paragenèse sulfurée et les compositions isotopiques du C, de l'N et du S. Les résultats sont très nouveaux puisqu'ils montrent qu'il n'y a pas de relation simple entre ces différents paramètres et que les diamants et leurs inclusions ont très probablement des origines et des âges très différents. La minéralogie et géochimie fine des sulfures apporte des informations nouvelles sur les conditions d'oxydo-réduction de la formation des sulfures et sur leur histoire temps-température. Les compositions isotopiques du soufre confirment l'idée de la présence d'un composant de surface subducté mais dans le détail posent aussi beaucoup de questions (découplage ou pas entre $\delta^{34}\text{S}$ et $\Delta^{33}\text{S}$, origine de

ces variations, formation des sulfures, bilan du soufre, relation entre minéralogie et composition isotopique des sulfures ...).

En conclusion j'ai particulièrement apprécié la lecture de ce manuscrit de thèse qui m'a convaincu sur bien des aspects. Le travail est un travail de grande qualité et qui est allé au fond des choses et apporte une vue originale (et convaincante) de l'origine des diamants et de leurs inclusions. C'est un travail qui fera date. Il ne fait pas le moindre doute que le manuscrit présenté par Emilie Thomassot justifie la soutenance de cette thèse devant un jury en vue de l'obtention du titre de Docteur de l'Université Paris VII-Denis Diderot.

Marc Chaussidon
DR CNRS

REMERCIEMENTS

Avant de présenter au lecteur le travail de recherche réalisé durant mon doctorat, je voudrais remercier chaleureusement ceux qui l'ont imaginé, l'ont rendu possible ainsi que celles et ceux qui m'ont assistée, encouragée et supportée (!!!) durant sa réalisation.

Merci tout d'abord à Marc Javoy qui m'a ouvert les portes de son laboratoire, et m'a permis d'entrer dans une équipe scientifique remarquable par son dynamisme, son professionnalisme mais aussi et surtout par sa bonne humeur.

En tête du peloton de cette équipe, mes plus sincères remerciements vont à Pierre Cartigny qui a posé les jalons de ce travail et qui m'a généreusement transmis son savoir sur les diamants, ma poussée dans les côtes et a montré une disponibilité sans faille même dans les moments les plus critiques : merci Pierrot. Merci également à Jeff Harris qui a fourni les diamants nécessaires à ma recherche et a soutenu activement tous mes projets.

Il faudrait ensuite un chapitre entier pour rendre à chaque membre de l'équipe le petit morceau de thèse qui lui revient... Michel Girard et Jean-Jacques Bourrand pour une assistance technique de chaque jour ; mes collègues de bureau, si patients et toujours encourageants : Fabien Dufaut (mon compagnon de galère), Karine Rivé (relecture, chanson du jour et sourires rassurants), et Christophe Thomazo (qui a, entre autre, effacé les doutes existentiels de dernière minute) ; mes collègues de labo qui ont tous apporté leur soutien à ce travail et/ou à mon moral : Isabelle Martinez, Magalie Ader, Svetlana Shilobreeva, Guillaume Landais, Françoise Pineau, Pierre Agrinier, Sandra Panzolini, Nelly Assayag, Vincent Busigny, Magalie Bonifacie, Christelle Roudaut, Véronique Woule Ebongue, Médéric Palot, et Karine Leblanc.

Ce travail est également le résultat de nombreuses collaborations scientifiques rendues possibles par l'implication de plusieurs groupes très motivés très motivants:

- Le service d'analyse par Microsonde électronique et MEB (Frédéric Couffignal, Michel Fialin et Omar Boudouma)
- L'équipe sonde ionique du CRPG de Nancy pour la mise en place d'un protocole d'analyse des compositions isotopiques du soufre en multi-collection (Claire Rollion-Bard, Michel Champenois et Denis Mangin)
- Le laboratoire MAGIE, pour l'extraction de sulfure (Albert Jambon, Madeleine Lenoble, Christelle Sanloup Olivier Kachnic et Dominique Badia-Fuchs)
- L'équipe de Minéralogie du Muséum d'Histoire Naturelle de Paris pour l'étude pétrographique des inclusions (Benjamin Rondeau, Gabriel Carlier et Violaine Sauter)

- Laboratoire Pierre Sue pour les analyses à la sonde protonique (Hélène Bureau et Charlotte Gondé)

Merci aussi et surtout à mes amis (Anne, Catherine et Anne-lise pour 4 douces années à l'IPG, les copains du 13ieme, la compagnie de la rue kléber, les verfeuilleois, les amis de Monteze, Peter et Anne Marie) et ma famille.

Enfin, je tiens à remercier Claude Jaupart, Marc Chaussidon, Jean-Pierre Lorand, et Olivier Alard d'avoir accepté d'évaluer ce travail et d'y apporter des critiques constructives.