



**HAL**  
open science

# Incorporation du Plomb dans des matrices d'intérêt géophysique et environnemental

Julien Dubrail

► **To cite this version:**

Julien Dubrail. Incorporation du Plomb dans des matrices d'intérêt géophysique et environnemental. Autre. Université Paris-Est, 2009. Français. NNT : 2009PEST1044 . tel-00581558

**HAL Id: tel-00581558**

**<https://theses.hal.science/tel-00581558>**

Submitted on 31 Mar 2011

**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.

UNIVERSITÉ PARIS-EST

## THÈSE

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR de l'Université de PARIS-EST**

Spécialité : **Géomatériaux**

préparée au laboratoire **des Géomatériaux et Géologie de l'Ingénieur**

dans le cadre de l'École Doctorale **ICMS**

présentée et soutenue publiquement

par

**Julien Dubrail**

le 14 Décembre 2009

Titre:

**Incorporation du Plomb dans des matrices d'intérêt géophysique et  
environnemental**

Directeur de thèse: **Laurent Gautron**

Co-directeur de thèse: **François Farges**

Jury

Dr. Julien Haines,	Rapporteur
Dr. Jean-Paul Itié,	Rapporteur
Dr. Alexis Markovits,	Examineur
Dr. Laurent Gautron,	Directeur de thèse
Pr. François Farges,	Co-directeur de thèse



# Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier mes directeurs de thèse Laurent Gautron et François Farges pour m'avoir suivi depuis mes stages de maîtrise et de DEA, fait découvrir le monde de la minéralogie physique et environnementale, pour avoir initié cette étude et de m'avoir conduit tout au long de cette thèse. Je voudrais tout particulièrement les remercier pour les efforts et la patience dont ils ont du faire preuve pour m'encadrer.

J'ai eu la chance de rencontrer de nombreuses personnes au cours de cette thèse, je ne peut hélas pas toutes les citer car elles sont trop nombreuses. Je m'en excuse mais j'exprime ma gratitude pour leurs contributions.

Avant tout, je remercie Michel Madon et Mehmet Oturan de m'avoir accueilli d'abord au sein du DEA Géomatériaux puis en thèse dans le laboratoire des Géomatériaux.

Je remercie Julien Haines d'avoir accepté d'être rapporteur de cette thèse. Une grande partie de cette thèse est basée sur ses travaux et je suis heureux qu'il juge de ce travail. Je salue également son courage pour avoir bravé les grèves de transport parisiennes pour assister à la soutenance.

Je remercie Jean-Paul Itié que j'ai eu la chance de rencontrer cet été au cours de XAFS14 et aussi en formation cellule diamant d'avoir accepté d'être également rapporteur de cette thèse.

Je suis très reconnaissant envers toute l'équipe de minéralogie physique du Laboratoire Magmas et Volcans de Clermont-Ferrand qui m'a accueillie à de nombreuses reprises pour mes manip en presse multi-enclumes : Nathalie Bolfan-Casanova, Tahar Hammouda qui m'ont formé à la presse multi-enclumes, Audrey Martin aujourd'hui post-doc à la NASA toujours présente en cas de besoins et Denis Andrault pour les nombreux projets ESRF

et Bayreuth que nous avons écrit ensemble et que nous n'avons malheureusement pas pu mener.

Je remercie le professeur Artem Oganov pour sa collaboration sur la partie calculs et pour m'avoir donné accès à ses ressources de calcul lorsqu'il faisait partie de L'ETH Zurich. Tout naturellement, je remercie le Dr. Alexis Markovits du Laboratoire LCT de Paris VI qui nous a permis de compléter nos calculs et d'être examinateur de cette thèse.

Je remercie également Sakura Pascarelli et Manuel Munoz de l'ESRF pour les discussions qu'on a eu ensemble, le temps et l'aide qu'ils m'ont fourni sur notre projet qui n'est pas passé. Je ne désespère pas qu'on y arrive un jour !

Un grand merci à Stephan Borenstajn du laboratoire LISE Paris VI pour les heures d'analyses MEB passées ensemble et surtout pour sa grande compétence technique. Merci aussi à Michel Fialin et Frédéric Couffignal du Laboratoire CAMPARIS Paris VI pour leur aide pendant les analyses en microsonde.

Merci à Mark Jessell et Paul Bons de la Third Marie Curie Summerschool (2007), ils m'ont permis de découvrir un pays grandiose : le Portugal en compagnie de doctorants du monde entier.

Plus généralement, je remercie tout le laboratoire des Géomatériaux et Géologie de l'Ingénieur de l'Université de Marne-la-Vallée : Stéphanie, Rossana, Martine, Valérie, Eric pour m'avoir accueilli pendant toutes ces années, pour l'ambiance chaleureuse quotidienne au labo et surtout pour leur soutien qui m'a de nombreuses fois été nécessaire pour aller de l'avant. Mention spéciale pour Gilles Catillon, le personne la plus fun du labo ! et aussi une grande source de motivation pour tous les thésards. Je n'oublie pas les gens de la télédétection : Bénédicte et Pierre-Louis.

Je doit remercier tout spécialement une personne : Steeve Gréaux, compagnon de route avec qui j'ai beaucoup aimé travailler en manips de presse multi-enclumes et qui est toujours présent pour répondre à mes questions même depuis le Japon.

Je salue les anciens et nouveaux thésards du Labo : tout d'abord mes compagnons d'étude depuis la Licence Physique et Applications jusqu'à la thèse : Nicolas et Cédric. Les petits nouveaux : Karim, Johann, Clélia, Jessica et Caroline. Leurs différentes facéties ont égayé toutes mes journées passées au laboratoire.

Enfin, mes pensées sont pour mes parents et mes frères qui m'ont toujours soutenu dans la vie en général et dans mes études.





# Table des matières

Remerciements . . . . .	iii
Table des matières . . . . .	vii
Table des figures . . . . .	xi
Liste des tableaux . . . . .	xix
<b>Introduction</b>	<b>23</b>
<b>1 Contexte de l'étude</b>	<b>33</b>
1.1 Contexte Géophysique . . . . .	33
1.1.1 Le Globe Terrestre . . . . .	33
1.1.2 Le Plomb dans le Globe Terrestre . . . . .	39
1.1.3 Les hôtes possibles du Pb dans le manteau . . . . .	46
1.1.4 La pérovskite calcique, composition et structure . . . . .	47
1.1.5 La Phase CAS, composition et structure . . . . .	48
1.2 Contexte Environnemental . . . . .	50
1.2.1 Toxicité du Plomb . . . . .	50
1.2.2 le Plomb dans la nature . . . . .	50
1.2.3 Les sources d'expositions au Plomb . . . . .	50
1.2.4 Le Plomb et les déchets nucléaires . . . . .	51
1.2.5 Les Zircons . . . . .	51
1.2.6 Les Monazites . . . . .	54
<b>2 Méthodes expérimentales</b>	<b>59</b>
2.1 Matériaux de départ . . . . .	59
2.2 Synthèses HP-HT - La Presse Multi-Enclumes . . . . .	66
2.3 Analyses et Observations . . . . .	70
2.3.1 Microscope Electronique à Balayage (MEB) . . . . .	70
2.3.2 Microsonde électronique . . . . .	74
2.3.3 Micro-Diffraction des Rayons X . . . . .	75
2.3.4 Spectroscopie d'Absorption des Rayons X . . . . .	78



<b>3</b>	<b>Localisation du Plomb dans le manteau terrestre</b>	<b>91</b>
3.1	Description des expériences . . . . .	91
3.2	Le plomb dans le manteau Pyrolitique . . . . .	92
3.2.1	Incorporation du plomb dans les phases du manteau inférieur . . . . .	92
3.2.2	Incorporation du plomb dans les phases du manteau supérieur . . . . .	110
3.3	Le plomb et les phases des plaques en subduction . . . . .	112
3.3.1	Incorporation du Pb dans la phase CAS . . . . .	112
3.3.2	Etude du plomb au contact d'anorthite $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ . . . . .	117
3.3.3	Etude du comportement à HP-HT d'un feldspath de plomb . . . . .	120
3.4	Le plomb au contact de soufre dans le manteau terrestre . . . . .	123
3.4.1	étude du partage du plomb dans un système de type MORB . . . . .	123
3.4.2	étude du partage du plomb entre la Ca-pv et des sulfures métalliques . . . . .	128
3.5	Conclusion . . . . .	132
<b>4</b>	<b>Le Plomb dans les analogues naturels des matrices de stockage</b>	<b>137</b>
4.1	Introduction . . . . .	137
4.2	Étude de composés de référence . . . . .	138
4.2.1	Données enregistrées à SSRL (10.2) et SLS (X05) : modes macro et micro . . . . .	139
4.2.2	Calculs avec le code FEFF . . . . .	141
4.2.3	Calculs XANES sur les composés de référence de Pb . . . . .	142
4.3	Etude antérieure sur l'environnement local de U et Th dans la Monazite et le Zircon . . . . .	164
4.4	Le plomb dans la Monazite . . . . .	165
4.4.1	Etat Redox du plomb dans la Monazite . . . . .	166
4.4.2	Environnement local du plomb dans la monazite . . . . .	167
4.5	Le plomb dans le Zircon . . . . .	172
4.6	Conclusion . . . . .	172
<b>5</b>	<b>Evolution structurale de <math>\text{PbO}_2</math> à hautes pressions</b>	<b>177</b>
5.1	Introduction aux calculs Ab-initio - La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) . . . . .	177
5.1.1	Les deux Théorèmes de Hohenberg et Kohn . . . . .	178
5.1.2	l'Approche de Kohn-Sham . . . . .	179
5.1.3	L'approximation de la densité locale . . . . .	180
5.1.4	Procédure d'auto-cohérence . . . . .	181
5.1.5	Pseudopotentiels . . . . .	183
5.2	Etudes antérieures sur $\text{PbO}_2$ et les composés $\text{AO}_2$ . . . . .	183
5.3	Calculs ab-initio avec le code VASP . . . . .	185
5.3.1	méthodologie et paramètres de départ . . . . .	186

---

5.3.2	Résultats des Calculs . . . . .	188
5.3.3	Calcul de l'enthalpie libre de Gibbs . . . . .	199
5.3.4	Equations d'état (Birch-Murnaghan) . . . . .	200
5.3.5	Conclusion . . . . .	206
	<b>Conclusion générale</b>	<b>211</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>217</b>
	<b>A Publications et Communications</b>	<b>227</b>
	<b>B fichier de calcul FEFF utilisé pour les références cristallines de Pb</b>	<b>235</b>
	<b>C Liste des échantillons</b>	<b>241</b>
C.1	Monazites . . . . .	241
C.2	Zircons . . . . .	241
C.3	Calcul de la dose reçue par un échantillon . . . . .	242
C.4	Analyse chimique par Microsonde électronique . . . . .	243
	<b>D Structures Cristallines pour les calculs ab-initio</b>	<b>245</b>
D.1	rutile . . . . .	245
D.2	CaCl <sub>2</sub> . . . . .	246
D.3	Fluorite modifiée . . . . .	247
D.4	Zircone-Pbca . . . . .	248
D.5	Cotunnite . . . . .	251
D.6	Post-cotunnite . . . . .	253



# Table des figures

1.1	Composition minéralogique du manteau terrestre d'après <a href="#">Fiquet (2001)</a> . . .	35
1.2	Diagramme schématique des différents modèles géochimiques de convection. D'après <a href="#">Tackley (2000)</a> . . . . .	38
1.3	Illustration du Paradoxe du Plomb d'après <a href="#">Hofmann (2003)</a> . Compilation de données des rapports isotopiques des basaltes OIB et MORB . . . . .	42
1.4	Diagramme schématique des processus de formation des HIMU. Les fluides riches en soufre sont extraits du noyau externe probablement avec d'autres éléments légers au cours du refroidissement de la Terre. Les sulfures échangent des isotopes de Pb avec la croûte océanique subduite à la frontière manteau-noyau ou avec la Ca-pv durant leur ascension dans le manteau inférieur obtenant ainsi leurs caractéristiques HIMU. Figure tirée de l'article de <a href="#">Yurimoto et al. (2004)</a> . . . . .	46
1.5	Modèle structural d'une pérovskite calcique quadratique de groupe d'espace P4/mmm dessiné par Steeve Gréaux d'après l'étude de Shim et al., 2002 . .	48
1.6	(a) Echantillon de zircon naturel (b) Structure cristalline du zircon représentée à l'aide du logiciel CrystalMaker . . . . .	52
1.7	(a) Echantillon de monazite naturelle (b) Structure cristalline de la monazite représentée à l'aide du logiciel CrystalMaker . . . . .	55
2.1	Diagramme ternaire CaO-SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , la fusion du mélange de composition Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub> est atteinte entre 1300 et 1400°C . . . . .	61
2.2	Dispositif expérimental de la presse multi-enclumes 1000T du Laboratoire Magmas et Volcans de l'Université Clermont-ferrand. . . . .	67
2.3	Transmission dans un module de type Walker de la pression par les deux différents étages d'enclumes avec l'octaèdre transmetteur de pression au milieu. . . . .	68
2.4	Module en cours de préparation. L'octaèdre est au centre des cubes, on peut voir les joints de pyrophyllite autour des sommets tronqués des cubes entourer l'octaèdre . . . . .	69
2.5	Octaèdre en fin de préparation avant la synthèse HP-HT (a) et en fin de expérimentation (b) après 12h à 18 GPa et 1700°C . . . . .	70
2.6	Schéma d'un Octaèdre plein . . . . .	70

2.7 Composants du Microscope électronique à Balayage . . . . .	71
2.8 Interaction Rayonnement - Matière au MEB . . . . .	72
2.9 Poire d'interaction Microscope électronique à Balayage . . . . .	73
2.10 Schéma des composants de la Microsonde électronique de Castaing . . . . .	75
2.11 Schéma illustrant la loi de Bragg pour deux plans parallèles : $2d\sin\theta=n\lambda$ , où $\lambda$ est la longueur d'onde des rayons X incidents et $n$ est l'ordre de la diffraction	76
2.12 Microdiffractromètre D8 DISCOVER équipé du logiciel GADDS de Bruker AXS . . . . .	77
2.13 les phases à analyser sont ciblées à l'aide d'une camera équipé d'un pointeur avec visée laser . . . . .	78
2.14 absorption du faisceau de rayons X d'après Rehr and Albers (2000) . . . . .	80
2.15 Spectre d'absorption des rayons X au seuil $L_{III}$ du Plomb - Mise évidence des régions du pré-seuil, du XANES et de l'EXAFS . . . . .	82
2.16 Transformée de Fourier de PbS d'un calcul théorique avec le code de calcul FEFF - Le différents pics représentent les différents contributions des atomes voisins du Pb central au spectre EXAFS . . . . .	85
2.17 analyse EXAFS de PbO par transformation continue en ondelettes de Cau- chy - en bas, on trouve le spectre EXAFS pondéré par $k^3$ . à gauche, la magnitude de la transformée de Fourier et au centre le module de la CCWT où on observe différentes "arêtes" dans l'espace $(k,R')$ . . . . .	88
3.1 Vue globale (en encart) et Détail des phases de l'échantillon MA-530 : Gr + UO <sub>2</sub> + PbO <sub>2</sub> (6 h de Chauffage) - On observe l'incorporation du Pb dans les phases CAS et Ca-pv ainsi que la formation d'une phase annexe de type Pb,Al,Si,O. . . . .	94
3.2 Analyse EDX de la phase de type Ca-pv de l'échantillon MA-530 et compo- sition correspondante en pourcentage massique d'oxydes. . . . .	95
3.3 Analyse EDX de la phase de type CAS obtenue sur un grain de compo- sition homogène de l'échantillon MA-530 et composition correspondante en pourcentages massiques d'oxydes. . . . .	98
3.4 Vue en détail d'une cellule de diffusion du Pb dans la CAS de l'échantillon MA-530 : Gr + UO <sub>2</sub> + PbO <sub>2</sub> (18 GPa, 1700°C - 6 h de chauffage) - On peut observer trois contrastes de densité dans cette cellule, notées A, B et C dans un ordre croissant de concentration en plomb. ( $AC=x=3,18 \mu m$ ) . . . . .	99
3.5 Phase Ca-pv proche du grain de CAS de composition homogène de l'analyse 3.3. . . . .	101
3.6 Analyse EDX de la phase de type Pb,Al,Si,O de l'échantillon MA-530 et composition correspondante en pourcentages massiques d'oxydes. . . . .	102
3.7 Cliché de diffraction obtenu sur l'échantillon MA-530 : Gr+UO <sub>2</sub> +PbO <sub>2</sub> par microdiffraction des rayons X. . . . .	104

3.8	Détail des phases de l'échantillon MA-802 : Gr+UO <sub>2</sub> +ThO <sub>2</sub> +PbO <sub>2</sub> (12h de Chauffage) - On observe l'incorporation du Pb dans les phases CAS et Ca-pv ainsi que la formation d'une nouvelle phase annexe de type Pb,Al,Si.	106
3.9	Analyse EDX de la phase de type Ca-pv de l'échantillon MA-802 et composition correspondante en pourcentages massiques d'oxydes.	106
3.10	Analyse EDX de la phase de type CAS de l'échantillon MA-802 et composition correspondante en pourcentages massiques d'oxydes.	107
3.11	Spectre EDX de la nouvelle phase silicatée riche en Pb et Al de l'échantillon MA-802 et composition de cette phase en pourcentages massiques d'oxydes.	108
3.12	Vue globale des phases de l'échantillon MA-660 : Diopside + PbO <sub>2</sub> (6h de Chauffage) - On observe la formation de deux phases ayant incorporé du Pb.	110
3.13	Analyse EDX de la phase de type Pb, Mg, Si, O riche en Pb de l'échantillon MA-660 et composition correspondante en pourcentages massiques d'oxydes.	111
3.14	Analyse EDX de la phase de type diopside riche en Pb de l'échantillon MA-660 et composition correspondante en pourcentages massiques d'oxydes.	112
3.15	Schéma représentant l'assemblage des matériaux de départ de l'échantillon MA-808.	113
3.16	Vue globale des phases de l'échantillon MA-808 : CAS + PbO <sub>2</sub> (12h de chauffage à 1500°C - P=14 GPa).	114
3.17	Détail des phases de l'échantillon MA-903 : CAS+PbO <sub>2</sub> (12h de chauffage à 1500°C - P=14 GPa) - On observe l'incorporation du Pb dans la phase CAS ainsi que la formation d'une phase proche en composition de la Ca-pv (Les points blancs correspondent à des morceaux de la capsule en Pt).	115
3.18	Analyse EDX de la phase de type CAS de l'échantillon MA-903 et composition correspondante en pourcentages massiques d'oxydes.	116
3.19	Analyse EDX de la phase proche de type Ca-pv de l'échantillon MA-903 et composition correspondante en pourcentages massiques d'oxydes.	117
3.20	Détail des phases de l'échantillon MA-811 : Anorthite + PbO <sub>2</sub> -14GPa (12h de chauffage à 1500°C) - On observe l'incorporation du Pb dans la phase CAS.	118
3.21	Analyse EDX de la nouvelle phase de type CAS de l'échantillon MA-811 : Anorthite + PbO <sub>2</sub> - 14GPa, 1500°C (12h de Chauffage) et composition correspondante en pourcentages massiques d'oxydes.	119
3.22	Détail des phases de l'échantillon MA-813 : Anorthite + PbO <sub>2</sub> - 17GPa, 1700°C (12h de Chauffage) - On observe l'incorporation du Pb dans les phases CAS ainsi que la formation d'une phase proche en composition de la Ca-pv.	119
3.23	Analyse EDX de la nouvelle phase de type CAS de l'échantillon MA-813 : Anorthite + PbO <sub>2</sub> - 17GPa, 1700°C (12h de Chauffage) et composition correspondante en pourcentages massiques d'oxydes.	120

3.24	Vue globale et en détail des phases de l'échantillon MA-657 : Feldspath de plomb (P=14 GPa - 6h de chauffage à 1500°C) - On observe la décomposition du feldspath et la formation de deux phases alumino-silicatées riches en Pb avec 2 contrastes différents. . . . .	121
3.25	Analyse EDX de la nouvelle phase de type Pb,Al,Si,O (notée 1 sur l'image MEB) de l'échantillon MA-657 et composition correspondante en pourcentages massiques d'oxydes. . . . .	122
3.26	Analyse EDX de la seconde nouvelle phase de type Pb,Al,Si,O (notée 2 sur l'image MEB) de l'échantillon MA-657 et composition correspondante en pourcentages massiques d'oxydes. . . . .	122
3.27	Vue générale (a) et vue en détail (b) des phases formées dans l'échantillon MA-900, la forme des phases cerclées en blanc pourrait indiquer un début de fusion. . . . .	124
3.28	Diagramme des courbes expérimentales de fusion de FeS d'après Kavner et al. (2001) regroupant les données de Boehler (1992) et Williams and Jeanloz (1990) et les conditions HP-HT de notre étude représentées par + .	125
3.29	Spectre de l'analyse EDX 1 de la phase type (Pb, Fe)SO <sub>4</sub> de l'échantillon MA-900. . . . .	126
3.30	Spectre de l'analyse EDX 5 de la phase type (Pb,Fe,Ca) <sub>9</sub> Al <sub>10</sub> Si <sub>24</sub> O <sub>72</sub> de l'échantillon MA-900. . . . .	127
3.31	Vue rapprochée sur les différentes phases de l'échantillon MA-898 : Verre de CaSiO <sub>3</sub> dopé au Pb + FeS (a) vue générale et (b) partie zoomée (cadre dans (a)). . . . .	129
3.32	Analyse EDX de la phase de type Ca-pv de l'échantillon MA-898 et composition correspondante en pourcentages massiques d'oxydes. . . . .	130
3.33	Analyse EDX de la phase oxyde silicatée de l'échantillon MA-898 et composition correspondante en pourcentages massiques d'oxydes. . . . .	131
4.1	Spectres XANES au seuil L <sub>III</sub> de Pb dans des composés de référence de obtenu à SSRL (a, mode macroscopique) et obtenu à SLS (b, mode microfocalisé)	140
4.2	Spectres XANES théoriques calculés au seuil L <sub>III</sub> de Pb dans PbO <sub>2</sub> avec les potentiels type Hedin-Lundqvist et Dirac-Hara comparés au spectre XANES expérimental . . . . .	141
4.3	Structure de PbO <sub>2</sub> et paramètres structuraux d'après D'Antonio and Santoro (1980) . . . . .	143
4.4	Spectres XANES théoriques calculés au seuil L <sub>III</sub> de Pb dans PbO <sub>2</sub> comparés au spectre XANES expérimental . . . . .	144
4.5	Structure de PbO type massicot et paramètres de structure d'après Hill (1985)	145
4.6	Spectres XANES théoriques calculés au seuil L <sub>III</sub> de Pb dans PbO type massicot comparés au spectre XANES expérimental . . . . .	146

4.7	Structure de PbO type litharge et paramètres structuraux d'après <a href="#">Leciejewicz (1961)</a> . . . . .	147
4.8	Spectres XANES théoriques calculés au seuil $L_{III}$ de Pb dans PbO <sub>2</sub> type litharge comparés au spectre XANES expérimental . . . . .	148
4.9	Décalage en énergie du seuil d'absorption en fonction du degré d'oxydation de Pb sur les spectres XANES théoriques des monoxydes PbO : orthorhombique (PbO) et tétragonal (PbOt) (position à mi-hauteur E1=13046 eV) et du dioxyde PbO <sub>2</sub> (position à mi-hauteur E2=13051 eV) . . . . .	150
4.10	Structure de PbCl <sub>2</sub> et paramètres structuraux d'après <a href="#">Nozik et al. (1976)</a> . . . . .	151
4.11	Spectres XANES théoriques calculés au seuil $L_{III}$ de Pb dans PbCl <sub>2</sub> comparés au spectre XANES expérimental . . . . .	152
4.12	Structure de PbS et paramètres structuraux d'après <a href="#">Noda et al. (1983)</a> . . . . .	153
4.13	Spectres XANES théoriques calculés au seuil $L_{III}$ de Pb dans PbS comparés au spectre XANES expérimental . . . . .	154
4.14	Structure de PbCO <sub>3</sub> et paramètres structuraux d'après <a href="#">Sahl (1974)</a> . . . . .	155
4.15	Spectres XANES théoriques calculés au seuil $L_{III}$ de Pb dans PbCO <sub>3</sub> comparés au spectre XANES expérimental . . . . .	156
4.16	Structure de la pyromorphite et paramètres structuraux d'après <a href="#">Dai and Hughes (1989)</a> . . . . .	157
4.17	Spectres XANES théoriques calculés au seuil $L_{III}$ de Pb dans la pyromorphite comparés au spectre XANES expérimental . . . . .	158
4.18	Structure de PbC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> et paramètres structuraux d'après <a href="#">Christensen et al. (1989)</a> . . . . .	159
4.19	Spectres XANES théoriques calculés au seuil $L_{III}$ de Pb dans PbC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> comparés au spectre XANES expérimental . . . . .	160
4.20	Structure de PbCrO <sub>4</sub> et paramètres structuraux d'après <a href="#">Quarenì and De Pieri (1965)</a> . . . . .	161
4.21	Spectres XANES théoriques calculés au seuil $L_{III}$ de Pb dans PbCrO <sub>4</sub> comparés au spectre XANES expérimental . . . . .	162
4.22	Structure de PbMoO <sub>4</sub> et paramètres structuraux d'après <a href="#">Lugli et al. (1999)</a> . . . . .	163
4.23	Spectres XANES théoriques calculés au seuil $L_{III}$ de Pb dans PbMoO <sub>4</sub> comparés au spectres XANES expérimental . . . . .	164
4.24	Spectres XANES au seuil $L_{III}$ de Pb dans les monazites . . . . .	166
4.25	Spectres XANES au seuil $L_{III}$ de Pb dans la monazite de Governador comparé aux spectres XANES de PbO et PbO <sub>2</sub> (positions à mi-hauteur respectives E1=13038 eV et E2=13045 eV) . . . . .	167
4.26	Transformées de Fourier (a) des spectres EXAFS (b) enregistrés au seuil $L_{III}$ de Pb dans les échantillons de monazites. Compte tenu de la qualité moyenne des spectres EXAFS nous avons représenté ici la TF de 0 à 7 Å . . . . .	168



4.27	Spectre XANES théorique calculé pour une monazite cristalline au seuil $L_{III}$ du Pb calculé avec FEFF8.40 et comparé aux spectres expérimentaux . . . .	170
4.28	Transformées continue en ondelettes de Cauchy des spectres EXAFS enregistrés au seuil $L_{III}$ de Pb dans les échantillons de monazite de (a) Herefoss (b) Governador et (c) Marijao . . . . .	171
4.29	Spectres XANES au seuil $L_{III}$ de Pb dans un zircon de Ceylan comparé aux XANES de PbO et PbO <sub>2</sub> . . . . .	172
5.1	Schéma de la procédure d'auto-cohérence du calcul de la densité de charge électronique de l'état fondamental du système. . . . .	182
5.2	Transition de PbO <sub>2</sub> type rutile vers une phase type CaCl <sub>2</sub> en fonction de la pression . . . . .	188
5.3	Transition de PbO <sub>2</sub> type CaCl <sub>2</sub> vers une phase de type Pyrite en fonction de la pression . . . . .	189
5.4	Stabilité de la phase PbO <sub>2</sub> type PbCa en fonction de la pression . . . . .	190
5.5	Transition de PbO <sub>2</sub> vers une phase de type cotunnite en fonction de la pression	191
5.6	Classification des familles des composés AX <sub>2</sub> de structure <i>Pnam</i> en fonction de l'évolution en pression des paramètres (a/b) en fonction de (a+b)/c tirée de l'article de Léger et al. (1995) . . . . .	192
5.7	. . . . .	193
5.8	Différence en enthalpie de la phase Cotunnite et de la phase Post-cotunnite type PbCl <sub>2</sub> en fonction de la pression pour un échantillonnage 2*2*2 . . . .	195
5.9	Différence en enthalpie de la phase Cotunnite et de la phase Post-cotunnite type PbCl <sub>2</sub> en fonction de la pression pour un échantillonnage 4*4*4 . . . .	196
5.10	Différence en enthalpie de la phase Cotunnite et de la phase Post-cotunnite type PbCl <sub>2</sub> en fonction de la pression pour un échantillonnage 236 . . . . .	197
5.11	Enthalpies de la phase Cotunnite et de la phase Post-cotunnite type PbCl <sub>2</sub> en fonction de la pression pour un échantillonnage 246 . . . . .	198
5.12	Equation d'état type Birch-Murnaghan du 3ème ordre de l'évolution du volume de PbO <sub>2</sub> type Rutile (P4 <sub>2</sub> /mnm) en fonction de la pression . . . . .	201
5.13	Equation d'état type Birch-Murnaghan du 3ème ordre de l'évolution du volume de PbO <sub>2</sub> type CaCl <sub>2</sub> (Pnm) en fonction de la pression . . . . .	201
5.14	Equation d'état type Birch-Murnaghan du 3ème ordre de l'évolution du volume de PbO <sub>2</sub> type Pyrite (FeS <sub>2</sub> , Pa $\bar{3}$ ) en fonction de la pression . . . . .	202
5.15	Equation d'état type Birch-Murnaghan du 3ème ordre de l'évolution du volume de PbO <sub>2</sub> type ZrO <sub>2</sub> (Pbca) en fonction de la pression . . . . .	202
5.16	Equation d'état type Birch-Murnaghan du 3ème ordre de l'évolution du volume de PbO <sub>2</sub> type Cotunnite (orthorhombique, Pnam) en fonction de la pression . . . . .	203

---

5.17	Equation d'état type Birch-Murnaghan du 3ème ordre de l'évolution du volume de $\text{PbO}_2$ type post-cotunnite ( $\text{PbCl}_2$ ) en fonction de la pression avec un échantillonnage $2*2*2$ . . . . .	204
5.18	Equation d'état type Birch-Murnaghan du 3ème ordre de l'évolution du volume de $\text{PbO}_2$ type post-cotunnite ( $\text{PbCl}_2$ ) en fonction de la pression avec un échantillonnage $4*4*4$ . . . . .	204
5.19	Equation d'état type Birch-Murnaghan du 3ème ordre de l'évolution du volume de $\text{PbO}_2$ type post-cotunnite ( $\text{PbCl}_2$ ) en fonction de la pression avec un échantillonnage $2*3*6$ . . . . .	205
5.20	Equation d'état type Birch-Murnaghan du 3ème ordre de l'évolution du volume de $\text{PbO}_2$ type post-cotunnite ( $\text{PbCl}_2$ ) en fonction de la pression avec un échantillonnage $2*4*6$ . . . . .	205



# Liste des tableaux

1.1	Familles de désintégrations radioactives utilisées comme traceurs . . . . .	40
1.2	Rayons ioniques en fonction de la coordinence de U, Th, Pb, Ca, Al et Si d'après <a href="#">Shannon (1976)</a> . . . . .	47
2.1	Composition moyenne mesurée à la microsonde pour le verre de grossulaire synthétique. Par rapport à une composition $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ on constate une légère différence dans le rapport Al/Si, qui reste cependant dans les marges d'erreurs des mesures par EPMA . . . . .	60
2.2	Composition moyenne mesurée au MEB pour le verre de wollastonite dopé au Plomb. Par rapport à une composition $\text{Ca}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{SiO}_3$ on constate un défaut en Pb et un excès en Ca du aux pertes par volatilisation . . . . .	63
2.3	Composition du mélange de départ décarbonaté du verre de MORB en pourcentage massiques d'après <a href="#">Ohta et al. (2008)</a> . . . . .	63
2.4	Composition moyenne mesurée au MEB pour le verre de MORB dopé au Plomb. . . . .	64
2.5	Composition moyenne mesurée au MEB pour le verre feldspath de Plomb. Par rapport à une composition idéale on constate un défaut un excès en Pb et un défaut en Si+Al, la composition du feldspath obtenu peut s'écrire sous la forme $\text{Pb}_{0.8}\text{Al}_{1.6}\text{Si}_{2.4}\text{O}_8$ . . . . .	65
2.6	Composition chimique moyenne en pourcentages molaires mesurée à la microsonde électronique Camparis de Paris VI du Diopside . . . . .	65
2.7	Composition chimique moyenne en pourcentage molaire mesurée à la microsonde électronique de l'anorthite utilisée comme matériau de départ . . . . .	66
3.1	compositions et conditions de synthèse des échantillons de HP-HT obtenus en Presse Multi-enclumes . . . . .	92
3.2	proportions atomiques de la phase Ca-pv dans l'échantillon MA-530, avec répartition de l'aluminium sur les deux sites cationiques pour se rapprocher de la composition de la phase Ca-pv . . . . .	95

---

3.3	composition en %atomique de la phase CAS riche en Pb observée dans l'échantillon MA-530 (et proportions atomiques de la phase CAS de stoechiométrie $\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{11}$ ). . . . .	98
3.4	Composition en pourcentages atomiques de la nouvelle phase de type hollandite $\text{Pb}_{0.8}\text{Al}_{1.6}\text{Si}_{2.4}\text{O}_8$ de l'échantillon MA-530, avec répartition des éléments sur les deux sites cationiques pour se rapprocher de la composition $\text{Pb}_{0.8}(\text{Al}_{1.6}\text{Si}_{2.4})\text{O}_8$ observée par <a href="#">Downs et al. (1995)</a> et pour assurer les compensations de charges adéquates. . . . .	103
3.5	proportions atomiques dans la nouvelle phase Pb, Al, Si de l'échantillon MA-802. . . . .	109
3.6	Analyses MEB-EDX sur la phase oxyde riche en Fe et S de l'échantillon MA-900. . . . .	126
3.7	Analyses MEB-EDX sur la phase alumino-silicatée de l'échantillon MA-900. . . . .	128
3.8	proportions atomiques de la phase type Ca-pv de l'échantillon MA-898. . . . .	130
5.1	Polymorphes de hautes pressions de $\text{PbO}_2$ déterminées par <a href="#">Haines et al., 1996</a>	184
5.2	Echantillonnage (KPOINTS) de type Monkhorst-Pack utilisés pour les différentes structures . . . . .	186
5.3	Paramètres structuraux des différents polymorphes de hautes pressions de $\text{PbO}_2$ . . . . .	187
5.4	Paramètres d'équations d'état Birch-Murnaghan . . . . .	203
C.1	Liste des échantillons de monazite . . . . .	241
C.2	Liste des échantillons de zircon . . . . .	242
C.3	Formulation de la structure des minéraux naturels étudiés sur la base des analyses chimiques par microsonde électronique. . . . .	243

# Introduction



# Introduction

Le Plomb (Pb) est un élément d'intérêt majeur dans de nombreux systèmes en Sciences de la Terre, en Sciences de l'Environnement et en Sciences des Matériaux. Pb est un marqueur géochimique important qui permet de dater de nombreux processus géologiques du globe terrestre. Pb est également un métal lourd toxique et un polluant très important dans de nombreux déchets. Enfin, il possède des caractéristiques cristallographiques (valence, rayon ionique) intéressantes en sciences des matériaux notamment pour les études sur la structure des matériaux très denses.

La détermination des mécanismes d'incorporation du Pb dans différents systèmes en science de la terre et en ingénierie est la clef pour la compréhension de nombreux phénomènes. Elle permettra de mieux comprendre la minéralogie du Pb à Hautes pressions - Hautes Températures (HP-HT), à trouver des matrices cristallisées capables de piéger du Pb dans leur structure à des fins environnementales et à contraindre la spéciation du Pb dans des minéraux naturels.

Lors de ce travail de thèse, nous avons étudié le comportement du Pb par expérimentation à HP-HT et par calcul *ab-initio* afin de contraindre la minéralogie du Pb à HP-HT et déterminer la localisation du Pb dans la Terre profonde. Nous nous sommes également intéressés à la spéciation du Pb dans des analogues naturels aux matrices de stockages de déchets nucléaires afin de déterminer l'influence du Pb sur le comportement à long terme de ces matrices. Les motivations de chacune des parties de notre travail sont introduites dans les sections suivantes.

**En géosciences**, Pb est surtout étudié pour son rôle de marqueur géochimique. Dans le globe terrestre, Pb existe sous deux formes d'isotopes : sous forme d'isotopes radiogéniques et non radiogéniques. En effet, trois des isotopes naturels du plomb  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  et  $^{208}\text{Pb}$  sont les produits ultimes des désintégrations radioactives des actinides  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  (uranium) et  $^{232}\text{Th}$  (thorium) respectivement. Le système de datation U-Th-Pb est le plus riche de la géochimie, car il possède trois familles distinctes de désintégrations qui forment chacune un isotope spécifique du Pb. De plus, les isotopes intermédiaires produits lors de ces désintégrations (43 isotopes de 12 éléments différents) n'appartiennent chacun qu'à une



des trois chaînes de désintégrations. Les périodes radioactives de ces désintégrations sont de l'ordre de l'âge de la Terre et permettent également de dater les matériaux originaires du début du système solaire. L'étude du Pb à HP-HT est d'importance cruciale pour la géochimie du manteau terrestre et la compréhension de nombreux phénomènes de cette partie du globe. La localisation des cellules de convection, le devenir des plaques en subduction et l'origine des plumes dans le manteau sont des questions que la géochimie isotopique peut aider à résoudre. En effet, bien que la majorité des matériaux du manteau soient inaccessibles, les magmas originaires du manteau (basaltes des îles océaniques : OIB et des basaltes des rides médio-océaniques : MORB) fournissent d'importantes informations sur la structure chimique du manteau. En utilisant les différents isotopes du Pb conjointement, il est possible de non seulement identifier la nature des processus de différenciation, mais aussi de placer des contraintes sur leur déroulement dans le temps. Cependant, l'utilisation du système U-Th-Pb a amené de nouveaux questionnements, car il n'y a pas de budget satisfaisant du Pb entre les différents réservoirs terrestres. En effet, lorsqu'on trace les ratios isotopiques des basaltes des îles océaniques (OIB), on remarque qu'ils sont distribués à droite du géochrone (courbe qui représente les ratios isotopiques actuels du Pb) (voir figure 1.3), ce qui implique que le manteau a une composition plus radiogénique que la composition prévue par le géochrone (voir figure 1.3 dans le chapitre suivant).

C'est l'opposé du comportement attendu, ce qui a conduit à parler de *paradoxe du plomb* (Allègre, 1969). Un réservoir complémentaire de Pb non radiogénique doit exister pour équilibrer le manteau radiogénique, mais ce réservoir n'a pas encore été localisé. Il a été récemment proposé par Tolstikhin and Hofmann (2002) que ce réservoir pourrait se trouver dans la région D" à la frontière entre le manteau inférieur et le noyau qui est une zone d'anomalies sismiques. Cette région est également le lieu de résidence des plaques en subduction comme examiné par de récentes études en minéralogie physique (Ono et al., 2001).

Si la localisation du Pb non radiogénique dans le manteau reste à contraindre, le comportement du Pb radiogénique n'est lui aussi pas encore compris. Les roches volcaniques issues du manteau sont caractérisées par de grandes variétés isotopiques qui sont censées refléter les hétérogénéités chimiques du manteau. En géochimie, la variation isotopique des MORB et OIB est décrite par quatre composants :

- DMM (manteau appauvri, source des MORB)
- EM1 (manteau enrichi 1)
- EM2 (manteau enrichi 2)
- et HIMU (pour high  $\mu$ ;  $\mu = {}^{238}\text{U} / {}^{204}\text{Pb}$ ).

Contraindre l'origine de ces quatre composants est essentiel pour comprendre l'évolu-

tion chimique et physique du manteau. Notamment des basaltes HIMU qui sont un des composants des OIB et dont l'origine n'a pas encore été déterminée. Les basaltes HIMU sont caractérisés par leur fort ratio  $\mu = {}^{238}\text{U}/{}^{204}\text{Pb}$  et par des fortes concentrations en Pb radiogénique (typiquement  ${}^{206}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb} > 20,5$ ). Un point clé pour déterminer l'origine des HIMU est de comprendre comment les laves de type HIMU ont obtenu leurs caractéristiques d'isotopes de Pb radiogénique dans le manteau. Il a été proposé que la source du Pb radiogénique des HIMU proviendrait de la phase pérovskite calcique  $\text{CaSiO}_3$  du manteau inférieur qui est la troisième phase majeure dans cette partie du manteau terrestre (Taura et al., 2001). En effet, bien que la localisation des éléments U et Th dans le manteau terrestre ne soit pas encore totalement contrainte, il a été proposé que ces éléments soient incorporés dans le site du calcium (Ca) de la phase pérovskite calcique  $\text{CaSiO}_3$ . Le Pb radiogénique présent dans les basaltes HIMU serait issu, au cours des temps géologiques, des désintégrations radioactives des éléments U et Th incorporés dans la pérovskite  $\text{CaSiO}_3$ .

Or, ces derniers éléments U et Th présents en concentrations faibles, mais en quantité importante au niveau du manteau terrestre sont une source importante d'énergie, car ils fournissent par leurs désintégrations radioactives une grande partie de l'énergie produite par la Terre (Hellfrich and Wood, 2001; Kellogg et al., 1999). Cette énergie alimente les processus de convection au sein du manteau qui pilotent les phénomènes observables en surface tels que la tectonique des plaques, les séismes et le volcanisme. Afin d'avoir une meilleure compréhension de ces processus et plus globalement du fonctionnement de la Terre, la localisation des éléments U et Th doit être mieux comprise. Dans ce contexte, une étude de la localisation du plomb dans les minéraux du globe terrestre est fortement corrélée aux études menées sur les éléments parents U et Th. L'étude du plomb peut permettre de mieux cerner la localisation de ses éléments parents U et Th. En minéralogie physique des hautes pressions, on cherche à déterminer si ces éléments incorporent les phases minérales majeures du manteau terrestre ou s'ils forment leurs propres phases distinctes. Le Ca qui est l'élément le plus volumineux parmi les éléments majeurs du manteau est susceptible de se substituer avec U et Th. De plus, la grande taille du site du Ca dans la Ca-pv en fait la phase la plus à même d'incorporer U et Th. Corgne et al. (2003) ont montré par simulation numérique que la grande taille du site du calcium dans la pérovskite calcique en faisait un site d'incorporation très intéressant pour des éléments aussi lourds et volumineux que U et Th. La preuve expérimentale de l'incorporation à HP-HT de U, Th dans la Ca-pv a été apportée (Corgne and Wood, 2004; Gautron et al., 2006; Gréaux et al., 2008a). Les travaux de Gréaux et al. (2008a) ont notamment démontré la nécessité de la présence de  $\text{Al}^{3+}$  comme compensateur de charges pour l'entrée de U, Th sous forme de  $\text{U}^{4+}$  et  $\text{Th}^{4+}$  dans le site  $\text{Ca}^{2+}$  par la substitution couplée de  $\text{CaSi}_2$  avec  $(\text{U,Th})\text{Al}_2$ . L'étude de la phase Ca-pv est donc d'importance primordiale pour la compréhension du comportement du Pb et de ses actinides parents U, Th dans le manteau. Il faut noter que pour le moment l'incorporation du Pb dans la phase Ca-pv n'a pas été démontrée.

Un paramètre important, également à explorer pour mieux comprendre le comportement du Pb à HP-HT, est la nature chalcophile du Pb c'est-à-dire la forte affinité de Pb avec le S. Il a été proposé par plusieurs auteurs (Hart and Gaetani, 2006; Hofmann, 2003; Yurimoto et al., 2004) que le comportement géochimique du Pb serait ainsi fortement contrôlé par les sulfures. Hart and Gaetani (2006) envisagent ainsi une possible séquestration à grande échelle du Pb par les sulfures dans le manteau et /ou le noyau durant les processus de recyclage de plaques lithosphériques. Malheureusement, il n'existe pour le moment que très peu de données expérimentales sur le partage ou les échanges par diffusion du Pb entre les phases sulfures et les phases silicates. Un exemple d'échange Pb a été proposé par Yurimoto et al. (2004) pour expliquer comment les basaltes de type HIMU ont obtenu leur signature isotopique riche en Pb radiogénique. Des fluides riches en S remonteraient du noyau, qui est le premier réservoir terrestre de soufre, et s'associeraient dans un premier temps avec le Pb radiogénique des plaques de MORB résidant à la frontière noyau-manteau puis avec le Pb radiogénique de la Ca-pv dans le manteau inférieur. Ces fluides enrichis en Pb radiogénique remonteraient ensuite jusqu'à la surface et constitueraient le composant HIMU des OIBs.

Pour étudier l'incorporation du Pb dans la pérovskite calcique  $\text{CaSiO}_3$  (Ca-pv), nous avons réalisé des expériences à Hautes Pressions et Hautes Températures en presse multi-enclumes à  $P > 15$  GPa et  $T > 1500^\circ\text{C}$ , au laboratoire Magmas et Volcans (Instrument National INSU, Clermont-Ferrand). La méthodologie suivie par Gréaux et al. (2008a) pour obtenir la phase Ca-pv à HP-HT a été suivie, à savoir que nous avons également utilisé comme matériau de départ un verre de composition grossulaire  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  (Gr) qui se décompose en Ca-pv + corindon  $\text{Al}_2\text{O}_3$  à HP-HT. Nous avons porté à HP-HT dans le champ de stabilité de la Ca-pv des mélanges : Ca-pv + Oxydes de Pb. Des expérimentations dans lesquelles les trois éléments U-Th-Pb étaient au contact de la Ca-pv ont été réalisés afin de déterminer comment les actinides parents et les isotopes fils s'incorporaient dans la Ca-pv. L'utilisation du grossulaire comme matériau de départ nous a également permis d'étudier la phase dite CAS, de composition  $\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{11}$  qui se forme lors de l'entrée de U, Th dans la Ca-pv. Cette phase a été premièrement observée dans des basaltes et sédiments des plaques océaniques en subduction (MORB) portés aux conditions de P, T de la Zone de Transition (Irifune et al., 1994). Elle a été ensuite observée par Gautron et al. (1997) dans les produits de la transformation de l'anorthite  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  à HP-HT. Il a été récemment montré que cette phase était une des dernières phases à subsister parmi les MORB partiellement fondus en subduction dans le bas du manteau inférieur (Ishibashi et al., 2008); elle peut donc jouer un rôle significatif pour le stockage d'éléments lourds dans le manteau inférieur.

Pour étudier l'influence de S sur le comportement du Pb dans le manteau, nous avons

réalisé des expériences de partage solide-liquide entre la Ca-pv et des fluides riches en S à HP-HT en presse multi-enclumes. La même étude a été réalisée sur les MORB en subduction. Nous nous sommes également intéressés à l'incorporation du plomb dans le manteau supérieur ; nous avons pour cela étudié l'incorporation du Pb dans la phase diopside ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ) qui est une phase hôte de U (Wood et al., 1999). Enfin, nous avons également étudié le système Pb-Al-Si-O, en examinant le comportement du feldspath de Pb à HP-HT,  $\text{PbAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  afin de déterminer si, comme pour la phase CAS, la formation d'une phase Pb-CAS de type  $\text{PbAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{11}$  était possible.

Le plomb est également un élément important **en sciences environnementales**, car c'est un métal lourd toxique pour l'Homme, les animaux, les plantes et les micro-organismes. Il faut noter que le Pb est le métal lourd le plus important des déchets ménagers. Il est aussi potentiellement un élément important des déchets nucléaires ultimes qui sont destinés à être enfouis en profondeur dans des matrices de stockage vitreuses et/ou cristallines. En effet, les actinides U et Th présents dans ces déchets vont se désintégrer en isotopes de Pb. La présence de Pb dans ces déchets représente donc leur stade ultime. Les déchets nucléaires constituent alors une source potentielle de contamination au plomb pour l'environnement. Dans ce contexte, la détermination de l'influence de la présence de Pb sur les matrices de stockage notamment sur leur structure et leur durabilité peut être significative dans le choix de ces matrices.

De nombreuses études ont été menées sur la durabilité de ces matrices de stockage ; il est également important de connaître le comportement du Pb formé par la désintégration de U,Th et son influence sur la durabilité des matrices de stockage. Les analogues naturels nous permettent d'étudier l'évolution à long terme des matrices de stockage de type céramique. Ces analogues naturels présentent des degrés de métamictisation (c'est-à-dire de perte de la périodicité cristalline sous irradiation) et des concentrations en Pb diverses. Parmi les phases proposées pour le stockage spécifique des actinides U et Th, on trouve les zircons ( $\text{ZrSiO}_4$ ) et monazites (idéalement  $\text{CePO}_4$ ).

Ces phases sont étudiées comme matrices de stockage, car elles ont pu garder pendant des milliers d'années U, Th dans leur structure cristalline. Elles ont donc connu des désintégrations radioactives et des dégâts d'irradiations qui en résultent assez importants. Elles ont également pu résister aux altérations chimiques extérieures.

Afin de mieux comprendre les processus d'incorporation du Pb dans ces phases minérales, nous avons réalisé des analyses par spectroscopie d'absorption des Rayons X au seuil  $L_{III}$  du Pb sur des échantillons naturels de zircons et monazites. Cette technique permet de sonder localement la structure spécifiquement sur l'élément Pb, le but étant de déterminer dans quel(s) type(s) de site(s) le Pb est présent, l'environnement local autour du Pb et

son état redox. Des échantillons naturels de zircons et monazites, provenant de différentes localités, ont été sélectionnés en fonction de leur teneur en Pb. Des spectres XANES et EXAFS ont été obtenus et collectés sur ces échantillons. Ces analyses ont été réalisées sur la ligne X05 (microXAS) du Synchrotron SLS (Suisse). Ce travail s'inscrit dans la continuité des travaux de Thèse de Messaoud Harfouche (Université de Marne-la-Vallée, sous la direction de François Farges) sur la spéciation des éléments U et Th dans les matrices zircons et monazites. Les résultats obtenus sur le Pb complètent les résultats obtenus par Messaoud Harfouche sur U et Th pour savoir notamment si le Pb issu des désintégrations de U et Th s'incorpore dans les mêmes sites. Ces travaux sur le Pb dans des matrices de stockage de déchets nucléaires peuvent également être significatifs pour l'immobilisation du Pb présent dans les déchets ménagers.

L'étude du Pb a une grande importance **en sciences des matériaux**. Du fait notamment de ses propriétés de malléabilité et de son faible point de fusion, Pb est un élément présent dans de nombreuses applications industrielles. Pb possède aussi des caractéristiques intéressantes d'un point de vue cristallographique. C'est un des éléments les plus volumineux avec un rayon ionique  $r=1,49\text{\AA}$  en coordinence XII (Shannon, 1976) et il présente en plus de l'état métal Pb(0), deux états redox Pb(II) et Pb(IV).

Les études menées en minéralogie HP-HT peuvent avoir des retombées en science des matériaux, on peut ainsi imaginer la synthèse d'analogues structuraux de basses pressions aux phases hôtes du Pb à HP-HT. Toujours dans le but de mieux comprendre la minéralogie du Pb à HP-HT, nous avons réalisé des calculs de simulation numérique dans le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) sur la structure de la phase PbO<sub>2</sub>.

Nous avons choisi d'étudier la structure de PbO<sub>2</sub>, car c'est un des composés les plus simples à base de Pb et pour comprendre le comportement de Pb à HP-HT il est important de commencer par un composé simple. Nous avons choisi également d'étudier PbO<sub>2</sub>, car il existe une littérature importante sur ce composé et sur les oxydes de type AO<sub>2</sub> tels que SiO<sub>2</sub> (Haines et al., 1996). Nous pouvons ainsi nous appuyer sur les résultats obtenus par ces études.

PbO<sub>2</sub> est également lié aux oxydes UO<sub>2</sub> et ThO<sub>2</sub> (sources d'énergie du globe) ainsi qu'aux polymorphes de hautes pressions de SiO<sub>2</sub> qui est le composé le plus abondant du manteau terrestre. Le comportement de PbO<sub>2</sub> à HP-HT a également un intérêt en sciences des matériaux. PbO<sub>2</sub> fait partie de la famille des oxydes AO<sub>2</sub> à fort volume tels que ZrO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> qui sont étudiés comme nouveaux matériaux ultra-durs. L'étude de PbO<sub>2</sub> s'inscrit aussi dans la continuité des études sur la famille des composés type halogénures AX<sub>2</sub> tels que PbCl<sub>2</sub>, BaF<sub>2</sub>.

Dans ces familles, le comportement de  $\text{PbO}_2$  est d'intérêt, car Pb possède un des rayons ioniques les plus volumineux et il a été montré que les composés à fort rayon ionique peuvent présenter des transitions de phases à plus basse pression (Liu, 1980). Dans la famille des composés  $\text{AO}_2$ , la taille du cation dans  $\text{PbO}_2$  est intermédiaire entre le groupe à faible volume cationique  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$  et  $\text{TiO}_2$  et le groupe à plus fort volume cationique  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{UO}_2$  et  $\text{ThO}_2$ .

L'étude de  $\text{PbO}_2$  permettrait donc de prédire l'évolution à HP-HT des composés de la famille  $\text{AO}_2$ . Nous nous sommes appuyés sur les travaux de Haines et al. (1996) en cellule-diamant qui ont montré que  $\text{PbO}_2$  subit de nombreuses transitions de phases à HP-HT. Il a été notamment observé que  $\text{PbO}_2$  peut présenter des structures très denses et que  $\text{PbO}_2$  adopte une structure de type cotunnite (groupe d'espace : Pnam) où Pb possède une coordinence égale à 9. Cependant, les travaux expérimentaux de Haines et al. (1996) ont été réalisés à une pression maximale de  $P = 47$  GPa. Par nos calculs, nous avons également pu étudier  $\text{PbO}_2$  à plus haute pression, l'éventuelle transition vers une phase de type post-cotunnite a été également examinée. Cette dernière structure a été observée pour les composés halogénures  $\text{PbCl}_2$  et  $\text{BaF}_2$  (Léger et al., 1996), dans ce type de structure Pb possède une coordinence élevée égale à 10 et 11 respectivement. Il faut noter que ce type de structure n'a jamais été observé pour aucun oxyde ni par l'expérience ni par le calcul.

Les calculs ont été réalisés à l'aide du code de calcul VASP (Vienna Ab-Initio Simulation Package) en collaboration et avec les ressources de calcul de l'ETH de Zurich (Suisse). Ce travail fait l'objet d'une collaboration avec Artem Oganov du Department of Science Materials de l'ETH Zurich maintenant au Department of Geosciences, Stony Brook University.



# Contexte de l'étude





# Chapitre 1

## Contexte de l'étude

### 1.1 Contexte Géophysique

#### 1.1.1 Le Globe Terrestre

De nombreuses informations sur la structure interne de la Terre ont été en premier lieu apportées par la sismologie et l'étude de la propagation d'ondes sismiques générées artificiellement ou naturellement par les tremblements de terre. Ces ondes sont réfléchies et réfractées par les différentes couches présentes au sein de la Terre. Les séparations entre ces couches sont marquées par des discontinuités dans les propriétés physiques des roches qui les composent telles que la densité et l'élasticité qui influent sur les vitesses de propagation des ondes sismiques. Des informations importantes sur l'étendue et la nature des différentes grandes régions de l'intérieur de la Terre ont ainsi pu être révélées. Ces informations ont été ensuite confrontées avec les résultats obtenus par l'étude de roches provenant des profondeurs remontées à la surface par des processus géologiques et avec les résultats des études de la chimie de météorites qui sont estimées avoir le même âge et la même composition chimique que les matériaux qui ont formé la Terre et les autres planètes du système solaire. Elles ont été également confrontées aux données de la pétrologie, de la géochimie expérimentale et de l'expérimentation à HP-HT qui a connu de grandes avancées techniques au cours du dernier demi-siècle. Ces progrès permettent de recréer expérimentalement en laboratoire ou par simulation numérique les conditions extrêmes des profondeurs de la Terre.

#### **Structure Interne**

La Terre est un corps assimilé à une sphère, arrangée en différentes couches concentriques d'épaisseur, de structure et de composition différentes. La couche la plus externe, la croûte de nature silicatée est suivie successivement en profondeur par le manteau silicaté, par le noyau externe composé de métal liquide et enfin par le noyau interne ou graine faite de métal solide. En termes de vitesses d'ondes sismiques, le manteau terrestre présente 3

zones distinctes : le manteau supérieur (de 30-400 Km de profondeur), la zone de transition (400-670 km, faisant partie du manteau supérieur) et le manteau inférieur (670-2900 Km). Le manteau inférieur, en termes de volume et de masse, constitue la partie la plus importante de la Terre. Ainsi, il domine les processus de transport d'énergie et de masse de la Terre profonde et par conséquent il possède une grande influence sur l'évolution chimique et thermique de la planète.

### Les différentes enveloppes du globe terrestre

La croûte – de 5 à 10 Km d'épaisseur sous les océans et de 20-70 Km d'épaisseur sous les continents constitue l'enveloppe externe du globe. La croûte est séparée du manteau supérieur par la discontinuité de Mohorovic (ou "Moho"), qui est caractérisée par la disparition de structures comme le quartz ( $\text{SiO}_2$ ) et les feldspaths avec l'augmentation de la pression. La croûte est fragmentée en plusieurs plaques, qui se déplacent les unes par rapport aux autres et qui, dans les zones de collision où s'opère la subduction des plaques océaniques, s'enfoncent sous les continents vers les profondeurs du manteau.

Le manteau – situé sous la croûte, est composé de silicates ferromagnésiens tels que les olivines  $[(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4]$ , pyroxènes  $[(\text{Mg,Fe,Ca})\text{SiO}_3]$  et grenats  $[(\text{Mg,Fe,Ca})_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}]$ . Dans la zone de transition, on observe une augmentation rapide des vitesses de propagation des ondes sismiques. Ces forts gradients pourraient être liés à des évolutions de structure des phases minérales, mais la question fait toujours débat. Sous l'effet de la pression, l'olivine de structure orthorhombique se transforme en spinelle bêta (wadsleyite) puis en spinelle gamma (ringwoodite). La coordinence du silicium passe de 4 dans des tétraèdres  $\text{SiO}_4$  à 6 dans des octaèdres  $\text{SiO}_6$  dans les silicates de la zone de transition et du manteau inférieur. Dans les conditions (P,T) du manteau inférieur, tous ces minéraux se décomposent en des assemblages dans lesquels est toujours présente la pérovskite ferromagnésienne  $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$  qui est par conséquent le minéral le plus abondant dans le globe terrestre (80 poids%). Les deux autres phases importantes du manteau inférieur sont la magnésio-wüstite  $(\text{Mg,Fe})\text{O}$  et la pérovskite calcique  $\text{CaSiO}_3$ ; Les différentes réactions, décompositions ainsi que les proportions des minéraux sont représentées dans la figure 1.1. Ces minéraux sont stables jusqu'au bas du manteau inférieur où la pression atteint 135 GPa. Entre 2800 Km et 2900 km de profondeur (soit les 100 km les plus profonds du manteau inférieur, au dessus de la frontière noyau-manteau appelée CMB pour Core-Mantle Boundary), la sismologie distingue une zone marquée par de fortes anisotropies et anomalies de propagation de vitesses sismiques. Cette zone est appelée couche D". La nature des matériaux présents dans cette zone, l'accumulation de matériaux de subduction et la possible fusion partielle de ces matériaux sont autant de causes possibles et prédites pour expliquer les caractéristiques de cette zone. Cette région à la frontière entre 2 milieux différents (manteau silicaté solide et noyau externe liquide) est le siège d'importantes inter-

actions de points chauds, et il apparaît évident que cette couche a un rôle important dans le fonctionnement géodynamique et thermique de notre planète. De nombreuses questions demeurent pour comprendre la composition minéralogique et chimique de cette zone très particulière du manteau terrestre.

Le noyau terrestre – Le noyau se divise en deux parties : la partie externe, liquide et la partie interne, solide. Les deux parties sont constituées d'un alliage de Fer-Nickel. Des éléments plus légers tels que le K sont également proposés dans la composition du noyau, du fait de mesures de densité plus faible que la valeur attendue et prédite par la sismologie. La pression y atteint plus de 300 GPa et la température est d'environ 6000K (soit environ la température à la surface du soleil). Les mouvements du noyau métallique sont à l'origine du champ magnétique terrestre.

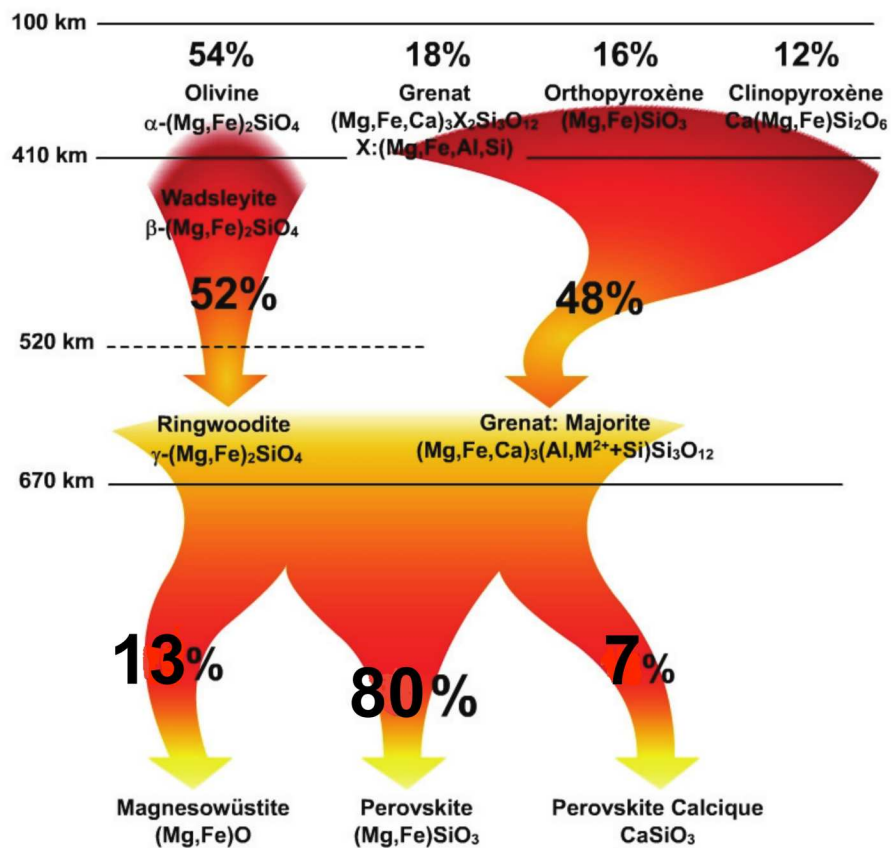


FIGURE 1.1 – Composition minéralogique du manteau terrestre d'après [Fiquet \(2001\)](#)

## Fonctionnement thermique et dynamique de la Terre

Le manteau représente environ 70% de la masse de la Terre et de nombreuses questions à son sujet restent à étudier. Le fonctionnement de la convection dans le manteau et de la tectonique des plaques qui en résulte en est une. En effet, le manteau est le siège de processus de convection dont l'énergie est fournie principalement par les désintégrations radioactives de U et Th contenus dans le manteau et en partie par les désintégrations de K qui se trouve dans le noyau.

### Le Modèle Thermique

Dans le comportement dynamique de la Terre profonde, les transformations de phases à hautes pressions jouent un rôle significatif. La compréhension de ces transformations est importante pour l'évaluation des cinétiques de transformations et des effets des transitions de phases sur la rhéologie des matériaux de la Terre profonde.

L'énergie nécessaire à la convection mantellique est fournie par la chaleur dégagée lors de désintégrations d'éléments radioactifs présents dans le manteau. Ce sont ces phénomènes de convection qui pilotent les processus observables en surface de tremblement de terre et de volcanisme. La localisation des sources d'énergie du globe c'est-à-dire des éléments radioactifs est primordiale pour améliorer notre compréhension du fonctionnement thermique interne de la Terre.

Par localisation, on cherche à savoir si ces éléments forment leurs propres phases minérales à HP-HT ou s'ils sont contenus dans les principales phases minérales du manteau. On cherche également à déterminer comment ces éléments peuvent influencer la structure des phases qu'ils peuvent incorporer et notamment s'ils induisent des transitions de phases. Les deux principales sources d'énergie radioactive du globe sont les deux isotopes  $^{238}\text{U}$  et  $^{235}\text{U}$  de l'Uranium et l'isotope  $^{232}\text{Th}$  du thorium. De plus en plus d'informations validées expérimentalement et par simulation numérique sont disponibles quant à la location de ces éléments dans le manteau terrestre.

La perovskite calcique  $\text{CaSiO}_3$  qui est la troisième phase majeure du manteau inférieur serait le principal hôte de ces éléments dans le manteau. Lors des désintégrations radioactives de ces éléments, trois isotopes du plomb sont générés comme produits ultimes. Afin de contraindre leur localisation et comprendre comment évoluent les sources d'énergie U et Th, la localisation de leurs produits ultimes, c'est-à-dire des isotopes de plomb, peut-être une source importante d'informations. De plus, les temps de demi-vie ou période radioactive de ces désintégrations de l'élément parent (U ou Th) jusqu'aux produits ultimes isotopes radiogéniques du Pb sont de l'ordre de l'âge de la Terre (4,5 Milliards d'années). Une quantité significative de plomb de nature radiogénique, c'est-à-dire issu de désintégra-

tions radioactives, a été produite par les éléments U et Th depuis la formation de la Terre. Il reste à vérifier expérimentalement si les phases minérales de hautes pressions qui sont proposées pour l'incorporation de U et Th peuvent également être des hôtes pour le Pb.

### Les Modèles de Convection

Les phénomènes que nous observons à la surface de la Terre comme le volcanisme des dorsales, des îles océaniques ou des zones de subduction, sont dus au fait que le manteau est animé de courants de convections qui évacuent la chaleur interne de la Terre. La nature du type de convection du manteau est un sujet de recherche important depuis de nombreuses années et a fait longtemps l'objet d'un débat.

De nombreux modèles de convection ont été proposés en géochimie et géophysique qui s'opposaient sur le fait que le manteau inférieur possède une convection conjointe avec le manteau supérieur (modèles de convection à une couche, *whole-mantle convection*) ou de manière séparée, avec une couche limite thermique située à 670 Km (modèles de convection à deux couches, *layered convection*).

Les géochimistes, par leurs analyses des matériaux remontés du manteau, tels que les péridotites xénolites, péridotites abyssales et les basaltes des roches volcaniques des rides médio-océaniques MORB (Mid-ocean Ridge Basalt) et les OIB des îles océaniques (Oceanic Island Basalt), défendaient un modèle à deux couches : le manteau supérieur et le manteau inférieur convectant séparément. Les études sur les isotopes radiogéniques des OIB et MORB ont montré des différences chimiques fondamentales entre les OIB et MORB. Il est proposé que la diversité géochimique entre les MORB et OIB reflète l'existence de vastes et très anciennes hétérogénéités chimiques dans le manteau terrestre. Les MORB appauvris en éléments incompatibles, c'est-à-dire en éléments qui se retrouvent préférentiellement dans une phase fluide par rapport à une phase solide, proviendraient par fusion de la partie supérieure du manteau. Les OIB moins appauvris proviendraient des parties plus profondes du manteau inférieur (hotspots). Il a donc été proposé un modèle de convection à deux couches dans lequel la zone de transition constitue la limite de superposition de ces deux couches.

Cependant, il existe une grande diversité chimique et isotopique entre les OIB qui contredit ce modèle. Les OIB ne peuvent provenir seulement d'une zone chimiquement homogène telle que le manteau inférieur. De plus, les données de la tomographie sismique montrent que les plaques lithosphériques en subduction descendent jusqu'au manteau inférieur et peuvent plonger jusqu'à la frontière manteau-noyau, impliquant un modèle de type *whole-mantle convection* comme proposée par les géophysiciens. Le recyclage de la croûte océanique est ainsi fortement envisagé comme source des plumes des OIB (Hof-

mann, 2003). Les modèles actuels proposent ainsi une convection mixte qui suppose qu'en certains endroits la discontinuité de 660 km est traversée par des matériaux descendants (les plaques en subduction) et des matériaux ascendants (hotspots) comme le montrent les images tomographiques (Van der Hilst et al., 1991) où la lithosphère océanique généralement plonge dans la zone de transition, et en certaines zones de subduction pénètre même dans le manteau inférieur jusqu'au noyau. Les différents modèles proposés sont schématisés dans la figure 1.2 suivante tirée de l'article de Tackley (2000) dans lequel les hétérogénéités géochimiques du manteau sont incorporées aux modèles de convection mantellique. Nous reviendrons en détail sur les caractéristiques géochimiques de ces réservoirs dans la partie 1.1.2.

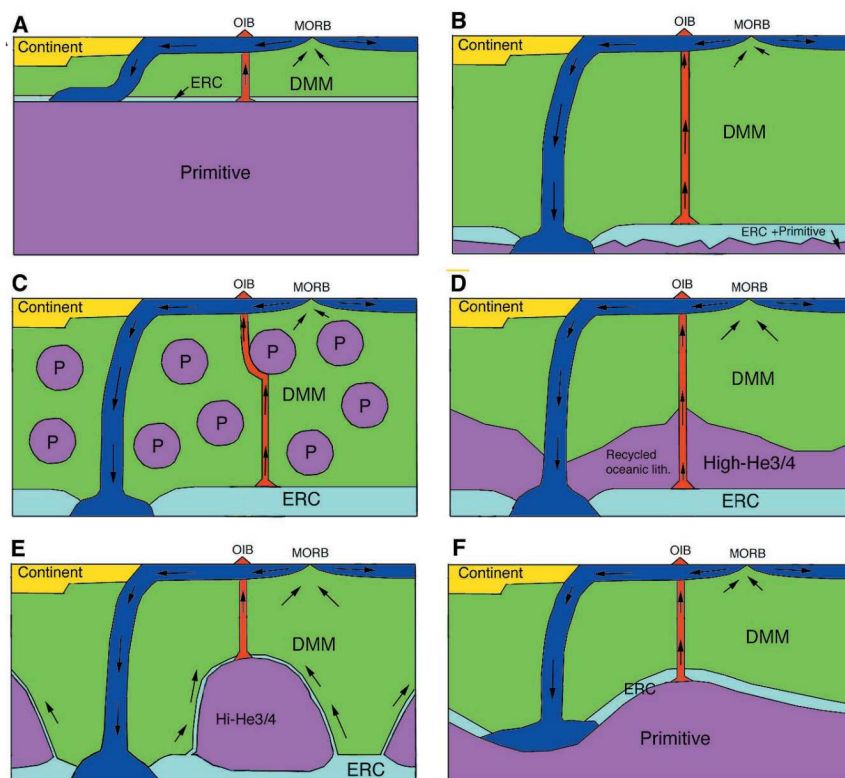


FIGURE 1.2 – Diagramme schématique des différents modèles géochimiques de convection. D'après Tackley (2000)

La sous-figure (a) représente le modèle de convection à deux couches proposé par la géochimie avec séparation quasi complète entre le manteau supérieur et le manteau inférieur. Les plumes formant les OIB s'élèvent de la base du manteau supérieur. Les sources des plumes sont créées par le recyclage de la lithosphère continentale ou océanique, ce qui crée des réservoirs enrichis en éléments incompatibles. Le manteau supérieur a été appauvri en éléments incompatibles par la formation de la croûte continentale. Les manteaux

supérieur et inférieur sont séparés par un changement de phases ou un contraste de densité à une profondeur de 660 km. Les sous-figures **(b)**, **(c)**, **(d)**, **(e)** et **(f)** présentent différents modèles de convection à une couche avec différents scénarios pour préserver les réservoirs géochimiques. En effet, si les plaques en subduction pénètrent jusque dans le manteau inférieur, on peut s'attendre à un mélange important du manteau, dû au flux de matière induit. Et, il faut maintenant expliquer comment les hétérogénéités observées dans les OIB sont préservées dans le manteau. Dans la figure 1.2 en **(b)** les plumes s'élèvent de la base du manteau inférieur primitif, en **(c)** avec présence de "blobs" primitifs, en **(d)** avec recyclage complet de la croûte, en **(e)** avec piles ou dômes de convection (Tackley, 1998 et Davaille (1999)) comme source des OIB, en **(f)** couche profonde cachée (Kellogg et al., 1999) comme source des OIB.

Les images tomographiques, cependant, ne présentent qu'une image instantanée de la structure actuelle du manteau. On ne sait pas pour l'instant si les échanges importants entre le manteau inférieur et le manteau supérieur ont eu lieu tout au long de l'histoire de la Terre. Pour réconcilier les points de vue géochimique et sismologique, Allègre (1997) propose ainsi un modèle de convection dit évolutif. Jusqu'à il y a 1 milliard d'années, une convection à deux couches aurait eu lieu avec très peu d'échanges entre le manteau supérieur et inférieur. Ensuite, ce mode de convection aurait évolué vers un régime de convection à une couche. Pour avoir une meilleure compréhension de l'histoire de la Terre, l'étude de certains isotopes tels que ceux du Pb peut servir de traceurs des processeurs géodynamiques passés et présents se produisant dans le manteau terrestre.

### 1.1.2 Le Plomb dans le Globe Terrestre

Le plomb est en quantité parmi les métaux les plus lourds un des plus important du globe terrestre où il représente 0,013% en masse de la croûte terrestre et possède une concentration de 150 ppb dans le manteau terrestre d'après McDonough and Sun (1995). Bien que ces concentrations puissent paraître faibles, le plomb joue un rôle de premier plan pour la détermination de la composition chimique du manteau terrestre, car l'étude de son comportement à HP-HT peut permettre de suivre l'évolution au cours des temps géologiques des sources d'énergie du globe U,Th. En effet, le plomb est un traceur géochimique qui peut être utilisé pour dater la distribution et l'évolution des réservoirs mantelliques et crustaux. Par la mesure des ratios de la concentration des isotopes radiogéniques  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  et  $^{208}\text{Pb}$  sur l'isotope non radiogénique  $^{204}\text{Pb}$  et de la concentration actuelle de l'isotope parent, on peut estimer par connaissance des périodes radioactives l'âge d'une roche (voir table 1.1). On peut ainsi également déterminer dans le cas des basaltes MORB et OIB l'évolution chimique et isotopique de leurs réservoirs mantelliques. Le Pb peut ainsi servir de traceur de l'évolution géodynamique et géochimique du globe.



Nucléide Parent	Nucléide Fils	Temps de demi-vie (ans)	Ratio Traceur (radiogénique/non radiogénique)
$^{232}\text{Th}$	$^{208}\text{Pb}$	$14.01 \times 10^9$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$
$^{238}\text{U}$	$^{206}\text{Pb}$	$4.468 \times 10^9$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$
$^{235}\text{U}$	$^{207}\text{Pb}$	$0.738 \times 10^9$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$
$^{147}\text{Sm}$	$^{143}\text{Nd}$	$106 \times 10^9$	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$
$^{87}\text{Rb}$	$^{87}\text{Sr}$	$48.8 \times 10^9$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
$^{176}\text{Lu}$	$^{176}\text{Hf}$	$35.7 \times 10^9$	$^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$
$^{187}\text{Re}$	$^{187}\text{Os}$	$45.6 \times 10^9$	$^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$
$^{40}\text{K}$	$^{40}\text{Ar}$	$1.25 \times 10^9$	$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$

TABLE 1.1 – Familles de désintégrations radioactives utilisées comme traceurs

Le Pb existe donc sous deux formes : radiogénique et non radiogénique. Les sources et réservoirs de ces 2 sortes de Pb font l'objet de nombreuses investigations. Deux réservoirs possibles de Pb radiogénique dans le manteau terrestre sont proposés :

- la perovskite calcique qui est connue pour être capable d'incorporer U et Th en grandes quantités (Gautron et al., 2006; Gréaux et al., 2008a). C'est un composé stable qui est attendu pour renfermer de grandes quantités de Pb à l'échelle des temps géologiques.
- la croûte océanique en subduction enrichie en U. Elle est donc attendue comme source de Pb radiogénique

Les réservoirs de Pb de type non radiogénique proposés seront explicités dans le détail dans la partie suivante 1.1.2 *Les Paradoxes du Plomb en Géochimie*.

Le caractère chalcophile (forte affinité avec le soufre) du Pb fait qu'on peut s'attendre à des interactions importantes avec des fluides riches en S par exemple. De nombreux modèles géochimiques et géodynamiques (Taura et al., 2001; Yurimoto et al., 2004) ont proposé différents scénarios pour l'évolution des réservoirs de Pb dans le manteau terrestre, notamment en ce qui concerne l'origine des basaltes des OIB de type HIMU (voir caractéristique dans la sous-partie suivante *Les réservoirs mantelliques*). Ces modèles nécessitent et requièrent des données expérimentales pour valider les différentes hypothèses proposées pour expliquer l'évolution des sources de Pb dans le manteau terrestre, et les compositions souvent non homogènes des basaltes produits à la surface de la Terre.

## Les Paradoxes du Plomb en Géochimie

Si l'on veut avoir une meilleure compréhension des événements passés dans l'intérieur de la Terre, la localisation des différents réservoirs de Pb doit être déterminée. L'étude du comportement du Pb à HP-HT est également importante, car elle est liée aux observations faites en géochimie et qui ont conduit à parler de paradoxes du Pb. En effet, les concentrations des isotopes de Pb de la majorité des roches de la surface terrestre ne concordent pas avec les valeurs attendues d'après les données obtenues sur les météorites chondritiques supposées représenter les matériaux qui ont formé la Terre. La plupart de ces météorites n'ont pas connu de fractionnement entre U et Pb depuis leur formation. Les rapports isotopiques  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  et  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  définissent ainsi une courbe isochrone de 4,56 Ga qui estime l'âge de la condensation initiale de la nébuleuse solaire. Et, quel que soit l'âge de leur accréation respective, la Terre et tous les matériaux du système solaire devraient se trouver sur cette courbe isochrone. Le premier paradoxe du Pb ([Allègre, 1969](#)) résulte des deux observations suivantes :

- La majorité des roches de la surface terrestre (la terre accessible : la croûte continentale, les basaltes OIB et MORB) ont des rapports isotopiques  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  et  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  plus élevés que les météorites chondritiques.
- En moyenne, les trois réservoirs de la Terre qui nous sont accessibles se retrouvent à droite de la courbe isochrone.

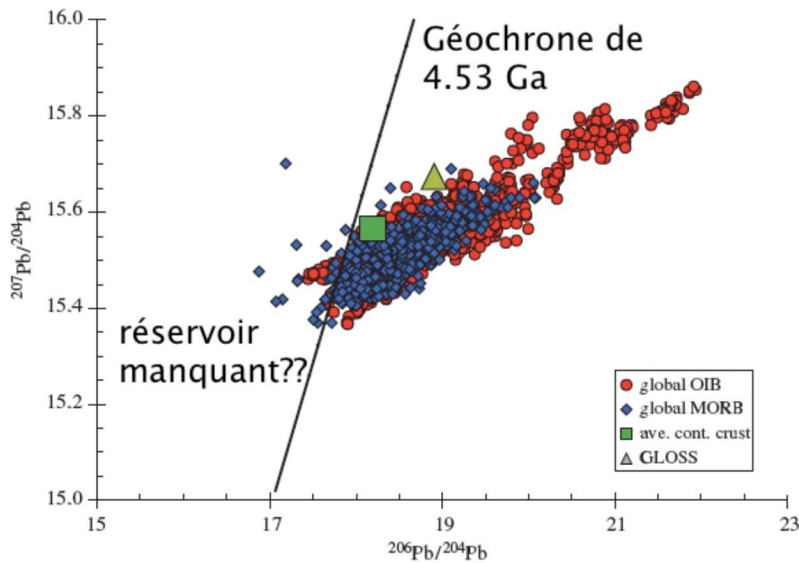


FIGURE 1.3 – Illustration du Paradoxe du Plomb d'après Hofmann (2003). Compilation de données des rapports isotopiques des basaltes OIB et MORB

Les basaltes du volcanisme OIB et MORB sont formés de matériaux qui proviennent des profondeurs. Ce paradoxe du Pb implique donc l'existence de réservoir(s) caché(s) de Pb non radiogénique dans la Terre profonde pour rééquilibrer le budget global des isotopes de Pb. La preuve et la localisation de ce(s) réservoir(s) n'ont pas encore été démontrées par l'expérimentation à HP-HT. Différents modèles géochimiques sont proposés comme solution au premier paradoxe du Pb :

- Un réservoir de Pb non radiogénique caché dans le noyau a été proposé par Allègre et al. (1982). Ce modèle de pompage du Pb par le noyau repose sur l'hypothèse que le Pb a été fractionné dans le noyau durant la formation de ce dernier et que U a été fractionné dans la Terre silicatée ; Kramers and Tolstikhin (1997) ont montré que le Pb dans le noyau ne peut compenser que 30% du Pb de la croûte continentale et des basaltes OIB et MORB. De plus, Malavergne et al. (2007) lors de leur étude sur le partage métal/silicate de U et Pb dans le noyau ont montré que la quantité maximale de Pb incorporé dans le noyau (4.4 ppm) était insuffisante pour compenser la quantité théorique (de 7.5 ppm) obtenue à partir des météorites chondritiques ce qui implique l'existence de réservoirs supplémentaires dans la partie silicatée de la Terre, et que la séquestration du Pb dans le noyau ne peut à elle seule résoudre le premier paradoxe du Pb.
- (Kramers and Tolstikhin, 1997) ont ainsi proposé comme réservoir supplémentaire

la croûte continentale. Deux raisons viennent appuyer ce modèle. La première raison est que la comparaison entre le flux de chaleur total à la surface et les abondances en U, Th et K de la croûte supérieure implique que la croûte continentale inférieure est appauvrie en U, Th et donc en Pb radiogénique. La seconde est que si la croûte inférieure est riche en plagioclases (gabbro) elle peut être enrichie en Pb.

- Outre le noyau et la croûte continentale inférieure, [Murphy et al. \(2002, 2003\)](#) proposent l'existence d'un réservoir caché supplémentaire de Pb non radiogénique. D'après leurs observations sur des magmas alcalins très rares de types Lamproites qui se retrouvent de manière significative à gauche de la courbe isochrone des météorites, [Murphy et al. \(2002\)](#) ont interprété ces magmas comme étant issus d'un réservoir caché de Pb mantellique non radiogénique. [Murphy et al. \(2002, 2003\)](#) proposent également comme origine à ce réservoir la croûte océanique ayant subductée associée à des sédiments continentaux stockés dans la zone de transition du manteau terrestre sur de très longues périodes (2-3 milliards d'années) comme plaques formées majoritairement grenats. Des expérimentations à HP-HT ont montré que les sédiments associés à la croûte océanique se transforment dans les conditions P et T de la zone de transition, en un assemblage minéralogique comprenant majorite, K-hollandite, Ca-perovskite, stishovite SiO<sub>2</sub> et phase CAS ([Irfune et al., 1994](#)).

Pour valider ces modèles géochimiques, des expérimentations à HP-HT dans des conditions analogues aux interactions présentes dans le manteau sont nécessaires. Notamment pour le dernier modèle proposé par [Murphy et al. \(2003\)](#) qui proposent l'existence du réservoir dans la zone de transition, qui, d'après les images tomographiques, stockerait une proportion considérable des plaques subductées.

Il existe un second paradoxe du Pb, aussi appelé kappa conundrum, lié à l'écart entre le ratio  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  mesuré dans la plupart des MORB qui est plus élevé que le ratio de leurs parents respectifs  $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$  ([Galer, 1985](#)). Un simple modèle d'appauvrissement en Th/U en deux étapes donne un âge pour la source mantellique des MORB de seulement 600 millions d'années. Comme la grande partie de la masse continentale est plus âgée et comme la formation de la source mantellique (appauvrie en éléments incompatibles U et Th) de MORB est liée à cette observation, ce résultat représente un dilemme. [Galer \(1985\)](#) ont présenté une résolution à ce paradoxe basé sur un modèle de convection à deux couches dans laquelle, la couche supérieure s'appauvrit en éléments incompatibles par production de croûte continentale et s'enrichit par remontée de matériaux moins appauvris provenant de la couche inférieure. Ce scénario permet de garder le ratio isotopique  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  dans le manteau supérieur à une valeur relativement élevée malgré le faible ratio  $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ .

Cependant, cette solution est basée sur un modèle de convection à 2 couches du manteau qui n'est plus envisagé actuellement du fait des résultats présentés par la tomographie sismique du manteau. Par conséquent, d'autres solutions en accord avec un modèle de convection à une seule couche sont proposées pour résoudre le second paradoxe du plomb. [Staudigel et al. \(1995\)](#) ont introduit l'idée d'un recyclage préférentiel de l'uranium dans le manteau. [Kramers and Tolstikhin \(1997\)](#) ont développé un modèle quantitatif pour résoudre ce second paradoxe du Pb qui repose sur un recyclage de l'uranium dans le manteau ayant débuté il y a de cela 2.5 milliards d'années.

On notera que toute résolution du premier paradoxe du Pb devra également satisfaire à la résolution du second paradoxe du Pb.

### Les réservoirs mantelliques

Il existe une diversité isotopique significative entre les roches volcaniques issues du manteau, tels que les basaltes des îles océaniques (OIB) et les basaltes des rides médio-océaniques (MORB) et l'on pense que cette diversité correspond aux hétérogénéités chimiques globales du manteau terrestre. On distingue ainsi au moins quatre composants sources dans le manteau : EM1, EM2, HIMU et DMM ([Zindler and Hart, 1986](#)). Déterminer l'origine de ces quatre composants est essentielle pour comprendre l'évolution chimique et physique du manteau. Les différents composants mantelliques sont identifiés à partir des rapports isotopiques du Sr, Nd et du Pb. Ces quatre composants sont :

#### *le manteau appauvri, DMM (pour Depleted MORB Mantle)*

Ce réservoir est le principal réservoir proposé comme source des MORB dans le manteau. Le terme appauvri indique que ce réservoir est marqué par des déplétions en éléments incompatibles. Il est ainsi proposé comme complémentaire à la croûte continentale qui est hautement enrichie en éléments hautement incompatibles. Il serait localisé dans le manteau supérieur. Les trois réservoirs suivants sont proposés comme sources pour les basaltes des îles océaniques.

#### *le manteau enrichi, EM1 et EM2 (pour Enriched Mantle)*

Les composants mantelliques enrichi EM1 et EM2 sont des réservoirs enrichis en éléments incompatibles tels que Rb, Sm, U et Th ([Zindler and Hart, 1986](#)). Le composant EM1 est caractérisé par un faible ratio  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  et un faible ratio  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  et le composant EM2 est caractérisé par un ratio  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  élevé et un ratio  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  modéré. Les deux composants sont également caractérisés par de faibles ratios  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ .

*le réservoir HIMU (pour high  $\mu$  ;  $\mu = {}^{238}\text{U}/{}^{204}\text{Pb}$ )*

Les composants HIMU sont caractérisés par des isotopes de Pb extrêmement radiogéniques (typiquement  ${}^{206}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb} > 20.5$ ). Il possède également les ratios  ${}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr}$  les plus faibles de tous les OIBs presque aussi faibles que les MORB indiquant une source proche du manteau appauvri. Un point clé pour déterminer l'origine des réservoirs HIMU (et des OIB) est de contraindre comment les laves HIMU ont obtenu leurs caractéristiques isotopiques dans le manteau.

Une des sources possibles de Pb radiogénique dans le manteau sont les plaques subduites. Des études récentes de tomographie sismique ont montré que les plaques en subduction pouvaient plonger jusqu'à la frontière noyau-manteau. Une autre source potentielle de Pb radiogénique est la pérovskite calcique dans le manteau inférieur. La pérovskite calcique est une des phases minérales majeures du manteau inférieur et le seul réservoir majeur pour les éléments incompatibles dans le manteau inférieur (Taura et al., 2001). Le Pb radiogénique qui caractérise les réservoirs HIMU peut être originaire des croûtes océaniques subduites ou de la Ca-pv présente dans le manteau inférieur. Le caractère chalcophile du Pb, c'est-à-dire sa forte affinité avec le S, pourrait fortement contrôler son comportement à HP-HT comme proposé par Yurimoto et al. (2004) et Hart and Gaetani (2006) ce comportement pourrait être à l'origine des signatures isotopiques des basaltes de type HIMU.

Le soufre est présent essentiellement dans le noyau liquide externe. C'est un élément léger qui est proposé comme participant au déficit de densité observé dans le noyau. On peut donc s'attendre à des échanges de Pb entre le métal liquide renfermant du S et les matériaux environnant du manteau terrestre qui se sont stockés à la frontière noyau-manteau et aussi dans le manteau inférieur. En effet, le modèle suivant (voir figure 1.4) a été proposé pour expliquer l'association du Pb et du S dans le manteau profond (Yurimoto et al., 2004). Des fluides riches en S s'associeraient avec le Pb présent dans les plaques en subduction à la frontière noyau manteau et le Pb issu des désintégrations de U,Th dans la Ca-pv.

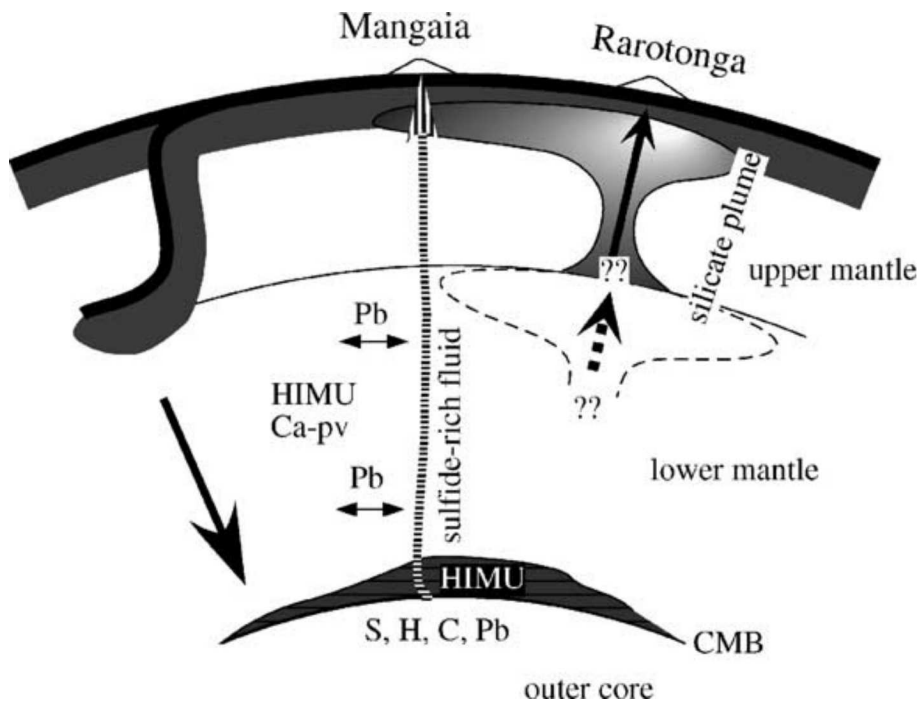


FIGURE 1.4 – Diagramme schématisique des processus de formation des HIMU. Les fluides riches en soufre sont extraits du noyau externe probablement avec d'autres éléments légers au cours du refroidissement de la Terre. Les sulfures échangent des isotopes de Pb avec la croûte océanique subduite à la frontière manteau-noyau ou avec la Ca-pv durant leur ascension dans le manteau inférieur obtenant ainsi leurs caractéristiques HIMU. Figure tirée de l'article de [Yurimoto et al. \(2004\)](#)

### 1.1.3 Les hôtes possibles du Pb dans le manteau

Afin d'apporter des informations sur le comportement du plomb à hautes pressions, deux paramètres doivent être pris en compte. Le premier paramètre est la taille du rayon ionique du plomb qui forme des cations parmi les plus volumineux qui existent sur Terre (voir table 1.2). Il ne peut donc être accueilli que dans certains types de sites cationiques au sein des phases minérales HP-HT. Le site du Ca semble être le site préférentiel d'incorporation du Pb d'après les données obtenues sur les éléments radioactifs U et Th qui sont également des éléments très volumineux ([Shannon, 1976](#)).

Cation	Coordinnence	Rayon Ionique Å
Ca <sup>2+</sup>	XII	1.34
U <sup>4+</sup>	XII	1.17
	VI	0.89
Th <sup>4+</sup>	XII	1.21
	VI	1.08
Pb <sup>2+</sup>	XII	1.49
	VI	1.19
Pb <sup>4+</sup>	VIII	0.94
	VI	0.775
Si <sup>4+</sup>	VI	0.4
Al <sup>3+</sup>	VI	0.53

TABLE 1.2 – Rayons ioniques en fonction de la coordinnence de U, Th, Pb, Ca, Al et Si d'après [Shannon \(1976\)](#)

Le deuxième paramètre est le fait que le plomb est un élément chalcophile c'est-à-dire qui possède une forte affinité avec le soufre. Cette affinité peut jouer également un rôle sur le comportement du Pb à HP-HT comme proposé par des modèles récents issus d'études géochimiques ([Taura et al., 2001](#); [Yurimoto et al., 2004](#)). Le plomb est un des éléments les plus étudiés en géochimie, car il fournit avec les éléments U et Th une famille importante pour les mesures de datation des roches avec trois temps de demi-vie et trois isotopes produits ultimes distincts. Et, l'association du Pb avec le S a été souvent observée dans les échantillons de ces études. Notamment dans le composant des basaltes OIB appelé HIMU.

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à l'incorporation du Pb dans deux phases calciques du manteau : la phase Ca-pv qui est la troisième phase majeure et le pôle calcique du manteau inférieur et la phase CAS qui est une phase importante dans les minéraux des plaques en subduction qui sont plus riches en aluminium que le manteau. Le comportement du Pb et de la phase Ca-pv en présence de S a également été étudié selon le modèle proposé par [Yurimoto et al. \(2004\)](#)

#### 1.1.4 La pérovskite calcique, composition et structure

Les composés pérovskites  $ABO_3$  ont des structures de type cubique. La pérovskite calcique  $CaSiO_3$  (Ca-pv) est considérée comme la troisième phase la plus importante du manteau inférieur après la pérovskite magnésienne  $MgSiO_3$  et la magnesiowüstite  $(Mg,Fe)O$ . Dans les pérovskites silicatées  $ASiO_3$ , quand A est relativement volumineux (exemple, Ca) la forme cubique est stable tandis que pour les cations plus petits A (comme Mg), une structure orthorhombique est alors favorisée. Il a été montré que la pérovskite calcique



pouvait contenir les éléments radioactifs U, Th dans le site dodécaédrique du Ca (Gautron et al., 2006; Gréaux et al., 2008a). Le processus nécessite une substitution couplée de  $\text{CaSi}_2$  par  $(\text{U,Th})\text{Al}_2$ . De façon similaire, on peut imaginer une incorporation du Pb dans le site du Ca de la Ca-pv. Cependant, on peut s'attendre à ce que l'incorporation génère des distorsions structurales importantes car, bien que la substitution de  $\text{Pb}^{2+}$  par  $\text{Ca}^{2+}$  ne nécessite pas de compensation de charges,  $\text{Pb}^{2+}$  est plus volumineux que  $\text{U}^{4+}$  et  $\text{Th}^{4+}$ .

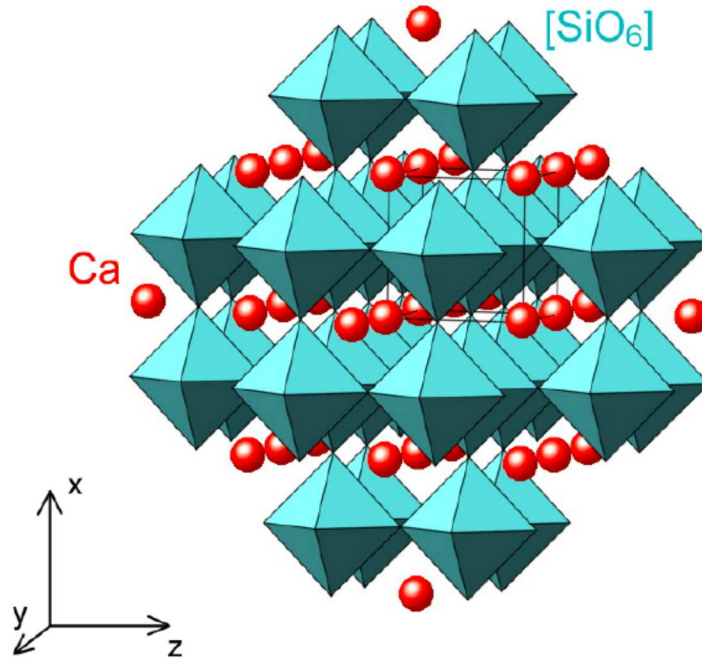


FIGURE 1.5 – Modèle structural d'une pérovskite calcique quadratique de groupe d'espace  $P4/mmm$  dessiné par Steeve Gréaux d'après l'étude de Shim et al., 2002

### 1.1.5 La Phase CAS, composition et structure

La phase CAS (C pour Calcium, A pour aluminium et S pour Silicium) a pour composition chimique  $\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{11}$ . Elle a été observée la première fois par Irifune et al. (1994) dans les produits de décomposition de plaques en subduction. Sa caractérisation structurale a été réalisée par Gautron et al. (1997). Cette phase a également été obtenue par décomposition à haute pression de l'anorthite  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  (Gautron et al., 1996). Sa structure est de type ferrite hexagonale à base de baryum et cristallise dans le groupe d'espace  $P6_3/mmc$ . Elle possède des caractéristiques structurales singulières, les atomes Al et Si occupent des sites octaédriques et le site du Ca dans la phase CAS est comme pour la Ca-pv de type dodécaédrique. Il peut également constituer un site d'accueil pour le Pb. De plus, la structure hexagonale en feuillets de la phase CAS est susceptible de se déformer

pour recevoir des cations hôtes. D'autant plus que la phase CAS a été observée en phase liquide dans les produits de transformation de MORB portés aux pressions de la partie supérieure du manteau inférieure (Hirose and Fei, 2002). Par conséquent, la phase CAS est potentiellement l'une des phases minérales les plus importantes des basaltes et sédiments subductés dans le manteau profond.

Il faut noter par rapport à l'étude présente que les MORB sont sources de plomb radiogénique dans le manteau profond. Des travaux récents ont également montré que la CAS pourrait jouer un rôle considérable quant à la minéralogie du manteau inférieur, car elle a été observée parmi les dernières phases à subsister dans les plaques en subduction qui plongent jusqu'à la frontière manteau-noyau (Akaogi et al., 2008). Cependant, des travaux complémentaires sur le comportement de cette phase à haute pression doivent être menés, car il a aussi été montré récemment par Ishibashi et al. (2008) que la phase CAS se décomposait en un mélange de pérovskite calcique, corindon  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et stishovite  $\text{SiO}_2$  à une pression d'environ 30 GPa et une température de 1700 °C.

## 1.2 Contexte Environnemental

### 1.2.1 Toxicité du Plomb

Le plomb est un métal lourd, toxique à de très faibles degrés d'exposition et qui provoque des effets aigus et chroniques sur la santé humaine. C'est un poison qui peut causer des troubles neurologiques, cardio-vasculaires, rénaux gastro-intestinaux, hématologiques et de reproduction. La contamination par le plomb peut se faire par inhalation ou ingestion. Les effets sur la santé de la contamination au plomb peuvent continuer longtemps, car c'est un poison cumulatif. Le plomb s'accumule et est toxique dans la plupart des organismes (plantes, animaux et micro-organismes). Chez l'homme, le Pb s'accumule dans les os au cours de la vie et est ensuite redistribué dans le sang, ce qui entraîne une contamination vers tous les organes. Les effets néfastes du plomb sont connus depuis l'antiquité mais son usage demeure du fait (1) de ses propriétés remarquables de malléabilité et de son faible point de fusion (2) et de ses très nombreuses applications depuis la révolution industrielle. L'usage du plomb tend actuellement à se réduire surtout dans les pays développés. Son utilisation a été interdite dans les additifs des carburants et comme pigment dans les peintures. L'utilisation du plomb dans les peintures a entraîné des empoisonnements chez de jeunes enfants. La pathologie développée est principalement le saturnisme, qui est caractérisé par des troubles neurologiques et des retards dans le développement intellectuel et neurologique. Ce sont les cas d'empoisonnement au plomb les plus connus, car les enfants en bas âge sont plus vulnérables aux effets toxiques de cet élément. Le plomb reste un problème environnemental et de santé publique et il faut noter que les impacts des contaminations au plomb sont importants et ont un coût loin d'être négligeable.

### 1.2.2 le Plomb dans la nature

Le plomb existe sous trois états d'oxydation : Pb(0) – la forme métallique, Pb(II) et Pb(IV) - les formes oxydées. Le plomb est le métal lourd toxique le plus abondant, il représente 0,013% de la masse de la croûte terrestre. Le plomb métallique existe dans la nature, mais son occurrence est extrêmement rare. Le plomb est le plus souvent rencontré sous forme de Pb(+II) dans des minerais de types sulfates, souvent en combinaison avec d'autres éléments tels que l'argent et le zinc. Le minerai de plomb le plus important est la galène (PbS). Le plomb peut également être trouvé sous forme de minéraux cérusite (PbCO<sub>3</sub>), litharge-massicot (PbO<sub>2</sub>), minium (Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) et anglésite (PbSO<sub>4</sub>).

### 1.2.3 Les sources d'expositions au Plomb

Le plomb est utilisé dans un grand nombre d'applications industrielles de par ses propriétés de faible point de fusion, de résistance à la corrosion et de malléabilité. Il est aujourd'hui principalement utilisé sous sa forme métallique dans les batteries d'accumulateurs, les alliages pour soudures et les munitions. Il est utilisé sous sa forme oxyde dans

les émaillages de poterie et céramiques et les verres au plomb (blindage contre les rayons X, verre de cristal). L'usage du plomb tend à se réduire par réglementation dans les pays développés du fait de ses effets néfastes sur la santé. La première source d'exposition dans les pays développés sera donc constituée dans le futur par les déchets de plomb accumulés. Et, dans les pays émergents et en voie de développement, l'usage de Pb tend à s'accroître ce qui entraîne également une augmentation des sources et risques d'exposition au Pb.

#### 1.2.4 Le Plomb et les déchets nucléaires

De par son lien avec les éléments U et Th, le plomb est potentiellement un élément très important dans les déchets nucléaires. La caractéristique primordiale des matrices de stockage des déchets radioactifs est de pouvoir contenir les nucléides radioactifs à long terme sans perte majeure de propriétés. Les matrices de stockage qui sont destinées à être enfouies en profondeur doivent donc pouvoir résister aux altérations chimiques et aux dégâts d'irradiation sur de très longues périodes. C'est à dire jusqu'à la fin des désintégrations radioactives des actinides U, Th et de leurs isotopes fils, soit jusqu'à la formation des isotopes stables de plomb.

Des minéraux naturels ayant contenu des quantités importantes d'actinides sur des millions d'années et ayant résisté à d'importants dégâts d'irradiation apportent ainsi des informations essentielles sur la durabilité des matrices de stockage. Ils ont également été proposés comme matrices potentielles de stockage des déchets radioactifs. Dans tous les cas, ce sont de très bons analogues de telles matrices. Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à deux de ces minéraux : la monazite ((La,Ce)PO<sub>4</sub>) et le zircon (ZrSiO<sub>4</sub>). Nous avons étudié ces minéraux par spectroscopie d'absorption des Rayons X afin d'obtenir des informations sur la spéciation du Pb (valence, environnement local) dans ces minéraux irradiés.

Les minéraux monazites et zircons du fait de leur fort enrichissement naturel en actinides U, Th et Pb et de leurs propriétés de durabilité chimique et physique sont très utilisés en géochimie pour les datations de roches et les études sur l'évolution de la croûte et du manteau terrestre à l'aide des familles U-Th-Pb. Ces propriétés en ont également fait des matrices pour l'immobilisation géologique des actinides U, Th issus des combustibles nucléaires et du Pu issu d'armes nucléaires démantelées.

#### 1.2.5 Les Zircons

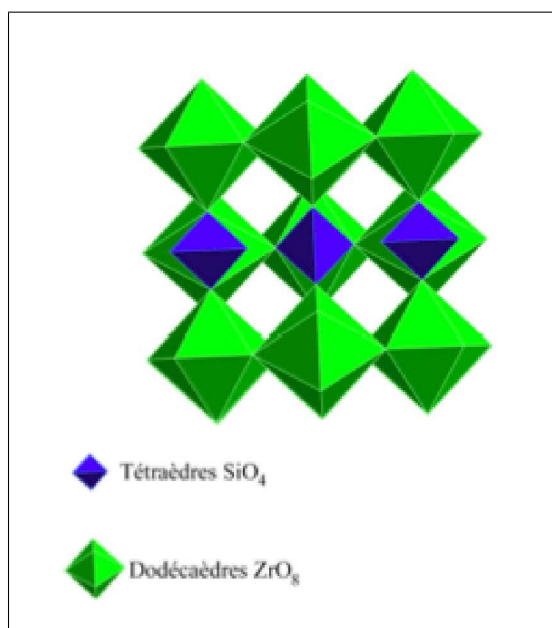
##### Structure et composition

Le zircon de composition ZrSiO<sub>4</sub> est un minéral très répandu dans la nature ; on peut le trouver dans une large variété de roches sédimentaires, ignées et métamorphiques. Le zircon

appartient à la famille des orthosilicates et sa structure est décrite par des tétraèdres  $\text{SiO}_4$  partageant des sommets et des arêtes avec des dodécaèdres  $\text{ZrO}_8$ . Les dodécaèdres  $\text{ZrO}_8$  partagent des arêtes pour former des chaînes parallèles au plan (100) voir figure 1.6(b). Le zircon possède une structure quadratique et cristallise dans le groupe d'espace  $I4_1/amd$ .



(a)



(b)

FIGURE 1.6 – (a) Echantillon de zircon naturel (b) Structure cristalline du zircon représentée à l'aide du logiciel CrystalMaker

## Le Plomb dans le zircon

Les minéraux de zircons sont avec les monazites ceux qui sont les plus utilisés pour les datations géochimiques. Le zircon, comme les monazites, tend à rejeter le Pb et à concentrer l'U et le Th lors de sa cristallisation, la majorité du Pb contenu dans les zircons naturels est produit in situ par désintégrations. Or, on trouve du plomb non radiogénique (de 2 ppb à 80 ppm) même dans des zircons apparemment non affectés par l'état métamicté du fait des désintégrations accumulées au cours des temps géologiques. Ainsi, le plomb rencontré dans les zircons peut-être de nature radiogénique et non radiogénique. Il reste à déterminer l'environnement local de ces deux types de plomb dans la structure du zircon et d'estimer les conséquences de la spéciation du Pb sur la durabilité de ces minéraux. [Frei et al. \(1997\)](#) et plus récemment [Kramers et al. \(2009\)](#) ont proposé que le plomb radiogénique dans le zircon est de nature tétravalente  $Pb^{4+}$  et que le plomb non radiogénique est divalent  $Pb^{2+}$ .

La valence du Pb détermine grandement sa diffusion dans la structure du zircon. Le Pb tétravalent est attendu comme compatible dans le zircon du fait de sa charge et de son rayon ionique par comparaison à  $Zr^{4+}$  et sa diffusivité est vraisemblablement de plusieurs ordres de grandeur plus faible que celle du Pb divalent qui est plus volumineux et incompatible dans la structure. Il a été observé dans des expériences d'évaporation et de lixiviation que le Pb non radiogénique est libéré avant le Pb radiogénique. Pour expliquer, cette lixiviation différenciée [Frei et al. \(1997\)](#) ont suggéré que le Pb radiogénique est tétravalent, forme des liaisons plus fortes et aurait une énergie d'activation pour la diffusion plus forte que le Pb non radiogénique divalent. Le Pb radiogénique serait ainsi relativement immobile en lixiviation aussi longtemps qu'il ne serait pas réduit ce qui témoignerait de l'extrême rétention du système U-Pb dans le zircon. Cette hypothèse est basée sur le fait que, dans les silicates, le noyau de recul alpha génère un environnement fortement oxydant sur le site sur lequel le noyau de recul vient reposer et sur le fait qu'un grain de zircon étant petit devrait rester fortement oxydant dans son intérieur par perte constante de particules- $\beta$ , ce qui maintient l'état 4+ du Pb radiogénique.

Cependant, d'après [Cherniak and Watson \(2001\)](#) il est impossible que le Pb soit équilibré sous forme tétravalente avec d'autres éléments dans une roche ou un magma silicaté. De plus [Zhang et al. \(2008\)](#), qui ont étudié par spectroscopie infrarouge des zircons synthétiques irradiés par des ions  $Pb^{+}$ , ont observé que la réponse de ces zircons est consistante avec un état divalent du Pb radiogénique par comparaison avec des silicates de plomb où Pb est communément divalent. Dans ce cas, [Zhang et al. \(2008\)](#) notent que le Pb radiogénique dans les zircons naturels ne résiderait pas dans la structure cristalline, mais formerait de nouveaux domaines locaux ou clusters.

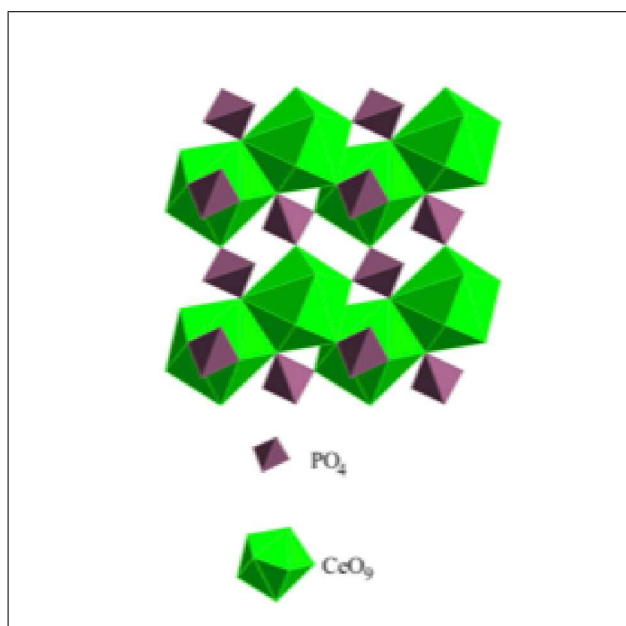
### 1.2.6 Les Monazites

#### Structure et composition

La monazite regroupe les composés de type orthophosphates, de composition type  $APO_4$  avec A= ions de terres rares légères ou lanthanides (La, Ce, Nd...). Dans la nature, la monazite est un minéral accessoire présentant des compositions extrêmement variables du fait d'importantes substitutions sur le site A. Elle est aussi naturellement très riche en Th et peut contenir jusqu'à 30 % massique de  $ThO_2$ , elle peut également contenir de l'uranium, mais dans de plus faibles proportions de l'ordre du millier de ppm. La structure de la monazite possède la capacité de recouvrir sa structure cristalline de l'état métamictite par recuit ([Meldrum et al., 1998](#)); c'est une des raisons pour lesquelles elle est envisagée comme matrice de stockage. La monazite est de structure monoclinique et cristallise dans le groupe d'espace  $P2_1/n$  (groupe d'espace n°14) ([Ni et al., 1995](#)). La structure de la monazite est assez proche de celle du zircon de plusieurs manières importantes. Dans la monazite, les tétraèdres  $PO_4$  isolés partagent des sommets et des arêtes avec des polyèdres  $AO_9$  qui ressemblent superficiellement aux dodécaèdres  $ZrO_8$  dans le zircon. Les polyèdres  $AO_9$  dans la monazite partagent des arêtes entre eux de manière à former des chaînes parallèles à l'axe qui aux chaînes dodécaédrales  $ZrO_8$  dans le zircon. L'atome de La dans la monazite est entouré de neuf atomes d'oxygène et partage des sommets et des arêtes avec sept tétraèdres  $PO_4$  voisins.



(a)



(b)

FIGURE 1.7 – (a) Echantillon de monazite naturelle (b) Structure cristalline de la monazite représentée à l'aide du logiciel CrystalMaker



### **Le Plomb dans la monazite**

La capacité à contenir d'importantes quantités de thorium et d'uranium fait de la monazite un des minéraux les plus utilisés avec le zircon pour les datations U-Th-Pb en géochimie. Un autre paramètre important en datations est le ratio d'isotopes de plomb radiogénique et non radiogénique. La monazite lors de sa cristallisation incorpore de très faibles concentrations de plomb. On peut ainsi considérer la teneur en plomb mesurée dans une monazite naturelle, si elle a constitué un système fermé, comme étant essentiellement de nature radiogénique. La diffusion du plomb dans la monazite a été étudiée par [Cherniak et al. \(2004\)](#), il a été montré que la diffusion du Pb est encore plus faible que dans celle du zircon. Ce qui explique la forte rétention du Pb dans la monazite et en fait un très bon géochronomètre en géochimie isotopique.

# Méthodes expérimentales



## Chapitre 2

# Méthodes expérimentales

### 2.1 Matériaux de départ

Pour cette étude nous nous sommes servi à la fois d'échantillons naturels, d'échantillons synthétiques du commerce et d'échantillons synthétisés dans notre laboratoire.

#### Le Grossulaire

$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  dont la composition peut s'écrire également sous la forme :  $3 \text{CaSiO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$  permet d'apporter l'aluminium nécessaire comme compensateur de charge à l'incorporation de l'uranium et du thorium dans la pérovskite calcique (Gautron et al., 2006; Gréaux et al., 2008a). Le grossulaire est le pôle pur calcique du grenat  $(\text{Ca},\text{Mg},\text{Fe})\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  constituant majeur avec l'olivine et les pyroxènes du manteau supérieur, dans le modèle pyrolitique. A pression et température ambiantes, c'est un minéral transparent de teinte rouge qui a une structure cubique appartenant au groupe d'espace  $\text{Ia}3\text{d}$ . Takafuji et al., (2002) ont montré que le grossulaire se décomposait à haute pression pour former un mélange de pérovskite calcique alumineuse et de corindon  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Une autre étude par Yusa et al. (1995) avait montré auparavant une pérovskite métastable de composition grossulaire  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  mais ces résultats n'ont jamais été obtenus par d'autres équipes.

Une poudre de composition grossulaire  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  a été préparée en mélangeant dans les proportions stoechiométriques des poudres ultra-pures (prolabo) de  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{SiO}_2$ . Chacune de ces poudres a été préalablement déshydratée (2h à  $300^\circ\text{C}$ ) puis les poudres ont été mélangées et broyées à l'éthanol. Le mélange final a été décarbonaté pendant une nuit à  $900^\circ\text{C}$ . Ce mélange a été ensuite porté à fusion puis trempé afin d'obtenir un verre de composition grossulaire. L'objectif est d'obtenir un échantillon de départ homogène en composition, et de réaliser des recristallisations à haute pression et haute température. La fusion et la trempe ont été réalisées par Ali Bouhifd au Département des Géomatériaux de l'Institut de Physique du Globe de Paris. La température de fusion du mélange a été

atteinte entre 1300 et 1400°C comme indiqué par le diagramme ternaire de CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Voir figure 2.1). La composition du verre de grossulaire obtenu a été vérifiée par analyse à la microsonde électronique (Microsonde Camparis Camebax Paris VI). Des mesures de densité ont également permis de vérifier que nous avons bien obtenu un verre de grossulaire.

Oxydes	Eléments	composition du verre de grossulaire synthétisé		composition idéale grossulaire	
		wt%	at%	wt%	at%
SiO <sub>2</sub>	Si	40.704	15.424	40.014	15.00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al	21.116	9.430	22.636	10.00
CaO	Ca	37.141	15.075	37.349	15.00
	O		60.069		60.00

TABLE 2.1 – Composition moyenne mesurée à la microsonde pour le verre de grossulaire synthétique. Par rapport à une composition Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub> on constate une légère différence dans le rapport Al/Si, qui reste cependant dans les marges d’erreurs des mesures par EPMA

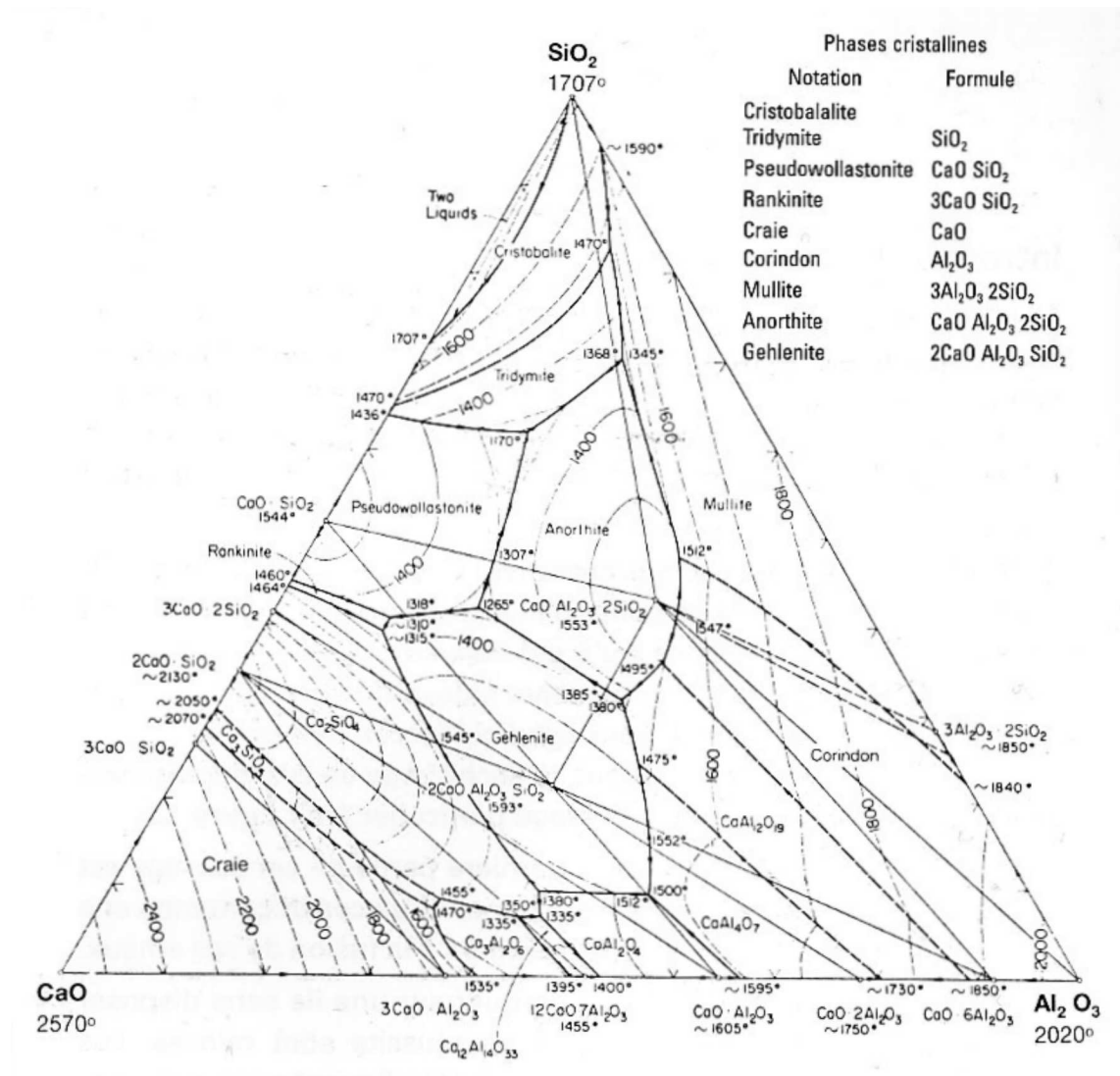


FIGURE 2.1 – Diagramme ternaire CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la fusion du mélange de composition Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub> est atteinte entre 1300 et 1400°C

L'**Uraninite** naturelle UO<sub>2</sub>, utilisée dans nos expériences a été fournie par J.-C Bouliard (Collection Minéralogique de l'Université Paris 6). Cet échantillon provient de Cardiff Township, Haliburton, Ontario au Canada. Comme dans toute uraninite naturelle, ce minéral contient des inclusions d'oxydes de plomb et de thorium. Sa composition (en % massique) a été obtenue à la microsonde électronique Camparis (Paris 6) : UO<sub>2</sub> : 88,47%, PbO<sub>2</sub> : 7,75% et ThO<sub>2</sub> : 0,05%. L'UO<sub>2</sub> et le ThO<sub>2</sub> ont tous les deux une structure de type CaF<sub>2</sub> de groupe d'espace Fm3m à pression ambiante.

la **Thorianite** ThO<sub>2</sub> utilisée est un composé ultra pur d'origine synthétique, (réf. pro-labo) qui nous a été fourni par François Farges (Muséum Naturel d'Histoire Naturelle). De par la nature de ce composé, et son acquisition sous forme de poudre très fine, nous n'avons

pas pu en faire la caractérisation chimique pour des raisons de sécurité et d'appareillage non adapté. Cependant les analyses post-synthèse HP-HT des premiers échantillons utilisant ce  $\text{ThO}_2$ , ne révèlent aucun autre composé autre que  $\text{ThO}_2$  et les phases silicatées du mélange de départ, avec ou sans Th. Nous avons donc par la suite utilisé cette poudre pour toutes nos synthèses nécessitant l'apport de thorium.

### Oxydes de Plomb, $\text{PbO}$ et $\text{PbO}_2$

Pour fournir le Pb dans nos échantillons nous nous sommes servis des composés à base de Pb les plus simples :  $\text{PbO}$  et  $\text{PbO}_2$ . Ces deux composés nous donnent les deux états redox possible du plomb  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Pb}^{4+}$  autre que le  $\text{Pb}^{(0)}$  métal.

**$\text{PbO}$**  : L'oxyde plomb utilisé est un composé ultra pur d'origine synthétique, (réf. alfa aesar). Sous forme naturelle, l'oxyde de plomb  $\text{PbO}$  présente deux structures cristallines possibles. La première nommée litharge correspond à la structure quadratique. C'est un minéral secondaire formé lors de l'oxydation de minerais de galène  $\text{PbS}$ . La seconde variante de structure orthorhombique est nommée massicot. L'oxyde utilisé pour cette étude est le massicot, c'est une poudre cristalline jaune obtenue par chauffage de plomb en présence d'air.

**$\text{PbO}_2$**  : Le dioxyde plomb utilisé est un composé ultra pur d'origine synthétique, (réf. alfa aesar), c'est une poudre cristalline rouge brune qui cristallise en structure de type-rutile de groupe d'espace  $P4_2/mnm$  à pression ambiante.

### Verre de wollastonite dopé au plomb

Pour les expériences à HP-HT de partage type solide-liquide nous avons synthétisé un verre de composition proche d'une wollastonite  $\text{CaSiO}_3$  dopé au plomb. Pour cela, nous avons dans un premier temps décarbonaté un mélange de  $\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2$  de proportions stoechiométrique wollastonite  $\text{CaSiO}_3$ . Puis nous avons ajouté à ce mélange du dioxyde de plomb  $\text{PbO}_2$  de manière à obtenir un mélange stoechiométrique avec autant de quantité de matière de  $\text{CaO}$  que de quantité de matière de  $\text{PbO}$ . Afin de minimiser au maximum la perte de plomb par volatilisation, nous avons compacté en pastille notre mélange afin de réduire la surface spécifique et utilisé un creuset en platine équipé d'un couvercle en platine renforcé. Nous avons également utilisé une rampe de fusion rapide avec une montée à température de fusion de  $1500^\circ\text{C}$  en 1H et un palier à  $1500^\circ\text{C}$  de 15 minutes suivi enfin d'une trempe, afin de réduire la durée à haute température. Pour contrebalancer les inévitables pertes de plomb par volatilisation,  $\text{PbO}_2$  a été ajouté en excès. Nous avons obtenu un verre homogène de teinte jaune doré qui rappelle la couleur de  $\text{PbO}$ . La composition du verre a été obtenu au Microscope électronique à Balayage (voir tableau ci-dessous [2.2](#)).

Oxydes	Eléments	composition du verre synthétisé		composition de départ $\text{Ca}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{SiO}_3$	
		wt%	at%	wt%	at%
$\text{SiO}_2$	Si	18.18	22,02		20.00
CaO	Ca	12.03	10.21		10.00
PbO	Pb	41.12	6.75		10.00
	O		61.01		60.00

TABLE 2.2 – Composition moyenne mesurée au MEB pour le verre de wollastonite dopé au Plomb. Par rapport à une composition  $\text{Ca}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{SiO}_3$  on constate un défaut en Pb et un excès en Ca du aux pertes par volatilisation

### Verre de MORB dopé au plomb

Pour étudier le devenir dans le manteau terrestre du plomb contenu dans les croûtes océaniques en subduction, nous avons porté à HP-HT un verre de MORB dopé au Pb. Nous avons tout d’abord synthétisé un verre de MORB sans plomb. Pour la composition nous nous sommes basés sur celle du MORB naturel classique utilisé par [Ohta et al. \(2008\)](#) pour étudier les phases minérales formées à partir d’un MORB dans le manteau inférieur. La composition du mélange en poids% des oxydes de départ est donné dans le tableau suivant.

Oxyde	wt%
$\text{SiO}_2$	49.80
$\text{TiO}_2$	1.65
$\text{Al}_2\text{O}_3$	14.93
FeO	11.47
MgO	8.54
CaO	10.58
Na2O	2.91
K2O	0.12

TABLE 2.3 – Composition du mélange de départ décarbonaté du verre de MORB en pourcentage massiques d’après [Ohta et al. \(2008\)](#)



Nous avons porté à la fusion ce mélange à 1550°C puis une partie du verre obtenu a été broyé en poudre pour mélange avec l'oxyde de plomb. [Ricolleau et al. \(2008\)](#) ont montré que parmi les phases minérales formées à partir d'un MORB naturel à 33 GPa la perovskite calcique  $\text{CaSiO}_3$  représentait 28 poids%. Pour dégager des tendances, nous avons effectué un mélange avec une quantité de matière de  $\text{PbO}_2$  égale à la quantité de matière de  $\text{CaSiO}_3$  formée à 33 GPa d'après [Ricolleau et al. \(2008\)](#). Enfin, nous avons porté ce mélange à la fusion à 1550°C. L'homogénéité du verre a été vérifiée au MEB pour s'assurer que le verre synthétisé n'est pas partiellement cristallisé. Le tableau 2.4 présente la composition du verre obtenu au MEB.

Oxydes	Eléments	composition du verre synthétisé	
		wt%	at%
FeO	Fe	11.31	5.85
TiO <sub>2</sub>	Ti	0.67	0.40
CaO	Ca	5.17	3.72
K <sub>2</sub> O	K	0.55	0.41
SiO <sub>2</sub>	Si	14.49	14.90
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al	5.15	5.51
MgO	Mg	3.17	3.77
Na <sub>2</sub> O	Na	1.43	1.80
PbO <sub>2</sub>	Pb	24.72	3.45
	O		60.20

TABLE 2.4 – Composition moyenne mesurée au MEB pour le verre de MORB dopé au Plomb.

### Feldspath de Plomb

D'après nos observations précédentes sur la phase CAS  $\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{11}$  et l'incorporation importante de Pb dans cette phase, nous avons réalisé la synthèse d'un verre de feldspath de plomb de composition  $\text{PbAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ . En effet, l'anorthite qui est le pôle pur calcique  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  se décompose à haute pression pour former la phase CAS  $\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{11}$  ([Gautron et al., 1996](#)). Nous avons porté dans les conditions de hautes pressions et températures de formation de la phase CAS, un verre de feldspath de plomb afin de voir les phases aluminosilicatées qui peuvent se former et l'éventuelle formation d'une phase  $\text{PbAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{11}$  équivalente à la CAS où tout le calcium serait remplacé par du plomb. La composition du verre formé est présentée dans le tableau suivant.

Oxydes	Éléments	composition du verre synthétisé		composition idéale PbAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	
		wt%	at%	wt%	at%
SiO <sub>2</sub>	Si	13.67	17.80		15.38
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al	8.46	11.47		15.38
PbO	Pb	50.83	8.97		7.70
	O	27.03	61.77		61.54

TABLE 2.5 – Composition moyenne mesurée au MEB pour le verre feldspath de Plomb. Par rapport à une composition idéale on constate un défaut un excès en Pb et un défaut en Si+Al, la composition du feldspath obtenu peut s'écrire sous la forme Pb<sub>0.8</sub>Al<sub>1.6</sub>Si<sub>2.4</sub>O<sub>8</sub>

### Diopside

Nous avons également étudié l'incorporation du plomb dans une autre phase du manteau, le diopside Ca(Mg,Fe)Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Le diopside est une phase importante du Manteau supérieur (sous forme de clinopyroxène, il représente 12% du haut du manteau supérieur (~100Km à 410Km)). Nous avons pour cela utilisé du diopside naturel du sable de San carlos que nous avons mis au contact de dioxyde de plomb. La composition en mol% d'oxydes est donnée dans le tableau 2.6.

Diopside	
Oxyde	mol%
SiO <sub>2</sub>	51.095
FeO	2.225
MgO	21.635
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.98
CaO	19.81

TABLE 2.6 – Composition chimique moyenne en pourcentages molaires mesurée à la microsonde électronique Camparis de Paris VI du Diopside

### CAS, CaAl<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>11</sub>

Pour nos synthèses à HP-HT avec la phase CAS, nous avons tout d'abord essayé de synthétiser un verre de CAS. Mais, nous n'avons pas pu former de verre par fusion et

trempe la recristallisation étant trop rapide. Nous avons donc réalisé des synthèses en partant au départ d'un mélange d'oxydes de stoechiométrie  $\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{11}$  au contact de  $\text{PbO}_2$ . Nous avons également réalisé une expérimentation double en synthétisant dans un premier temps de la CAS seule à HP-HT puis l'échantillon trempé à été mis au contact de  $\text{PbO}_2$  et porté à HP-HT. La CAS a été récupérée afin de fournir des germes pour favoriser la croissance de CAS dans notre échantillon.

### Anorthite, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$

Pour étudier l'incorporation du Pb dans la phase CAS, nous avons également réalisés des expérimentations en partant au départ d'Anorthite de formule  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ . L'anorthite étant connu pour donner à hautes pressions les phases CAS + Grossulaire +  $\text{SiO}_2$  (Gautron et al., 1996).

Nous avons utilisé une anorthite synthétisée par P. Richet et G. Fiquet (1991), au département des géomatériaux de l'IPGP. L'anorthite utilisée a été cristallisée à 1620K, pendant 50 heures, à partir des verres synthétiques de même composition. La composition chimique du minéral ainsi obtenu a été analysée avec la microsonde électronique Camebax (Université Paris VI), les pourcentages molaires en oxydes sont reportés dans la table 2.7.

Anorthite	
Oxyde	mol%
$\text{SiO}_2$	51.095
$\text{Al}_2\text{O}_3$	3.98
CaO	19.81

TABLE 2.7 – Composition chimique moyenne en pourcentage molaire mesurée à la microsonde électronique de l'anorthite utilisée comme matériau de départ

## 2.2 Synthèses HP-HT - La Presse Multi-Enclumes

Pour synthétiser nos échantillons dans les conditions de hautes pressions et hautes températures du manteau terrestre, nous avons principalement utilisé l'instrument nommé presse multi-enclumes. Avec le piston-cylindre et la cellule à enclumes de diamant, la presse multi-enclumes est l'un des principaux appareils qui a permis de recréer expérimentalement les conditions de hautes pressions et hautes températures qui règnent à l'intérieur des planètes. La Presse multi-enclumes permet dans sa configuration classique d'atteindre des pressions de l'ordre de 5 à 27 GPa, soit jusqu'à environ 750 Km de profondeur. Cet appareil permet également de réaliser des expériences HP-HT dans des conditions proches de l'équilibre thermodynamique et l'analyse d'échantillons de grand volume pour fournir des

données précises d'équilibre de phases. Les échantillons produits en presse multi-enclumes sont de l'ordre du  $\text{mm}^3$  et sont dits de "grand" volume comparés aux échantillons obtenus en cellule-diamant. De plus, bien que la cellule-diamant permette d'atteindre les pressions plus élevées de la frontière noyau-manteau (environ 360 GPa), les échantillons de cellule-diamant peuvent être inhomogènes du fait d'un important gradient thermique et d'une distribution inhomogène de la pression. Il faut noter toutefois qu'il est possible de fortement gommer ces problèmes. En comparaison, les faibles gradients de température de la presse multi-enclumes en font l'outil le plus adapté pour cette étude sur la diffusion et l'incorporation d'éléments lourds à HP-HT. La presse que nous avons utilisée pour cette étude peut générer jusqu'à 25 GPa soit les conditions de pressions du haut du manteau inférieur et des conditions de températures allant jusqu'à 2500K. Les expérimentations ont été réalisées sur la presse multi-enclumes du Laboratoire Magmas et Volcans de Clermont-Ferrand (Instrument national INSU).

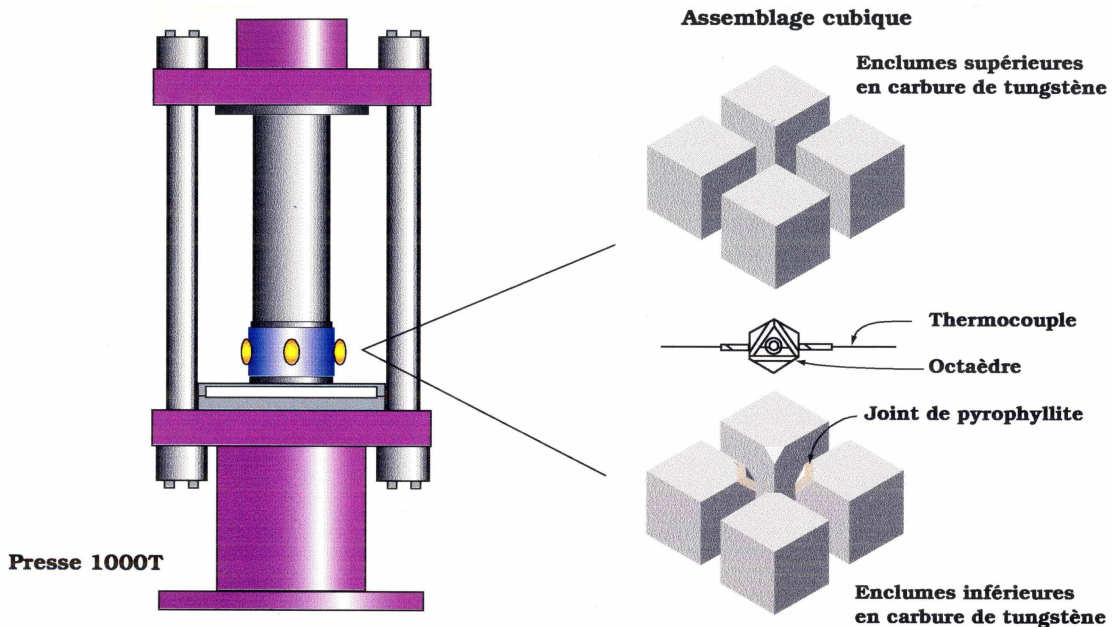


FIGURE 2.2 – Dispositif expérimental de la presse multi-enclumes 1000T du Laboratoire Magmas et Volcans de l'Université Clermont-ferrand.

### Description du dispositif expérimental

Dans une presse multi-enclumes, la pression est générée par la compression par une presse hydraulique uniaxiale de 8 enclumes cubiques en carbure de tungstène (les "cubes", d'arête de 32 mm). Ce sont ces enclumes cubiques qui sont en contact direct avec le milieu transmetteur et le compresse pour générer la pression dans l'échantillon (Figure 2.3). Le milieu transmetteur de pression est constitué par un octaèdre en magnésie qui sera placé dans une cavité formée par la troncature en facettes triangulaires des sommets

internes des 8 cubes (Voir Figure 2.2). L'octaèdre utilisé est en MgO dopé au  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  à 5% ce qui permet de réduire fortement la porosité. Cet octaèdre est percé selon un axe joignant le milieu de deux faces opposées 2.5(a). L'espace cylindrique ainsi formé constitue le logement de l'échantillon, du four, du thermocouple ainsi que des parties isolantes entre le four, l'échantillon et le milieu transmetteur (Voir figures 2.4 et 2.6 ).

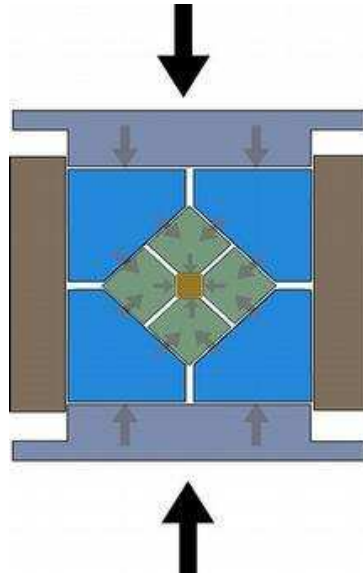


FIGURE 2.3 – Transmission dans un module de type Walker de la pression par les deux différents étages d'enclumes avec l'octaèdre transmetteur de pression au milieu.

Dans ce type de montages, le chauffage est réalisé à l'aide d'un four en  $\text{LaCrO}_3$  englobé dans un cylindre en MgO pour l'isolation. La température est mesurée à l'aide d'un thermocouple constitué de deux brins en alliage de tungstène-rhénium ( $\text{W5Re95-W26Re74}$ ). La figure 2.6 correspond à une coupe transversale d'un octaèdre et montre les différents éléments du montage.

L'échantillon est lui contenu dans une capsule cylindrique dont la nature dépend du type d'échantillon étudié. Pour les études impliquant des réactions de type solide-solide avec la pérovskite calcique et des fluides riches en S nous avons utilisé des capsules métalliques en Platine. Pour les études de type solide-liquide impliquant des réactions métal-silicates en présence fer, les capsules en métal noble tel que le platine sont inutilisables. En effet, le fer risque de former un alliage avec la capsule métallique et cet alliage risque ensuite de former des fluides eutectiques à des températures relativement faibles. Par conséquent, les études de partage métal/silicate sont réalisées avec des capsules en matériaux réfractaires tels que MgO,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ou graphite. Pour nos expérimentations sur le partage du plomb entre silicates et fluides riches en soufre (S), nous avons utilisé des capsules en MgO monocristallin. En fonction de la taille de la troncature des cubes, plusieurs gammes de pression

peuvent être atteintes. Suivant la définition même de la pression :  $\text{Pression} = \text{Force} / \text{Surface}$ , plus la taille la troncature des cubes sera faible plus la pression atteignable sera grande. Il existe donc plusieurs montages en fonction de la taille de la troncature. Les deux montages suivants ont été utilisés pour nos expérimentations :

- le montage dit 10/4 (10 : longueur de l'arête en mm et 4 : longueur de la troncature en mm), avec ce montage la gamme de pression que l'on peut atteindre se situe entre 15 et 25 GPa. Ce montage a été utilisé pour l'étude de la perovskite calcique  $\text{CaSiO}_3$
- et le montage dit 14M (14 : longueur d'arête d'octaèdre en mm et 8 : longueur de la troncature en mm) avec lequel la pression maximale atteignable est de l'ordre de 15 GPa. Ce montage a été utilisé pour étudier la phase dite CAS  $\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{11}$ .

#### **note sur la mesure de Température**

La mesure de température faite à l'aide du thermocouple peut être perdue en cours d'expérimentation à HP-HT. Dans ce cas là, on se base sur la mesure de l'intensité (A), de la tension (U) et de la Puissance (W) d'expérimentations précédentes pour se calibrer. Nous avons pu vérifier que la température pouvait être relativement bien contrôlée avec cette procédure.

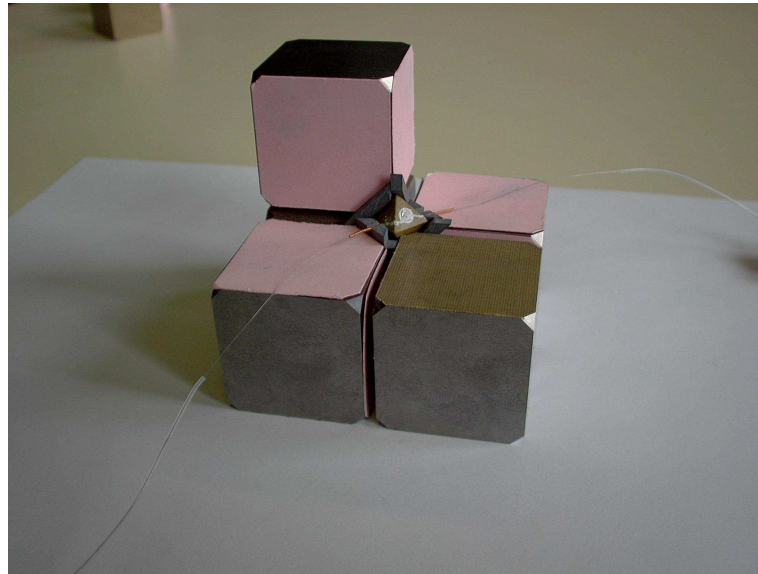


FIGURE 2.4 – Module en cours de préparation. L'octaèdre est au centre des cubes, on peut voir les joints de pyrophyllite autour des sommets tronqués des cubes entourer l'octaèdre

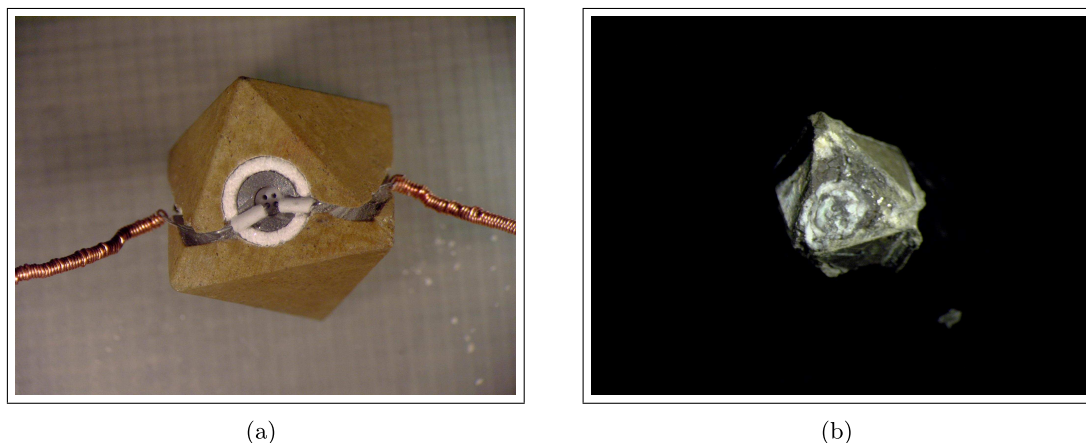


FIGURE 2.5 – Octaèdre en fin de préparation avant la synthèse HP-HT (a) et en fin de expérimentation (b) après 12h à 18 GPa et 1700°C

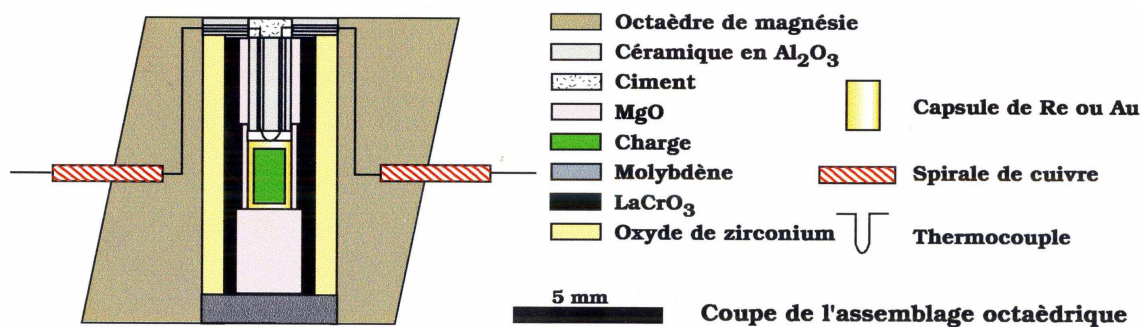


FIGURE 2.6 – Schéma d'un Octaèdre plein

## 2.3 Analyses et Observations

### 2.3.1 Microscope Electronique à Balayage (MEB)

#### Préparation des échantillons avant analyse

Les échantillons trempés et ramenés à pression ambiante sont enrobés à froid dans une résine de type époxy puis abrasés jusqu'à affleurement de l'échantillon et polis afin d'obtenir des surfaces de type miroir pour les observations et analyses au MEB. Il est nécessaire que la surface du matériau observé en réflexion soit électriquement conductrice. Pour cela, on dépose avant l'observation une fine couche de carbone sur la surface par pulvérisation cathodique. De manière à ne pas altérer la résolution de l'image, la couche doit rester mince. L'analyse chimique des échantillons est faite avec un système d'analyse chimique par dispersion d'énergie des Rayons X.

## Principe

Le modèle de Microscope utilisé est un microscope électronique à balayage numérique S440 de LEICA équipé avec un système d'analyse en dispersion d'énergie des rayons X (EDX) spectromètre TRACOR-NORAN (comprenant une fenêtre pour les éléments légers). Le canon est un filament de tungstène soumis à une tension accélératrice de 200 à 30000 volts. Il produit un faisceau d'électrons focalisé en une sonde de 5 nm de diamètre. Le microscope utilisé est celui du Laboratoire Interface et Systèmes électrochimiques (LISE) de l'Université Paris VI.

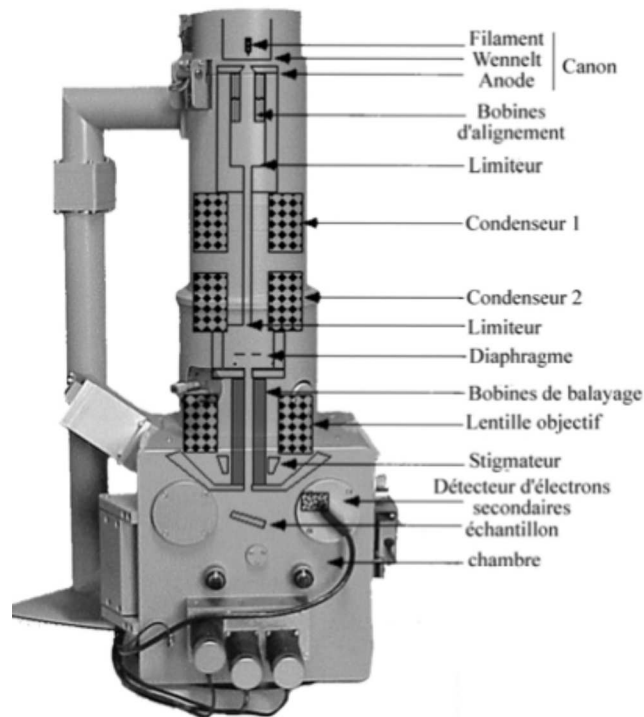


FIGURE 2.7 – Composants du Microscope électronique à Balayage



L'impact du faisceau incident sur la surface de l'échantillon produit plusieurs types de rayonnement électromagnétiques.

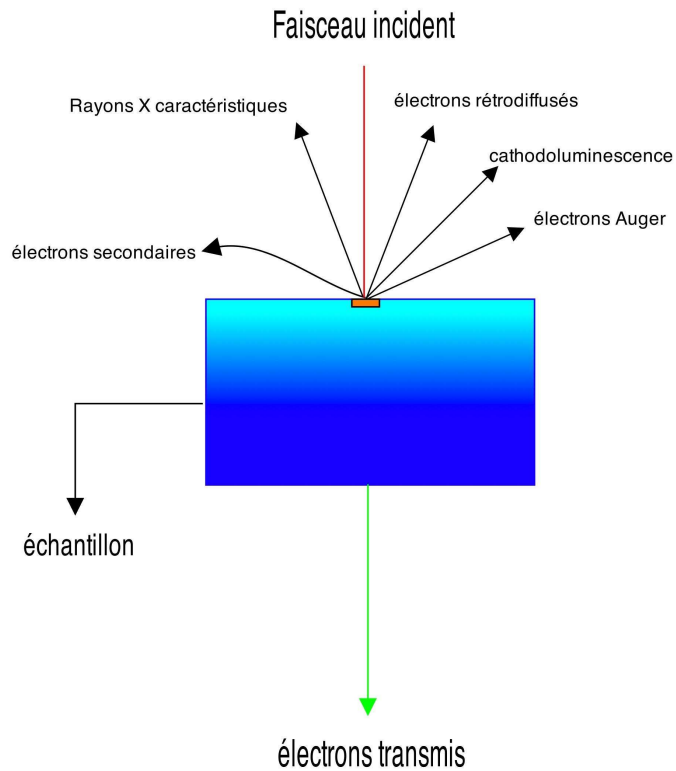


FIGURE 2.8 – Interaction Rayonnement - Matière au MEB

Les rayonnements électroniques peuvent être utilisés pour réaliser une image correspondante de la surface de l'échantillon contenant des informations spécifiques. Selon leur énergie on classe les électrons en deux catégories (Voir figure 2.9) :

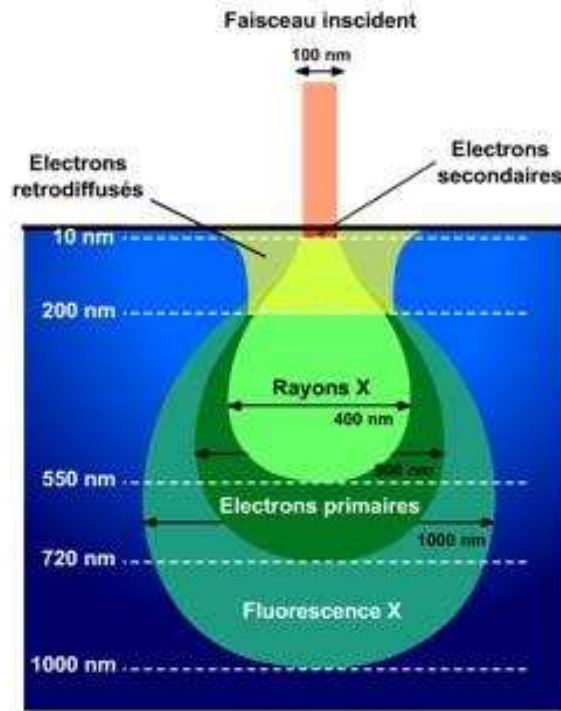


FIGURE 2.9 – Poire d'interaction Microscope électronique à Balayage

- Les électrons rétrodiffusés ont une énergie élevée (supérieur ou égale à 15 KeV) et proviennent des chocs élastiques sur les atomes cibles. Du fait de leur énergie élevée, ces électrons traversent en profondeur la cible ou l'échantillon. Et, ils permettent de réaliser le contraste dit de composition ou de numéro atomique. Dans ce contraste, les zones contenant des atomes lourds apparaissent plus claires et les zones contenant les atomes plus légers apparaissent plus sombres. C'est donc ce contraste que nous avons utilisé pour caractériser les surfaces de nos échantillons et identifier les zones contenant des éléments lourds tels que le plomb. Le plomb étant un élément lourd les zones plus claires sont susceptibles d'en contenir.
- Les électrons secondaires ont des énergies plus faibles (quelque 10 eV). Ils fournissent des informations concernant les zones superficielles de l'échantillon. Les électrons secondaires permettent de mettre en évidence le contraste dit topographique : les zones en hauteur de la surface apparaissent plus claires. Ce contraste permet la caractérisation texturale des surfaces d'échantillons.

### 2.3.2 Microsonde électronique

Le principe de la microsonde électronique (EPMA pour Electron Probe Micro-Analysis) est similaire à celui de la microscopie électronique, et fait intervenir les mêmes rayonnements générés par les interactions électron/matière. Le faisceau d'électrons de haute énergie focalisé sur l'échantillon génère une émission de rayons X caractéristiques du matériau, apportant comme les analyses faites au MEB une information spatiale (cartographie X) mais également une analyse quantitative des éléments présents dans le matériau. Les analyses et mesures faites à la microsonde électronique sont plus précises que celle obtenues avec un microscope électronique. La microsonde utilisée possédant 4 spectromètres à dispersion de longueur d'onde (WDS) et d'un spectromètre à sélection d'énergie. Il est ainsi possible d'analyser plusieurs éléments simultanément avec une précision relative de l'ordre du pour-cent ( $\pm 1\%$ ). Les spectromètres WDS qui équipent la microsonde électronique offrent une meilleure résolution spectrale que les spectromètre EDS et la résolution spatiale de  $1\ \mu\text{m}$  n'est limité que par l'étalement du faisceau sur l'échantillon. Les détecteurs WDS sont formés de plusieurs cristaux monochromateurs, chacun associé à 1 domaine de longueurs d'ondes spécifiques. Des limites de détection plus grandes peuvent être atteintes (10 ppm) avec ce dispositif. Comme en microscopie électronique, il est nécessaire d'effectuer une calibration pour chaque élément par rapport à un standard connu, ce qui permet une quantification absolue de la teneur élémentaire. Le standard utilisé pour le plomb a été la galène PbS.

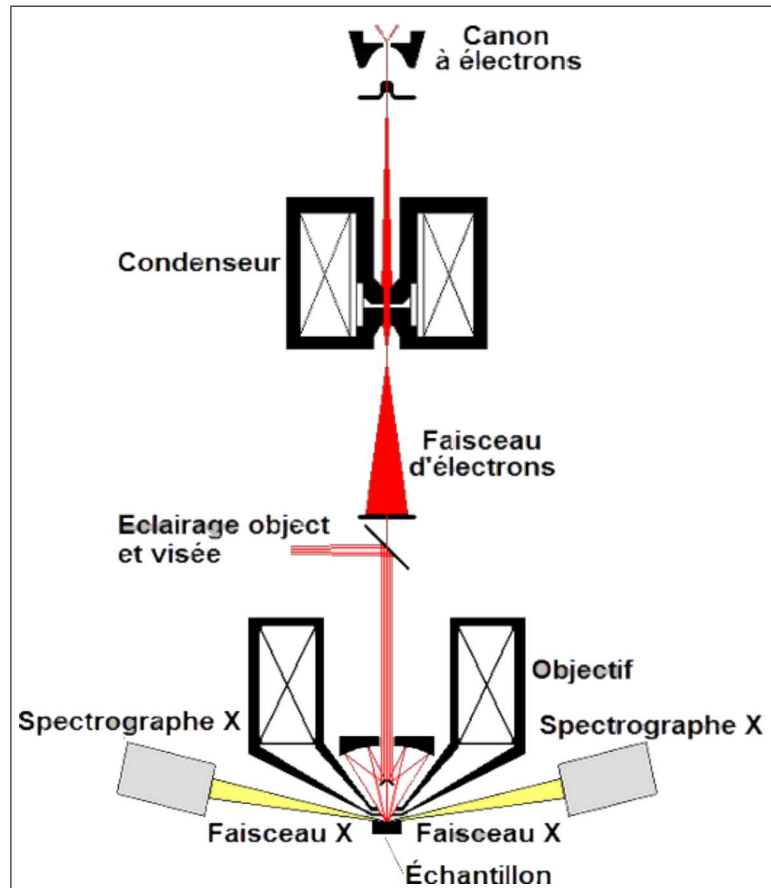


FIGURE 2.10 – Schéma des composants de la Microsonde électronique de Castaing

Nous avons analysé nos échantillons sur la microsonde de Castaing du Laboratoire de Microanalyse CAMPARIS (Voir figure 2.10) (Paris VI, France). Les résultats obtenus ont été comparés entre eux ainsi qu'aux analyses effectuées au microscope électronique analytique à balayage. Les mesures ont montré à chaque fois une bonne concordance entre elles, validant la précision des mesures obtenues au MEB prouvant ainsi que la fiabilité et la reproductibilité de nos mesures.

### 2.3.3 Micro-Diffraction des Rayons X

Nous avons également caractérisés quelques-uns de nos échantillons de presse multi-enclumes par microdiffraction des Rayons X.

#### Principe de la diffraction des Rayons X

La diffraction des Rayons X est une technique d'analyse utilisant l'interaction des Rayons X avec le réseau cristallin d'un minéral pour déterminer l'arrangement tridimensionnel des atomes de ce réseau. Un faisceau monochromatique des Rayons X est envoyé

sur l'échantillon suivant un angle d'incidence  $\theta$  et le faisceau diffracté résultant est ensuite récupéré suivant le même angle  $\theta$ . Il est ainsi possible d'évaluer les distances interatomiques en fonction des longueurs d'onde des rayonnements diffractés et de déterminer les paramètres de maille par relation géométrique avec les distances interréticulaires. L'interaction des Rayons X dont la longueur d'onde est inférieure au nanomètre avec les électrons des éléments composant le matériau produit une diffusion cohérente de ces rayons X, c'est-à-dire de même fréquence. Chaque atome diffusant dans toutes les directions de l'espace, pour que dans une direction donnée l'intensité du rayonnement soit importante, il faut que les ondes diffusés par les atomes soient en phases. La condition de Bragg (Voir Figure 2.11) :

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2.1)$$

où  $d$  correspond à la distance interréticulaire,  $\lambda$  la longueur d'onde et  $n$  l'ordre de réflexion donne les seules valeurs pour lesquelles il y a une réflexion d'une onde sur une famille de plans. Les spectres d'intensités de diffractions que l'on obtient ainsi constitue une véritable fiche d'identité structurale du cristal et permettent à partir de bases de données de structures cristallines connues d'identifier et de raffiner les paramètres structuraux des phases étudiés (ex : fiches ASTM, sites web : Mincryst, AMCSD et autres).

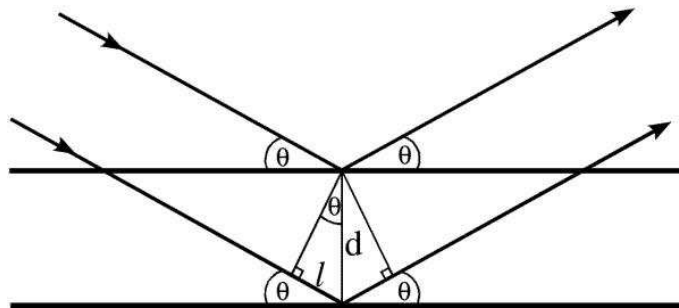


FIGURE 2.11 – Schéma illustrant la loi de Bragg pour deux plans parallèles :  $2d\sin\theta=n\lambda$ , où  $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X incidents et  $n$  est l'ordre de la diffraction

**Spécificité du microdiffractomètre utilisé sur nos échantillons**

FIGURE 2.12 – Microdiffractomètre D8 DISCOVER équipé du logiciel GADDS de Bruker AXS

Nous avons analysé nos échantillons synthétisés en presse multi-enclumes à l'aide d'un appareil de diffraction adapté aux petites tailles des grains présents dans nos échantillons ainsi nous avons utilisé un diffractomètre avec un faisceau microfocalisé. Ces expériences et analyses ont été réalisées à l'application support de Bruker AXS (Delft, Pays-Bas). Les plages à analyser sont identifiées et ciblées à l'aide d'une caméra optique très précise équipée d'un guidage laser. Les rayons X sont ensuite focalisés sur ce point : nous avons utilisé des diamètres de faisceau de 20, 50 et 100 microns (figure 2.13). Ces diamètres de faisceau ont été choisis car il a été observé que lorsque qu'on diminue la taille de faisceau on diminue la statistique et on fait ressortir des orientations préférentielles (Gréaux, 2006). Ceci peut se traduire par l'extinction de pics dans le cliché de diffraction. Le microdiffractomètre utilisé est un D8 Discover de Bruker AXS équipé du logiciel GADDS (photo 2.12) contrôlant le guidage. La durée des analyses a été de 100 secondes pour chaque analyse, et d'une seconde par point pour les cartographies élémentaire quantitatives.

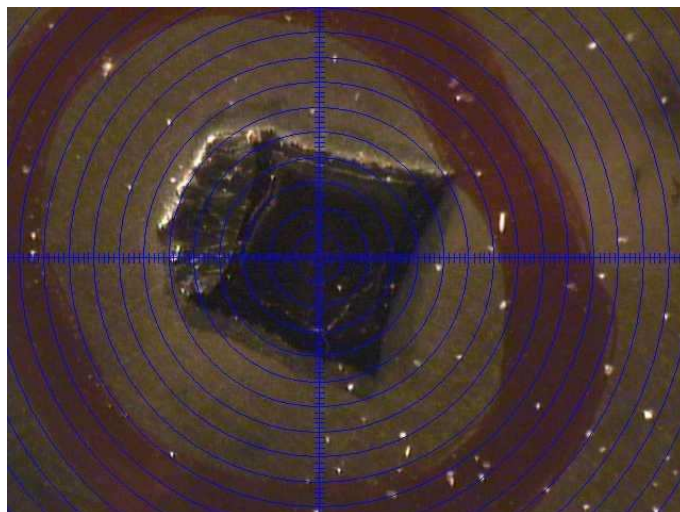


FIGURE 2.13 – les phases à analyser sont ciblées à l'aide d'une camera équipé d'un pointeur avec visée laser

### 2.3.4 Spectroscopie d'Absorption des Rayons X

#### Introduction

La spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS pour X-ray Absorption Spectroscopy) est une technique d'étude puissante de l'arrangement structural de la matière par la quantité d'informations qu'elle fournit. Comme la diffraction des rayons X, elle utilise les rayonnements produits lors des interactions d'un matériau avec des rayons X pour sonder la structure de ce matériau. Mais, à la différence de la diffraction des Rayons X qui permet de caractériser la structure globale (ou l'ordre à grande distance) d'un matériau, la spectroscopie d'absorption des Rayons X permet de déterminer à l'échelle atomique l'environnement chimique autour d'un atome spécifique. Ainsi, cette technique peut être utilisée pour l'étude de matériaux solides cristallisés, amorphes (tels que les verres) ou métamictes comme les matériaux de cette étude. Elle peut-être également utilisée sur des liquides et solutions qui ne peuvent pas être étudiés par diffraction des Rayons X. Elle possède également une grande sensibilité et permet l'étude d'éléments présents en faibles concentrations ou à l'état de traces ( $<1000$  ppm). Par conséquent, la taille des échantillons requise est très réduite (de 10 à 100 mg) et elle ne requiert pas de conditions particulières de préparation d'échantillons. Cette méthode d'analyse sélective est donc parfaitement adaptée à l'étude de produits de désintégrations présents en concentrations faibles dans des matériaux métamictes. Cette technique est caractérisée par l'importance des informations de sonde structurale qu'elle fournit. Elle permet entre autres de déterminer l'état d'oxydation, la valence, le nombre de voisins et la distance les séparant de l'atome sondé. Le principe de cette méthode repose sur l'effet photoélectrique soit l'excitation puis l'éjection sous forme

de photoélectron d'un électron de niveau de coeur d'un atome (couche K, L) vers le continuum interatomique par absorption d'un photon. Ce qui fait la sélectivité en élément de cette technique, car l'énergie nécessaire à cette éjection est unique pour chaque élément et chaque niveau atomique. Le photoélectron éjecté vers le continuum va alors interagir avec les nuages électroniques des atomes voisins par diffusion simple ou multiple fournissant les informations citées plus haut sur la structure locale autour de l'atome absorbeur. Le photoélectron émis par ce processus peut-être représenté comme une onde (possède à la fois les caractéristiques d'une particule et d'une onde). Cette onde est diffusée par les atomes entourant l'atome absorbeur central produisant à leur tour des ondes réfléchies qui vont se diriger vers l'atome central. Ces dernières ondes peuvent interférer de manières constructives ou destructives avec les ondes émises par l'atome absorbeur. Ce sont ces interférences qui vont produire les oscillations des spectres XAS. Et, c'est à partir de ces oscillations que sont extraites les informations sur la structure locale autour de l'atome absorbeur. L'état final du photoélectron peut-être écrit comme la somme des ondes émises et des ondes réfléchies. Ce phénomène d'interférence pour une énergie donnée du photoélectron dépend de la distance entre les atomes absorbeurs et les atomes voisins réfléchisseurs et leurs numéros atomiques.

La pratique consiste à mesurer à l'aide de détecteur le coefficient d'absorption des rayons X

$$\mu(E) = -\frac{d \ln I}{dx} \quad (2.2)$$

qui traduit la décroissance de l'intensité  $I$  du faisceau incident de rayons X en augmentant progressivement l'énergie du photon jusqu'à parvenir à l'énergie d'ionisation notée  $E_0$  (ou énergie de seuil d'absorption) qui est l'énergie minimum nécessaire pour extraire un électron d'une couche profonde donnée vers le continuum, elle est caractéristique du type d'élément excité. Sur les spectres XAS, elle est choisie arbitrairement à la mi-hauteur du saut d'absorption. La source du faisceau de rayons X utilisé provient du rayonnement synchrotron qui fournit un rayonnement X de haute énergie intense et polychromatique. Un dispositif de monochromateur cristallin situé entre la source et l'échantillon permet de sélectionner l'énergie en fonction du type d'atome sondé. Le coefficient d'absorption des Rayons X décroît lorsque l'énergie des rayons X augmente. Lorsqu'un photon incident est absorbé par l'atome, des transitions électroniques des niveaux de coeur vers des niveaux non occupés du continuum ont lieu et on observe alors un saut du coefficient d'absorption.



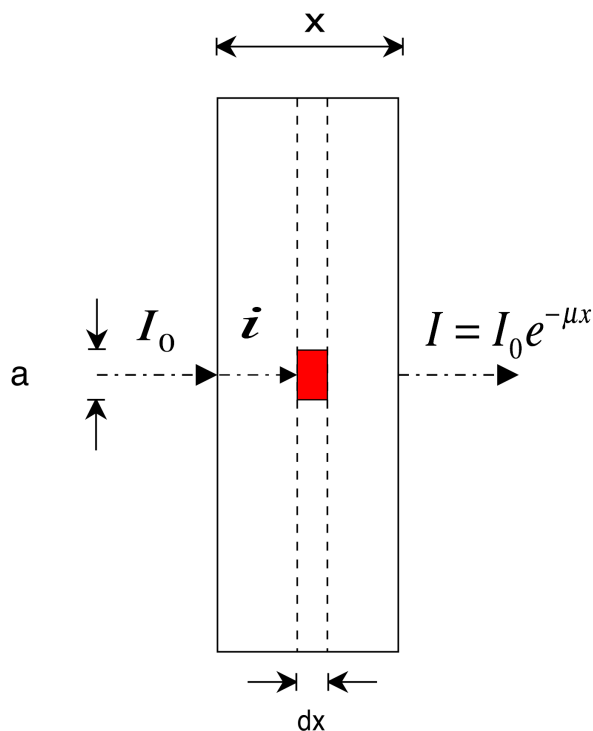


FIGURE 2.14 – absorption du faisceau de rayons X d'après [Rehr and Albers \(2000\)](#)

Ce coefficient est fonction de l'énergie des rayons X incidents et transmis et peut s'écrire par la loi de *Beer-Lambert* selon :

$$I_1 = I_0 \cdot e^{-\mu \cdot x} \quad (2.3)$$

avec  $x$  : épaisseur de l'échantillon,  $I_0$  : intensité du faisceau incident et  $I_1$  : intensité du faisceau transmis

Les spectres obtenus par ces mesures notamment leur structure oscillatoire constituent une signature unique d'un matériau donné. Si on trace l'évolution du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie, on observe :

- une augmentation brusque à une certaine énergie appelée seuil qui présente l'allure d'une fonction échelon. La position en énergie de ce seuil est unique pour un atome donné et reflète l'énergie d'excitation des électrons des couches internes. L'augmentation brusque reflète la transition d'un électron des orbitales du noyau vers des couches libres ou vers le continuum. Elle reflète également au niveau atomique la nature chimique de l'élément sondé : nature et degré d'oxydation. L'énergie cinétique

E du photoélectron peut alors s'écrire par :

$$E = E_x - E_0 \quad (2.4)$$

où  $E_x$  représente l'énergie du photon incident et  $E_0$  l'énergie de seuil.

Son vecteur d'onde  $K$  est quant à lui défini par :

$$k = \frac{\sqrt{2m_e(E - E_0)}}{h} \quad (2.5)$$

où  $m_e$  est la masse d'un l'électron,  $h$  la constante de Planck,  $E_0$  l'énergie de seuil d'absorption, et  $E$  est l'énergie absolue

- De part et d'autre du seuil, une série d'oscillations qui contient des informations détaillées telles que les distances interatomiques et la coordinence. D'après les travaux de [Sayers et al. \(1971\)](#) ces informations peuvent être extraites du signal XAS par transformation de Fourier qui donne alors une fonction de distribution radiale, avec des pics positionnés à des distances proches de celles des premiers voisins de l'atome absorbeur. Cette fonction contient également des informations sur les distances interatomiques, le nombre d'atomes et l'épaisseur des sphères de coordination autour de l'élément sondé.

Par rapport à la position de ce seuil, on distingue trois régions sur le spectre du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie : le Pré-seuil, Le XANES et l'EXAFS. (figure [2.15](#))

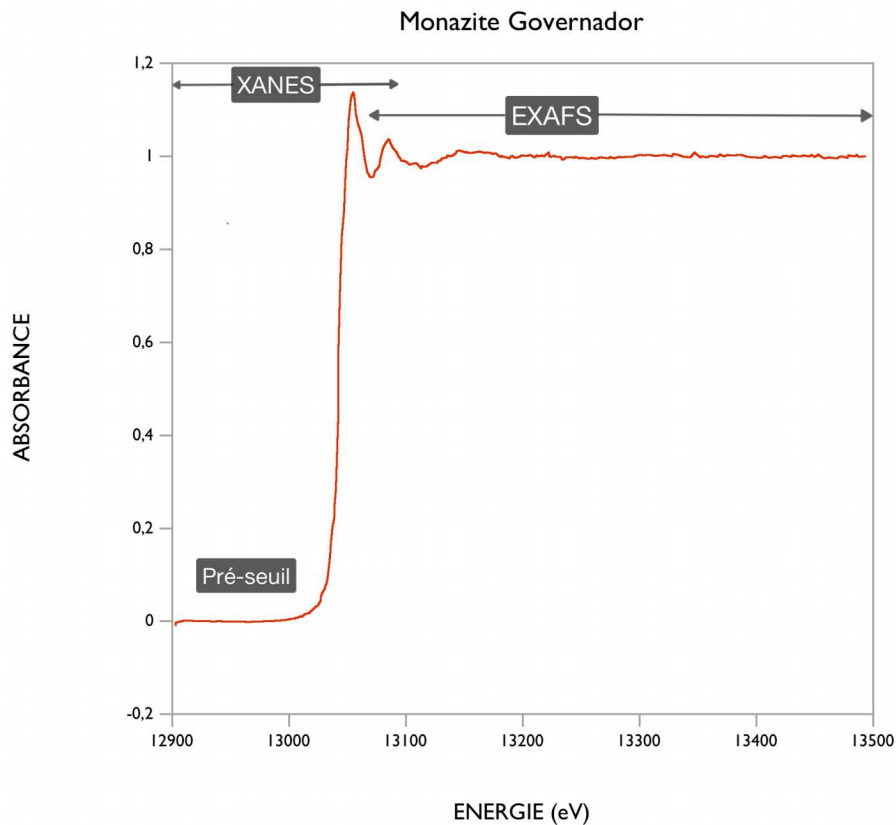


FIGURE 2.15 – Spectre d’absorption des rayons X au seuil  $L_{III}$  du Plomb - Mise évidence des régions du pré-seuil, du XANES et de l’EXAFS

Ces trois régions fournissent différentes informations structurales car elles correspondent à différentes interactions au sein du matériau sondé.

### Description d’un spectre XAS

#### *partie pré-seuil (ou pre-edge)*

Dans la zone située avant le seuil, le coefficient d’absorption décroît en fonction de l’énergie de manière monotone. Le niveau d’énergie étant inférieur à l’énergie nécessaire à la transition du photoélectron, cette zone décrit la variation de l’absorbance des autres éléments présents dans l’échantillon et aux autres couches électroniques de l’élément considéré. Cette zone peut pour certains éléments présenter un pré-pic c’est-à-dire une augmentation brusque de l’absorbance, ce pré-pic peut ainsi fournir des informations sur l’état d’oxydation de l’élément sondé.

*partie XANES*

Le spectre XANES comprend la partie du spectre XAS proche du seuil se situant avant seuil et jusqu'à 50 eV après le seuil. Elle comprend donc le seuil d'absorption. Cette partie du spectre correspond à l'éjection d'un électron vers le continuum avec une énergie cinétique faible. Cette région est marquée par des processus de diffusion multiple impliquant le photoélectron avec les atomes voisins de l'atome absorbeur du fait de son énergie cinétique faible et par conséquent de sont libre parcours fort. Cette partie du spectre contient donc des informations sur l'ordre local autour de l'atome absorbeur (coordinece et symétrie du site de l'atome absorbeur), mais aussi sur sa structure électronique. Le XANES permet ainsi de déterminer directement l'état d'oxydation d'un élément. Nous nous sommes servis pour cette étude de XANES de composés de référence de Pb pour déterminer par comparaison l'état d'oxydation du Pb dans les monazites et zircons de notre étude.

*partie EXAFS*

Le spectre EXAFS comprend la partie du spectre XAS qui s'étend d'une dizaine d'électrons-volts à 1000 eV au-delà du seuil d'absorption. Cette partie du signal XAS correspond à l'éjection d'un électron de coeur vers le continuum avec une énergie cinétique forte. Le libre parcours moyen de du photoélectron est alors faible et il est plus impliqué dans des processus de diffusion simple avec les atomes voisins proches de l'absorbeur. Ainsi, les régions XANES et EXAFS ont pour la même origine physique. Cette partie du signal XAS permet de caractériser l'environnement local autour de l'atome sondé. À forte énergie, le libre parcours moyen du photoélectron est faible par conséquent les processus de diffusion simple dominant. La nature des atomes voisins et leurs distances et types de liaisons avec l'atome absorbeur ainsi que le désordre dans ces distances peuvent être déterminées par transformation de Fourier du signal EXAFS. Cette analyse peut être faite sur des matériaux ordonnés ou aperiodiques tels que les échantillons métamictes de cette étude ou des verres. Comme les signaux XANES et EXAFS apportent des renseignements complémentaires sur la structure locale autour d'un élément sondé et que leur origine physique est commune, on les regroupe sous le terme de XAFS pour X-ray Absorption Fine Structure spectroscopy.

**Acquisition et traitement des données***Normalisation des spectres XAFS et traitement des données XANES*

Afin de pouvoir comparer les spectres obtenus sur des composés de composition chimique et de structures différentes, les spectres bruts sont normalisés par traitement analytiquement à l'aide de logiciels. Pour le traitement de nos spectres, nous nous sommes servis du logiciel `gxafs 3.1` de Markus Winterer ([Winterer, 1996](#)). La première partie de la

normalisation consiste à modéliser par un polynôme du second degré le bruit de fond de la zone du pré-seuil. Ce bruit de fond est ensuite soustrait du spectre brut. Dans la seconde partie du traitement, le seuil ainsi que la ligne de base du signal EXAFS sont modélisés. La ligne de base du signal EXAFS étant ramenée à une absorbance  $\mu=1$ . Pour cette modélisation nous avons combiné une fonction pseudo-voigt pour modéliser le saut et une fonction erreur pour modéliser la ligne de base du signal EXAFS. Le spectre normalisé est ensuite obtenu par soustraction du spectre brut et de la normalisation. Les différentes étapes du traitement de normalisation sont décrites dans la figure ci-dessous. Après normalisation, le signal EXAFS en fonction de l'énergie  $\chi(E)$  peut s'écrire comme

$$\chi(E) = \frac{\mu x(E) - \mu_0 x(E)}{\mu_1 x(E) - \mu_0 x(E)} \quad (2.6)$$

où  $\mu x(E)$  représente le coefficient d'absorption mesuré,  $\mu_1 x(E)$  est le coefficient d'absorption de l'atome isolé et  $\mu_0 x(E)$  la ligne de base avant le seuil. De manière à relier le signal EXAFS aux paramètres structuraux, il est pratique d'effectuer une conversion de l'énergie vers l'espace  $k$  du photoélectron, la fonction EXAFS normalisée peut-être alors obtenue par :

$$\chi(k) = \frac{\mu x(k) - \mu_0 x(k)}{\mu_1 x(k) - \mu_0 x(k)} \quad (2.7)$$

### **traitement des données EXAFS par transformation de Fourier et transformation continue en ondelettes de Cauchy (CCWT)**

Afin de mieux comprendre les spectres expérimentaux EXAFS obtenus sur nos monazites et zircons métamictes nous avons utilisé les méthodes de traitement par Transformée de Fourier qui est l'outil usuel en spectroscopie d'absorption des Rayons X. Nous avons également utilisé un traitement par transformation continue en ondelettes de Cauchy qui permet de mieux discerner les différentes contributions du signal EXAFS des artefacts spectraux. Ce traitement est très efficace notamment dans le cas de signaux expérimentaux bruités comme ceux que nous obtenus dans notre étude.

Les paramètres structuraux tels que les distances interatomiques, la coordinence et les facteurs de Debye-Waller (atténuation des rayons X due à l'agitation thermique et le désordre statique) peuvent être déterminés par analyse et modélisation des spectres EXAFS. Le développement des codes de calculs tels que le logiciel Feff 8.4 utilisé pour la présente étude ont très fortement amélioré les interprétations par la modélisation de spectres théoriques. Cependant pour les matériaux complexes tels que ceux de types métamictes, les interprétations sont plus difficiles que pour les matériaux plus ordonnés. Pour

ces matériaux, on a recours souvent à l'utilisation de la transformée de Fourier des signaux EXAFS. La transformée de Fourier (TF) est usuellement utilisée pour obtenir une décomposition en fréquence du signal EXAFS normalisé. Le module (ou magnitude) de cette fonction correspond à une fonction de distribution radiale. La représentation de ce module présente plusieurs pics correspondant aux contributions respectives des atomes voisins. L'amplitude de ces pics est proportionnelle au nombre de voisins  $N_i$ , du type d'atomes mis en jeu et la position des pics traduit les distances interatomiques décalées du fait de déphasages (qui seront corrigés par modélisation du signal).

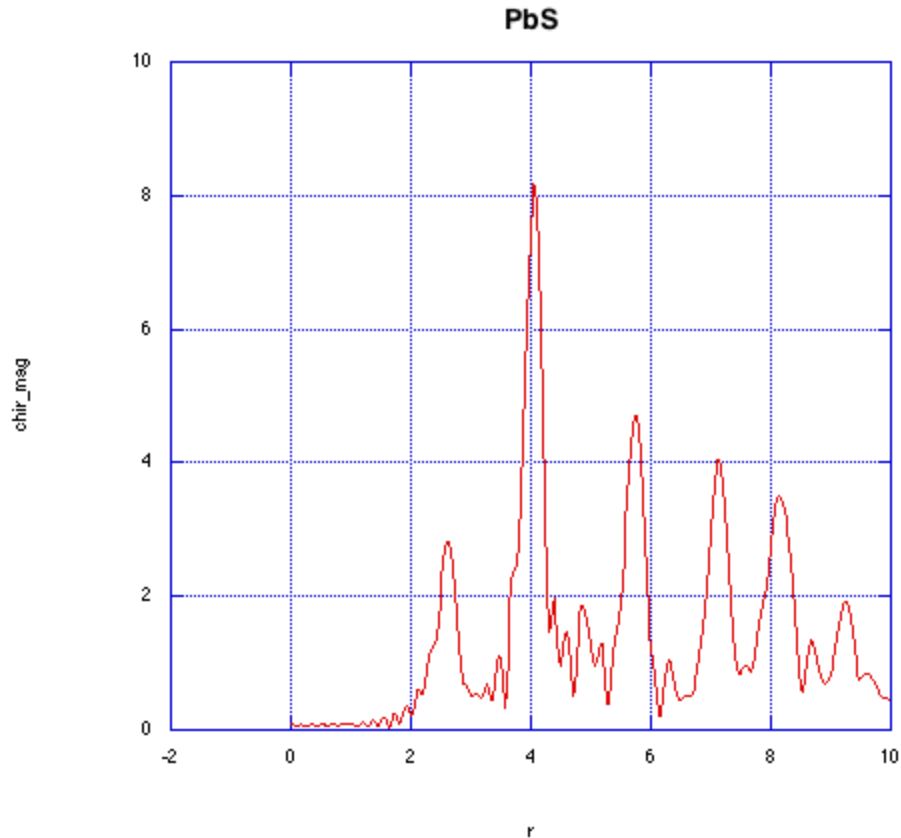


FIGURE 2.16 – Transformée de Fourier de PbS d'un calcul théorique avec le code de calcul FEFF - Les différents pics représentent les différentes contributions des atomes voisins du Pb central au spectre EXAFS

Or, la transformée de Fourier ne permet d'obtenir qu'une décomposition à 1 dimension dans l'espace  $R'$  des distances interatomiques des données traitées dans l'espace des  $k$  (vecteur d'onde). Des artefacts tels que le bruit sur les spectres expérimentaux peuvent ainsi apparaître comme des pics sur les modules de TF et rendre les interprétations plus difficiles. De plus, même sur des matériaux très ordonnés on peut observer des chevauchements (overlap) partiel ou total sur les TF de contribution de deux sphères d'atomes

voisins. On procède alors à un filtrage par transformée de Fourier inverse après application d'une fonction pour séparer les pics spécifiques du reste du spectre. Cette procédure sépare la contribution des sphères de coordination adjacentes de manière à ne garder que la contribution de la sphère de coordination d'intérêt. Les courbes résultantes sont fittées avec la formule théorique de l'EXAFS pour déterminer les distances interatomiques et la coordinence. Afin de mieux comprendre les différentes contributions des spectres XANES et EXAFS, François Farges et Manuel Muñoz ont au cours de la Thèse de Manuel Muñoz proposé et mis en oeuvre l'application d'une transformation continue en ondelettes de Cauchy (ou CCWT pour Continuous Cauchy Wavelet Transform) des spectres XAS : EXAFS (Muñoz et al., 2003) et XANES (Muñoz et al., 2005). Cette transformation permet de visualiser en 3 dimensions les signaux XAS. Ces trois dimensions étant :

- le vecteur d'onde ( $k$ )
- la distance interatomique non corrigée des décalages de phases
- et le module de la transformation en ondelettes de Cauchy qui correspond à une décomposition continue des termes d'amplitude.

### Application aux EXAFS

Appliqué au signaux EXAFS, la transformée continue en ondelettes de Cauchy permet une meilleure identification des voisins proches, malgré la présence d'artefacts spectraux tels que les excitations multiélectroniques, le bruit, et des contributions produites par des diffusions multiples. L'équation théorique du signal EXAFS peut s'écrire d'après Sayers et al. (1971) comme :

$$\chi(k) = \sum_j S_j(k) \frac{N_j}{kR_j^2} |f_i(k, \pi)| e^{\frac{-2}{\lambda_j(k)}} e^{-2\sigma_j^2 k^2} \sin(2kR_j + \sum \phi_{ij}(k)) \quad (2.8)$$

où  $N_j$  est le nombre d'atomes rétrodiffuseurs pour chaque sphère d'atomes voisins  $j$  et  $R_j$  est la distance moyenne entre l'atome central et les atomes de la sphère de coordination  $j$ .  $\sigma^2$  représente le facteur de Debye-Waller du au désordre statique et aux vibrations thermiques.  $S_i$  représente l'amplitude de rétrodiffusion de chacun des  $N_j$  atomes voisins.  $\lambda_j$  est le libre parcours moyen du photoélectron éjecté de l'atome absorbé. Enfin,  $|f_i(k, \pi)|$  est la fonction amplitude de l'onde rétrodiffusée et  $\phi_{ij}(k)$  est la somme des décalages de phase entre l'onde incidente et l'onde rétrodiffusée

Le signal EXAFS est habituellement porté à la puissance  $k^3$  et multiplié par une fonction d'apodisation de manière à renforcer le rapport signal sur bruit aux valeurs de  $k$  élevées. La transformée continue en ondelettes appliquée au signal EXAFS  $\chi(k)$  est en-

suite obtenue par l'équation suivante :

$$T_{\Psi} [\chi] (b, a) = \left\langle \chi(k), \Psi_{(b,a)}(k) \right\rangle = \frac{1}{a} \int_{-\infty}^{+\infty} \chi(k) \overline{\Psi \left( \frac{k-b}{a} \right)} dk \quad (2.9)$$

Le calcul de la transformée est basé sur l'algorithme de la transformée de Fourier FFT (Fast Fourier Transform). La transformation en ondelettes de Cauchy peut alors s'écrire par :

$$T_{\Psi} [\chi] (b, a) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{\chi}(R') \overline{\hat{\Psi}(2aR')} e^{2ibR'} dR' \quad (2.10)$$

où  $\hat{\chi}(R')$  représente la transformée de Fourier du signal EXAFS.

D'après [Carmona et al. \(1997\)](#), il a été montré que le module de la CCWT tend à concentrer toutes les informations structurales contenu dans le signal EXAFS dans l'espace  $(k, R')$ , près de série de courbes appelées arêtes CCWT (voir figure [2.17](#)). L'équation précédente peut alors s'écrire comme :

$$T_{\Psi_n} [\chi] (b, a) \approx \frac{1}{2} \sum_j \hat{\Psi}_n \left( a, \Phi'_j(b) \right) A_j(b) e^{i\Phi_j(b)} \quad (2.11)$$

où  $A_j(b)$  représente les termes d'amplitude du signal EXAFS et  $\Phi_j(b)$  les termes de phases de l'EXAFS pour chaque contribution  $j$  liée à une sphère de voisins rétrodiffuseurs. La transformation en ondelettes permet alors de visualiser en 3 dimensions les différentes contributions du signal EXAFS. Les interprétations se font alors de manière qualitative par comparaison des arêtes CCWT. Les différentes contributions du signal étant décomposées dans les deux dimensions  $(k, R')$  il est relativement simple de distinguer les contributions réelles des artefacts spectraux. Les contributions réelles pour une distance  $R$  de voisins par rapport à l'atome central donné s'étendent sur l'ensemble de l'espace  $k$  sur la transformation en ondelettes. Tandis que les artefacts spectraux tels que le bruit présentent des arêtes localisées uniquement sur une partie de l'espace  $k$ .



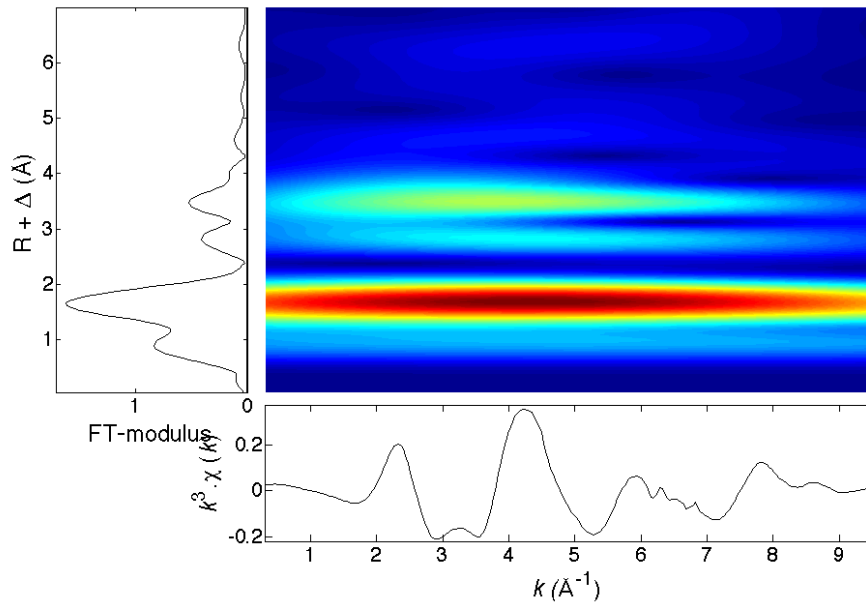


FIGURE 2.17 – analyse EXAFS de PbO par transformation continue en ondelettes de Cauchy - en bas, on trouve le spectre EXAFS pondéré par  $k^3$ . à gauche, la magnitude de la transformée de Fourier et au centre le module de la CCWT où on observe différentes "arêtes" dans l'espace  $(k, R)$

### Application aux XANES

L'application du module CCWT aux signaux XANES permet, grâce à la décomposition à deux dimensions  $(k, R)$ , de distinguer clairement la région XANES où la diffusion multiple des premiers voisins domine de la région EXAFS où ce sont les diffusions simples des atomes voisins plus éloignés qui prédominent (Muñoz et al., 2005). Alors que, l'analyse par transformée de Fourier ne fournit qu'une magnitude moyenne et sous-estime considérablement le signal provenant de la région XANES.

# Localisation du Plomb dans le manteau terrestre



## Chapitre 3

# Localisation du Plomb dans le manteau terrestre

### 3.1 Description des expériences

#### Résumé des conditions de synthèse :

Le tableau suivant regroupe les conditions de synthèse des différentes expériences réalisées lors de cette étude. Il regroupe notamment les durées de synthèses. En effet, en nous basant sur des expériences antérieures d'incorporation de l'U et du Th dans la perovskite  $\text{CaSiO}_3$  (Gautron et al., 2006; Gréaux, 2006; Gréaux et al., 2008a), nous avons réalisé nos expériences sur des durées de 6 h et 12 h. La diffusion bien avancée de U et de Th avait été obtenue au bout de 6 h à 1700°C par Steeve Gréaux (Gréaux, 2006). Le Plomb étant un élément plus volumineux que U et Th, on peut s'attendre à ce que la diffusion de cet élément dans une phase calcique nécessite plus de temps. De plus, il a été observé que les deux éléments U et Th s'incorporaient conjointement dans la  $\text{CaSiO}_3$  sans "compétition". Il est également intéressant de connaître le comportement du plomb en présence des actinides parents. Ainsi, nous avons réalisé des synthèses de 6 h de manière analogue aux expérimentations de Steeve Gréaux (Gréaux, 2006). Puis, nous avons réalisé des synthèses sur 12 h afin d'obtenir une diffusion du Pb la plus avancée possible dans les phases silicates étudiées.

Echantillon	Charge de départ	Pression (GPa)	Température (°C)	Durée
MA-530	Gr+PbO <sub>2</sub> +UO <sub>2</sub>	18	1700	6 h
MA-802	Gr+PbO <sub>2</sub> +UO <sub>2</sub> +ThO <sub>2</sub>	18	1700	12 h
MA-811	Anorthite+PbO <sub>2</sub>	14	1500	12 h
MA-813	Anorthite+PbO <sub>2</sub>	17	1500	12 h
MA-808	CAS+PbO <sub>2</sub>	14	1500	12 h
MA-903	CAS+PbO <sub>2</sub>	14	1500	12 h
MA-898	Verre de wollastonite dopé au Pb + FeS	18	1900	quelques minutes
MA-900	MORB dopé au Pb + FeS	18	1900	quelques minutes
MA-660	Diopside + PbO <sub>2</sub>	14	1500	6 h
MA-657	Verre de Feldspath de Plomb	14	1500	6 h

Gr = Grossulaire Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>, Anorthite = CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, CAS = CaAl<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>11</sub>  
 Feldspath de Plomb = PbAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, Diopside = CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>

TABLE 3.1 – compositions et conditions de synthèse des échantillons de HP-HT obtenus en Presse Multi-enclumes

## 3.2 Le plomb dans le manteau Pyrolitique

### 3.2.1 Incorporation du plomb dans les phases du manteau inférieur

#### Echantillon MA-530 : Gr+PbO<sub>2</sub>+UO<sub>2</sub> - 18 GPa 1700°C, 6 h

Afin de déterminer si la perovskite calcique CaSiO<sub>3</sub> riche en actinides parent U, Th et source de Pb radiogénique dans le manteau inférieur pourrait jouer le rôle d'hôte du Pb dans le manteau inférieur, nous avons porté à HP-HT le composé grossulaire Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub> au contact de dioxydes PbO<sub>2</sub>, UO<sub>2</sub> et ThO<sub>2</sub>. En cela, la première partie de notre investigation sur la localisation du Pb dans le manteau terrestre s'inscrit dans la continuité des travaux de Steeve Gréaux sur l'U et le Th (Gautron et al., 2006; Gréaux et al., 2008a).

Dans une première expérience, nous avons porté à HP-HT un mélange de départ de grossulaire au contact d'oxydes naturels de PbO<sub>2</sub> et d'UO<sub>2</sub>. La proportion de ce mélange étant de 50 mol% de Grossulaire pour respectivement 25 mol% de PbO<sub>2</sub> et 25 mol% de UO<sub>2</sub>. Ce mélange a été porté en pression et température dans le domaine de stabilité de la perovskite calcique à P=18 GPa et T=1700°C à l'aide de la presse multi-enclumes. Il faut noter qu'à ces valeurs de pressions et de températures les conditions du manteau inférieur ne sont atteintes. Il est possible d'atteindre en presse multi-enclumes les conditions de pressions du manteau inférieur (pression maximale 25 GPa), mais pour suivre la diffu-

sion d'éléments volumineux nous avons ciblé des volumes d'échantillons plus importants en réalisant des expériences à plus basse pression.

De plus, les études antérieures (Gautron et al., 2006; Gréaux et al., 2008a) ont montré, par micro-diffraction des RX, que la phase  $\text{CaSiO}_3$  formée dans ces conditions possédait bien une structure de type perovskite. Les proportions d'oxydes choisies dans le mélange de départ sont très importantes et ont pour but de favoriser au maximum l'incorporation des éléments lourds dans la perovskite. En effet, les proportions choisies permettent d'avoir pour une mol de Ca dans l'échantillon également une mol de Pb, U et Th et donc potentiellement autant d'éléments substitués que d'éléments substituants.

Dans le premier échantillon, le mélange de départ ne contient que  $\text{PbO}_2$  et  $\text{UO}_2$  au contact du grossulaire, le plomb étant apporté à la fois par  $\text{PbO}_2$  et  $\text{UO}_2$ . En effet, l'oxyde naturel uraninite  $\text{UO}_2$  utilisé contient du Pb (7,75 poids% de  $\text{PbO}_2$ ) issu des désintégrations radioactives de U. A noter que l'uraninite utilisée contient aussi de petites quantités de thorium, les deux actinides étant très proches en rayon ionique des substitutions sont très fréquentes. Cet échantillon permet donc d'envisager le processus naturel de désintégration des sources d'énergie du globe U, Th dans le manteau inférieur et la formation résultante d'isotopes fils de Pb. L'objectif avec ce type d'échantillon est aussi de mieux contraindre le comportement du Pb vis-à-vis de son actinide parent. Un échantillon avec un mélange de départ de grossulaire+ $\text{PbO}_2$  a aussi été envisagé, mais la synthèse de cet échantillon n'a pas été possible pour des raisons expérimentales.

La figure 3.1 ci-dessous présente en encart une vue globale de l'échantillon (MA-530) obtenu après synthèse pendant 6 h à  $T=1700^\circ\text{C}$  obtenue par microscopie électronique à balayage. Elle présente aussi une vue centrée sur une zone de l'échantillon présentant les quatre phases formées dans cet échantillon.

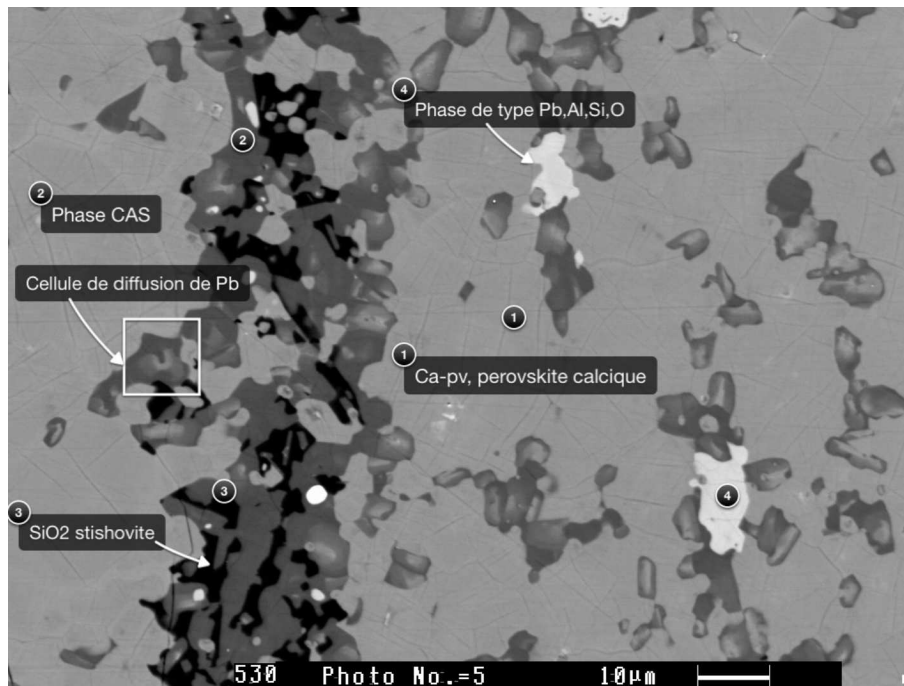


FIGURE 3.1 – Vue globale (en encart) et Détail des phases de l'échantillon MA-530 : Gr +  $\text{UO}_2$  +  $\text{PbO}_2$  (6 h de Chauffage) - On observe l'incorporation du Pb dans les phases CAS et Ca-pv ainsi que la formation d'une phase annexe de type Pb,Al,Si,O.

Tout d'abord, on observe la formation d'une phase de stœchiométrie de type perovskite calcique alumineuse (Al-Ca-pv) d'après analyse par MEB-EDX (cf. analyse EDX dans la figure 3.2) majoritaire dans l'échantillon. Cette phase riche en éléments lourds apparaît en contraste gris clair sur l'image MEB de la figure 3.1, et l'on peut voir sur l'encart de la vue globale de l'échantillon qu'il s'agit de la phase majoritaire de l'échantillon. D'après les analyses EDX sur cette phase, on voit qu'elle contient du Pb (issu du dioxyde de  $\text{UO}_2$  naturel de départ) ainsi que de l'U et du Th. D'après l'analyse de la table 3.2), on voit qu'environ 2 poids % de  $\text{PbO}_2$  a été incorporé dans cette phase Al-CaSiO<sub>3</sub>.

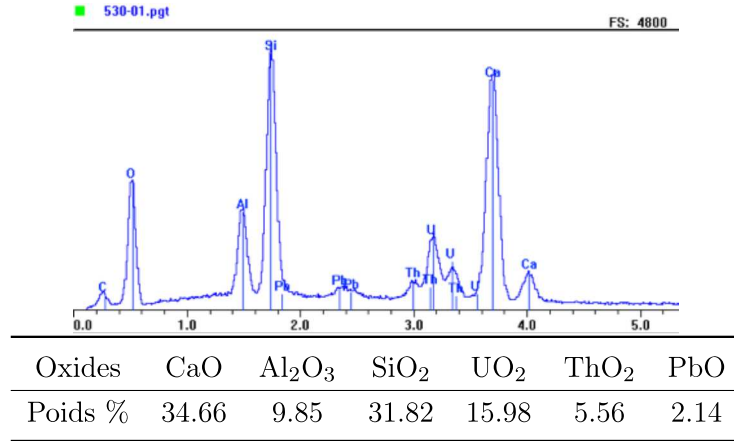
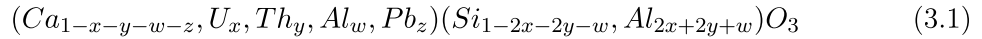


FIGURE 3.2 – Analyse EDX de la phase de type Ca-pv de l'échantillon MA-530 et composition correspondante en pourcentage massique d'oxydes.

U, Th et Pb peuvent naturellement davantage se substituer au Ca. La question se pose sur les différentes valences possibles pour U et Pb. Les expériences de Gréaux et al. (2008a) ont montré que U restant plutôt sous forme U<sup>4+</sup> il n'y a pas d'oxydation dans ces conditions expérimentales. D'après les analyses, on peut proposer l'incorporation de U et Th dans le site de Ca et l'incorporation de Al dans le site de Si (et également en faible quantité dans le site de Ca). Tout l'Al présent suffit à assurer la compensation de charges CaSi<sub>2</sub> ↔ (U,Th)Al<sub>2</sub>. On peut donc envisager que tout le plomb est incorporé dans le site du Ca sous forme Pb<sup>2+</sup>. Donc, en termes de stoechiométrie on peut écrire la composition chimique de cette phase sous la forme :



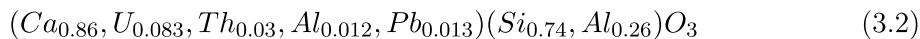
Phase Ca-pv	At%		CaSiO <sub>3</sub>	At%	
Ca	17.32%	} 20% site de Ca	Ca	20%	
U	1.66%		} 20% site de Si	Si	20%
Th	0.59%			O	60%
Pb	0.27%				
Al	0.25%				
Si	14.84%				
Al	5.16%				

TABLE 3.2 – proportions atomiques de la phase Ca-pv dans l'échantillon MA-530, avec répartition de l'aluminium sur les deux sites cationiques pour se rapprocher de la composition de la phase Ca-pv

D'après le tableau 3.2 ci-dessus, en regroupant les pourcentages atomiques mesurés



pour le Ca, U, Th et Pb sur le site du Ca et en répartissant le pourcentage atomique de Al entre les sites de Ca et de Si, on trouve une composition chimique suivante pour la perovskite calcique :



Cependant, ces résultats sont basés sur des considérations stoechiométriques. La répartition de l'Al à la fois sur les sites du Ca et du Si qui se base sur les travaux de Denis Andrault fait l'objet de débat. Pour le Pb, nous tenons en compte ici que de l'incorporation sur des sites cristallographiques précis mais il faut également envisager qu'il est possible de placer des atomes dans des lacunes ou comme interstitiels, notamment dans des minéraux métamictes irradiés (cf. chap.4). Bien entendu, des études complémentaires sont à réaliser sur la valence du Pb dans ce type d'échantillon pour confirmer cette hypothèse. À noter que cette démarche a déjà été imaginée pour (Ca,U,Al)(Si,Al)O<sub>3</sub> et confirmée par la suite. Pour l'uranium, Gréaux et al. (2008a) ont montré que les conditions expérimentales en presse multi-enclumes n'étaient pas oxydantes (U<sup>4+</sup> introduit restant U<sup>4+</sup>). Ici, le plomb introduit est sous forme Pb<sup>4+</sup> et s'il est incorporé dans les phases HP-HT sous forme Pb<sup>2+</sup> cela indique des conditions plutôt réductrices. On observe aussi que dans la phase CAS (voir plus loin), l'entrée de Pb dans le site de Ca n'entraîne pas d'excès d'Al<sup>3+</sup> ce qui indiquerait aussi un état Pb<sup>2+</sup>. Le tableau suivant présente la composition de la phase Ca-pv équivalente à celle de la figure 3.2 mais avec PbO<sub>2</sub> comme oxyde.

Oxides	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	UO <sub>2</sub>	ThO <sub>2</sub>	PbO <sub>2</sub>
Poids %	34.61	9.83	31.76	15.96	5.57	2.28

On n'observe pas de grand changement avec les valeurs précédentes. Il n'y a donc pas d'effet significatif sur le partage du Pb selon que l'on choisit PbO ou PbO<sub>2</sub> dans les oxydes composants les phases de hautes pressions observées dans cette étude.

On peut voir que la phase Ca-pv peut incorporer en grandes quantités U et Th. Il a été ainsi montré (dans des études précédentes) que tout l'uranium et tout le thorium du manteau inférieur peuvent être incorporés par la phase Ca-pv dans le manteau inférieur (Gautron et al., 2006; Gréaux et al., 2008a). De manière similaire, nous avons comparé la quantité de Pb incorporé dans la phase Ca-pv de notre échantillon avec la quantité de Pb dans le manteau inférieur. La concentration estimée en Pb dans le manteau est de 150 ppb (McDonough and Sun, 1995). En rapportant cette concentration

– à la masse du manteau inférieur (M=2,23x10<sup>24</sup> kg d'après Turcotte et al. (2001)),

- à la masse de la Ca-pv dans le manteau inférieur ( $M=1,34 \times 10^{23}$  kg),
- et en se basant sur la concentration connue de Ca-pv dans le manteau inférieur soit 7% massique, 5% molaire ou 8% volumique d'après [Hellfrich and Wood \(2001\)](#)

on trouve que la Ca-pv ayant incorporé tout le Pb du manteau inférieur doit présenter une teneur en Pb de  $4,54 \times 10^{-4}$  poids%. La quantité de Pb mesurée dans la phase Ca-pv de l'échantillon MA-530 (à savoir environ 2 poids% de Pb) est donc très supérieure à cette valeur ( $4,54 \times 10^{-4} / 2$  poids% - 4 ordres de grandeur de différence).

Ceci confirme que la phase Ca-pv peut constituer un hôte important du Pb dans le manteau et comme elle peut contenir l'ensemble de U et Th du manteau inférieur ([Gautron et al., 2006](#); [Gréaux et al., 2008a](#)), ceci en fait vraisemblablement l'hôte principal de Pb radiogénique dans le manteau.

Plus généralement, on note que la phase Ca-pv est potentiellement capable d'être le seul hôte des éléments parents U, Th et du Pb élément fils issu de leurs désintégrations dans le manteau inférieur. Par rapport à l'existence de réservoirs géochimiques distincts dans le manteau, on peut imaginer ainsi l'existence dans le manteau, d'hétérogénéités de compositions avec des zones contenant de la Ca-pv riche en Pb corrélée à un enrichissement local en U et Th, et d'autres zones constituées de Ca-pv plus pauvre en Pb, car moins riche en U et Th. L'existence de telles zones enrichies est requise par certains modèles de convection thermique du manteau qui proposent un chauffage par le bas du manteau, soit par l'existence d'une couche dense profonde radiogénique ([Kellogg et al., 1999](#)), soit par l'existence de grands dômes constituant également la source des hotspots ([Davaille, 1999](#)).

#### Phase CAS, $CaAl_4Si_2O_{11}$

L'autre composé important formé dans cet échantillon est la phase CAS qui est issue de l'exsolution de Ca consécutive à l'incorporation de U, Th et Pb dans le site du Ca de la phase  $CaSiO_3$ . Cette phase apparaît en contraste gris sombre sur l'image MEB (figure 3.1). Sur cette image on voit également que contrairement à la phase  $CaSiO_3$ , cette phase n'est pas homogène. En effet, on peut distinguer plusieurs contrastes de densité. On peut notamment distinguer des cellules de diffusion comme celle entourée par l'encadré blanc sur la figure 3.1. D'après les analyses EDX, ces cellules de diffusion correspondent à une diffusion incomplète du Pb dans la phase CAS. On voit donc que la diffusion du plomb n'est pas terminée au bout de 6 h. Or, il a été montré par [Gautron et al. \(2006\)](#) qu'au bout de 3 heures sur un mélange de départ de grossulaire +  $UO_2$  dans les mêmes conditions de synthèse que la composition des grains de CAS était homogène. Dans le cas présenté ici, la diffusion de l'uranium est complète, mais la diffusion du plomb n'est pas terminée

au bout de 6 heures. Cela pourrait être dû aux rayons ioniques des cations du Pb, comparés à ceux de U et Th. Néanmoins, malgré cette diffusion plus lente du plomb dans la phase CAS, on remarque que cette phase a incorporé du plomb en quantité importante dans le site du calcium (environ 12 poids % de PbO dans les zones homogènes). L'analyse ci-dessous a été obtenue sur un grain homogène de CAS : sa composition peut ainsi correspondre à celle que l'on pourrait mesurer avec une diffusion complète du plomb dans la CAS.

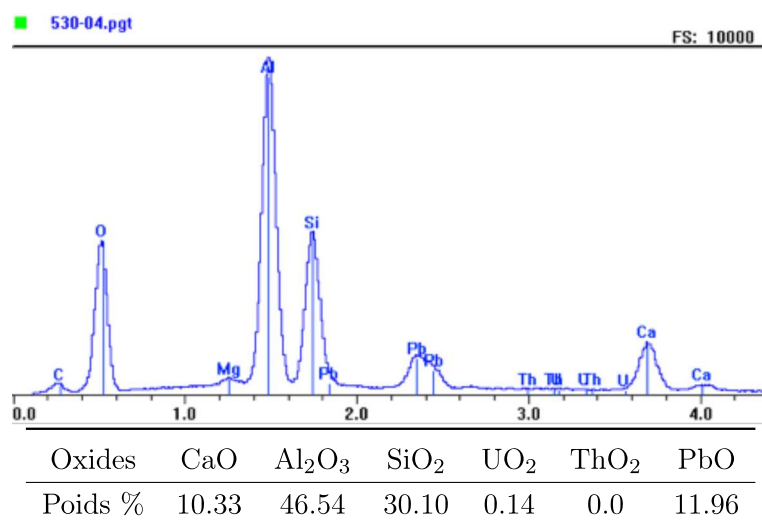


FIGURE 3.3 – Analyse EDX de la phase de type CAS obtenue sur un grain de composition homogène de l'échantillon MA-530 et composition correspondante en pourcentages massiques d'oxydes.

Phase CAS de l'éch. MA-530	At%		CAS	At%
Ca	4.28%	}5,52%	Ca	5.55%
Pb	1.24%		Si	11.11%
Si	11.63%		Al	22.22%
Al	21.19%		O	61.11%
O	61.12%			

TABLE 3.3 – composition en %atomique de la phase CAS riche en Pb observée dans l'échantillon MA-530 (et proportions atomiques de la phase CAS de stoechiométrie  $\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{11}$ ).

On note d'après le tableau précédent que le pourcentage de plomb incorporé complète parfaitement le calcium dans la stoechiométrie de la phase CAS. On obtient donc la composition chimique simplifiée suivante :



Cellule de diffusion du plomb

L'encadré blanc sur la photo précédente délimite une cellule de diffusion du plomb dans la CAS qui démontre qu'au bout de 6 h de chauffage à 1700°C, l'équilibre n'est pas atteint et que la diffusion du Pb dans la phase CAS est incomplète. Trois contrastes de densité sont distinguables dans le zoom sur cette zone :

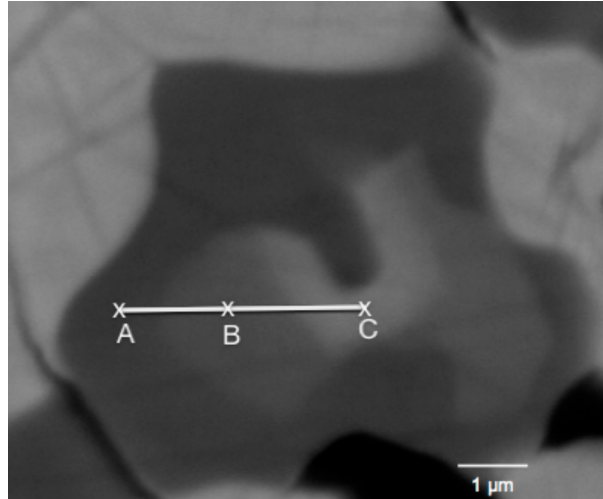


FIGURE 3.4 – Vue en détail d'une cellule de diffusion du Pb dans la CAS de l'échantillon MA-530 : Gr + UO<sub>2</sub> + PbO<sub>2</sub> (18 GPa, 1700°C - 6 h de chauffage) - On peut observer trois contrastes de densité dans cette cellule, notées A, B et C dans un ordre croissant de concentration en plomb. (AC=x=3,18 μm)

- Le contraste le plus clair au point C a une teneur de 21,94 poids% de PbO
- Le contraste de la zone intermédiaire au point B a une teneur de 15,60 poids% de PbO
- Et, le contraste le plus sombre, au point A, une teneur en de 11,37 poids % de PbO

À partir de ces mesures, nous avons pu calculer le coefficient de diffusion du Pb dans la phase CAS à l'aide de la formule suivante qui représente une diffusion à une dimension dans un milieu semi-infini avec une concentration d'interface continue.

$$\frac{C(x,t) - C_0}{C_i - C_0} = erf \left[ \frac{x}{2(Dt)^{0,5}} \right] \quad (3.4)$$

où C(x,t) est la concentration à la profondeur x après un temps de recuit t, C<sub>0</sub> est la concentration à l'interface, C<sub>i</sub> est la concentration initiale dans la phase CAS (nulle pour Pb), et D est le coefficient de diffusion.

Nous avons pour cela mesuré la distance x (AC sur la figure 3.4, soit 3,18 microns)

entre le point d'analyse de la zone 1 plus riche en Pb qui correspond à la concentration  $C_0$  et le point d'analyse de la zone 3 la moins riche en Pb qui correspond à  $C(x,t)$ . Nous obtenons un coefficient de diffusion de Pb dans la phase CAS,

$$D_{Pb/CAS} = 5,6 \times 10^{-16} m^2.s^{-1}$$

Cette valeur est comparable en ordre de grandeur à la valeur obtenue par Gréaux et al. (2008a) dans les mêmes conditions de HP-HT pour la diffusion de U dans la Ca-pv. Ils ont déterminé un coefficient de diffusion de U dans la Ca-pv à HP-HT de :

$$D_{U/Ca-pv} = 1.6 - 1.8 \times 10^{-16} m^2.s^{-1}.$$

Dans les deux cas, la croissance cristalline durant l'expérience peut augmenter la diffusion du Pb et ainsi générer des coefficients de diffusion élevés (Seitz, 1973). La mesure du coefficient de diffusion de U s'est faite sur une expérience de 3 h de chauffage, où des grains de  $UO_2$  sont encore observables. Sur une expérience similaire mais avec de 8h de chauffage, il a été observé une diffusion quasi complète avec des grains de U-Ca-pv homogènes et répartis dans tout l'échantillon.

Dans notre expérience de 6h, avec présence de U et Th, la phase  $CaSiO_3$  seule est donc a priori stable dans ces conditions (P,T). C'est donc la présence de  $UO_2$  et  $ThO_2$  qui entraîne la formation de CAS. Ainsi, il faut que la diffusion de U et Th soit bien avancée pour que la diffusion de Pb dans la CAS puisse se faire. Ceci pourrait expliquer qu'au bout de 6 h même avec un coefficient  $D_{Pb/CAS}$  a priori plus élevé que  $D_{U/Ca-pv}$ , la diffusion de Pb ne soit pas complète, contrairement à ce que l'on observe pour (Th,U)-Capv dans l'échantillon MA-530. On remarque cependant que la diffusion du Pb pourrait être plus rapide que celle de U, qui est un élément moins volumineux (si Pb sous forme  $Pb^{2+}$ ), dans la phase Ca-pv. On note que la diffusion d'un élément n'est pas seulement influencée par sa taille mais aussi par sa charge ; ainsi  $Pb^{4+}$  est le plus petit des cations de Pb et a la charge la plus élevée contrairement à  $U^{4+}$  qui n'a pas la charge la plus élevée et n'est pas le plus petit cation de U. De plus, les diffusions de U et Pb n'ont pas lieu dans le même minéral, U et Th s'incorporeraient d'abord dans la phase Ca-pv ce qui entraînerait la création de CAS puis le Pb diffuserait dans la CAS. On peut noter ainsi la forte affinité de U et Th pour la Ca-pv et que la diffusion du Pb aurait lieu après formation de la phase CAS. La nature de cette diffusion reste également à déterminer : diffusion lacunaire, diffusion aux joints de grains, combinés à la croissance cristalline.

### *Coefficient de partage du Plomb entre Ca-pv et CAS*

L'analyse-ci dessous correspond à celle d'un grain de Ca-pv au contact du grain de

CAS, cette analyse nous permet le calcul du coefficient de partage du plomb entre la phase CAS et la perovskite calcique.

$$D_{Pb} = \frac{[Pb]_{Ca-pv}}{[Pb]_{CAS}} = 0,2 \quad (3.5)$$

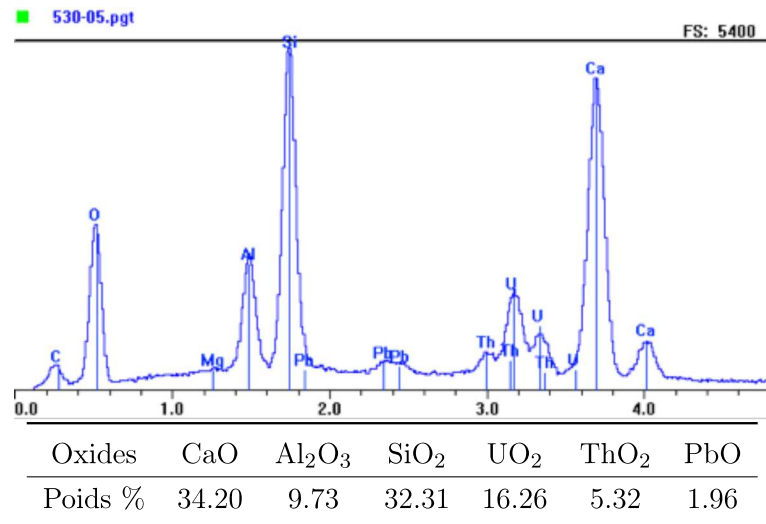


FIGURE 3.5 – Phase Ca-pv proche du grain de CAS de composition homogène de l’analyse 3.3.

On voit ainsi que l’incorporation du plomb dans la phase CAS est très importante. L’incorporation privilégiée du plomb dans la phase CAS est singulière car d’un point de vue structural, les sites du Ca dans la phase CAS et dans la phase Ca-v sont tous les deux de type dodécaédrique. L’explication de cette incorporation peut être due à la structure de la phase CAS qui serait plus à même de se déformer pour accueillir des éléments lourds dans les sites de Ca que la phase Ca-pv. En effet, La phase CAS est caractérisée par une structure en feuillets qui peut offrir une grande flexibilité en termes d’encombrements stériques (Gautron et al., 1997).

#### Stishovite SiO<sub>2</sub> :

En plus de la formation de la CAS, on observe la formation de stishovite alumineuse qui est le polymorphe de hautes pressions de SiO<sub>2</sub>. Cette phase annexe a déjà été observée dans des études antérieures (Gautron et al., 2006; Gréaux et al., 2008a) : elle est sans doute générée par l’exsolution de Si accompagnant l’incorporation de Al pour compensation de charges dans la U-Th-Ca-pv. Elle apparaît en contraste noir sur l’image MEB présentée dans la figure 3.1.

#### Nouvelle phase alumino-silicatée riche en Pb

Outre la formation de stishovite, on observe également la formation d'une nouvelle phase annexe riche en Pb. Cette phase correspond aux blocs de contraste gris clair sur la photo 3.1. Cette nouvelle phase, qui présente une composition homogène, est minoritaire dans l'échantillon. L'analyse ci-dessous montre que cette phase comporte une teneur en plomb très forte avec près de 40 poids % de PbO comme le montre l'analyse ci-dessous.

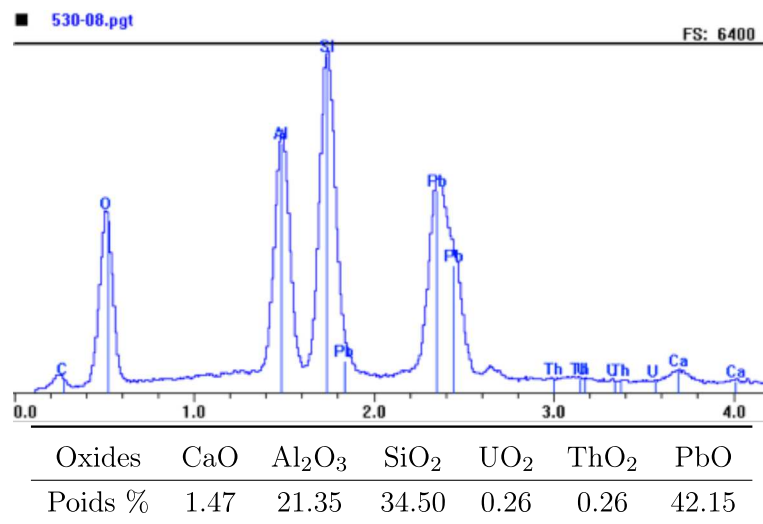


FIGURE 3.6 – Analyse EDX de la phase de type Pb,Al,Si,O de l'échantillon MA-530 et composition correspondante en pourcentages massiques d'oxydes.

La composition de cette phase ne correspond pas à celle d'une phase CAS très riche en Pb. Cette phase peut correspondre à la phase observée par [Downs et al. \(1995\)](#) et pour laquelle une structure de type hollandite a été proposée. Cette phase a été d'abord observée par [Gasparik \(1989\)](#) lors d'une étude sur la stabilité à haute pression des pyroxènes et leurs transitions à hautes pressions vers des minéraux type grenat. Cette phase alors inconnue présentait la caractéristique d'être de couleur violette et sur la base d'analyses microsonde la composition chimique  $\text{PbAl}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}$  lui a été assignée. [Downs et al. \(1995\)](#) ont ensuite synthétisé cette phase en presse à enclumes cubiques (de type split sphere) à partir d'un mélange de jadeite, orthoenstatite et orthopyroxène synthétiques de composition  $\text{En}_{44}\text{Py}_{56}$  avec un flux gazeux de Pb à  $P=16.5$  GPa et  $T=1450^\circ\text{C}$  pendant 7 heures. L'analyse structurale par diffraction des rayons X de cette phase a montré que sa structure était de type hollandite. Ce qui nécessite d'écrire la composition de cette phase en  $\text{Pb}_{0.8}\text{Al}_{1.6}\text{Si}_{2.4}\text{O}_8$  avec un taux d'occupation de 80 poids % dans les sites du Pb.

Phase Observée	At%		$Pb_{0.8}(Al_{1.6}Si_{2.4})O_8$	At%
Ca	0.82%	} 6.77% site de Pb	Pb	6.25%
U	0.03%			
Th	0.03%			
Pb	5.89%			
Si	17.91%	} 30.97% site de Si+Al	site de Si+Al :	31.25%
Al	13.06%			

TABLE 3.4 – Composition en pourcentages atomiques de la nouvelle phase de type hollandite  $Pb_{0.8}Al_{1.6}Si_{2.4}O_8$  de l'échantillon MA-530, avec répartition des éléments sur les deux sites cationiques pour se rapprocher de la composition  $Pb_{0.8}(Al_{1.6}Si_{2.4})O_8$  observée par [Downs et al. \(1995\)](#) et pour assurer les compensations de charges adéquates.

En répartissant, les éléments sur les deux sites cationiques en fonction de leur rayon ionique, on observe que la phase de l'échantillon est légèrement plus riche en Al que la composition idéale. Ceci peut s'expliquer par la présence en très faibles quantités d' $U^{4+}$  et de  $Th^{4+}$  vraisemblablement incorporés dans le site du Pb entraînant une compensation de charge par  $Al^{3+}$ . On peut noter également que les concentrations mesurées de U et Th se situent dans les barres d'erreur du MEB-EDX. En négligeant les pourcentages atomiques mesurés pour U, Th et Ca, on trouve pour cette phase la composition chimique simplifiée suivante :





## Caractérisation structurale par microdiffraction des rayons X

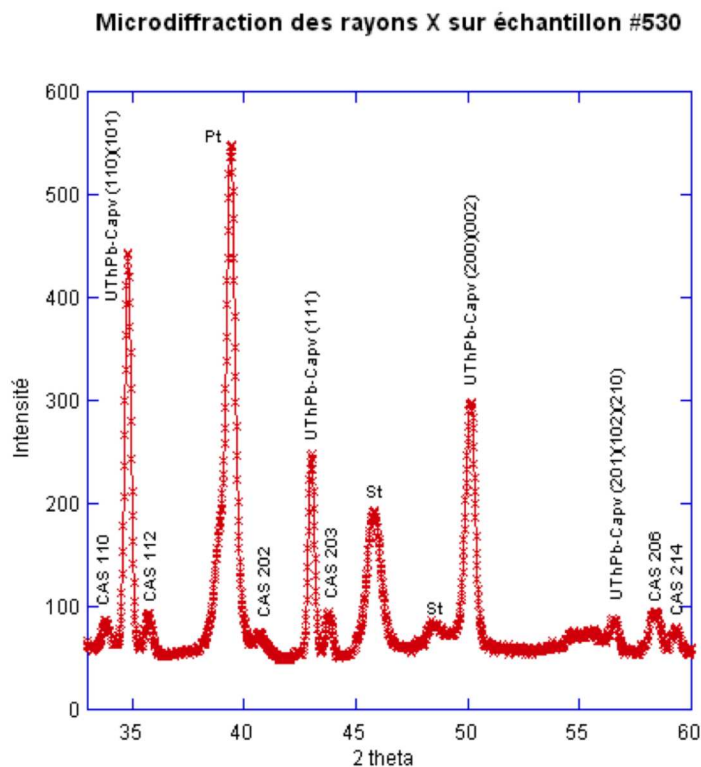


FIGURE 3.7 – Cliché de diffraction obtenu sur l'échantillon MA-530 :  $\text{Gr} + \text{UO}_2 + \text{PbO}_2$  par microdiffraction des rayons X.

Une caractérisation structurale par microdiffraction a pu être réalisée sur cet échantillon. Cette étude a montré que ni la phase Ca-pv et ni la phase CAS ayant incorporé du plomb ne présentent des distorsions structurales du fait de l'entrée de ce cation volumineux dans leur structure. La phase (U,Th,Pb)-Ca-pv garde une structure tétragonale de groupe d'espace  $P4/mmm$  et de paramètres de maille  $a = 3.63 \text{ \AA}$  et  $c = 3.66 \text{ \AA}$ . [Gautron et al. \(2006\)](#); [Gréaux et al. \(2008a\)](#) avaient déjà observé que l'incorporation de U et Th (même en grandes quantités) n'entraînait pas de distorsion significative de la structure. On voit que l'incorporation d'environ 2 poids% de PbO semble ne pas avoir d'effet sur la structure de la Ca-pv, dans la limite de la résolution des expériences de microdiffraction. La phase CAS  $(\text{Ca,Pb})\text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_{11}$  possède une structure hexagonale de groupe d'espace  $P6_3/mmc$  et de paramètres de maille  $a = 4.99 \text{ \AA}$  et  $c = 12.25 \text{ \AA}$ . Le cliché de diffraction obtenu est indexé dans la figure 3.7. La nouvelle phase aluminosilicatée riche en Pb de composition

$\text{Pb}_{0.85}\text{Al}_{1.7}\text{Si}_{2.3}\text{O}_8$  et probablement de structure type hollandite n'est pas discernable sur ce cliché de diffraction. Ceci peut être dû au fait que cette phase est présente en très petites quantités dans notre échantillon.

**Echantillon MA-802 : Gr+PbO<sub>2</sub>+UO<sub>2</sub>+ThO<sub>2</sub> - 18 GPa à 1700°C, 12h**

Nous avons réalisé une expérience sur un mélange de départ de grossulaire au contact de UO<sub>2</sub>, ThO<sub>2</sub> et de PbO<sub>2</sub> dans les mêmes conditions de pression et de température de l'échantillon MA-530 (P=17-18 GPa, T=1700°C) mais sur une durée de 12h de chauffage afin de favoriser une diffusion complète des éléments lourds. Par rapport à l'échantillon précédent, nous avons introduit dans le mélange de départ le dioxyde ThO<sub>2</sub> afin d'étudier le comportement du plomb en présence de ses deux actinides parents. Les proportions du mélange de départ sont de 50% mol de grossulaire et de 50% mol de dioxydes avec une part égale pour chacun des dioxydes (soit 16,7% mol de PbO<sub>2</sub>, de UO<sub>2</sub> et de ThO<sub>2</sub>). Nous avons vu, dans l'échantillon MA-530, que le Pb s'incorpore dans la phase Ca-pv, mais que cette incorporation était plus faible que dans la phase CAS. L'incorporation du Pb dans la phase Ca-pv est également plus faible que celle de l'uranium qui s'incorpore grâce à une substitution couplée assurant une compensation de charges. Le thorium possède également un rayon ionique plus faible que le Pb, on peut donc s'attendre à ce que son incorporation dans la phase Ca-pv soit favorisée par rapport à celle du Pb. Dans une antérieure (Gréaux, 2006), il a été vu que le Th s'incorporait sans préférence avec U : un des objectifs en synthétisant cet échantillon, est également de voir si l'incorporation conjointe de Th et U permet l'incorporation de Pb dans la phase Ca-pv. La figure ci-dessous présente une vue centrée sur une zone de l'échantillon regroupant toutes les phases formées.

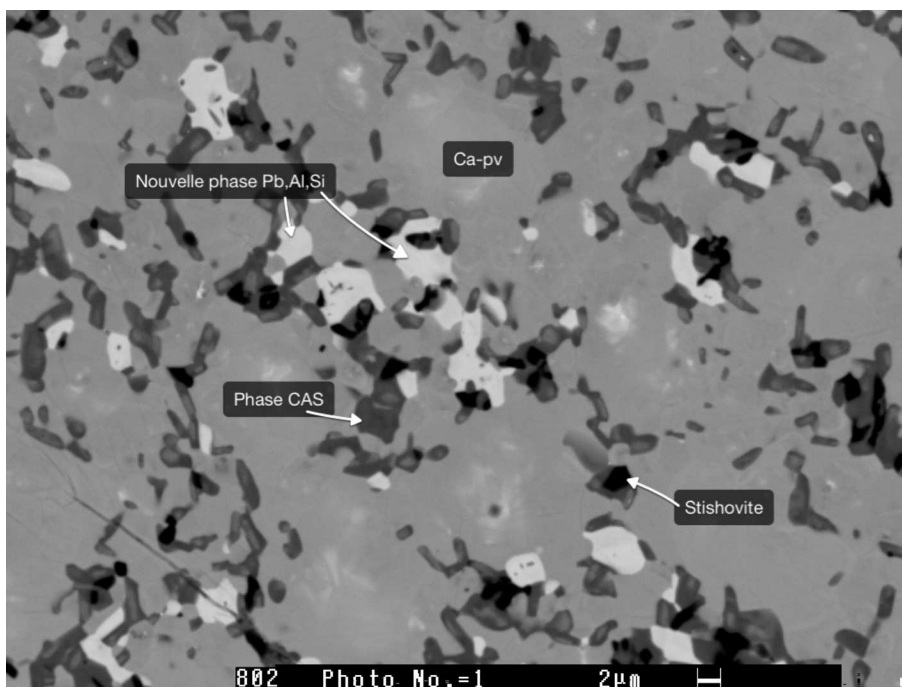


FIGURE 3.8 – Détail des phases de l'échantillon MA-802 :  $\text{Gr} + \text{UO}_2 + \text{ThO}_2 + \text{PbO}_2$  (12H de Chauffage) - On observe l'incorporation du Pb dans les phases CAS et Ca-pv ainsi que la formation d'une nouvelle phase annexe de type Pb,Al,Si.

On retrouve, comme phase majoritaire dans l'échantillon, la phase Al-Ca-pv (en contraste intermédiaire de gris sur l'image précédente). L'analyse chimique par EDX de la figure 3.9 montre que la phase Al-Ca-pv a incorporé les actinides parents U, Th et leur produit ultime de désintégration Pb. Les proportions atomiques de ces trois atomes mesurées dans cette phase suggèrent (par stoechiométrie) que ces trois éléments pourraient être incorporés dans le site du Ca dans la Al-Ca-pv (voir analyse et composition chimique de la figure 3.9).

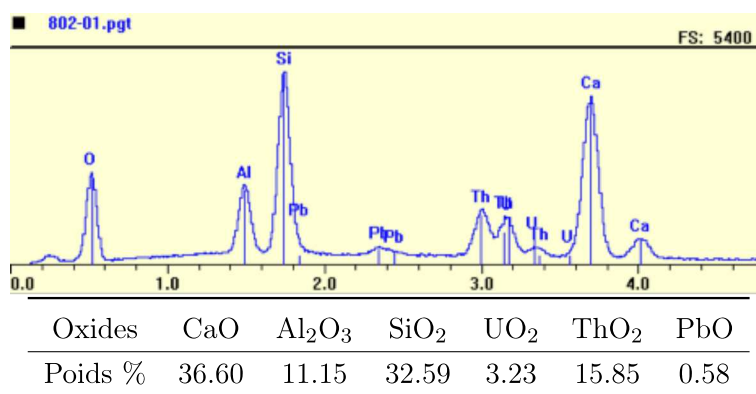
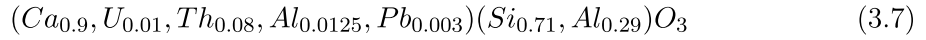


FIGURE 3.9 – Analyse EDX de la phase de type Ca-pv de l'échantillon MA-802 et composition correspondante en pourcentages massiques d'oxydes.

On peut écrire la composition chimique de cette phase en répartissant l'aluminium entre le site du Ca et du Si. On trouve ainsi la composition suivante :



On note que la proportion d'éléments lourds incorporés dans la phase Al-Ca-pv est plus faible au bout de 12h de chauffage que la proportion mesurée au bout de 6h dans l'échantillon MA-530. Ceci peut s'expliquer par un équilibrage total de la phase Al-Ca-pv et une plus forte proportion de Pb incorporé dans la phase CAS. En effet, on retrouve également dans l'échantillon les phases annexes stishovite  $SiO_2$  et CAS déjà observées dans l'échantillon précédent.

### Phase CAS

On observe, pour la phase CAS, que les grains formés présentent un contraste plus homogène en électrons rétrodiffusés que comparativement à l'échantillon MA-530. Cependant, ils ne sont pas cependant totalement homogènes, ce qui suggère que même au bout de 12h de chauffage l'équilibre n'est toujours pas atteint dans l'échantillon et que la diffusion du Pb est très lente. Néanmoins, la proportion de Pb incorporé dans la phase CAS est plus faible que celle mesurée dans l'échantillon MA-530 comme le montre l'analyse EDX de la figure 3.10. Le Pb manquant dans la phase CAS et la phase Ca-pv se retrouve dans une nouvelle phase annexe de type alumino-silicatée.

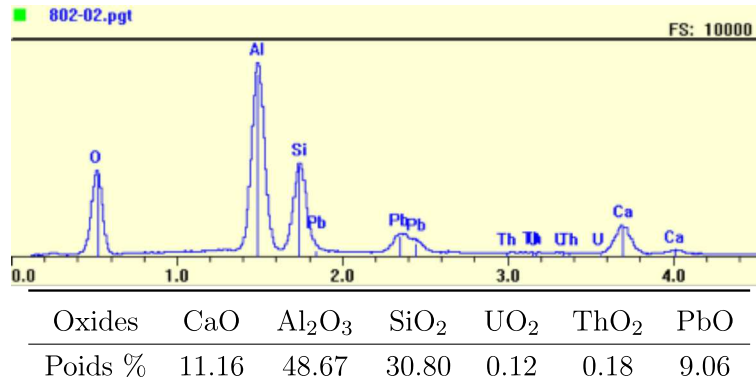


FIGURE 3.10 – Analyse EDX de la phase de type CAS de l'échantillon MA-802 et composition correspondante en pourcentages massiques d'oxydes.

On peut écrire d'après cette mesure la composition chimique simplifiée suivante :



### Coefficient de partage du Plomb

Le coefficient de partage du Pb entre la phase Ca-pv et la phase CAS dans cet échantillon montre une évolution au bout de 12h de chauffage clairement en faveur de la phase CAS.

$$D_{Pb} = \frac{[Pb]_{Ca-pv}}{[Pb]_{CAS}} = 0,07 \quad (3.9)$$

La valeur du coefficient est pratiquement divisée par trois par rapport au coefficient de partage  $D_{Pb}=0,2$  de l'échantillon MA-530.

### Nouvelle phase alumino-silicatée riche en Pb

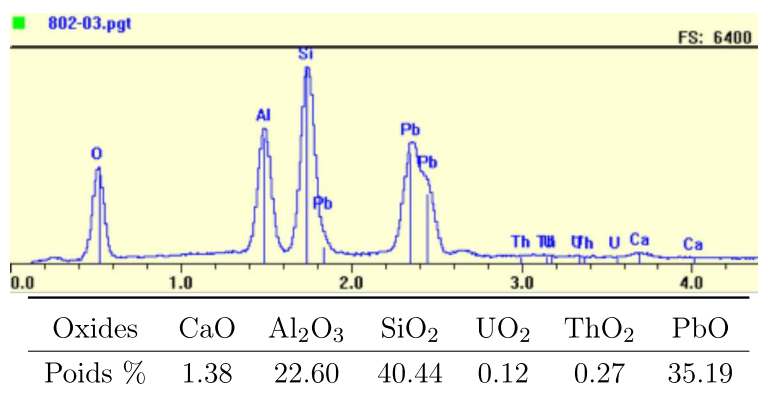


FIGURE 3.11 – Spectre EDX de la nouvelle phase silicatée riche en Pb et Al de l'échantillon MA-802 et composition de cette phase en pourcentages massiques d'oxydes.

On observe comme dans l'échantillon précédent (MA-530 : Gr+UO<sub>2</sub>+PbO<sub>2</sub>) la formation d'une phase annexe de type Pb, Al, Si, O qui correspond aux plages blanches sur l'image MEB 3.8. Cependant ici, on observe que ces plages blanches sont présentes sur tout l'échantillon. Les analyses EDX montrent que la composition chimique de cette phase est différente de la phase Pb, Al, Si, O de type hollandite Pb<sub>0.8</sub>Al<sub>1.6</sub>Si<sub>2.4</sub>O<sub>8</sub> observées dans l'échantillon MA-530 (voir analyse figure 3.11). Elles montrent également qu'il ne s'agit pas d'une CAS très riche en Pb où le Pb se serait massivement substitué au Ca pour former une phase de type PbAl<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>11</sub>. Sa composition chimique se rapproche plus d'une stoechiométrie de type PbAl<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>12</sub>. Il faut noter qu'une phase de cette composition n'a pas été observée par des études antérieures. Le tableau suivant présente les proportions atomiques de l'analyse EDX présentée dans la figure 3.11 :

Phase Pb, Al, Si	At%		PbAl <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	At%
Ca	0.71%	} 5.26% site de Pb	Pb	5.26%
U	0.01%			
Th	0.03%		Al	10.53%
Pb	4.51%			
Si	19.25%	} 31.93% site de Si+ site de Al	Si	21.05%
Al	12.68%			

TABLE 3.5 – proportions atomiques dans la nouvelle phase Pb, Al, Si de l'échantillon MA-802.

On remarque par rapport à la composition, que les proportions atomiques de Ca, de U, de Th et de Pb regroupés sur le site du Pb correspondent parfaitement avec la stoechiométrie du site du Pb. Les pourcentages atomiques de Al et de Si dans la phase observée sont respectivement légèrement plus fort et plus faible que les proportions de la stoechiométrie idéale. On peut penser que l'entrée de U<sup>4+</sup> et de Th<sup>4+</sup> dans le site du Pb<sup>2+</sup> se produit par substitution couplée avec entrée Al<sup>3+</sup> dans la site de Si<sup>4+</sup> comme pour la phase Al-Ca-pv perovskite. Les pourcentages atomiques de U et de Th mesurées étant assez faibles, nous proposons d'écrire la composition chimique de cette phase sans les contributions de ces 2 éléments. Nous obtenons ainsi la composition simplifiée suivante :



A notre connaissance une telle phase n'a jamais encore été observée. Cette phase est proche en composition des minéraux types zéolites (des aluminosilicates hydratés de métaux) de compositions CaAl<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>12</sub>.nH<sub>2</sub>O. Il est intéressant de noter que le Pb semble former aisément ses propres phases dans un système de type Ca, Al, Si, O. Il est également intéressant de voir que dans un même échantillon le Pb se distribue dans trois phases distinctes : la phase Ca-pv, la phase CAS et la phase de composition type PbAl<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>12</sub>. La présence de cette nouvelle phase pose pourtant de nouvelles questions quant à sa formation. Par exemple, pourquoi cette phase ne s'est pas formée au bout de 6 h de chauffage dans l'échantillon MA-530 ? La première hypothèse serait que la phase Pb<sub>0.8</sub>Al<sub>1.6</sub>Si<sub>2.4</sub>O<sub>8</sub> de l'échantillon MA-530 aurait formée cette nouvelle phase. En effet, la phase de type hollandite Pb<sub>0.8</sub>Al<sub>1.6</sub>Si<sub>2.4</sub>O<sub>8</sub> de l'échantillon MA-530 n'est pas du tout trouvée dans cet échantillon. On peut donc imaginer que cette phase était intermédiaire et a disparu au cours de la mise en place dans l'échantillon de conditions plus proche de l'équilibre thermodynamique. La seconde hypothèse serait que cette phase serait issue de la phase CAS. Cette phase peut se former par exsolution de Pb depuis la phase CAS riche en Pb dans une seconde étape après sa formation. Pour répondre à cette question la caractérisation structurale de cette nouvelle phase est nécessaire. Des expérimentations *in situ* permettraient

de mettre en évidence l'origine et l'évolution des différentes phases riches en Pb observées ici.

### 3.2.2 Incorporation du plomb dans les phases du manteau supérieur

Nous nous sommes également intéressés à l'incorporation du Pb dans le manteau supérieur ; pour cela nous avons étudié l'incorporation du Pb dans le diopside  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  qui est l'hôte majeur du Ca dans le haut du manteau supérieur. Le site du Ca dans le diopside pourrait ainsi accueillir le Pb dans cette partie du manteau. Nous avons procédé à une synthèse sur 6h à  $1500^\circ\text{C}$  et  $P=14\text{ GPa}$  d'un mélange de départ de 50 % molaire de  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  naturel et 50 % molaire de  $\text{PbO}_2$  synthétique.

#### Echantillon MA-660 : Diopside, $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 + \text{PbO}_2$

L'image MEB de la figure 3.12 présente la vue globale de l'échantillon obtenu. On peut observer la présence de deux phases qui se sont formées chacune dans une partie de la capsule.

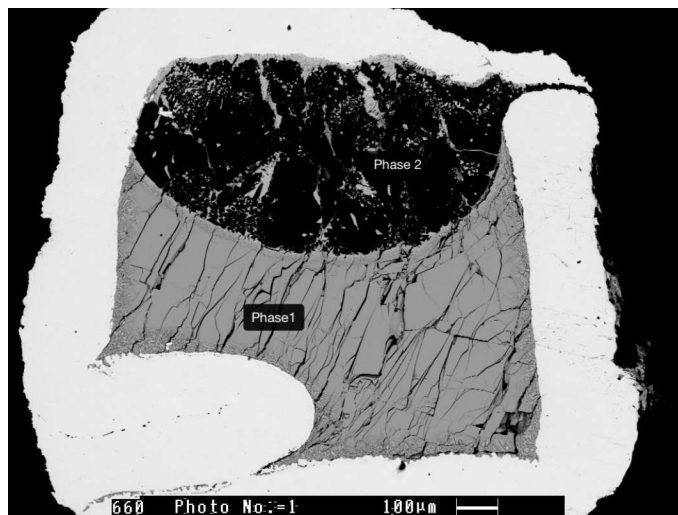


FIGURE 3.12 – Vue globale des phases de l'échantillon MA-660 : Diopside +  $\text{PbO}_2$  (6h de Chauffage) - On observe la formation de deux phases ayant incorporé du Pb.

La première phase de contraste de densité plus clair est plus riche en Pb comme le montre l'analyse EDX de la figure 3.13. On peut également remarquer sur cette analyse, la présence de Fe, de Al et de Na dans cette phase qui sont issus sans doute du diopside naturel.

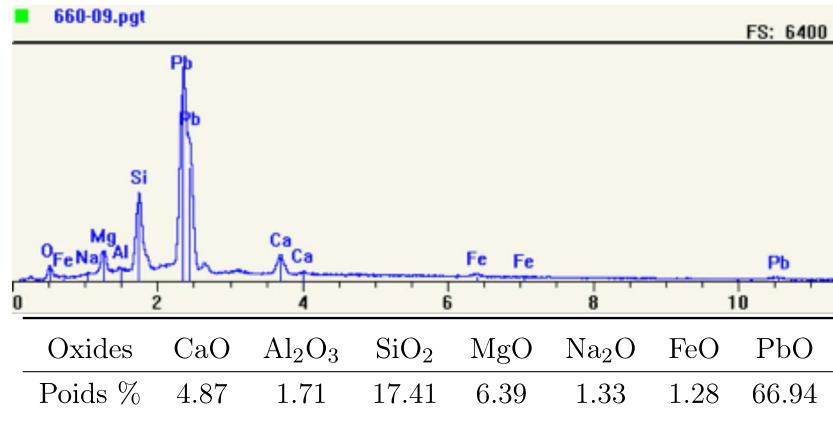
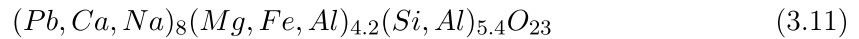


FIGURE 3.13 – Analyse EDX de la phase de type Pb, Mg, Si, O riche en Pb de l'échantillon MA-660 et composition correspondante en pourcentages massiques d'oxydes.

Cette phase riche en Pb ne correspond pas un diopside très riche en Pb. Il s'agit encore d'une nouvelle phase de plomb. En regroupant les proportions atomiques du Pb et du Ca d'une part et celle du Si et de Al d'autre part, on voit que les proportions sont très proches mais pas égales. Il ne s'agit donc pas d'une phase de stœchiométrie type  $\text{CaSiO}_3$ . De plus, le pourcentage de Mg est assez significatif pour indiquer un site de Mg dans cette phase. Nous n'avons pas trouvé de formule chimique qui correspond bien à l'analyse cette phase. Mais, la formule chimique approximative suivante se rapproche de celle de cette nouvelle phase :



Ca et Na sont repartis avec Pb (on considère Na comme étant sous forme  $\text{Na}^+$ ), Fe est réparti sur le site de Mg et l' $\text{Al}^{3+}$  est partagé entre le site de  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{Si}^{4+}$ .

La seconde phase observée (phase 2 de la figure 3.12) dans cette échantillon contient également du Pb mais en beaucoup plus faible quantité comme le montre l'analyse EDX ci-dessous.



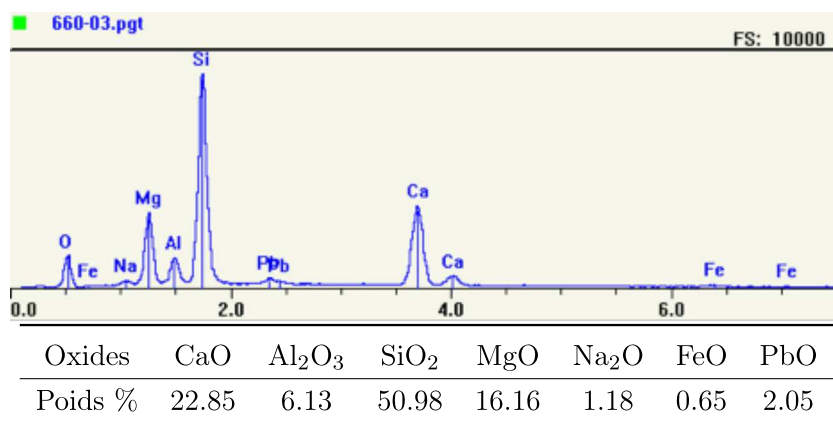
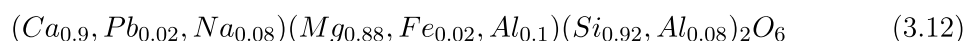


FIGURE 3.14 – Analyse EDX de la phase de type diopside riche en Pb de l'échantillon MA-660 et composition correspondante en pourcentages massiques d'oxydes.

Les proportions mesurées montrent que cette phase possède une stoechiométrie de type diopside avec du Pb dans le site du Ca. Nous faisons l'hypothèse (a priori raisonnable) que le Fe issu du diopside de départ occupe plutôt le site du Mg, et que l'Al<sup>3+</sup> se partage entre le site du Si<sup>4+</sup> et du Mg<sup>2+</sup>. On fait l'hypothèse que Na est sous forme Na<sup>+</sup> et incorpore le site de Ca<sup>2+</sup>. On obtient ainsi la formule chimique suivante pour cette phase :



Au vu de ces résultats, on peut donc penser que dans les conditions de pressions et de températures du manteau supérieur, le diopside peut constituer un hôte possible pour le Pb. On établit également que les sites de Ca incorporent aisément du Pb dans diverses phases minérales du manteau supérieur et du manteau inférieur.

### 3.3 Le plomb et les phases des plaques en subduction

#### 3.3.1 Incorporation du Pb dans la phase CAS

Une source importante de plomb radiogénique dans le manteau est constituée par les plaques en subduction. Parmi les phases minérales qui se forment à HP-HT dans les compositions type plaques lithosphériques (océaniques ou continentales), on retrouve la phase CAS, CaAl<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>11</sub> qui a été observée dans les expériences présentées plus haut comme phase annexe lors de l'étude de l'incorporation du Pb dans la phase Ca-pv du manteau inférieur. Nous avons vu que cette phase pouvait incorporer des quantités importantes de Pb. Afin de mettre en évidence les limites de solubilité du Pb, nous avons réalisé des synthèses avec uniquement comme matériau de départ la phase CAS au contact du dioxyde de Pb.

**Echantillon MA-808 : CAS (mélanges d'oxydes) + PbO<sub>2</sub>**

Pour la première expérimentation avec la phase CAS, nous sommes partis d'un échantillon constitué d'un mélange d'oxydes CaO, SiO<sub>2</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans les proportions stoechiométriques de la phase CAS. Ce mélange de composition CaAl<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>11</sub> a constitué 50 % molaire associé à 50 % molaire de PbO<sub>2</sub>. Afin de favoriser la formation de la CAS à HP-HT et d'étudier la diffusion du Pb dans la phase CAS, nous avons fabriqué des pastilles de poudres compactées de composition CaAl<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>11</sub>. Nous avons introduit ces pastilles dans la capsule métallique en Pt du montage comme le montre le schéma de la figure 3.15.

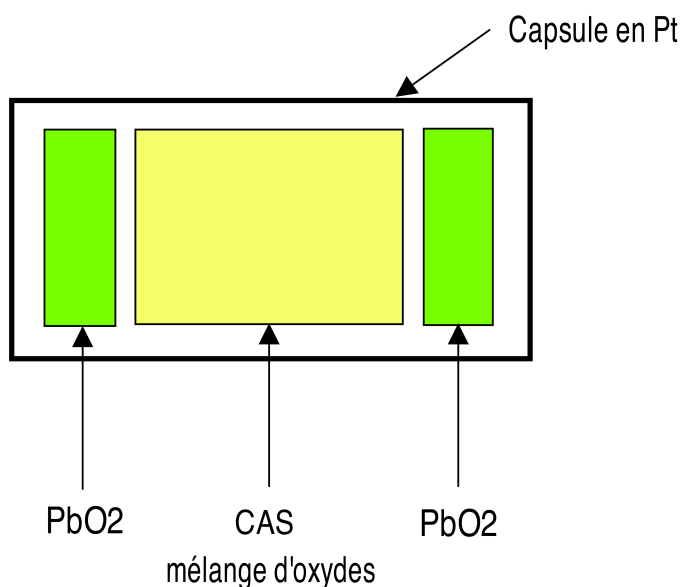


FIGURE 3.15 – Schéma représentant l'assemblage des matériaux de départ de l'échantillon MA-808.

La pastille centrale est constituée du mélange d'oxydes pour former la phase CAS. Le PbO<sub>2</sub> est introduit en deux pastilles réparties de part et d'autre de la pastille centrale. Ce mélange a ensuite été porté à P=14 GPa et T=1500°C pendant 6 h (ce qui correspond aux conditions de formation de la phase CAS établies par [Gautron et al. \(1997\)](#)).

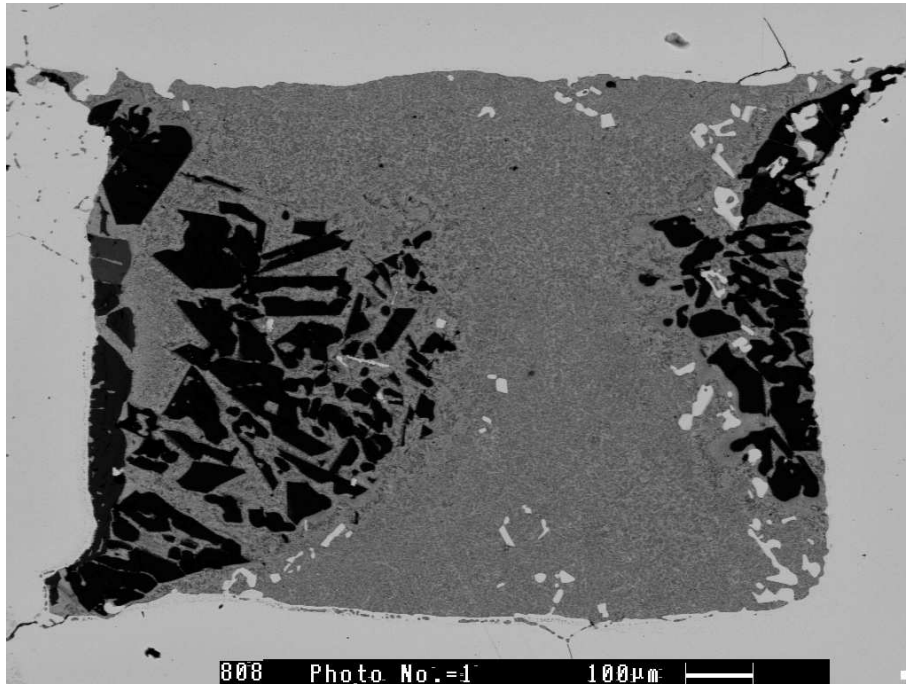


FIGURE 3.16 – Vue globale des phases de l'échantillon MA-808 : CAS + PbO<sub>2</sub> (12h de chauffage à 1500°C - P=14 GPa).

On observe la formation de deux zones pauvres en éléments lourds qui se trouvent sur les bords et apparaissent en contraste noir sur l'image MEB (voir figure 3.16). Les analyses EDX montrent que ces zones sont essentiellement composés de corindon Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La présence de ces phase montrent que le Pb a diffusé vers la partie centrale de l'échantillon qui apparaît en contraste gris clair. La partie centrale de l'échantillon n'est pas homogène, plusieurs phases s'y sont formées. Les analyses EDX montrent que la composition chimique de ces différentes phases se rapprochent d'une CAS riche en Pb. Cependant, les phases formées sont de tailles limitées ce qui rend les analyses difficiles. Ainsi les analyses peuvent avoir été obtenue sur plusieurs grains voisins à la fois.

**Echantillon MA-903 : CAS + PbO<sub>2</sub>**

Afin de s'assurer d'avoir la phase la CAS dans notre échantillon de départ, nous avons réalisé une seconde expérimentation entre le PbO<sub>2</sub> et la phase CAS qui a nécessité deux synthèses à HP-HT. Dans un premier temps, à partir d'un mélange d'oxydes, nous avons synthétisé la phase CAS à 14 GPa, 1500°C pendant 12 h. Nous avons ensuite extrait, les cristaux de CAS de la capsule de platine et procédé à un second mélange de CAS + PbO<sub>2</sub> à 50 %mol / 50 %mol. Ce mélange a été ensuite porté également à 14 GPa, 1500°C pendant 12h. La figure 3.20 représente une image MEB centrée sur une partie de l'échantillon regroupant toute les phases formées.

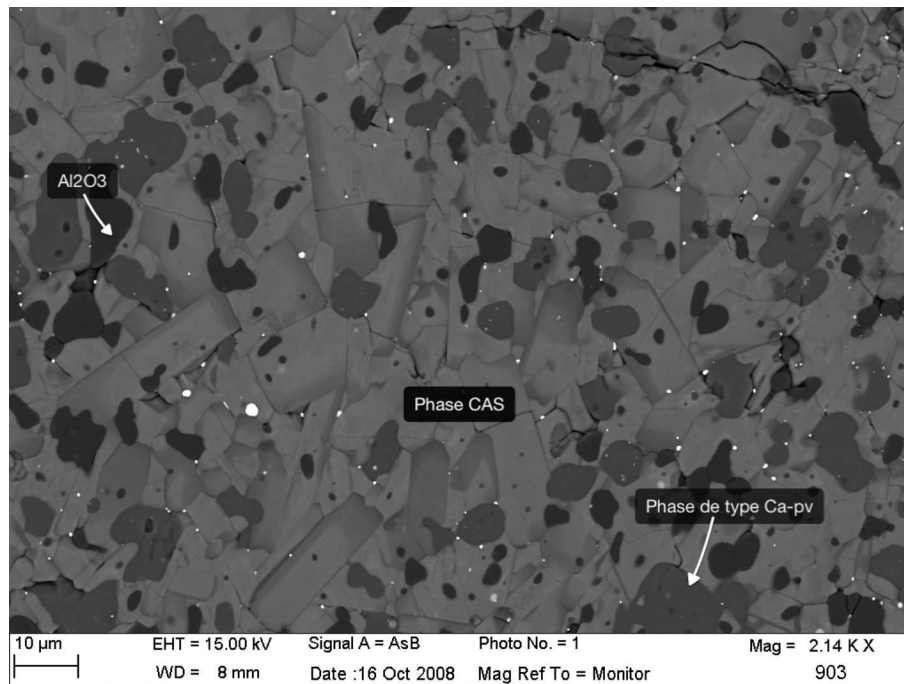
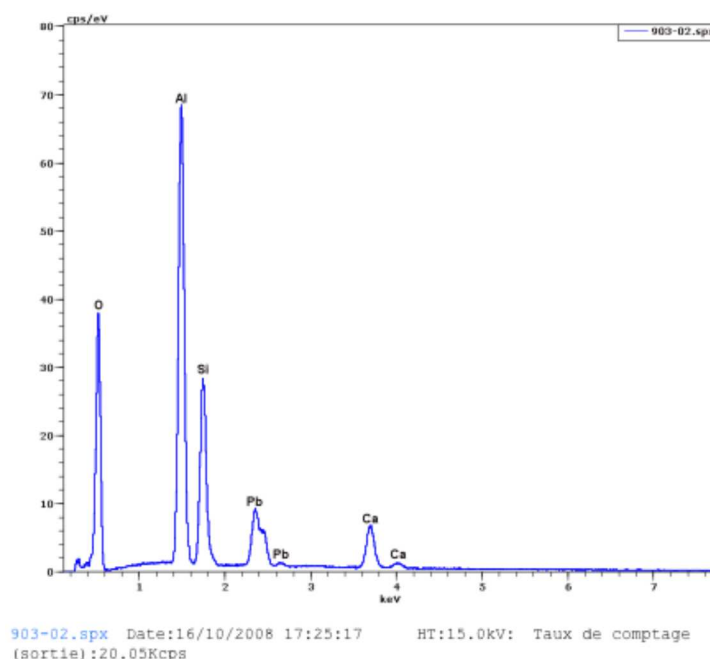


FIGURE 3.17 – Détail des phases de l'échantillon MA-903 : CAS+PbO<sub>2</sub> (12h de chauffage à 1500°C - P=14 GPa) - On observe l'incorporation du Pb dans la phase CAS ainsi que la formation d'une phase proche en composition de la Ca-pv (Les points blancs correspondent à des morceaux de la capsule en Pt).

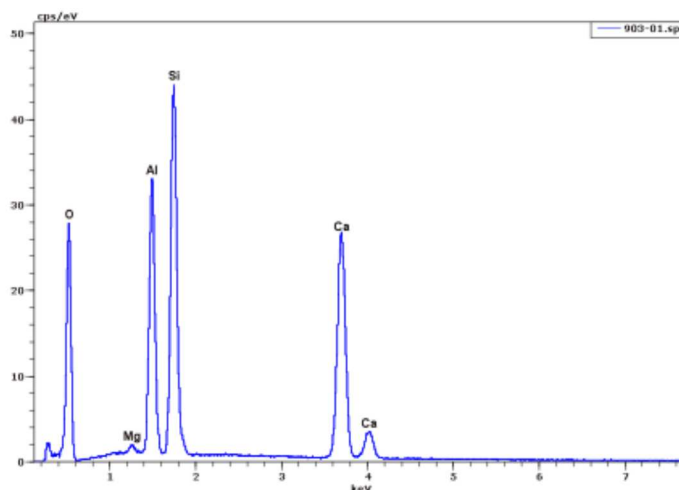
On observe la formation de trois phases : une phase majoritaire dans l'échantillon qui correspond à la CAS riche en Pb (en contraste gris clair sur l'image MEB) ; une phase de composition type CaSiO<sub>3</sub> (en contraste gris sombre) et du corindon Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (en contraste noir). Les analyses EDX (voir figure 3.18 ci-dessous) montrent que la phase Ca-pv n'a pas incorporé de Pb. On trouve dans les analyses EDX sur la phase de type CAS, la proportion la plus importante de plomb incorporé sur tous les échantillons HP-HT présentant la phase CAS. La composition chimique suivante est trouvée pour la phase CAS riche en Pb :

$(Ca_{0.69}Pb_{0.31})Al_4Si_2O_{11}$  soit environ 18 poids % de  $PbO_2$  ou 1.87 at% de Pb. On note par rapport aux expériences précédentes sur le grossulaire en présence d'actinides U et Th que la phase Ca-pv formé ici n'a pas incorporé de Pb. Dans l'échantillon MA-530, l'incorporation d'U dans la Ca-pv (dans le site de Ca) semble permettre l'entrée ultérieure de Pb qui est plus volumineux dans la Ca-pv. On note également avec l'échantillon MA-802 que lorsque la Ca-pv incorpore massivement U et Th, la Ca-pv incorpore moins de Pb. L'entrée conjointe de U et Th dans la Ca-pv limite ainsi l'entrée de Pb dans la Ca-pv. On n'observe pas de formation de phase aluminosilicatée riche en Pb dans l'échantillon MA-903 comme dans les échantillons partant de grossulaire MA-530 et MA-802. La formation de ces phases annexes pourrait être liée à la saturation des sites de Ca des phases Ca-pv et CAS dans les échantillons MA-530 et MA-802. Ici, tout le Pb est incorporé exclusivement dans la phase CAS. Et, cette incorporation de Pb peut entraîner la formation par exsolution de Ca, Al et Si des phases Al-Ca-pv et  $Al_2O_3$ .



Oxides	CaO	$Al_2O_3$	$SiO_2$	PbO
Poids %	9.64	46.65	26.66	18.05

FIGURE 3.18 – Analyse EDX de la phase de type CAS de l'échantillon MA-903 et composition correspondante en pourcentages massiques d'oxydes.



Oxides	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
Poids %	39.04	22.46	38.50

FIGURE 3.19 – Analyse EDX de la phase proche de type Ca-pv de l'échantillon MA-903 et composition correspondante en pourcentages massiques d'oxydes.

### 3.3.2 Etude du plomb au contact d'anorthite $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$

Egalement dans l'étude du Pb dans les phases des plaques en subduction et plus particulièrement dans la phase CAS, nous avons réalisé deux synthèses en prenant comme matériau de départ l'anorthite  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  mélangé à  $\text{PbO}_2$  dans des proportions 50/50 molaires. La phase CAS a en effet été obtenue comme produit de décomposition de l'anorthite à HP-HT par [Gautron et al. \(1996\)](#). Dans un premier temps, nous avons réalisé une synthèse à  $P=14$  GPa, soit dans les conditions de formation de la CAS (éch. MA-811). Nous avons ensuite réalisé la même synthèse mais à  $P=17$  GPa (éch. MA-813), afin de voir si la formation d'une phase de type Ca-pv contenant du Pb se produit. Toujours pour favoriser les incorporations maximales de Pb, le mélange de départ est constitué de 50 mol. % de  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  + 50 mol. % de  $\text{PbO}_2$ .

**Echantillon MA-811 : Anorthite + PbO<sub>2</sub> -14GPa**

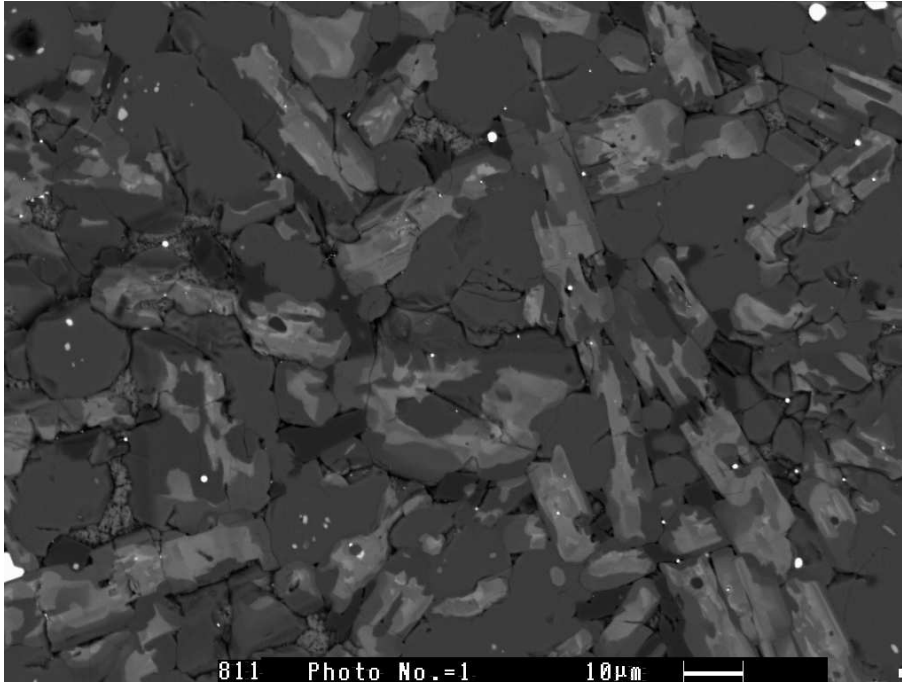


FIGURE 3.20 – Détail des phases de l'échantillon MA-811 : Anorthite + PbO<sub>2</sub> -14GPa (12h de chauffage à 1500°C) - On observe l'incorporation du Pb dans la phase CAS.

On observe la formation d'une phase CAS riche en Pb (jusqu'à 12 poids % de PbO incorporé) ainsi que de la stishovite SiO<sub>2</sub> (qui correspond au grains gris foncés sur l'image MEB). La composition chimique mesurée pour cette CAS riche en Pb est : (Ca<sub>0.73</sub>, Pb<sub>0.27</sub>)Al<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>11</sub>.

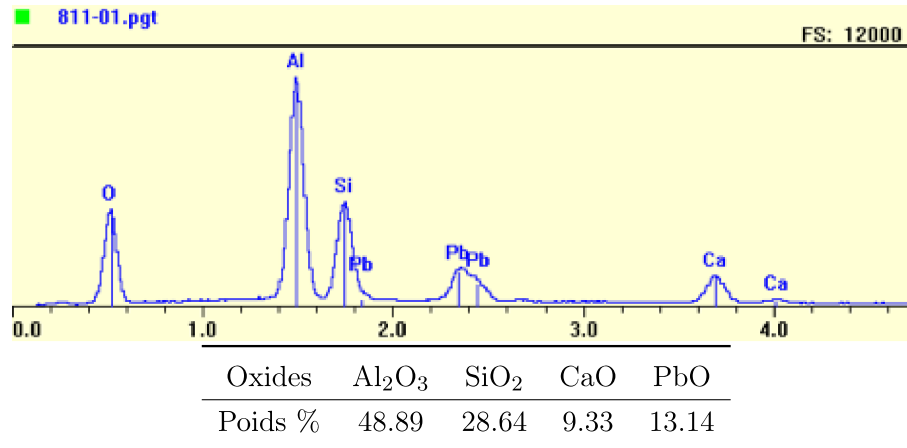


FIGURE 3.21 – Analyse EDX de la nouvelle phase de type CAS de l'échantillon MA-811 : Anorthite + PbO<sub>2</sub> - 14GPa, 1500°C (12h de Chauffage) et composition correspondante en pourcentages massiques d'oxydes.

**Echantillon MA-813 Anorthite + PbO<sub>2</sub> -17GPa**

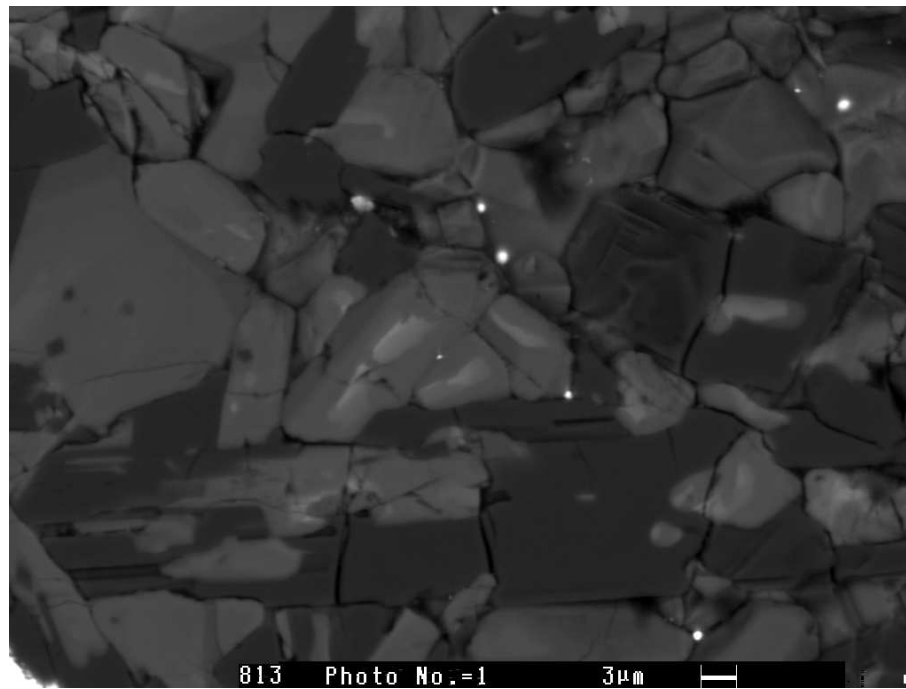


FIGURE 3.22 – Détail des phases de l'échantillon MA-813 : Anorthite + PbO<sub>2</sub> - 17GPa, 1700°C (12h de Chauffage) - On observe l'incorporation du Pb dans les phases CAS ainsi que la formation d'une phase proche en composition de la Ca-pv.

Comme attendu, on observe la formation d'une phase CaSiO<sub>3</sub>. Les analyses montrent que cette phase n'a pas du tout incorporé de Pb. On a également formation d'une phase



très riche en Pb et de composition proche d'une phase CAS ayant incorporé 0,69 at% de Pb soit 6,43 at% de PbO) comme le montre la figure ci-dessous. Il peut s'agir d'une phase intermédiaire à la phase CAS.

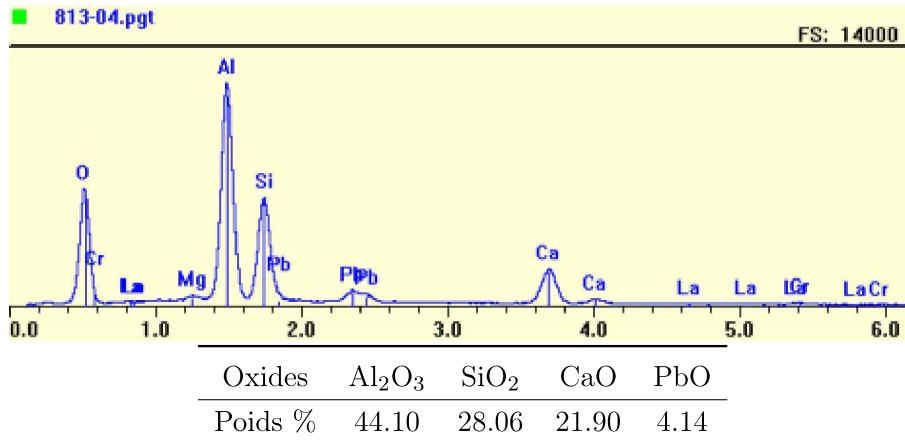
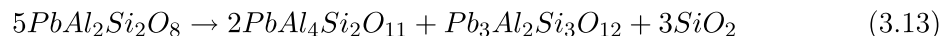


FIGURE 3.23 – Analyse EDX de la nouvelle phase de type CAS de l'échantillon MA-813 : Anorthite + PbO<sub>2</sub> - 17GPa, 1700°C (12h de Chauffage) et composition correspondante en pourcentages massiques d'oxydes.

### 3.3.3 Etude du comportement à HP-HT d'un feldspath de plomb

Afin de mesurer et contraindre la solubilité maximale de Pb dans la phase CAS, nous avons synthétisé un verre de composition PbAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, à partir d'un mélange d'oxydes correspondant porté à 1600°C puis trempé. L'idée était de mettre en évidence une réaction similaire à celle observée par [Gautron et al. \(1996\)](#) mais en faisant intervenir le plomb. La réaction ciblée est la suivante :



Nous avons également porté à P=14 GPa et T=1500°C pendant 6h (soit dans les conditions de formation de la CAS) un verre de feldspath de plomb de composition PbAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. Nous avons voulu voir si, comme l'anorthite CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, le "feldspath" de plomb se décomposait à HP-HT en une phase de stoechiométrie type Pb-CAS où tout le Ca serait remplacé par le Pb. A noter que PbAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> a été étudié à HP jusqu'à une pression maximale de 11GPa par [Tribaudino et al. \(1999\)](#). Aucune décomposition du feldspath n'avait été observée ;

**Echantillon MA-657 : feldspath de Plomb,  $\text{PbAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$** 

Sur l'image MEB ci-dessous (fig. 3.24) qui regroupe en encart la vue globale de l'échantillon et une vue plus rapprochée, on observe la formation de deux phases présentes dans l'ensemble de l'échantillon. Les contrastes sont assez nets pour ces deux phases révélant ainsi une grande homogénéité de composition.

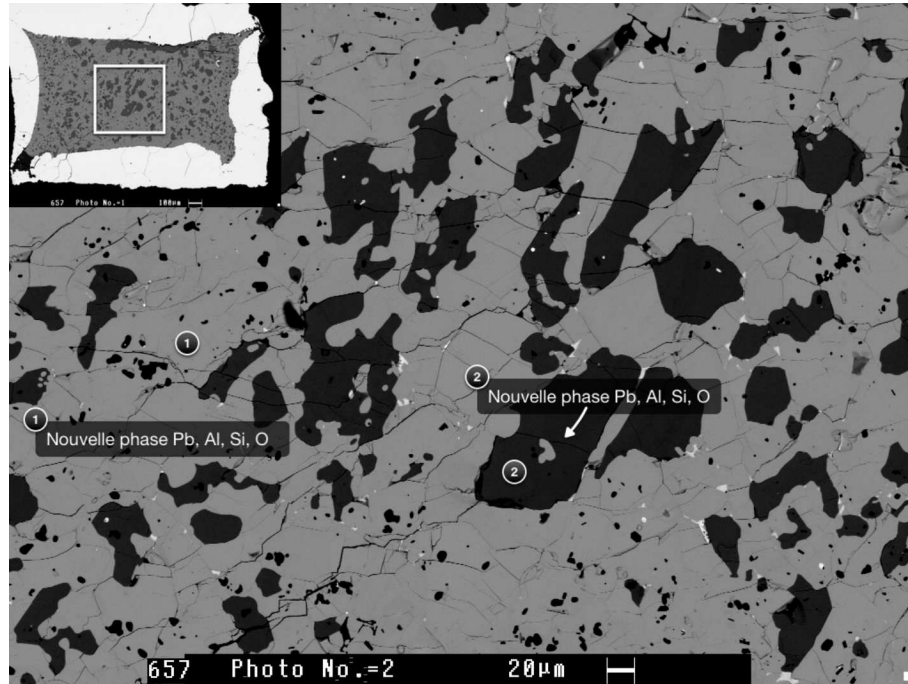


FIGURE 3.24 – Vue globale et en détail des phases de l'échantillon MA-657 : Feldspath de plomb ( $P=14$  GPa - 6h de chauffage à  $1500^{\circ}\text{C}$ ) - On observe la décomposition du feldspath et la formation de deux phases alumino-silicatées riches en Pb avec 2 contrastes différents.

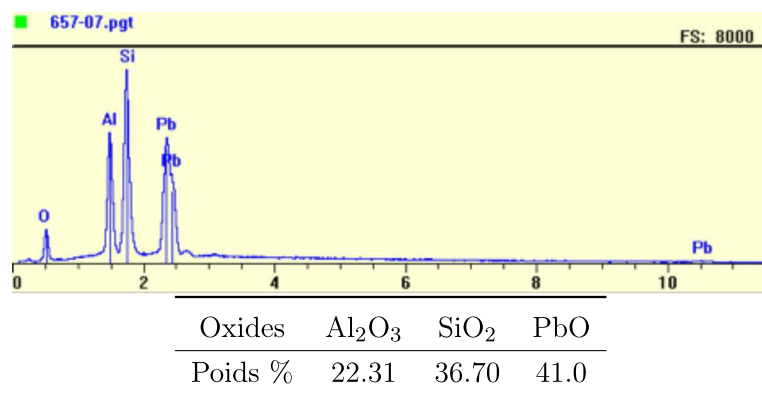


FIGURE 3.25 – Analyse EDX de la nouvelle phase de type Pb,Al,Si,O (notée 1 sur l'image MEB) de l'échantillon MA-657 et composition correspondante en pourcentages massiques d'oxydes.

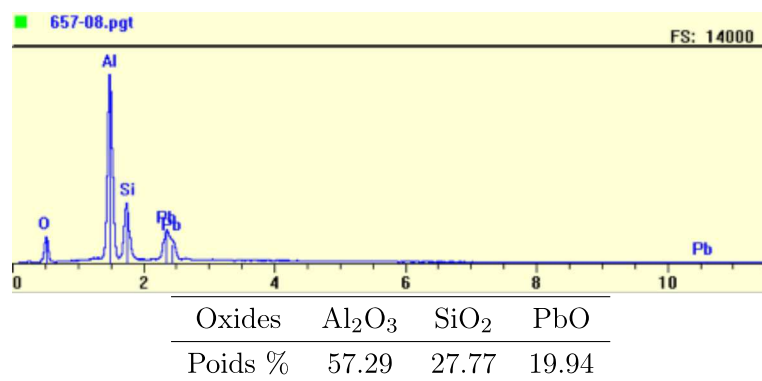


FIGURE 3.26 – Analyse EDX de la seconde nouvelle phase de type Pb,Al,Si,O (notée 2 sur l'image MEB) de l'échantillon MA-657 et composition correspondante en pourcentages massiques d'oxydes.

Les analyses EDX montrent que ces deux phases ne correspondent pas à une phase CAS riche en Pb. Elles ne correspondent pas non plus aux autres phases silicatées alumineuses riches en Pb observées dans les autres échantillons. L'analyse EDX de la figure 3.25 correspond à celle de la phase majoritaire dans l'échantillon qui apparaît en contraste gris clair. Pour cette phase on mesure un pourcentage atomique de Pb égal à 5.55 at% identique à celui du Ca dans la composition idéale de la phase CAS mais le rapport Si/Al est différent car dans cette phase la proportion de Si est plus importante que celle de Al. On trouve la composition chimique  $\text{PbAl}_2\text{Si}_{3,5}\text{O}_{11}$  pour cette phase en considérant le Pb comme étant à l'état  $\text{Pb}^{2+}$  du fait des conditions expérimentales qui seraient plutôt réductrices

La seconde phase riche en Pb de cet échantillon présente une proportion de Al plus forte que celle du Si (cf. analyse de la figure 3.26). On trouve la composition  $\text{PbAl}_{12}\text{Si}_4\text{O}_{27}$  pour cette phase en considérant, comme pour la phase précédente, le Pb à l'état  $\text{Pb}^{2+}$ . A

notre connaissance ces deux phases n'ont pour le moment encore jamais été observées à pression ambiante ou à hautes pressions.

### 3.4 Le plomb au contact de soufre dans le manteau terrestre

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à l'influence de la forte affinité du plomb avec le soufre sur son comportement dans le manteau profond. Deux expériences de partage solide-liquide ont été réalisées avec du FeS comme source de soufre. La première expérience présente un mélange de départ 50 mol% d'un verre de MORB dopé au Pb (voir détails de la synthèse dans le chapitre 2) et 50 mol% de FeS : l'objectif ici est d'étudier le comportement du Pb apporté par les plaques en subduction jusque dans le bas du manteau inférieur et en contact avec du FeS pouvant être apporté dans la frontière noyau-manteau. La deuxième expérience est réalisée avec un mélange de départ de 50 mol% de verre de wollastonite  $\text{CaSiO}_3$  dopé au Pb et 50 mol% de FeS l'objectif ici est de vérifier les modèles géochimiques qui proposent que le Pb radiogénique produit par la pérovskite  $\text{CaSiO}_3$  dans le manteau inférieur est capté par des fluides riches en soufre issus du noyau. Ce type d'échange et d'interaction serait à l'origine du fort taux de Pb radiogénique des basaltes HIMU des îles océaniques.

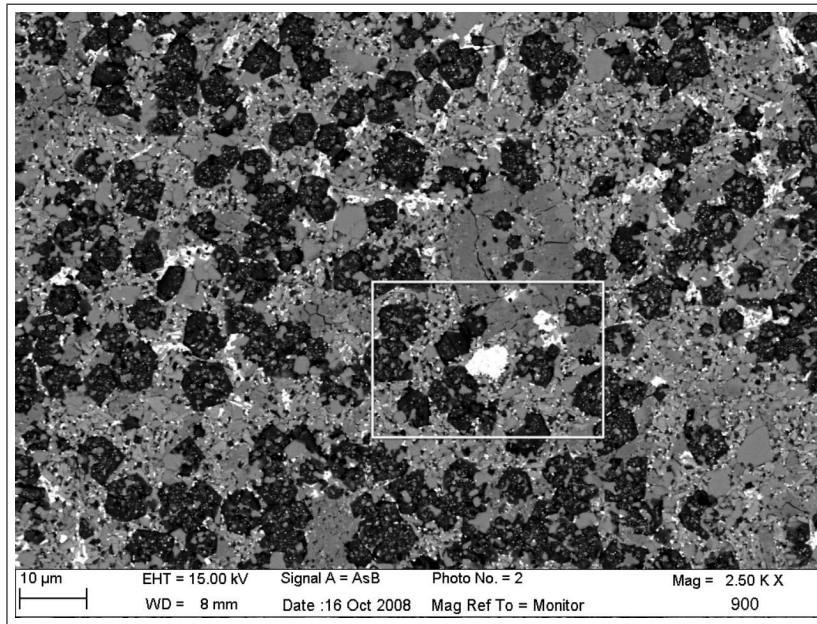
#### Remarque :

Comme pour les expériences solide-solide des parties précédentes, les analyses EDX seront présentées avec PbO comme oxyde pour le plomb. En effet, même si on utilise une en MgO monocristallin. On observe peu ou pas de réactions entre les capsules et l'échantillon. De plus, dans nos expériences on ajoute du métal avec l'alliage FeS qui peut conduire à des conditions réductrices notamment lorsqu'aucune réaction n'est observée entre l'échantillon et la capsule oxyde. Enfin, d'après les analyses sur la Ca-pv formée dans l'échantillon MA-898 (voir plus loin), on détecte très peu d'Al. On peut donc penser que le Pb dans le site de Ca est sous forme  $\text{Pb}^{2+}$  ne nécessitant pas de compensation de charges.

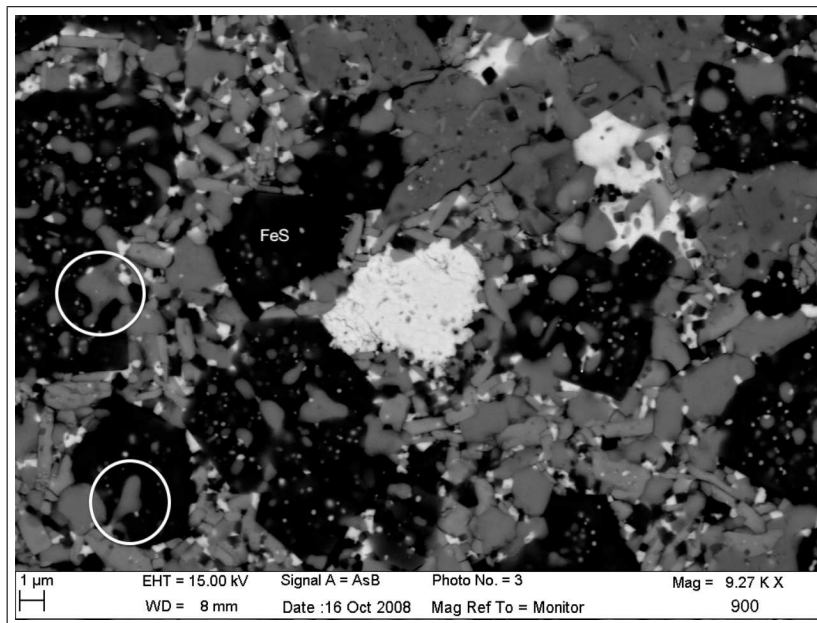
#### 3.4.1 étude du partage du plomb dans un système de type MORB

##### Echantillon MA-900 : MORB dopé au Pb+ FeS

Les conditions expérimentales de contrôle de la température n'ont pas été optimales dans cet échantillon avec la perte du thermocouple au début de la phase de chauffage. La suite de la phase de chauffage a donc été effectuée à partir de la mesure de la puissance, de la tension et de l'intensité du courant électrique, en se basant sur les données d'expérimentations précédentes effectuées sur le même montage et à la même température de 1900°C. L'image MEB présentée dans la figure 3.27 est représentative de l'échantillon et révèle des contrastes bien distincts.



(a)



(b)

FIGURE 3.27 – Vue générale (a) et vue en détail (b) des phases formées dans l'échantillon MA-900, la forme des phases cerclées en blanc pourrait indiquer un début de fusion.

Tout d'abord quelques mots sur FeS. En contraste sombre voire noir, on observe des grains de FeS n'ayant pas réagi. La question se pose de savoir si le FeS introduit dans le mélange de départ a bien fondu dans notre expérience. La figure 3.28 ci-dessous présente des résultats permettant de mieux estimer le comportement de FeS dans les conditions de pression et température de notre expérience.

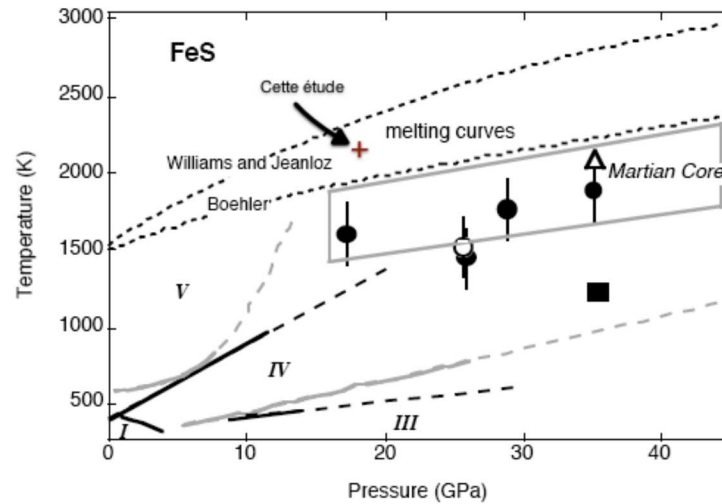


FIGURE 3.28 – Diagramme des courbes expérimentales de fusion de FeS d’après [Kavner et al. \(2001\)](#) regroupant les données de [Boehler \(1992\)](#) et [Williams and Jeanloz \(1990\)](#) et les conditions HP-HT de notre étude représentées par + .

D’après les travaux de [Boehler \(1992\)](#), FeS devrait avoir fondu dans notre expérience, alors que les conditions de pression et température atteintes dans cette expérience se situent en dessous de la courbe de fusion de [Williams and Jeanloz \(1990\)](#). A noter toutefois que les résultats de R. Boehler et collaborateurs sont en général très fiables, notamment en ce qui concerne les courbes de fusion qui ont forgé leur réputation de très bons expérimentateurs à hautes pressions et hautes températures. La figure 3.27(b) est une vue zoomée d’une zone encadrée dans la figure 3.27(a) : on peut y distinguer des zones où l’on peut penser qu’il y a eu fusion au vu des formes arrondies observées, qui révèlent en général la présence d’un ancien liquide. Mais ce type de formes arrondies n’est pas observée de façon généralisée dans l’échantillon : on peut dire qu’il y a sans doute eu fusion mais de façon éparse et localisée, et que notre échantillon s’est probablement trouvé à la limite des conditions de fusion de FeS à haute pression.

En ce qui concerne la minéralogie et le partage du plomb et du soufre, l’image est relativement claire. Le plomb se retrouve dans deux phases majeures. L’une de contraste gris clair (voir fig. 3.27) très riche en plomb (jusqu’à environ 80 poids% de  $PbO_2$ ), est plutôt une phase oxyde riche en Fe et S. Cette phase ne présente pas un contraste uniforme, ce qui est sans doute une marque d’une composition non homogène. Le tableau 3.6 ci-dessous présente 5 analyses caractéristiques révélant les contrastes de composition de cette phase.

Oxydes (poids%)	analyse 1	analyse 2	analyse 10	analyse 11	analyse 13
FeO	11.01	20.82	12.51	10.96	17.34
TiO <sub>2</sub>	3.73	3.36	-	-	4.92
PbO	75.18	58.14	75.81	76,23	70.15
SO <sub>2</sub>	8.68	9.28	10.37	11,25	-
SiO <sub>2</sub>	1.4	7.50	1.31	1.56	7.57

TABLE 3.6 – Analyses MEB-EDX sur la phase oxyde riche en Fe et S de l'échantillon MA-900.

D'après ces analyses, on voit que les éléments majeurs de cette phase sont le plomb, le soufre et le fer. De plus, comme le montre le spectre de la figure 3.29 (caractéristique de cette phase), cette phase est un oxyde : plus précisément il pourrait s'agir d'une phase type sulfate de plomb et fer.

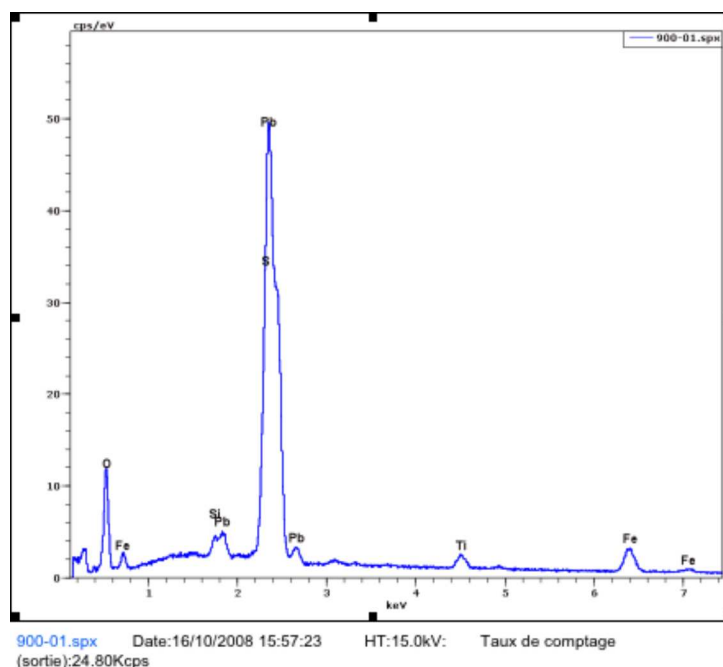


FIGURE 3.29 – Spectre de l'analyse EDX 1 de la phase type  $(\text{Pb}, \text{Fe})\text{SO}_4$  de l'échantillon MA-900.

Les éléments Ti et Si sont peu ou pas présents, et peuvent être considérés comme mineurs. Ainsi la formule chimique de cette phase peut s'écrire :  $(\text{Pb}, \text{Fe})\text{SO}_4$ . La présence de cette phase montre l'affinité du plomb pour le soufre. Ainsi, le plomb présent dans le verre de MORB de départ, a été extrait du MORB à haute pression et haute température pour réagir avec FeS : ce type de réaction est possible à l'état solide, et est cinétiquement favorisée dans le cas de la fusion de FeS.

A ces conditions de pression et de température ( $P = 18 \text{ GPa}$ ,  $T = 1900^\circ\text{C}$ ), nous sommes très loin des pressions du manteau inférieur ( $P > 24 \text{ GPa}$  et  $T > 1600^\circ\text{C}$ ) mais on cherche à obtenir la formation de la phase Ca-pv dans ce MORB et à voir une incorporation du Pb dans cette phase. Dans ces conditions (P,T), la phase CAS peut être également présente mais plutôt à l'état fondu.

La deuxième phase est clairement aluminosilicatée (en contraste gris sur les images MEB de la figure 3.27) et contient une quantité importante de plomb (jusqu'à environ 40 poids% de  $\text{PbO}_2$ ), quoique moindre que dans la phase précédente. Cette phase ne contient pas de soufre : on constate une fois encore la propension des éléments plomb, aluminium et silicium à former de nouvelles phases oxydées. Le tableau suivant donne 2 analyses caractéristiques de cette phase : on constate que cette phase peut présenter des écarts significatifs de composition. On peut cependant proposer la formule chimique approximative pour cette phase  $(\text{Pb,Fe,Ca})_9\text{Al}_{10}\text{Si}_{24}\text{O}_{72}$ .

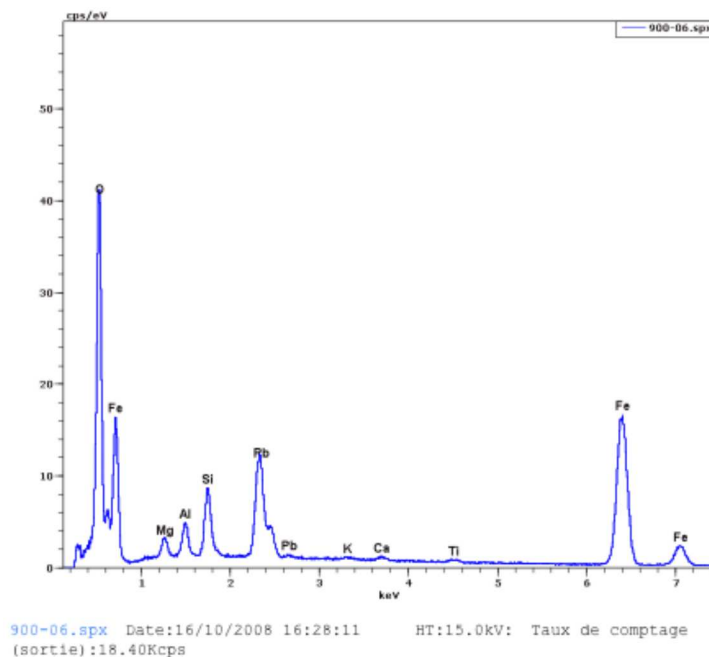


FIGURE 3.30 – Spectre de l'analyse EDX 5 de la phase type  $(\text{Pb,Fe,Ca})_9\text{Al}_{10}\text{Si}_{24}\text{O}_{72}$  de l'échantillon MA-900.



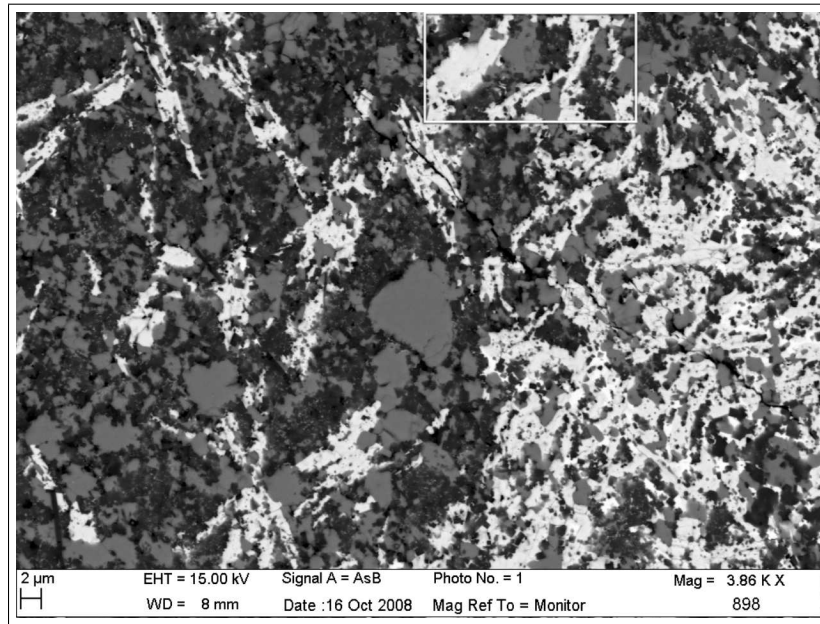
Oxydes (poids%)	analyse 9	analyse 5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.32	15.93
SiO <sub>2</sub>	40.32	40.33
PbO	27.76	35.72
CaO	2.72	1.99
FeO	4.86	4.26
MgO	4,18	-
Na <sub>2</sub> O	0.38	-
K <sub>2</sub> O	0.45	1.12
TiO <sub>2</sub>	-	0.63

TABLE 3.7 – Analyses MEB-EDX sur la phase alumino-silicatée de l'échantillon MA-900.

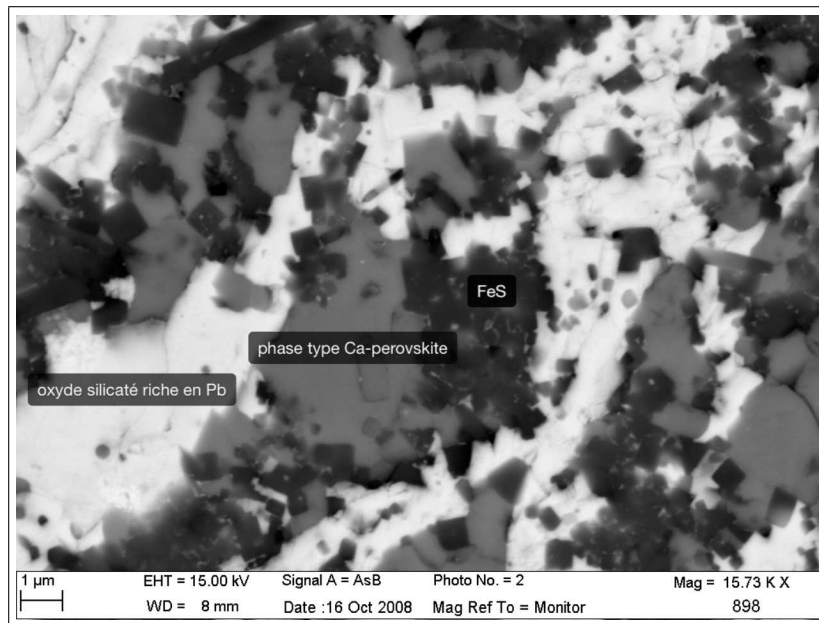
### 3.4.2 étude du partage du plomb entre la Ca-pv et des sulfures métalliques

#### Echantillon MA-898 : Ca-pv dopé au Pb+ FeS

Comme pour l'échantillon précédent, le chauffage a connu des problèmes expérimentaux avec la perte du thermocouple au début du chauffage et pour estimer la température nous nous sommes donc également appuyés sur des expériences précédentes effectuées à la même température de 1900°C. La fusion de FeS dans notre échantillon n'est donc pas assurée et d'après les observations au MEB, nous ne voyons pas de phases de formes arrondies dans notre échantillon qui pourraient être les traces d'un ancien liquide à HP-HT preuve d'une fusion atteinte (voir images MEB de la figure 3.31).

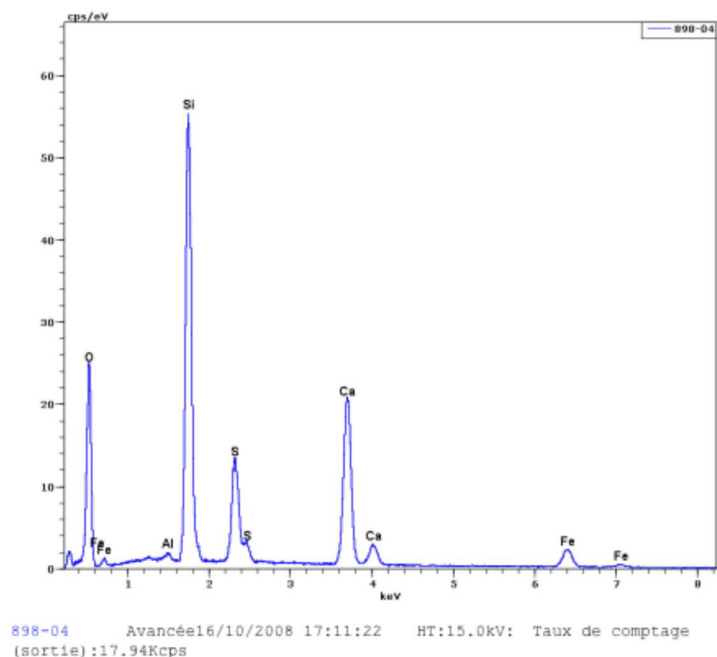


(a)



(b)

FIGURE 3.31 – Vue rapprochée sur les différentes phases de l'échantillon MA-898 : Verre de  $\text{CaSiO}_3$  dopé au Pb + FeS (a) vue générale et (b) partie zoomée (cadre dans (a)).



Oxides	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	FeO	SO <sub>2</sub>	PbO
Poids %	0.49	44.72	27.69	9.88	11.35	5.86

FIGURE 3.32 – Analyse EDX de la phase de type Ca-pv de l'échantillon MA-898 et composition correspondante en pourcentages massiques d'oxydes.

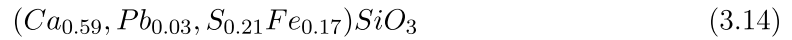
Nous avons pu observer trois phases distinctes dans cet échantillon HP-HT. En contraste gris foncé, les grains de FeS n'ayant pas réagi. En contraste gris, une phase dont la stoechiométrie se rapproche de celle d'une pérovskite CaSiO<sub>3</sub> ayant incorporé du plomb ainsi que du soufre et de l'aluminium (voir analyse MEB-EDX de la figure 3.32). A noter qu'une caractérisation structurale de cette phase est nécessaire pour confirmer qu'il s'agit bien d'une perovskite.

Phase Pb, Fe, Ca, S, Al, Si	At%		CaSiO <sub>3</sub>	At%
Ca	12.72%	} 21.52% site de Ca	Ca	20%
S	4.57%			
Fe	3.55%			
Pb	0.68%			
Al	0.25%			
Si	19.18%	19.18% site de Si	Si	20%

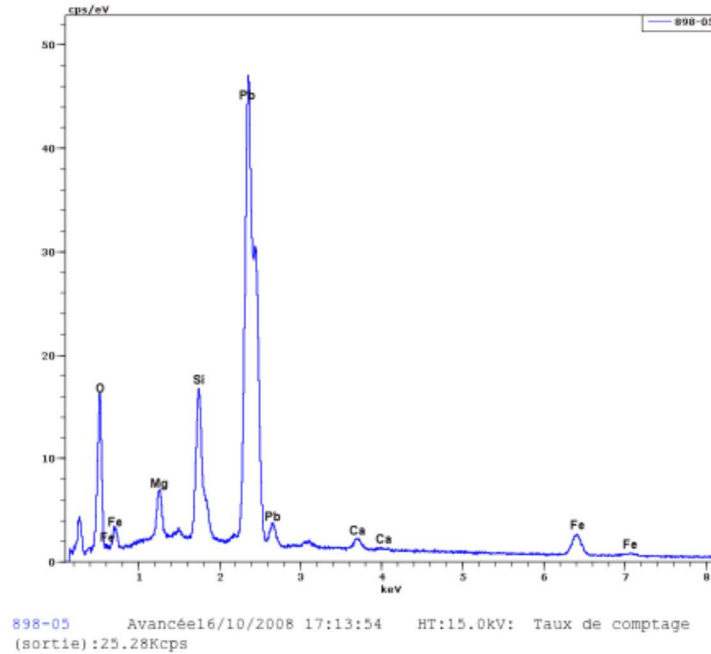
TABLE 3.8 – proportions atomiques de la phase type Ca-pv de l'échantillon MA-898.

En négligeant la présence d'aluminium dans cette phase, et en regroupant le soufre présent dans cette phase dans le site du calcium (du fait de son rayon ionique) on trouve

la composition chimique suivante :



Une troisième phase en contraste gris clair voire blanc est observée dans cet échantillon (voir analyse MEB-EDX de la figure 3.33 ci-dessous) qui indique une réaction avec la capsule en MgO. On peut voir également que cette phase ne contient pas de soufre.



Oxides	SiO <sub>2</sub>	CaO	FeO	MgO	PbO
Poids %	12.31	1.45	8.69	3.41	74.14

FIGURE 3.33 – Analyse EDX de la phase oxyde silicatée de l'échantillon MA-898 et composition correspondante en pourcentages massiques d'oxydes.

On peut noter sur la figure 3.31(b) qui présente une phase de composition type perovskite au contact de d'une phase FeS qu'il n'y a pas d'échange de Pb entre ces deux phases. Ce qui indiquerait qu'au contact de FeS le Pb resterait dans la phase Ca-pv, mais au vue de la texture et de la forme des grains, on peut penser qu'on est plutôt ici en phase solide. Donc en présence de FeS liquide, le scénario pourrait être différent et confirmer les modèles géochimiques proposant des échanges importants entre la Pb-Ca-pv et des fluides riches en S.

### 3.5 Conclusion

Dans un premier temps, nous avons pu voir que les phases calciques du manteau sont capables d'incorporer du Pb par substitution dans le site cationique de Ca. Nous avons ainsi pu voir que la phase perovskite calcique  $\text{CaSiO}_3$  qui est la troisième phase majeure du manteau inférieur était capable d'incorporer du plomb (jusqu'à environ 2.5 poids% de  $\text{PbO}$ ). Il a été également observé qu'une incorporation conjointe du Pb et de ses actinides parents U, Th (jusqu'à environ 24 poids%). D'un point de vue structural, il a été mis en évidence par microdiffraction des rayons X, que cette incorporation importante d'éléments lourds dans la Ca-perovskite n'a pas provoqué de distorsion significative pouvant générer une transition de phase de la phase Ca-pv. Cette observation montre que la perovskite  $\text{CaSiO}_3$  source de Pb radiogénique dans le manteau inférieur peut également jouer le rôle de réservoir de Pb (radiogénique) comme proposé par plusieurs modèles géochimiques (Taura et al., 2001; Yurimoto et al., 2004).

L'étude de l'incorporation du Pb dans la phase Ca-pv nous a également permis de voir l'incorporation du Pb dans la phase CAS  $\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{11}$ , formée de manière conjointe dans les échantillons de grossulaire. Une incorporation très importante dans cette phase avec un net partage en sa faveur par rapport à la phase Ca-pv (coefficient de partages  $D_{\text{Pb}}=0.07$ ) a été démontrée. Ces observations montrent que la phase CAS peut jouer le rôle de réservoir de plomb dans le manteau grâce aux substitutions importantes du Pb avec le site de Ca. Cependant, dans les cas où la phase CAS serait absente du système, la Ca-pv pourrait sans doute incorporer davantage de plomb, tout comme pour U et Th qui peuvent entrer massivement dans cette phase (Gautron et al., 2006; Gréaux et al., 2008a). Ainsi, la phase Ca-pv peut potentiellement accueillir le plomb issu de U et Th massivement incorporés dans cette phase. L'incorporation du Pb dans cette phase a été ensuite étudiée de manière spécifique en utilisant directement la phase CAS dans le mélange de départ. Il a été vu alors une incorporation jusqu'à environ 18 poids % de  $\text{PbO}$  dans la phase CAS. L'incorporation du Pb dans la phase CAS a entraîné la formation des phases Ca-pv et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  par exsolution de Ca, Al et Si. La phase Ca-pv formée ainsi n'incorpore pas de Pb, on peut donc penser que l'entrée de Pb dans la phase Ca-pv est consécutive à l'incorporation de U et/ou Th dans la Ca-pv comme vu dans les échantillons de grossulaire avec U et Th. Par conséquent, la présence d' U et Th semble nécessaire pour l'incorporation de Pb dans la phase Ca-pv au contraire de la phase CAS.

On note donc qu'en dehors de la présence d'actinides, le plomb est uniquement incorporé dans la phase CAS (cf. échantillon MA-903). On note également que lorsque seul l'actinide U est présent avec Pb dans l'échantillon la quantité de Pb incorporé dans les phases CAS et Ca-pv (cf. échantillon MA-530) est plus importante que lorsque U et Th sont introduits conjointement (cf. échantillon MA-802). D'après les échantillons MA-530

et MA-903, on peut supposer que l'entrée de U dans la Ca-pv permet l'entrée de Pb dans la Ca-pv. Et, d'après l'échantillon MA-802 on peut supposer que l'entrée conjointe de U et Th dans la Ca-pv limite l'entrée de Pb dans la Ca-pv et la CAS. Ceci peut résulter de la saturation du site du Ca (si ce site est effectivement le site d'accueil du plomb). Le Pb se retrouve alors dans une nouvelle phase aluminosilicate qui d'après nos observations MEB est présente en assez grande quantité dans l'échantillon (MA-802) et ne constitue donc pas une phase annexe.

Nous avons ensuite cherché à produire une phase de type Pb-CAS  $\text{PbAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{11}$  avec un remplacement total du Ca par le Pb en partant d'anorthite,  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  au contact de Pb et de feldspath de Pb,  $\text{PbAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ . Mais nous n'avons pas pu former cette phase ; cependant, nous avons synthétisé de nouvelles phases silicatées riches en Pb et Al. À partir de  $\text{PbAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  nous avons pu former à  $P = 14$  GPa et  $T = 1500^\circ\text{C}$  les phases de composition  $\text{PbAl}_2\text{Si}_{3,5}\text{O}_{11}$  et  $\text{PbAl}_{12}\text{Si}_4\text{O}_{27}$ . À  $P = 17$  GPa et au bout de 6 h de chauffage à  $1700^\circ\text{C}$  à partir de grossulaire nous avons formé une phase de type hollandite de composition  $\text{Pb}_{0,85}(\text{Al}_{1,7}\text{Si}_{2,3})\text{O}_8$  qui a déjà été observé par [Downs et al. \(1995\)](#) dans mélange de jadéite, orthoenstatite et orthopyroxène et pour laquelle une structure de type hollandite : quadratique et de groupe d'espace  $I4_1$ ,  $Z=2$  a été montrée. Dans un système similaire, mais sur 12 h de chauffage, nous avons formé une autre phase de composition  $(\text{Pb}_{0,86}\text{Ca}_{0,14})\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$ .

Pour la localisation du Pb dans le manteau supérieur, nous avons étudié l'incorporation du Pb dans le diopside qui a montré une incorporation du Pb à hauteur de 2 poids% de PbO.

Les expériences de partage solide-liquide sur le comportement du Pb en présence de soufre n'ont pas montré la formation d'alliage de Pb et S. À noter que les conditions expérimentales n'ont pas permis d'obtenir la fusion totale du FeS dans les échantillons. Malgré le fait que la fusion dans nos échantillons n'ait pas été optimale, nous avons pu observer la forte affinité du Pb et S dans les expériences de cette étude par la formation de phases oxydées contenant Pb et S de composition type perovskite calcique. Une phase de ce type ne peut s'inscrire dans le modèle géochimique de [Yurimoto et al. \(2004\)](#) qui propose une exsolution du plomb dans des fluides riches en soufre remontant dans le manteau terrestre. Une autre phase observée dans cette étude riche en Pb, S et O pourrait au contraire apporter des arguments en faveur du modèle de [Yurimoto et al. \(2004\)](#).

Les énergies du Pb et du S sur les spectres d'analyses EDX sont très proches, il est cependant possible de distinguer clairement si dans un pic de Pb il y a présence ou non de S par déconvolution des spectres.

Dans notre expérience sur les MORB, nous avons pu voir qu'au contact de S, le Pb s'associe pour former différentes phases. On peut donc envisager que le Pb apporté dans le manteau par les plaques en subduction puisse former ses propres phases en présence de S issu du noyau. L'élément S joue donc un rôle important quant à la minéralogie du Pb dans le manteau terrestre. L'association de ces deux éléments doit donc être explorée de manière plus approfondie par expérimentation dans les conditions HP-HT du manteau et du noyau (accessible en cellule-diamant) afin d'avoir une meilleure compréhension des différents réservoirs de Pb dans la Terre profonde et par extension des processus géochimiques et géodynamiques associés à cet élément.

De manière générale, nous avons pu voir que la minéralogie du plomb est particulièrement riche et diversifiée. La minéralogie du plomb (comme attendue) est fortement liée à la présence d'actinides U et Th. Deux phases importantes se distinguent pour l'incorporation du plomb dans le manteau : la pérovskite  $\text{CaSiO}_3$  et la phase CAS. Plusieurs nouvelles phases aluminosilicates riches en plomb ont été observées. Des caractérisations chimiques et structurales de ces phases sont nécessaires afin de mieux contraindre cette minéralogie. Ainsi, on voit que le plomb peut potentiellement être incorporé dans des phases majeures du manteau, dans des phases de plaques en subduction, mais aussi dans des phases hôtes possibles pouvant exister dans les conditions HP-HT du manteau terrestre pyrolitique.

# Le Plomb dans les analogues naturels des matrices de stockage





## Chapitre 4

# Le Plomb dans les analogues naturels des matrices de stockage

### 4.1 Introduction

Dans cette partie de notre étude sur la minéralogie du Pb, nous nous sommes intéressés à l'incorporation du Pb dans deux minéraux naturels proposés comme matrices de stockage pour les déchets nucléaires : la monazite (idéalement  $\text{LaPO}_4$ ,  $\text{CePO}_4$ ) et le zircon ( $\text{ZrSiO}_4$ ).

Par la spectroscopie d'absorption des rayons X (XAFS, x-ray absorption fine structure spectroscopy en anglais), il est possible de déterminer l'environnement structural autour du Pb dans ces minéraux. La détermination de la structure autour du Pb (nature des voisins, sites occupés, distorsion) permettrait de mieux comprendre les effets des dégâts d'irradiation accumulés au cours des temps géologiques ( $>10^8$  années). Étant donné que les actinides se désintègrent en formant des isotopes fils par émission de particules alpha et de noyaux de recul, les sites des isotopes stables finaux, issus de la désintégration des actinides, ne sont pas connus. Ainsi, la redox du Pb radiogénique peut être +4, +2 ou 0. Est-ce que ce plomb se recombine avec des ligands présents dans la structure de ces minéraux (surtout O mais le S ou les hydroxydes ne sont pas rares). De plus, les isotopes de Pb étant les radionucléides ultimes des désintégrations radioactives des actinides U et Th, l'étude du comportement de Pb dans ces minéraux permettra de mieux prédire l'état ultime des matrices de stockage.

Nous avons donc enregistré des spectres d'absorption des rayons X avec les parties XANES et EXAFS au seuil  $L_{III}$  du Pb dans des minéraux naturels de monazite et zircon provenant de différentes localités et présentant différents degrés de metamictisation (perte locale de la cristallinité par dégâts d'irradiation). Ces minéraux ont déjà été caractérisés par de nombreuses méthodes (DRX, IR, microsonde électronique, XAFS au seuils  $L_{III}$  de Th et U) durant les thèses de F. Farges (1989) et M. Harfouche (2003) [Harfouche \(2003\)](#).

Dans un premier temps, pour faciliter l'interprétation des données XAFS obtenues dans les minéraux analogues aux céramiques irradiées pour le stockage des déchets nucléaires, nous avons fait appel à des composés de référence du Pb. Nous avons d'abord enregistré des données XAFS au seuil du  $L_{III}$  Pb sur ces composés en même temps que les monazites et zircons, pour pouvoir déterminer dans un premier temps l'état d'oxydation du Pb dans ces minéraux analogues à l'aide de la position en énergie du seuil d'absorption. Nous avons ensuite, à l'aide du code FEFF8.4, calculé des spectres théoriques sur ces composés de références pour faciliter l'interprétation de l'environnement local autour du Pb.

Nous allons ensuite présenter les résultats issus du dépouillement des données XAFS obtenues au seuil  $L_{III}$  du Pb dans le zircon et la monazite. Pour la réduction des données EXAFS, en plus de la méthode usuelle de calcul des transformées de Fourier, nous avons également utilisé la méthode de transformation continue en ondelette de Cauchy pour mieux extraire les contributions des atomes voisins au signal EXAFS des différents artefacts expérimentaux (bruit, interaction multiélectronique ...). En effet, la forte ionicité de la liaison Pb-O rend les spectres XANES et EXAFS expérimentaux particulièrement bruités et ce phénomène est amplifié dans les systèmes fortement désorganisés comme c'est le cas dans nos échantillons métamictes.

## 4.2 Étude de composés de référence

Afin de mieux comprendre les effets des dégâts d'irradiation sur la structure cristalline des monazites et zircons analogues aux matrices de stockage, nous avons enregistré des données XAFS sur différents composés cristallins de référence de Pb dans les mêmes conditions que les échantillons de notre étude. Ces références cristallines vont nous permettre dans un premier temps de déterminer les positions en énergie des seuils d'absorption pour le Pb à l'état  $Pb^{2+}$  et  $Pb^{4+}$  et de mettre en évidence le décalage vers les hautes énergies correspondant à l'augmentation de l'état d'oxydation. Nous pouvons alors déterminer l'état d'oxydation du Pb dans les monazites et zircons par superposition des spectres XANES expérimentaux des composés de référence et des échantillons.

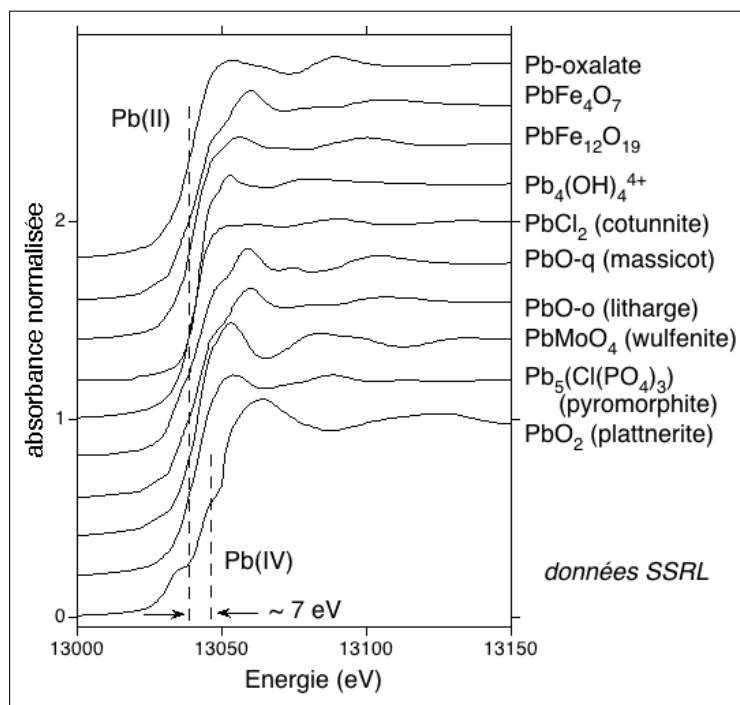
Ces références cristallines permettent ensuite de déterminer avec l'étude des spectres EXAFS, la nature des premiers ligands du Pb : O ou S. Dans ce dernier cas, le Pb présent dans les monazites et zircons irradiés utilisés dans cette étude, ne serait pas issu des désintégrations radioactives des actinides U et Th mais serait d'origine externe au système. En effet, la galène PbS est le minerai de plomb le plus abondant de la croûte terrestre, et on peut envisager une incorporation localisée de PbS sous forme d'inclusions suite à des contacts entre le plomb et des contaminations sulfurées (hydrothermalisme tardif, etc.) . Il pourrait s'agir alors de plomb non radiogénique piégé dans la structure lors de sa cristal-

lisation ou au cours des temps géologiques suite aux dégâts d'irradiation qui aurait alors ouvert le système et permis l'incorporation du plomb.

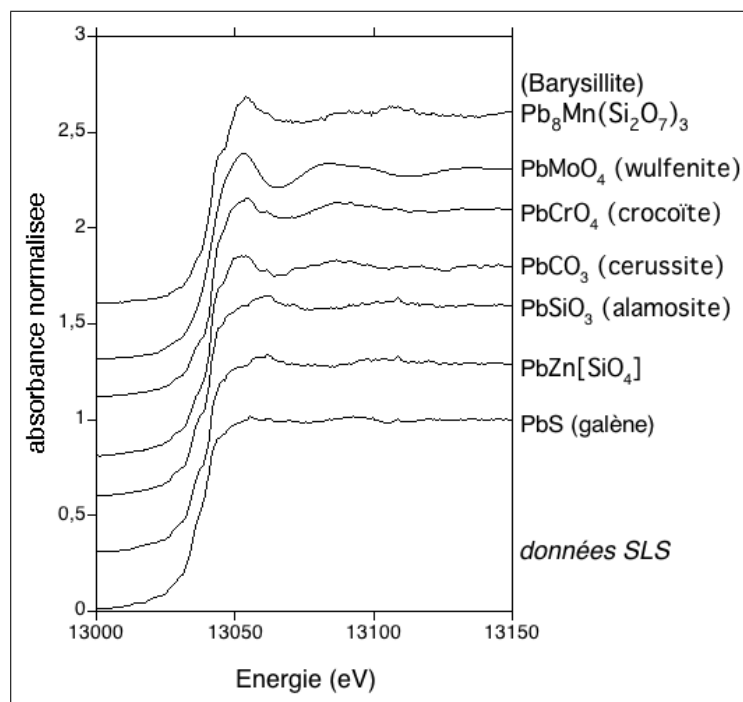
#### 4.2.1 Données enregistrées à SSRL (10.2) et SLS (X05) : modes macro et micro

Les XANES expérimentaux au seuil  $L_{III}$  et les expériences de  $\mu$ -XAFS ont été obtenues sur deux beamlines à 293K : à SSRL (USA) sur la beamline 11-2 et à SLS (Suisse) sur la beamline X05 respectivement. Sur les deux beamlines des monochromateurs Si (111) et de détecteurs Si ont été utilisés. Un détecteur 32-éléments Ge a été utilisé à SLS. La résolution énergétique est d'environ 7 eV à 13 KeV.

La figure 4.1 ci-dessous présente les différents spectres XANES enregistrés au seuil du Pb sur les références cristallines. On peut observer un décalage en énergie d'environ 7 eV du seuil d'absorption entre les composés où Pb est à l'état  $Pb^{2+}$ , et  $PbO_2$  le seul composé présentant un état d'oxydation  $Pb^{4+}$ . Cet écart est représenté par les lignes pointillées qui sont placées à mi-hauteur de seuil. La Figure 4.1(b) présente les spectres enregistrés de composés de référence enregistrés à SLS où nous avons utilisé un faisceau microfocalisé. L'utilisation de ces références nous a permis de caler en énergie les spectres enregistrés sur nos échantillons de monazites et zircons.



(a)



(b)

FIGURE 4.1 – Spectres XANES au seuil  $L_{III}$  de Pb dans des composés de référence de obtenu à SSRL (a, mode macroscopique) et obtenu à SLS (b, mode micro focalisé)

### 4.2.2 Calculs avec le code FEFF

Pour modéliser les spectres XANES et EXAFS théoriques au seuil du Pb dans les composés de références et les échantillons de monazites et zircons, nous avons utilisé le code de calcul FEFF 8.40 (Rehr and Albers, 2000; Rehr et al., 1991).

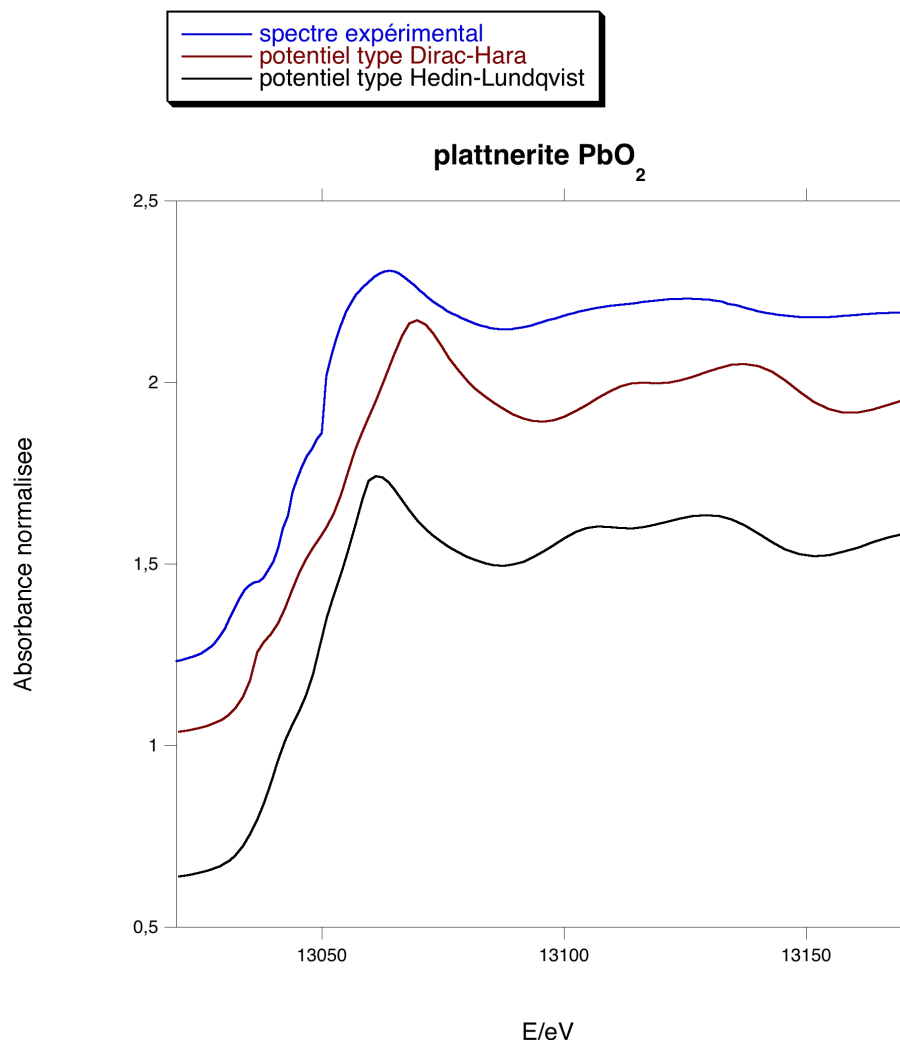


FIGURE 4.2 – Spectres XANES théoriques calculés au seuil  $L_{III}$  de Pb dans  $PbO_2$  avec les potentiels type Hedin-Lundqvist et Dirac-Hara comparés au spectre XANES expérimental

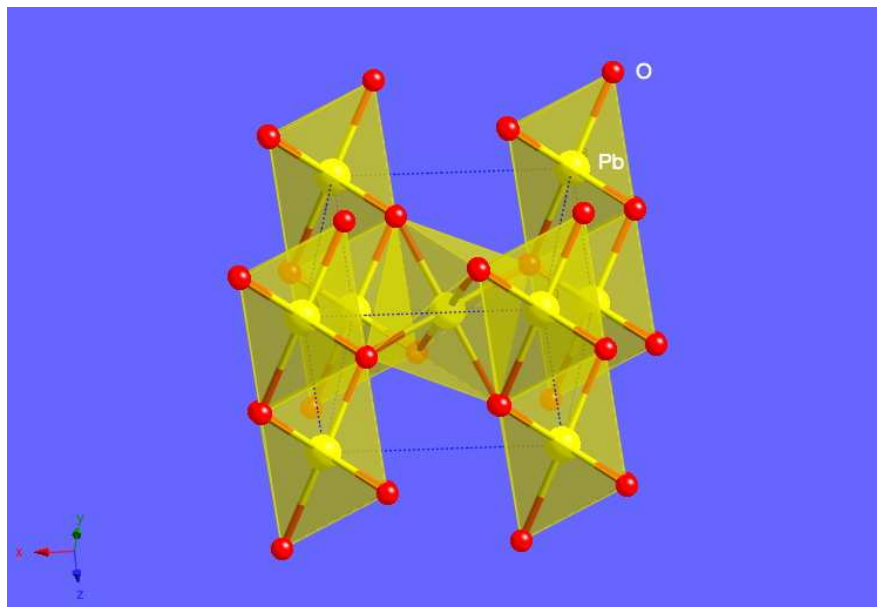
Nous avons, dans un premier temps, utilisé des potentiels dépendant de l'énergie d'échange Hedin-Lundqvist. Les spectres XANES ainsi calculés ne reproduisaient pas correctement l'épaule du seuil et les oscillations après seuil, et ce, pour tous les composés de référence de Pb (voir figure 4.2). Nous avons ensuite utilisé des potentiels de type Dirac-Hara. Avec ce type de potentiels, l'allure du seuil et pratiquement toutes les oscillations présentes dans les spectres XANES expérimentaux sont correctement reproduites, et ce, pour tous les

composés de références. Les paramètres de calcul déterminés pour les calculs de spectres XANES sur les références cristallines ont ensuite été utilisés pour le calcul des spectres XANES sur les minéraux monazites et zircons. Un fichier type ("feff.inp") de calcul FEFF utilisé pour le calcul de PbO type massicot est présenté comme exemple en annexe B. Nous allons ici présenter une sélection de spectres calculés parmi les composés de références de Pb étudiés que nous pensons pertinents pour l'interprétation des données XAFS sur les monazites et zircons. Nous allons notamment présenter les résultats sur les composés simples : les oxydes de PbO, PbO<sub>2</sub> et la galène PbS. Nous allons également montrer que les spectres XANES obtenus par calcul permettent de reproduire le décalage vers les hautes énergies de la raie blanche de Pb avec l'augmentation du degré d'oxydation.

### 4.2.3 Calculs XANES sur les composés de référence de Pb

#### PbO<sub>2</sub> plattnerite

Le dioxyde PbO<sub>2</sub> est la seule référence cristalline où Pb est à l'état d'oxydation 4+. Ce composé est donc particulièrement important pour la détermination de l'état d'oxydation du Pb présent dans les monazites et zircons naturels. PbO<sub>2</sub> ou plattnerite possède une structure de type quadratique où Pb est en coordinence 6 et qui cristallise dans le groupe d'espace  $P4_2/mnm$  (numéro 136). Les paramètres de maille et les positions atomiques utilisés ainsi que la représentation graphique de la structure sont présentés dans le tableau ci-dessous.



Groupe d'espace	Paramètres structuraux	Positions atomiques			
		Atome	x/a	y/b	z/c
$P4_2/mnm$	a=4.9578	Pb	0.00000	0.00000	0.00000
	c=3.3878	O	0.30670	0.30670	0.00000

FIGURE 4.3 – Structure de  $PbO_2$  et paramètres structuraux d'après [D'Antonio and Santoro \(1980\)](#)

La figure 4.4 ci-dessous représente le spectre XANES expérimental comparé aux spectres XANES théoriques calculés au seuil  $L_{III}$  du Pb sur lesquels nous avons fait varier le nombre d'atomes voisins autour de l'atome absorbeur Pb.



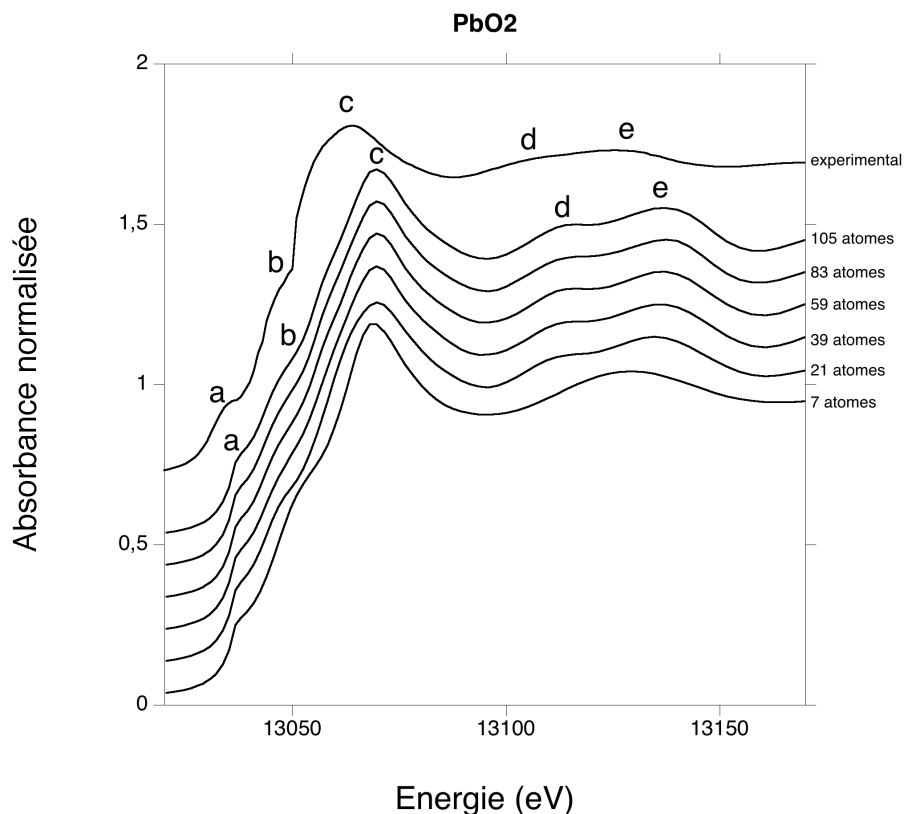
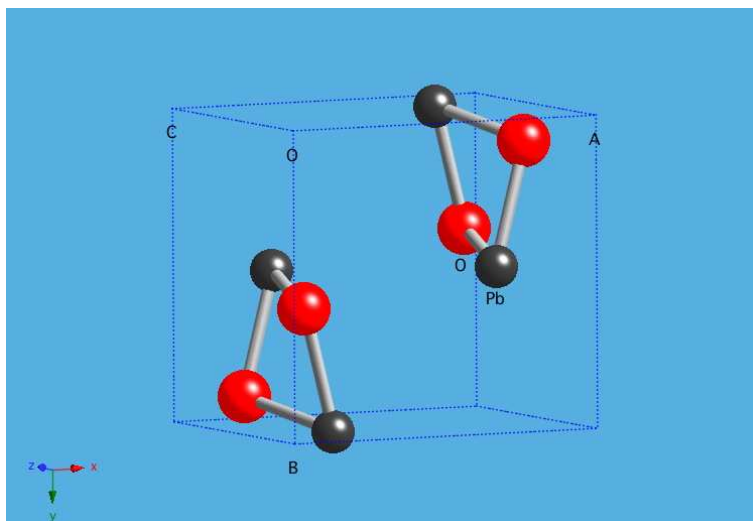


FIGURE 4.4 – Spectres XANES théoriques calculés au seuil  $L_{III}$  de Pb dans  $PbO_2$  comparés au spectre XANES expérimental

On peut voir que les différentes oscillations présentes dans le spectre expérimental sont relativement bien reproduites; aussi bien les résonances présentes dans le seuil que celles après seuil. Enfin, on peut dire que nous atteignons une relative convergence entre le spectre expérimental et le spectre calculé à partir de 21 atomes autour de l'atome central. Néanmoins, comme dans de nombreux calculs ab-initio, le spectre calculé montre des différences avec le spectre expérimental, notamment sur l'allure de la zone de seuil (résonances "c" dans la figure 4.4). Également, le spectre calculé est globalement décalé vers les hautes énergies (d'environ 8 eV) par rapport au spectre expérimental. Ceci peut être dû à la calibration en énergie du monochromateur utilisé pour enregistrer les spectres, qui est "calé" sur le spectre du plomb métal. Également, les calculs au seuil  $L_{III}$  du plomb sont délicats dû au nombre très élevé d'électrons mis en jeu dans les calculs ab-initio.

### PbO massicot

Dans la nature, un des deux polymorphes de PbO est le type massicot qui possède une structure orthorhombique et qui cristallise dans le groupe d'espace  $Pbcm$  (numéro 57). Dans cette structure, Pb est en coordinence 4. Les paramètres de maille et les positions atomiques utilisés ainsi que la représentation graphique de la structure sont présentés dans le tableau ci-dessous.



Groupe d'espace	Paramètres structuraux		Positions atomiques		
$Pbcm$	a=5.8931	Atome	x/a	y/b	z/c
	b=5.4904	Pb	0.229	-.0116	0.25
	c=4.7528	O	-.1347	0.0917	0.25

FIGURE 4.5 – Structure de PbO type massicot et paramètres de structure d'après Hill (1985)

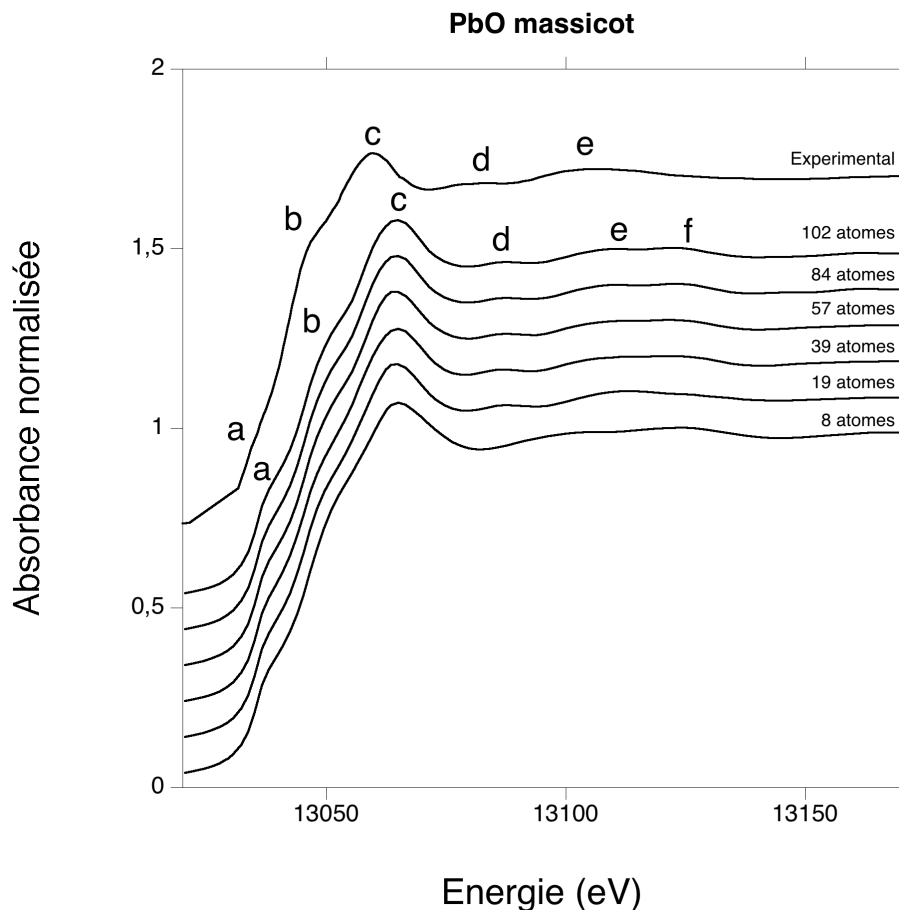
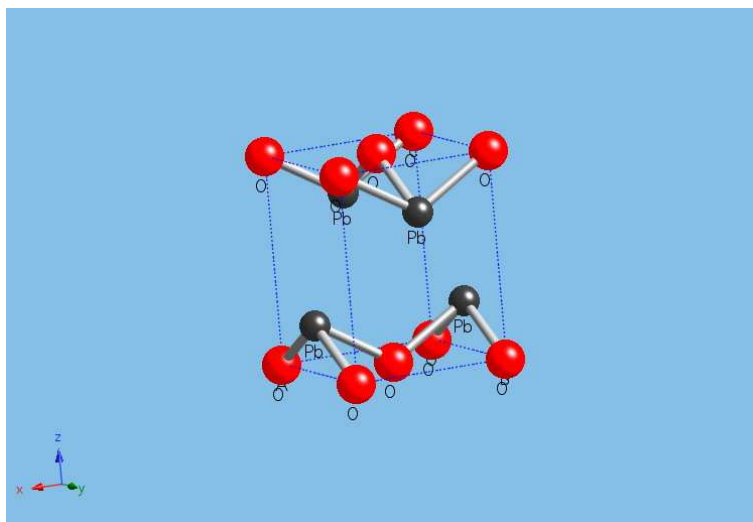


FIGURE 4.6 – Spectres XANES théoriques calculés au seuil  $L_{III}$  de Pb dans PbO type massicot comparés au spectre XANES expérimental

La figure ci-dessus représente les résultats de calculs obtenus. Les spectres XANES calculés reproduisent toutes les résonances du spectre expérimental. On observe également une résonance supplémentaire **f** dans les spectres calculés aux hautes énergies. Cette oscillation supplémentaire apparaît à partir de 19 atomes voisins autour de l'atome central ; on peut dire que la convergence entre le spectre expérimental et le spectre calculé est atteinte avec le calcul à 19 atomes qui ne contient pas la résonance supplémentaire. On observe un léger décalage de la position du seuil entre les spectres calculés et le spectre expérimental, ce décalage se retrouve sur tous les calculs réalisés sur les composés de références avec FEFF 8.40. Comme pour la plattnerite, nous avons choisi de ne pas ajuster ce décalage, car malgré cette légère différence les spectres simulés correspondent assez bien aux spectres expérimentaux.

### PbO litharge

Le deuxième polymorphe de PbO est dit litharge et possède une structure de type quadratique qui cristallise dans le groupe d'espace  $P4/nmm$  (numéro 129). Comme pour le PbO de type massicot, le Pb est en coordinence 4 dans cette structure. Les paramètres de maille et les positions atomiques utilisés ainsi que la représentation graphique de la structure sont présentés dans le tableau 4.7 ci-dessous.



Groupe d'espace	Paramètres structuraux		Positions atomiques			
	a=3.96		Atome	x/a	y/b	z/c
$P4/nmm$	c=5.01		Pb	0.25000	0.25000	0.24000
			O	0.75000	0.25000	0.00000

FIGURE 4.7 – Structure de PbO type litharge et paramètres structuraux d'après [Leciejewicz \(1961\)](#)

Sur la figure 4.2.3 ci-dessous, on peut voir que, comme pour le PbO type massicot, les spectres XANES calculés pour le PbO type litharge présentent une oscillation supplémentaire **f** aux hautes énergies. On estime donc que la convergence est atteinte à partir de 17 atomes. L'origine de la résonance supplémentaire **f** peut vraisemblablement provenir du fait que nos calculs FEFF ont été réalisés à une température de 0 Kelvins alors que nos acquisitions de spectres expérimentaux ont été obtenues à température ambiante. Les spectres calculés à 0 K (par défaut avec FEFF8) créent des oscillations non atténuées par les facteurs de Debye-Waller et donc leur intensité est trop forte dans la zone de l'EXAFS, au-delà de 13100 eV (ce qui est observé pour le massicot). De plus, le fait que cette résonance supplémentaire se trouve le plus loin du seuil peut aussi indiquer que ce phénomène est dû à la température, car on sait que l'atténuation du signal XAFS due au facteur de Debye-Waller (agitation) devient plus importante lorsqu'on s'éloigne du seuil.

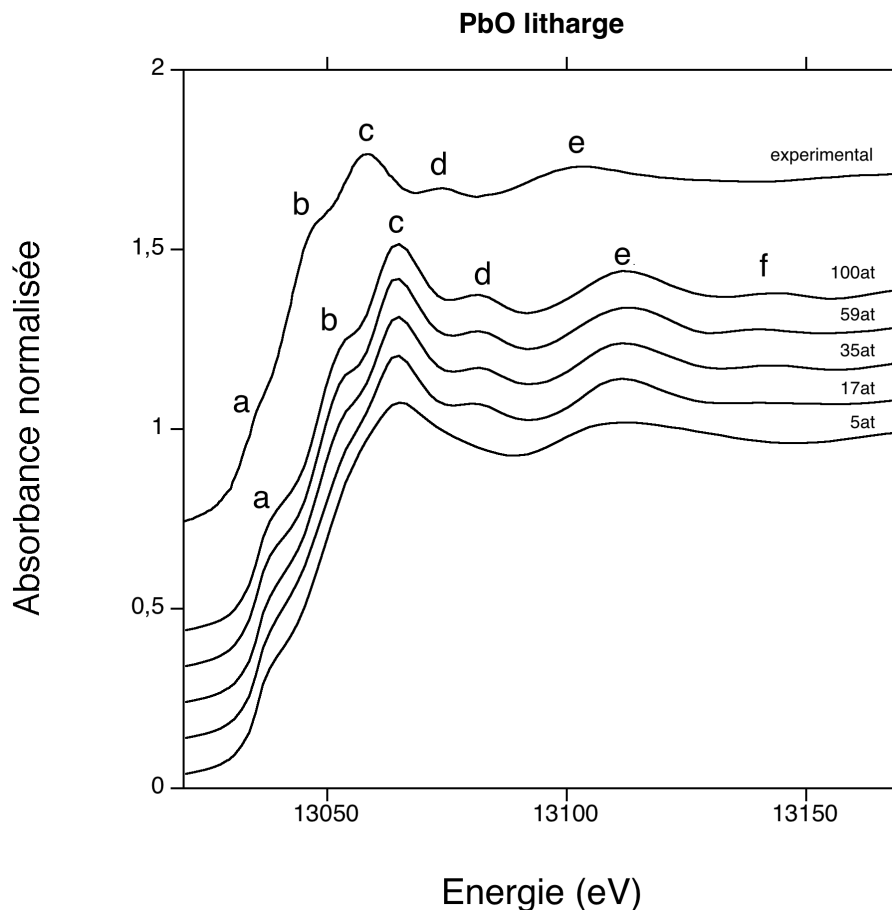


FIGURE 4.8 – Spectres XANES théoriques calculés au seuil  $L_{III}$  de Pb dans  $PbO_2$  type litharge comparés au spectre XANES expérimental

### Décalage en énergie du seuil d'absorption en fonction du degré d'oxydation

Les valences formelles  $2+$  et  $4+$  sont attendues pour les cations de Pb d'après la configuration électronique de l'élément  $Pb^{(0)}$  :  $[Xe]5d^{10}6s^26p^2$ . On a alors deux configurations électroniques différentes pour  $Pb^{2+}$  et  $Pb^{4+}$  :

- pour  $Pb^{2+}$ , les deux électrons  $6p$  sont "retirés" et la configuration électronique de  $Pb^{2+}$  est  $[Xe]5d^{10}6s^2$
- pour  $Pb^{4+}$ , d'après la règle de Klechkowski (appelée aussi règle de Madelung), ce serait a priori les électrons de la couche  $5d$  qui doivent être "retirés" en plus des électrons  $6p$ . Cependant, des études récentes (Figueiredo et al., 2006; Gabuda et al., 2005) proposent la configuration  $[Xe]5d^{10}$  pour  $Pb^{4+}$  où ce sont les électrons de la couche  $6s$  qui partent préférentiellement.

La perturbation en énergie des électrons  $5d^{10}$  en raison de la liaison chimique dans  $Pb^{IV}$  donnera lieu à des variations d'intensités dans la région après seuil des spectres d'ab-

sorption des rayons X (Figueiredo et al., 2006). Ces variations d'intensité dans la région après seuil sont tout de même assez faibles. Et, il est difficile de voir cette différence sur nos spectres XANES expérimentaux et calculés. Ces variations d'intensités peuvent être plus significatives sur des spectres EXAFS notamment avec les phénomènes de diffusion multiple. A noter également que Figueiredo et al. (2006) proposent également que le seuil d'absorption  $L_{III}$  est susceptible de présenter un décalage en énergie en fonction de la valence et des liaisons formées par le Pb dans le matériau sondé.

Nous avons ensuite vérifié si les spectres XANES théoriques reproduisaient le décalage vers les hautes énergies qui traduit le changement de degré d'oxydation. Il a été montré plus haut que le décalage observé expérimentalement entre  $Pb^{4+}$  et  $Pb^{2+}$  dans des composés de référence, est d'environ 7 eV. Par le calcul, on trouve un décalage de même ordre de grandeur avec une valeur de 5 eV mesurée à partir des positions à mi-hauteur des seuils des oxydes  $PbO$  et  $PbO_2$  comme le montre la figure 4.9 ci-dessous. Certes la valeur expérimentale (7eV) est la valeur déduite des spectres calculés (5eV) présentent une différence significative, mais ces valeurs sont du même ordre de grandeur. Dans les deux cas, on observe cependant que l'écart en énergie des espèces  $Pb^{2+}$  et  $Pb^{4+}$ . est assez grand pour qu'on puisse assez nettement les distinguer.

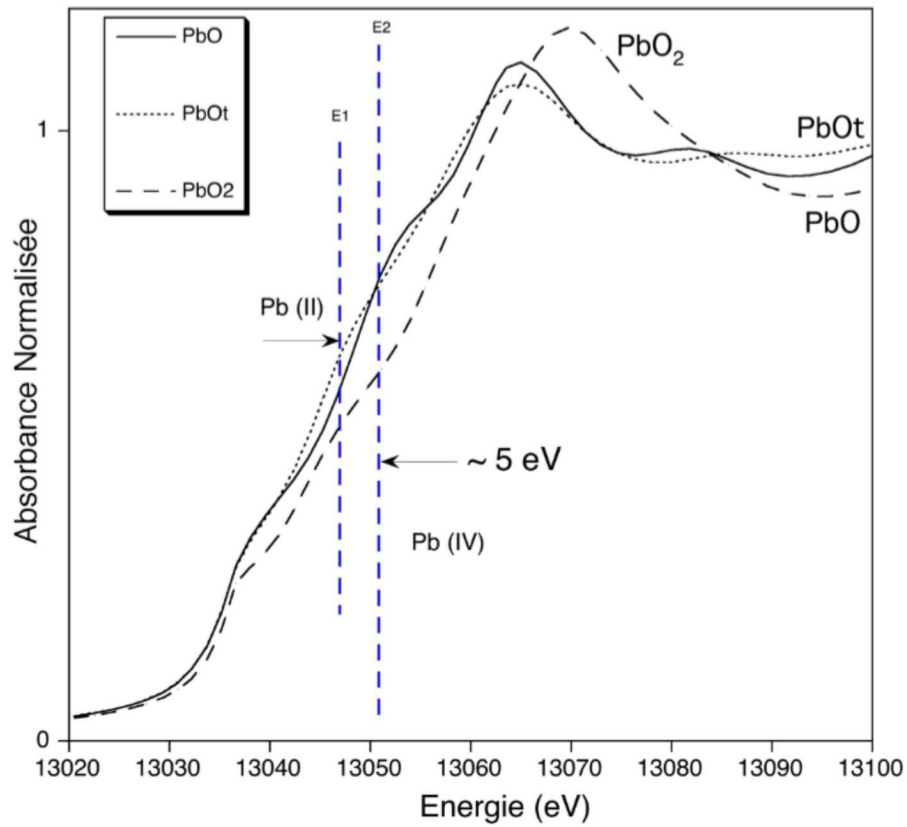
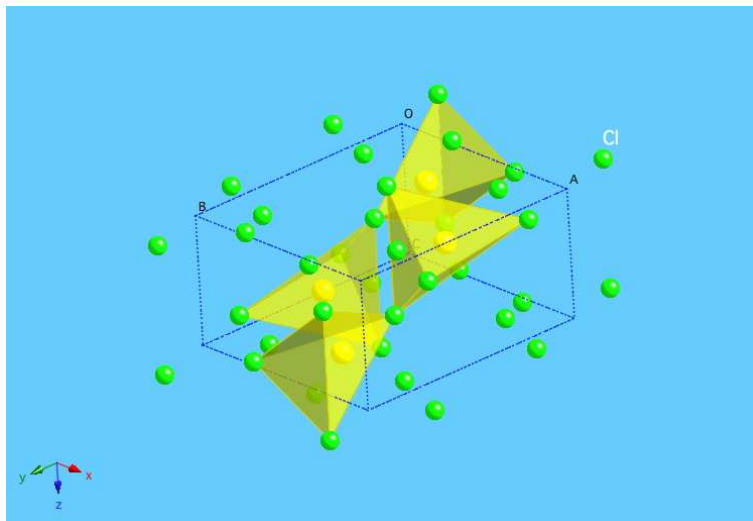


FIGURE 4.9 – Décalage en énergie du seuil d'absorption en fonction du degré d'oxydation de Pb sur les spectres XANES théoriques des monoxydes PbO : orthorhombique (PbO) et tétragonal (PbOt) (position à mi-hauteur  $E_1=13046$  eV) et du dioxyde PbO<sub>2</sub> (position à mi-hauteur  $E_2=13051$  eV)

### PbCl<sub>2</sub>, cotunnite

La cotunnite PbCl<sub>2</sub> est un autre composé simple de Pb qui nous a servi de référence. Par comparaison avec les oxydes simples de plomb, son étude nous permet de voir l'influence de la nature du ligand sur l'allure des spectres EXAFS. La cotunnite est également un composé simple où Pb est présent avec une coordinence forte égale à 9. La cotunnite possède une structure de type orthorhombique et cristallise dans le groupe d'espace *Pnam*.



Groupe d'espace	Paramètres structuraux	Positions atomiques			
		Atome	x/a	y/b	z/c
<i>Pnam</i>	a=7.6150	Pb	0.2607	0.0955	0.2500
	b=9.0220	Cl	0.8575	0.0745	0.2500
	c=4.5140	Cl	0.4773	0.8379	0.2500

FIGURE 4.10 – Structure de PbCl<sub>2</sub> et paramètres structuraux d'après [Nozik et al. \(1976\)](#)



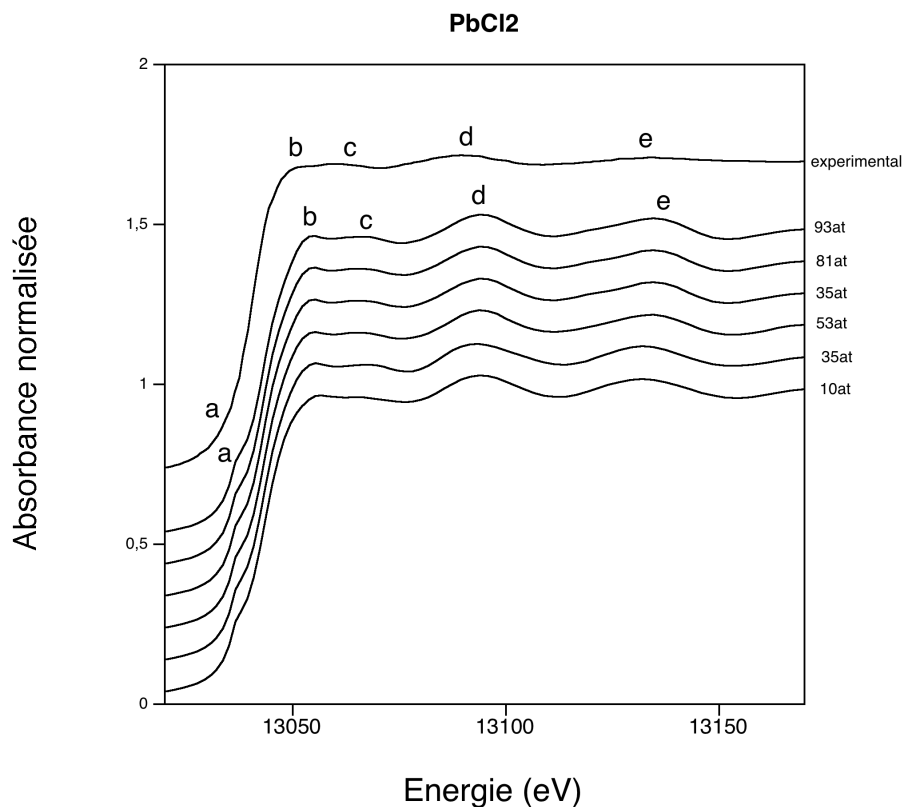
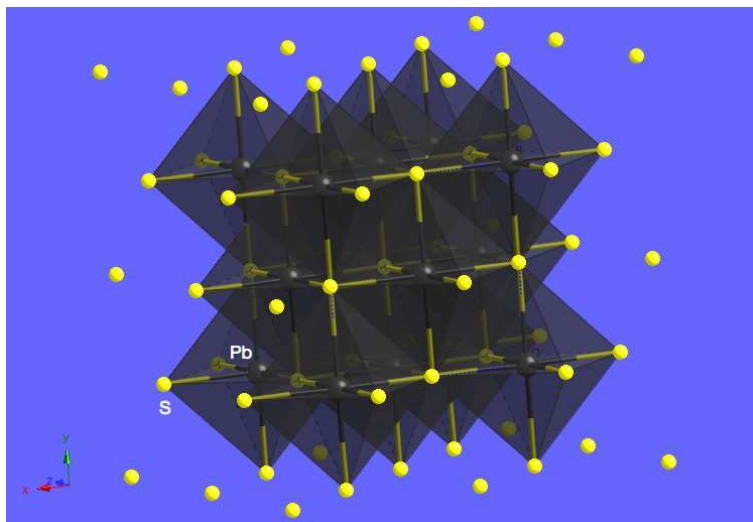


FIGURE 4.11 – Spectres XANES théoriques calculés au seuil  $L_{III}$  de Pb dans  $PbCl_2$  comparés au spectre XANES expérimental

Les résultats théoriques sur la figure ci-dessus montrent que le code de calcul FEFF modélise correctement les résonances observées expérimentalement pour différents types de ligands. On observe une amplification des oscillations qui se trouvent après seuil dans les spectres calculés. On note que le spectre expérimental est fortement "aplatis" du fait de la forte ionicité de la liaison Pb-Cl, favorisant une très forte agitation thermique à 300 K et donc une énorme atténuation du signal XAFS. Nous avons vérifié que cette atténuation n'est pas due au mode d'enregistrement en fluorescence, car l'échantillon était disposé à 90° du faisceau (ce qui minimise fortement la ré-absorption de la fluorescence)

### PbS, galène

La galène PbS est une référence importante, car c'est le minéral de Pb le plus abondant sur la surface terrestre dû fait de la très forte affinité chalcophile du Pb comme évoqué au début de ce chapitre. Le plomb associé au soufre et présent dans la monazite et le zircon peut également être de nature non radiogénique, car recombinaison. Dans ce cas, le Pb présent dans les monazites et zircons naturels pourrait correspondre à des inclusions sous forme de PbS. Dans la galène, le Pb est présent en coordination 6 et la galène possède une structure de type cubique qui cristallise dans le groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$  (numéro 225).



Groupe d'espace	Paramètres structuraux		Positions atomiques			
	a	b	Atome	x/a	y/b	z/c
$Fm\bar{3}m$	7.6150	9.0220	Pb	0.000	0.000	0.000
	4.5140		S	0.500	0.500	0.500

FIGURE 4.12 – Structure de PbS et paramètres structuraux d'après [Noda et al. \(1983\)](#)

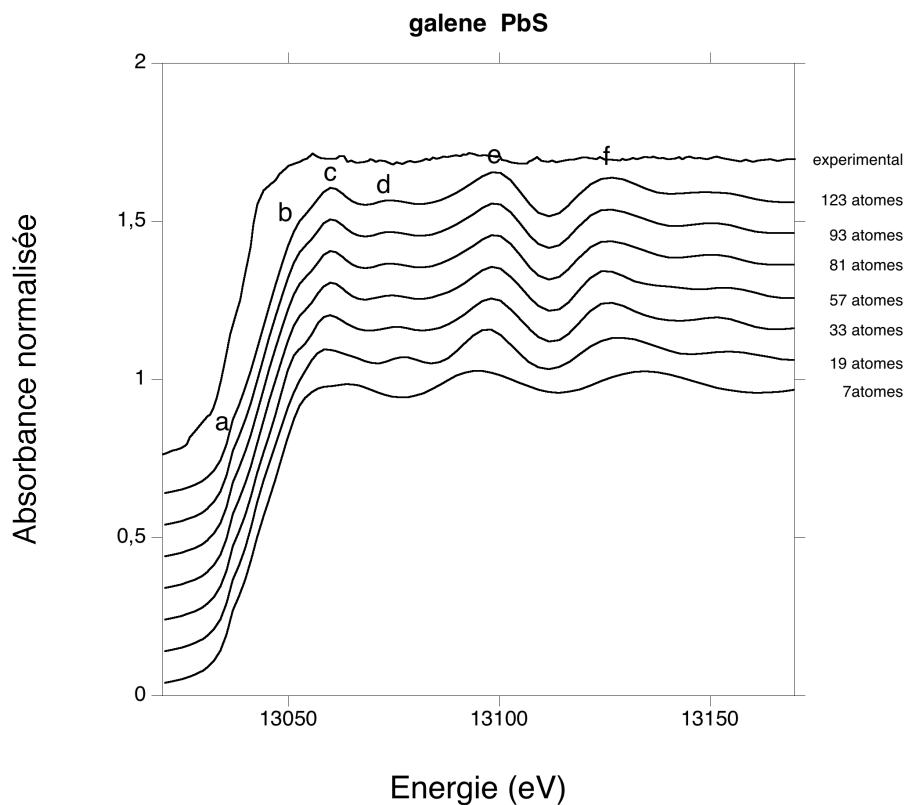
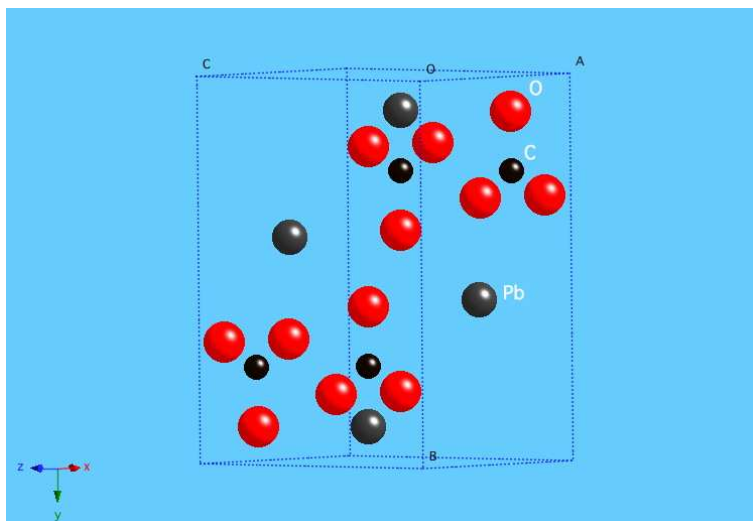


FIGURE 4.13 – Spectres XANES théoriques calculés au seuil  $L_{III}$  de Pb dans PbS comparés au spectre XANES expérimental

Les spectres XANES théoriques calculés pour PbS montrent deux résonances très fortes aux hautes énergies. Malheureusement, le spectre expérimental enregistré sur la beamline X05 à SLS est très bruité et ne permet pas de bien distinguer les résonances du spectre. Néanmoins, nous pouvons distinguer sur le spectre expérimental les deux premières oscillations présentes sur les spectres calculés.

### PbCO<sub>3</sub>, Cérusite

Comme la galène, le carbonate PbCO<sub>3</sub> est un minerai important de Pb. A partir de sa décarbonatation (grillage), on obtient les oxydes de Pb. La cérusite PbCO<sub>3</sub> est également utilisée directement comme pigment pour peintures. PbCO<sub>3</sub> possède une structure orthorhombique et cristallise dans le groupe d'espace *Pmcn* (numéro 62). Le Pb est présent en coordinence 9 dans cette structure.



Groupe d'espace	Paramètres structuraux	Positions atomiques			
		Atome	x/a	y/b	z/c
<i>Pmcn</i>	a=5.180	Pb	0.250	0.4170	0.7550
	b=8.492	C	0.2500	0.7540	-0.0920
	c=6.314	O	0.2500	0.9070	-0.0960
		O	0.4650	0.6860	-0.0900

FIGURE 4.14 – Structure de PbCO<sub>3</sub> et paramètres structuraux d'après Sahl (1974)

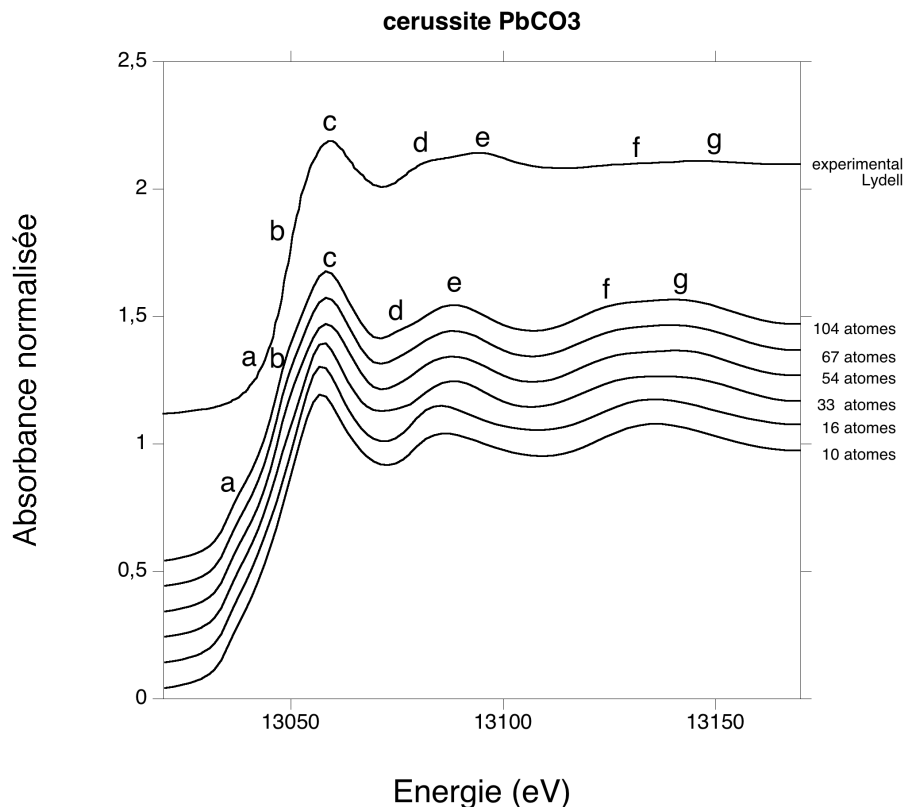
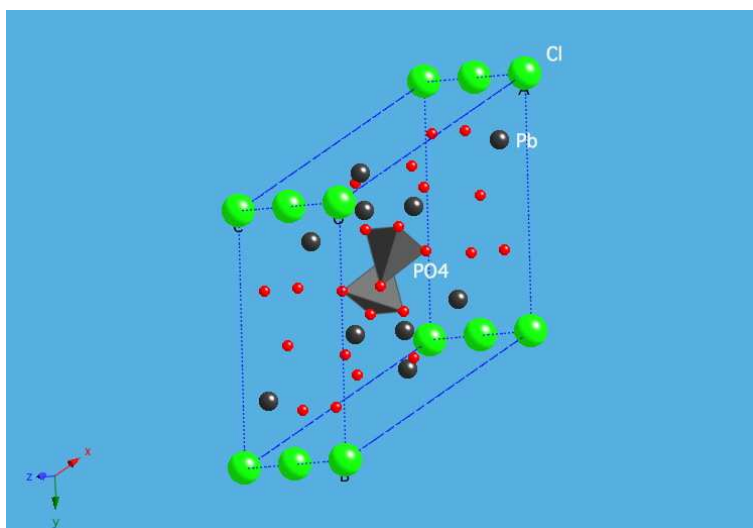


FIGURE 4.15 – Spectres XANES théoriques calculés au seuil  $L_{III}$  de Pb dans  $PbCO_3$  comparés au spectre XANES expérimental

La modélisation des spectres d'absorption de rayon X est souvent difficile sur les composés de type carbonate avec le code FEFF à cause de l'utilisation de potentiels de type "Muffin-Tin" qui se superposent mal dans le cas des composés à fortes liaisons covalentes comme les carbonates.. Comme le spectre enregistré sur  $PbCO_3$  à SLS (voir figure 4.1) est assez bruité, nous avons utilisé un spectre XANES expérimental obtenu par Lydell et al., (2005) pour comparaison avec les résultats de nos calculs. On peut voir sur la figure 4.2.3 ci-dessous que l'on reproduit assez bien par le calcul, les différentes résonances expérimentales. Par rapport aux structures simples précédentes pour lesquelles la convergence était très rapidement atteinte, la convergence est atteinte pour la structure de  $PbCO_3$  à partir de 33 atomes voisins.

### Pyromorphite, $\text{Pb}_5(\text{Cl}(\text{PO}_4))_3$

La pyromorphite est notre seul composé de référence qui contient des unités phosphates comme la monazite. Les informations structurales qui peuvent être extraites de ce composé peuvent donc aider à comprendre les contributions des atomes P aux signaux XAFS sur le Pb dans les monazites. Dans cette phase, les atomes de P sont présents sous forme de tétraèdres  $\text{PO}_4$  comme dans la phase monazite (voir représentation graphique de la structure en figure 4.16). De plus dans la pyromorphite, le Pb est présent dans deux sites différents et dans les coordinences 6 et 5. La structure de cette phase est de type hexagonale et cristallise dans le groupe d'espace  $P6_3/m$  (numéro 176).



Groupe d'espace	Paramètres structuraux	Positions atomiques			
		Atome	x/a	y/b	z/c
$P6_3/m$	a=7.6150	Pb	1/3	2/3	0.0048
	b=9.0220	Pb	0.25429	0.00536	0.25
	c=4.5140	P	0.4104	0.3787	0.25
		O	0.343	0.490	0.25
		O	0.590	0.475	0.25
		O	0.359	0.274	0.084
	Cl	0	0	0	

FIGURE 4.16 – Structure de la pyromorphite et paramètres structuraux d'après Dai and Hughes (1989)

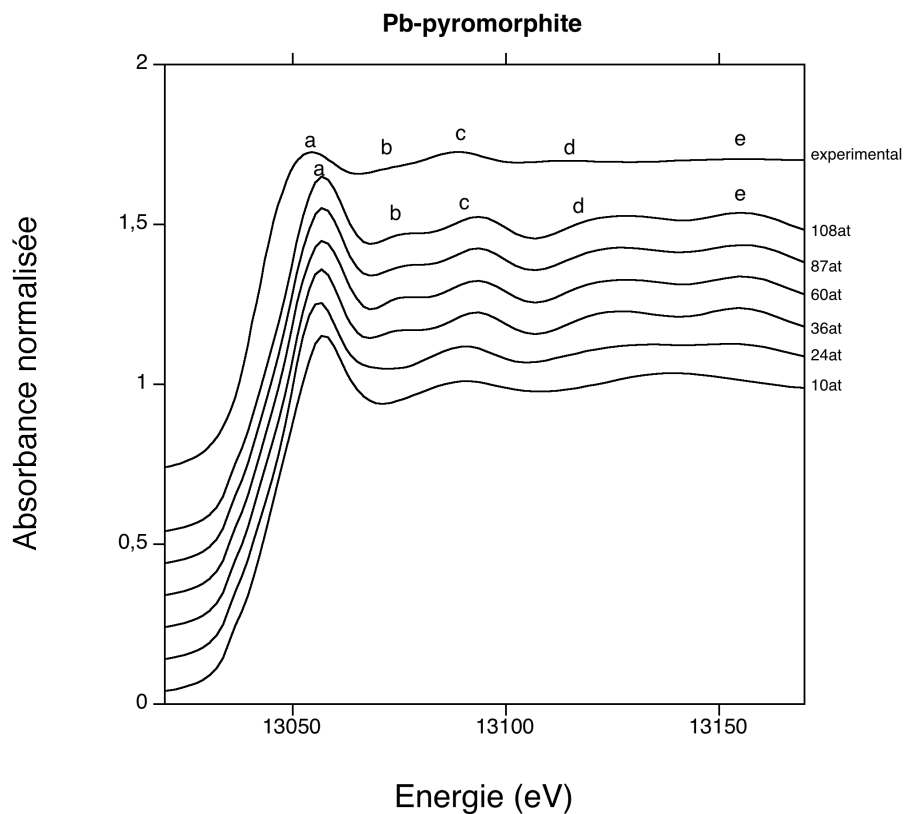
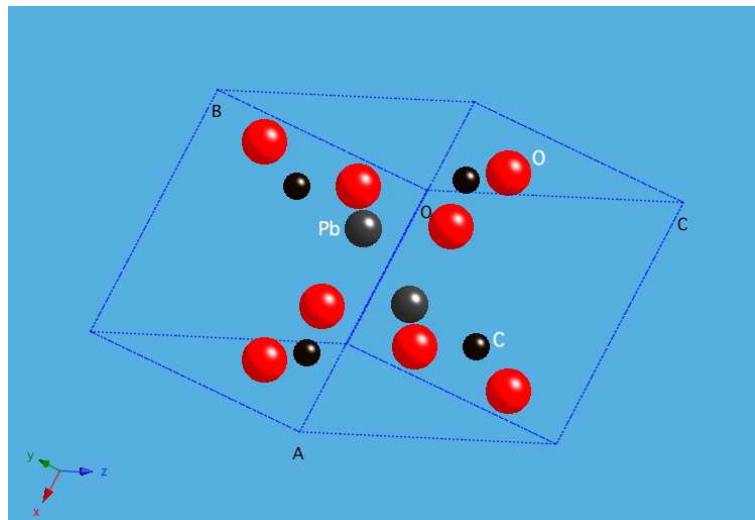


FIGURE 4.17 – Spectres XANES théoriques calculés au seuil  $L_{III}$  de Pb dans la pyromorphite comparés au spectre XANES expérimental

On peut voir sur la figure 4.2.3 que la modélisation du spectre XANES est assez concordante avec le spectre expérimental à partir de 36 atomes. La résonance du seuil **a** dans le spectre calculé est cependant surestimée. Et, les amplitudes calculées sont trop fortes par rapport à l'expérience. Cette différence peut encore être attribuée au calcul à 0 K avec FEFF. En manque de température de Debye pour ce composé, il est impossible de corriger cet artefact précisément.

### Oxalate de Plomb, $\text{PbC}_2\text{O}_4$

L'oxalate de plomb est avec la cérusite  $\text{PbCO}_3$  l'autre composé organique utilisé pour notre étude. La structure de cette phase de type triclinique et cristallise dans le groupe d'espace  $P1$  (numéro 2).



Groupe d'espace	Paramètres structuraux	Atome	Positions atomiques		
$P1$	$a=5.5570$	Pb	$x/a$	$y/b$	$z/c$
	$b=6.9772$	Pb	0.264	0.257	0.094
	$c=5.5726$	C	0.639	0.039	0.542
	$\alpha=109.551$	C	0.133	0.492	0.623
	$\beta=113.626$	O	0.694	0.155	0.426
	$\gamma=88.814$	O	0.804	0.020	0.735
		O	0.299	0.423	0.588
	O	0.131	0.582	0.860	

FIGURE 4.18 – Structure de  $\text{PbC}_2\text{O}_4$  et paramètres structuraux d'après Christensen et al. (1989)

On peut voir sur la figure 4.2.3 que les spectres XANES calculés reproduisent les oscillations du spectre expérimental. La résonance du seuil **a** dans le spectre calculé est cependant surestimée. La modélisation par le calcul des spectres XANES de composés organiques reste donc plus difficile que pour les autres types de composés. Étant donné la complexité potentielle des structures de composés organiques, nous n'excluons pas que la structure de l'oxalate étudié par spectroscopie XAFS ne soit pas exactement celle raffinée par diffraction des rayons X.



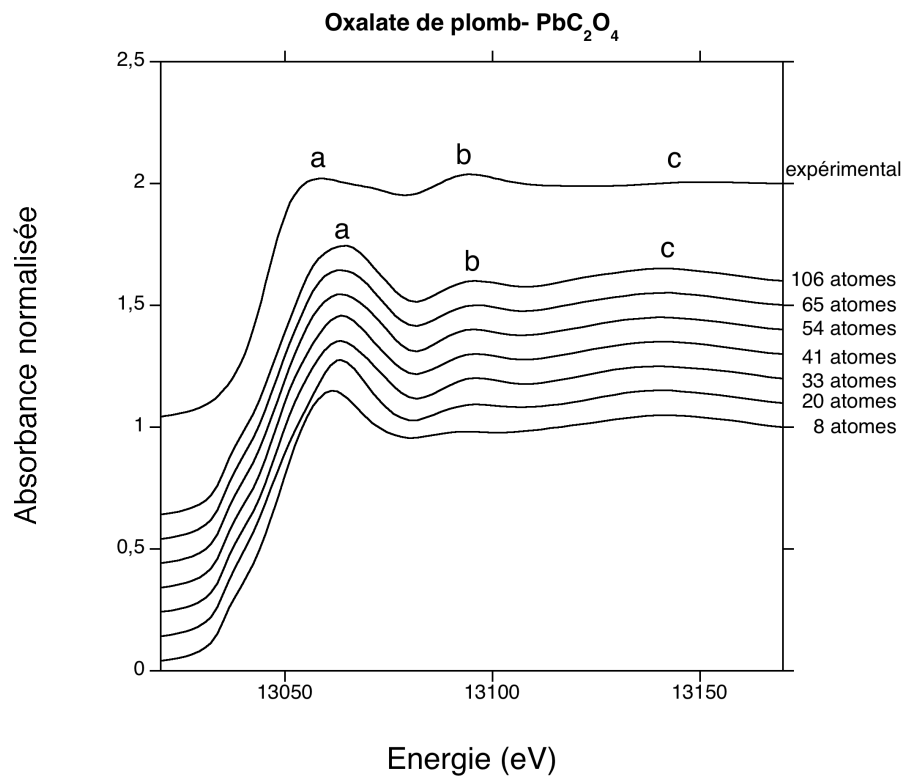
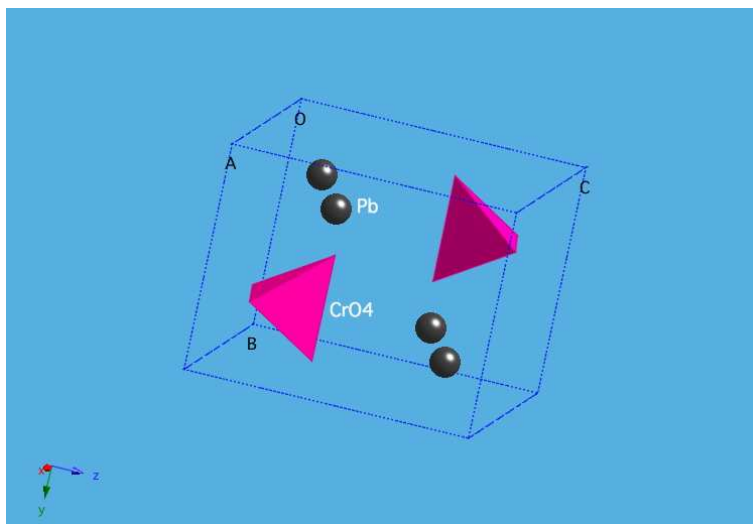


FIGURE 4.19 – Spectres XANES théoriques calculés au seuil  $L_{III}$  de Pb dans  $PbC_2O_4$  comparés au spectre XANES expérimental

### Crocoïte, $\text{PbCrO}_4$

La crocoïte est un composé où le plomb est entouré de groupements de type  $\text{AO}_4$  ( $\text{A}=\text{Cr}$ ) similaires au groupement  $\text{PO}_4$  dans la monazite (voir représentation graphique de la structure en figure 4.20). Le calcul de spectres sur ce type de composé permet de voir si une bonne modélisation de cet environnement est possible. La structure de la crocoïte est de type monoclinique et de groupe d'espace  $P2_1/n$  (numéro 14). Et, dans cette structure le plomb est en coordinence 9.



Groupe d'espace	Paramètres structuraux		Positions atomiques		
		Atome	x/a	y/b	z/c
$P2_1/n$	a=7.120	Pb	0.2218	0.1450	0.3974
	b=7.430	Cr	0.2010	0.1651	0.8800
	c=6.790	O	0.0354	0.0989	0.6944
	beta=102.42	O	0.1247	0.3461	0.9869
		O	0.2534	0.4982	0.4540
		O	0.3887	0.2173	0.7810

FIGURE 4.20 – Structure de  $\text{PbCrO}_4$  et paramètres structuraux d'après [Quareni and De Pieri \(1965\)](#)

Même si le spectre XANES obtenu à SLS sur la crocoïte est assez bruité, comme on peut le voir sur la figure 4.2.3 ci-dessous, l'allure globale et le contour des oscillations expérimentales sont retrouvés par le calcul.

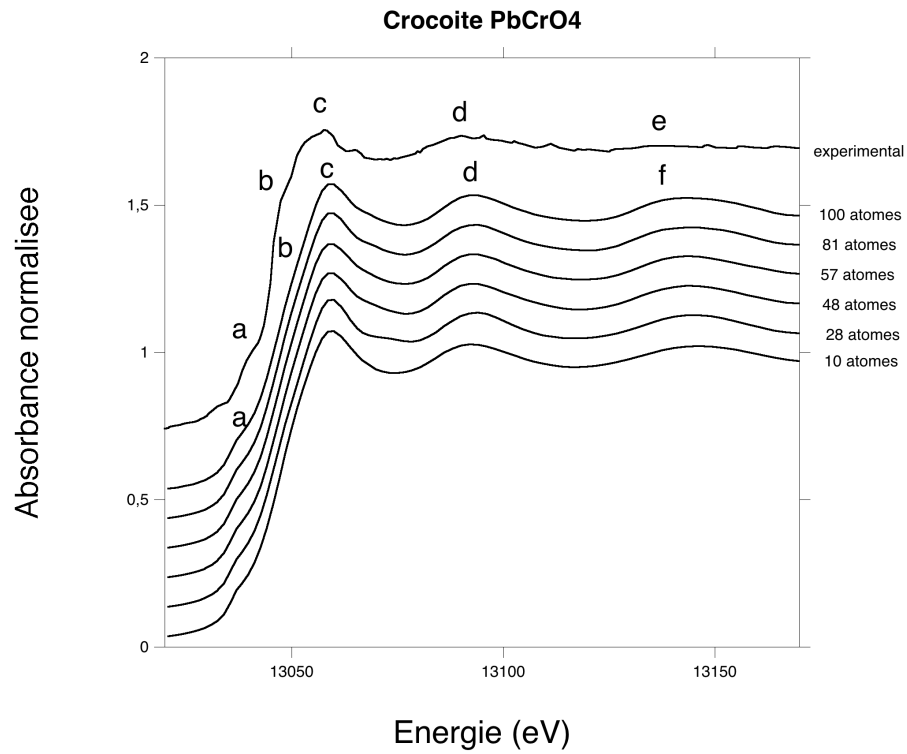
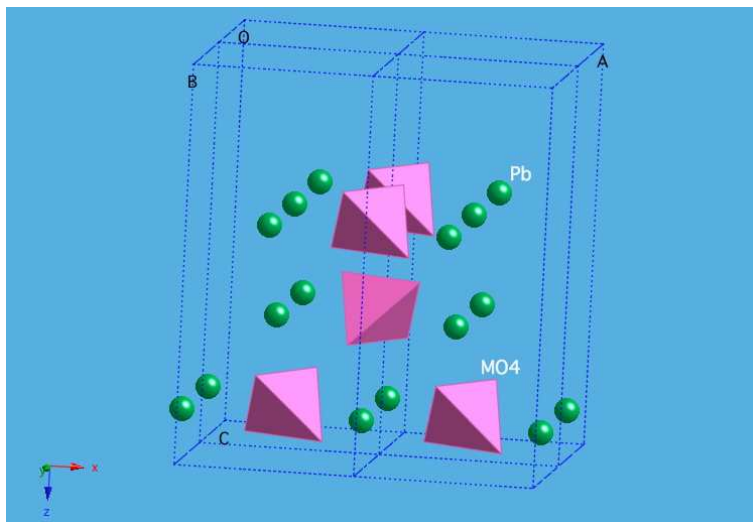


FIGURE 4.21 – Spectres XANES théoriques calculés au seuil  $L_{III}$  de Pb dans  $PbCrO_4$  comparés au spectre XANES expérimental

### Wulfénite, $\text{PbMoO}_4$

La wulfénite est un autre composé où le Pb est entouré de groupements de type  $\text{AO}_4$  (avec  $\text{A}=\text{Mo}$ ) (voir structure dans la figure 4.22). Cette fois-ci, les groupements chromates sont remplacés par des groupements molybdates, qui rétrodiffusent nettement plus que les chromates au seuil  $L_{III}$  du plomb. Par rapport à la structure précédente, le Pb se trouve dans la wulfénite en coordinence 8. La structure de la wulfénite est de type quadratique et de groupe d'espace  $I4_1/a$  (numéro 88). Les calculs obtenus montrent une bonne modélisation des différentes résonances du spectre expérimental à partir de 37 atomes.



Groupe d'espace	Paramètres structuraux	Positions atomiques			
		Atome	x/a	y/b	z/c
$I4_1/a$	a=5.434	Pb	0.5	0.25	0.375
	c=12.107	Mo	0	0.25	0.625
		O	0.7654	0.114	0.5441

FIGURE 4.22 – Structure de  $\text{PbMoO}_4$  et paramètres structuraux d'après [Lugli et al. \(1999\)](#)

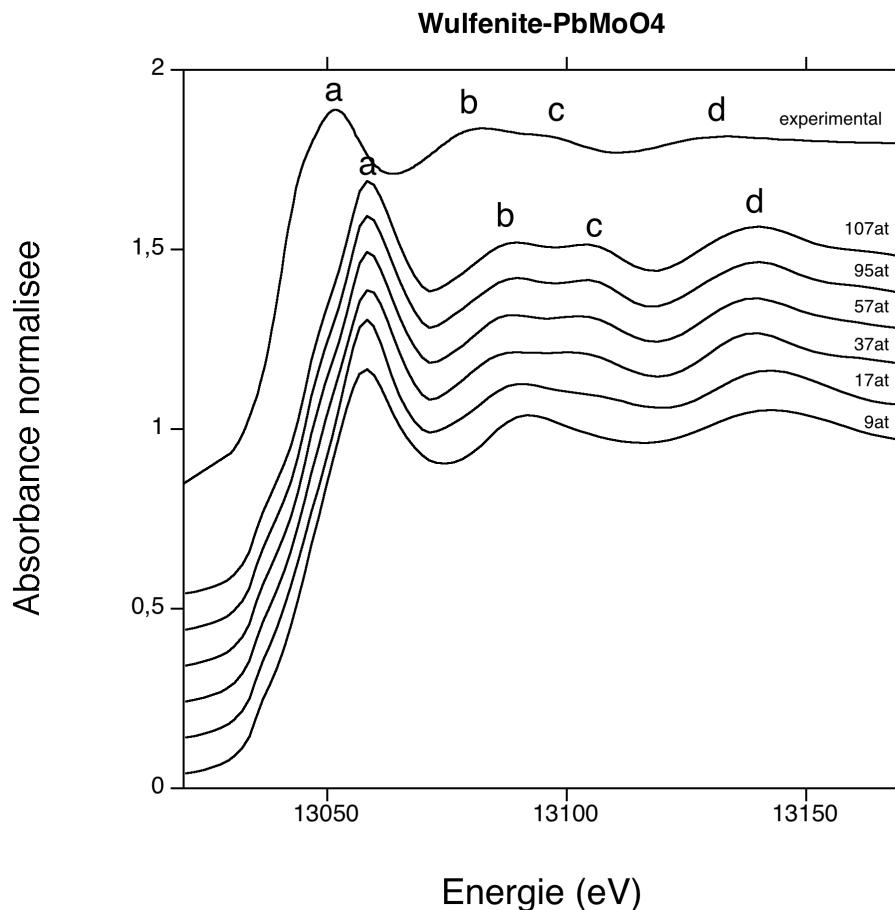


FIGURE 4.23 – Spectres XANES théoriques calculés au seuil  $L_{III}$  de Pb dans  $PbMoO_4$  comparés au spectres XANES expérimental

### 4.3 Etude antérieure sur l’environnement local de U et Th dans la Monazite et le Zircon

L’environnement structural local autour des actinides parents du Pb, U et Th dans les céramiques monazites et zircons a été étudié précédemment par l’analyse des spectres EXAFS enregistrés au seuil  $L_{III}$  de Th et U durant la thèse de Messaoud Harfouche au Laboratoire des Géomatériaux ([Harfouche, 2003](#); [Harfouche et al., 2005](#)).

Il a été alors montré que l’incorporation dans la structure cristalline du zircon par substitution avec  $Zr^{4+}$  des éléments actinides de rayon ionique élevé entraînait une expansion de la structure locale autour des actinides.

Les désintégrations radioactives de U et Th ont également eu des effets considérables sur

la structure des monazites et zircons métamictes tels que des distorsions de leur structure, des changements de coordinence de U et Th, et de la polymérisation des unités silicates (dans le zircon). Pour ces mêmes zircons, il a été vu une large expansion de la structure locale autour des actinides U et Th (environ 4 Å) cette zone d'expansion étant elle-même entouré par une zone structurale plus compacte, ainsi qu'une distorsion de la structure et une polymérisation des tétraèdres SiO<sub>4</sub>. L'expansion autour de U et Th est fonction du degré de métamictisation : elle est environ égale à 4 Å pour les zircons cristallins et elle est plus grande pour les zircons métamictes. Cette expansion est due à l'incorporation d'un actinide volumineux dans le site de Zr plus petit. Enfin, il a été montré une évolution de la coordinence de Zr et de U égale à 8 pour le zircon cristallin vers une coordinence 7 avec une grande distorsion locale pour le zircon métamicté. Par conséquent, ces cations gardent la coordinence et l'environnement initial de leur site d'insertion (Zr). La coordinence égale à 7 de U et Th dans le zircon constitue la première observation expérimentale d'un tel environnement pour des actinides tétravalents.

Pour la monazite, comme dans le cas du zircon il a été vu une distorsion importante de la structure accompagnant l'incorporation du Th et une polymérisation des tétraèdres PO<sub>4</sub> similaire à celle de SiO<sub>4</sub> dans le zircon suite à l'accumulation de dégâts d'irradiation dans la monazite métamicté. Mais une expansion de la structure locale autour de U et Th similaire à celle observée dans le zircon n'est pas présente dans les monazites. Enfin, la coordinence du Th varie de 8 à 9 entre les monazites cristallines et métamictes.

Ces résultats ont aussi permis de valider des simulations de dynamique moléculaire notamment la simulation du processus de dégâts d'irradiation par le noyau de recul des désintégrations radioactives de type alpha.

#### 4.4 Le plomb dans la Monazite

Nous avons étudié trois échantillons de monazites naturelles. Les monazites de Governador (Brésil), Herefoss (Norvège) et de Marijao (Madagascar). Ces trois monazites ont été sélectionnées parmi le corpus d'échantillons regroupé par Messaoud Harfouche et François Farges lors de la thèse de Messaoud Harfouche, nous avons par analyse à la microsonde électronique déterminé que ces monazites possédaient les plus fortes concentrations en Pb (voir les analyses par microsonde électroniques en annexe). Les monazites de Governador et d'Herefoss sont relativement métamictes (bien que les monazites ne sont jamais très métamictes) tandis que la monazite de Marijao est nettement plus cristalline. Afin d'éliminer les dégâts d'amorphisation par irradiation, un recuit (1200°C pendant 4 heures sous air dans un creuset en platine) a été réalisé sur cette monazite qui était à l'origine métamicté pour lui rendre sa structure cristalline. La comparaison de ces trois monazites permettrait

ainsi de mettre en évidence l'influence des dégâts d'irradiation sur la structure.

#### 4.4.1 Etat Redox du plomb dans la Monazite

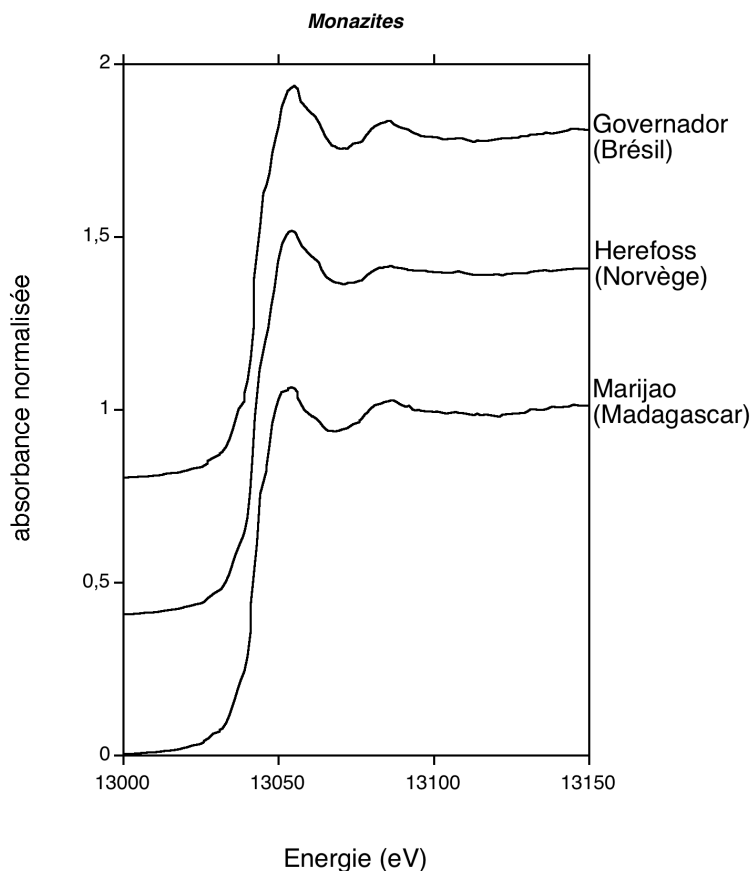


FIGURE 4.24 – Spectres XANES au seuil  $L_{III}$  de Pb dans les monazites

Sur la figure 4.24, on peut voir sur les spectres XANES enregistrés sur la beamline X05 (SLS, Zürich) que la position du seuil dans les trois monazites est identique. On peut donc dire que le Pb n'est présent que dans un même état d'oxydation moyen dans les monazites. La figure suivante présente le XANES obtenu sur la monazite de Governador comparé aux XANES de PbO et PbO<sub>2</sub>. D'après la position du seuil de la monazite qui se superpose à celle des seuils des monoxydes de Pb et l'écart avec le seuil de PbO<sub>2</sub>, on peut dire que le Pb se trouve à l'état essentiellement divalent dans les trois monazites étudiées ici.

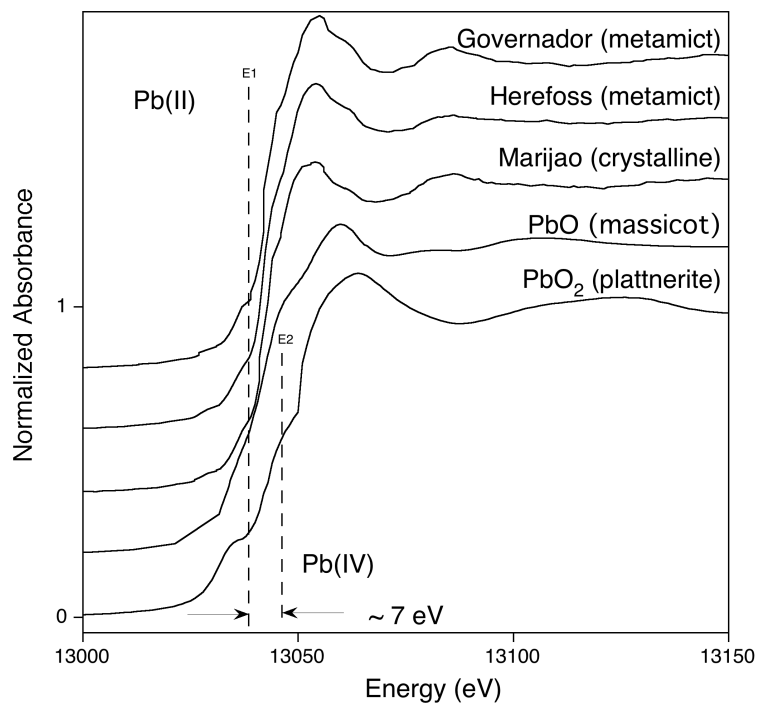
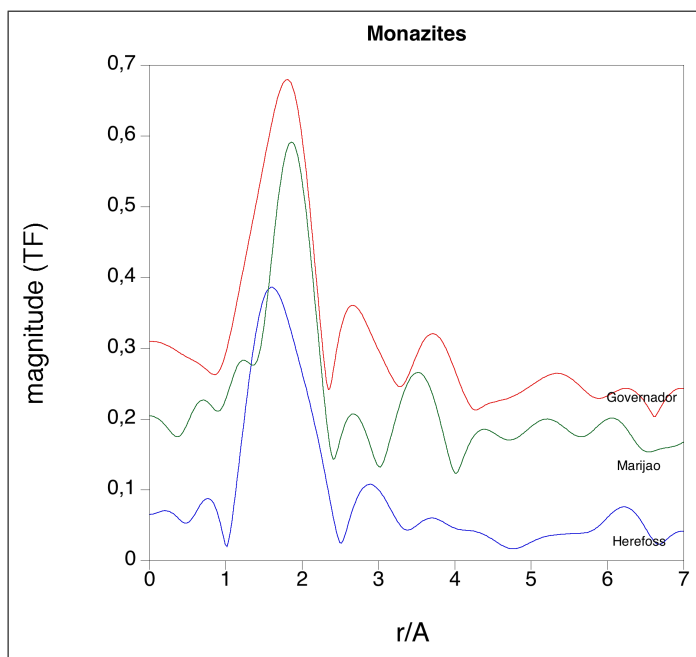


FIGURE 4.25 – Spectres XANES au seuil  $L_{III}$  de Pb dans la monazite de Governador comparé aux spectres XANES de PbO et PbO<sub>2</sub> (positions à mi-hauteur respectives E1=13038 eV et E2=13045 eV)

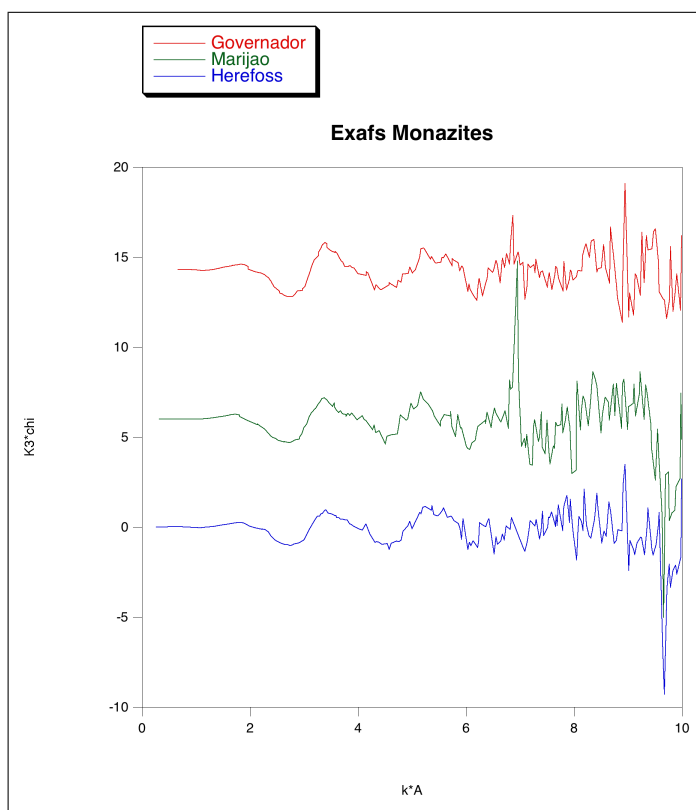
#### 4.4.2 Environnement local du plomb dans la monazite

La figure ci-dessous représente les spectres EXAFS dans les monazites métamictes et cristalline avec leurs transformées de Fourier respectives. Les transformées de Fourier nous permettent d'estimer la contribution des atomes voisins du Pb au signal EXAFS.





(a)



(b)

FIGURE 4.26 – Transformées de Fourier (a) des spectres EXAFS (b) enregistrés au seuil  $L_{III}$  de Pb dans les échantillons de monazites. Compte tenu de la qualité moyenne des spectres EXAFS nous avons représenté ici la TF de 0 à 7 Å

La monazite de Marijao est cristalline d'après les résultats de diffraction des rayons X et d'EXAFS obtenus par Harfouche et al. (2005). Le spectre EXAFS au seuil  $L_{III}$  du Pb dans cette monazite ne présente pas de différence majeure avec les autres spectres EXAFS dans les monazites métamictes. Ceci est en accord avec les observations faites par Harfouche et al. (2005) dans les EXAFS de monazites au seuil  $L_{III}$  du Th : en effet dans ces cas-là aussi il n'avait pas été possible de distinguer les monazites cristallines des monazites métamictes. Seuls les EXAFS au seuil K du P montraient des différences significatives entre monazites cristallines et monazites métamictes. Ces observations peuvent s'expliquer par la forte distorsion de la structure cristalline de la monazite qui fait que les dégâts d'irradiation dans la monazite ont un effet limité sur l'ordre local moyen du plomb, même radiogénique. Il faut noter que l'origine de la grande résistance aux dégâts d'irradiation des monazites réside dans cette distorsion de structure qui ne nous permet pas de distinguer entre monazite cristalline et monazite métamictes. Ceci confère à la monazite de bonnes propriétés pour le stockage des actinides radioactifs et des isotopes radiogéniques toxiques et carcinogéniques comme le plomb. Notamment, nous excluons toute oxydation du plomb liée à la métamictisation : un plomb tétravalent étant notablement plus soluble et donc contaminant en présence de circulation d'eaux.

#### Calcul de spectres XANES autour du plomb dans une monazite cristalline

Les spectres XANES permettent d'obtenir également des renseignements sur la coordination de l'atome sondé. Par comparaison de nos spectres XANES de monazites avec les spectres XANES de PbS, on peut dire que nos spectres XANES de monazites n'indiquent pas la présence de Pb sous forme de domaines locaux ou de clusters sulfurés (ou chlorés par la même occasion même si les monazites étudiées ne sont pas riches en ces anions). Afin d'avoir des informations supplémentaires sur l'environnement du plomb dans la monazite, nous avons procédé à des calculs de spectres XANES sur une monazite de composition  $LaPO_4$  dont l'atome central de La a été remplacé par un atome de Pb. Le spectre XANES ainsi obtenu est représenté sur la figure 4.27 comparé avec les spectres expérimentaux de nos échantillons de monazites. Nous pouvons voir que le spectre calculé reproduit de manière assez proche les oscillations des spectres expérimentaux. On observe un décalage des oscillations b et c vers les faibles énergies sur le spectre calculé. Des calculs de relaxation de la structure ajustant les distances Pb-O dans la monazite permettraient d'obtenir des positions des oscillations b et c sur le spectre calculé possiblement plus proche de celles des spectres expérimentaux. Une substitution des atomes de Pb sur les sites des La est donc envisageable d'après ces calculs.

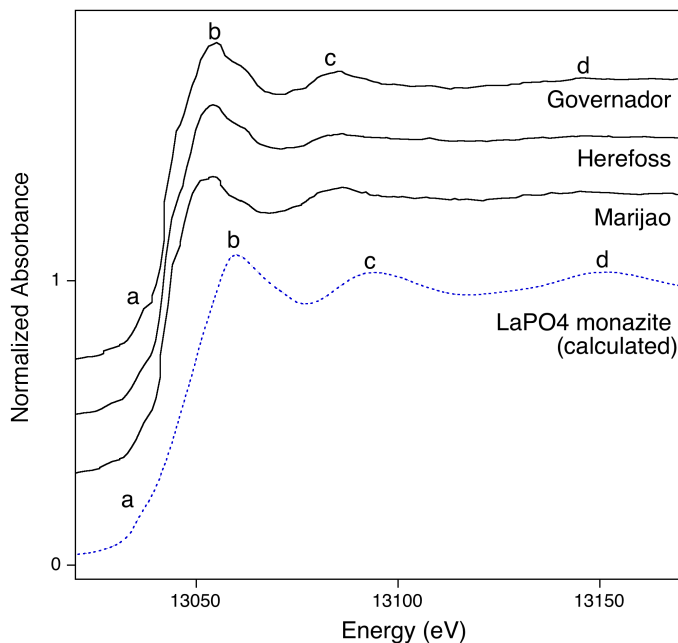
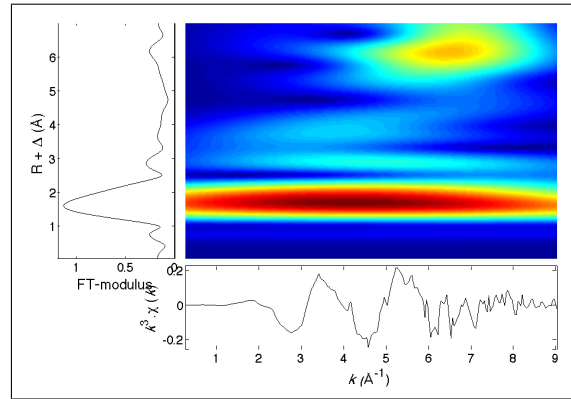


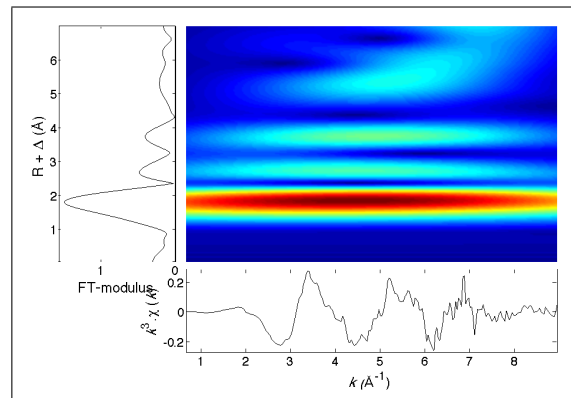
FIGURE 4.27 – Spectre XANES théorique calculé pour une monazite cristalline au seuil  $L_{III}$  du Pb calculé avec FEFF8.40 et comparé aux spectres expérimentaux

### Etude par transformation continue en ondelettes de Cauchy

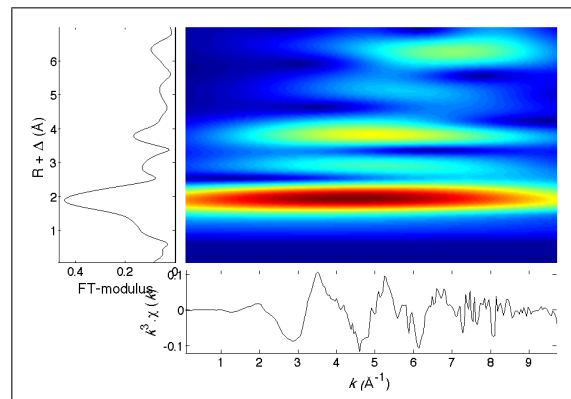
Afin de retirer les artefacts expérimentaux des spectres EXAFS et pouvoir discerner les contributions des voisins du Pb au signal EXAFS, nous avons procédé à des transformations continues par ondelettes de Cauchy (Munoz et al., 2003). Sur les figures ci-contre, les contributions réelles sont distinguées des artefacts lorsqu'elles forment des "arêtes" continues sur l'ensemble de l'espace des  $k$ . On peut également voir que, pour les trois monazites, les atomes rétrodiffuseurs premiers voisins se situent à environ  $2 \text{ \AA}$ . On peut voir que pour les monazites de Marijao et de Governorador, les positions de leurs atomes rétrodiffuseurs seconds et troisièmes voisins sont assez proches. Ceci confirme que l'environnement autour du Pb dans les monazites cristalline et métamictite n'est pas modifié en réponse à la métamictisation. Dans la monazite de Herefoss, on ne distingue pas clairement de contributions d'atomes rétrodiffuseurs troisièmes voisins. Ceci peut être dû à la qualité de nos données expérimentales.



(a)



(b)



(c)

FIGURE 4.28 – Transformées continue en ondelettes de Cauchy des spectres EXAFS enregistrés au seuil  $L_{III}$  de Pb dans les échantillons de monazite de (a) Herefoss (b) Governador et (c) Marijao

## 4.5 Le plomb dans le Zircon

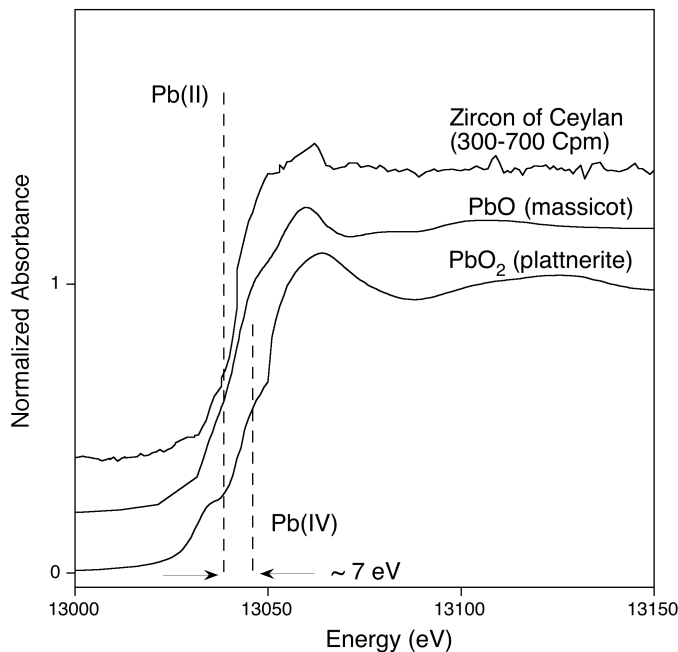


FIGURE 4.29 – Spectres XANES au seuil  $L_{III}$  de Pb dans un zircon de Ceylan comparé aux XANES de  $PbO$  et  $PbO_2$

Dans les zircons de Ceylan (et connus comme étant peu perturbés isotopiquement (Ewing, 1992)), les spectres XANES et EXAFS enregistrés sont hélas très fortement bruités ce qui rend leur interprétation très difficile. Nous n'avons pu étudier que qualitativement les XANES enregistrés à X05, les EXAFS étant trop bruités pour être traités. Nous pouvons néanmoins dire que le plomb présent dans le zircon se trouve à l'état  $Pb^{2+}$  comme le montre la figure 4.29 représentant le spectre XANES enregistré sur un zircon de Ceylan comparé aux XANES de  $PbO$  et  $PbO_2$ . En comparant la position des seuils des références avec nos échantillons, on peut dire que le plomb dans le zircon se trouve à l'état  $Pb^{2+}$  comme dans les monazites. Notons que ce zircon vert de Ceylan est assez métamictite sans toutefois l'être complètement (Harfouche, 2003).

## 4.6 Conclusion

Par l'étude des XANES expérimentaux que nous avons enregistré sur des minéraux naturels de monazites et zircons, nous avons pu clairement définir l'état redox du Pb comme étant à l'état divalent  $Pb^{2+}$ . Ceci a été possible grâce à l'étude préalable de spectres XANES de composés de référence. L'acquisition des spectres expérimentaux sur les composés de référence a permis de mettre en évidence un décalage en énergie du seuil d'absorption d'en-

viron 7 eV entre l'état divalent  $\text{Pb}^{2+}$  et tétravalent  $\text{Pb}^{4+}$ . Le calcul de spectres XANES sur ces composés de références à l'aide du code de calcul FEFF8.40 a permis de reproduire ce décalage en énergie et de trouver des paramètres de calculs qui reproduisent de manière assez précise les oscillations présentes sur les spectres XANES de différents types de composés de plomb : oxydes, silicates, phosphates, carbonates et sulfures.

À partir des paramètres de calcul ainsi déterminés, nous avons calculé un XANES de monazite en substituant le La par le Pb. Par comparaison avec nos spectres XANES expérimentaux de monazites, nous pouvons voir que ce spectre reproduit de manière assez proche les oscillations des spectres expérimentaux. Des calculs de relaxation par dynamique moléculaire sont en cours afin d'obtenir des spectres calculés encore plus proche des spectres expérimentaux. Hélas, nous ne pouvons les insérer dans le présent travail, car ces calculs ne sont pas encore finalisés. L'occupation du site de La par du Pb dans la monazite est donc ainsi envisageable. L'étude par ondelettes de Cauchy des spectres EXAFS de monazites, nous a permis de distinguer la position des atomes voisins du Pb dans nos échantillons de monazites et de voir que l'environnement autour du Pb dans les monazites métamictes et cristallines est très proche comme le montrent également les spectres XANES enregistrés sur ces échantillons.

Pour le zircon, nous avons pu voir sur les spectres XANES enregistrés que le Pb se trouve également à l'état  $\text{Pb}^{2+}$ . Des études supplémentaires à partir de spectres EXAFS sont maintenant nécessaires pour déterminer l'effet de l'incorporation de cet élément volumineux sur la structure des zircons métamictes. En effet, le Pb à l'état  $\text{Pb}^{2+}$  étant plus volumineux que Pb à l'état  $\text{Pb}^{4+}$  et surtout incompatible en termes de charge ionique avec  $\text{Zr}^{4+}$ , et on sait que  $\text{Pb}^{2+}$  est moins mobile que  $\text{Pb}^{4+}$  et donc moins susceptible de se propager dans les environnements aquifères. Dans la problématique du stockage des déchets nucléaires, ceci nous renseigne sur une étendue très restreinte d'une éventuelle contamination de l'environnement par les matrices monazites et zircons à très long terme.

Concernant les monazites qui sont très résistantes aux dégâts d'irradiation, il a été montré récemment dans des monazites synthétiques au cours de la thèse d'Emmanuel Gardès sur la *Diffusion du Pb dans la monazite* (à l'Université Toulouse III, 2006) que la perte en Pb par les monazites est due plus vraisemblablement à des interactions avec des fluides environnant qu'à de la diffusion du plomb à l'état solide. Ceci fait donc de la monazite une phase candidate très stable pour le stockage des déchets nucléaires à très long terme. Toutes les études sur la diffusion du Pb dans la monazite sont basées sur l'hypothèse que le plomb se trouve dans l'état d'oxydation  $\text{Pb}^{2+}$ . Nos résultats de spectroscopie d'absorption des rayons X confortent donc, et pour la première fois, les modèles établis par les études de diffusion.



Étude théorique de la structure à  
hautes pressions du dioxyde de  
Plomb  $\text{PbO}_2$  par calculs Ab-initio





## Chapitre 5

# Evolution structurale de $\text{PbO}_2$ à hautes pressions

### 5.1 Introduction aux calculs Ab-initio - La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

Tous les calculs de structure électronique sont basés sur l'approximation de Born-Oppenheimer qui découple le mouvement des électrons des noyaux du fait de la différence de plus de trois ordres de grandeur de leur masse avec la masse des noyaux. Les électrons se trouvent ainsi à tout instant dans l'état fondamental correspondant à la position des noyaux. D'après le premier postulat de la mécanique quantique, la fonction d'onde  $\Psi$  détermine toutes les propriétés électroniques d'un système. Toutes les observables sont ainsi des fonctionnelles de la fonction d'onde : c'est le cas notamment de l'énergie d'un système type minéral. Déterminer la fonction d'onde  $\Psi(r_1 \dots r_n)$  où  $r_i$  est la position de chaque électron  $i$ , revient à résoudre l'équation de Schrödinger.

$$H\Psi = E\Psi \quad (5.1)$$

où  $H$  est l'hamiltonien (l'opérateur associé à l'énergie) du système d'électrons (masse  $m_e$  et charge  $e$ ),  $E$  est l'énergie totale, et  $\Psi$  est la fonction d'onde qui est une fonction des coordonnées des électrons  $N(r_i) : \Psi = \Psi(r_1, r_2, \dots, r_n)$

L'Hamiltonien d'un système électronique en interaction dans un potentiel externe  $V_{ext}(r)$  s'écrit comme la somme de l'énergie cinétique des électrons  $T$ , du potentiel agissant sur les électrons dû au noyau  $V^{ext}(r)$  et le potentiel de répulsion électrostatique entre les électrons  $V^{ee}$  selon l'équation suivante :

$$H = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^N \nabla_{r_i}^2}_T + \underbrace{\sum_i^N v(r_i)}_{V_{ext}(r)} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \frac{e^2}{|r_i - r_j|}}_{V_{ee}} \quad (5.2)$$

Le terme de répulsion électrostatique dans le terme hamiltonien rend difficile la résolution de l'équation de Schrödinger multiélectronique et en fait un problème à N corps.

La théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory : DFT en anglais) basée sur les théorèmes de Hohenberg et Kohn substitue ce problème à N corps à l'étude d'un seul corps (soit un seul électron) évoluant dans un potentiel effectif. Le principe fondamental de la DFT stipule qu'à l'état fondamental, la fonction d'onde  $\Psi_0$  est uniquement déterminé par la densité électronique  $n_0(r)$ . La résolution de l'équation de Schrödinger est grandement simplifiée, car on substitue une fonction d'onde à N variables par une fonction à 1 seule variable.

Aujourd'hui, la DFT est la méthode la plus répandue pour le calcul de structure électronique. Dans un premier temps, nous introduisons les bases de la DFT dans l'approximation LDA (Local Density Approximation) ainsi que les spécificités du code de calcul VASP (pour Vienna Ab-initio Simulation Package) utilisé pour notre étude. Ensuite, nous présenterons les résultats des études expérimentales antérieures sur le comportement de PbO<sub>2</sub> et des composés AO<sub>2</sub> à hautes pressions. Ces résultats seront enfin comparés aux résultats obtenus lors de cette étude.

### 5.1.1 Les deux Théorèmes de Hohenberg et Kohn

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité est une approximation qui permet de ramener le problème à N corps de l'équation de Schrödinger multiélectronique en un problème à seul corps. Elle est basée sur les deux théorèmes suivants établis par [Hohenberg and Kohn \(1964\)](#).

**Th.1** : Pour tout système d'électrons dans un potentiel externe  $V_{ext}(r)$ , ce potentiel  $V_{ext}(r)$  est déterminé uniquement par la densité électronique de l'état fondamental  $n_0(r)$ .

Ainsi, la fonction d'onde du problème à N corps est une fonctionnelle dépendant uniquement de  $n(r)$  et par conséquent toutes les propriétés du système sont également totalement déterminées par la densité électronique à l'état fondamental  $n_0(r)$ .

**Th.2** : Une *fonctionnelle universelle* de l'énergie  $E[n]$  de la densité électronique  $n(r)$  peut-être définie pour tout système d'électrons, valable pour tout potentiel externe  $V_{ext}(r)$ .

Pour tout  $V_{ext}(r)$ , l'énergie exacte de l'état fondamental du système est la valeur minimum globale de cette fonctionnelle, et la densité  $n(r)$  qui minimise cette fonctionnelle est la densité exacte à l'état fondamental  $n_0(r)$ .

Comme toutes les propriétés telles que l'énergie cinétique sont uniquement déterminées par  $n(r)$ , chacune peut-être vue comme une fonctionnelle de  $n(r)$ , incluant la fonctionnelle de l'énergie totale.

L'énergie totale du système peut s'écrire alors comme la somme de cette fonctionnelle de l'énergie et de la contribution du potentiel externe :

$$E[n] = F_{HK}[n] + \int V_{ext}(r)n(r)dr \quad (5.3)$$

avec

$$F_{HK}[n] = \langle \Psi[n] | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi[n] \rangle \quad (5.4)$$

où  $T$  et  $V_{ee}$  sont respectivement les opérateurs de l'énergie cinétique et de l'interaction électron-électron.

### 5.1.2 l'Approche de Kohn-Sham

Pour contourner la difficulté à écrire les termes d'énergie cinétique  $T$  et l'énergie d'interaction comme des fonctionnelles de la densité  $n(r)$ , Kohn et Sham vont introduire un système équivalent de  $N$  électrons sans interaction ( $V_{ee}=0$ ) où la densité peut s'écrire comme une fonction des  $N$  orbitales  $\Psi_i$  (Kohn and Sham, 1965)

$$n(r) = \sum_{i=1}^n |\Psi_i(r)|^2 \quad (5.5)$$

où  $\Psi_i$  orbitales du système équivalent.

Ils vont également introduire une énergie dite d'échange et de corrélation pour passer du système équivalent sans interaction au système en interaction. L'idée étant d'écrire la fonctionnelle de l'énergie comme la somme d'une partie facile à déterminer plus une partie difficile et non déterminée.

$$F[n] = T_0[n] + E_H[n] + E_{xc}[n] \quad (5.6)$$

où  $T_0[n]$  est l'énergie cinétique à l'état fondamental d'un système auxiliaire sans interaction dont la densité est la même que celle du système réel,  $E_H[n]$  est l'énergie de répulsion électrostatique et  $E_{xc}[n]$  est l'énergie d'échange et de corrélation.

On cherche alors à minimiser l'énergie totale. [Hohenberg and Kohn \(1964\)](#) en utilisant le principe variationnel ont aussi prouvé que la densité du système à l'état fondamental est celle qui minimise  $E[n]$ , et le minimum de  $E[n]$  est égal à l'énergie à l'état fondamental  $E_0$ . Le minimum de  $E[n]$  est donné par la solution des équations de Kohn-Sham :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{KS}(r) \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (5.7)$$

avec le potentiel de Kohn-Sham

$$\begin{aligned} V_{KS}(r) &= V_{ext}(r) + \int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr' + V_{xc}(r); \\ V_{xc}(r) &= \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(r)} \end{aligned} \quad (5.8)$$

### 5.1.3 L'approximation de la densité locale

L'approximation de la densité locale (LDA pour Local Density Approximation) est utilisée pour résoudre les équations de Kohn-Sham de manière itérative (Voir [fig.5.1](#)). Les théorèmes de Hohenberg et Kohn ont permis d'écrire une expression de l'énergie du système en fonction de la densité électronique. L'approche de Kohn et Sham a permis de déterminer cette énergie de manière indirecte en exprimant cette énergie comme une fonctionnelle de la somme de l'énergie cinétique, de la répulsion électrostatique et d'une énergie d'échange et de corrélation. Il est maintenant nécessaire d'introduire un terme pour exprimer l'énergie  $E_{xc}$ . [Kohn and Sham \(1965\)](#) ont également fourni une expression approximative pour la fonctionnelle d'échange et de corrélation appelée approximation LDA. C'est l'approximation la plus simple pour exprimer cette énergie. Elle remplace l'énergie d'échange et de corrélation par celle d'un gaz homogène d'électrons où la densité électronique est supposée localement uniforme et la fonctionnelle d'échange-corrélation est de la forme :

$$E_{xc} = \int n(r) \epsilon_{xc}(n(r)) dr, \quad (5.9)$$

où  $\epsilon_{xc}(n)$  est une énergie par électron au point  $r$  qui dépend uniquement de la densité  $n(r)$  au voisinage proche du point  $r$ .

La qualité des résultats obtenus par l'approximation LDA a été le facteur principal du succès des calculs ab-initio dans le formalisme DFT. Afin d'améliorer encore la précision des calculs, des approximations non locales ont été introduites plus tard avec succès. L'approximation du gradient généralisé (GGA ; [Perdew et al. \(1996, 1992\)](#)) est une méthode significativement améliorée par rapport à l'approximation LDA pour certains métaux de transitions et certains systèmes comprenant des liaisons hydrogènes ([Hamann, 1997](#); [Tsuchiya et al., 2005](#)). Le volume et le module d'incompressibilité calculés avec GGA tendent à être plus large et plus petit, respectivement, que ceux mesurés expérimentalement ([Ha-](#)

mann, 1996; Tsuchiya and Kawamura, 2001). L'approximation LDA fournit les valeurs (typiquement à quelques pour cent près) des grandeurs élastiques les plus proches des valeurs expérimentales que celles obtenues avec l'approximation GGA. Un écart d'environ 10-15 GPa est habituellement observé dans la pression de transition calculée avec les approximations LDA et GGA (Tsuchiya et al., 2004a,b) qui fournissent des bornes inférieure et supérieure respectivement. Les pressions de transition expérimentales figurent habituellement entre les valeurs obtenues avec les approximations LDA et GGA, bien que GGA ait tendance à fournir une meilleure valeur de pression de transition par rapport à la valeur expérimentale, que LDA (Tsuchiya et al., 2004a,b).

#### 5.1.4 Procédure d'auto-cohérence

Dans les codes de calcul de structure basés sur la DFT, la minimisation de l'énergie totale du système se fait en résolvant de manière itérative (ou autocohérente) les équations de Kohn-Sham. La valeur de la densité est ajustée par itérations successives jusqu'à ce quelle converge, en partant d'une densité de départ on peut calculer la forme de la fonction d'onde. À partir de ce résultat, on peut à nouveau calculer une densité ajustée. La procédure est détaillée dans le schéma présenté dans la figure 5.1.

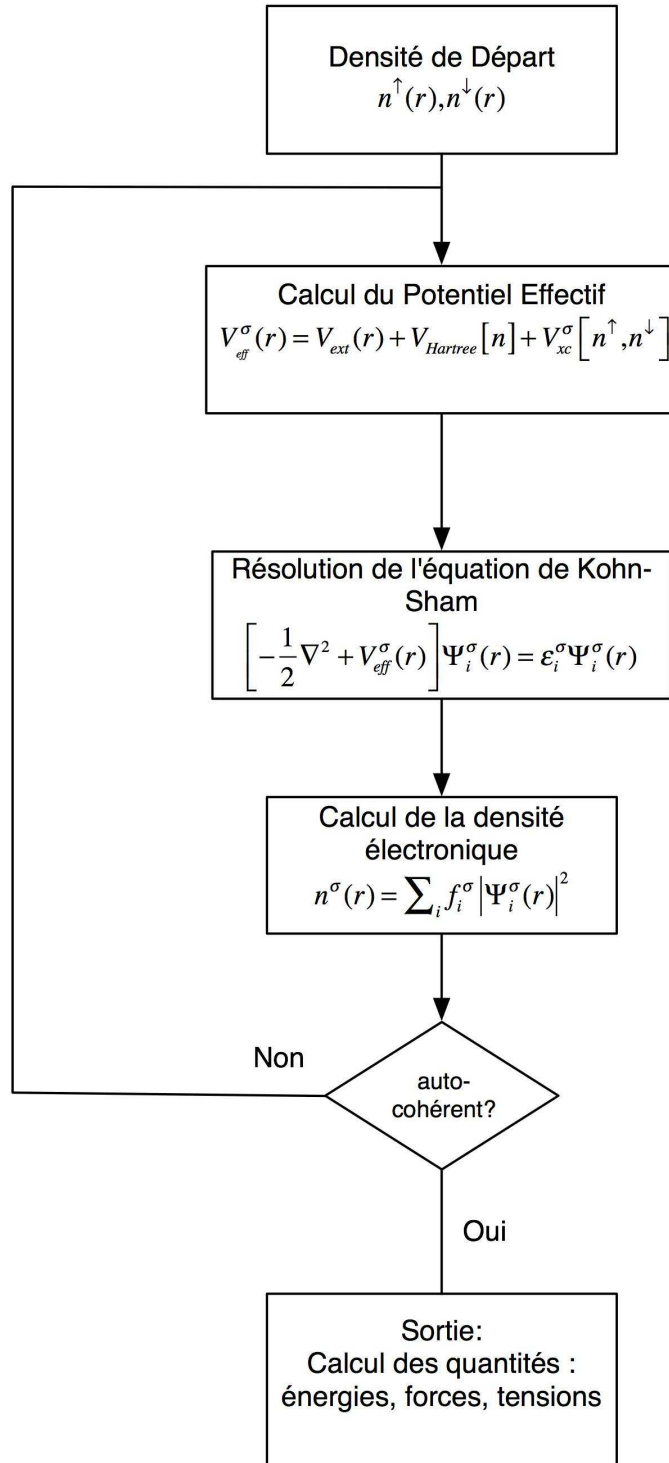


FIGURE 5.1 – Schéma de la procédure d’auto-cohérence du calcul de la densité de charge électronique de l’état fondamental du système.

### 5.1.5 Pseudopotentiels

Afin de simplifier et de d'accélérer les calculs une approximation supplémentaire dite de pseudopotentiels est souvent utilisée par les codes de calculs ab-initio. L'idée est de fixer la position des électrons de niveaux de coeur des atomes et de les retirer des calculs. La justification de cette simplification réside sur le fait que les électrons de niveaux de coeur sont fortement liés avec le noyau et que cette "liaison" avec le noyau n'est pas affectée par les liaisons chimiques. Par conséquent, le comportement des matériaux n'est pas lui aussi affecté par le comportement des électrons de coeur.

Le gain en complexité et en temps de calcul est alors proportionnel au nombre d'électrons qui ne sont pas pris en compte dans le calcul. Pour notre étude nous avons utilisé des pseudopotentiels de type projector-augmented wave (Blöchl, 1994), qui sont implantés dans le code de calcul VASP. Par rapport aux pseudopotentiels traditionnels, ce type de potentiel est capable de reconstruire la région de coeur et permet d'obtenir des résultats similaires aux calculs prenant en compte tous les électrons.

## 5.2 Etudes antérieures sur $\text{PbO}_2$ et les composés $\text{AO}_2$

À pression ambiante  $\text{PbO}_2$  a une structure de type rutile, avec un rayon cationique élevé et par conséquent il peut être envisagé comme un modèle pour les autres dioxydes de type rutile. Le critère de rapport de rayon ionique indique que  $\text{PbO}_2$  doit réaliser les mêmes transitions de phases que les autres dioxydes, mais à des pressions plus faibles.  $\text{PbO}_2$  représente également un modèle pour le comportement des autres dioxydes de type rutile, car il a été le premier dioxyde de type rutile pour lequel il a été observé une série de transition de phases à hautes pressions jusqu'à une phase de structure type cotunnite.

Par diffraction des rayons X en cellule-diamant, quatre transitions de phases ont été observées pour  $\text{PbO}_2$  en fonction de la pression jusqu'à 47 GPa (Haines et al., 1996). La séquence de transitions observées pour  $\text{PbO}_2$  est : type-rutile ( $P4_2/mnm$ )  $\rightarrow$  type  $\text{CaCl}_2$  ( $Pnmm$ )  $\rightarrow$  type Pyrite ( $Pa\bar{3}$ )  $\rightarrow$  phase orthorhombique I type  $\text{ZrO}_2$  ( $Pbca$ )  $\rightarrow$  phase orthorhombique II type cotunnite ( $Pnam$ ). À environ  $P=4\text{GPa}$ , la structure rutile de  $\text{PbO}_2$  subit une transition de second ordre vers une phase orthorhombique de type  $\text{CaCl}_2$ . Au dessus de  $P=7\text{GPa}$ , cette phase de type  $\text{CaCl}_2$  se transforme en une phase cubique avec une structure de type  $Pa\bar{3}$  de type fluorite-modifiée ou pyrite. Une transition vers une première phase orthorhombique  $Pbca$  de type  $\text{ZrO}_2$  est observée à  $P=11\text{GPa}$ . A  $P=29\text{GPa}$ , une phase de type cotunnite de structure orthorhombique  $Pnam$  avec une coordination 9 pour Pb est observée. Cette série de transition a une importance considérable pour les autres dioxydes et possède également d'importantes implications géophysiques.



Le tableau 5.1 ci-dessous présente les pressions de transitions expérimentales et les paramètres structuraux des différents polymorphes déterminés par Haines et al. (1996).

Structure			
Géométrie	Groupe d'espace	Pression de Transition (GPa)	Coordinnence de Pb
Tétraгонаle	$P4_2/mnm$ type Rutile	0	6
Orthorhombique	$Pnmm$ type $\text{CaCl}_2$	4	6
Cubique	$Pa\bar{3}$ type Pyrite	7	6+2
Orthorhombique	$Pbca$ type $\text{ZrO}_2$	11,4	7
Orthorhombique	$Pnam$ type cotunnite	29	9

TABLE 5.1 – Polymorphes de hautes pressions de  $\text{PbO}_2$  déterminées par Haines et al., 1996

$\text{PbO}_2$  possède des paramètres structuraux très proches des dioxydes  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  et  $\text{SiO}_2$ . L'étude de  $\text{PbO}_2$  s'inscrit ainsi dans la compréhension de la structure et l'évolution des structures des composés types  $\text{AO}_2$ . Parmi ces composés  $\text{SiO}_2$  est sans doute le plus important en géophysique. En effet, en raison de leur abondance dans le manteau terrestre, les silicates en général, et la silice ( $\text{SiO}_2$ ) et ses polymorphes en particulier sont les minéraux les plus importants du globe terrestre. Leur comportement à hautes pressions est donc d'intérêt considérable. Des calculs théoriques ont ainsi montré que le polymorphe de type cotunnite de  $\text{SiO}_2$  serait stable à une pression de 750 GPa. (Oganov et al., 2005). Une séquence de transition à hautes pressions identique à celle de  $\text{PbO}_2$  a été récemment observée par Shieh et al. (2006) pour  $\text{SnO}_2$ , les mêmes étapes de transitions, mais à des pressions plus élevées ont pu être prédites et démontrées. Le comportement à HP de  $\text{PbO}_2$  avec sa taille de cation parmi les plus importantes permet donc de prédire l'évolution structurale de la série de composés de type  $\text{AO}_2$ .

Le comportement à HP de  $\text{PbO}_2$  a également servi pour la prédiction du comportement d'oxydes  $\text{MO}_2$  de plus faibles rayons cationiques tels que  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  ou  $\text{HfO}_2$ . Ces dioxydes sont des candidats importants pour la synthèse de matériaux ultra-durs. Il a été montré

que ces dioxydes adoptent également à hautes pressions la structure de type cotunnite avec une coordinence élevée de neuf atomes d'oxygène autour du cation métallique. Le polymorphe de haute pression de type cotunnite de  $\text{TiO}_2$  est ainsi l'oxyde le plus dur découvert à ce jour (Ahuja and Dubrovinsky, 2002). Des modules d'incompressibilité supérieurs à 300 GPa ont été déterminés par l'expérimentation et par le calcul pour les polymorphes de structure cotunnite de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$  et  $\text{ZrO}_2$  (Desgreniers and Lagarec, 1999; Dewhurst and Lowther, 2001; Dubrovinskaia et al., 2001; Dubrovinsky et al., 2001; Jomard et al., 1999).

Une transition de la structure cotunnite (coordinence 9 pour le cation) vers une structure post-cotunnite (type  $\text{PbCl}_2$ , coordinence 10 pour le cation) peut être envisagée. Elle a été observée pour des composés halogénures de type  $\text{AX}_2$  (Léger et al., 1996). Mais à ce jour elle n'a jamais été observée ni prédite pour aucun composé oxyde. A noter qu'un oxyde présentant des cations avec une telle coordinence 10 pourrait constituer un matériau très dense, parmi les plus durs.

D'autres transitions à encore plus hautes pressions ont été observées pour des composés de type  $\text{AX}_2$  (plutôt halogénures). Les structures des polymorphes "ultimes" sont plutôt hexagonales. D'après Jeitsko (1968), il serait possible de prédire ces transitions de phase à partir des rapports simples de paramètre de maille. Nous avons reporté les points associés à  $\text{PbO}_2$  étudié expérimentalement par Haines et al. (1996). On constate que les rapports ainsi calculés et reportés s'éloignent de ceux attendus sur les phases de haute pression. Ce type de prédiction empirique n'est bien sûr pas suffisant. Il apparaît nécessaire de réaliser une étude théorique pour prévoir le type de transitions de phases que peut connaître  $\text{PbO}_2$  avec la pression.

Dans cette étude, nous avons donc réalisé des calculs ab-initio basés sur les structures électroniques des atomes, et qui permettent de mettre en évidence en fonction de la pression, les structures favorisées en termes d'énergies. Comme évoqué plus haut, ce travail s'appuie sur des données expérimentales reportées par Haines et al. (1996).

### 5.3 Calculs ab-initio avec le code VASP

Le code VASP est un code de calculs Ab-initio basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité dans le cadre de l'approximation locale de densité. Ce code exploite des pseudopotentiels d'ondes planes pour résoudre les équations de Kohn-Sham, ce qui permet de restreindre le nombre d'ondes planes utilisés et les effets des électrons de coeur. Ce logiciel possède une licence commerciale, pour nos calculs nous avons utilisé les ressources numériques du Laboratoire de Cristallographie l'ETH ZURICH en collaboration avec le Pr. Artem Oganov et celles du Laboratoire de Chimie-Physique de l'Université Paris VI en collaboration avec le Dr. Alexis Markovits.

### 5.3.1 méthodologie et paramètres de départ

le calcul nécessite des fichiers sources contenant les paramètres de la structure étudiée et les paramètres du calcul. Ces fichiers sources sont les suivants :

Fichier KPOINTS - Les valeurs de la finesse de l'échantillonnage de la zone de Brillouin sont contenues dans ce fichier. La méthode générale proposée par [Monkhorst and Pack \(1976\)](#) est maintenant la plus largement utilisée car elle fournit un jeu de points uniforme déterminé par la simple formule suivante valide pour tout cristal (donné ici explicitement pour les 3 dimensions) :

$$K_{n_1, n_2, n_3} = \sum_i^3 \frac{2n_i - N_i - 1}{2N_i} G_i \quad (5.10)$$

La convergence exige un choix judicieux de points dans l'échantillonnage. les échantillonnages utilisés sont issus de la littérature et sont choisis en rapport avec la symétrie de la maille étudiée. Le choix des échantillonnages s'est basé en partie sur les paramètres utilisés par [Oganov et al. \(2005\)](#) pour leurs travaux sur  $\text{SiO}_2$  à hautes pressions. Les différents KPOINTS utilisés pour les différentes symétries des polymorphes de hautes pressions de  $\text{PbO}_2$  sont regroupés dans le tableau 5.2 ci dessous.

Structure	Rutile	CaCl2	Pyrite	ZrO2	Cotunnite
KPOINTS	8*8*8	4*4*6	8*8*8	2*4*4	4*8*4

TABLE 5.2 – Echantillonnage (KPOINTS) de type Monkhorst-Pack utilisés pour les différentes structures

Fichier INCAR - Ce fichier contient les valeurs choisies des différentes options de précision et de relaxation du calcul notamment sur l'énergie de *cut-off* (de coupure) des ondes planes.

Fichier POTCAR - Ce fichier contient les pseudopotentiels utilisés pour les différents types d'atomes du système ici Pb et O.

Fichier POSCAR - Ce fichier décrit la structure cristalline de départ du système étudié. Il contient le type et le nombre total d'atomes du système avec leurs positions atomiques respectives. Il contient également trois vecteurs définissant la taille de la boîte étudiée. Pour chacune des phases HP-HT de  $\text{PbO}_2$ , un premier fichier POSCAR est créé à partir des paramètres structuraux déterminés expérimentalement par [Haines et al. \(1996\)](#). Les positions atomiques équivalentes ont été calculées à l'aide du logiciel GULP [Gale \(1997\)](#); [Gale and Rohl \(2003\)](#). Les paramètres sont présentés dans le tableau 5.3. Les fichiers de départs sont présentés en annexe C. Après le premier calcul, le fichier de calcul est mis à jour à chaque nouvelle valeur de pression avec les valeurs obtenues à la pression précédente.

N°	Groupe d'espace	P(GPa)	Paramètres de maille (Å)	Site	Positions
I 136	$P4_2/mnm$ , Z=2 Rutile-type Quadratique	0.0001	a=4.9556(1) c=3.3867(1)	$\text{Pb}^{4+}$ 2a $\text{O}^{2-}$ 4f	0,0,0 0.3066(2),0.3066(2),0
I' 58	$Pnmm$ , Z=2 $\text{CaCl}_2$ -type Orthorhombique	7.3	a=4.930(1) b=4.814(1) c=3.363(1)	$\text{Pb}^{4+}$ 2a $\text{O}^{2-}$ 4g	0,0,0 0.338,0.261,0
III 205	$\text{Pa}\bar{3}$ , Z=4 type Pyrite	9	a=5.2804(3)	$\text{Pb}^{4+}$ 4a $\text{O}^{2-}$ 8c	0,0,0 0.332(2),0.332(2),0.332(2)
IV 61	$\text{Pbca}$ , Z=8 type $\text{ZrO}_2$ Orthorhombique	26.4	a=10.023 b=5.246(1) c=5.116(1)	$\text{Pb}^{4+}$ 8c $\text{O}^{2-}$ (1) 8c $\text{O}^{2-}$ (2) 8c	0.8861(3),0.0250(4),0.2638(10) 0.7963,0.3800,0.1381 0.9777,0.7500, 0.4901
V 62	$\text{Pnam}$ , Z=4 Cotunnite-type Orthorhombique	47	a=5.443(18) b=6.346(17) c=3.368(8)	$\text{Pb}^{4+}$ 4c $\text{O}^{2-}$ (1) 4c $\text{O}^{2-}$ (2) 4c	0.260,0.100,0.250 0.360,0.430,0.250 0.020,0.340,0.750
VI 14	$P1121/a$ , Z=8 Post-cotunnite $\text{PbCl}_2$ Monoclinique	25	a=11.94 b=8.59 c=4.41	$\text{Pb}^{2+}$ (2) 4e $\text{Pb}^{2+}$ (2) 4e $\text{Cl}^-$ (1) 4e $\text{Cl}^-$ (2) 4e $\text{Cl}^-$ (3) 4e $\text{Cl}^-$ (4) 4e	0.167,0.124,0.266 0.140,0.167,0.766 0.110,0.458,0.280 0.050,0.930,0.720 0.007,0.270,0.720 0.731,0.772,0.280
VI	$\text{P}6_3/\text{mmc}$ , Z=2 Post-cotunnite $\text{BaF}_2$ , $\text{Ni}_2\text{In}$ type Hexagonale	20.5	a=4.253 c=5.516	In 2c Ni(1) 2a Ni(2) 2d	0.333,0.666,0.250 0.666,0.333,0.750 0.000,0.000,0.000 0.000,0.000,0.500 0.333,0.666,0.750 0.666,0.333,0.250

 TABLE 5.3: Paramètres structuraux des différents polymorphes de hautes pressions de  $\text{PbO}_2$

### 5.3.2 Résultats des Calculs

#### Transitions de Phases

##### Première Transition de Rutile vers $\text{CaCl}_2$

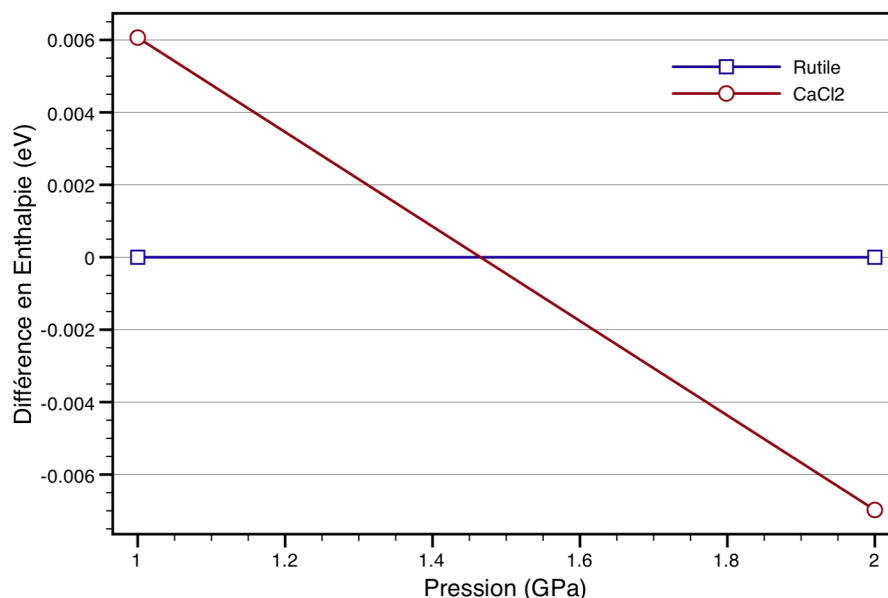


FIGURE 5.2 – Transition de  $\text{PbO}_2$  type rutile vers une phase type  $\text{CaCl}_2$  en fonction de la pression

$\text{PbO}_2$  à pression ambiante a une structure quadratique de type rutile (voir tableau 5.3 avec les paramètres structuraux de tous les polymorphes) et subit à environ 4 GPa une transition de phase vers une structure orthorhombique de type  $\text{CaCl}_2$ . Les calculs ont confirmé la transition avec une pression de transition d'environ  $P = 1,47$  GPa (valeur calculée). Cette valeur est plus faible que la valeur observée expérimentalement égale à 4 GPa. Ceci peut s'expliquer par le fait que les calculs ont été faits dans l'approximation LDA qui a tendance à sous-estimer les pressions de transitions. Et, également par le fait que nos calculs ont été réalisés à  $T = 0$  Kelvins alors que les expériences de [Haines et al. \(1996\)](#), ont été réalisées à température ambiante. (Voir figure 5.2 ci-dessous). A noter que dans cette figure comme dans toutes les autres qui suivent dans ce chapitre, est représentée en fonction de la pression la différence en énergie entre la phase de plus haute pression et celle de plus basse pression.

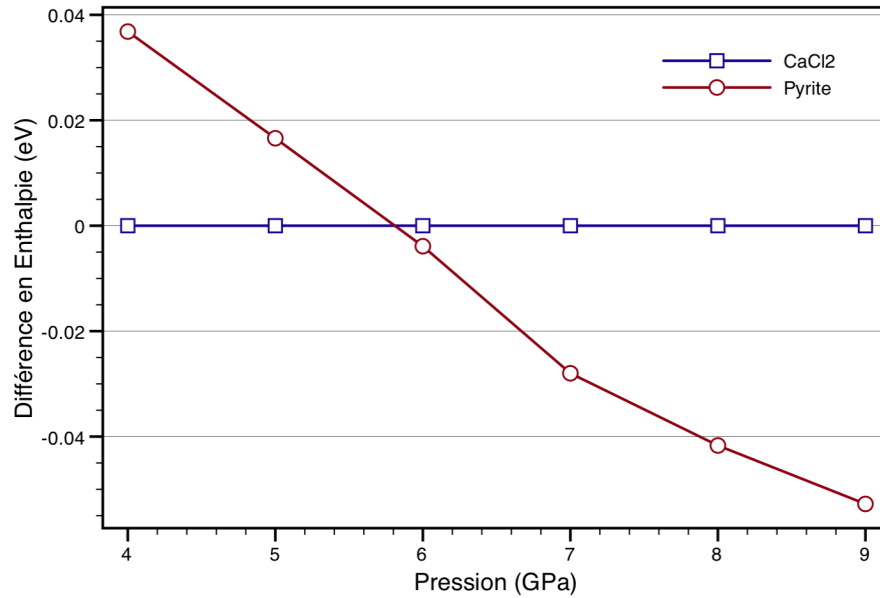
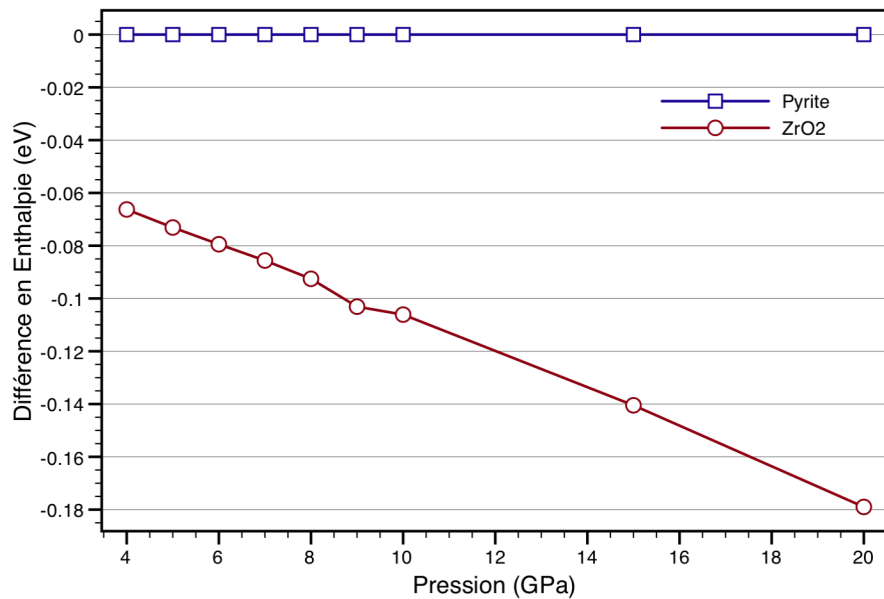
Seconde Transition de  $\text{CaCl}_2$  vers fluorite modifiée

FIGURE 5.3 – Transition de  $\text{PbO}_2$  type  $\text{CaCl}_2$  vers une phase de type Pyrite en fonction de la pression

Les calculs ont ensuite confirmé la seconde transition d'une structure de type  $\text{CaCl}_2$  de groupe d'espace  $\text{Pnmm}$  vers une structure de type fluorite modifiée de groupe d'espace  $\text{Pa}\bar{3}$  avec une pression de transition calculée d'environ  $P = 5,8$  GPa, comparé à la valeur obtenue expérimentalement située au dessus de  $P = 7$  GPa. Comme vu dans le cas précédent cette pression de transition est un peu sous-estimée par le calcul.

## Troisième Transition de fluorite modifiée vers type PbcA

FIGURE 5.4 – Stabilité de la phase  $\text{PbO}_2$  type PbCa en fonction de la pression

La troisième transition vers une structure de groupe d'espace PbcA de type  $\text{ZrO}_2$  a été observée expérimentalement par [Haines et al. \(1996\)](#), vers environ  $P = 11,4$  GPa. Les calculs montrent que la structure de type PbcA est plus stable que la fluorite modifiée et ceci est valable à toutes les pressions. Cette différence majeure peut être expliquée par le fait que la phase de type PbcA qui a été observée par [Haines et al. \(1996\)](#) a été obtenue à température ambiante tandis que les calculs sont effectués à  $T = 0$  Kelvins. La température pourrait en effet contribuer à rendre la phase de structure PbcA moins stable à plus basse pression. La température semble jouer un rôle sur cette transition en effet il a été montré sur  $\text{UO}_2$  qu'à haute pression et haute température la transition vers une structure de type PbcA est d'abord précédée par une transition vers une structure de type fluorite modifiée. ([Gréaux et al., 2008b](#)). Alors qu'à haute pression mais sans chauffage il n'a pas été observé de formation de la structure de type PbcA dans la séquence de transition de phase de  $\text{UO}_2$  ([Idiri et al., 2004](#)).

## Quatrième Transition de type PbcA vers Cotunnite

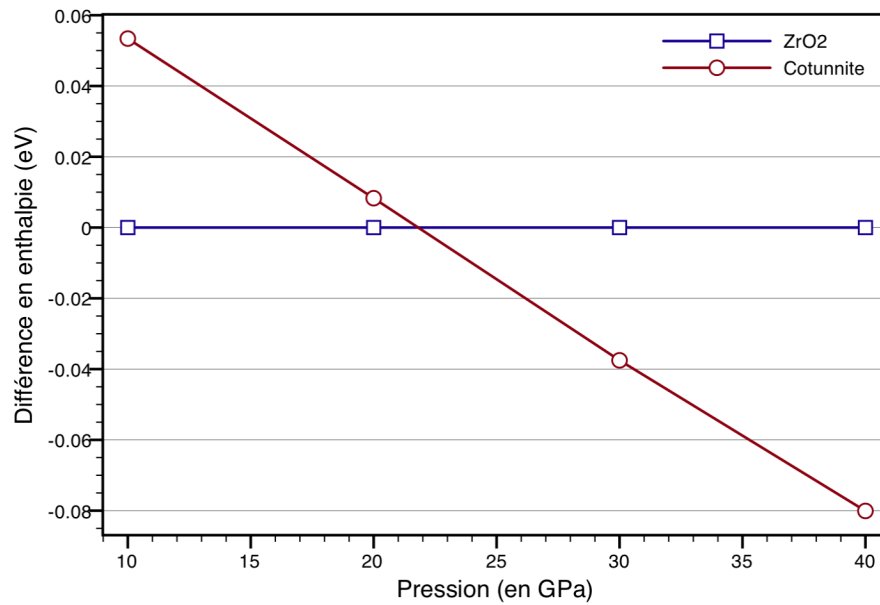


FIGURE 5.5 – Transition de  $\text{PbO}_2$  vers une phase de type cotunnite en fonction de la pression

La quatrième transition vers une structure de type cotunnite a été confirmée par les calculs avec une pression de transition  $P = 22$  GPa comparée à la valeur expérimentale  $P = 29$  GPa. (Voir figure 5.5). On sous estime encore une fois la pression de transition expérimentale avec l'approximation LDA mais on confirme par le calcul l'apparition de la structure de type cotunnite pour  $\text{PbO}_2$ .

## Transition de la phase de type Cotunnite vers Post-Cotunnite

Jeitsko (1968) a classé les transitions de phases des composés de types  $\text{AX}_2$  à partir d'un graphe des paramètres de mailles  $(a/b)$  en fonction de  $(a+b)/c$  on observe des groupes de composés de rayons ioniques proches qui présentent les mêmes transitions de phases.



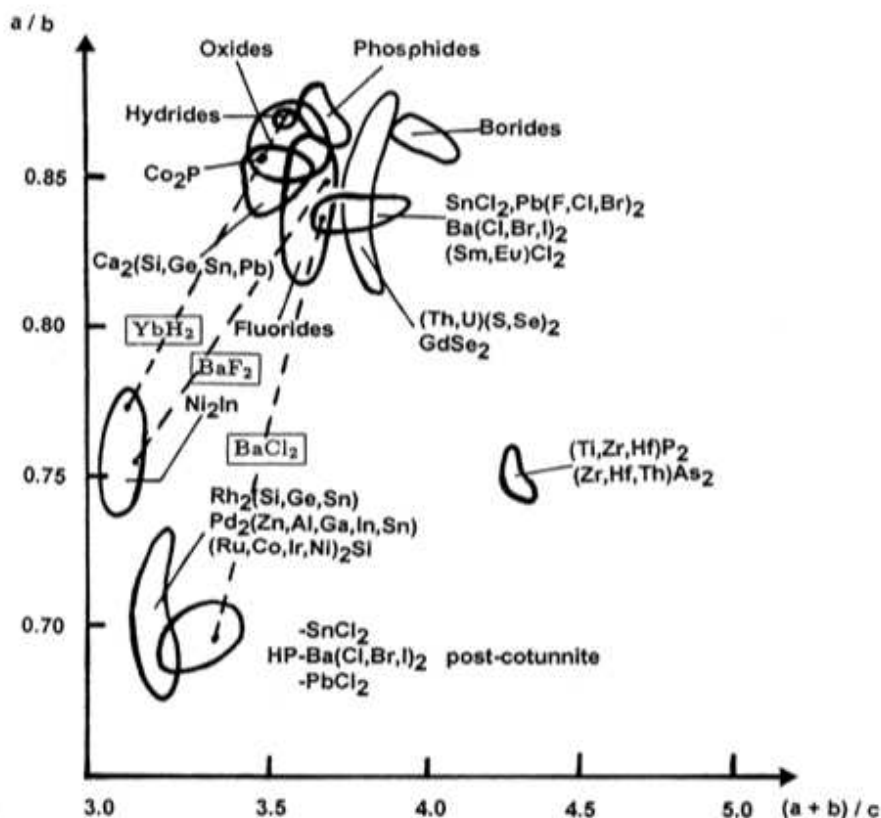


FIGURE 5.6 – Classification des familles des composés  $\text{AX}_2$  de structure  $Pnam$  en fonction de l'évolution en pression des paramètres  $a/b$  en fonction de  $(a+b)/c$  tirée de l'article de Léger et al. (1995)

Ce type de graphe permet de faire quelques prévisions d'évolution de structure, comme pour le cas des composés  $\text{PbF}_2$  et  $\text{CaF}_2$  qui sont proches de  $\text{BaF}_2$  en termes de paramètres structuraux et dont il a été montré qu'ils présentent le même type de polymorphe de haute pression (Haines et al., 1998; Wu et al., 2006). En effet, sur ce graphe sont présentés deux chemins attendus de l'évolution des paramètres  $a/b$  et  $(a+b)/c$  : un premier chemin pour les composés proches de  $\text{PbCl}_2$  qui évoluent en pression vers une structure post-cotunnite monoclinique et un deuxième chemin suivi par les composés fluorures qui évoluent vers une structure post-cotunnite type hexagonale. Nous avons représenté l'évolution de ces paramètres à partir de nos données calculées sur le polymorphe cotunnite de  $\text{PbO}_2$  entre les pressions de 30 GPa et 130 GPa (par pas de 20 GPa) dans le graphe suivant qui présente aussi les zones définies par les différents groupes de composés dans le graphe 5.6.

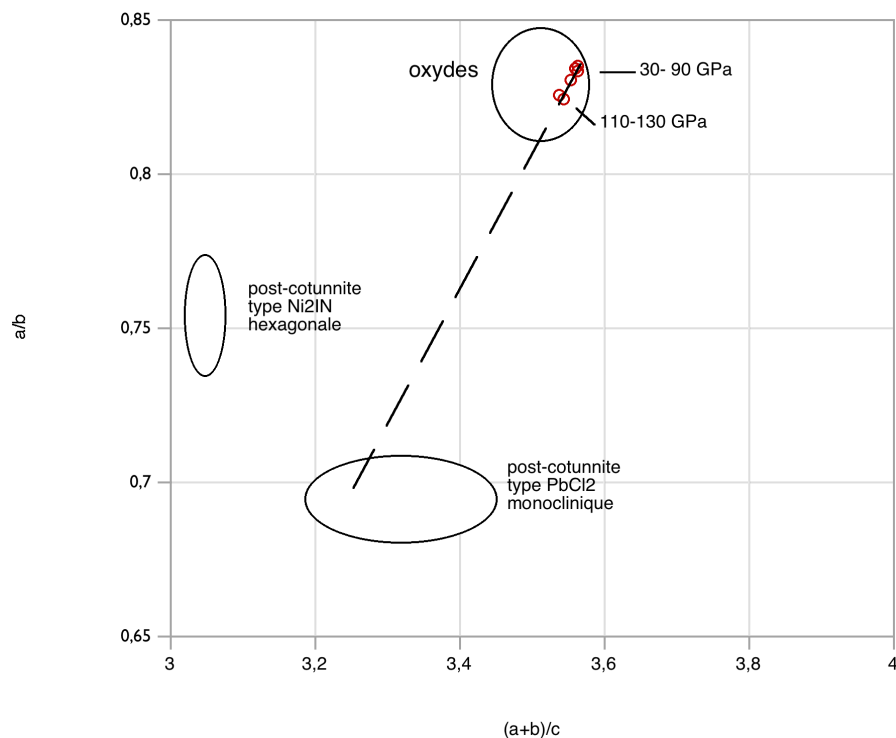


FIGURE 5.7 –

Pour  $\text{PbO}_2$ , la représentation des rayons ioniques ( $a/b$ ) en fonction de  $(a+b)/c$  montre, par extrapolation, que  $\text{PbO}_2$  pourrait évoluer vers une structure post-cotunnite monoclinique telle que  $\text{PbCl}_2$ . On observe en effet qu'à partir de 110-130 GPa les paramètres évoluent en ce sens. Cependant, on peut aussi noter que les points ainsi représentés restent dans la zone définie par les composés oxydes. La prédiction d'une éventuelle transition de  $\text{PbO}_2$  à hautes pressions vers une phase de type post-cotunnite de cette manière reste difficile.

Afin de déterminer si  $\text{PbO}_2$  présente ou pas cette transition, nous avons procédé à des calculs ab-initio sur  $\text{PbO}_2$  à partir des paramètres de la post-cotunnite  $\text{PbCl}_2$  à pression supérieure à 47 GPa (voir figure 5.6). Nous avons également étudié une éventuelle transition vers une structure hexagonale de type  $\text{Ni}_2\text{In}$  observée pour  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{CaF}_2$  (Léger et al., 1995; Wu et al., 2006). En effet, comme les paramètres de maille des oxydes se trouvent entre les composés hydrures et ceux des composés fluorés et chlorés (voir la figure 5.6), Léger et al. (1995) en ont déduit que les dioxydes pourraient présenter une structure de haute pression de type  $\text{Ni}_2\text{In}$ . Les paramètres structuraux utilisés pour les calculs pour la post-cotunnite de type  $\text{PbCl}_2$  sont présentés dans le tableau 5.3. La structure de la post-cotunnite de type  $\text{Ni}_2\text{In}$  est de groupe d'espace  $P6_3/mmc$ ,  $Z = 2$  et les atomes occupent des positions spéciales. Les atomes In se trouvent en 2(c) et les atomes Ni se trouvent sur deux sites Ni(1) en 2(a) et Ni(2) en 2(d) (voir table 5.3). Les paramètres de mailles utilisés

sont ceux de  $\text{BaF}_2$  mesurés à  $P = 20.5$  GPa par Léger et al. (1995),  $a = 4,253$  Å et  $c = 5,516$  Å.

*Transition Cotunnite vers Post-Cotunnite type  $\text{PbCl}_2$  (monoclinique)*

Pour nos calculs sur la phase de type post-cotunnite adoptée par  $\text{PbCl}_2$  nous avons utilisé plusieurs échantillonnages de la zone de Brillouin pour le fichier K-POINTS comme nous n'avons pas trouvé d'échantillonnages pour une structure de type monoclinique. Quatre échantillonnages ont été réalisés :  $2*2*2$ ,  $4*4*4$ ,  $2*3*6$  et  $2*4*6$ . Les résultats de ces calculs sont représentés respectivement sur les graphes des figures 5.8, 5.9, 5.10 et 5.11. Il faut noter que par rapport aux calculs précédents sur les transitions des différents polymorphes de hautes pressions de  $\text{PbO}_2$ , la même méthodologie a été suivie pour la post-cotunnite à savoir qu'après les calculs à une pression donnée les paramètres obtenus sont utilisés pour les calculs à la pression suivante.

Logiquement nous avons testé deux échantillonnages assez couramment utilisés pour ce type de composé :

- $2*2*2$
- et  $4*4*4$

Echantillonnage 222

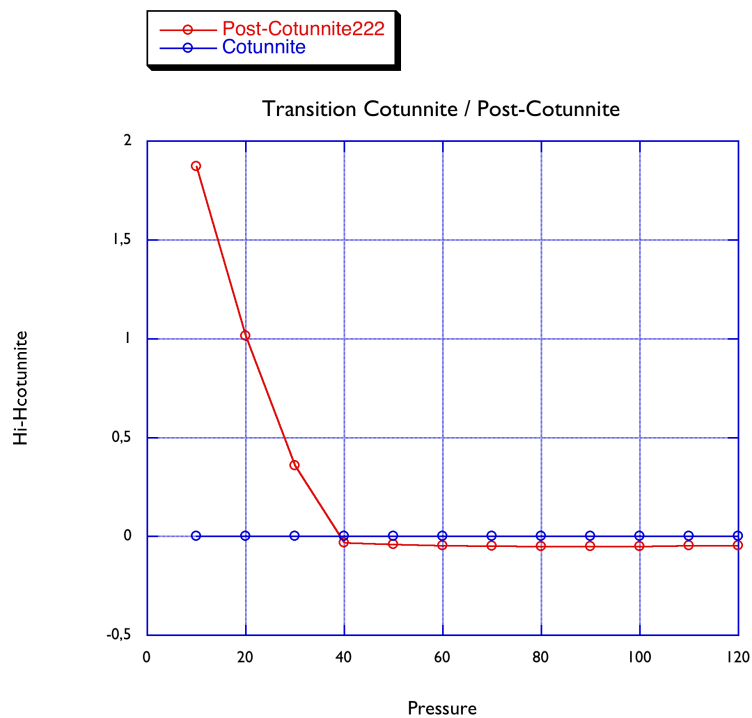


FIGURE 5.8 – Différence en enthalpie de la phase Cotunnite et de la phase Post-cotunnite type  $\text{PbCl}_2$  en fonction de la pression pour un échantillonnage 2\*2\*2

## Echantillonnage 444

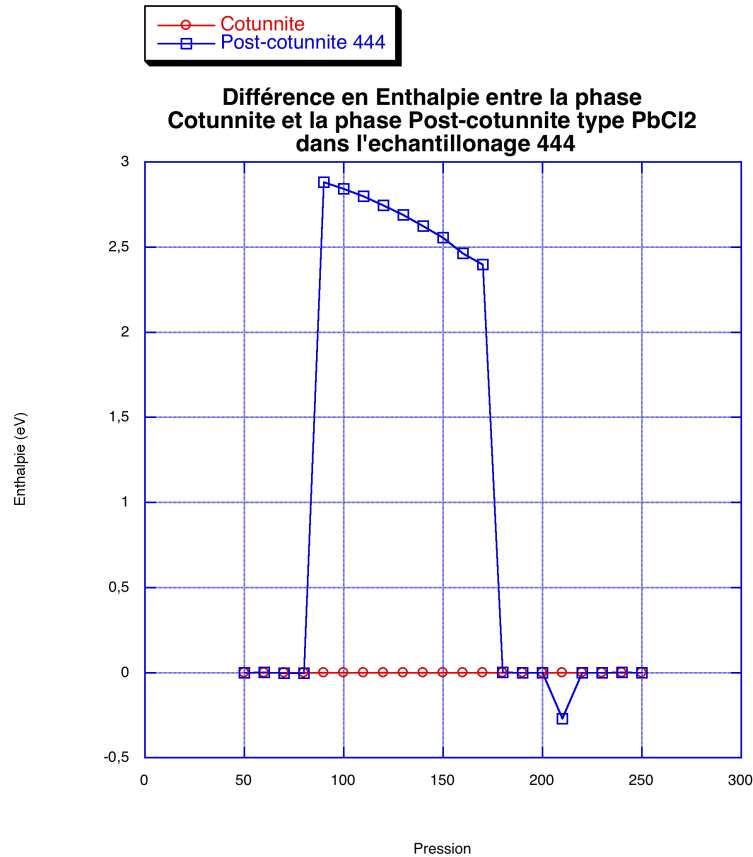


FIGURE 5.9 – Différence en enthalpie de la phase Cotunnite et de la phase Post-cotunnite type  $\text{PbCl}_2$  en fonction de la pression pour un échantillonnage  $4 \times 4 \times 4$

On voit dans les deux graphes des variations trop importantes en différence d'enthalpies qui n'ont pas de signification physique. Dans l'échantillonnage  $4 \times 4 \times 4$ , on voit en plus des fluctuations importantes qui là aussi n'ont pas de signification physique. Ces résultats a priori incohérents proviendraient peut être du fait que nous n'avons pas dans le cas de la post-cotunnite de modèle validé par l'expérimentation comme c'est le cas pour les transitions à plus basse pression. De plus, comme la structure post-cotunnite n'a jamais été observée pour aucun composé oxyde, nous avons utilisé des paramètres structuraux issus de la littérature sur  $\text{PbCl}_2$  qui n'est sans doute pas le meilleur exemple pour modéliser  $\text{PbO}_2$ . Soit il y a au moins un problème de calcul ou de structure utilisée.

Echantillonnage 236

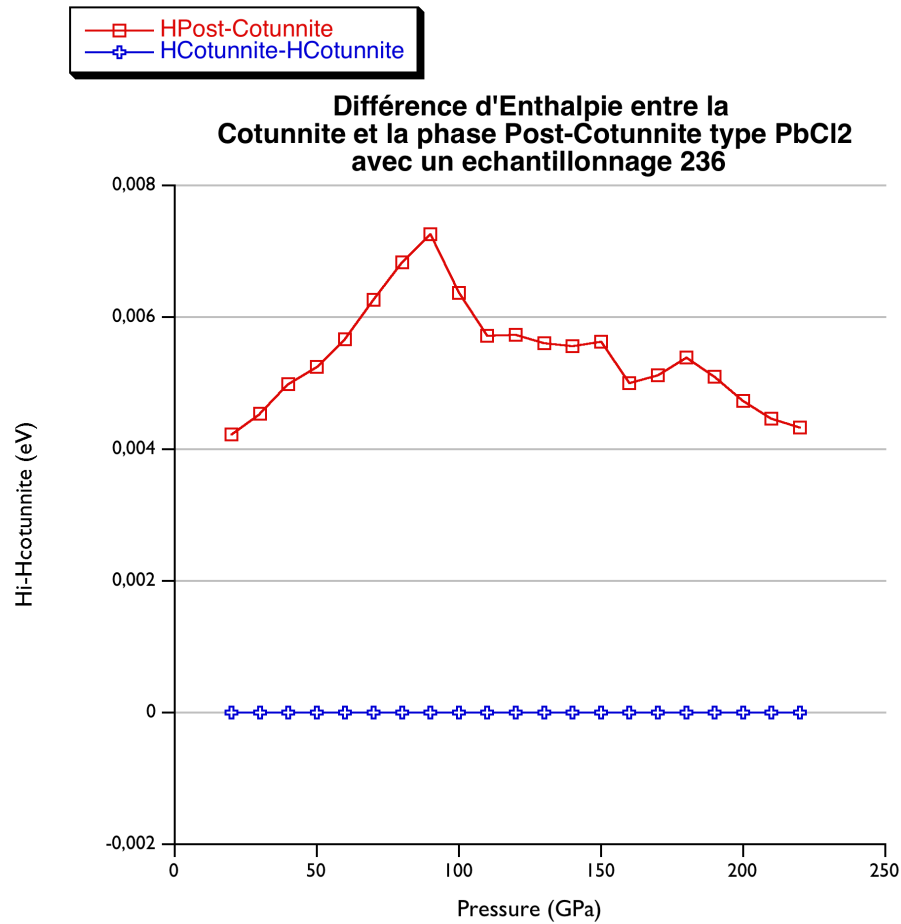


FIGURE 5.10 – Différence en enthalpie de la phase Cotunnite et de la phase Post-cotunnite type  $\text{PbCl}_2$  en fonction de la pression pour un échantillonnage 236

Nous avons aussi essayé un échantillonnage qui pourraient être plus adapté à la symétrie d'une structure de type monoclinique :  $2 \times 3 \times 6$ . Les résultats obtenus avec l'échantillonnage  $2 \times 3 \times 6$  (voir figure 5.10), montrent que la phase de type cotunnite reste toujours plus stable que la phase post-cotunnite, et ce quelque soit la pression jusqu'à 220 GPa.

Echantillonnage 246

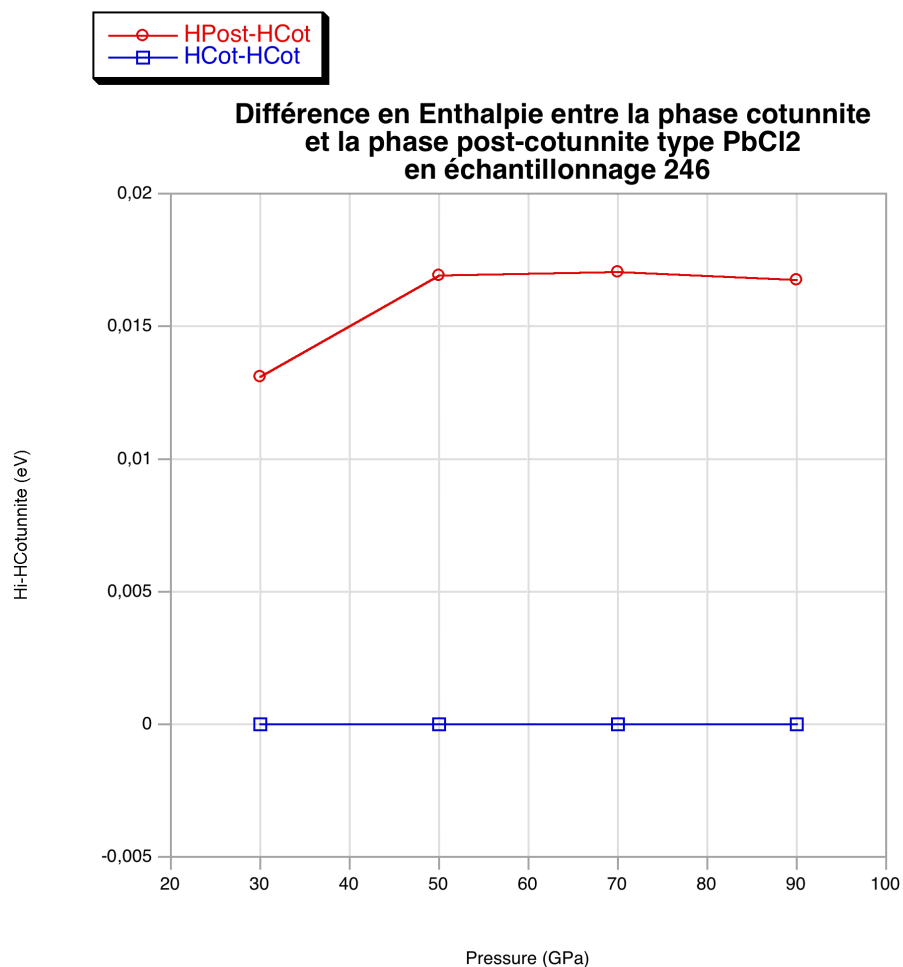


FIGURE 5.11 – Enthalpies de la phase Cotunnite et de la phase Post-cotunnite type  $\text{PbCl}_2$  en fonction de la pression pour un échantillonnage 246

Le graphe de la figure 5.11 présente la différence d'enthalpies de la phase cotunnite et de la structure de type post-cotunnite obtenues par un échantillonnage de type  $2 \times 4 \times 6$ . On peut voir qu'à toutes les pressions la structure cotunnite reste toujours plus stable. Néanmoins, l'écart en énergie entre les deux phases est faible et semble être plus ou moins constant jusqu'à la pression de 90 GPa (moins de 0,02 eV).

Les échantillonnages  $2 \times 3 \times 6$  et  $2 \times 4 \times 6$  montrent qu'à toutes les pressions la structure de type cotunnite est plus stable que la structure post-cotunnite de type  $\text{PbCl}_2$ . Ces résultats semblent indiquer que la transition vers la structure post-cotunnite type  $\text{PbCl}_2$  n'est peut-être pas possible jusqu'à une pression de 220 GPa pour  $\text{PbO}_2$ . Il faut noter ici que les énergies mises en jeu sont très petites et il est donc difficile de mettre en jeu des tendances franches.

Afin d'essayer de comprendre les résultats ainsi obtenus avec  $\text{PbO}_2$  de structure post-cotunnite, nous avons obtenu les équations d'états correspondant à ces différents échantillonnages. Elles sont présentées dans la partie 5.3.4

*Transition Cotunnite vers Post-Cotunnite type  $\text{Ni}_2\text{In}$  hexagonale*

Des calculs sur la phase post-cotunnite type  $\text{Ni}_2\text{In}$  de structure hexagonale adoptée par  $\text{BaF}_2$  ont été entrepris avec un échantillonnage  $8*8*8$ . Les premiers résultats obtenus à  $P=70\text{GPa}$  montrent que la structure cotunnite reste plus stable. On note que l'écart en énergie à cette pression entre la cotunnite et la phase type  $\text{Ni}_2\text{In}$  est beaucoup plus important que ce celui observé avec la phase type  $\text{PbCl}_2$  (6 eV pour la phase type  $\text{Ni}_2\text{In}$  comparé à 0,017 eV phase type  $\text{PbCl}_2$  en échantillonnage  $2*4*6$ ). Cette observation préliminaire semble indiquer que la post-cotunnite type  $\text{PbCl}_2$  serait un meilleur candidat que la phase type  $\text{Ni}_2\text{In}$ . Des calculs complémentaires à plus hautes pressions sont nécessaires pour confirmer cette observation.

### 5.3.3 Calcul de l'enthalpie libre de Gibbs

Afin d'estimer les effets de la température sur la transition vers une phase de type post-cotunnite, nous avons cherché à calculer l'énergie libre de Gibbs :  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ . Pour calculer la valeur de l'entropie, nous nous sommes basés sur les formules semi-empiriques de Urusov (1987). En effet, considérer la température comme perturbation dans la théorie fonctionnelle de la densité ne peut pas encore être envisagé et donc des calculs semi-empiriques sont nécessaires pour mesurer l'effet de la température sur les transitions de phases opérées à haute pression. Nous avons utilisé l'expression suivante pour calculer  $\Delta S_{vib}$  qui est l'entropie vibrationnelle :

$$\Delta S_{vib} = \bar{\gamma} C_V \frac{\Delta V}{V} + 3 \sum_i n_i R \ln \sqrt{\frac{v_i}{v_{0i}}} \quad (5.11)$$

- où  $\bar{\gamma}$  représente le paramètre de grüneisen que nous fixons à la valeur de 1,35 d'après les données obtenues sur  $\text{SiO}_2$  type stishovite (Oganov and Price, 2005; Stixrude and Bukowinski, 1993) .
- $C_V$  est la capacité calorifique isochore pour une volume constant :  $C_V = dP/dT_V = 3nR$  dans le cas classique quasiharmonique, avec  $R$  la constante des gaz parfaits et  $n$  est le nombre d'atomes (12 dans notre calcul).
- $\Delta V/V$  est le changement de volume relatif entre le volume à l'état final ( $V=108.23 \text{ \AA}^3$ ) et le volume à l'état initial ( $V_0 = 108.24 \text{ \AA}^3$ ) : nous trouvons un changement relatif de volume égal à 0.009% pour nos calculs ab-initio à  $P=90\text{GPa}$ .
- $n_i$  est le nombre de cations de la phase  $i$



- $v_i/v_{0i}$  est le rapport de leur nombre de coordinence à l'état final et initial respectivement (soit 9 pour la cotunnite et 10 pour la post-cotunnite).

On a un  $\Delta S_{vib} = -2.5907 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . Ainsi, on peut trouver la valeur du terme  $T\Delta S$  à différentes températures :

- à  $T=300\text{K}$  (température ambiante),  $T\Delta S = -0.772 \text{ KJ.mol}^{-1}$
- à  $T=2000\text{K}$ ,  $T\Delta S = -5.1814 \text{ KJ.mol}^{-1}$

On en déduit les valeurs de  $\Delta G$  à ces températures (avec à  $P=90 \text{ GPa}$ ,  $\Delta H = 1,611 \text{ KJ.mol}^{-1}$ ) :

- à  $T=300\text{K}$ ,  $\Delta G = 2,3831 \text{ KJ.mol}^{-1}$
- à  $T=2000\text{K}$ ,  $\Delta G = 6,7925 \text{ KJ.mol}^{-1}$

Ces résultats indiquent donc que la température favorise la transition de phase de  $\text{PbO}_2$  d'une structure cotunnite vers une structure type post-cotunnite. Ces calculs d'entropie sont empiriques et doivent être interprétés avec précaution. Néanmoins, ils semblent aller dans le sens d'une transition de phase cotunnite vers post-cotunnite pour  $\text{PbO}_2$ . On note aussi que la transition de phase d'après nos calculs pourrait être observée à température ambiante. Des calculs ab-initio complémentaires aux présents résultats et prenant en compte la température comme paramètre ou perturbation sont nécessaires afin de prédire de manière plus certaine cette transition de phase.

### 5.3.4 Equations d'état (Birch-Murnaghan)

Pour la détermination des paramètres des équations d'état type Birch-Murnaghan, nous avons utilisé le programme EOSFIT 5.2 de Ross Angel (2001). Nous avons utilisé les valeurs de pression et de volume obtenues avec le code VASP de  $P=1 \text{ GPa}$  à  $P=130 \text{ GPa}$ . Les valeurs obtenues avec VASP sous-estimaient les pressions de transition du fait de l'approximation LDA. Dans l'ensemble, nous avons obtenu des valeurs de  $K_0$  plus faibles et donc des phases plus compressibles. Les valeurs de  $K_0$  et  $K_0'$  de Haines et al. (1996) même si elles ont été obtenues par diffraction des RX en laboratoire avec une source conventionnelle sont assez précises et fiables, et constituent une très bonne référence expérimentale pour nos calculs ab-initio. Les paramètres d'équations d'état calculés et expérimentaux sont résumés dans le tableau 5.4. Les graphes exprimant le volume en fonction de la pression pour chaque phase sont également présentés ci-dessous.

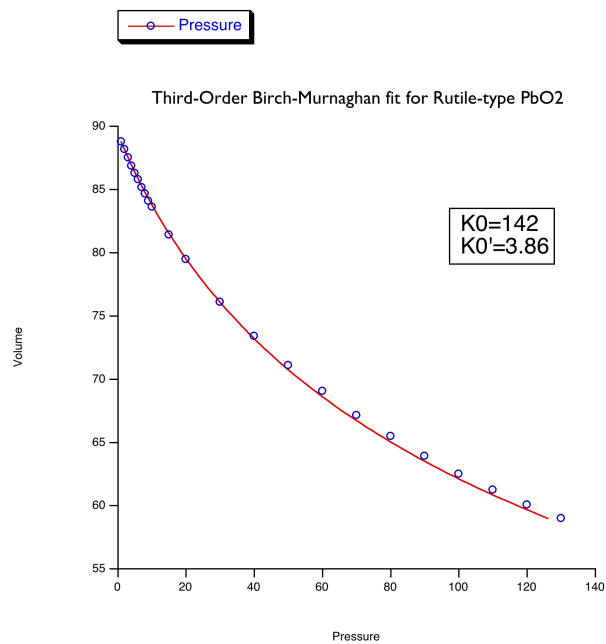


FIGURE 5.12 – Equation d'état type Birch-Murnaghan du 3ème ordre de l'évolution du volume de  $\text{PbO}_2$  type Rutile ( $P4_2/mnm$ ) en fonction de la pression

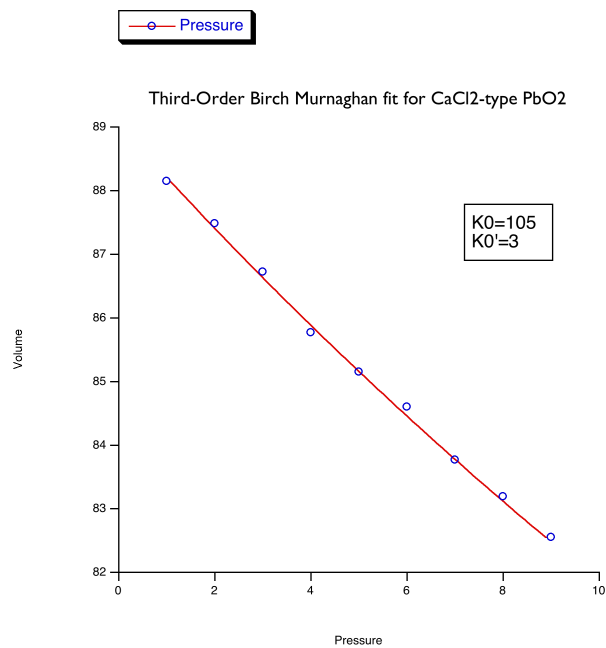


FIGURE 5.13 – Equation d'état type Birch-Murnaghan du 3ème ordre de l'évolution du volume de  $\text{PbO}_2$  type  $\text{CaCl}_2$  ( $Pnmn$ ) en fonction de la pression

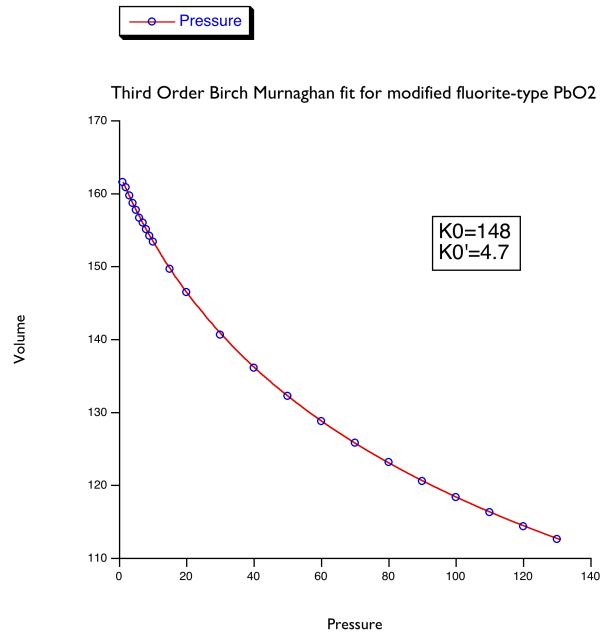


FIGURE 5.14 – Equation d'état type Birch-Murnaghan du 3ème ordre de l'évolution du volume de  $\text{PbO}_2$  type Pyrite ( $\text{FeS}_2$ ,  $\text{Pa}\bar{3}$ ) en fonction de la pression

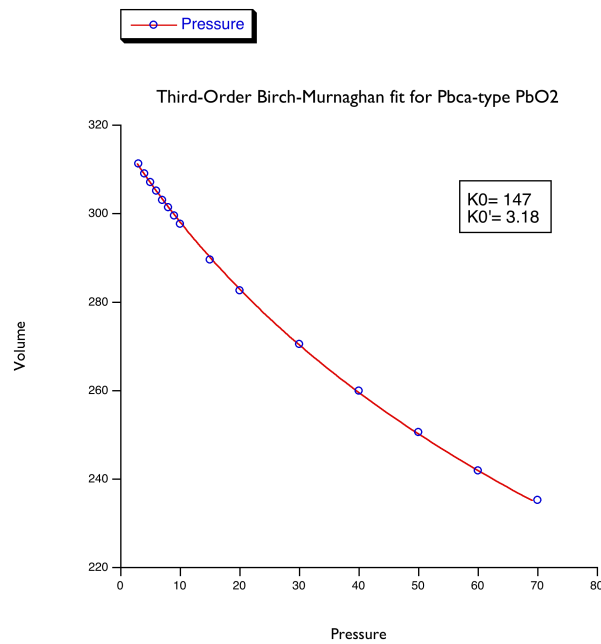


FIGURE 5.15 – Equation d'état type Birch-Murnaghan du 3ème ordre de l'évolution du volume de  $\text{PbO}_2$  type  $\text{ZrO}_2$  (Pbca) en fonction de la pression

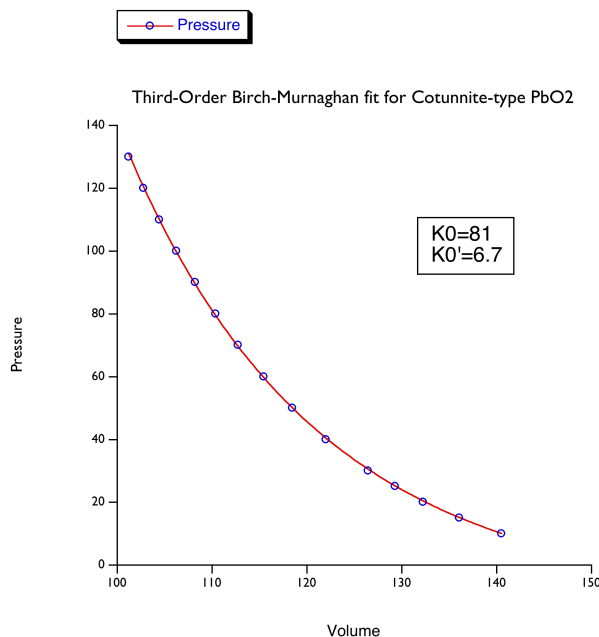


FIGURE 5.16 – Equation d'état type Birch-Murnaghan du 3ème ordre de l'évolution du volume de  $\text{PbO}_2$  type Cotunnite (orthorhombique, Pnam) en fonction de la pression

Phase	Haines et al., (1996)			Birch-Murnaghan troisième ordre				
	Bo	Bo'	Vo	Bo	Bo'	Vo	Ru	Rw
I :Rutile	176(16)	4	83.06	142(1)	3.86(3)	89.15(7)	0.60%	0.48%
I' :CaCl <sub>2</sub>	167(18)	4	83.06	105(8)	3(2)	89.04(13)	1.68%	1.78%
III : fluorite modifiée	223(7)	4	153.06	148(1)	4.7(6)	162.73(8)	0.32%	0.31%
IV : Pbca	180(7)	4	298.52	147(2)	3.18(5)	317	0.95%	0.81%
V : Cotunnite	221(21)	4	133.62	81(2)	6.7(1)	154.1(3)	0.77%	0.65%

TABLE 5.4 – Paramètres d'équations d'état Birch-Murnaghan

A noter que les valeurs expérimentales des paramètres d'équations d'état correspondent à une équation de Birch-Murnaghan de second ordre. D'après le tableau 5.4 ci-dessus, nous trouvons par le calcul des valeurs plus faibles pour les paramètres  $B_0$  pour toutes les structures. Dans l'ensemble, les valeurs calculées des paramètres d'équation d'état sont en accord avec les valeurs expérimentales. Cependant, pour la phase type cotunnite la valeur calculée est beaucoup plus faible que la valeur expérimentale et le paramètre  $B_0'$  calculé est très important ( $>6$ ). Les paramètres d'ajustement d'équations d'état  $R_u$  et  $R_w$  sont les plus élevés pour cette même phase de type cotunnite. Les valeurs calculées  $V_0$  sont légèrement plus fortes que les valeurs expérimentales, mais correspondent assez bien aux  $V_0$  expérimentaux.

Les courbes suivantes représentent les équations d'état obtenues pour les différents

échantillonnages utilisés pour les calculs sur la post-cotunnite.

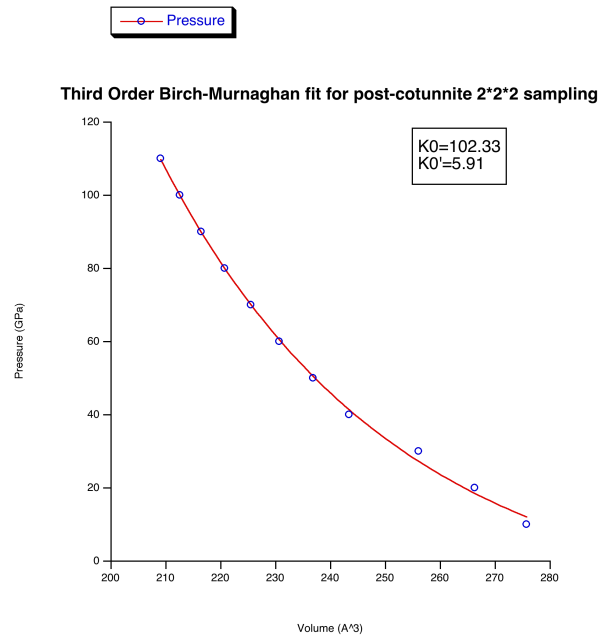


FIGURE 5.17 – Equation d'état type Birch-Murnaghan du 3ème ordre de l'évolution du volume de  $\text{PbO}_2$  type post-cotunnite ( $\text{PbCl}_2$ ) en fonction de la pression avec un échantillonnage 2\*2\*2

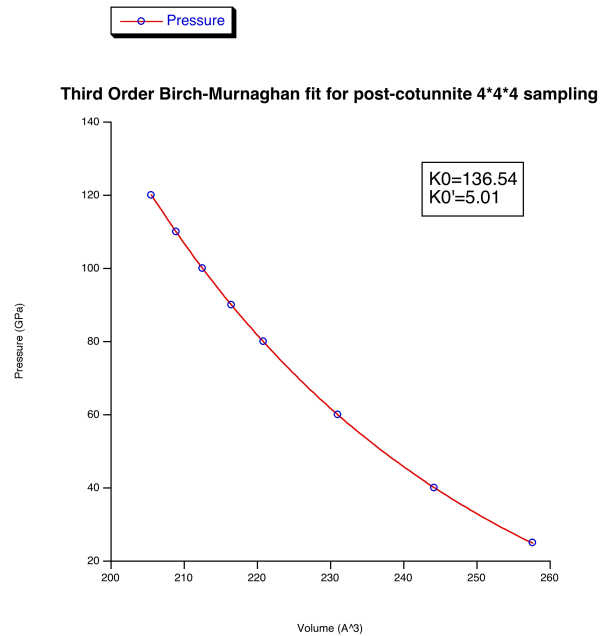


FIGURE 5.18 – Equation d'état type Birch-Murnaghan du 3ème ordre de l'évolution du volume de  $\text{PbO}_2$  type post-cotunnite ( $\text{PbCl}_2$ ) en fonction de la pression avec un échantillonnage 4\*4\*4

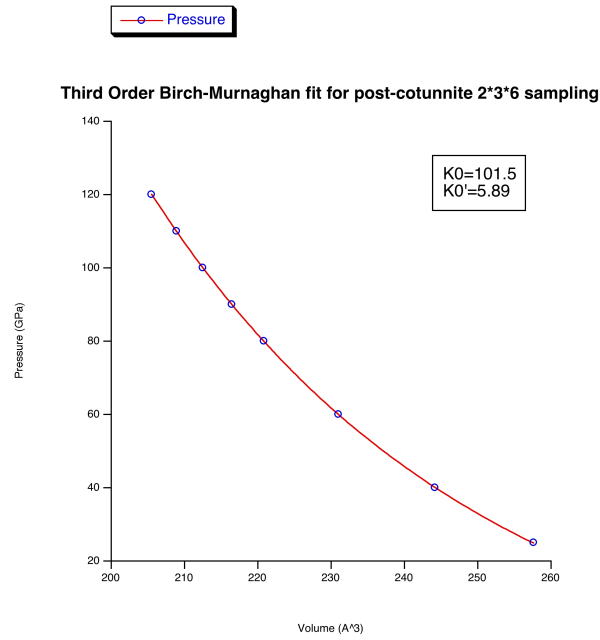


FIGURE 5.19 – Equation d'état type Birch-Murnaghan du 3ème ordre de l'évolution du volume de  $\text{PbO}_2$  type post-cotunnite ( $\text{PbCl}_2$ ) en fonction de la pression avec un échantillonnage 2\*3\*6

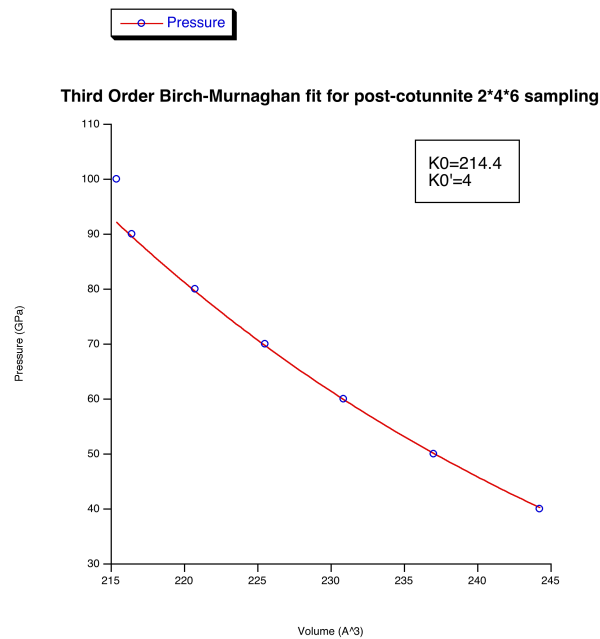


FIGURE 5.20 – Equation d'état type Birch-Murnaghan du 3ème ordre de l'évolution du volume de  $\text{PbO}_2$  type post-cotunnite ( $\text{PbCl}_2$ ) en fonction de la pression avec un échantillonnage 2\*4\*6

Nous pouvons voir que les différentes équations d'état ne présentent pas d'allures inco-

hérentes y compris pour l'échantillonnage  $4*4*4$  qui présentent les plus grandes variations et fluctuations en différence d'enthalpies. Nous n'avons pas à ce jour d'explications de ces résultats. Il apparaît cependant que les échantillonnages  $2*3*6$  et  $2*4*6$  semblent révéler une absence de transition de la cotunnite vers une post-cotunnite (type  $\text{PbCl}_2$ ) puisque la structure cotunnite reste la plus stable des deux structures à des pressions allant jusqu'à 220 GPa. Il est donc possible qu'une telle transitions ne puisse pas être réalisée dans l'oxyde  $\text{PbO}_2$  porté à hautes pressions au moins jusqu'à 220 GPa.

### 5.3.5 Conclusion

Les résultats de calculs obtenus ont permis de confirmer dans l'ensemble les résultats expérimentaux et les transitions de phases observées par [Haines et al. \(1996\)](#) pour  $\text{PbO}_2$ . Les pressions de transition calculées dans l'approximation LDA sont plus faibles que celles mesurées expérimentalement, mais elles sont néanmoins très proches de ces dernières valeurs. Seule la transition de phase vers le polymorphe de type  $\text{ZrO}_2$  de groupe d'espace  $\text{Pbca}$  ortho IV n'a pas été totalement confirmée par les calculs. En effet, on observe que cette structure est toujours plus stable que la structure type fluorite modifiée qui la précède dans la séquence de transition observée expérimentalement. Les effets thermiques peuvent être importants pour que cette transition puisse avoir lieu. Les calculs effectués à  $T=0$  kelvin ne seraient donc pas adaptés pour observer ce type de transition de phase. Les calculs n'ont pas pu permettre de mettre en évidence une transition nette de la phase cotunnite vers aucune des phases candidates. La phase de structure type cotunnite restant plus stable à toutes les pressions que les phases candidates. Néanmoins, nous avons pu voir que les différences d'enthalpie entre la phase cotunnite et la phase post-cotunnite type  $\text{PbCl}_2$  sont assez faibles avec un échantillonnage  $2*4*6$ . Une transition de la phase de type cotunnite reste donc envisageable notamment d'après les observations faites expérimentalement sur  $\text{TeO}_2$  par [Sato et al. \(2005\)](#) qui ont observé une transition à haute pression et température de la phase cotunnite. [Sato et al. \(2005\)](#) n'ont pas été en mesure d'identifier la structure de cette nouvelle phase.

Cette transition pourrait adopter pour les dioxydes un mécanisme de transition différent que celui des autres composés  $\text{AX}_2$  types halogénures et fluorures et pourrait être contrôlée par des effets de température, de cinétique ou thermodynamique.

Il ne sera pas alors possible de prédire et d'observer cette transition de phase par des calculs dans le formalisme de cette étude soit à  $T=0$  Kelvins. Des calculs de dynamique moléculaire semblent donc nécessaires pour proposer et contraindre la structure type post-cotunnite possiblement adoptée par  $\text{PbO}_2$  et les autres composés  $\text{AO}_2$ . En effet, ce type de calcul permettrait de prendre en compte les effets thermiques et cinétiques, ce qui pourrait permettre de favoriser une des phases post-cotunnite candidates par rapport à

la phase cotunnite et donc de mettre en évidence une ou plusieurs transitions de phases. Parallèlement à ces calculs, des expériences de diffraction des rayons X en cellule-diamant à plus hautes pressions sur  $\text{PbO}_2$  et les autres composés  $\text{AO}_2$  permettrait de suivre l'évolution de la structure cotunnite en fonction de la pression et d'observer une possible transition de phase avec ou sans chauffage.





# Conclusion générale



# Conclusion générale

L'objectif général de cette thèse a été d'apporter des informations nouvelles quant à la minéralogie du plomb aussi bien dans la Terre Profonde avec l'étude des réservoirs possibles de plomb dans le manteau terrestre qu'à la surface de la Terre avec l'étude de l'environnement du plomb dans des minéraux analogues aux matrices de stockage des déchets nucléaires. Ce travail de thèse a également présenté un volet axé sur la science des matériaux avec l'étude des transitions de phases à hautes pressions du dioxyde  $\text{PbO}_2$  par le moyen de calculs ab-initio dans le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de densité.

Bien qu'étant un élément majeur en géochimie, peu d'études ont auparavant porté sur la localisation du Pb dans le manteau terrestre et plus généralement sur le Pb à haute pression ; nous avons donc une connaissance limitée sur son comportement et son éventuelle localisation. Par nos expériences à hautes pressions et hautes températures, nous avons pu montrer que dans le manteau inférieur, le Pb pouvait être contenu dans la phase pérovskite alumineuse  $\text{Al-CaSiO}_3$  conjointement avec ses éléments parents U et Th. Les proportions en Pb des mélanges de départ de nos expériences avec jusqu'à 50 mol% de  $\text{PbO}_2$  sont certes très supérieures à la proportion réelle du Pb contenu dans le manteau terrestre. Mais elles nous ont permis de voir que jusqu'à 2 poids% de PbO pouvait être incorporé dans cette phase. Compte tenu des teneurs en Pb du manteau inférieur, on peut donc envisager que tout le Pb présent dans le manteau inférieur puisse être incorporé exclusivement dans la phase pérovskite  $\text{Al-CaSiO}_3$ . De plus, si l'on envisage que les éléments parents du Pb, U et Th soient contenus exclusivement dans la pérovskite  $\text{Al-CaSiO}_3$  comme l'ont montré les études antérieures, on peut raisonnablement envisager que la pérovskite calcique  $\text{CaSiO}_3$  contiennent des quantités importantes de Pb accumulées au cours des temps géologiques suites aux désintégrations de U et Th.

Sur le plan géochimique, ce résultat concorde avec les modèles géochimiques qui font de la pérovskite  $\text{CaSiO}_3$  une source de Pb radiogénique dans le manteau et par conséquent une des sources possibles du réservoir HIMU que l'on trouve en surface dans les basaltes de certaines îles océaniques. Ces modèles géochimiques, en se basant sur le caractère chalcophile du Pb, suggèrent que le Pb radiogénique issu de la pérovskite calcique s'associe avec des fluides riches en soufre issus du noyau et serait ainsi transporté jusqu'à la surface.

Par nos expériences de partage solide-liquide à hautes pressions de mélange de verre de wollastonite et de verre de MORB dopé en Pb avec du FeS, nous avons essayé de voir si l'association entre le Pb et le S envisagée par les modèles géochimiques était possible. Bien que les conditions expérimentales et les analyses indiquent que la fusion du FeS n'ait pas été optimale, nous avons quand même pu voir la formation de phases oxydes contenant du Pb et du S au bout de quelques minutes de synthèse. Bien que nous n'ayons pu voir la formation d'alliage de Pb, Fe et S, dans le mélange de wollastonite dopé au Pb nous avons pu voir la formation d'une phase de composition proche de la pérovskite  $\text{CaSiO}_3$  riche en S et en Fe. La formation de cette phase montre ainsi que le comportement du plomb dans le manteau peut être fortement influencé par le soufre comme le proposent les modèles géochimiques. Des études complémentaires dans les conditions de pressions et de températures du manteau sont donc nécessaires afin de mieux contraindre le comportement du Pb en présence de S.

Nos expériences portant sur l'incorporation du Pb dans la pérovskite  $\text{CaSiO}_3$  ont également pu montrer que la phase CAS  $\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{11}$  a la capacité d'incorporer des quantités importantes de Pb et peut donc constituer également un réservoir de plomb dans le manteau. Du point de vue de la minéralogie du Pb, ceci démontre aussi que l'incorporation par substitution du Pb avec le Ca dans les phases calciques est un processus central. La phase CAS présente dans les plaques en subduction est, d'après des études antérieures ([Akaogi et al., 2008](#)), potentiellement présente jusque dans le manteau inférieur. On peut donc envisager que, dans certaines régions du manteau inférieur, cette phase CAS puisse coexister avec la pérovskite calcique. D'après les coefficients de partages que nous avons mesurés entre ces deux phases qui sont clairement en faveur de la phase CAS, on peut envisager que la phase CAS puisse "capturer" le Pb radiogénique produit par la pérovskite  $\text{CaSiO}_3$ . Ainsi, on peut s'attendre à ce que la phase CAS joue un rôle important dans la minéralogie du Pb dans le manteau terrestre. La résolution du premier paradoxe du Pb proposée par [Murphy et al. \(2003\)](#) qui repose sur un réservoir formé par les phases minérales des plaques en subduction présentes dans la zone de transition est donc appuyée par nos résultats sur la phase CAS qui est un minéral important de ces plaques en subduction. Les expériences sur la phase CAS au contact de  $\text{PbO}_2$  ont également permis la formation de phase type Ca-pv par exsolution de Ca, Al et Si consécutive à l'entrée de Pb dans la CAS. On observe que cette Ca-pv n'incorpore pas de Pb. La présence de U et/ou Th semble donc nécessaire à l'entrée de Pb dans le site de Ca de la phase Ca-pv. On observe également que l'entrée conjointe de U et Th dans la Ca-pv limite l'entrée de Pb dans la phase Ca-pv. L'incorporation de Pb dans la Ca-pv semble donc moins favorisée que les éléments U et Th.

Nous avons pu voir également que le Pb peut facilement former ses propres phases en présence des éléments Al et Si. Au cours de cette étude, nous avons pu ainsi voir que le Pb présente une minéralogie très riche et variée à hautes pressions, notamment par le nombre

de phases oxydes riches en Pb, Al et Si qui ont pu être formées dans nos différents échantillons. Bien qu'étant proche en terme de rayon ionique et de charge, la minéralogie du Pb est assez différente de celle du Ca car nous n'avons par exemple pas obtenu de phase type Pb-CAS ( $\text{PbAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{11}$ ) lors de notre expérience sur la décomposition du feldspath de Pb,  $\text{PbAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  par analogie avec l'anorthite  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  mais plutôt des phases de stœchiométrie nouvelle. Des études complémentaires (TEM, diffraction RX en synchrotron) sur la structure de ces phases restent à entreprendre pour mieux comprendre leur formation et pour déterminer si ces phases peuvent se former dans les modèles de composition de la Terre de type pyrolytique par exemple.

Nous avons étudié l'environnement du Pb dans les minéraux de monazites et zircons analogues aux matrices de stockage de déchets nucléaires. Nous avons pour cela choisi la spectroscopie d'absorption des Rayons X car cette méthode permet de sonder la matière de manière spécifique à un élément et donc permettre de mieux comprendre le comportement à long terme des déchets nucléaires en étudiant l'environnement local autour du Pb élément terminal des désintégrations des éléments radioactifs U et Th. Un des résultats majeurs obtenus est que le Pb se trouve clairement dans tous les minéraux sondés à l'état d'oxydation  $\text{Pb}^{2+}$ . L'analyse préliminaire de composés de référence a permis de mettre en évidence un décalage vers les hautes énergies du seuil d'absorption du Pb entre l'état  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Pb}^{4+}$ . La comparaison des spectres expérimentaux d'échantillons et de composés de référence permet de déterminer l'état d'oxydation du Pb. Les calculs numériques de spectres XANES avec le code calcul FEFF8.4 ont permis de mettre en place un protocole pour le calcul de spectres XAS au seuil  $L_{III}$  du Pb qui donne des résultats valides et reproductibles. La grande variété des composés de référence de Pb étudiés (sulfures, oxydes, carbonates, halogénures, phosphates et silicates) a dans tous les cas permis d'obtenir un bon accord entre les spectres expérimentaux et les spectres calculés. Au-delà de cette étude, ce protocole pourra être envisagé pour reproduire les spectres expérimentaux sur des composés de Pb dans différentes études en minéralogie environnementale. Et, donc permettre une meilleure compréhension de l'environnement autour du Pb dans différents systèmes.

Dans la monazite, les calculs FEFF8.4 nous ont aussi permis de reproduire de manière assez proche le spectre XANES en effectuant une substitution directe du La par le Pb. Ces résultats permettent de voir qu'il est possible d'obtenir des premiers résultats qualitatifs sans relaxation de structure. Des travaux complémentaires sont nécessaires, mais il est hautement probable que par relaxation de la structure, le spectre expérimental soit parfaitement reproduit par calcul à l'aide du logiciel FEFF8.4.

Ces résultats ont été obtenus sur les spectres XANES, l'étude des spectres EXAFS n'a pas été menée complètement du fait de la qualité des spectres enregistrés qui a été gran-

dement affectée par des artefacts expérimentaux (bruits, fluorescence d'éléments traces). Cependant, l'analyse par Ondettes de Cauchy des spectres EXAFS a permis de clairement faire la distinction entre les oscillations du spectre et les artefacts. Ceci a montré une grande variation de la spéciation du Pb dans nos échantillons de monazites. Par rapport à la méthode de réduction des données traditionnelle par Transformée de Fourier, cette technique permet ainsi d'extraire les informations présentes dans un spectre EXAFS de manière plus directe et efficace. Elle facilite également les études sur des composés de type métamictes dont les spectres EXAFS présentent facilement des artefacts de par leurs structures moins structurées du fait des dégâts d'irradiation.

Les calculs sur les transitions de phases à haute pression du dioxyde  $\text{PbO}_2$  ont permis de confirmer certains stades de la séquence de transformation de phase observée expérimentalement par [Haines et al. \(1996\)](#). Les valeurs des pressions de transition trouvées dans le formalisme de la DFT et l'approximation LDA sont très proches des valeurs expérimentales. Les transitions de phases qui n'ont pas été démontrées par le calcul sont vraisemblablement dépendantes d'effets de température et ne peuvent donc pas être infirmées par nos calculs qui ont été effectués à  $T = 0$  Kelvins. Aux pressions maximales étudiées, les calculs sur la transition de phase vers une structure de type post- $\text{PbCl}_2$  ont montré dans l'ensemble que la phase type cotunnite restait plus stable que les différentes phases candidates adoptées par les autres familles de composés  $\text{AX}_2$  type halogénures et fluorures. Pour un des échantillonnages utilisés, le  $2 \times 2 \times 2$ , on voit que la phase post-cotunnite semble plus stable à partir d'une pression de 40 GPa. Cependant, en termes d'énergie, les structures cotunnite et post-cotunnite sont difficiles à distinguer limitant alors la conclusion quant à la stabilité de l'une par rapport à l'autre. Ces observations théoriques restent à vérifier expérimentalement. Néanmoins, ces calculs suggèrent les remarques suivantes :

- soit la prise en compte de la température même pour des transformations ayant lieu à température ambiante est indispensable et dans ce cas les calculs effectués dans ce formalisme et à zéro kelvins ont atteint leur limite pour reproduire ce type de transition.

- soit le processus de transition adopté par les dioxydes est différent de celui des autres familles de composés  $\text{AX}_2$ .

Les travaux récents de [Sato et al. \(2005\)](#) suggèrent que la réponse à cette question peut être une combinaison de ces deux hypothèses. En effet, la transition de phase qu'ils ont observée pour  $\text{TeO}_2$  est obtenue à haute pression et haute température et la nouvelle structure post- $\text{PbCl}_2$  ainsi obtenue présente une structure et un groupe d'espace non identifiés à ce jour. La transition de phase vers une structure de ce type pour les composés dioxydes peut donc être envisagée. Pour identifier la structure de cette phase, des expériences in situ par diffraction des rayons X et spectroscopie d'absorption des rayons X avec un rayonne-

ment synchrotron peuvent permettre de mieux identifier la nouvelle structure adoptée à hautes pressions et hautes températures par  $\text{TeO}_2$ . Des expériences sur des oxydes tel que  $\text{PbO}_2$  à plus hautes pressions peuvent permettre de déterminer s'ils présentent aussi cette nouvelle phase. Il est en effet intéressant de comparer ces oxydes au composé  $\text{TeO}_2$  car ce dernier est un oxyde complexe qui présente une structure différente à pression ambiante et qui possède également une paire libre. D'un point de vue de calcul ab-initio, des calculs de dynamique moléculaire peuvent aider à trouver des structures candidates pour une transition vers une phase type post-cotunnite en prenant en compte les effets de températures et des calculs sur ces structures candidates dans le formalisme DFT-LDA et GGA pourraient permettre de prédire l'éventuelle transition de phase vers une phase type post- $\text{PbCl}_2$  pour les composés dioxydes.

Cette étude a amené de nouvelles informations sur la minéralogie complexe et riche du Pb. Que ce soit en sciences de la Terre sur la localisation du Pb dans le manteau terrestre et le partage du Pb dans les processus géodynamiques animant le manteau. Ou en sciences de l'environnement avec le Pb comme élément fils des actinides U et Th présents dans les déchets nucléaires. Cette étude "pionnière" a révélé une fois de plus l'importance des études sur des composés naturels qui sont de très bons analogues de matrices de stockage sur des temps inaccessibles expérimentalement. Cette étude a aussi montré la force des calculs ab initio pour prédire les transitions de phases pouvant se produire à haute pression dans un composé simple tel que  $\text{PbO}_2$  mais majeur pour la minéralogie du Plomb. Elle a aussi montré l'importance de la température qui est essentielle pour modéliser les processus physiques et chimiques se produisant dans la Terre profonde.





# Bibliographie

- Ahuja, R. and Dubrovinsky, L. S. (2002). High-pressure structural phase transitions in  $\text{TiO}_2$  and synthesis of the largest known oxide. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 14 :10995–10999. [185](#)
- Akaogi, M., Haraguchi, M., Yaguchi, M., and Kojitani, H. (2008). High-pressure phase relations and thermodynamic properties of  $\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{11}$  CAS phase. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. [49](#), [212](#)
- Allègre, C. J. (1969). Comportement des systèmes U-Th-Pb dans le manteau supérieur et modèle d'évolution de ce dernier au cours des temps géologiques. *Earth Planetary Science Letters*, 5 :261–269. [24](#), [41](#)
- Allègre, C. J. (1997). Limitation on the mass exchange between the upper and the lower mantle : the evolving convection regime of the earth. *Earth Planetary Science Letters*, 150(1-2) :1–6. [39](#)
- Allègre, C. J., Dupré, B., and Brévar, O. (1982). Chemical aspects of the formation of the core. *Physical Transactions of the Royal Society of London*, 306 :49–59. [42](#)
- Blöch, P. E. (1994). *Physical Review B*, 50 :17953. [183](#)
- Boehler, R. (1992). Melting of Fe-FeO and Fe-FeS systems at high pressures : Constraints on core temperatures. *Earth Planetary Science Letters*, 111(217-227). [xiv](#), [125](#)
- Carmona, R., Hwang, W. L., and Torrèsani, B. (1997). Characterisation of signals by the ridges of their wavelet transforms. *IEEE Transactions on Signal Processing*, 45 :2586–2590. [87](#)
- Cherniak, D. J., Hanchar, J. M., and Watson, E. B. (2004). Pb diffusion in monazites : a combined RBS/SIMS study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68 :829–840. [56](#)
- Cherniak, D. J. and Watson, E. B. (2001). Pb diffusion in zircon. *Chemical Geology*. [53](#)
- Christensen, A. N., Cox, D. E., and Lehmann, M. S. (1989). A crystal structure determination of  $\text{PbC}_2\text{O}_4$  from Synchrotron X-Ray and Neutron Powder Diffraction Data. *Acta Chemica Scandinavica*, 43 :19–25. [xv](#), [159](#)

- Corgne, A., Allan, N. L., and Wood, B. J. (2003). Atomic simulations of trace element incorporation into the large site of  $\text{MgSiO}_3$  and  $\text{CaSiO}_3$  perovskites<sub>3</sub> and  $\text{CaSiO}_3$  perovskites. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 139 :113–127. [25](#)
- Corgne, A. and Wood, B. J. (2004). Trace element partitioning between majoritic garnet and silicate melt at 25 GPa. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 143-144 :407–419. [25](#)
- Dai, Y. S. and Hughes, J. M. (1989). Crystal-structure refinements of vanadinite and pyromorphite. *Canadian Mineralogist*, 27 :189–192. [xv](#), [157](#)
- D’Antonio, P. and Santoro, A. (1980). Powder neutron diffraction study of chemically prepared  $\beta$ -lead dioxide. *Acta Crystallographica B*, 36 :2394–2397. [xiv](#), [143](#)
- Davaille, A. (1999). Simultaneous generation of hotspots and superswells by convection in a heterogeneous planetary mantle. *Nature*, 402 :756–760. [39](#), [97](#)
- Desgreniers, S. and Lagarec, K. (1999). High-density  $\text{ZrO}_2$  and  $\text{HfO}_2$  : Crystalline structures and equations of state. *Physical Review B*, 59. [185](#)
- Dewhurst, J. K. and Lowther, J. E. (2001). Highly coordinated metal dioxides in the cotunnite structure. *Physical Review B*, 64 :014104. [185](#)
- Downs, R. T., Hazen, R. M., and Finger, L. W. (1995). Crystal chemistry of lead aluminosilicate hollandite : a new high-pressure synthetic phase with octahedral Si. *American Mineralogist*. [xx](#), [102](#), [103](#), [133](#)
- Dubrovinskaia, N. A., Dubrovinsky, L. S., Ahuja, R., Prokopenko, V. B., Dmitriev, V., Weber, H. P., Osorio-Guillen, J. M., and Johansson, B. (2001). Experimental and theoretical identification of a new high-pressure  $\text{TiO}_2$  polymorph. *Physical Review Letters*, 87 :275501. [185](#)
- Dubrovinsky, L. S., Dubrovinskaia, N. A., Swamy, V., Muscat, J., Harrison, N. M., and Johansson, B. (2001). Materials science ; the hardest know oxide. *Nature*, 410 :653–654. [185](#)
- Ewing, R. C. (1992). *Metamict State*. *McGraw-Hill Encyclopedia of Science and Technology*, volume 11, pages 58–61. McGraw-Hill, Inc, 7th edition. [172](#)
- Figueiredo, M. O., Silva, T. P., and Veiga, J. P. (2006). A XANES study of the strutral role of lead in glazes from decorated tiles XVI to XVIII century manufacture. *Applied Physics A*, 83 :209–211. [148](#), [149](#)
- Fiquet, G. (2001). Mineral phases of the earth’s mantle. *Zeitschrift für Kristallographie*, 216 :248–271. [xi](#), [35](#)

- Frei, R., Villa, I. M., Kramers, J. D., F., N. T., Przybylowicz, W. J., Prozeski, W. M., Hofmann, B., and Kamber, B. S. (1997). Single mineral dating by the Pb-Pb step leaching method : assessing the mechanisms. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61 :393–414. [53](#)
- Gabuda, S. P., Kozlova, S. G., Panov, V. V., Erenburg, S. B., and Bausk, N. V. (2005). XANES Pb  $L_{III}$  spectra of mixed-valence compound : minium,  $Pb_3O_4$ . *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 543 :184–187. [148](#)
- Gale, J. D. (1997). GULP - a computer program for the symmetry adapted simulation of solids. *JCS Faraday Trans.*, 93 :629. [186](#)
- Gale, J. D. and Rohl, A. L. (2003). The general utility lattice program. *Mol. simul.*, 29. [186](#)
- Galer, S. J. G. and O’Nions, R. K. (1985). Residence time of thorium, uranium and lead in the mantle with implications for mantle convection. *Nature*, 316 :778–782. [43](#)
- Gasparik, T. (1989). Transformation of enstatite-diopside-jadeite pyroxenes to garnet. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 102 :389–405. [102](#)
- Gautron, L., Fitz Gerald, J. D., Kesson, S. E., A., E. R., and Irifune, T. (1997). Hexagonal ba-ferrite : a good model for the crystal structure of a new high-pressure phase  $CaAl_4Si_2O_{11}$ . *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, (102) :223–229. [26](#), [48](#), [101](#), [113](#)
- Gautron, L., Gréaux, S., Andraut, D., Bolfan-Casanova, N., Guignot, N., and Bouhifd, M. A. (2006). Uranium in the earth’s lower mantle. *Geophysical Research Letters*, 33 :L23301. [25](#), [40](#), [48](#), [59](#), [91](#), [92](#), [93](#), [96](#), [97](#), [101](#), [104](#), [132](#)
- Gautron, L., Kesson, S. E., and Hibberson, W. O. a. (1996). Phase relations for  $CaAl_2Si_2O_8$  (anorthite composition) in the system  $CaO-Al_2O_3-SiO_2$  at 14GPa. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 97 :71–81. [48](#), [64](#), [66](#), [117](#), [120](#)
- Gréaux, S. (2006). *Localisation dans le manteau terrestre de l’Uranium et du Thorium, principales sources de chaleur du globe*. PhD thesis, Université Marne-la-Vallée. [77](#), [91](#), [105](#)
- Gréaux, S., Gautron, L., Andraut, D., Bolfan-Casanova, N., Guignot, N., and Bouhifd, M. (2008a). Experimental high pressure and high temperature study of the incorporation of uranium in Al-rich  $CaSiO_3$  perovskite. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, In Press, Corrected Proof, Available online 27 June 2008. [25](#), [26](#), [40](#), [48](#), [59](#), [91](#), [92](#), [93](#), [95](#), [96](#), [97](#), [100](#), [101](#), [104](#), [132](#)
- Gréaux, S., Gautron, L., Andraut, D., Bolfan-Casanova, N., Guignot, N., and Haines, J. (2008b). Structural characterization of natural  $UO_2$  at pressures up to 82 GPa and temperatures up to 2220K. *American Mineralogist*, 93(7) :1090–1098. [190](#)

- Haines, J., Léger, J. M., and Schulte, O. (1996). The high-pressure phase transition sequence from the rutile-type through to the cotunnite-type structure in  $\text{PbO}_2$ . *J. Phys. : Condes. Matter*, 8 :1631–1646. [28](#), [29](#), [183](#), [184](#), [185](#), [186](#), [188](#), [190](#), [200](#), [206](#), [214](#)
- Haines, J., Léger, J. M., and Schulte, O. (1998). High pressure isosymmetric phase transition orthorhombic lead fluoride. *Physical Review B*, pages 7551–7555. [192](#)
- Hamann, D. R. (1996). Generalized gradient theory for silica phase transitions. *Physical Review Letters*, 76 :660–663. [180](#)
- Hamann, D. R. (1997).  $\text{H}_2\text{O}$  hydrogen bonding in density-functional theory. *Physical Review B*, 55 :R10157–R10160. [180](#)
- Harfouche, M. (2003). *U and Th in radiation damaged ceramics*. PhD thesis, Université Marne-la-Vallée. [137](#), [164](#), [172](#)
- Harfouche, M., Farges, F., Crocombette, J. P., and Flank, A. M. (2005). XAFS and Molecular Dynamics Study of Natural Minerals, Analogues of Ceramics for Nuclear Waste Storage. *Physica Scripta*, T115 :928–930. [164](#), [169](#)
- Hart, S. R. and Gaetani, G. A. (2006). Mantle Pb paradoxes : the sulfide solution. *Contrib Mineral Petrol*, 152 :295–308. [26](#), [45](#)
- Hellfrich, G. R. and Wood, B. J. (2001). The Earth’s Mantle. *Nature*, 412 :501–507. [25](#), [97](#)
- Hill, R. J. (1985). Refinement of the structure of orthorhombic  $\text{PbO}$  (massicot) by rietveld analysis of neutron powder diffraction data. *Acta Crystallographica C*, (41) :1281–1284. [xiv](#), [145](#)
- Hirose, K. and Fei, Y. (2002). Subsolvus and melting phase relations of basaltic composition in the uppermost lower mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, pages 2099–2108. [49](#)
- Hofmann, A. W. (2003). *Treatise on Geochemistry Volume 2 : The Mantle and Core*, volume 2.03, chapter Sampling Mantle Heterogeneity through Oceanic Basalts : Isotopes and Trace Elements, pages 61–101. Elsevier. [xi](#), [26](#), [37](#), [42](#)
- Hohenberg, P. and Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136 :B864–871. [178](#), [180](#)
- Holland, H. D. and Gotfried, D. (1955). The effect of nuclear radiation on the structure of zircon. *Acta Crystallographica*, 8 :291–300. [242](#)
- Idiri, M., Le Bihan, T., Heathman, S., and Rebizant, J. (2004). Behavior of actinide dioxides under pressure :  $\text{UO}_2$  and  $\text{ThO}_2$ . *Physical Review B*, 70 :014113. [190](#)

- Irifune, T., Ringwood, A. E., and Hibberson, W. O. (1994). Subduction of continental crust and terrigenous and pelagic sediments : an experimental study. *Earth Planetary Science Letters*, 126 :351–368. [26](#), [43](#), [48](#)
- Ishibashi, K., Hirose, K., Sata, N., and Ohishi, Y. (2008). Dissociation of CAS phase in the uppermost lower mantle. *Phys. Chem. Minerals*, 35 :197–200. [26](#), [49](#)
- Jeitsko, W. (1968). *Acta Crystallographica B*, 24 :930. [185](#), [191](#)
- Jomard, G., Petit, T., Pasturel, A., Magaud, L., Kresse, G., and Hafner, J. (1999). First-principles calculations to describe zirconia pseudopolymorphs. *Physical Review B*, 59(6) :4044–4052. [185](#)
- Kavner, A., Duffy, T. S., and Shen, G. (2001). Phase stability and density of FeS at high pressures and temperatures : implications for the interior structure of mars. *Earth Planetary Science Letters*, 185 :25–33. [xiv](#), [125](#)
- Kellogg, L. H., Bradford, H. H., and Van der Hilst, R. D. (1999). Compositional stratification in the deep mantle. *Science*, 283 :1881–1884. [25](#), [39](#), [97](#)
- Kohn, W. and Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140 :A1133–1138. [179](#), [180](#)
- Kramers, J., Frei, R., Newville, M., and Kober, B. and Villa, I. (2009). On the valency state of radiogenic lead in zircon and its consequences. *Chemical Geology*, 261 :4–11. [53](#)
- Kramers, J. D. and Tolstikhin, I. N. (1997). Two terrestrial lead isotope paradoxes, forward transport modelling, core formation and the history of the continental crust. *Chemical Geology*, 139 :75–110. [42](#), [44](#)
- Leciejewicz, J. (1961). *Zeitschrift für Kristallographie*, 116 :345. [xv](#), [147](#)
- Léger, J. M., Haines, J., and Atouf, A. (1996). The high-pressure behaviour of the cotunnite and post-cotunnite phase of PbCl<sub>2</sub> and SnCl<sub>2</sub>. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 57 :7–16. [29](#), [185](#)
- Léger, J. M., Haines, J., Atouf, A., Schulte, O., and Hull, S. (1995). High-pressure x-ray and neutron-diffraction studies of BaF<sub>2</sub> : An example of a coordination number of 11 in AX<sub>2</sub> compounds. *Physical Review B*, 52(18). [xvi](#), [192](#), [193](#), [194](#)
- Liu, L. G. (1980). High-pressure phase transformations fo fluorite-type dioxides. *Earth Planetary Science Letters*, 49 :166–172. [29](#)
- Lugli, C., Medici, L., and Saccardo, D. (1999). Natural wulfenite : structural refinement by single X-ray diffraction. *Neues Jahrbuch für Mineralogie*, 6 :281–288. [xv](#), [163](#)

- Lumpkin, G. R. and Ewing, R. C. (1989). Alpha-decay damage in minerals of the pyrochlore group. *Phys. Chem. Minerals*, 16 :2–20. [242](#)
- Malavergne, V., Tarrida, M., Combes, R., Bureau, H., Jones, J., and Schwandt, C. (2007). New high-pressure and high-temperature metal/silicate partitioning of U and Pb : Implications for the cores of the Earth and Mars. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71 :2637–2655. [42](#)
- Matzke, H., Turos, A., and Rabette, P. (1982). Radiation damage its recovery and platinum behavior and lattice location in ion bombarded MgO and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as used for catalytic studies. *Radiation Effects*, 65 :1–9. [243](#)
- McDonough, W. F. and Sun, S. S. (1995). The composition of the earth. *Chemical Geology*, 120 :223–253. [39](#), [96](#)
- Meldrum, A., Boatner, L. A., Weber, W. J., and Ewing, R. C. (1998). Radiation damage in zircon and monazite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(14) :2509–2520. [54](#)
- Monkhorst, H. and Pack, J. (1976). Special points for brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, 13(5188-5192). [186](#)
- Montel, J. M., Foret, S., Veschambre, M., Nicollet, C., and Provost, A. (1996). Electron microprobe dating of monazite. *Chemical Geology*, 131 :37–53. [241](#)
- Munoz, M., Argoul, P., and Farges, F. (2003). Continuous cauchy wavelet transform analyses of EXAFS spectra : a qualitative approach. *American Mineralogist*, 88 :694–700. [86](#), [170](#)
- Muñoz, M., Farges, F., and Argoul, P. (2005). Continuous Cauchy Wavelet Transform analyses of EXAFS spectra : a qualitative approachavelet transform of XAFS Spectra. *Physica Scripta*, T115 :221–222. [86](#), [88](#)
- Murphy, D. T., Collerson, K. D., and Kamber, B. S. (2002). Lamproites from gaussberg, antartica : Possible transition zone melts of archaean subducted sediments. *Journal of Petrology*, 43(6) :981–1001. [43](#)
- Murphy, D. T., Kamber, B. S., and Collerson, K. D. (2003). A refined solution to the first terrestrial Pb-isotope paradox. *Journal of Petrology*, 44(1) :39–53. [43](#), [212](#)
- Ni, Y., Hughes, J. M., and Mariano, A. N. (1995). Crystal chemistry of the monazite and xenotime structures. *American Mineralogist*, 80 :21–26. [54](#)
- Noda, Y., Ohba, S., Sato, S., and Saito, Y. (1983). Change distribution and atomic vibration in lead chalcogenide crystals. *Acta Crystallographica B*, 39 :312–317. [xv](#), [153](#)
- Nozik, J. Z., Fykin, L. E., and Muradjan, L. A. (1976). *Kristallogr.*, 21 :76–79. [xv](#), [151](#)

- Oganov, A. R., Gillan, M. J., and Price, G. D. (2005). Structural stability of silica at high pressures and temperatures. *Physical Review B*, 71 :06104. [184](#), [186](#)
- Oganov, A. R. and Price, G. D. (2005). Ab-initio thermodynamics of MgSiO<sub>3</sub> perovskite at high pressures and temperatures. *The journal of chemical physics*, 122 :124501. [199](#)
- Ohta, K., Hirose, K., Lay, T., Sata, N., and Ohishi, Y. (2008). Phase transitions in pyrolite and MORB at lowermost mantle conditions : Implications for a MORB-rich pile above the core-mantle boundary. *Earth Planetary Science Letters*, 267(1-2) :107–117. [xix](#), [63](#)
- Ono, S., Ito, E., and Katsura, T. (2001). Mineralogy of subducted basaltic crust (MORB) from 25 to 37 GPa and chemical heterogeneity of the lower mantle. *Earth Planetary Science Letters*, 190 :57–63. [24](#)
- Perdew, J. P., Burke, K., and Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77 :3865–3868. [180](#)
- Perdew, J. P., Chevary, J. A., and Vosko, S. H. (1992). Atoms, molecules, solids and surfaces; : Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Physical Review B*, 46(6671-6687). [180](#)
- Quareni, S. and De Pieri, R. (1965). A three-dimensional refinement of the structure of crocoite, PbCrO<sub>4</sub>. *Acta Crystallographica*, 19 :287–289. [xv](#), [161](#)
- Rehr, J. J. and Albers, R. C. (2000). Theoretical approaches to X-Ray Absorption Fine Structure. *Review of Modern Physics*, 72(3) :621–654. [xii](#), [80](#), [141](#)
- Rehr, J. J., Mustre de Leon, J., Zabinsky, S. I., and Albers, R. C. (1991). Theoretical X-Ray Absorption Fine Structure Standards. *J. Am. Chem. Soc.*, P113 :5135. [141](#)
- Ricolleau, A., Fiquet, G., Addad, A., Menguy, N., Vanni, C., Perrillat, J.-P., Daniel, I., Cardon, H., and Guignot, N. (2008). Analytical transmission electron microscopy study of a natural MORB sample assemblage transformed at high pressure and high temperature. *American Mineralogist*, 93(I) :144–153. [64](#)
- Sahl, K. (1974). Verfeinerung der Kristallstruktur von Cerussit, PbCO<sub>3</sub>. *Zeitschrift für Kristallographie*, 139 :215–222. [xv](#), [155](#)
- Sato, T., Funamori, N., Yagi, T., and Miyajima, N. (2005). Post-PbCl<sub>2</sub> phase transformations of TeO<sub>2</sub>. *Physical Review B*, 73 :092101. [206](#), [214](#)
- Sayers, D. E., Stern, E. A., and Lytle, F. W. (1971). New technique for investigating non-crystalline structures : Fourier analysis of the extended x-ray absorption fine structure. *Physical Review Letters*, 27(18) :1204–1207. [81](#), [86](#)



- Seitz, M. G. (1973). uranium and thorium diffusion in diopside and fluoroapatite. *Canergie Inst. Washington Yearb.*, 72 :586–588. [100](#)
- Shannon, R. D. (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica*, A32 :751–767. [xix](#), [28](#), [46](#), [47](#)
- Shieh, S. R., Kubo, A., Duffy, T. S., Prakapenka, V. B., and Shen, G. (2006). High-pressure phases in SnO<sub>2</sub> to 117 GPa. *Physical Review B*, 73 :014105. [184](#)
- Staudigel, H., Davies, G. R., Hart, S. R., Marchant, K. M., and Smith, B. M. (1995). Large scale isotopic Sr, Nd and O isotopic anatomy of altered oceanic crust : DSDP/ODP sites. *Earth Planetary Science Letters*, 130 :169–185. [44](#)
- Stixrude, L. and Bukowinski, M. S. T. (1993). Thermodynamic analysis of the system MgO-FeO-SiO<sub>2</sub> at high pressure and the structure of the lowermost mantle. *Evolution of the Earth and Planets, Geophysical Monograph*, IUGG :131–141. [199](#)
- Tackley, P. J. (2000). Mantle convection and plate tectonics : towards an integrated physical and chemical theory. *Science*, 288. [xi](#), [38](#)
- Taura, H., Yurimoto, H., Takumi, K., and Sueno, S. (2001). Trace element partitioning between silicate perovskites and ultracalcic melt. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 124 :25–32. [25](#), [40](#), [45](#), [47](#), [132](#)
- Tolstikhin, I. N. and Hofmann, A. W. (2002). Generation of long-lived primitive mantle-reservoir during late stage of earth accretion. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(15A) :A779. [24](#)
- Tribaudino, M., Benna, P., Bruno, E., and Hanfland, M. (1999). High pressure behaviour of lead feldspar PbAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. *Phys. Chem. Minerals*, 26 :367–374. [120](#)
- Tsuchiya, J., Tsuchiya, T., and Tsuneyuki, S. (2005). First principles study of hydrogen bond symmetrization of phase d under pressure. *American Mineralogist*, 90 :44–49. [180](#)
- Tsuchiya, T. and Kawamura, K. (2001). Systematics of elasticity : Ab initio study in b1-type alkaline earth oxides. *Journal of Chemical Physics*, 114 :10086–10093. [181](#)
- Tsuchiya, T., R., C., and Tsuchiya, J. (2004a). First principles determination of the phase boundaries of high-pressure polymorphs of silica. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 31 :L11610. [181](#)
- Tsuchiya, T., Tsuchiya, J., Umemoto, K., and Wentzcovitch, R. M. (2004b). Phase transition of MgSiO<sub>3</sub> perovskite in the Earth's lower mantle. *Earth Planetary Science Letters*, 224 :241–248. [181](#)

- Turcotte, D. L., Paul, D., and White, W. M. (2001). Thorium-Uranium systematics require layered mantle convection. *Journal of Geophysical Research*, 106((B3)) :4265–4276. [96](#)
- Van der Hilst, R. D., Engdhal, R., Spakman, W., and Nolet, G. (1991). Tomographic imaging of subducted lithosphere below northwest pacific island arcs. *Nature*, 353 :37–43. [38](#)
- Weber, W. J., Turcotte, R. P., and Roberts, F. P. (1982). Radiation damage from alpha decay in ceramic nuclear waste forms. *Radioactive Waste Management*, 2(3) :295–319. [243](#)
- Williams, Q. and Jeanloz, R. (1990). Melting relations in the iron-sulfur system at ultra-high pressures : implications for the thermal state of the Earth. *Journal of Geophysical Research*, 95 :19299–19310. [xiv](#), [125](#)
- Winterer, M. (1996). Xafs, a tool for data analysis, reference and tutorial. *Gxafs Manual*. [83](#)
- Wood, B. J., Blundy, J. D., and Robinson, J. A. C. (1999). The role of clinopyroxene in generating U-series disequilibrium during mantle melting. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63 :1613–1620. [27](#)
- Wu, X., Qin, S., and Wu, Z. (2006). First-principles study of structural stabilities, and electronic and optical properties of CaF<sub>2</sub>. *Physical Review B*, 73 :134103. [192](#), [193](#)
- Yurimoto, H., Kogiso, T., Abe, K., Barszczus, H. G., Utsunomiya, A., and Maruyama, S. (2004). Lead isotopic compositions in olivine-hosted melt inclusions from HIMU basalts and possible link to sulfide components. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 146 :231–242. [xi](#), [26](#), [40](#), [45](#), [46](#), [47](#), [132](#), [133](#)
- Zhang, M., Boatner, L. A., Salje, E., and Ewing, R. C. (2008). Pb irradiation of synthetic zircon ZrSiO<sub>4</sub> : Infrared spectroscopic investigation. *American Mineralogist*, 93 :1418–1423. [53](#)
- Zindler, A. and Hart, S. R. (1986). Geochemical geodynamics. *Earth Planetary Science Letters*, 14 :493–571. [44](#)



## Annexe A

# Publications et Communications

### *Publication*

J Dubrail, F Farges, L Gautron, M Harfouche, C Borca, and D Grolimund (2009)

Pb in naturally irradiated monazites and zircons

*American Institute of Physics : proceeding of XAFS14 conference Camerino, Italy*  
(voir pages suivantes)

### *en Préparation*

S Gréaux, J Dubrail, L Gautron, N Bolfan Casanova, D Andrault

Experimental study of U and Th content of aluminous  $\text{CaSiO}_3$  perovskite at high pressure and high temperature

J Dubrail, L Gautron, S Gréaux, A Oganov, A Markovits

Theoretical study of  $\text{PbO}_2$  high-pressure crystal structure transformations

### *Communication Orale*

J Dubrail, S Gréaux, L Gautron, D Andrault, N Bolfan-Casanova (2006)

Etude expérimentale à HP-HT de l'incorporation de U, Th et Pb dans des phases silicatées du manteau terrestre

*Forum du Réseau Hautes Pressions - Monthieux 2006*

(voir pages suivantes)

J Dubrail, S Gréaux, L Gautron (2007)

Incorporation of Pb in silicate of phases of the Earth's Mantle

*Third Knowledge based Materials Marie Curie Summer School - Estremoz, Portugal 2007*

Présentation disponible en ligne sur le site : <http://www.materialsknowledge.org/>

## Pb in naturally irradiated monazites and zircons

J Dubrail<sup>1</sup>, F Farges<sup>2</sup>, L Gautron<sup>1</sup>, M Harfouche<sup>3</sup>, C Borca<sup>3</sup> and D Grolimund<sup>3</sup>

1. Laboratoire des Géomatériaux, Université Paris-Est Marne-la-Vallée, Champs-sur-Marne, France
2. Laboratoire de minéralogie et cosmochimie du Muséum et UMR CNRS 7202 Muséum National d'Histoire Naturelle, Paris, France and Dept. of Environmental and Geological Sciences, Stanford University, USA
3. Swiss Light Source, Institut Paul Scherrer, Villingen, Switzerland

[dubrail.julien@gmail.com](mailto:dubrail.julien@gmail.com)

**Abstract.** Pb-L<sub>III</sub> edge XANES and  $\mu$ -XAFS experiments (bulk and  $\mu$ -focalised) were performed to evaluate the speciation of radiogenic Pb in naturally irradiated monazites (ideally LaPO<sub>4</sub>) and zircons (ideally ZrSiO<sub>4</sub>) minerals after ca. one billion years. XANES spectra show that Pb is divalent in all the samples investigated. But large variation in the speciation of Pb has been evidenced from monazites to zircons. Ab-initio calculations (FEFF8.4) were preliminary tested in a set of Pb-sulfide, oxide, carbonate, phosphate and silicate minerals and converged using Dirac-Hara exchange potentials. In monazite, XANES spectra calculations results are consistent with Pb substituting to La.

### 1. Introduction

Monazites ((La,Ce,Nd,Th,U)PO<sub>4</sub>) and zircons ((Zr,U,Th)SiO<sub>4</sub>) are materials of broad interest in environmental and Earth sciences. Naturally enriched in U and Th actinides, they have demonstrated to be highly resistant to radiation and chemical damages [1-3]. Therefore, they are both envisaged for the long-term immobilization of actinides arising from high-activity nuclear wastes. Moreover, natural metamict samples which have withstood the highest doses of irradiation can be used as surrogates to model the long-term behaviour of the proposed waste forms. Due to annealing, monazites are able to recover from radiation damages (leading to the aperiodic metamict state) caused by minor amounts of U, Th and their daughter products radioactive decays accumulated over geological period of times (>10<sup>8</sup> years). In contrast, zircon is much more sensitive to natural irradiation and does not recover from radiation damages. Structural environments around U and Th in metamict minerals are well reported but questions remain regarding Pb their ultimate decay product [4-5]. The examination of the speciation of Pb in natural surrogates and the effects of Pb presence on their structures will provide crucial information for predicting the long-term stability of these ceramics, exposed to intense radiation damages.

The behaviour of Pb is also of importance in geochemistry as monazites and zircons are extensively used for U-Th-Pb isotopic ratios datations. And, we can reasonably expect that the environment around radiogenic Pb is different than that of non-radiogenic Pb as natural zircons and

monazites concentrate U and Th during growth and tend to reject Pb due to its size, so most Pb in zircons and monazites is produced in situ from decay.

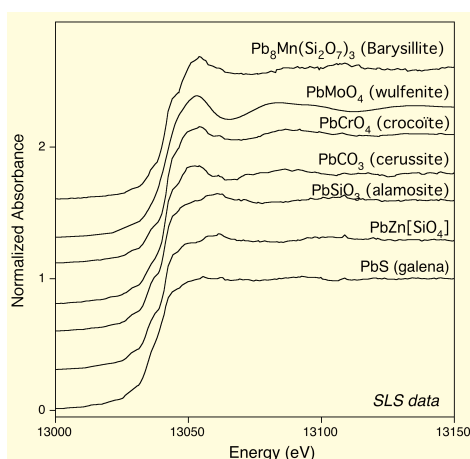
## 2. Experimental

A series of natural monazites and zircons from various localities across the world (Brazil, Madagascar, Norway, Sri Lanka, and U.S.A.) and with various degrees of irradiation was collected. The irradiation degree was characterized using different techniques (X-ray diffraction, electron microprobe). From this initial batch, samples with significant amount of Pb (100-5000 ppm range) were selected for further examination. A series of Pb-sulfide, oxide, carbonate, phosphate and silicate minerals was also examined as references to help the interpretation of the XANES spectra. Pb-L<sub>III</sub> edge XANES experiments and  $\mu$ -XAFS experiments (bulk and  $\mu$ -focalised) were conducted at 293 K at the SSRL (USA) beamline 11-2 and at the SLS (Switzerland) beamline X05, respectively; using for both Si (111) monochromators and single-element Si detectors and a 32-element solid state Ge detector at SLS. Energetic resolution is  $\sim 7$  eV at 13 keV. Lateral resolution for XAFS experiments varied from  $\sim 1$  mm<sup>2</sup> (SSRL) to 15  $\mu$ m<sup>2</sup> (SLS). The Pb contents of the samples were too low for collecting proper EXAFS spectra given the beamtime obtained and the high ionicity of the Pb-O bond which makes the EXAFS significantly noisier especially in highly disordered systems such as our metamict minerals. XAFS spectra were reduced using the XAFS 3.1 package [6], using standard default procedures.

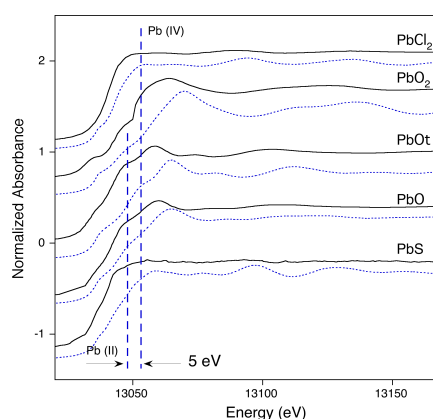
Ab-initio calculations (FEFF8.4) [7] were beforehand tested on a set of reference crystalline Pb-compounds, using default conditions except for the potentials. Actually, the Dirac-Hara potentials reproduce the best the features of the experimental XANES spectra at the Pb-L<sub>III</sub> edge.

## 3. Results and discussion

Figures 1 and 2 show the normalized XANES spectra for selected Pb-model compounds. Between all the Pb-compounds that we examined, the dioxide PbO<sub>2</sub> is the only one in which Pb is in Pb<sup>4+</sup> oxidation state. In Figure 2, we can see an edge energy shift toward higher energies with increasing redox state when we compare the position of the PbO<sub>2</sub> XANES edge to the other compounds in Pb<sup>2+</sup> oxidation state. This relative shift in energy is about 7 eV. This energy shift was also observed in the theoretical XANES spectra calculated with the FEFF8.40 package with a value of about 5eV (see Figure 2).

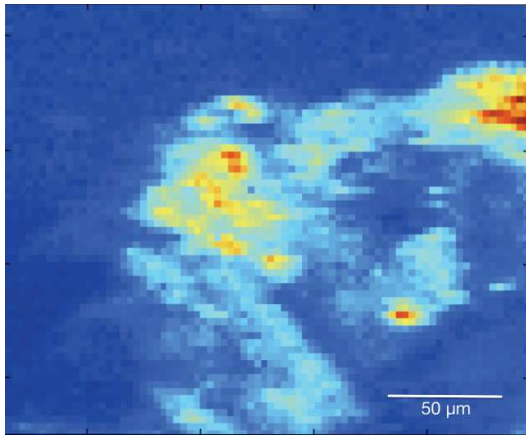


**Figure 1** Normalized Pb-L<sub>III</sub> edge XANES spectra for selected crystalline Pb-bearing model compounds, obtained at SLS ( $\mu$ -mode).

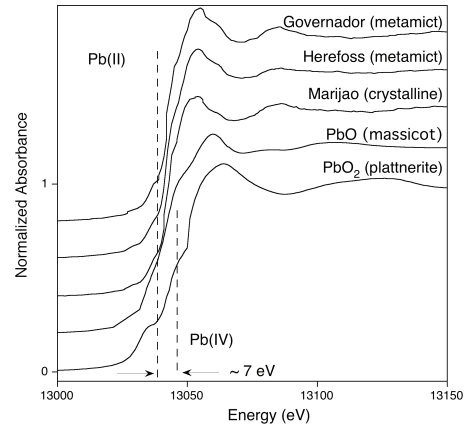


**Figure 2** Theoretical Pb-L<sub>III</sub> XANES spectra for selected model compounds (dotted lines), compared to the experiment (solid lines).

Despite slight discrepancies on a few reference compounds between experimental data and calculated spectra, we can see that the calculations with FEFF8.40 reproduce very well the spectra of different type of Pb compounds, including “chemical shift”.

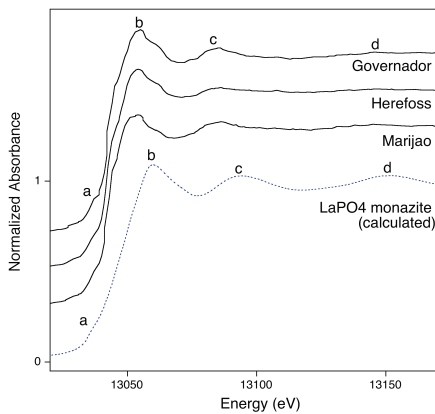


**Figure 3** Example of Pb-L $\alpha$  mapping of a natural monazite from Marijao (Madagascar). Each pixel is 3x3 (HxL)  $\mu$ m in size.

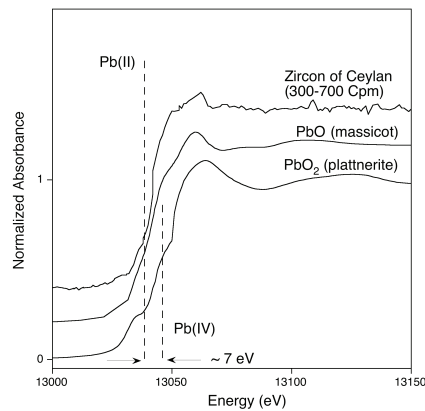


**Figure 4** Normalized Pb-L $_{III}$  edge XANES spectra on natural monazites, as compared to PbO and PbO $_2$ .

On the monazites and zircons samples, we collected  $\mu$ -XANES spectra at SLS. Figure 3 shows a map of Pb-L $\alpha$  fluorescence of Pb in a monazite from Marijao (Madagascar). Note the presence of “hot spots” of lead, suggesting that its distribution is heterogeneous. The maps obtained for monazites and zircons show that the Pb concentration is variable throughout the samples. If “hot spots” were probed by  $\mu$ XANES, “background spots” could not be probed because the  $\mu$ XANES were too noisy to be interpreted.



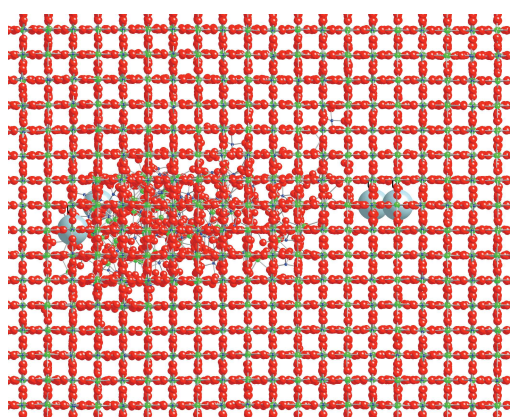
**Figure 5** Experimental XANES for monazites compared to a theoretical XANES of a LaPO $_4$  monazite in which the absorbing central atom was replaced by Pb.



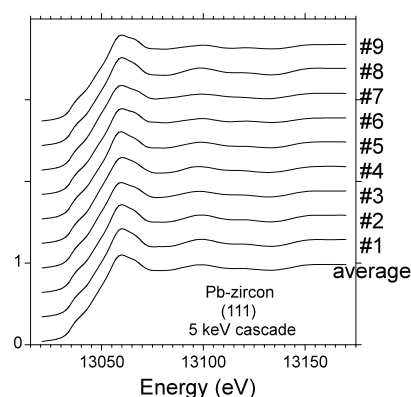
**Figure 6** Normalized Pb-L $_{III}$  edge XANES spectra for natural zircon from Ceylan obtained at SLS.

We then compared the  $\mu$ -XANES collected for these “hot spots” with the XANES for reference compounds. In all the natural samples examined, Pb is in Pb $^{2+}$  oxidation state (see figure 4). In the XANES spectra of the monazites, we cannot draw any major difference between the metamict monazites from Governador (Brazil) and Herefoss (Norway) with the monazite from Marijao (Madagascar), which is crystalline. The same observation was previously made with Th-L $_{III}$  edge XAFS spectra the parent nuclide of Pb in monazites [4]. This might be due to the highly distorted structure of monazite around these atoms, which limits the impact of radiation damage. This is

particularly efficient for Pb which ionic radius is much higher than that of its “father” Th (1.29 vs. 1.05 Å). No decent EXAFS signal could be collected, unfortunately, because of the high amounts of relatively heavy rare-earth elements (such as Sm, Eu, Y, Lu) as compared to Pb, which enhance unwanted fluorescence signals. FEFF calculations were then performed on monazite in which the central La atom was replaced by a Pb atom (Figure 5). The experimental XANES spectra are consistent with Pb substituting to La in monazite despite the average Pb-O distances are likely to be longer as compared to the average La-O distance (resulting in a shift in the position of features c and d on Figure 6 towards lower energies). We then need to relax the structure around La to accommodate Pb in monazite. In zircons, the quality of the data collected is highly affected by noise. Still, Pb is clearly in the +II redox state in all the zircons studied (Figure 6). Further EXAFS investigations are needed to better constrain the structural and local environment around Pb and better understand the effect of the incorporation of Pb cations in the structure of those metamict minerals.



**Figure 7** 3D view of a zircon with its 5 keV cascade along (111) in the middle area. Large grey spheres are the U atoms probed.



**Figure 8** FEFF-computed Pb-L<sub>III</sub> edge XANES spectra for the various spots of the simulation shown on Figure 7.

#### 4. Conclusion

Experimentally speaking, the XANES spectra for radiogenic lead in monazites and zircons show that Pb is always divalent. Also, its local structure of lead does not drastically vary with radiation damage as Pb is radiogenic and does not seem to be affected by other decays. No clear EXAFS spectra could be collected in those complex samples. Thanks to the use of various types of Pb model compounds studied (sulfides, oxides etc), the best conditions to reproduce Pb-L<sub>III</sub> edge XANES spectra were obtained by using Dirac-Hara exchange and correlation potentials. Based on this, we could compute a XANES spectra for Pb substituted to La in monazite that is not exactly like the experiment but close to it. XANES calculations around Pb in atomic models computed using molecular dynamics simulations of having undergone 5 keV cascades are also underway (based on [4,8]) (Figures 7 and 8) to compare with our experiments.

#### References

- [1] Ewing R C 1999 Proc. Natl. Acad. Sci. USA **96** 3432-39
- [2] Meldrum A, Boatner L A, Weber W J and Ewing R C 1998 *Geochim. et Cosmochim. Acta* **62** 2509-20
- [3] Trocellier P, Delmas R 2001 *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* 2001 **181** 408-412
- [4] Harfouche M, Farges F, Crocombette J P and Flank A M 2005 *Physica Scripta* **115** 928
- [5] Farges F, Calas G 1991 *American Mineralogist* **76** 60
- [6] Winterer M 1997 *J. Physique IV* **7** 243-4
- [7] Ankudinov A L, Ravel B, Rehr J J and Conradson S D 1998 Phys. Rev. B **58** 7565-76
- [8] Crocombette J P, Ghaleb D 1998 J. Nucl. Mater. **257**, 282



## Etude expérimentale à HP-HT de l'incorporation de U, Th et Pb dans des phases silicatées du manteau terrestre

Julien Dubrail<sup>a</sup>, Steeve Gréaux<sup>a</sup>, Laurent Gautron<sup>a</sup>, Denis Andrault<sup>b</sup>, Nathalie Bolfan-Casanova<sup>c</sup>

a- Laboratoire des Géomatériaux, Université de Marne-la-Vallée, Champs-sur-marne

b- Département des Géomatériaux, Institut de Physique du Globe de Paris, Paris

c- Laboratoire Magmas et Volcans, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand

Environ 70% du flux de chaleur à la surface de la Terre (estimé à 44 TW), provient de la désintégration radioactive des actinides  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  et  $^{232}\text{Th}$  (Hellfrich and Wood, 2001). L'essentiel de cette chaleur radioactive est produite dans le manteau terrestre, et on sait que 55 % en masse de U et Th du globe est contenu dans le manteau inférieur. Cependant, la localisation des actinides sources de chaleur n'est encore pas connue, alors qu'elle est essentielle pour contraindre le fonctionnement thermique et géodynamique du globe. .

Trois isotopes du plomb  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  et  $^{208}\text{Pb}$  sont les produits ultimes des désintégrations radioactives de  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  et  $^{232}\text{Th}$ . Et, bien que nécessitant des périodes d'ordre géologique, on peut raisonnablement s'attendre à ce que les désintégrations radioactives des actinides parents U, Th aient produites des quantités significatives de Pb dans le manteau. Ce qui a pu aboutir à la formation de réservoirs de plomb et ceci a d'importantes implications pour les processus géodynamiques. Jusqu'à présent la localisation du plomb dans le manteau terrestre n'a pas encore été contrainte.

Le cation  $\text{Ca}^{2+}$  est le plus volumineux parmi les éléments majeurs figurant dans la composition du globe (Shannon, 1973). Des éléments volumineux tels que U, Th et Pb sont donc susceptibles d'être incorporés dans le site de  $\text{Ca}^{2+}$  des phases calciques du manteau. Par des réactions solide-solide à HP-HT en presse multi-enclumes nous avons étudié plusieurs phases du manteau susceptible d'accueillir U, Th et Pb :

-La perovskite calcique  $\text{CaSiO}_3$  (Ca-pv) qui est la 3<sup>ème</sup> phase majeure du manteau inférieur et l'hôte principal du Ca dans cette partie du manteau.

- Le diopside et la phase CAS  $\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{11}$  présents dans le manteau supérieur et dans les plaques en subduction respectivement.

Les conditions HP-HT ont été réalisées à l'aide de la presse multi-enclumes du Laboratoire Magmas et Volcans de Clermont-Ferrand (instrument national CNRS-INSU). Les mélanges de départ ont été placés dans des capsules de Pt, le chauffage a été réalisé avec un four de  $\text{LaCrO}_3$ . La température a été mesurée à l'aide d'un thermocouple en alliage W/Rh 5-26%.

Les montages utilisés ont été le 14M et 10/4. Le 14/M a été utilisé pour les expériences sur le diopside et la CAS. Les conditions de pression et de température avec ce montage ont été de  $P=14\text{GPa}$  et  $T=1500^\circ\text{C}$  dans les conditions de formation de la CAS (Gautron et al., 1999). Le 14M a également servi à  $P=8\text{GPa}$   $T=1300^\circ\text{C}$  dans les conditions du manteau supérieur du diopside (Wood et al., 1999).

Avec le montage 10/4, les conditions P, T produites ont été de  $P=18-17\text{GPa}$  et  $T=1700^\circ\text{C}$  dans le champ de stabilité de la perovskite :  $P>16\text{GPa}$   $T>1550^\circ\text{C}$ . Pour favoriser la diffusion des cations de U, Th ou Pb, les expériences ont été réalisées sur des durées allant jusqu'à 12h, ce qui est très long pour ce type d'expérimentation. Les résultats obtenus montrent que la presse multi-enclumes est un bon outil pour ce type d'expérience.

Les échantillons trempés et décomprimés ont été ensuite analysés au moyen des techniques standard de la minéralogie physique : Microscopie Electronique Analytique à Balayage (MEAB), Microsonde Electronique (ME). Des expériences de micro-diffraction des rayons X ont aussi été réalisées afin d'obtenir des informations structurales sur nos échantillons de presse multi-enclumes et de déterminer les effets de l'incorporation des éléments lourds sur la structure des phases hôtes. Ces analyses ont été faites à l'application support département de BRUCKER

NONIUS BV (Delft, Pays-Bas) avec un diffractomètre à poudres D8 DISCOVER (Debye-Scherrer) équipé avec un détecteur HI-STAR (résolution : 1024 x 1024 pixels). Les rayons X ont été générés par un tube de cuivre de 2.2 kW ( $\lambda = 1.5754 \text{ \AA}$ ) et le diamètre de faisceau est de 100  $\mu\text{m}$ . Le temps d'exposition était de 1h. Le logiciel GADDS a été utilisé pour collecter les clichés de diffraction. Et, à l'aide du logiciel GSAS, des raffinements de structure par les méthodes Rietveld et Le Bail ont été réalisés sur ces clichés.

Les matériaux de départ utilisés ont été l'uraninite naturelle  $\text{UO}_2$ , la thorianite synthétique  $\text{ThO}_2$ , un verre de composition grossulaire  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  (Gr) qui se transforme à HP HT en pérovskite  $\text{CaSiO}_3$  et corindon  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nécessaire à la compensation de charges qui doit accompagner les substitutions du calcium par U, Th ou Pb, du  $\text{PbO}_2$  synthétique, un verre de composition  $\text{PbAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  et du diopside naturel  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ . Les principaux résultats obtenus ont été les suivants :

Les analyses en MEAB et ME sur le premier échantillon  $\text{UO}_2 + \text{ThO}_2 + \text{Gr}$  en 10/4 montrent que jusqu'à 5 atome % de U+Th ont été incorporé dans la pérovskite  $\text{CaSiO}_3$  alumineuse. Ce qui en fait l'hôte essentiel des actinides du manteau inférieur. Les résultats de  $\mu$ -diffraction montrent que cette phase garde une structure pérovskite de type tétragonale, groupe d'espace  $\text{P4}/\text{mmm}$ .

Les analyses sur le deuxième échantillon  $\text{UO}_2 + \text{PbO}_2 + \text{Gr}$  ont montré qu'au bout de 6 heures de chauffage à  $1500^\circ\text{C}$ , l'uranium avait totalement incorporé la pérovskite calcique alors que la diffusion du plomb était incomplète. Du fait de sa taille, le plomb semble diffuser plus lentement. On peut pourtant dégager une nette tendance : le plomb s'incorpore certes dans la Ca-pérovskite mais le coefficient de partage est très nettement en faveur de la CAS :

$$D_{Pb} = \frac{[\text{Pb}]_{\text{Ca-pv}}}{[\text{Pb}]_{\text{CAS}}} = 0,2$$

Le site du calcium étant dodécaédrique dans ces deux phases, il reste à expliquer quelle différence structurale favorise l'entrée du plomb dans la CAS plutôt que dans la Ca-pv. On observe également la formation d'une phase de composition stoechiométrique proche de  $\text{PbAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ . Nous présentons les résultats préliminaires sur le comportement à haute pression du feldspath de plomb  $\text{PbAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , une phase proche de l'anorthite  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  qui est connue pour former à hautes pressions la phase CAS  $\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{11}$ . Le comportement du plomb vis-à-vis du diopside (qui est la phase calcique majeure du manteau supérieur et qui pourrait donc être une phase hôte pour le plomb) est également présenté.

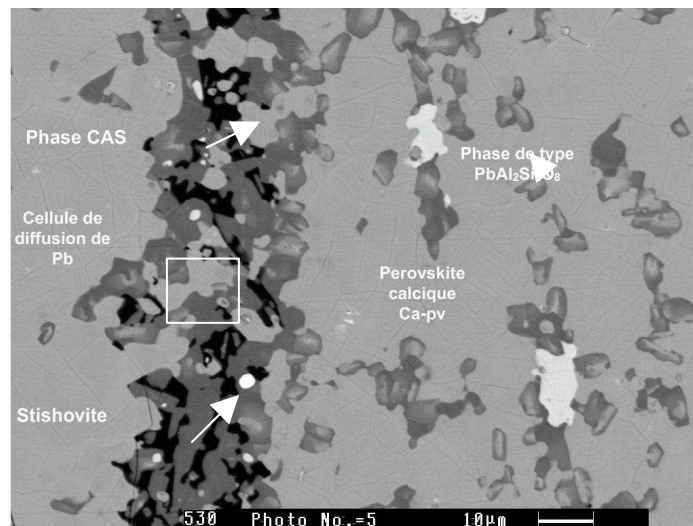


Photo MEB : Vue en détail des phases de l'échantillon  $\text{UO}_2 + \text{ThO}_2 + \text{Gr}$ , 18GPa -  $1700^\circ\text{C}$ , 6h

Références :

- Hellfrich, G. R. & Wood, B. J. The Earth's mantle. *Nature* **412**, 501-507 (2001).
- Wood, B. J., Blundy, J. D. Robinson, A. C. The role of clinopyroxene in generating U-series disequilibrium during mantle melting. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 1613-1620 (1999).
- Rubie, D. C. Characterising the sample environment in multi-anvil high-pressure experiments. *Phase transitions* **68**, 431-451 (1999).
- Gautron, L., Angel, R. J. & Miletich, R. Structural characterisation of the high-pressure phase  $\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{11}$ . *Phys. Chem. Minerals* **27**, 47-51 (1999).
- Tribaudino, M., Benna, P., Bruno, E., Hanfland, M., High pressure behaviour of lead feldspar ( $\text{PbAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ). *Phys. Chem. Minerals* **26**, 367-5374 (1999).

## Annexe B

# fichier de calcul FEFF utilisé pour les références cristallines de Pb

Le fichier feff.inp présenté ici a été utilisé pour le composé PbO type massicot. Les paramètres de ce fichier ont été utilisés pour tout nos calculs sur les composés de référence de Pb et pour nos calculs sur la monazite LaPO<sub>4</sub>.

Printed: vendredi 16 octobre 2009 11:42:01

```
* This feff8 input file was generated by Atoms 3.0.1
* Atoms written by and copyright (c) Bruce Ravel, 1998-2001

TITLE PbO massicot - Hill, R.J. Refinement of the structure of orthorhombic Pb O (massicot)

* Pb L3 edge energy = 13035.0 eV
EDGE      L3
S02       1.0

* (1)
* 1er run
*      pot      xsph  fms   paths genfmt ff2chi
*CONTROL  1      1      1     1     1     1

* runs d'apres (etoiler celle d'au dessus)
*      pot      xsph  fms   paths genfmt ff2chi
CONTROL  0      0      1     1     1     1

PRINT     1      0      0     0     0     0

*** ixc=0 means to use Hedin-Lundqvist
*      ixc [ Vr Vi ]
EXCHANGE  3

*** Radius of small cluster for
*** self-consistency calculation
*** A sphere including 2 shells is
*** a good choice
*** l_scf = 0 for a solid, 1 for a molecule
*      r_scf [ l_scf  n_scf  ca ]
SCF       4.0

*** Upper limit of XANES calculation.
*** This *must* be uncommented to
*** make Feff calculate full multiple
*** scattering rather than a path expansion
*      kmax [ delta_k delta_e ]
XANES    6.0

*** Radius of cluster for Full Multiple
*** Scattering calculation
*** l_fms = 0 for a solid, 1 for a molecule
*      r_fms      l_fms
FMS      3.6  0

* (2) ajuster la taille du cluster d'atomes a consieder dans le calcul
```

Printed: vendredi 16 octobre 2009 11:42:01

\*\*\* Energy grid over which to calculate

\*\*\* DOS functions

```
*      emin  emax  eimag
* LDOS   -30   20   0.1
```

\*\*\* for EXAFS: RMAX 10.0 and uncomment

\*\*\* the EXAFS card

RPATH 0.1

\*EXAFS 20

\* (3) VERIFIER QUE l\_scmt et l\_fms sont = à -1

POTENTIALS

```
*      ipot   Z  element          l_scmt  l_fms  stoichiometry
      0    82   Pb              -1      -1      0.001
      1    82   Pb              -1      -1      4
      2     8    O              -1      -1      4
```

ATOMS \* this list contains 215 atoms

```
*      x          y          z      ipot  tag      distance
0.00000  0.00000  0.00000  0     Pb      0.00000  0
2.14745  0.56716  0.00000  2     O      2.22108  1
0.55984 -2.17804  0.00000  2     O      2.24884  2
0.55984 -0.43978  2.37640  2     O      2.48075  3
0.55984 -0.43978 -2.37640  2     O      2.48075  4
0.55984  3.31236  0.00000  2     O      3.35934  5
0.00000 -2.61782  2.37640  1     Pb      3.53557  6
0.00000 -2.61782 -2.37640  1     Pb      3.53557  7
2.70729  0.12738  2.37640  1     Pb      3.60457  8
2.70729  0.12738 -2.37640  1     Pb      3.60457  9
0.00000  2.87258  2.37640  1     Pb      3.72814 10
0.00000  2.87258 -2.37640  1     Pb      3.72814 11
-3.74565 0.56716  0.00000  2     O      3.78835 12
2.70729  2.74520  0.00000  1     Pb      3.85559 13
2.70729 -2.74520  0.00000  1     Pb      3.85559 14
2.14745  2.30542  2.37640  2     O      3.94636 15
2.14745  2.30542 -2.37640  2     O      3.94636 16
-3.18581 0.12738  2.37640  1     Pb      3.97654 17
-3.18581 0.12738 -2.37640  1     Pb      3.97654 18
-3.18581 2.74520  0.00000  1     Pb      4.20541 19
-3.18581 -2.74520 0.00000  1     Pb      4.20541 20
2.14745 -3.18498  2.37640  2     O      4.51696 21
2.14745 -3.18498 -2.37640  2     O      4.51696 22
0.00000  0.00000  4.75280  1     Pb      4.75280 23
0.00000  0.00000 -4.75280  1     Pb      4.75280 24
-3.74565 2.30542  2.37640  2     O      4.99921 25
-3.74565 2.30542 -2.37640  2     O      4.99921 26
2.14745  0.56716  4.75280  2     O      5.24617 27
2.14745  0.56716 -4.75280  2     O      5.24617 28
0.55984 -2.17804  4.75280  2     O      5.25798 29
0.55984 -2.17804 -4.75280  2     O      5.25798 30
2.14745 -4.92324  0.00000  2     O      5.37120 31
-3.74565 -3.18498  2.37640  2     O      5.46089 32
-3.74565 -3.18498 -2.37640  2     O      5.46089 33
0.00000  5.49040  0.00000  1     Pb      5.49040 34
0.00000 -5.49040  0.00000  1     Pb      5.49040 35
0.55984  5.05062  2.37640  2     O      5.60976 36
0.55984  5.05062 -2.37640  2     O      5.60976 37
```

---

---

-5.33326	-2.17804	0.00000	2	O	5.76086	38
0.55984	3.31236	4.75280	2	O	5.82016	39
0.55984	3.31236	-4.75280	2	O	5.82016	40
-5.33326	-0.43978	2.37640	2	O	5.85528	41
-5.33326	-0.43978	-2.37640	2	O	5.85528	42
5.89310	0.00000	0.00000	1	Pb	5.89310	43
-5.89310	0.00000	0.00000	1	Pb	5.89310	44
-3.74565	0.56716	4.75280	2	O	6.07788	45
-3.74565	0.56716	-4.75280	2	O	6.07788	46
2.70729	2.74520	4.75280	1	Pb	6.12002	47
2.70729	-2.74520	4.75280	1	Pb	6.12002	48
2.70729	2.74520	-4.75280	1	Pb	6.12002	49
2.70729	-2.74520	-4.75280	1	Pb	6.12002	50
-3.74565	-4.92324	0.00000	2	O	6.18613	51
-5.33326	3.31236	0.00000	2	O	6.27817	52
-3.18581	2.74520	4.75280	1	Pb	6.34623	53
-3.18581	-2.74520	4.75280	1	Pb	6.34623	54
-3.18581	2.74520	-4.75280	1	Pb	6.34623	55
-3.18581	-2.74520	-4.75280	1	Pb	6.34623	56
0.55984	-5.93018	2.37640	2	O	6.41309	57
0.55984	-5.93018	-2.37640	2	O	6.41309	58
2.14745	6.05756	0.00000	2	O	6.42694	59
2.70729	-5.36302	2.37640	1	Pb	6.46055	60
2.70729	-5.36302	-2.37640	1	Pb	6.46055	61
2.70729	5.61778	2.37640	1	Pb	6.67354	62
2.70729	5.61778	-2.37640	1	Pb	6.67354	63
-3.18581	-5.36302	2.37640	1	Pb	6.67523	64
-3.18581	-5.36302	-2.37640	1	Pb	6.67523	65
6.45294	-2.17804	0.00000	2	O	6.81060	66
5.89310	-2.61782	2.37640	1	Pb	6.87233	67
-5.89310	-2.61782	2.37640	1	Pb	6.87233	68
5.89310	-2.61782	-2.37640	1	Pb	6.87233	69
-5.89310	-2.61782	-2.37640	1	Pb	6.87233	70
-3.18581	5.61778	2.37640	1	Pb	6.88158	71
-3.18581	5.61778	-2.37640	1	Pb	6.88158	72
6.45294	-0.43978	2.37640	2	O	6.89065	73
6.45294	-0.43978	-2.37640	2	O	6.89065	74
5.89310	2.87258	2.37640	1	Pb	6.97335	75
-5.89310	2.87258	2.37640	1	Pb	6.97335	76
5.89310	2.87258	-2.37640	1	Pb	6.97335	77
-5.89310	2.87258	-2.37640	1	Pb	6.97335	78
-3.74565	6.05756	0.00000	2	O	7.12207	79
0.55984	-0.43978	7.12920	2	O	7.16466	80
0.55984	-0.43978	-7.12920	2	O	7.16466	81
2.14745	-4.92324	4.75280	2	O	7.17209	82
2.14745	-4.92324	-4.75280	2	O	7.17209	83
6.45294	3.31236	0.00000	2	O	7.25342	84
0.00000	5.49040	4.75280	1	Pb	7.26179	85
0.00000	-5.49040	4.75280	1	Pb	7.26179	86
0.00000	5.49040	-4.75280	1	Pb	7.26179	87
0.00000	-5.49040	-4.75280	1	Pb	7.26179	88
-5.33326	-2.17804	4.75280	2	O	7.46838	89
-5.33326	-2.17804	-4.75280	2	O	7.46838	90
5.89310	0.00000	4.75280	1	Pb	7.57085	91
-5.89310	0.00000	4.75280	1	Pb	7.57085	92
5.89310	0.00000	-4.75280	1	Pb	7.57085	93
-5.89310	0.00000	-4.75280	1	Pb	7.57085	94
0.00000	-2.61782	7.12920	1	Pb	7.59463	95
0.00000	-2.61782	-7.12920	1	Pb	7.59463	96
2.70729	0.12738	7.12920	1	Pb	7.62700	97
2.70729	0.12738	-7.12920	1	Pb	7.62700	98

---

---

0.00000	2.87258	7.12920	1	Pb	7.68617	99
0.00000	2.87258	-7.12920	1	Pb	7.68617	100
0.55984	-7.66844	0.00000	2	O	7.68885	101
-5.33326	5.05062	2.37640	2	O	7.72008	102
-5.33326	5.05062	-2.37640	2	O	7.72008	103
2.14745	2.30542	7.12920	2	O	7.79436	104
2.14745	2.30542	-7.12920	2	O	7.79436	105
-3.74565	-4.92324	4.75280	2	O	7.80111	106
-3.74565	-4.92324	-4.75280	2	O	7.80111	107
-3.18581	0.12738	7.12920	1	Pb	7.80968	108
-3.18581	0.12738	-7.12920	1	Pb	7.80968	109
-5.33326	3.31236	4.75280	2	O	7.87429	110
-5.33326	3.31236	-4.75280	2	O	7.87429	111
2.14745	6.05756	4.75280	2	O	7.99341	112
2.14745	6.05756	-4.75280	2	O	7.99341	113
5.89310	5.49040	0.00000	1	Pb	8.05439	114
-5.89310	5.49040	0.00000	1	Pb	8.05439	115
5.89310	-5.49040	0.00000	1	Pb	8.05439	116
-5.89310	-5.49040	0.00000	1	Pb	8.05439	117
8.04055	0.56716	0.00000	2	O	8.06053	118
2.14745	-3.18498	7.12920	2	O	8.09822	119
2.14745	-3.18498	-7.12920	2	O	8.09822	120
6.45294	-2.17804	4.75280	2	O	8.30502	121
6.45294	-2.17804	-4.75280	2	O	8.30502	122
-5.33326	-5.93018	2.37640	2	O	8.32214	123
-5.33326	-5.93018	-2.37640	2	O	8.32214	124
-3.74565	2.30542	7.12920	2	O	8.37677	125
-3.74565	2.30542	-7.12920	2	O	8.37677	126
2.14745	7.79582	2.37640	2	O	8.42814	127
2.14745	7.79582	-2.37640	2	O	8.42814	128
0.00000	-8.10822	2.37640	1	Pb	8.44929	129
0.00000	-8.10822	-2.37640	1	Pb	8.44929	130
6.45294	5.05062	2.37640	2	O	8.53208	131
6.45294	5.05062	-2.37640	2	O	8.53208	132
-3.74565	6.05756	4.75280	2	O	8.56230	133
-3.74565	6.05756	-4.75280	2	O	8.56230	134
-3.74565	-3.18498	7.12920	2	O	8.66022	135
-3.74565	-3.18498	-7.12920	2	O	8.66022	136
2.70729	8.23560	0.00000	1	Pb	8.66917	137
2.70729	-8.23560	0.00000	1	Pb	8.66917	138
6.45294	3.31236	4.75280	2	O	8.67187	139
6.45294	3.31236	-4.75280	2	O	8.67187	140
0.00000	8.36298	2.37640	1	Pb	8.69406	141
0.00000	8.36298	-2.37640	1	Pb	8.69406	142
8.04055	2.30542	2.37640	2	O	8.69556	143
8.04055	2.30542	-2.37640	2	O	8.69556	144
0.55984	5.05062	7.12920	2	O	8.75487	145
0.55984	5.05062	-7.12920	2	O	8.75487	146
0.55984	8.80276	0.00000	2	O	8.82054	147
-3.18581	8.23560	0.00000	1	Pb	8.83032	148
-3.18581	-8.23560	0.00000	1	Pb	8.83032	149
-5.33326	-0.43978	7.12920	2	O	8.91418	150
-5.33326	-0.43978	-7.12920	2	O	8.91418	151
8.60039	0.12738	2.37640	1	Pb	8.92358	152
8.60039	0.12738	-2.37640	1	Pb	8.92358	153
8.04055	-3.18498	2.37640	2	O	8.96894	154
8.04055	-3.18498	-2.37640	2	O	8.96894	155
-3.74565	7.79582	2.37640	2	O	8.96950	156
-3.74565	7.79582	-2.37640	2	O	8.96950	157
8.60039	2.74520	0.00000	1	Pb	9.02789	158
8.60039	-2.74520	0.00000	1	Pb	9.02789	159



0.55984	-7.66844	4.75280	2	O	9.03922	160
0.55984	-7.66844	-4.75280	2	O	9.03922	161
6.45294	-5.93018	2.37640	2	O	9.08046	162
6.45294	-5.93018	-2.37640	2	O	9.08046	163
2.14745	-8.67538	2.37640	2	O	9.24776	164
2.14745	-8.67538	-2.37640	2	O	9.24776	165
0.55984	-5.93018	7.12920	2	O	9.29010	166
0.55984	-5.93018	-7.12920	2	O	9.29010	167
2.70729	-5.36302	7.12920	1	Pb	9.32292	168
2.70729	-5.36302	-7.12920	1	Pb	9.32292	169
-5.33326	-7.66844	0.00000	2	O	9.34070	170
5.89310	5.49040	4.75280	1	Pb	9.35212	171
-5.89310	5.49040	4.75280	1	Pb	9.35212	172
5.89310	-5.49040	4.75280	1	Pb	9.35212	173
-5.89310	-5.49040	4.75280	1	Pb	9.35212	174
5.89310	5.49040	-4.75280	1	Pb	9.35212	175
-5.89310	5.49040	-4.75280	1	Pb	9.35212	176
5.89310	-5.49040	-4.75280	1	Pb	9.35212	177
-5.89310	-5.49040	-4.75280	1	Pb	9.35212	178
8.04055	0.56716	4.75280	2	O	9.35742	179
8.04055	0.56716	-4.75280	2	O	9.35742	180
-9.07891	0.12738	2.37640	1	Pb	9.38563	181
-9.07891	0.12738	-2.37640	1	Pb	9.38563	182
8.04055	-4.92324	0.00000	2	O	9.42808	183
2.70729	5.61778	7.12920	1	Pb	9.47177	184
2.70729	5.61778	-7.12920	1	Pb	9.47177	185
-3.18581	-5.36302	7.12920	1	Pb	9.47295	186
-3.18581	-5.36302	-7.12920	1	Pb	9.47295	187
-9.07891	2.74520	0.00000	1	Pb	9.48487	188
-9.07891	-2.74520	0.00000	1	Pb	9.48487	189
0.00000	0.00000	9.50560	1	Pb	9.50560	190
0.00000	0.00000	-9.50560	1	Pb	9.50560	191
5.89310	-2.61782	7.12920	1	Pb	9.61286	192
-5.89310	-2.61782	7.12920	1	Pb	9.61286	193
5.89310	-2.61782	-7.12920	1	Pb	9.61286	194
-5.89310	-2.61782	-7.12920	1	Pb	9.61286	195
-3.18581	5.61778	7.12920	1	Pb	9.61948	196
-3.18581	5.61778	-7.12920	1	Pb	9.61948	197
6.45294	-0.43978	7.12920	2	O	9.62597	198
6.45294	-0.43978	-7.12920	2	O	9.62597	199
-9.63875	0.56716	0.00000	2	O	9.65542	200
5.89310	2.87258	7.12920	1	Pb	9.68534	201
-5.89310	2.87258	7.12920	1	Pb	9.68534	202
5.89310	2.87258	-7.12920	1	Pb	9.68534	203
-5.89310	2.87258	-7.12920	1	Pb	9.68534	204
-3.74565	-8.67538	2.37640	2	O	9.74368	205
-3.74565	-8.67538	-2.37640	2	O	9.74368	206
2.14745	0.56716	9.50560	2	O	9.76164	207
2.14745	0.56716	-9.50560	2	O	9.76164	208
0.55984	-2.17804	9.50560	2	O	9.76799	209
0.55984	-2.17804	-9.50560	2	O	9.76799	210
2.70729	8.23560	4.75280	1	Pb	9.88654	211
2.70729	-8.23560	4.75280	1	Pb	9.88654	212
2.70729	8.23560	-4.75280	1	Pb	9.88654	213
2.70729	-8.23560	-4.75280	1	Pb	9.88654	214

END

## Annexe C

# Liste des échantillons

Sur la base des analyses chimiques obtenues par microsonde électronique (utilisées pour le calcul de la dose cumulative reçue par l'échantillon durant une période d'année), nous avons sélectionné une large liste d'échantillons permettant une étude de l'environnement structural dans des échantillons analogues aux céramiques pour le stockage des déchets nucléaires à haute activité.

### C.1 Monazites

Une bonne partie de nos échantillons proviennent du musée de minéralogie de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris (ENSMP). D'autres échantillons de monazites ont été obtenus chez des collaborateurs, leur caractérisation est déjà réalisée (i.e. monazites FG et Marijao données par J.M. Montel : (Montel et al., 1996). Afin de mieux étudier la structure des monazites et comprendre le processus d'irradiation (métamictisation), deux monazites, FG et Marijao, à l'origine métamictes, ont été recristallisées par recuit (Montel et al., 1996).

Nom	Origine	Couleur	Age [ $10^9$ ans]	Dose $\alpha$ [ $10^{16}$ $\alpha$ /mg]
Governador	Brésil	Vert-Marron	0,45-0,52	0,5
Herefoss	Norvège	Marron	1,0-1,02	0,9
Marijao	Madagascar	Gris-Vert-Marron	0,35-0,45	0,35
Madiaombé	Madagascar	Marron	0,65-0,80	0,31

TABLE C.1 – Liste des échantillons de monazite

### C.2 Zircons

On a pu rassembler plusieurs échantillons de différentes tailles et de différent degré de métamictisation. Certains échantillons de zircon (Naegy et Sri Lanka), métamictes à l'ori-

gine ont été recuits sous une température d'environ 1200°C, en vue d'une cristallisation de la structure. Ces échantillons recristallisés serviront de références pour l'étude de l'environnement structural dans les zircons métamictes. Dans le tableau suivant, nous avons récapitulé la plupart des échantillons de zircon que nous avons pré-étudiés. Les doses cumulées ( $\alpha/\text{mg}$ ) de chaque échantillon est calculée d'après l'équation présentée dans la partie suivante (§ Calcul de la dose reçue par un échantillon).

Nom	Origine	Couleur	Age [ $10^9$ ans]	Dose $\alpha$ [ $10^{16}$ $\alpha/\text{mg}$ ]
Naegy	Japon	Vert - Gris	0,125	2
200-300	Sri-Lanka	Vert	0,32-0,42	1,3
200-350	Sri-Lanka	Vert	0,32-0,42	0,9
250-350	Sri-Lanka	Vert	0,32-0,42	2,2
300-700	Sri-Lanka	Vert	0,32-0,42	1,5
100-1000	Sri-Lanka	Vert	0,32-0,42	6,1

TABLE C.2 – Liste des échantillons de zircon

### C.3 Calcul de la dose reçue par un échantillon

Dans l'étude des matériaux contenant des isotopes émetteurs de radiation  $\alpha$ , la dose reçue par un matériaux est habituellement mesurée en unités  $\alpha/\text{cm}^3$  ou  $\alpha/\text{mg}$ . Parce que le calcul de la dose dans une unité de volume nécessite de mesurer la densité, une tâche peu pratique pour les échantillons naturels qui généralement présentent différentes zones chimiques et parce que la densité varie avec la dose (Lumpkin and Ewing, 1989) (Lumpkin et al. 1989); le calcul de la dose est similaire à celui utilisé par Holland and Gotfried (1955), incluant deux termes pour les désintégration dues à  $^{238}\text{U}$  et à  $^{232}\text{Th}$  selon l'équation suivante :

$$D = 8N_{238} \left[ e^{t/\tau_{238}} - 1 \right] + 6N_{232} \left[ e^{t/\tau_{232}} - 1 \right]$$

où

D : la dose reçue par l'échantillon

t : âge géologique de l'échantillon

$\tau_{238}$  et  $\tau_{232}$  : demi-durée de vie moyenne « half-life », respectivement de  $^{238}\text{U}$  et  $^{232}\text{Th}$

$N_{238}$  et  $N_{232}$  : le nombre d'atomes/mg de  $^{238}\text{U}$  et  $^{232}\text{Th}$  respectivement (calculé d'après les résultats d'analyse chimique, quantitative, par microsonde électronique

#### Note

Les désintégrations  $\alpha$  dues à  $^{235}\text{U}$  ne sont pas considérées dans ce cas de figure. Les valeurs des déplacements par atome (dpa) sont calculées par la sommation de 1500 déplacements atomiques par désintégration (Matzke et al., 1982; Weber et al., 1982).

$$dpa = \frac{1500 [D \cdot M]}{N_f \cdot N_a}$$

Avec

**M** : la masse moléculaire en [mg],

**N<sub>f</sub>** : nombre d'atomes par unité de formule,

**N<sub>a</sub>** : nombre d'Avogadro.

## C.4 Analyse chimique par Microsonde électronique

Les résultats des analyses par microsonde électronique ont permis d'écrire la formule chimique pour chaque échantillon en tenant compte de la composition minéralogique et des probables substitutions interatomiques. Nous récapitulons dans le tableau suivant, les formules chimiques de certains échantillons. Dans le zircon, le Zr est généralement substitué par les actinides U et Th, certains éléments aussi peuvent remplacer Zr dans la structure du zircon. Généralement, le signal de Zr domine et il est plus fort dans des échantillons cristallins que dans les échantillons métamictes (Sri Lanka). Mis à part les zircons de Sri Lanka, le Hf n'a pas été sondé dans les autres échantillons de zircon, à cause du nombre limité des éléments à sonder en une seule fois. Dans les monazites, le signal de Ce domine dans tous les échantillons et il est plus fort dans la monazite de Madagascar. On note aussi l'abondance de Th dans les échantillons de monazite, tous comme les autres terres rares « REE », tandis que l'uranium et l'yttrium sont les éléments mineurs les moins abondants.

<u>Echantillon</u>	<u>Formule Chimique</u>
<u>Zircons</u>	
Naegy	$[\text{Pb}_{0,0001}\text{Ca}_{0,0008}\text{Y}_{0,0009}\text{U}_{0,0184}\text{Th}_{0,0203}\text{Zr}_{0,9191}](\text{Si}_{0,9989}\text{P}_{0,0011})\text{O}_4$
200-300	$[\text{Pb}_{0,0004}\text{Ca}_{0,0007}\text{Hf}_{0,0110}\text{Y}_{0,0007}\text{U}_{0,0052}\text{Th}_{0,0004}\text{Zr}_{0,9815}]\text{SiO}_4$
250-350	$[\text{Pb}_{0,0007}\text{Ca}_{0,0013}\text{Hf}_{0,0196}\text{Y}_{0,0002}\text{U}_{0,0077}\text{Th}_{0,0004}\text{Zr}_{0,9701}]\text{SiO}_4$
300-700	$[\text{Pb}_{0,0004}\text{Ca}_{0,0004}\text{Hf}_{0,0183}\text{Y}_{0,0007}\text{U}_{0,0058}\text{Th}_{0,0006}\text{Zr}_{0,9739}]\text{SiO}_4$
100-1000	$[\text{Pb}_{0,0002}\text{Ca}_{0,0004}\text{Hf}_{0,0093}\text{Y}_{0,0004}\text{U}_{0,0019}\text{Th}_{0,0004}\text{Zr}_{0,9875}]\text{SiO}_4$
<u>Monazites</u>	
Marijao	$[\text{Y}_{0,0435}\text{U}_{0,0030}\text{Th}_{0,2803}\text{Sm}_{0,0375}\text{Pr}_{0,0697}\text{La}_{0,1177}\text{Nd}_{0,1477}\text{Ce}_{0,3006}](\text{P}_{0,8415}\text{Si}_{0,1585})\text{O}_4$
Madiaombé	$[\text{Y}_{0,0580}\text{U}_{0,0042}\text{Th}_{0,1499}\text{Sm}_{0,0608}\text{Pr}_{0,0833}\text{La}_{0,1157}\text{Nd}_{0,1982}\text{Ce}_{0,3297}](\text{P}_{0,9176}\text{Si}_{0,0824})\text{O}_4$

TABLE C.3: Formulation de la structure des minéraux naturels étudiés sur la base des analyses chimiques par microsonde électronique.



## Annexe D

# Structures Cristallines pour les calculs ab-initio

### D.1 rutile

Nous avons utilisé les paramètres structuraux suivants pour générer une cellule de 6 atomes à l'aide du logiciel GULP pour le polymorphe type rutile :

Type	Groupe d'espace	paramètres structuraux		Positions atomiques		
		a=4.9556(1)	Atome	x	y	z
Rutile (TiO <sub>2</sub> )	P4 <sub>2</sub> /mmm	c=3.3867(1)	Pb	0	0	0
		$\alpha = \beta = \gamma = 90$	O	0.3066(2)	0.3066(2)	0

#### positions atomiques calculées avec le programme GULP

Formula = Pb2O4

Number of irreducible atoms/shells = 6

Total number atoms/shells = 6

Dimensionality = 3 : Bulk

Cartesian lattice vectors (Angstroms) :

4.955600 0.000000 0.000000

0.000000 4.955600 0.000000

0.000000 0.000000 3.386700

Cell parameters (Angstroms/Degrees) :

a = 4.9556 alpha = 90.0000

b = 4.9556 beta = 90.0000

c = 3.3867 gamma = 90.0000

Initial cell volume = 83.170482 Angs\*\*3

Temperature of configuration = 0.000 K

Pressure of configuration = 0.000 GPa

Fractional coordinates of asymmetric unit :

No.	Atomic Label	x (Frac)	y (Frac)	z (Frac)	Charge (e)	Occupancy (Frac)
1	Pb c	0.000000	0.000000	0.000000	0.0000	1.000000
2	Pb c	0.500000	0.500000	0.500000	0.0000	1.000000
3	O c	0.306600	0.306600	0.000000	0.0000	1.000000
4	O c	0.693400	0.693400	0.000000	0.0000	1.000000
5	O c	0.806600	0.193400	0.500000	0.0000	1.000000
6	O c	0.193400	0.806600	0.500000	0.0000	1.000000

## D.2 CaCl<sub>2</sub>

Nous avons utilisé les paramètres structuraux suivants pour générer une cellule de 6 atomes à l'aide du logiciel GULP pour le polymorphe type CaCl<sub>2</sub> :

Type	Groupe d'espace	paramètres structuraux	Atome	x	y	z
CaCl <sub>2</sub>	Pnmm	a=4.930(1); b=4.814(1) c=3.363(1) $\alpha = \beta = \gamma = 90$	Pb	0	0	0
			O	0.338	0.261	0

### positions atomiques calculées avec le programme GULP

Formula = Pb2O4

Number of irreducible atoms/shells = 6

Total number atoms/shells = 6

Dimensionality = 3 : Bulk

Cartesian lattice vectors (Angstroms) :

4.930000 0.000000 0.000000

0.000000 4.814000 0.000000  
 0.000000 0.000000 3.363000

Cell parameters (Angstroms/Degrees) :  
 a = 4.9300 alpha = 90.0000  
 b = 4.8140 beta = 90.0000  
 c = 3.3630 gamma = 90.0000

Initial cell volume = 79.814146 Angs\*\*3

Temperature of configuration = 0.000 K

Pressure of configuration = 0.000 GPa

Fractional coordinates of asymmetric unit :

No.	Atomic Label	x (Frac)	y (Frac)	z (Frac)	Charge (e)	Occupancy (Frac)
1	Pb c	0.000000	0.000000	0.000000	0.0000	1.000000
2	Pb c	0.500000	0.500000	0.500000	0.0000	1.000000
3	O c	0.338000	0.261000	0.000000	0.0000	1.000000
4	O c	0.662000	0.739000	0.000000	0.0000	1.000000
5	O c	0.838000	0.239000	0.500000	0.0000	1.000000
6	O c	0.162000	0.761000	0.500000	0.0000	1.000000

### D.3 Fluorite modifiée

Nous avons utilisé les paramètres structuraux suivants pour générer une cellule de 6 atomes à l'aide du logiciel GULP pour le polymorphe type fluorite modifiée :

#### **positions atomiques calculées avec le programme GULP**

Formula = Pb4O8

Number of irreducible atoms/shells = 12

Total number atoms/shells = 12

Dimensionality = 3 : Bulk

Cartesian lattice vectors (Angstroms) :



5.280400 0.000000 0.000000  
 0.000000 5.280400 0.000000  
 0.000000 0.000000 5.280400

Cell parameters (Angstroms/Degrees) :

a = 5.2804 alpha = 90.0000  
 b = 5.2804 beta = 90.0000  
 c = 5.2804 gamma = 90.0000

Initial cell volume = 147.231409 Angs\*\*3

Temperature of configuration = 0.000 K

Pressure of configuration = 0.000 GPa

Fractional coordinates of asymmetric unit :

No.	Atomic Label	x (Frac)	y (Frac)	z (Frac)	Charge (e)	Occupancy (Frac)
1	Pb c	0.000000	0.000000	0.000000	0.0000	1.000000
2	Pb c	0.500000	0.000000	0.500000	0.0000	1.000000
3	Pb c	0.500000	0.500000	0.000000	0.0000	1.000000
4	Pb c	0.000000	0.500000	0.500000	0.0000	1.000000
5	O c	0.332000	0.332000	0.332000	0.0000	1.000000
6	O c	0.168000	0.668000	0.832000	0.0000	1.000000
7	O c	0.832000	0.168000	0.668000	0.0000	1.000000
8	O c	0.668000	0.832000	0.168000	0.0000	1.000000
9	O c	0.668000	0.668000	0.668000	0.0000	1.000000
10	O c	0.832000	0.332000	0.168000	0.0000	1.000000
11	O c	0.168000	0.832000	0.332000	0.0000	1.000000
12	O c	0.332000	0.168000	0.832000	0.0000	1.000000

## D.4 Zircon-*Pbca*

Nous avons utilisé les paramètres structuraux suivants pour générer une cellule de 24 atomes à l'aide du logiciel GULP pour le polymorphe type zircon (*Pbca*) :

Type	Groupe d'espace	paramètres structuraux	Positions atomiques			
		a=10.023; b=5.246(1)	Atome	x	y	z
ZrO <sub>2</sub>	Pbca	c=5.116(1)	Pb	0.8861(3)	0.0250(4)	0.2638(10)
		$\alpha = \beta = \gamma = 90$	O	0.7963	0.3800	0.1381
			O	0.9777	0.7500	0.4901

### positions atomiques calculées avec le programme GULP

Formula = Pb8O16

Number of irreducible atoms/shells = 24

Total number atoms/shells = 24

Dimensionality = 3 : Bulk

Cartesian lattice vectors (Angstroms) :

```

10.023000 0.000000 0.000000
0.000000 5.246000 0.000000
0.000000 0.000000 5.116000

```

Cell parameters (Angstroms/Degrees) :

```

a = 10.0230 alpha = 90.0000
b = 5.2460 beta = 90.0000
c = 5.1160 gamma = 90.0000

```

Initial cell volume = 269.002646 Angs\*\*3

Temperature of configuration = 0.000 K

Pressure of configuration = 12.000 GPa

Fractional coordinates of asymmetric unit :

No.	Atomic Label	x (Frac)	y (Frac)	z (Frac)	Charge (e)	Occupancy (Frac)
1	Pb c	0.886100	0.025000	0.263800	0.0000	1.000000
2	Pb c	0.613900	0.975000	0.763800	0.0000	1.000000
3	Pb c	0.386100	0.475000	0.736200	0.0000	1.000000
4	Pb c	0.113900	0.525000	0.236200	0.0000	1.000000
5	Pb c	0.113900	0.975000	0.736200	0.0000	1.000000
6	Pb c	0.386100	0.025000	0.236200	0.0000	1.000000
7	Pb c	0.613900	0.525000	0.263800	0.0000	1.000000
8	Pb c	0.886100	0.475000	0.763800	0.0000	1.000000
9	O c	0.796300	0.380000	0.138100	0.0000	1.000000
10	O c	0.703700	0.620000	0.638100	0.0000	1.000000
11	O c	0.296300	0.120000	0.861900	0.0000	1.000000
12	O c	0.203700	0.880000	0.361900	0.0000	1.000000
13	O c	0.203700	0.620000	0.861900	0.0000	1.000000
14	O c	0.296300	0.380000	0.361900	0.0000	1.000000
15	O c	0.703700	0.880000	0.138100	0.0000	1.000000
16	O c	0.796300	0.120000	0.638100	0.0000	1.000000
17	O c	0.977700	0.750000	0.490100	0.0000	1.000000
18	O c	0.522300	0.250000	0.990100	0.0000	1.000000
19	O c	0.477700	0.750000	0.509900	0.0000	1.000000
20	O c	0.022300	0.250000	0.009900	0.0000	1.000000
21	O c	0.022300	0.250000	0.509900	0.0000	1.000000
22	O c	0.477700	0.750000	0.009900	0.0000	1.000000
23	O c	0.522300	0.250000	0.490100	0.0000	1.000000
24	O c	0.977700	0.750000	0.990100	0.0000	1.000000

Formula = Pb4O8

Number of irreducible atoms/shells = 12

Total number atoms/shells = 12

Dimensionality = 3 : Bulk

Cartesian lattice vectors (Angstroms) :

5.443000 0.000000 0.000000

0.000000 6.346000 0.000000

0.000000 0.000000 5.116000

Cell parameters (Angstroms/Degrees) :

a = 5.4430 alpha = 90.0000

b = 6.3460 beta = 90.0000

c = 5.1160 gamma = 90.0000

Initial cell volume = 176.713178 Angs\*\*3

Temperature of configuration = 0.000 K

Pressure of configuration = 0.000 GPa

Fractional coordinates of asymmetric unit :

No.	Atomic Label	x (Frac)	y (Frac)	z (Frac)	Charge (e)	Occupancy (Frac)
1	Pb c	0.260000	0.100000	0.250000	0.0000	1.000000
2	Pb c	0.240000	0.600000	0.750000	0.0000	1.000000
3	Pb c	0.760000	0.400000	0.250000	0.0000	1.000000
4	Pb c	0.740000	0.900000	0.750000	0.0000	1.000000
5	O c	0.360000	0.430000	0.250000	0.0000	1.000000
6	O c	0.140000	0.930000	0.750000	0.0000	1.000000
7	O c	0.860000	0.070000	0.250000	0.0000	1.000000
8	O c	0.640000	0.570000	0.750000	0.0000	1.000000
9	O c	0.020000	0.340000	0.750000	0.0000	1.000000
10	O c	0.480000	0.840000	0.250000	0.0000	1.000000
11	O c	0.520000	0.160000	0.750000	0.0000	1.000000
12	O c	0.980000	0.660000	0.250000	0.0000	1.000000

## D.5 Cotunnite

Nous avons utilisé les paramètres structuraux suivants pour générer une cellule de 12 atomes à l'aide du logiciel GULP pour le polymorphe type cotunnite :

Type	Groupe d'espace	paramètres structuraux	Atome	x	y	z
Cotunnite	Pnam	a=5.433	Pb	0.260	0.100	0.250
		b=6.346	O	0.360	0.430	0.250
		c=5.116	O	0.020	0.340	0.750
		$\alpha = \beta = \gamma = 90$				

**positions atomiques calculées avec le programme GULP**

Formula = Pb4O8

Number of irreducible atoms/shells = 12

Total number atoms/shells = 12

Dimensionality = 3 : Bulk

Cartesian lattice vectors (Angstroms) :

5.443000 0.000000 0.000000

0.000000 6.346000 0.000000

0.000000 0.000000 5.116000

Cell parameters (Angstroms/Degrees) :

a = 5.4430 alpha = 90.0000

b = 6.3460 beta = 90.0000

c = 5.1160 gamma = 90.0000

Initial cell volume = 176.713178 Angs\*\*3

Temperature of configuration = 0.000 K

Pressure of configuration = 0.000 GPa

Fractional coordinates of asymmetric unit :

No.	Atomic Label	x (Frac)	y (Frac)	z (Frac)	Charge (e)	Occupancy (Frac)
1	Pb c	0.260000	0.100000	0.250000	0.0000	1.000000
2	Pb c	0.240000	0.600000	0.750000	0.0000	1.000000
3	Pb c	0.760000	0.400000	0.250000	0.0000	1.000000
4	Pb c	0.740000	0.900000	0.750000	0.0000	1.000000
5	O c	0.360000	0.430000	0.250000	0.0000	1.000000
6	O c	0.140000	0.930000	0.750000	0.0000	1.000000
7	O c	0.860000	0.070000	0.250000	0.0000	1.000000
8	O c	0.640000	0.570000	0.750000	0.0000	1.000000
9	O c	0.020000	0.340000	0.750000	0.0000	1.000000
10	O c	0.480000	0.840000	0.250000	0.0000	1.000000
11	O c	0.520000	0.160000	0.750000	0.0000	1.000000
12	O c	0.980000	0.660000	0.250000	0.0000	1.000000

## D.6 Post-cotunnite

Nous avons utilisé les paramètres structuraux suivants pour générer une cellule de 24 atomes à l'aide du logiciel GULP pour le polymorphe type post-cotunnite (PbCl<sub>2</sub> monoclinique) :

Type	Groupe d'espace	paramètres structuraux	Positions atomiques			
		a=11.94	Atome	x	y	z
Cotunnite	Pnam	b=8.59	Pb	0.167	0.124	0.266
		c=3.368	Pb	0.140	0.167	0.766
		$\alpha = \beta = \gamma = 90$	Cl	0.110	0.458	0.280
			Cl	0.050	0.930	0.720
			Cl <sup>-</sup>	0.007	0.270	0.720
			Cl <sup>-</sup>	0.731	0.772	0.280

### positions atomiques calculées avec le programme GULP

Formula = Pb8Cl16

Number of irreducible atoms/shells = 24

Total number atoms/shells = 24

Dimensionality = 3 : Bulk

Cartesian lattice vectors (Angstroms) :

11.940000 0.000000 0.000000

0.149916 8.588692 0.000000

0.000000 0.000000 4.410000

Cell parameters (Angstroms/Degrees) :

a = 11.9400 alpha = 90.0000

b = 8.5900 beta = 90.0000

c = 4.4100 gamma = 89.0000

Initial cell volume = 452.240997 Angs\*\*3

Temperature of configuration = 0.000 K

Pressure of configuration = 0.000 GPa

Fractional coordinates of asymmetric unit :

---

No.	Atomic Label	x (Frac)	y (Frac)	z (Frac)	Charge (e)	Occupancy (Frac)
1	Pb c	0.167000	0.124000	0.266000	2.0000	1.000000
2	Pb c	0.333000	0.876000	0.766000	2.0000	1.000000
3	Pb c	0.833000	0.876000	0.734000	2.0000	1.000000
4	Pb c	0.667000	0.124000	0.234000	2.0000	1.000000
5	Pb c	0.140000	0.617000	0.766000	2.0000	1.000000
6	Pb c	0.360000	0.383000	0.266000	2.0000	1.000000
7	Pb c	0.860000	0.383000	0.234000	2.0000	1.000000
8	Pb c	0.640000	0.617000	0.734000	2.0000	1.000000
9	Cl c	0.110000	0.458000	0.280000	-1.0000	1.000000
10	Cl c	0.390000	0.542000	0.780000	-1.0000	1.000000
11	Cl c	0.890000	0.542000	0.720000	-1.0000	1.000000
12	Cl c	0.610000	0.458000	0.220000	-1.0000	1.000000
13	Cl c	0.050000	0.930000	0.720000	-1.0000	1.000000
14	Cl c	0.450000	0.070000	0.220000	-1.0000	1.000000
15	Cl c	0.950000	0.070000	0.280000	-1.0000	1.000000
16	Cl c	0.550000	0.930000	0.780000	-1.0000	1.000000
17	Cl c	0.007000	0.270000	0.720000	-1.0000	1.000000
18	Cl c	0.493000	0.730000	0.220000	-1.0000	1.000000
19	Cl c	0.993000	0.730000	0.280000	-1.0000	1.000000
20	Cl c	0.507000	0.270000	0.780000	-1.0000	1.000000
21	Cl c	0.731000	0.772000	0.280000	-1.0000	1.000000
22	Cl c	0.769000	0.228000	0.780000	-1.0000	1.000000
23	Cl c	0.269000	0.228000	0.720000	-1.0000	1.000000
24	Cl c	0.231000	0.772000	0.220000	-1.0000	1.000000

---





---

**TITRE**

**Incorporation du Plomb dans des matrices d'intérêt géophysique et environnemental**

---

**RÉSUMÉ**

Ce travail contribue à mieux connaître et contraindre la minéralogie du plomb. L'incorporation du plomb dans des minéraux du manteau terrestre a été étudiée ; on observe que deux phases importantes du globe sont des candidates pour accueillir le plomb : la phase CAS dans les plaques en subduction et la phase pérovskite  $\text{CaSiO}_3$  troisième minéral majeur du manteau inférieur. D'autres minéraux du manteau supérieur ont été également étudiés pour une incorporation du plomb. Des calculs ab-initio ont été réalisés sur un composé simple de plomb,  $\text{PbO}_2$ . Ces calculs permettent de mettre en évidence l'évolution de  $\text{PbO}_2$  à hautes pressions jusqu'à 130 GPa. La spéciation du plomb dans des minéraux naturels métamictes a aussi été explorée : cette étude de l'élément fils des éléments radioactifs U et Th, dans ces minéraux naturels permet de mieux contraindre l'immobilisation durable des déchets nucléaires.

---

**MOTS-CLEFS**

Plomb, expérimentation à haute pression, spectroscopie d'absorption des rayons X, calculs Ab-initio, DFT, pérovskite calcique, phase CAS ( $\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{11}$ ), matrices de stockage, monazite, zircon, métamict

---

**TITLE**

**Incorporation of Lead in Matrices of geophysical and industrial interest**

---

**ABSTRACT**

This work helps to better understand and constrain the mineralogy of lead. The incorporation of lead in mantle minerals has been studied, we observe that two important mineral phases of the globe are candidates to accommodate lead in their structures : the CAS phase present in subducted plates and the  $\text{CaSiO}_3$  perovskite which is the third major mineral phase of the Earth's lower mantle. Other minerals present in the upper mantle have also been studied for the incorporation of lead. Ab-initio calculations have been performed on a simple compound of lead,  $\text{PbO}_2$ . These calculations help to better constrain the evolution of  $\text{PbO}_2$  at high pressures up to 130 GPa. The speciation of lead in natural metamict minerals has also been explored : this study on lead the daughter product of radioactive U and Th in these minerals improves our knowledge of the long-term immobilization of nuclear wastes.

---

**KEYWORDS**

Lead, high-pressure experiments, X-ray absorption spectroscopy. Ab-initio calculations, DFT, calcic perovskite, CAS phase ( $\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{11}$ ), nuclear waste form, monazite, zircon, metamict

---