



**HAL**  
open science

**Minéralogie physique de phases silicatées  
alumino-calciques du manteau terrestre. Implications  
géodynamiques**

Laurent Gautron

► **To cite this version:**

Laurent Gautron. Minéralogie physique de phases silicatées alumino-calciques du manteau terrestre. Implications géodynamiques. Sciences de la Terre. Université de Marne la Vallée, 2008. tel-00743660

**HAL Id: tel-00743660**

**<https://theses.hal.science/tel-00743660>**

Submitted on 19 Oct 2012

**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.

THESE d'HABILITATION à DIRIGER des RECHERCHES

Université Paris EST Marne la Vallée

Minéralogie Physique  
de Phases Silicatées Alumino-Calciques  
du manteau terrestre.  
Implications géodynamiques

Laurent GAUTRON

Thèse préparée au Laboratoire Géomatériaux et Géologie de l'Ingénieur (G2I)

Université Paris Est Marne la Vallée

THESE

Pour obtenir l'habilitation à diriger des recherches  
à l'université Paris Est Marne la Vallée

Spécialité : Géomatériaux

Présentée par

Laurent GAUTRON

Minéralogie Physique  
de Phases Silicatées Alumino-Calciques  
du manteau terrestre.  
Implications géodynamiques

Soutenue le 08 Décembre 2008 devant le jury composé de :

Pr. Max SCHMIDT (ETH Zurich)	rapporteur
Dr. Jannick INGRIN (Univ. Toulouse)	rapporteur
Pr. Ronald MILETICH (Univ. Heidelberg)	rapporteur
Pr. Luc CHEVALIER (UPEMLV)	examineur
Pr. Michel MADON (UPEMLV)	examineur

Thèse préparée au Laboratoire Géomatériaux et Géologie de l'Ingénieur (UPEMLV)

# Remerciements

Je remercie Michel Madon de m'avoir laissé beaucoup de liberté au cours de ces années, pour me permettre de mener à bien ces travaux de recherches, présentés ici dans ce mémoire. Je le remercie aussi d'être examinateur de ce travail.

Je remercie Max Schmidt, Jannick Ingrin et Ronald Miletich d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail. C'est un grand plaisir et honneur de les compter dans mon jury d'habilitation.

Je remercie Luc Chevalier d'avoir accepté d'être examinateur de ce travail. Son regard extérieur est d'un grand intérêt pour moi.

Je remercie tous les membres du Laboratoire Géomatériaux et Géologie de l'Ingénieur de l'Université Paris Est Marne la Vallée, pour les bons moments passés ensemble ces dernières années. Je n'oublie pas les étudiants que j'ai encadrés en thèse, Steeve Gréaux, Julien Dubrail et Aurélie Karnis, qui m'ont permis de progresser.

Je remercie surtout ma famille pour m'avoir supporté (dans tous les sens du terme !) ces dernières années : merci à Stéphanie, Félix et Roxane, notamment dans la ligne droite finale de ce mémoire, merci à mes parents qui m'ont toujours soutenu, ma sœur Véronique, Eric, Garance et la petite Clothilde. Grâce à eux, j'ai pu arriver à ce résultat.



# Préambule

Dans ce mémoire d'habilitation à diriger des recherches, j'ai choisi de faire une sélection d'articles, qui suivent le même fil conducteur : il concerne la richesse et l'importance des phases silicatées alumino-calciques. Le système  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  révèle de nouvelles phases aux propriétés nouvelles et originales.

Les deux grands thèmes abordés dans ce mémoire sont consacrés à deux phases particulières présentes dans le manteau terrestre : la phase perovskite calcique  $\text{CaSiO}_3$  riche en aluminium, et la phase CAS de composition  $\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{11}$ . La première montre une très grande capacité à incorporer des éléments radioactifs uranium et thorium, qui sont les principales sources de chaleur du globe terrestre. La phase CAS est caractérisée par la présence de silicium en coordinence 5, qui est une coordinence originale, intermédiaire entre les coordinences 4 et 6 communément rencontrées dans les phases haute pression du manteau terrestre.

Dans ces deux cas, la liaison entre les résultats de minéralogie physique est établie avec les modèles géodynamiques. Les phases évoquées plus haut se révèlent être de première importance dans le fonctionnement thermique du globe et dans les mouvements de convection qui animent le manteau terrestre.

# SOMMAIRE

	Pages
Curriculum Vitae .....	1
Résumé .....	20
Abstract .....	22
<b>1. Introduction</b> .....	<b>24</b>
<b>2. Minéralogie Physique Expérimentale</b> .....	<b>31</b>
- Les matériaux de départ .....	32
- Les synthèses HP-HT .....	33
. la presse multi-enclumes .....	33
. la cellule à enclumes de diamant couplée à un chauffage laser .....	37
- Les techniques d'analyse des échantillons .....	38
. l'imagerie et l'analyse chimique .....	38
. l'analyse structurale .....	42
<b>3. Uranium et Thorium dans le manteau terrestre</b> .....	<b>48</b>
- Introduction et contexte géophysique .....	49
- Objectifs et Méthodologie .....	52
- Résultats majeurs .....	54
. incorporation de U dans la perovskite $\text{CaSiO}_3$ .....	54
. suivi de réaction chimique par diffraction des rayons X .....	57
. stabilité en pression de la phase (U,Al)- $\text{CaSiO}_3$ .....	58
. mécanismes diffusifs d'incorporation de l'uranium .....	59
. « trempabilité » de la perovskite calcique riche en U et Al .....	60
. spéciation de U dans la perovskite Al- $\text{CaSiO}_3$ .....	61

. validation des résultats expérimentaux par le calcul .....	63
. incorporation de Th dans la perovskite $\text{CaSiO}_3$ .....	66
. partage de U et Th dans un modèle pyrolitique .....	70
. uraninite $\text{UO}_2$ dans les conditions (P,T) du manteau profond .....	73
- Conséquences géodynamiques de la minéralogie de U et Th .....	75
Article .....	95
<i>Uranium in the Earth's lower mantle.</i>	
Article .....	99
<i>Experimental high pressure and high temperature study of the incorporation of uranium in the aluminous <math>\text{CaSiO}_3</math> perovskite.</i>	
Article .....	110
<i>Structural characterization of natural <math>\text{UO}_2</math> at pressures up to 82 GPa and temperatures up to 2200 K.</i>	
<b>4. Silicium en coordinence 5 dans le manteau terrestre .....</b>	<b>120</b>
- Introduction et contexte géophysique .....	121
- Importance de la coordinence du silicium dans le manteau terrestre .....	123
- Objectifs et méthodologie .....	127
- Résultats majeurs .....	130
. relations de phases dans le système $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ .....	130
. caractérisation structurale de la nouvelle phase CAS à pression et température ambiantes .....	133
. coordinence 5 du silicium dans la phase CAS à haute pression .....	136
. calculs ab initio sur la structure de la phase CAS .....	139
. spectroscopie Raman de la phase CAS .....	142
. stabilité de la phase CAS à haute pression .....	145
- Implications géodynamiques de la coordinence 5 du silicium dans le manteau terrestre .....	146

Article .....	155
<i>Phase relations for <math>\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8</math> (anorthite composition) in the system <math>\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2</math> at 14 GPa.</i>	
Article .....	167
<i>Structural characterization of the high-pressure phase <math>\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{11}</math>.</i>	
Article .....	173
<i>Crystal structure of the CAS phase <math>\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{11}</math> up to 50 GPa and 2200 K : possible signature of pentacoordinate silicon.</i>	
<b>5. Conclusion</b> .....	198
<b>6. Perspectives</b> .....	204
Références .....	213

# *Curriculum Vitae*

# CURRICULUM VITAE

## **GAUTRON laurent**

Maître de Conférences

né le 12 novembre 1968, à Vitry-sur-Seine (94)

nationalité française, marié, 2 enfants



### adresse professionnelle:

Laboratoire Géomatériaux et Géologie de l'Ingénieur, EA 4119,

Université Paris Est Marne la Vallée

5 boulevard Descartes, Champs-sur-Marne,

77454 Marne la Vallée Cedex 2

### contact :

tel: + 33 (0)1 49 32 90 54

fax: + 33 (0)1 49 32 91 37

e-mail: [gautron@univ-mlv.fr](mailto:gautron@univ-mlv.fr)

[laurent.gautron@univ-paris-est.fr](mailto:laurent.gautron@univ-paris-est.fr)

## **Parcours**

Ingénieur, spécialité chimie des matériaux, (1991)

*(Institut de Sciences et Technologie, de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI))*

Docteur es Physique (1994)

*(Institut de Physique du Globe de Paris, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI))*

Sujet: Cellule à enclumes de diamant et microscopie électronique: étude de la composition minéralogique de la zone de transition du manteau terrestre

Post-doctorat (1994-1995)

*(Research School of Earth Sciences, Australian National University, Canberra, Australie)*

## **Déroulement de carrière**

Maître de Conférences (*Université Paris Est Marne la Vallée*)

spécialité Minéralogie Physique (en poste depuis septembre 1995)

*de 1995 à 2000*

- Intégration dans l'équipe Géomatériaux
- Participation active à la construction du laboratoire autour d'instruments d'observation et d'analyse des matériaux (TEM, MEBE, SIMS)
- Réalisation d'études au service de l'industrie pour financer le fonctionnement de ces instruments

- Abandon progressif de cette politique au fur et à mesure des dégradations irréversibles de ces instruments

de 2000 à 2008

Expérimentation et analyses réalisées hors du laboratoire sur :

- instruments nationaux : Presse Multi-enclumes (LMV, Clermont, INSU)  
Spectroscopie Raman in situ à Haute Pression (ENS-Lyon, INSU)
  
- instruments européens : High Pressure Facility (GeoInstitut, Bayreuth, Allemagne)
  
- grands instruments : European Synchrotron Radiation Facility (Grenoble, France)  
lignes HP XRD ID30 (ID27), XAS (ID22)  
  
Swiss Light Source (Villingen, Suisse)  
lignes LUCIA, X05

Délégation CNRS (2003-2005)

Prime d'Encadrement De Recherche (1998-2002 et 2007-2011)

Encadrement de 3 thèses:

- Steve GREAU, soutenance le 27/11/06
- Julien DUBRAIL, thèse en cours (2005-2009)
- Aurélie KARNIS, thèse en cours (2006-2009)



Encadrement de stages:

- 5 stages de master M2 (Géomatériaux-Géoenvironnement)
- 7 stages de master M1 (Géomatériaux-Géoenvironnement)
- 1 stage de licence L3 Sciences de la Matière
- 1 stage de Magistère (Ecole Normale Supérieure, Paris)

Collaborations actives avec :

- Ross Angel (GeoInstitut, Bayreuth, Allemagne ; maintenant au Virginia Tech, U.S.A.)
- Denis Andrault et Nathalie Bolfan-Casanova (IPG Paris, LMV Clermont, France)
- François Farges (MNHN, UPEMLV, France)
- Isabelle Daniel (LST, ENS-Lyon, France)
- Ali Bouhifd (Univ. Oxford, Grande Bretagne)
- Taku Tsuchiya et Steeve Gréaux (GRC, Matsuyama, Japon)
- Artem Oganov (ETH, Zurich, Suisse)

Expertises sur projets CNRS (mi-lourds, SEDIT) et projets ANR.

Relecteur d'articles pour les revues *European Journal of Mineralogy* et *Physics and Chemistry of Minerals*.

## Activités de Recherche

### **1. Axes de recherche**

- Transformations de phase des minéraux du manteau terrestre
- Caractérisation structurale et analyse chimique des minéraux de haute pression
- Coefficients de partage des éléments majeurs et traces, entre les phases du manteau
- Elaboration de modèles de composition chimique et minéralogique pour le manteau
- Etude de matériaux d'intérêt géo-environnemental : déchets nucléaires et déchets ménagers.

### **2. Thèmes de recherche**

#### **a. Localisation des sources d'énergie du globe terrestre.**

##### Uranium et Thorium dans le manteau terrestre

La désintégration radioactive de U et Th fournit une part importante de l'énergie du globe. Or la localisation de ces éléments est méconnue, en dépit de son importance pour le fonctionnement thermique du globe. Des résultats de première importance ont été obtenus sur ce sujet, notamment sur la capacité de la perovskite  $\text{CaSiO}_3$  à incorporer de grandes quantités de U et/ou Th : ils sont en partie le fruit du travail de thèse de Steeve Gréaux effectuée sous ma direction (soutenance en novembre 2006).

D'autres études ont été menées sur le comportement de  $\text{UO}_2$  à haute pression, sur la localisation de U et Th dans le manteau inférieur, sur la spéciation et la valence de U dans la perovskite calcique, sur la validation par calculs *ab initio* de l'incorporation de U par la perovskite calcique. Ces résultats figurent dans des articles publiés, soumis ou en cours de soumission.

### Potassium dans le noyau terrestre

Le potassium est candidat pour être un des éléments légers présents dans le noyau terrestre. De plus il est le 3<sup>ème</sup> élément radioactif produisant une partie de l'énergie du globe. Sa présence dans le noyau influencerait grandement le fonctionnement thermique de notre planète. De nouveaux résultats sur le partage de K entre métal et silicates montrent notamment le fort couplage avec des éléments tels que oxygène et soufre (article paru dans *Phys. Earth Planet. Int.*, 2006). Cette étude a été réalisée en collaboration avec M. Ali Bouhifd, Département des Sciences de la Terre, Université d'Oxford (Angleterre).

### **b. Phases de haute pression présentant des atomes de silicium en coordinence 5.**

Le silicium passe d'une coordinence 4 dans le manteau supérieur à une coordinence 6 dans le manteau inférieur. Or Angel et al. (1996, *Nature*, 384, 441-444) a montré l'existence d'une phase de haute pression,  $\text{CaSi}_2\text{O}_5$ , avec des groupes  $\text{SiO}_5$ . Une autre phase de haute pression, la phase CAS  $\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{11}$ , récemment découverte et caractérisée structuralement (Gautron et al., 1996, 1999), est supposée pouvoir contenir des bipyramides trigonales  $\text{SiO}_5$  à haute pression, qui redeviennent des tétraèdres  $\text{SiO}_4$  à pression ambiante. La présence de

silicium en coordinence 5 a de nombreuses implications dans les phénomènes de transport et en géodynamique.

Des expériences in situ en cellule diamant ont été réalisées en diffraction des rayons X avec rayonnement synchrotron (ESRF, collaboration avec N. Guignot) et spectroscopie Raman (ENS-Lyon, collaboration avec I. Daniel et P. Beck). Ces deux techniques ont permis de mettre en évidence des signatures de la présence d'atomes de silicium en coordinence 5 dans la CAS portée à haute pression (résultats figurant dans 1 publication soumise à Earth and Planetary Science Letters et 1 publication en cours de rédaction). A noter enfin que des calculs ab initio ont été réalisés sur la phase CAS, en collaboration avec T. Tsuchiya (GRC, Matsuyama, Japon) : ils confirment notamment la présence de groupes SiO<sub>5</sub> dans la phase CAS à haute pression (article soumis à Earth and Planetary Science Letters).

### **c. Immobilisation de métaux dans des céramiques d'intérêt industriel et/ou géophysique.**

#### Le plomb : déchets nucléaires et manteau terrestre.

Les 3 isotopes radiogéniques du plomb (<sup>206</sup>Pb, <sup>207</sup>Pb et <sup>208</sup>Pb) sont produits par la désintégration des actinides parents (<sup>238</sup>U, <sup>235</sup>U et <sup>232</sup>Th, respectivement). Des minéraux naturels originalement riches en actinides comme la zirconolite (CaZrTi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), le zircon (ZrSiO<sub>4</sub>) ou la monazite ((La,Ce,Nd)PO<sub>4</sub>), ont pu produire une quantité importante de plomb radiogénique sur des durées d'ordre géologique (> 10<sup>8</sup> ans). Ces échantillons sont étudiés par microsonde électronique et spectroscopie d'absorption des rayons X au seuil du plomb : l'objectif est de déterminer l'état rédox et la spéciation du plomb dans ces minéraux analogues

des matrices de confinement des déchets nucléaires. Ainsi on peut mieux envisager l'évolution ultime des actinides de l'industrie nucléaire immobilisés dans des matrices de stockage.

Le plomb a également un intérêt géophysique puisqu'il est le stade ultime de désintégration de deux sources importantes (U et Th) de l'énergie du globe. Des expériences HP-HT sont réalisées pour déterminer les phases possibles pour incorporer le plomb dans le manteau profond.

Cette étude constitue le sujet de thèse de Julien Dubrail (depuis octobre 2005), que j'encadre avec François Farges (MNHN, UPEMLV).

#### Le plomb et le cadmium : déchets ménagers.

Le plomb et le cadmium sont les deux métaux lourds qui se retrouvent dans les sous-produits d'incinération des déchets ménagers. Immobiliser durablement voire valoriser des métaux lourds comme le plomb et/ou le cadmium est un enjeu environnemental majeur. Une thèse (Aurélie Karnis, depuis octobre 2006) sous ma direction est en cours sur l'incorporation du plomb et/ou du cadmium dans des matrices céramiques ou vitrocéramiques, synthétisées à haute température, et à pression ambiante ou haute pression.

## Activités d'enseignement

Depuis septembre 1995, j'ai été amené à intervenir dans de nombreuses formations : en physique principalement, notamment en sciences des matériaux pour des étudiants de licence, master ou pour des élèves-ingénieurs. Depuis la création du master géoenvironnement en septembre 2004, j'interviens également dans des matières plus spécifiques à l'environnement et aux sciences de la Terre. La part de cours magistraux et de responsabilité pleine et entière de matière n'a cessé de croître dans mes états de service. Même si quelques enseignements ont changé ou disparu au gré de l'évolution des formations suite aux (trop) nombreuses réformes de ces dernières années, je présente ici tous les enseignements que j'ai préparés et assurés depuis que je suis en activité dans mon université.

### *Licence Sciences de la Matière*

- 1<sup>ère</sup> année : Cours et TD de Mécanique du Point (43h TD) :  
*cinématique, dynamique du point*  
Cours et TD de Mécanique Terrestre et Céleste (30h TD) :  
*changement de référentiel, forces d'inertie, Théorème Moment d'inertie, chocs.*
- 2<sup>ème</sup> année : Cours et TP Introduction à la science des matériaux (20h TD)  
Cours et TD Les enjeux de l'environnement (12h TD)  
*énergies, ressources naturelles, pollutions, déchets*
- 3<sup>ème</sup> année : Cours et TD Option Matériaux (20h TD)  
*élaboration, mise en oeuvre, microstructure, propriétés mécaniques, dégradation et vieillissement des matériaux.*  
Cours et TD Physique de l'Environnement (15h TD)  
*Physique des risques naturels (séismes, volcans, cyclones), stabilité des matrices de stockage des déchets, diffusion solide*  
Projet en Environnement (18h TD)  
*Suivi de recherche bibliographique sur des sujets environnementaux*

## ***Master Ondes et Milieux Complexes***

Cours-TD Caractérisation structurale et chimique des matériaux (30h TD)

*diffraction des rayons X et microscopie électronique analytique en transmission*

## ***Master Géoenvironnement***

1<sup>ère</sup> année : Cours et TD Documentation et Communication scientifique (15h TD):  
*étude d'articles scientifiques, méthodes de recherche bibliographique, rédaction de rapport, préparation à une communication orale, anglais scientifique*  
Projet bibliographique et mini-stage de laboratoire (30h TD) :  
*Suivi de recherche bibliographique sur des sujets de recherche du laboratoire, organisation de stages courts en laboratoire avec expérimentation*

2<sup>ème</sup> année : Cours Matériaux de construction (10h TD)  
*Notions sur les matériaux métalliques, le bois, le verre, l'habitat écologique*  
Cycle de Visites et Conférences (10h TD)  
*Organisation de visites sur le terrain, de conférences thématiques dans le domaine de l'environnement*

## ***Filière Ingénieur 2000***

1<sup>ère</sup> année : Cours,TD et TP de Métallurgie (48h TD):  
*élaboration et structure des métaux et alliages, diagramme de phase, propriétés mécaniques des métaux, plasticité, corrosion sèche et humide des métaux*

3<sup>ème</sup> année : Cours et TD céramiques, verres et composites (42h TD)  
*élaboration, structure, rupture fragile, statistique de Weibull, dégradation, cas des ciments et bétons, verres techniques, composites fibreux et particuliers*

Je tiens à souligner les actions spécifiques en enseignement qui m'ont permis de sortir du cadre classique de l'enseignement scientifique universitaire, et qui je l'espère ont été intéressantes pour les élèves et étudiants pour qui elles étaient destinées.

- organisation de visites du laboratoire pour des élèves de collèges et lycées
- cours et mini-projets corrosion des métaux, à l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées
- co-organisation d'un cycle de conférences et visites sur sites dans le cadre du master géo-Environnement de l'Université Paris-Est Marne la Vallée
- cours de communication et documentation scientifique en anglais en master géo-Environnement de l'Université Paris-Est Marne la Vallée

### **Responsabilités administratives et collectives**

Responsable de la Licence Environnement, UPEMLV (depuis 2007)

Responsable de la physique dans la Licence Sciences et Technologies (L1, L2) UPEMLV (1996-2006)

Responsable de la 2<sup>ème</sup> année de la filière UPEMLV Ingénieur 2000 (depuis 2007)

Coordinateur des enseignements de matériaux dans la filière UPEMLV Ingénieur 2000 (depuis 1998)

Membre élu de la commission de spécialistes en 35<sup>ème</sup> section UPEMLV (1998-2006)

Membre nommé de la commission de spécialistes en 28<sup>ème</sup> section UPEMLV (depuis 2002)

Membre nommé de la commission de spécialistes en 35<sup>ème</sup> section Université Paris 12 (depuis 2002)



## **Publications**

**Gautron L.** and Madon M. (1994). A study of the stability of anorthite in the PT conditions of the Earth's transition zone. *Earth and Planet. Sci. Let.*, 125, 281-291.

**Gautron L.**, Kesson S.E. and Hibberson W.O. (1996). Phase relations for  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  (anorthite composition) in the system  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  at 14 GPa. *Phys. Earth Planet. Int.*, 97, 71-81.

**Gautron L.**, Fitz Gerald J.D., Kesson S.E., Eggleton R.A. and Irifune I. (1997). Hexagonal Ba-ferrite: a good model for the crystal structure of a new high-pressure phase  $\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{11}$  ? *Phys. Earth Planet. Int.*, 102, 223-229.

**Gautron L.**, Angel R.J. and Miletich R. (1999). Structural characterisation of the new high-pressure phase  $\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{11}$ . *Phys. Chem. Minerals*, 27, 47-51.

Beck P., Gillet P., **Gautron L.**, Daniel I. and El Goresy A. (2004). A new natural high-pressure (Na,Ca)-hexaluminosilicate  $[(\text{Ca}_x\text{Na}_{1-x})\text{Al}_{3+x}\text{Si}_{3-x}\text{O}_{11}]$  in shocked Martian meteorites, *Earth Planet. Sci. Let.*, 219, issues1-2: 1-12.

Malavergne V., Siebert J., Guyot F., **Gautron L.**, Combes R., Hammouda T., Borensztajn, Frost D. and Martinez I. (2004). Si in the core ? New high pressure and high temperature experimental data. *Geochimica Cosmochimica Acta*, (2004), vol. 68, 4201-4211.

Bouhifd M.A., **Gautron L.**, Bolfan-Casanova N., Malavergne V., Hammouda T., Andrault D. and Jephcoat A.P. (2006). Partitioning of potassium between silicate and Fe-alloy liquids at high pressures and high temperatures: implications for the heat budget of the Earth's core. *Phys. Earth Planet. Int.*, 160, 1, 22-33.

**Gautron L.**, Gréaux S., Andrault D., Bolfan-Casanova N., Guignot N. and Bouhifd M.A. (2006), Uranium in the Earth's lower mantle. *Geophys. Res. Lett.*, 33, L23301, doi:10.1029/2006GL027508.

Wilke M., Schmidt C., Farges F., Malavergne V., **Gautron L.**, Simionovici A., Hahn M. and Petit P-E. (2006). Structural environment of iron in hydrous aluminosilicate glass and melt-evidence from X-ray absorption spectroscopy. *Chemical Geology*, 229, 1-3, 144-161.

Gréaux S., Farges F., **Gautron L.**, Letard I., Flank A.M. and Lagarde P. (2007) Redox and speciation of uranium in Al-rich perovskites from high-pressure/high temperature conditions. *X-Ray Absorption Fine Structure-XAFS13 : 13<sup>th</sup> International Conference*, Hedman B., Pianetta P. Eds, AIP Conference Proceedings, 882, 259-261.

Gréaux, S., **Gautron L.**, Andrault D., Bolfan-Casanova N. and Guignot N. (2008) Structural characterization of natural UO<sub>2</sub> at pressures up to 82 GPa and temperatures up to 2200 K. *American Mineralogist*, 93, 1090-1098.

Gréaux S., **Gautron L.**, Andrault D., Bolfan-Casanova N., Guignot N. and Bouhifd M.A. (2008) Experimental high pressure and high temperature study of the incorporation of uranium in the aluminous CaSiO<sub>3</sub> perovskite. *Phys. Earth and Planet. Int.*, doi:10.1016/j.pepi.2008.06.010.

Tsuchiya T., **Gautron L.**, Tsuchiya J. and Gréaux S. (2008) First principles evidence of pentacoordinate silicon in the high pressure CAS phase  $\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{11}$ . Soumis à Earth Planet. Sci. Lett.

**Gautron L.**, Daniel I., Schmidt B., Beck P., Guignot N., Angel R., Gréaux S., Andrault D. and Dupree R. Crystal structure of the CAS phase  $\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{11}$  up to 50 GPa and 2200 K: possible signature of pentacoordinate silicon. Soumis à Earth Planet. Sci. Lett.

*Article à soumettre prochainement*

Karnis A., Dubraille J. and **Gautron L.** Cadmium and Lead insertion in Glass-ceramics: a way of valorisation of domestic waste. *A soumettre à Environmental Science and Technology*.

*Articles en préparation*

Gréaux S., Jung D., **Gautron L.** and Oganov O. Location of uranium in the Earth's lower mantle: an *ab initio* study.

Gréaux S., Farges F., **Gautron L.**, Flanck A-M and Lagarde P. X-Ray Absorption Near Edge Structure (XANES) study of the speciation of uranium in (U,Th)-bearing aluminous  $\text{CaSiO}_3$  perovskites.

Gréaux S., **Gautron L.**, Andrault D., Dubraille J., Bolfan-Casanova N., Guignot N. and Bouhifd M.A. Location of the radioactive heat sources uranium and thorium in the Earth's lower mantle: a high pressure and high temperature study.

## **Communications**

**Gautron L.**, Madon M. and Ming L.C. (1992). Mineralogy of the Transition Zone. Terra Abstracts, 4, 61. IV<sup>th</sup> International Symposium Experimental Mineralogy, Petrology and Geochemistry, Clermont-Ferrand, France. Communication orale.

**Gautron L.** and Madon M. (1993). The aluminocalcic high-pressure phases of the Transition Zone. VII<sup>th</sup> European Union of Geosciences Congress, Strasbourg, France. Communication orale.

**Gautron L.** et Madon M. (1993). Les phases aluminocalciques de haute pression de la Zone de Transition. Journées de la Société Française de Minéralogie et de cristallographie, Marseille, Juillet 1993. Communication orale.

**Gautron L.** (1995). The calcium aluminosilicate phases of the Earth's mantle. Séminaire à la Research school of Earth Sciences, Australian National University, Canberra, Australie. Communication orale.

**Gautron L.**, Kesson S.E., Fitz Gerald J.D., Hibberson W.O. and Shelley J.M.G (1996). Mineralogy and phase relations for  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  (anorthite composition) in the system  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  at 14 GPa. Terra Abstracts, VI<sup>th</sup> International Symposium Experimental Mineralogy, Petrology and Geochemistry, Bayreuth, Allemagne. Communication orale.

**Gautron L.**, Kesson S.E., and Shelley J.M.G (1997). Mineralogy of  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  under the (P,T) conditions of the lower mantle. IX<sup>th</sup> European Union of Geosciences Congress, Strasbourg, France. Poster.

Marques J-P., Madon M., **Gautron L.** and Leger J-M (1999).  $\text{MgSiO}_3$  perovskite as a possible host of U in the lower mantle. X<sup>th</sup> European Union of Geosciences Congress, Strasbourg, France. Poster.

**Gautron L.**, Angel R.J. and Miletich R. (1999). Structural characterisation of the new high-pressure phase  $\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{11}$ . X<sup>th</sup> European Union of Geosciences Congress, Strasbourg, France. Communication orale.

**Gautron L.** and Angel R.J. (2001). Study of the possible pentacoordination of Si in the high-pressure phase  $\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{11}$ . XI<sup>th</sup> European Union of Geosciences Congress, Strasbourg, France. Poster.

Rossano S., Wilke M., **Gautron L.**, Bezos A. and Farges F. (2001). New insights into the structural environment of Fe in synthetic and natural glasses, using an improved analysis of  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spectra. XI<sup>th</sup> European Union of Geosciences Congress, Strasbourg, France. Communication orale.

Tarrida M. et **Gautron L.** (2002). Etude par spectrométrie Raman des propriétés vibrationnelles de phases du manteau terrestre et d'analogues de haute pression. Forum Haute Pression, Collonges-la-Rouge, novembre 2002, France. Poster.

Beck P., Gillet P., **Gautron L.** and Daniel I. (2003). A high-pressure Aluminium-Silicate in shocked Martian Meteorites. XII<sup>th</sup> European Union of Geosciences Congress, Nice, France. Poster.

**Gautron L.**, Gréaux S., Andrault D., Bolfan-Casanova N. and Bouhifd A. (2004). Al-CaSiO<sub>3</sub> perovskite as a possible host of uranium in the lower mantle. Forum Hautes Pressions, novembre 2004, Messigny, France. Communication orale.

Gréaux S., **Gautron L.**, Andrault D. and Bolfan-Casanova N. (2004). High pressure and high temperature behaviour of UO<sub>2</sub> at pressures up to 80 GPa. Forum Hautes Pressions, novembre 2004, Messigny, France. Poster.

**Gautron L.**, Daniel I., Beck P., Guignot N., Andrault D. and Gréaux S. (2005). On the Track of 5-fold silicon signature in the high pressure CAS phase CaAl<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>11</sub>. American Geophysical Union Fall Meeting, San Francisco, U.S.A. Poster.

Gréaux S., **Gautron L.**, Andrault D., Bolfan-Casanova N., Guignot N. and Bouhifd M.A. (2005). Uranium in the Earth's lower mantle. American Geophysical Union Fall Meeting, San Francisco, U.S.A. Poster.

Gréaux S., Dubraille J., **Gautron L.**, Bolfan-Casanova N., Guignot N. and Andrault D. (2006) Experimental study of the incorporation of heat producing actinides in the mineral phases of the Earth's lower mantle. Experimental Mineralogy Petrology Geochemistry meeting, septembre 2006, Bristol, UK. Communication orale.

Dubrail J., Gréaux S., **Gautron L.**, Andrault D. et Bolfan-Casanova N. (2006) Etude expérimentale à HP-HT de l'incorporation de U, Th et Pb dans des phases silicatées du manteau terrestre. Forum Hautes Pressions, novembre 2006, Monthieux, France. Communication orale.

Gréaux S., Jung D., **Gautron L.** and Oganov O. (2007) Location of uranium in the Earth's lower mantle: an *ab initio* study. High Pressure Mineral Physics Seminars, May 2007, Sendai, Japon. Poster.

Gréaux S., **Gautron L.**, Farges F., Dubrail J. and Guignot N. (2007) EXAFS study of the speciation of U and Th in the Earth's lower mantle. High Pressure Mineral Physics Seminars, May 2007, Sendai, Japon. Poster.

**Gautron L.**, Gréaux S., Andrault D., Dubrail J., Bolfan-Casanova N., Guignot N. and Bouhifd M.A. (2007) Location of the radioactive heat sources uranium and thorium in the Earth's lower mantle. High Pressure Mineral Physics Seminars, May 2007, Sendai, Japon. Communication orale. Conférence Invitée.

**Gautron L.** (2007). 5-coordinated silicon at high pressure, through the example of the CAS phase  $\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{11}$ . Séminaire au Geodynamics Research Center, Ehime University, Matsuyama, Japon. Communication orale.

Karnis A., **Gautron L.** et Dubrail J. (2008) La pression : moyen d'immobiliser durablement les déchets ménagers ultimes ? Forum Hautes Pressions, octobre 2008, Batz-sur-mer, France. Communication orale.

## RESUME

La minéralogie physique a permis d'élucider de nombreuses énigmes relatives aux phases minérales du manteau terrestre, leur nature, leur changement de phase. L'expérimentation à haute pression et haute température dans la seconde moitié du 20<sup>ème</sup> siècle a permis d'apporter des données essentielles sur les matériaux du globe : on a pu alors faire le lien entre ces matériaux et les données obtenues par la sismologie, la géochimie et la géodynamique notamment.

Les phases silicatées riches en calcium et aluminium se révèlent avoir des caractéristiques particulièrement intéressantes, avec de grandes implications géodynamiques. L'intérêt majeur de la combinaison de ces deux éléments est que le calcium peut être substitué par des cations volumineux tandis que l'aluminium permet d'assurer les compensations de charges en se substituant au silicium. D'autre part, la minéralogie de Ca et Al est caractérisée par de nombreuses nouvelles phases aux propriétés et structures tout à fait originales.

Nous présentons ici les principaux résultats obtenus sur la perovskite calcique alumineuse  $\text{Al-CaSiO}_3$  : cette phase est capable d'incorporer de très grandes quantités d'actinides uranium et thorium, qui sont les principales sources d'énergie du globe. Ainsi cette phase minérale peut être le véritable moteur thermique du manteau inférieur terrestre. Ces résultats sont énoncés dans la perspective de mieux contraindre les modèles géodynamiques récents : ainsi cette phase pourrait à elle seule contribuer au chauffage par le bas de gros dômes observés dans les coupes du manteau obtenues par tomographie sismique. La relation possible entre nos résultats de minéralogie physique et le volume de matériaux chauds dans le bas du manteau terrestre est également discutée.



La deuxième phase alumino-calcique présentée ici est la nouvelle phase appelée CAS et de composition  $\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{11}$ . Il est maintenant acquis que ce minéral est essentiel dans les basaltes en subduction, notamment lorsqu'ils sont partiellement fondus. Mais plus intéressant, nous montrons que cette phase est caractérisée par une transition isosymétrique permettant à des atomes de silicium d'adopter une coordinence 5 au sein d'une bipyramide trigonale (2 tétraèdres partageant une face). L'importance d'une telle coordinence pour Si, intermédiaire entre les coordinences 4 et 6, est discutée, notamment en termes de processus de diffusion, de déformation par fluage diffusionnel, de viscosité : il apparaît clairement que des espèces telles que les groupes  $\text{SiO}_5$  favorisent grandement la déformation des matériaux qui les contiennent, et contribuent donc à améliorer leurs propriétés de transport. Ainsi la coordinence du silicium a un effet direct sur les processus dynamiques se produisant dans le manteau profond.

A travers ces deux grandes études, on s'aperçoit à quel point les résultats de minéralogie physique peuvent apporter des données essentielles permettant d'alimenter des modèles géodynamiques, des modèles de fonctionnement thermique ou des modèles sismologiques. La sismologie ausculte le globe dans sa totalité, les expériences de géodynamique en laboratoire simulent le comportement rhéologiques du manteau avec des fluides et un chauffage par le bas : il est important d'apporter à ces modèles des informations précises sur les matériaux traversés par les ondes sismiques, ou que l'on essaie de modéliser en dynamique. D'autre part, l'étude de la phase CAS montre que des propriétés macroscopiques observées dans le manteau terrestre peuvent trouver leur origine dans la structure microscopique des phases minérales du manteau.

# ABSTRACT

Mineral physics could provide answers to many questions we asked about mineral phases present in the Earth's mantle, their characteristics, their crystal structure, their phase transitions. In the second part of the twentieth century, high pressure and high temperature experiments could give essential informations about materials from the deep Earth: these data could then be combined to those obtained by seismology measurements, geochemistry analyses, experimental and theoretical geodynamics, for a better understanding of the deep parts of our planet.

Many former studies revealed that silicate phases bearing calcium and/or aluminium could display very interesting characteristics and properties, with important geodynamics implications. The combination of calcium and aluminium is know to be very useful for mineral phases: indeed, calcium is able to be substituted by atoms which display large cations, while aluminium when replacing silicon atoms could allow the eventual charge compensation required by the substitution of calcium. Moreover, there is an increasing amount of data which reveal the existence of many new (Ca,Al)-rich silicate phases at (P,T) conditions of the Earth's mantle: these phase are found to display very original structure and properties.

In this thesis manuscript, we report the main results obtained about the aluminous calcium perovskite, Al-CaSiO<sub>3</sub>, which is one of the three main mineral phases present in the lower mantle. We show that this phase is able to incorporate huge amount of natural actinides uranium and thorium which provide the main part of the heat produced in our planet, by radioactive decay. Then the Al-rich Ca-perovskite bearing U and Th could be the thermal engine of the Earth's lower mantle. These results obtained by mineral physics experiments and methodology are presented with the objective to better constrain the recent geodynamics models. Here, we propose that the (U,Th)-Al-CaSiO<sub>3</sub> perovskite alone is able to provide the entire bottom heating of the big domes observed in the cross sections of the mantle obtained

by seismic tomography. The possible relation between our results from mineral physics and the volume of “hot” materials present at the bottom of the mantle, is also discussed.

The second silicate phase bearing Ca and Al presented in this thesis is the new high pressure phase named CAS phase of composition  $\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{11}$ . After many experimental studies performed at high pressure on basaltic crust assemblage, it is now commonly accepted that the CAS phase is one of the main mineral phases present in the oceanic crust (Mid-Ocean Ridge Basalt, MORB) subducted to the lowermost lower mantle. The CAS phase is shown to be one of the last solid residual phases (with Ca-perovskite) when the oceanic crust is partially molten, as expected when this crust reaches the D'' region. Here, we show that the CAS phase bears an isosymmetrical transition where some silicon atoms adopt a coordination 5, in the trigonal bipyramidal site (2 face-sharing tetrahedra). The implications of such intermediate coordination (between coordinations 4 and 6) is discussed in terms of diffusion processes, diffusion creep deformation, viscosity: it appears that the formation of  $\text{SiO}_5$  groups strongly favours the deformation properties of these materials, and then enhances their transport properties. It is clear that the coordination of silicon atoms could have a strong direct effect on the dynamic processes occurring in the deep mantle.

With the two studies presented in this thesis, we see that experimental mineral physics can provide essential data for models in geodynamics, thermal behaviour and in seismology. Seismic waves give informations about the structure of the deep Earth and the density profile, while experimental geodynamics reproduce the rheological behaviour of the mantle with appropriate fluids and a bottom heating: it is then important to provide complementary data about the Earth materials. The study of the CAS phase shows that the macroscopic properties of the mantle could find their origin in the microscopic structure of the Earth's mineral phases.

## ***1. Introduction***

# INTRODUCTION

Le globe terrestre est constitué principalement de silicates : silicium, magnésium et fer sont trois éléments essentiels qui sont présents dans les minéraux importants du manteau profond. On peut citer l'olivine  $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$  dans le haut du manteau supérieur et la perovskite  $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$  dans le manteau inférieur. Dans notre connaissance de la minéralogie des phases du manteau terrestre, des personnes comme Ted Ringwood et Lin-Gun Liu ont été de réels pionniers, et ont proposé des modèles minéralogiques qui sont toujours utilisés aujourd'hui (voir Liu, 1975, 1976 ; Liu et Ringwood, 1975 ; Ringwood, 1991). Une avancée majeure a été réalisée récemment avec la découverte d'une nouvelle transition de phase se produisant dans le minéral le plus abondant du globe terrestre : la perovskite  $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$  (voir Murakami et al., 2004 ; Oganov et al., 2004). A une pression d'environ 120 GPa, ce minéral passe d'une structure perovskite (Pbnm) à une structure post-perovskite type  $\text{CaIrO}_3$  constituée de feuillets d'octaèdres. Cette transition pourrait expliquer la diminution des vitesses sismiques observées dans la couche D'' et qui ne trouvait pas d'explications jusqu'à maintenant. Ces trois éléments Si, Mg et Fe ont donc été particulièrement étudiés et ont permis d'expliquer beaucoup de caractéristiques et phénomènes observés dans le globe profond.

Cependant deux autres éléments sont également apparus de première importance : le calcium et l'aluminium. Ces éléments se retrouvent dans des minéraux spécifiques tels que le diopside  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  dans le haut du manteau supérieur et la perovskite calcique  $\text{CaSiO}_3$  dans le manteau inférieur. Le calcium se retrouve aussi dans une moindre mesure dans les grenats du manteau supérieur : le grenat du haut du manteau supérieur sous forme

$(\text{Mg,Fe,Ca})_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  et le grenat riche en silicium appelé majorite sous forme  $\text{M}_3(\text{Al,M+Si})_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  avec  $\text{M} = \text{Mg,Fe,Ca}$ . Une des particularités du calcium est qu'il forme le cation le plus volumineux de tous les cations des éléments majeurs du globe terrestre. Cela en fait un candidat naturel pour une substitution par des cations volumineux. Dans le cas de l'aluminium, on voit au travers de la composition de la majorite, qu'il se substitue très facilement au silicium du fait de taille cationique et masse atomique très proches. La différence de charge permet de nombreux jeux de compensation de charges lors des substitutions de cations. Nous aurons l'occasion de revenir plus tard, sur ces deux derniers aspects concernant ces deux éléments.

Irifune (1994) a montré que tout l'aluminium et le calcium du manteau inférieur pouvaient être contenus dans les perovskites ferro-magnésiennes et calciques présentes dans cette région du globe. Ainsi aucune autre phase nouvelle riche en Al et/ou Ca ne serait donc présente dans un manteau inférieur de type pyrolitique. Cependant d'autres matériaux concernent particulièrement le calcium et l'aluminium : les plaques de la croûte terrestre qui traversent la manteau au cours de mouvement de subduction. En effet ces plaques ont une composition plus riche en Ca et Al que le reste du manteau type pyrolite. Ainsi par exemple trois nouvelles phases ont été observées dans les basaltes des dorsales médio-océaniques (appelés Mid-Ocean Ridge Basalts ou MORB) : la phase de structure type ferrite de calcium (phase CF) (Kesson et al., 1994 ; Hirose et al., 1999 ; Ono et al., 2001) avec une composition intermédiaire entre  $\text{NaAlSiO}_4$  et  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , la phase appelée NAL (Miyajima et al., 2001) qui est une phase riche en Na et K adoptant une formule chimique complexe de type  $(\text{Na,K,Ca})_1(\text{Mg,Fe}^{2+})_2(\text{Al, Fe}^{3+},\text{Si})_{5.5-6.0}\text{O}_{12}$ , et la phase riche en Na et K appelée phase CAS phase ayant une formule chimique de type  $\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{11}$  (Irifune et al., 1994, Gautron et al., 1996), comme pôle pur. On peut citer les travaux de Hirose et al. (2002) qui prouvent que la

phase CAS est l'un des derniers minéraux avec la perovskite calcique  $\text{CaSiO}_3$ , à être présent dans le MORB fondu. Ainsi ces deux phases sont particulièrement importantes dans le cadre de la minéralogie des MORB partiellement fondus en subduction dans le manteau profond.

Depuis les résultats très importants obtenus par Rob Van der Hilst (1997) en tomographie sismique, on sait que les plaques lithosphériques et notamment océaniques plongent dans le manteau terrestre et ont la capacité de traverser la frontière à 660 km de profondeur qui départage les manteaux supérieur et inférieur. Avant ces travaux, cette frontière était considérée comme infranchissable par les plaques en subduction et par les panaches ascendants générés dans le manteau profond : Rob Van der Hilst a amené alors une preuve de la circulation des matériaux du globe dans l'ensemble du manteau. Ainsi les basaltes des dorsales médio-océaniques (appelés Mid-Ocean Ridge Basalts ou MORB) peuvent descendre jusqu'à la frontière noyau-manteau, éventuellement s'accumuler sur des temps d'ordre géologique, et être totalement ou partiellement fondus. Ainsi une couche de basaltes fondus pourrait être présente au niveau de la couche D'', et ainsi expliquer aussi les anomalies sismiques mentionnées plus haut (voir Labrosse et al., 2007).

Dans le cadre d'une meilleure connaissance des minéraux riches en calcium et/ou aluminium, mes travaux de recherche se sont concentrés sur deux aspects particuliers qui concentrent encore de nombreuses questions. Le premier concerne la localisation des sources d'énergie radioactives type actinide uranium et thorium dans le manteau terrestre : c'est un point fondamental si l'on veut comprendre le fonctionnement thermique de notre planète, ainsi que de nombreux processus géodynamiques. Du fait de la taille importante des cations de U et Th, naturellement je me suis tourné vers des composés riches en calcium pour tester une substitution du calcium par ces actinides. Une étude antérieure (Hanajiri et al., 1998) a

notamment montré que la perovskite  $\text{CaTiO}_3$  pouvait avoir la capacité d'incorporer des quantités non négligeables de cations d'uranium et thorium ; d'autre part le partage de U et Th était clairement établi comme étant en faveur de la perovskite  $\text{CaSiO}_3$  dans le cas d'un partage entre des silicates fondus et des minéraux cristallisant au sein d'un océan magmatique à l'origine de la différenciation du globe terrestre (Corgne et al., 2002, 2003, 2005). J'ai donc centré ces recherches sur la perovskite calcique. L'objectif était ici de mettre en évidence cette incorporation, de la quantifier si nécessaire, et de comprendre les mécanismes d'incorporation de ces éléments U et Th.

Le second axe de recherche est en rapport avec les changements de coordinence du silicium en fonction de la pression. L'image est assez simple, puisque au-dessus de la discontinuité à 410 km de profondeur, tous les minéraux silicatés présentent des atomes de silicium entouré de 4 atomes d'oxygène. En dessous de cette limite, les minéraux adoptent une coordinence 6 (entouré de 6 atomes voisins d'oxygène). Cependant la coordinence intermédiaire, à savoir coordinence 5, commence à être proposée dans de nombreuses phases minérales de haute pression. Des études expérimentales et théoriques ont en effet proposé cette coordinence exotique pour le silicium dans des phases de haute pression : c'est le cas par exemple de la phase de structure type titanite et de composition  $\text{CaSi}_2\text{O}_5$  (Angel et al., 1996), de la silimanite  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  (Oganov et al., 2005), du quartz  $\text{SiO}_2$  comprimé de façon non hydrostatique (Badro et al., 1996, 1997), et de l'enstatite  $\text{MgSiO}_3$  (Chaplot et Choudhury, 2000). L'importance du silice pentacoordonné vient du fait qu'il est fortement lié aux propriétés de transport des silicates : il est en effet connu que  $\text{Si}^{\text{V}}$  est impliqué dans les processus de diffusion dans les silicates et permet d'augmenter considérablement les capacités de transport des silicates contenant de tels atomes de silicium. Une telle coordinence 5 pourrait alors être intermédiaire entre les coordinences 4 et 6 connues pour les minéraux du



manteau terrestre. Ce type de transition de coordinence pour Si aurait alors des effets non négligeables sur de nombreux processus géodynamiques impliquant un transport de silicates.

Toutes les techniques et la méthodologie en minéralogie physique ont été utilisées pour répondre à ces problématiques. On peut citer les techniques de synthèse à haute pression et haute température : la presse multi-enclumes dans le centre national INSU-CNRS au Laboratoire Magmas et Volcans de Clermont-Ferrand, et dans le centre européen au Bayerisches Geoinstitut de Bayreuth en Allemagne ; la cellule à enclumes de diamant couplée à un chauffage laser dans notre laboratoire (G2I, UPE-MLV) et à l'European Synchrotron Radiation Facility (E.S.R.F., Grenoble, France). La presse multi-enclumes permet de se rapprocher de conditions d'équilibre notamment par un meilleur contrôle des conditions de chauffage (résistif essentiellement) : ainsi on peut étudier des réactions chimiques et des processus de diffusion à haute pression et haute températures. La cellule diamant est le seul instrument permettant d'atteindre les conditions (P,T) du bas du manteau inférieur : la transparence des diamants à de nombreux rayonnements (tels que les rayons X ou la lumière visible ou infra-rouge) permet de réaliser des mesures in situ, et ainsi on peut étudier des propriétés physiques et structurales de matériaux soumis à de très fortes P et T. Les techniques d'étude des échantillons synthétisés à haute pression peuvent se classer en trois grandes catégories : l'imagerie (par microscopies électroniques à balayage et en transmission), l'analyse structurale (par diffraction des rayons X, par spectroscopie d'absorption des rayons X le plus souvent réalisées avec un rayonnement synchrotron, par spectroscopie vibrationnelle (IR et Raman)), l'analyse chimique (par microsonde électronique et par spectrométrie en dispersion d'énergie dans un microscope électronique à balayage). Cependant ces techniques classiques en minéralogie physique ont été combinées à d'autres moyens d'étude plus spécifiques des minéraux du manteau terrestre : citons la micro-

diffraction des rayons X réalisée en collaboration avec Bruker sur les phases HP trempées à P ambiante et les calculs ab initio permettant de valider certains modèles structuraux en termes d'énergie.

On peut remarquer que le fil conducteur des ces travaux concerne les phases du manteau profond renfermant le calcium et/ou l'aluminium. Des études antérieures ont montré que ce type de phase pouvait avoir un comportement original différent de celui des autres minéraux du globe terrestre. Pour des raisons différentes, la minéralogie du calcium et de l'aluminium peut apporter de nombreuses réponses à des problématiques toujours sources de débats et d'interrogations. Notamment il apparaît que les phases contenant Ca et/ou Al peuvent jouer un rôle majeur dans de nombreux processus géodynamiques et dans le fonctionnement thermique du globe. Comme nous l'avons vu plus haut, ces phases sont impliquées dans les nombreux flux de matière se produisant dans le manteau terrestre : la subduction des plaques lithosphériques qui correspondent à des transferts de matériaux à grande échelle en grande partie responsables des hétérogénéités chimiques et minéralogiques observées dans le manteau ; les panaches produits dans le manteau profond et aboutissant aux points chauds rencontrés à la surface du globe. D'autre part, ces phases riches en Ca et Al sont candidates pour contenir la plus grande partie des sources radioactives de chaleur du globe : elles pourraient donc participer activement au fonctionnement thermique du globe et être des acteurs majeurs de couches denses et radiogéniques supposées présentes dans le manteau sur des temps d'ordre géologique. C'est donc dans ce contexte géodynamique que s'inscrivent les travaux qui sont présentés dans ce mémoire.

## ***2. La Minéralogie Physique***

### ***Expérimentale***

# **La MINERALOGIE PHYSIQUE EXPERIMENTALE**

L'objectif ici n'est pas de décrire dans le détail toutes les techniques utilisées au cours de ces dernières années dans le but de répondre aux questions évoquées dans la chapitre introductif. Ce qui est plus intéressant est de montrer les raisons pour lesquelles nous avons utiliser une technique plutôt qu'une autre, de montrer leur(s) limite(s) mais aussi toute l'étendue de leur(s) possibilité(s) qui nous ont permis d'avancer de manière significative dans les différentes problématiques citées plus haut. Le choix des matériaux de départ est également très important dans ce travail expérimental, et il semble aussi intéressant de décrire la méthodologie adoptée pour mener à bien ces études.

## **1) Les matériaux de départ**

La plupart des matériaux silicatés de départ ont été préparés par mélange d'oxydes très purs achetés dans le commerce. Quand les oxydes étaient sous forme de carbonate, nous avons procédé à une décarbonatation par un traitement thermique approprié. Des oxydes d'actinide  $UO_2$  et  $ThO_2$  ont été utilisés dans une partie de cette étude :  $UO_2$  est sous forme naturelle et correspond à de l'uraninite (elle nous a été fourni par J-C Bouillard de la collection de minéralogie de l'Université Paris 6, et par J-M Le Cleac'h de la collection de l'Ecole des Mines de Paris), tandis que  $ThO_2$  est une poudre synthétique achetée dans le commerce. La composition et la structure de ces produits ont été vérifiées par analyses en microsonde électronique et en diffraction des rayons X sur poudre ?

Dans certains cas spécifiques, nous avons synthétisé des verres silicatés afin de partir de matériaux plus homogènes en terme de composition. Nous avons notamment préparé des verres de composition grossulaire  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  et wollastonite  $\text{CaSiO}_3$ , dans les fours à mouffles de notre laboratoire Ce dernier verre a été également synthétisé avec un dopage en ions  $\text{U}^{6+}$ , afin d'étudier l'effet des synthèses HP-HT sur l'état d'oxydo-réduction de l'uranium.

Dans d'autres cas, nous avons préparé nos matériaux de départ par synthèse HP-HT : ce fut le cas notamment des monocristaux de la phase CAS synthétisés en presse multi-enclumes à 14 GPa, 1500°C pendant 6 heures, au laboratoire Magmas et Volcans de l'Université de Clermont-Ferrand.

## 2) Les synthèses HP-HT

Je ne vais pas revenir sur les détails techniques des instruments de synthèses à haute pression et haute température. Je rappelle juste que nous avons utilisé deux grands types d'instruments : la presse multi-enclumes qui correspond à une presse gros volume (échantillon de l'ordre du  $\text{mm}^3$ ), la cellule à enclumes diamants avec chauffage laser YAG IR (échantillon de l'ordre de  $100 \mu\text{m}^3$ ).

### La Presse Multi-enclumes

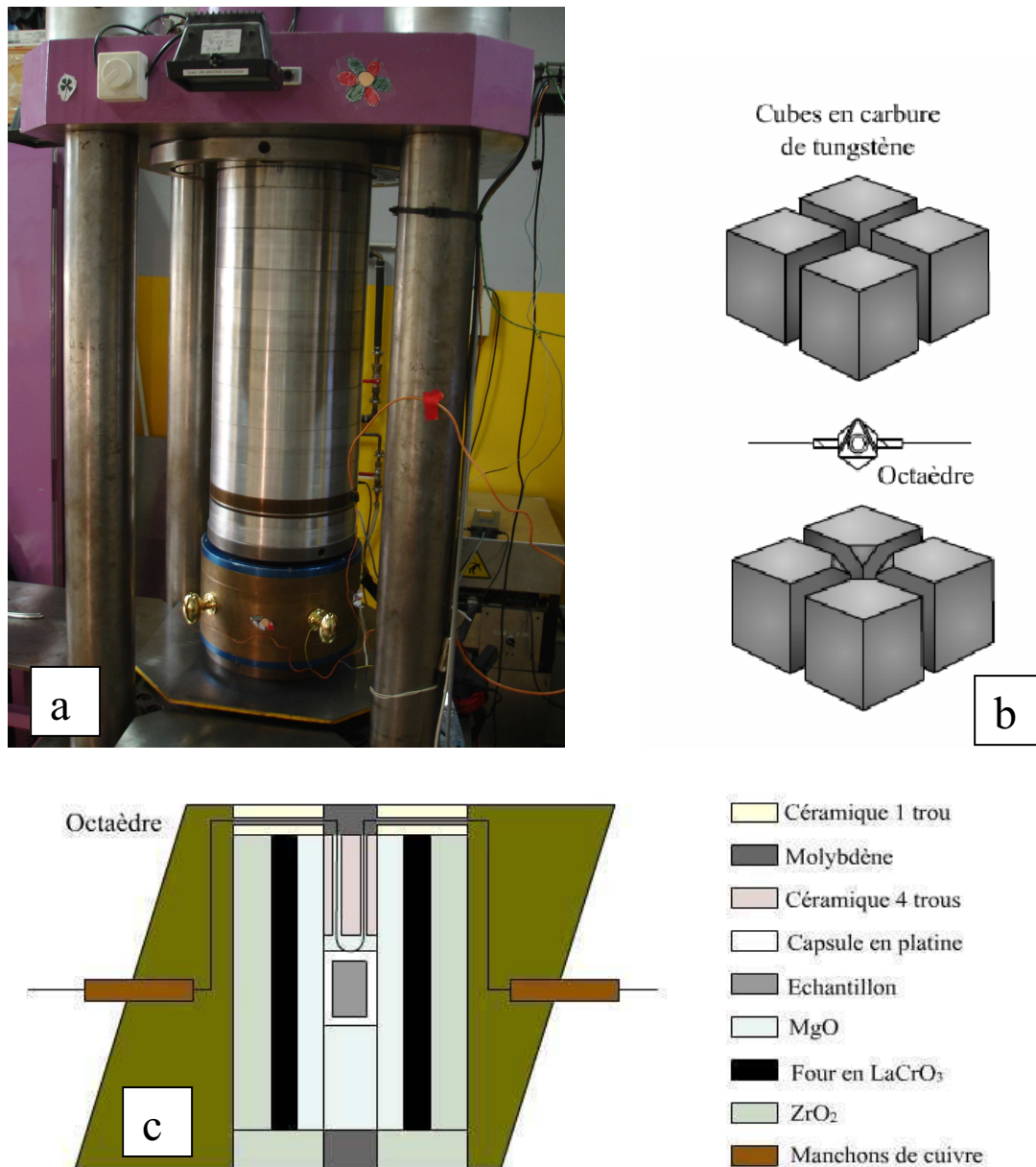
Comme le montre la figure ci-dessous, cet appareil est constitué notamment de 8 cubes enclumes dont les sommets tronqués laisse place à une cavité dans laquelle nous plaçons un octaèdre de MgO fritté. Cet octaèdre est percé d'un trou cylindrique en son centre : dans ce cylindre nous insérons de nombreuses pièces comme indiqués sur la figure 2.1 (c).

Les capsules dans lesquelles sont placés les échantillons, jouent un rôle considérable sur les conditions expérimentales : une capsule en métal (ex : platine) donnent des conditions plutôt réductrices, tandis qu'une capsule en MgO donnera des conditions plutôt oxydantes. D'autre part, dans les cas où des liquides sont formés à HP-HT, des capsules en MgO monocristallin ont été utilisées pour éviter toute réaction avec la capsule et éviter une fuite des liquides par les joints de grains de la capsule.

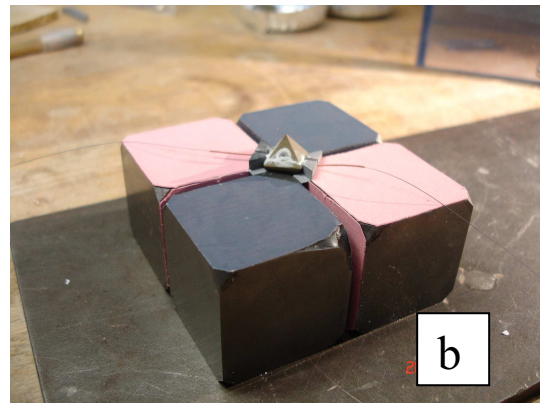
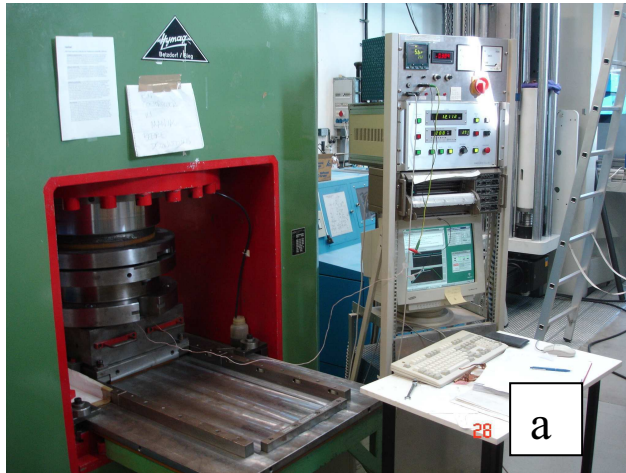
Nous avons utilisé différents types d'assemblage, principalement le 10/4, le 14M et le 18M, tous correspondant à différentes tailles de troncature des cubes et donc différentes tailles d'échantillon, et donc différentes gammes de pressions accessibles (P les plus hautes avec 10/4, les plus basses avec 18M). Nous avons toujours utilisé des fours type chromite de lanthane ( $\text{LaCrO}_3$ ). Les photos ci-dessous montrent les instruments utilisés à Clermont-Ferrand et à Bayreuth (Figures 2.1 et 2.2). La dernière photo (Figure 2.2 (c)) illustre (avec échelle) la réduction de taille de l'octaèdre lors d'une expérience HP-HT. La décompression a toujours été réalisée sur des temps assez long (entre 15 et 20 heures) de manière à protéger les échantillons ainsi que les cubes.

Pour toutes les expériences HP-HT, nous avons pu suivre l'évolution de la température. Dans les cas où nous avons perdu le thermocouple, nous avons tout de même pu avoir une corrélation thermocouple-température-tension grâce à une première expérience réussie. Ainsi avec la mesure de la tension et de la puissance appliquée à l'assemblage, nous avons pu obtenir une assez bonne mesure de la température et surtout de la stabilité de l'assemblage lors du chauffage. En effet lorsque le four ou l'assemblage commence à être endommagé cela se manifeste automatiquement par des fluctuations au niveau de la tension, qui si elles sont trop importantes nécessitent alors une trempe immédiate.

Certaines expériences ont réalisées sur des durées très longues peu habituelles pour ce type d'instrument : ce fut le cas des synthèses HP-HT réalisées dans les systèmes avec U et/ou Th, où certaines expériences furent réalisées jusqu'à 12 heures. A noter la très grande stabilité des assemblages sur de si longues durées, que ce soit à Clermont-Ferrand et à Bayreuth.



**Figure 2.1** Presse multi-enclumes du Laboratoire Magmas et Volcans. a) Photo de la presse ; b) schéma des 8 cubes enclumes et de l'octaèdre placé au centre ; c) coupe schématique de l'octaèdre avec les différentes pièces insérées à l'intérieur.



**Figure 2.2** Presse Multi-enclumes du Geoinstitut de Bayreuth. a) Photo de la presse ; b) photo des 4 cubes enclumes inférieures avec l'octaèdre en position avant fermeture de l'assemblage ; c) photo (avec échelle) de l'octaèdre avant et après synthèse HP-HT.



### La cellule à enclumes de diamants couplée à un chauffage laser

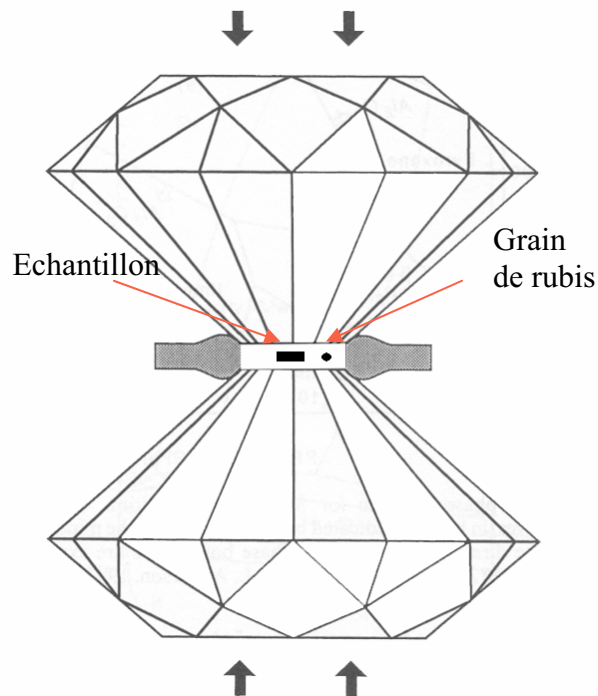
Nous avons utilisé différents types de cellule diamant : des cellules à membrane type Chervin ou Letoullec à l'E.S.R.F. et à l'E.N.S. Lyon, d'autres type Mao-Bell dans notre laboratoire. Le principe est toujours le même, avec un piston poussé par une membrane ou par un bras de levier et qui rentre dans un cylindre. Deux diamants sont en regard, et la taille des faces supérieures donnent la gamme de P accessible par la cellule (d'après l'expression simple  $\text{pression} = \text{force appliquée} / \text{surface}$ ).

Les joints les couramment utilisés pour nos expériences étaient en rhénium pour des raisons de rigidité, faible déformabilité et très bonne tenue en pression. Dans les cas des expériences à très haute pression (soit de 80 à 130 GPa), les diamants sont taillés en forme type Bevell (i.e. facettes en pente douce autour de la face supérieure, puis plus loin en pente plus élevée) : ainsi les diamants résistent mieux à la déformation. La pression est mesurée en ajoutant un grain de rubis dont le déplacement des pics de fluorescence est directement lié à la pression (d'après Mao et al., 1986). D'autres témoins de la pression sont utilisés comme le platine, ou le milieu transmetteur tel que le néon, en suivant les équations d'état de ces composés. La température est mesurée par l'émissivité de l'échantillon, en supposant qu'il se comporte comme un corps gris (voir Guignot et Andrault (2004) pour les détails de ces mesures). A noter que le chauffage est opéré des deux côtés de la cellule afin d'opérer un chauffage plus uniforme dans l'échantillon.

Toutes les expériences réalisées en cellule diamant le sont avec un milieu transmetteur de pression, comme des gaz rares inertes tels que l'hélium, le néon ou l'argon ou comme des sels tels que NaCl ou KBr. Ainsi la pression est quasi hydrostatique, ce qui est fondamental pour établir des équations d'état pour les minéraux du globe terrestre. A noter que les sels

solides cités ci-dessus présentent des transitions de phase avec la pression : ces transitions sont néanmoins très connues et ne gênent en général les expériences où on les utilise. D'autre part, pour éliminer les contraintes résiduelles dues à la compression, les échantillons sont en général recuits à température relativement modérée.

La figure ci-dessous montre la configuration d'une expérience en cellule diamant, avec les 2 diamants en regard, le joint métallique indenté et percé, l'échantillon placé au côté d'un grain de rubis, et le sens de la compression uniaxiale.



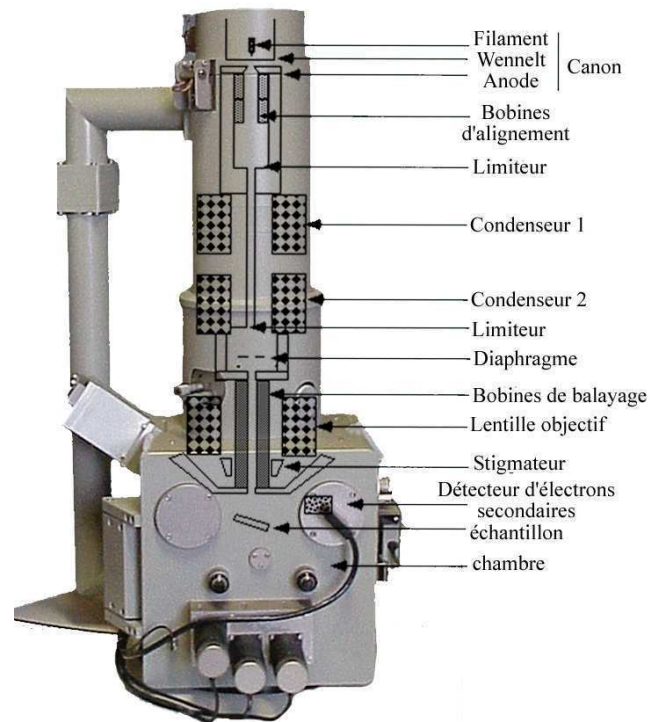
**Figure 2.3** Schéma de la cellule diamant avec les 2 diamants en regard, compressant l'échantillon, et le grain de rubis servant à mesurer la pression.

### 3) Les techniques d'analyse des échantillons

#### L'imagerie

En tout premier point il convient d'observer les phases synthétisées à haute pression et haute température. L'étude des textures, des joints de grains, de la forme des grains etc ... permet déjà de donner de premiers indices sur les réactions qui ont pu se produire entre les

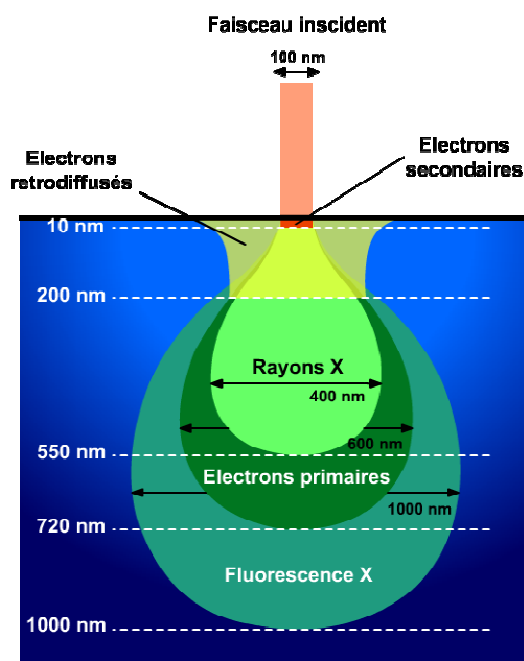
minéraux mis en contact. Cette observation est d'abord et avant tout réalisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage comme celui présenté ci-dessous.



**Figure 2.4** Composants contenus dans la colonne d'un microscope électronique à balayage (MEB).

Deux types d'électrons sont essentiels pour mener à bien ces observations. Les électrons secondaires qui donnent des informations sur les reliefs en surface des échantillons : cependant pour nos études, ces électrons nous ont essentiellement permis d'écarter des zones de l'échantillon non planes, ne permettant pas des analyses et observations fiables. Les électrons rétrodiffusés nous donnent des informations sur les contrastes de densité des phases en présence : il est clair que dans les études concernant des éléments lourds et volumineux tels que U et Th, ces contrastes de densité nous ont permis de bien définir des zones de diffusion et mettre en évidence des phases ayant incorporé de tels éléments. Le schéma ci-dessous montre les interactions en profondeur se produisant entre l'échantillon et le rayonnement

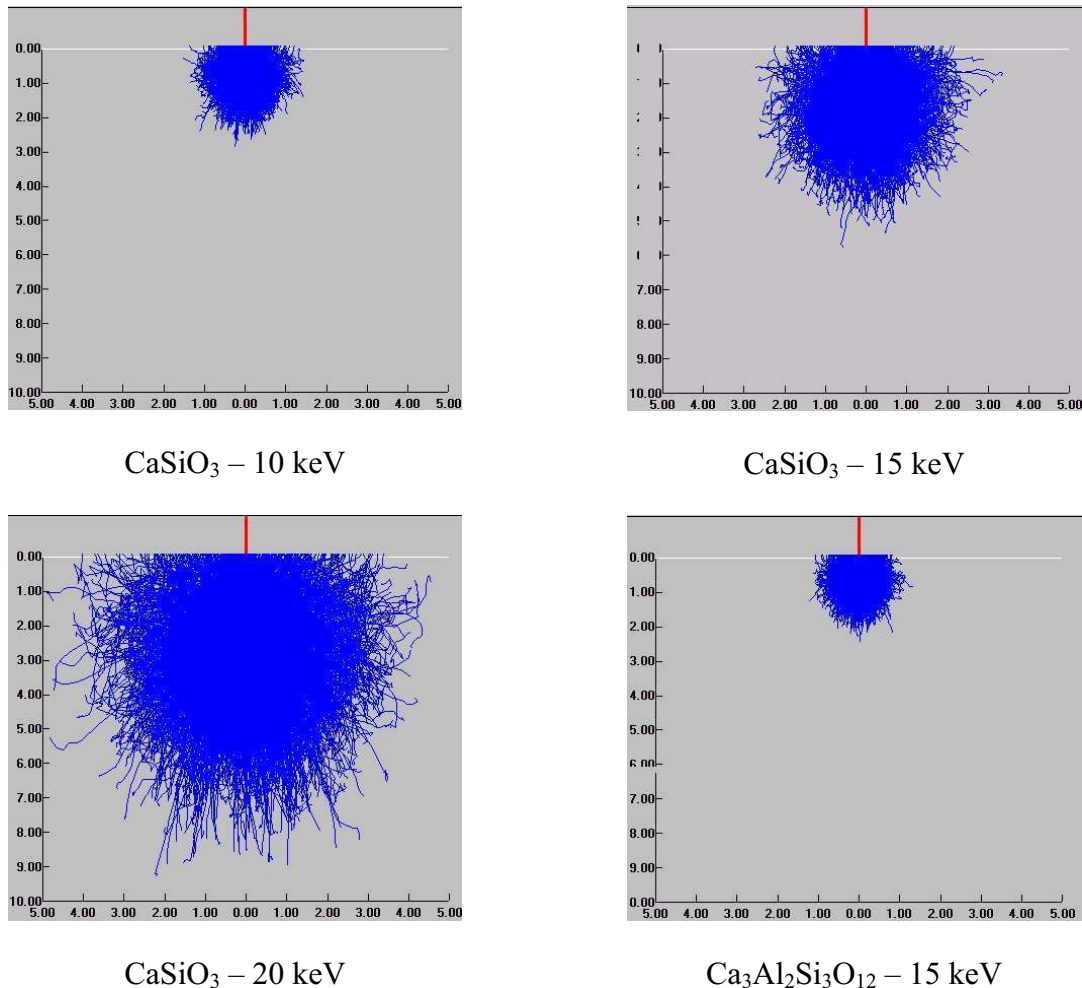
électronique incident. On y voit notamment la profondeur d'origine des rayonnements émis par l'échantillon ainsi bombardé par les électrons.



**Figure 2.5** Schéma théorique d'une poire d'interaction montrant la résolution de l'analyse Chimique.

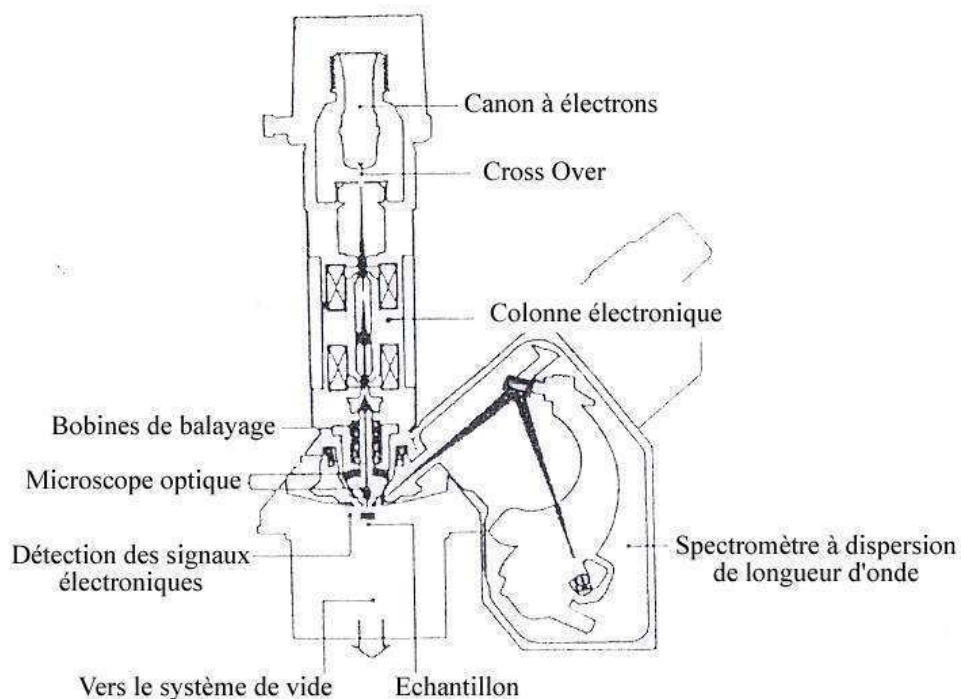
Il est bien sûr essentiel de connaître précisément la composition chimique des phases observées dans les échantillons synthétisés à HP-HT. Ceci est réalisé dans un MEB lorsque celui-ci est équipé d'un spectromètre de rayons X à dispersion d'énergie (appelé EDX couramment). Nous avons pu réaliser des microanalyses chimiques précises avec le MEB-EDX du Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques (L.I.S.E., Université Paris 6). Ce MEB est parfaitement calibré avec de nombreux standards réactualisés, ce qui lui permet d'obtenir des résultats similaires à ceux donnés par la microsonde électronique. Toutes les analyses sont réalisées systématiquement avec standards, en gardant la même tension d'accélération de 15 Kilovolts. Avec cet instrument, nous avons pu également des profils et des cartographies d'analyses élément par élément. Comme le montre la figure ci-dessous, les

volumes d'échantillon analysé dépendent fortement de la tension d'accélération, mais aussi du type de matériau bombardé par les électrons.



**Figure 2.6** Profils calculés des interactions électrons-matière dans différents cas, avec changement de matrice ou changement de tension d'accélération.

A noter que la plupart des échantillons HP-HT ont également été analysés par microsonde électronique (appelée EPMA couramment). Nous avons utilisé les microsondes des universités Paris 6 et Clermont-Ferrand, qui ont donné des résultats similaires à quelques % près. Nous avons obtenu les mêmes résultats que ceux obtenus par MEB-EDX, ce qui prouve la grande qualité des données obtenues par MEB-EDX. Les constituants d'une microsonde électronique sont présentés dans la figure ci-dessous



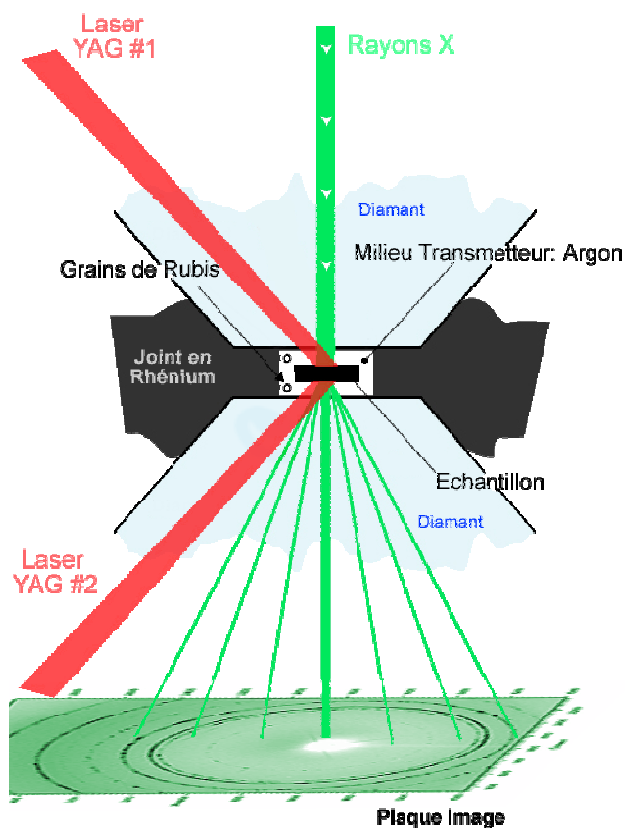
**Figure 2.7** Schéma des composants de la micro-sonde électronique.

### *L'analyse structurale*

Nous avons essentiellement utilisé les rayons X pour déterminer la structure des phases HP-HT rencontrées. La diffraction des rayons X et la spectroscopie d'absorption des rayons X ont été les deux techniques permettant d'obtenir des informations structurales sur les phases HP-HT.

La diffraction des rayons X est la technique essentielle pour la minéralogie physique, car lorsque l'on veut étudier des minéraux, on commence par déterminer leurs caractéristiques cristallographiques. Ainsi un diffractomètre de poudre type Siemens Advance D8 (appartenant au Centre de Géologie de l'Ingénieur, de l'Ecole des Mines de Paris) a été utilisé pour caractériser structurellement tous les minéraux des assemblages de départ.

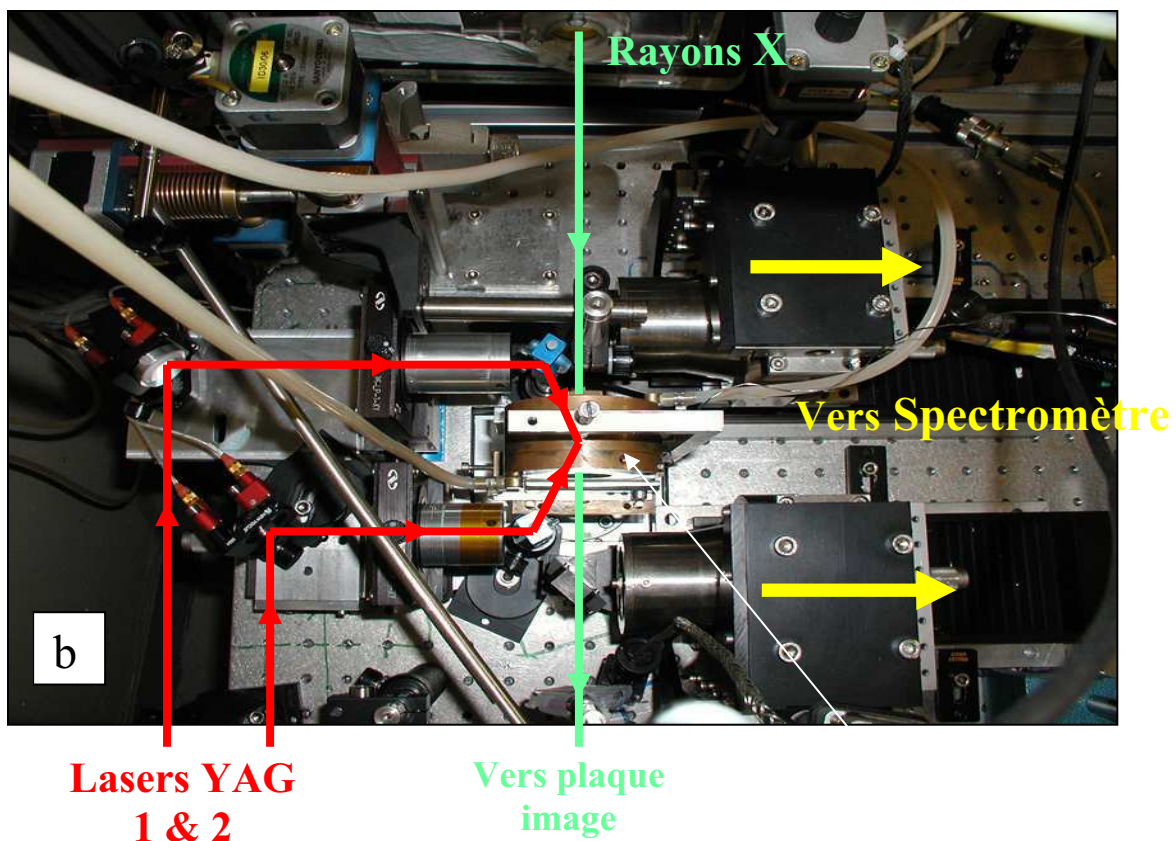
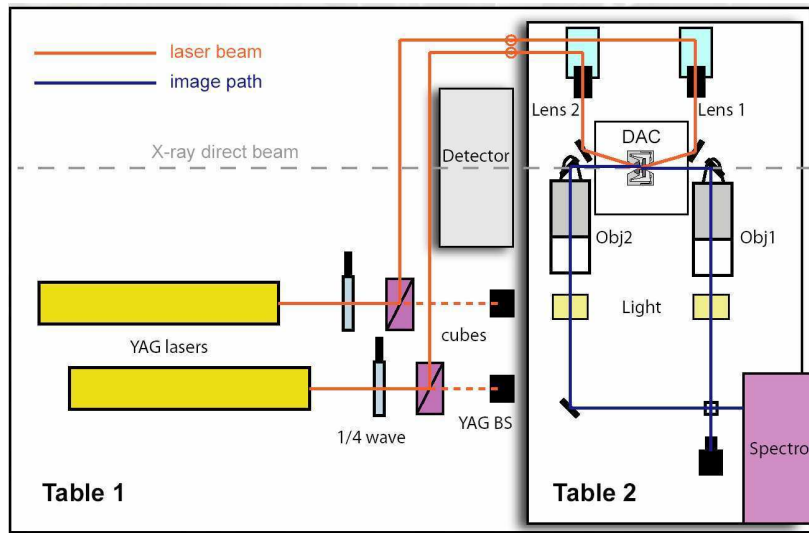
Les minéraux du manteau terrestre subissent souvent des transformations lors de la décompression ; ainsi il est primordial de réaliser des études in situ sur la structure des minéraux du globe. Nous utilisons donc un dispositif de cellule diamant couplée à un chauffage laser qui permet d'atteindre les conditions P,T du manteau terrestre profond. Les diamants étant transparents aux rayons X, la diffraction des rayons X peut être mise en œuvre dans un cellule que l'on fait tourner pour amener un maximum de plans en incidence de Bragg. Pour traverser les diamants et récolter des données fiables et précises, il est important de pouvoir avoir accès à un rayonnement synchrotron. La figure ci-dessous présente le dispositif utilisé au cours des études présentés dans ce mémoire, sur la ligne ID27 (ex ligne ID30) à l'European Synchrotron Radiation Facility (E.S.R.F., Grenoble, France).



**Figure 2.8** Cellule à enclumes de diamant chargée : l'échantillon et le milieu transmetteur sont contenus dans le joint en rhénium. La transparence du diamant permet le chauffage grâce à deux lasers YAG et l'analyse de l'échantillon par diffraction des rayons X. Les grains de rubis permettent de mesurer la pression.



La figure ci-dessous présente le dispositif utilisé au cours des études présentés dans ce mémoire, sur la ligne ID27 (ex ligne ID30) à l'European Synchrotron Radiation Facility (E.S.R.F., Grenoble, France).



**Figure 2.9** Dispositif de l'expérience HP-HT à l'E.S.R.F. ligne ID27 (cellule diamant + double chauffage laser) avec la diffraction des rayons X. a) schéma du montage ; b) photo vue de dessus du montage.

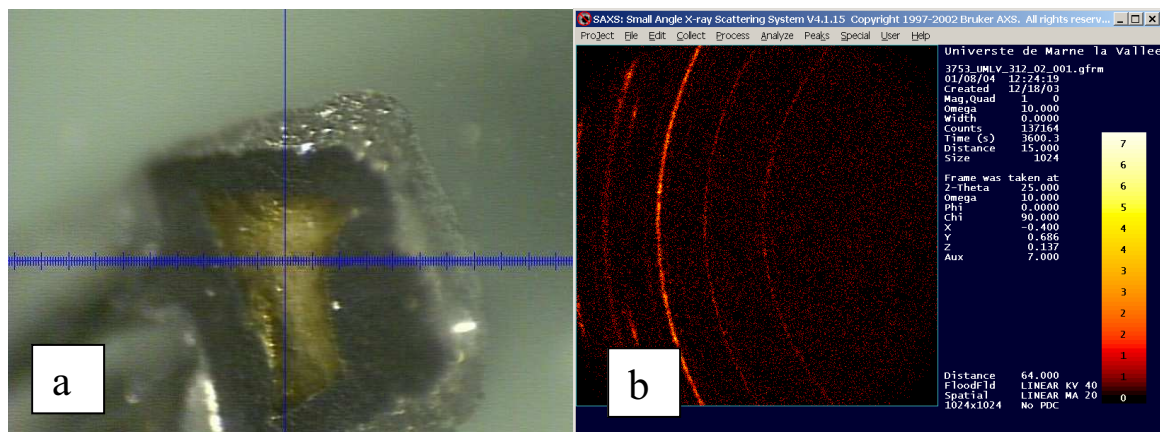


A noter qu'il est maintenant possible de récolter des données de diffraction des rayons X provenant du spot de chauffage choisi dans l'échantillon : on peut ainsi déterminer des équations d'état PVT, puisque le volume de l'échantillon est mesuré en même temps que l'on chauffe l'échantillon porté à haute pression. Cependant nous avons pu constater, dans les différentes études présentées dans ce mémoire, qu'il n'y avait pas de différence significative entre les données de diffraction obtenues pendant le chauffage et après chauffage : nous avons donc le plus souvent obtenu nos clichés de diffraction post-chauffage.

Nous avons pu constater la grande précision et la qualité des mesures réalisées à l'E.S.R.F. Je peux donner deux exemples qui seront détaillés plus loin. Tout d'abord, nous avons pu observer de légères distorsions quadratiques par l'apparition d'un doublet correspondant à un dédoublement de pic associé à la distorsion. Egalement, nous avons suivi l'incorporation d'un élément tel que U dans une matrice silicatée, par diffraction des rayons X en fonction de la température appliquée : ce suivi a été réalisé par la disparition de la phase contenant U exclusivement, aux profits d'une nouvelle phase légèrement distordue par cette incorporation de U. Le raffinement des structures a pu être réalisé avec le package GSAS de traitement Rietveld (Larson et Von Dreele, 1994): ce traitement nécessite bien sûr une image préalable assez précise de la structure. De nombreux paramètres peuvent être testés et raffinés dans ce type de traitement, comme les paramètres de maille, la position des atomes ou les proportions des minéraux en présence.

Enfin, nous devons mentionner une étude nouvelle réalisée sur les matériaux qui intéressent ce mémoire : la micro-diffraction des rayons X. En effet il est très rare d'obtenir des informations structurales sur des minéraux synthétisés à HP-HT dans des presses gros volume, et trempés à P et T ambiantes. La microdiffraction avec guidage laser (type Bruker

AXS) nous a donc permis d'analyser structurellement nos échantillons portés à HP-HT en presse multi-enclumes. Cette technique permet de viser des zones de l'ordre de 100  $\mu$ m ou moins : nous avons pu réaliser que les données obtenues en micro-diffraction étaient de très bonne qualité, et tout à fait comparables à celles obtenues en rayonnement synchrotron. La figure ci-dessous présente un bon exemple de microdiffraction réalisée sur un échantillon HP-HT de presse multi-enclumes.



**Figure 2.10** a) les phases à analyser sont visées à l'aide d'une caméra équipée d'un pointeur laser b) raies de diffraction correspondantes, mesurées à la croisée des lignes présentées en partie (a) de la figure.

#### *Autres techniques utilisées dans ces études*

- Nous avons également utilisé la spectroscopie d'absorption des rayons X avec rayonnement synchrotron, afin de déterminer l'état d'oxydo-réduction de certains éléments, ainsi que leur spéciation. Ces mesures ont été réalisées pour partie à l'E.S.R.F. (ligne ID22), et pour une autre partie à la Swiss Light Source (SLS, Brugg, Viligen, Suisse).

- La spectroscopie Raman sous pression in situ en cellule diamant a aussi été utilisée afin de déterminer les propriétés vibrationnelles de certains minéraux à HP. Ces mesures ont été réalisées à l'Ecole Normale Supérieure de Lyon, au laboratoire des sciences de la Terre.
- Enfin des calculs ab initio ont été effectués afin de valider par la théorie, certains résultats expérimentaux. Cette étude a été réalisée à l'E.T.H. de Zurich, en collaboration avec l'équipe du Pr Artem Oganov.

***3. Uranium et Thorium  
dans le manteau terrestre***

# Uranium et Thorium dans le manteau terrestre

## Introduction et contexte géophysique

Les manifestations de l'activité de notre planète sont multiples et continues : séismes, éruptions volcaniques, dérive des continents ... sont autant de phénomènes qui consomment et donc nécessitent de l'énergie. Des calculs évidemment approximatifs permettent d'estimer le flux de chaleur dissipée à la surface du globe : il serait de l'ordre de 44 TW, soit  $44 \cdot 10^{12}$  W (Helffrich et Wood, 2001). On sait maintenant que la source principale de chaleur du globe provient de la désintégration radioactive des isotopes de l'uranium  $U^{238}$  et  $U^{235}$ , du thorium  $Th^{232}$  et du potassium  $K^{40}$ . Ces éléments ont des demi-vies comparables à l'âge de la Terre (voir table ci-dessous) et sont donc encore assez abondants pour être des sources importantes de chaleur (Galer, 1985, 1994).

Isotope	Demi-temps de vie (1000 Ma)	Chaleur produite (cal/g.a)	Chaleur produite par gramme (cal/a)	0 Ma	2000 Ma	4500 Ma
$U^{238}$	4,50	0,71	0,74	1,00	1,36	2,00
$U^{235}$	0,71	4,30		1,00	6,99	80,00
$Th^{232}$	13,90	0,20	0,20	1,00	1,11	1,25
$K^{40}$	1,30	0,21	$2,6 \cdot 10^{-5}$	1,00	2,89	10,9

**Table 3.1** Temps de demi-vie et chaleur produite par les isotopes des actinides naturels. Ma = Millions d'années ; a = année ; abondance des isotopes fixées à 1,0 aujourd'hui et évolution avec le temps de ces abondances (d'après Bott, 1971).

On estime à environ 31 TW la chaleur produite par ces éléments radioactifs, ce qui correspond à un peu plus de 70% du flux de chaleur dissipée en surface. On estime qu'environ 22 TW seraient produits de manière radioactive dans le manteau terrestre, alors que 6 TW et 3 TW seraient générés dans la croûte et le noyau respectivement (Helffrich et Wood, 2001, et références associées ; Poirier, 2000). Le reste du flux (soit 13 TW) proviendrait du refroidissement séculaire de la planète ( $\approx 30\%$  du flux de chaleur dissipée en surface). Cette chaleur "radioactive" est principalement produite dans le manteau terrestre : en effet même si les concentrations en U et Th sont nettement plus faibles dans le manteau (U : 20 p.p.b. ; Th : 80 p.p.b., c.f. McDonough et Sun, 1995) que dans la croûte, le volume du manteau est bien supérieur à celui de la croûte (Helffrich et Wood, 2001). On suppose que le manteau inférieur renferme environ 55 % en masse de U et Th, soit 40 milliards de tonnes (Turcotte et al., 2001). Le tableau présenté plus haut donne la chaleur produite par chacun des éléments radioactifs : on voit que l'uranium produit environ 4 fois plus de chaleur que le thorium. Mais comme les proportions d'uranium et de thorium sont dans un rapport 1 à 4 en faveur du thorium, on en déduit que uranium et thorium produisent à peu près la même quantité de chaleur, et participent chacun à hauteur de 40% de la chaleur radioactive totale produite, tandis que le potassium participe à hauteur de 20% (Poirier, 2000).

Nous avons vu que le flux de chaleur dissipée à la surface du globe est d'environ 44 TW et la plus grande partie de ce flux provient de la désintégration radioactive de U, Th et K. Or les basaltes de surface (MORB) extraits du manteau supérieur sont appauvris en ces éléments, et ne fourniraient que 2 à 6 TW (Helffrich and Wood, 2001). Par ailleurs, les basaltes de couches plus profondes tel les OIB (Oceanic Island Basalt) présentent des compositions plus ou moins enrichies en éléments radiogéniques. Il a donc été proposé

qu'une grande partie des éléments radioactifs de notre planète soit à l'heure actuelle stockée profondément dans le manteau inférieur.

Un modèle de couche à la base du manteau inférieur riche en ces éléments radioactifs a donc été récemment imaginé et proposé (Kellogg et al., 1999 ; Van der Hilst et al., 1999). Cette couche située entre 1600 km et 2900 km de profondeur dans le manteau inférieur, échangerait de la chaleur mais peu de masse via les courants de convection du manteau (Samuel et al, 2005). Ce modèle est cependant relativement contesté et discuté. De nombreuses études ont essayé de repérer une discontinuité sismique dans le manteau inférieur que l'ont pourrait associer à cette couche (Vidale et al, 2001 ; Castle et Van der Hilst, 2003). Cependant ces tentatives n'ont apporté aucune certitude quant à l'existence de cette couche. Un autre modèle propose que les éléments radioactifs soient stockés sous forme de « blocs » de matériaux d'une taille de l'ordre de la dizaine de kilomètres (donc difficilement repérables par la sismologie) : ces blocs seraient répartis de manière hétérogène dans le bas du manteau inférieur (Albarède, 2005). Un autre modèle montre qu'il est possible que de larges dômes soient présents dans le manteau terrestre (Davaille et al., 2005), avec des sources de chaleur a priori radioactives qui seraient situées en-dessous de ces dômes. Enfin un modèle plus récent (Labrosse et al., 2007) propose l'existence d'une couche de basaltes fondus (donc avec des sources de chaleur) pour expliquer les anomalies sismiques observées dans la couche D'' du bas du manteau inférieur.

Ces hypothèses restent bien sûr à vérifier et ont des conséquences importantes sur le fonctionnement thermique de notre planète. En effet, la machine thermique Terre aurait un fonctionnement totalement différent dans le cas d'une source d'énergie localisée à la base du manteau ou dans le cas d'une source d'énergie répartie de manière uniforme dans le manteau.

Quel que soit le modèle invoqué, on constate que nous ne disposons que de peu d'informations concernant la localisation des sources radioactives de chaleur du globe terrestre. La question est de savoir si des éléments tels que U et Th peuvent être incorporés essentiellement dans les phases minérales du manteau terrestre ou s'ils forment des phases différenciées. Dans les deux cas, il faut essayer d'évaluer l'effet de cette incorporation sur la densité des phases concernées et donc sur leur possibilité de migrer vers la base du manteau (Kellogg et al., 1999 ; Knittle, 1998). A ce jour, seules quelques études antérieures ont apporté des données sur le comportement à haute pression de composés simples tels que  $\text{UO}_2$  ou  $\text{ThO}_2$  (Liu, 1980), ou sur le partage de U et Th entre des minéraux et des silicates fondus (Corgne et al., 2002, 2005). Ces derniers travaux permettent d'estimer le partage de ces éléments lors de la différenciation du globe à partir d'un océan magmatique qui a existé dans la jeune Terre : il a ainsi été montré que U et Th ont une forte affinité pour la perovskite  $\text{CaSiO}_3$  par rapport à mélange de silicates fondus. Mais aucune information sur les minéraux capables d'incorporer des éléments lourds et volumineux tels que U et Th, n'a été apportée par la minéralogie physique.

## **Objectif et Méthodologie**

Suite aux travaux de Corgne et al. (2002, 2003, 2005), nous avons focalisé nos études sur la capacité de la perovskite calcique à incorporer des éléments radioactifs tels que U et Th. Un des premiers objectifs était de mettre en évidence cette incorporation, de la quantifier, de la décrire dans une optique de processus diffusif. Dans un deuxième temps, il était prévu de déterminer dans quelle mesure un élément comme l'aluminium peut être prépondérant pour ce type d'insertion. Ensuite une étude comparative de l'uranium et du thorium était envisagée car



la différence entre ces deux éléments vient du fait que seul l'uranium peut présenter différentes valences (principalement 3+, 4+ et 6+) au contraire du thorium qui ne présente que la valence 4+. L'état d'oxydoréduction de l'élément à incorporer peut bien sûr avoir une influence énorme sur son insertion dans des minéraux, notamment à hautes pressions et hautes températures.

Après cette étude sur le minéral perovskite  $\text{CaSiO}_3$ , il est important d'étudier le partage de l'uranium et du thorium entre les phases du manteau terrestre. Ce genre d'étude donne des informations globales sur le manteau terrestre et permet de les relier aux données géodynamiques et sismiques. Il est en effet essentiel de savoir comment se répartissent les sources d'énergie du globe dans le cas d'un modèle minéralogique du manteau tel que la pyrolite : ainsi la minéralogie physique peut permettre de mieux comprendre le fonctionnement thermique de notre planète.

Afin de tester l'effet de l'aluminium, nous sommes partis de matériaux de composition  $\text{CaSiO}_3$  type wollastonite, et d'un composé alumino-calcique riche en aluminium de composition type grossulaire  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ . Nous avons utilisé des oxydes simples d'actinide,  $\text{UO}_2$  et  $\text{ThO}_2$ . Afin de mieux comprendre et quantifier ce type d'incorporation, nous avons volontairement exagéré les proportions de composés riches en actinides : ceci nous permet de mettre les conditions permettant plus de réactions entre les silicates et les actinides. L'objectif était également de réaliser des expériences dans le champs (P,T) de stabilité de la perovskite calcique, i.e.  $P > 15 \text{ GPa}$ ,  $T > 1400^\circ\text{C}$ . Différentes durées d'expériences (par exemple 3h, 6h, 8h et 12h) à une température plus élevée (de l'ordre  $1600\text{-}1700^\circ\text{C}$ ) permettent d'accélérer et d'accroître les processus de diffusion, et ainsi de mieux comprendre les mécanismes d'incorporation de U et Th dans les silicates ciblés.

Deux approches sont choisies pour ce type d'étude, en rapport avec les modes de synthèse des phases HP-HT : avec la presse multi-enclumes, nous pouvons étudier les réactions chimiques entre composés en étant proche de conditions d'équilibre thermodynamique ; avec la cellule à enclumes de diamant, nous pouvons étudier in situ l'évolution de paramètres physiques tels que les paramètres et volume de maille cristalline, les propriétés vibrationnelles, la spéciation d'éléments ciblés ... ceci peut ainsi permettre de mesurer l'effet de l'incorporation d'éléments tels que U et Th sur la structure des phases silicatées hôtes. Ces deux techniques expérimentales peuvent alors être complémentaires pour réaliser des études complètes en minéralogie physique.

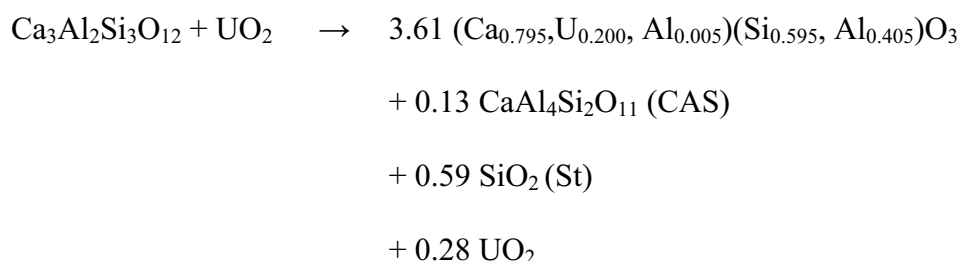
## **Résultats majeurs**

### *Incorporation de U dans la perovskite CaSiO<sub>3</sub>*

Nous avons mis en évidence que la perovskite calcique est capable d'incorporer de grandes quantités d'uranium, jusqu'à 30% en masse d'UO<sub>2</sub>, soit 4% atomique d'uranium. Nous avons pu montrer que sans aluminium (par exemple expérience avec wollastonite CaSiO<sub>3</sub> au contact de UO<sub>2</sub>), l'uranium ne peut pas être incorporé dans la perovskite calcique. Pour le taux d'incorporation maximum en uranium, la composition chimique de la perovskite calcique riche en aluminium est la suivante (en % massique): CaO, 28.00; SiO<sub>2</sub>, 23.75; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 12.65; UO<sub>2</sub>, 35.60. Il est plutôt attendu que l'uranium incorpore le site du calcium, ce qui correspond à la formule chimique suivante : (Ca<sub>0.795</sub>, U<sub>0.200</sub>, Al<sub>0.005</sub>)(Si<sub>0.595</sub>, Al<sub>0.405</sub>)O<sub>3</sub>. Une étude antérieure (Andrault et al., 1998) a aussi montré que l'aluminium pouvait être dans le site du silicium mais aussi dans le site du calcium.

A noter que si l'uranium (4+) incorpore le site du calcium (2+), une compensation de charges est nécessaire et peut être assurée par la substitution de 2 atomes de silicium (4+) par deux atomes d'aluminium (3+). Ainsi, il apparaît que cette compensation de charges est le facteur essentiel permettant l'incorporation de U. C'est une propriété intéressante qui est mise en évidence ici : une substitution dans un site peut permettre ou non une substitution dans un autre site. Ce type de substitution déjà observé par ailleurs (Madon et al., 1989; Gautron et al., 1994 ; dans des composés tels que l'anorthite) est pour la première fois envisagé dans une optique de mécanismes d'incorporation restrictif : on constate ici qu'un élément majeur du globe terrestre comme l'est l'aluminium peut permettre des substitutions dans les minéraux du manteau et donc influencer énormément leurs propriétés physiques.

Nous avons pu alors écrire une réaction chimique permettant de comprendre les relations de phases mises en évidence dans ces études :



où St correspond à la stishovite (polymorphe de haute pression du quartz), UO<sub>2</sub> dans les produits de la réaction correspond à l'uraninite restante n'ayant pas réagi. Le même type de réaction a été mis en évidence lorsque un composé de type wollastonite CaSiO<sub>3</sub> est mis en contact avec UO<sub>2</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### Changements structuraux liés à l'insertion de U dans la perovskite Al-CaSiO<sub>3</sub>

L'uranium est un élément lourd ( $M_U = 238,03 \text{ g.mol}^{-1}$ ; pour rappel,  $M_{Ca} = 40,08 \text{ g.mol}^{-1}$ ) et volumineux ( $r(U^{4+}) = 1,17 \text{ \AA}$  quand il est en coordinence 12). Mais il est toutefois plus petit que le calcium dont le rayon ionique est de  $1,34 \text{ \AA}$  lorsqu'il est placé dans un site entouré de 12 atomes voisins. En fait la différence de taille relative est plus importante entre l'aluminium et le silicium : en effet, dans un octaèdre (coordinence 6),  $Al^{3+}$  est 34 % plus volumineux que  $Si^{4+}$ , alors que dans un site en coordinence 12,  $U^{4+}$  est 13% plus petit que  $Ca^{2+}$  (toutes les données sur les rayons ioniques en fonction de la coordinence sont extraites des travaux de : Shannon et Prewitt, 1969 ; Shannon, 1976). On peut donc s'attendre à des changements structuraux importants lors de l'incorporation de U et Al en substitution de Ca et Si respectivement.

La structure de la perovskite Al-CaSiO<sub>3</sub> ayant incorporé de l'uranium en grande quantité a été déterminée in situ à haute pression dans une cellule à enclumes de diamants couplée à un chauffage laser. La diffraction des rayons X avec rayonnement synchrotron a permis de montrer que l'incorporation de grandes quantités de U et de Al dans la perovskite calcique n'entraîne qu'une légère distorsion quadratique : le rapport  $c/a$  est en moyenne égal à 1,007. La précision des données obtenues en synchrotron est assez grande pour mettre en évidence le dédoublement des pics 002 et 200, qui est un témoin de cette distorsion cubique-quadratique. On peut imaginer que l'insertion de l'uranium dans le site du calcium est compensée par celle de Al dans le site du silicium, et que globalement la structure cubique d'origine n'est que très légèrement distordue.

Généralement, on effectue essentiellement de l'imagerie ou de la microanalyse chimique sur les échantillons de gros volume synthétisés à haute pression en presse multi-

enclumes. Dans ces études, nous avons aussi souhaité caractériser structurellement certains de nos échantillons synthétisés en presse multi-enclumes : en collaboration avec Bruker AXS et leur centre d'applications (situé à Delft, aux Pays-Bas), la microdiffraction avec guidage laser pour caractériser les phases ciblées a pu être utilisée sur nos échantillons : nous avons obtenu les mêmes résultats que ceux obtenus par diffraction des rayons en cellule diamants et avec rayonnement synchrotron : la différence sur les valeurs de paramètres et volume est seulement de l'ordre de 1%. Ceci montre que la microdiffraction est une technique très puissante, et qu'il est important de garder ce type d'appareil en laboratoire pour réaliser des analyses structurales avant de passer sur synchrotron.

#### *Suivi de réaction chimique par diffraction des rayons X*

Grâce à la grande précision des données de diffraction des rayons X obtenues à l'E.S.R.F., nous avons pu suivre littéralement la réaction d'incorporation de l'uranium dans la perovskite calcique : à une pression donnée, lorsque la température augmente de 1800 à 2400 K, on voit clairement disparaître les pics dus à l'uraninite  $UO_2$ , tandis que ceux attribués à la perovskite calcique se déplacent et deviennent attribuables à une perovskite calcique distordue de manière quadratique.

Ainsi la diffraction des rayons X opérée en cellule diamant couplée à un chauffage laser (sur des temps de l'ordre de la minute) a permis de mettre en évidence le même type de réaction que celle observée en presse multi-enclumes (sur des temps allant de 3 à 12h). L'insertion de l'uranium est donc contrôlée et observée en temps réel par le suivi des pics de diffraction des phases concernées.

C'est donc une des premières fois que l'on peut utiliser la diffraction des rayons X dans un but différent de celui attendu : les pics de Bragg par leur disparition ou leur déplacement donnent donc de précieuses informations sur les différentes réactions pouvant se produire entre des phases minérales naturelles ou synthétiques.

A noter également qu'aucun pic de Bragg attribuable au corindon  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou à toute autre phase alumineuse n'a pu être mis en évidence : ceci nous laisse penser que l'aluminium présent au préalable dans la phase silicatée, i.e. le grossulaire  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ , se retrouve bien sûr dans les minéraux accessoires tels que la phase CAS  $\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{11}$  ou la stishovite  $\text{SiO}_2$  dans une moindre mesure, mais également dans la perovskite calcique. On peut donc raisonnablement penser que les expériences en cellule diamant + chauffage laser ont abouti à la formation d'une phase similaire à celle observée après expérience en presse multi-enclumes.

#### Stabilité en pression de la phase (U,Al)- $\text{CaSiO}_3$

De manière plus classique, nous avons suivi l'évolution en pression, de la perovskite calcique riche en aluminium et uranium : ce n'est pas à proprement parler une série d'expériences visant à mettre en évidence la stabilité de cette phase. Cependant, nous avons pu suivre tous les pics de Bragg majeurs attribués à cette phase jusqu'à une pression de 54 GPa. Ainsi la distorsion quadratique de cette phase se maintient jusqu'à 54 GPa. Aucune transformation de phase ni signes précurseurs n'ont été observés jusqu'à 54 GPa. La maille se comprime de manière continue jusqu'à cette pression.

Le suivi des paramètres et du volume de la maille cristalline a permis la détermination de l'équation d'état de la perovskite calcique riche en Al et U. On a montré que la perovskite

calcique ayant incorporé ces éléments est plus compressible que toute perovskite calcique alumineuse ou non. Il est possible qu'avec l'insertion de l'uranium (plus petit que le calcium), cette phase puisse adopter une compressibilité plus importante.

### Mécanismes diffusifs d'incorporation de l'uranium

Les expériences que nous avons menées ne sont pas ce qu'on appelle des expériences de diffusion, mais nous avons tout de même pu modifier quelques paramètres essentiels lors de processus diffusifs : la température et la durée des expériences. D'après les hypothèses de Poirier (2000), on pouvait s'attendre à ce que la pression limite le processus de diffusion, notamment en ce qui concerne des éléments tels que l'uranium. En fait on a constaté que l'uranium diffusait particulièrement bien dans la perovskite calcique : comme attendu, le taux d'uranium incorporé augmente avec la température et la durée de l'expérience.

Après 8 heures d'expérience à 18 GPa et 1700°C, on observe un très bon frittage avec des grains de perovskite (U,Al)-CaSiO<sub>3</sub> parfaitement soudés les uns aux autres et avec une composition totalement homogène quelles que soient les zones des grains analysées. L'essentiel des réactions solide-solide de diffusion est donc achevé au bout de 8 heures (voire de 6 heures pour certaines expériences). A noter que, si l'aluminium est présent dans le système de départ, le processus de diffusion de l'uranium peut se développer très rapidement si on élève la température de 100 ou 200°C : quelques expériences menées à 1900°C pendant quelques minutes ont déjà révélé la présence de cellules de diffusion de U.

Nous avons particulièrement étudié les cellules de diffusion des expériences de 3 heures, menées à 18 GPa et 1700°C. Ces cellules sont caractérisées par des gradients de

concentration en uranium. Nous avons pu obtenir des profils de compositions chimiques à travers ces cellules, et ainsi par des calculs classiques nous avons pu déterminer des coefficients de diffusion de l'uranium dans la perovskite calcique. Nous avons montré que ces coefficients de diffusion étaient du même ordre de grandeur que ceux de l'uranium dans un autre silicate (le diopside). On constate aussi que le fait que les grains de perovskite calcique soient en cours de croissance, contribue fortement à augmenter les valeurs des coefficients de diffusion.

#### La « trempabilité » de la perovskite calcique riche en U et Al

Un des résultats les plus étonnants de ces études a été de constater que cette phase ayant incorporé U et Al est parfaitement « trempable », et « étudiable » à P et T ambiantes. Sa structure quadratique observée à haute pression peut donc se conserver dans les conditions ambiantes. C'est une différence majeure avec les perovskites calciques alumineuses ou non (Wang et al., 1996 ; Shim et al., 2000a, 2000b ; Kurashina et al., 2004). Ces dernières sont en effet connues pour s'amorphiser lors de la décompression. La structure cubique de ces perovskites ne tient donc pas à l'épreuve de la décompression, sans doute du fait d'un déplacement trop grand des octaèdres  $\text{SiO}_6$  lorsque la pression se relâche.

C'est donc un comportement différent que connaît la perovskite calcique alumineuse riche en uranium : U dans les sites de Ca, mais aussi et surtout Al dans les octaèdres de Si pourraient contribuer à limiter ces déplacements et rotations d'octaèdre, empêchant ainsi l'amorphisation de cette perovskite. Grâce à ce comportement, nous avons pu réaliser des études post situ, sur des échantillons de presse multi-enclumes : ainsi nous avons analysé ces échantillons par diffraction des rayons X, dans les conditions ambiantes de P and T, et nous

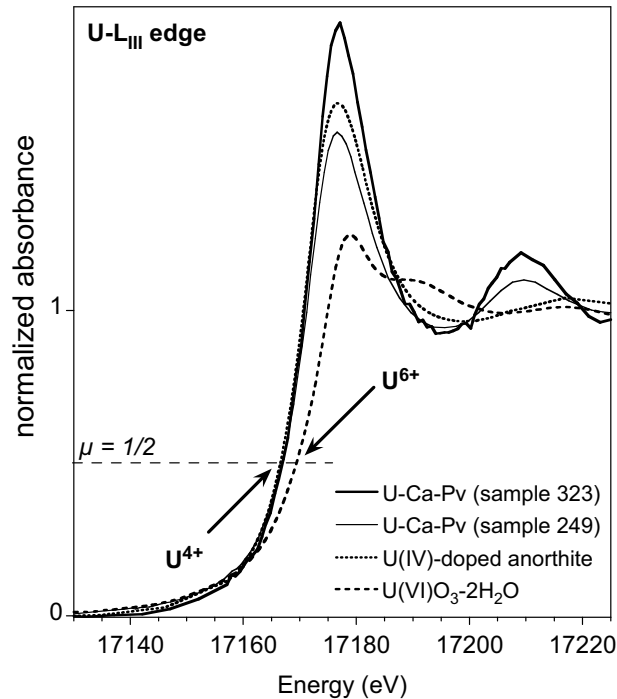


avons pu montrer la très bonne corrélation entre les données de microdiffraction et de diffraction sur synchrotron.

#### Spéciation de U dans la perovskite Al-CaSiO<sub>3</sub>

Une question se posait sur l'état d'oxydo-réduction de l'uranium incorporé dans la perovskite CaSiO<sub>3</sub>. En effet, cet élément possède, à l'état naturel, plusieurs valences possibles allant de 3+ à 6+. Après nos travaux et synthèses à haute pression, nous n'avons pu qu'émettre l'hypothèse que la valence de l'uranium était et restait 4+. En se basant sur d'autres travaux (Wood et al., 1999), cette valence pour U est celle qui est plutôt attendue dans le manteau profond, mais ceci restait à démontrer pour la perovskite (U,Al)-CaSiO<sub>3</sub>.

C'est pour vérifier notre hypothèse sur la valence de U, que nous avons utilisé une technique d'analyse structurale très fine : la spectroscopie d'absorption des rayons X. Nous avons notamment focalisé notre étude sur la partie proche de la raie blanche (appelée XANES) : en utilisant des standards appropriés, cette partie du spectre d'absorption nous a permis d'affirmer que l'uranium est sous forme U<sup>4+</sup> dans la perovskite calcique alumineuse (voir graphe ci-dessous, avec spectres de la perovskite U-Ca-Pv et des standards pour l'uranium U<sup>4+</sup> et U<sup>6+</sup>).



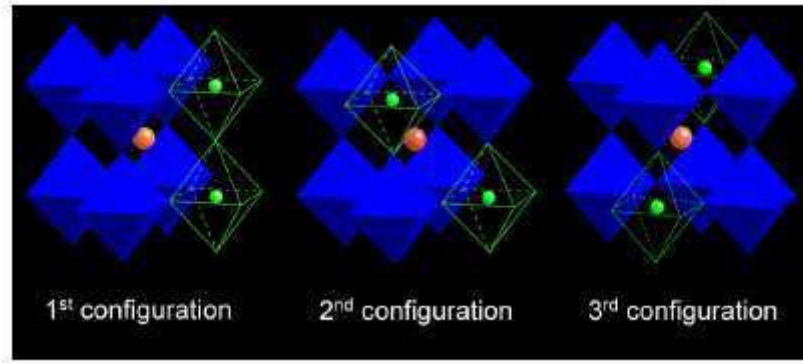
**Figure 3.1** Spectres XANES au seuil  $L_{III}$  de l'uranium, de la perovskite calcique alumineuse riche en uranium, comparés aux spectres XANES des composés standards contenant des cations  $U^{4+}$  ou  $U^{6+}$ .

Ce résultat important (article à paraître bientôt) nous a permis de valider notre hypothèse sur les sites d'incorporation pour U et Al dans la perovskite calcique. Comme nous l'avons décrit plus haut, notre modèle reposait sur une valence 4+ pour l'uranium. Ainsi la formule chimique présentée plus haut est parfaitement validée par la spectroscopie d'absorption des rayons X. Une étude complémentaire est en cours, en ce qui concerne la seconde partie du spectre d'absorption (EXAFS) qui devrait nous apporter les informations complémentaires sur l'environnement et le site d'occupation des atomes d'uranium dans la perovskite calcique alumineuse. A noter que ce travail n'aurait pas pu être effectué sans une collaboration active avec François Farges, véritable spécialiste de la discipline.

### Validation des résultats expérimentaux par le calcul

De la même manière que pour la spectroscopie d'absorption, comme je suis un expérimentateur, je ne me suis pas improvisé théoricien pour effectuer des calculs ab initio. Comme l'expérimentation et les calculs demandent chacun un grand investissement en temps et en moyens, il est très difficile voire impossible d'être compétent dans les deux domaines. Je connais très peu de personnes dans ce cas. Cependant, il est important que les deux « communautés » échangent sur des sujets où il est important de confronter les deux approches. C'est dans cette optique que j'ai mis en place une collaboration active entre notre laboratoire et le laboratoire de cristallographie de l'E.T.H. de Zurich, dirigé par Artem Oganov. Pour ce dernier, j'ai pu obtenir un financement de professeur invité : nous avons alors commencé à mettre en œuvre des calculs ab initio pour tenter de valider les résultats expérimentaux obtenus sur le perovskite calcique riche en Al et surtout U.

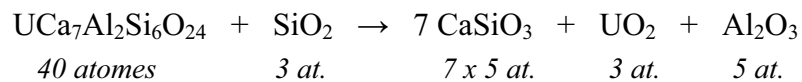
Nous avons déjà mis en évidence la configuration la plus favorable en termes d'énergie, concernant la répartition des atomes d'aluminium dans la perovskite calcique. Nous sommes partis d'une maille multiple de 40 atomes, avec le formule chimique suivante :  $UCa_7Al_2Si_6O_{24}$ . Le schéma ci-dessous présente les 3 configurations envisagées pour les 2 atomes d'aluminium (en vert les octaèdres  $AlO_6$  ; configuration 1, octaèdres sur 2 coins d'une arête ; configuration 2, octaèdres sur 2 coins de la diagonale d'une face ; configuration 3, octaèdres sur 2 coins de la diagonale de la maille) :



**Figure 3.2** Configurations testées en termes d'énergie, pour la localisation des 2 atomes aluminium (représentés par des octaèdres et boules vertes) présents dans la perovskite de formule écrite comme suit  $UCa_7Al_2Si_6O_{24}$ .

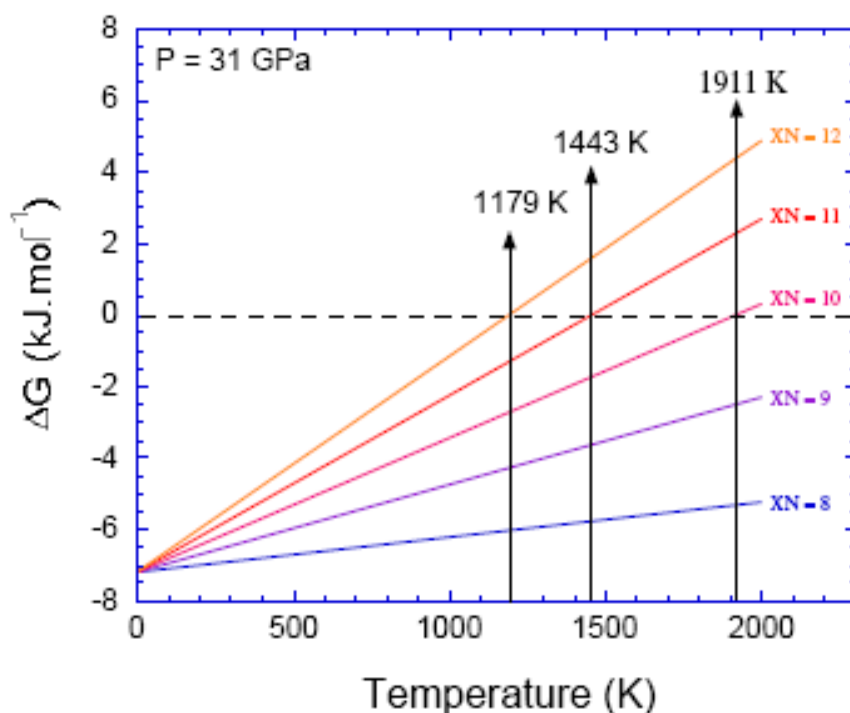
Le calcul révèle que la configuration 3 est la plus favorable en termes d'énergie. L'atome U de la maille est présenté en rouge au centre de la maille, tandis que les octaèdres  $SiO_6$  sont représentés en bleu.

Nous avons également envisagé une réaction chimique dans laquelle d'un côté apparaît la perovskite calcique ayant incorporé Al et U, et de l'autre la perovskite calcique séparée de  $UO_2$  et  $Al_2O_3$ .



L'objectif est de déterminer quel assemblage (à droite ou gauche de la flèche) est le plus favorable en termes d'énergie. Les premiers calculs concernant l'enthalpie  $\Delta H$  à une température de zéro kelvin ; dans un deuxième temps nous pouvons considérer l'effet de la température dans des calculs simples qui ne sont plus ab initio : nous obtenons alors les valeurs de l'enthalpie libre  $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$  (où  $\Delta S$  est la variation d'entropie associée à la réaction présentée ci-dessus).

Les résultats de ces calculs figurent dans un article en cours de préparation. A noter que les calculs de  $\Delta H$  à 0 K montrent clairement que la réaction d'incorporation est favorisée en termes d'énergie. Comme illustration des premiers résultats et pour montrer le type d'informations que peuvent apporter ces calculs, le graphe ci-dessous présente la variation d'enthalpie libre  $\Delta G$  associée à la réaction donnée ci-dessus, en fonction de la coordinence de U (notée XN) dans la perovskite calcique et en fonction de la température. On peut constater que les coordinences élevées pour U favorisent la réaction d'incorporation, et que pour U en coordinence 12, la réaction d'incorporation est favorisée pour des températures  $T > 1179$  K, ce qui est bien inférieur aux températures atteintes dans nos expériences HP-HT.



**Figure 3.3** Evolution de l'énergie libre de gibbs de la perovskite calcique alumineuse riche en uranium, en fonction de la température pour différentes coordinences de U (notée XN).  $\Delta G$  devient positif (U dans Ca-pv favorisé) pour des  $T > 1179$  K pour U en coordinence 12.

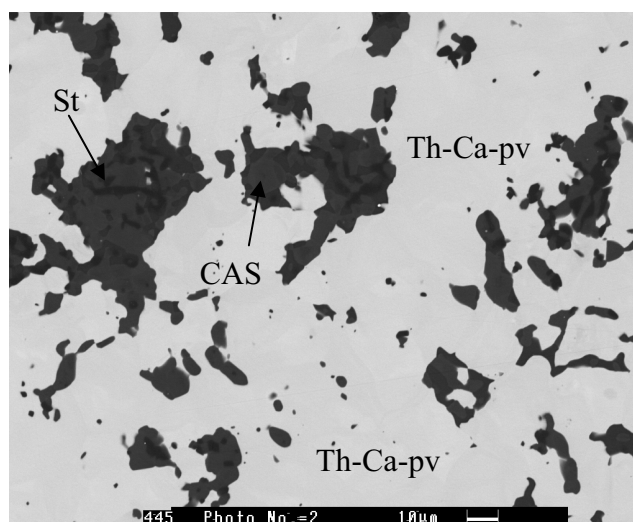
On voit donc ce que peuvent apporter les calculs ab initio et autres calculs en minéralogie physique : valider en termes d'énergie des configurations cristallographiques, proposer des coordinences favorables pour certains éléments, mettre en évidence des phases cristallines ou des assemblages de phases plus favorables en termes d'énergie, déterminer des pressions de transition de phases, déterminer des températures minimales d'activation de réactions chimiques etc ... Un bel exemple de la complémentarité expériences-calculs a été donné lors de la découverte récente de la structure post-perovskite pour  $\text{MgSiO}_3$  (Oganov et al., 2004) par Ono (expérimentateur HP-HT) et par Oganov (théoricien).

#### *Incorporation de Th dans la perovskite $\text{CaSiO}_3$*

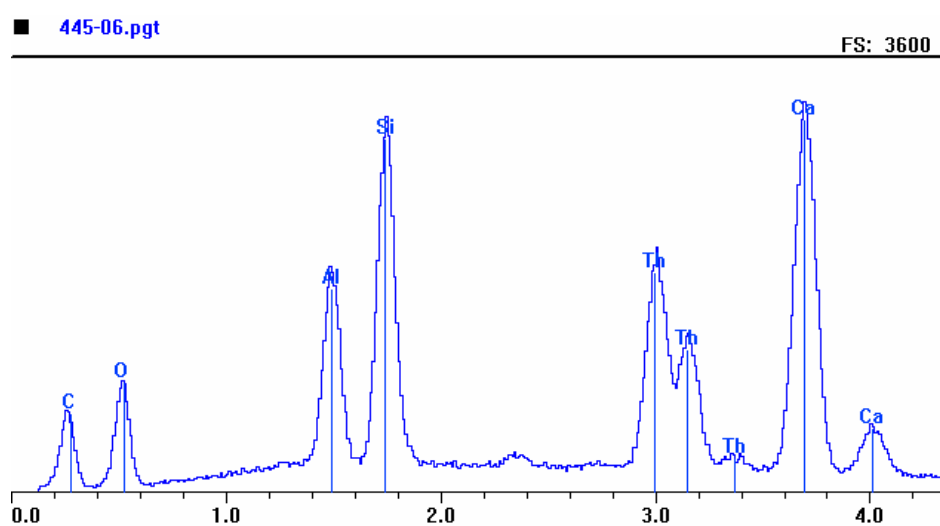
Après avoir montré la grande capacité de la perovskite calcique alumineuse à incorporer l'uranium, deux questions restaient posées : est-ce que l'autre actinide thorium, autre source d'énergie du globe, peut être incorporé dans les mêmes proportions dans la perovskite calcique ? Est-ce que la perovskite calcique a la capacité à incorporer les 2 actinides U et Th ensemble et en même temps ? Nous avons réalisé toutes les expériences qui nous ont permis de répondre sans ambiguïté à ces 2 questions. Les résultats sont regroupés dans un article en cours de rédaction : je présente ici un résumé des résultats majeurs.

Tout d'abord, les 3 documents ci-dessous (image MEB, microanalyse chimique EDX, microdiffraction des rayons X, de la phase perovskite calcique) montrent clairement que la perovskite calcique a la même capacité à incorporer de grandes quantités de thorium, jusqu'à 35 % en masse de  $\text{ThO}_2$ , soit 4 % atomique de Th. La formule chimique de cette phase (Th,Al)-Ca-Pv peut être écrite sous la forme suivante :  $(\text{Ca}_{0.80}, \text{Th}_{0.17}, \text{Al}_{0.03})(\text{Si}_{0.63}, \text{Al}_{0.37})\text{O}_3$ . Au contraire de l'uranium, le thorium ne présente qu'une valence 4+. Nous avons pu indexer les clichés de diffraction obtenus sur cette phase majoritaire (en clair sur l'image MEB) avec

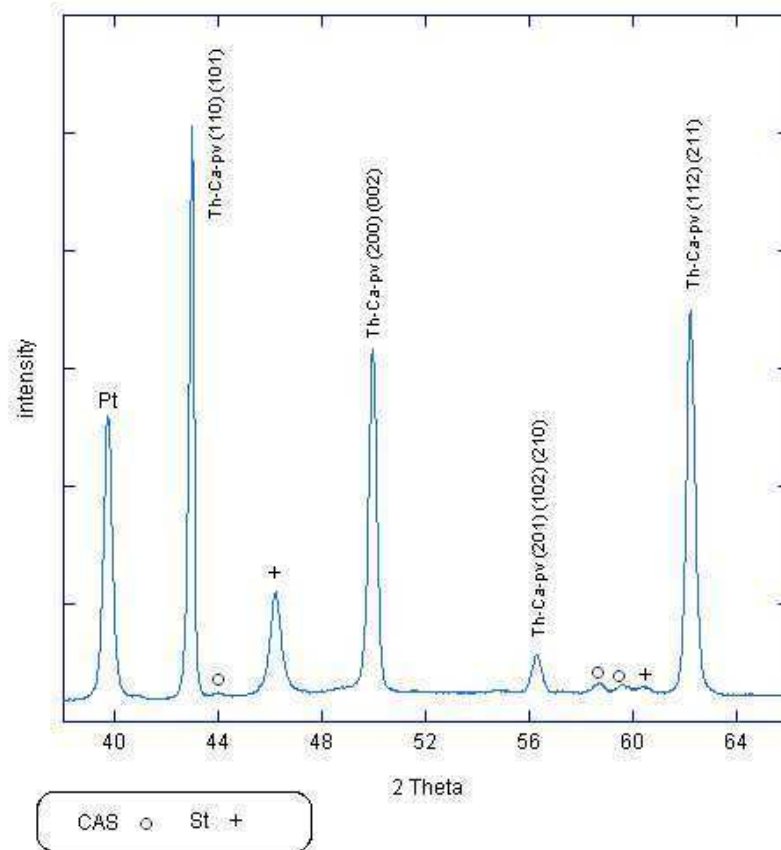
une structure perovskite présentant une légère distorsion tétragonale (comme pour la perovskite (U,Al)-CaSiO<sub>3</sub>).



**Figure 3.4** Image MEB de l'échantillon présentant la perovskite (Th,Al)-CaSiO<sub>3</sub> (notée Th Ca-pv) et les phases associées (CAS CaAl<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>11</sub>, St stishovite SiO<sub>2</sub>).



**Figure 3.5** Microanalyse chimique en dispersion d'énergie (EDX) de la phase claire majoritaire de la photo MEB ci-dessus.

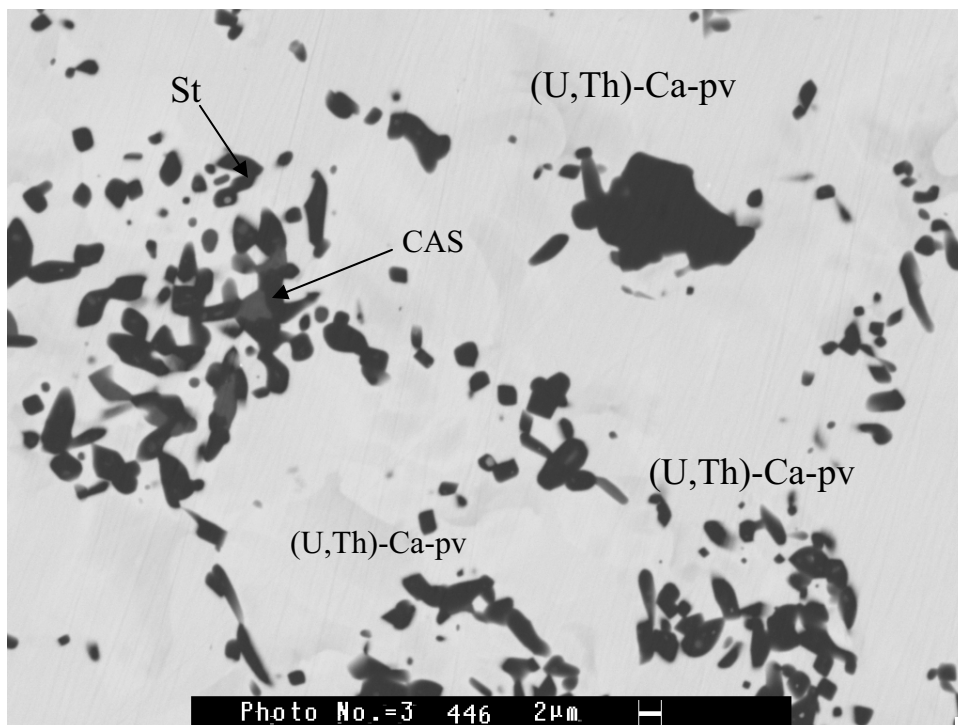


**Figure 3.6** Cliché de diffraction des rayons X obtenu sur l'échantillon HP-HT, avec indexation de tous les pics avec la perovskite calcique Th-Ca-pv, la stishovite (notée St) et la phase CAS. Figure aussi le pic majeur du platine (Pt) de la capsule irradiée également par les rayons X.

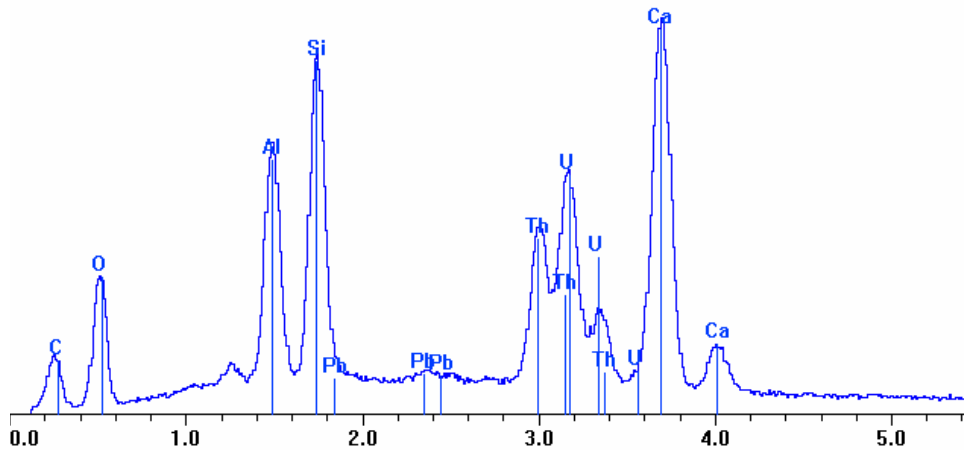
Pour répondre à la deuxième question, les expériences réalisées avec U et Th ont montré que ces deux éléments peuvent être incorporés conjointement et en grandes quantités dans la perovskite calcique, toujours avec compensation de charges par une substitution de Si par Al. Par rapport aux incorporations séparées de U et Th présentées plus haut, il existe une différence importante et intéressante pour laquelle nous n'avons pas encore d'explication : lorsque U et Th sont présents dans le système de départ, la perovskite calcique alumineuse a une encore plus grande capacité à incorporer des actinides puisque le taux maximum observé dans nos expériences est monté à quelques 40% en masse de  $AO_2$  (avec  $A = U, Th$ ), soit



environ 5% atomique de A (A = U,Th). Le cation  $\text{Th}^{4+}$  en coordination 12 est certes légèrement plus volumineux que  $\text{U}^{4+}$  ( $r(\text{Th}^{4+}) = 1,21 \text{ \AA}$  ;  $r(\text{U}^{4+}) = 1,17 \text{ \AA}$ ), mais il ne peut expliquer à lui seul cette différence, notamment parce que nous n'avons pas vu une plus grande distorsion de la perovskite lorsque Th est incorporé au lieu de U. Les deux documents présentés ci-dessous illustrent les résultats énoncés ci-dessus.



**Figure 3.7** Image MEB de l'échantillon présentant la perovskite  $(\text{U,Th,Al})\text{-CaSiO}_3$  (notée  $(\text{U,Th})\text{-Ca-pv}$ ) et les phases associées (CAS  $\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{11}$ , St stishovite  $\text{SiO}_2$ ).

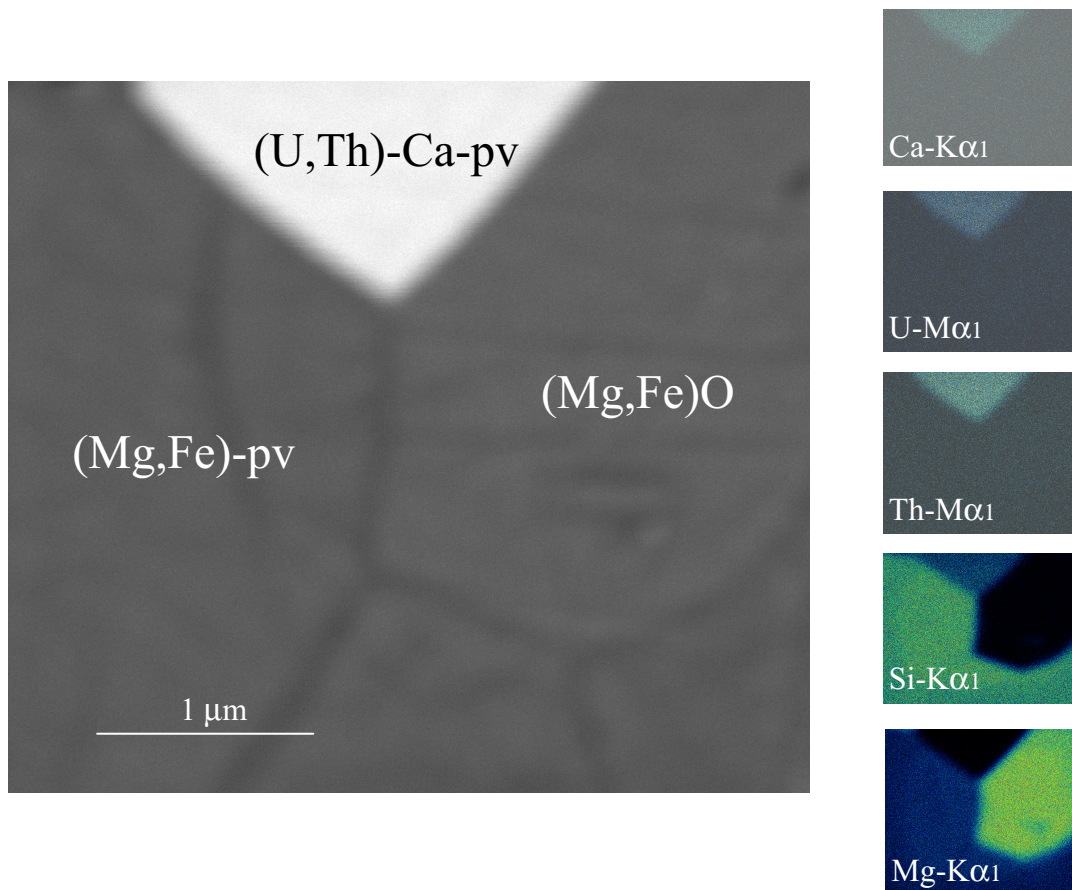


**Figure 3.8** Microanalyse chimique en dispersion d'énergie (EDX) de la phase claire majoritaire de la photo MEB ci-dessus.

#### Partage de U et Th dans un modèle pyrolitique

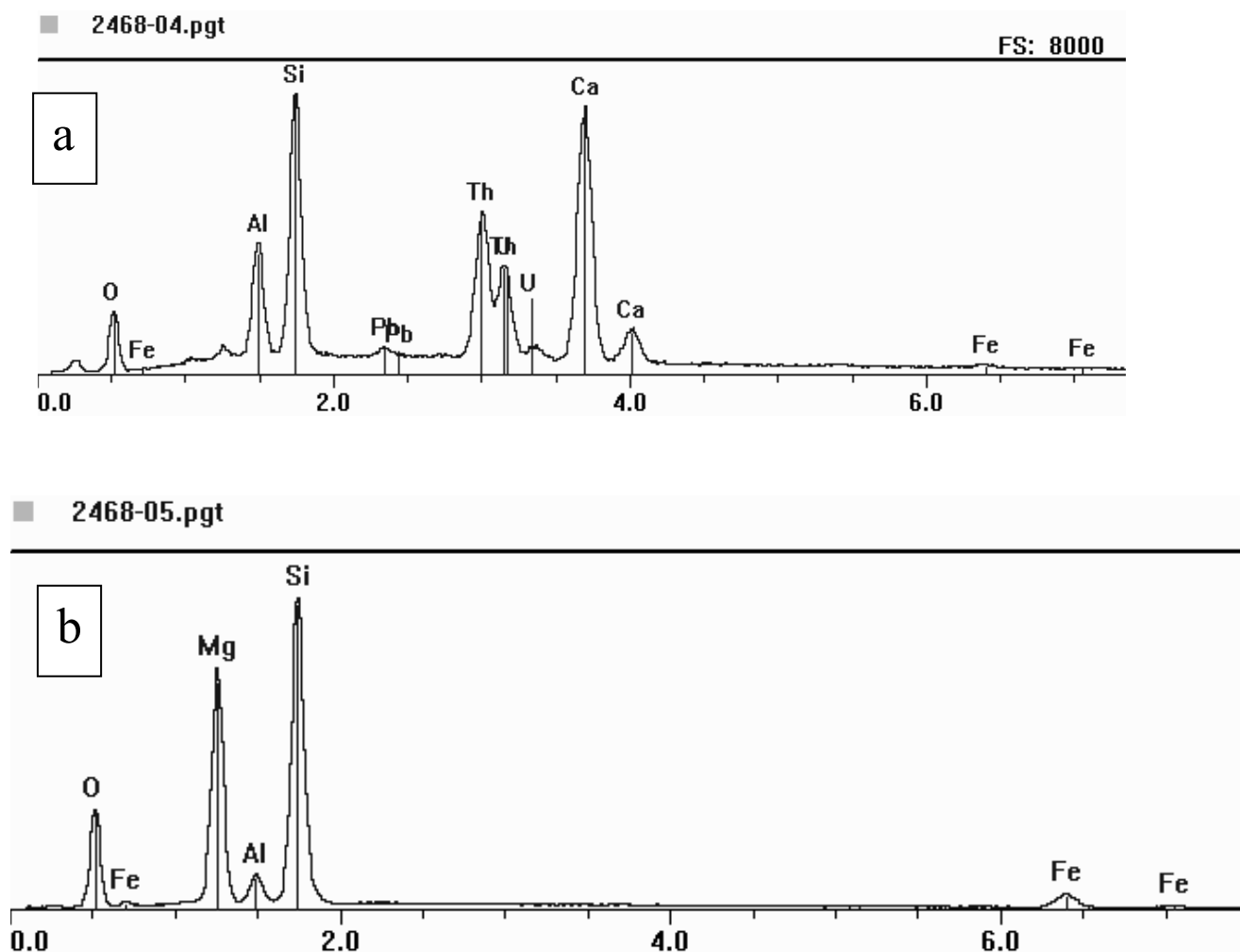
Une autre question restait posée après les résultats obtenus sur l'incorporation de U et Th dans la perovskite calcique alumineuse : est-ce que le partage de U (et Th ?) est toujours largement en faveur de la perovskite calcique, lorsque celle-ci est en contact avec les autres phases majeures du manteau inférieur terrestre, à savoir la perovskite ferro-magnésienne  $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$  et la magnésio-wüstite  $(\text{Mg,Fe})\text{O}$  ? Pour répondre à cette question, nous avons réalisé des expériences HP-HT en presse multi-enclumes sur des échantillons de composition type pyrolite dopée en U et Th : la pyrolite est en effet le modèle minéralogique proposé par Ringwood (1975, 1991), toujours utilisé pour décrire le manteau terrestre. Les expériences HP-HT ont été réalisées dans les conditions du haut du manteau inférieur au Geoinstitut de l'Université de Bayreuth (Allemagne) : elles ont été complétées par d'autres expériences réalisées par Steve Gréaux au Geodynamics Research Center de l'Université de Ehime, à Matsuyama (Japon).

Le document ci-dessous illustre le résultat majeur obtenu : cette image MEB présente un contact entre les 3 phases principales du manteau inférieur terrestre, la perovskite ferromagnésienne  $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ , la perovskite calcique  $\text{CaSiO}_3$  et la magnesiowüstite  $(\text{Mg,Fe})\text{O}$ . Les cartographies réalisées par élément chimique (Ca, U, Th, Si, Mg) montrent clairement que les partages de l'uranium et du thorium sont nettement en faveur de la perovskite calcique (plus le contraste est clair, plus la composition en l'élément considéré est forte).



**Figure 3.9** Image MEB d'un contact entre les 3 phases majeures du manteau inférieur : la perovskite ferromagnésienne (notée  $(\text{Mg,Fe})\text{-pv}$ ), la perovskite calcique (notée  $(\text{U,Th})\text{-Ca-pv}$ ) et la magnesiowüstite (notée  $(\text{Mg,Fe})\text{O}$ ). A droite les cartographies associées, élément par élément.

Les deux spectres présentés ci-dessous donnent les compositions des deux perovskites au contact.



**Figure 3.10** Spectre EDX de la perovskite calcique ayant incorporé U et Th (a), et de la perovskite ferromagnésienne au contact (b).

Ce résultat, associé à celui présenté précédemment, est très important : en effet, on peut dire que la perovskite calcique est candidate pour être la phase pouvant incorporer tous les actinides sources de chaleur du manteau inférieur terrestre. En considérant que ce résultat reste valable dans un modèle minéralogique global de manteau terrestre, nous pouvons alors

relier ce résultat au processus géodynamiques et au fonctionnement thermique de notre planète. C'est ce qui sera présenté dans la partie suivante (conséquences géodynamiques).

### *Uraninite $UO_2$ dans les conditions (P,T) du manteau profond*

Pour explorer la minéralogie de l'uranium à haute pression, il est primordial d'étudier un composé simple comme l'uraninite naturelle de composition  $UO_2$ . De plus ce genre d'étude s'inscrit dans la systématique du comportement des oxydes type  $AO_2$  à haute pression. Quelques études antérieures ont été menées sur ce genre de composés : Liu (1980) n'a pas observé de transformations de phases dans  $UO_2$  à haute pression, tandis que Idiri et al. (2004) a montré que  $UO_2$  présentait une transition de phase d'une structure fluorite (cubique) vers une structure type cotunnite (orthorhombique) sur une gamme de pression de 40-70 GPa. Le résultat différent de cette dernière étude vient sans doute du fait que  $UO_2$  sous pression n'ait pas été chauffé : la structure cotunnite semble apparaître suivant un processus lent de réarrangement atomique.

Nous avons réalisé une série d'expériences en cellule diamants, sur l'uraninite naturelle, en utilisant la diffraction des rayons X avec rayonnement synchrotron à l'E.S.R.F. de Grenoble (France). La pression maximale atteinte a été de 82 GPa, et nous avons chauffé les échantillons à environ 2000 K, après chaque étape de compression. De façon certaine, nous n'avons pas observé de structure cotunnite pour la gamme de pressions explorées. Après les résultats de Idiri et al. (2004) et la cinétique lente de formation de la cotunnite, nous pensions que la température permettrait d'activer la formation de cette structure cotunnite. En fait le chauffage pourrait contribuer à repousser les limites des champs de stabilité des phases intermédiaires, et par conséquent pourrait décaler la formation de la cotunnite vers des pressions supérieures à 80 GPa. Ces résultats et hypothèses sont importants car  $UO_2$  est un

oxyde majeur dans la séquence des composés  $AO_2$  :  $UO_2$  de structure cotunnite serait caractérisé par des atomes d'uranium en coordinence 9, et une transition vers une structure type post-cotunnite (coordinence du cation = 10) est alors envisageable. A noter que ces types de structure pour ces oxydes peuvent conduire à des densités parmi les plus élevées des matériaux connus à ce jour.

En ce qui concerne l'uraninite naturelle à haute pression, deux faits majeurs ont été mis en évidence au cours de nos travaux. A pression ambiante,  $UO_2$  est de structure fluorite (cubique), avec U en coordinence 8. A 18 GPa, nous avons montré pour la première fois que  $UO_2$  adopte une structure type fluorite modifiée, cubique également, mais avec U en coordinence 6 + 2. On peut s'attendre à ce que ce type de transition de phase nécessite une activation par la température, puisque nous avons été les premiers à travailler sur ce type de matériaux en chauffant systématiquement les échantillons. Deuxième résultat majeur : nous avons montré que  $UO_2$  présente une transition de phase qui s'étend entre 33 et 44 GPa : une nouvelle structure orthorhombique (groupe d'espace  $Pbca$ ) est adoptée par  $UO_2$ , elle est similaire à celle observée pour  $PbO_2$  par Haines et al. (1996a).  $UO_2$  garde cette structure jusqu'à 82 GPa : comme cette structure était une étape intermédiaire avant la structure cotunnite pour  $PbO_2$  (voir Haines et al., 1996a), on peut donc s'attendre à observer la structure cotunnite pour des pressions supérieures à 82 GPa. La coordinence de U dans cette structure est de 7. Nous avons donc mis en évidence une nouvelle séquence de transition de phases pour  $UO_2$  avec la pression, avec une évolution de la coordinence du cation similaire à celle observée pour  $PbO_2$  (Haines et al., 1996a) :

Fluorite (cubique,  $Fm-3m$ ) → Fluorite modifiée (cubique,  $Pa-3$ ) → Orthorhombique ( $Pbca$ )  
coord. U = 8                      coord. U = 6 + 2                      coord. U = 7

A travers ces travaux, on voit l'importance de l'activation par la température pour des séquences de transition de phases : des structures, jusqu'alors non observées, sont adoptées à haute pression et haute température. La température pourrait être à l'origine de paliers de transition de phases au cours desquels les deux phases coexistent. Enfin la température pourrait révéler le caractère métastable de certaines structures. Il est donc très difficile et délicat de comparer des études expérimentales à hautes pressions avec et sans chauffage ; on peut aussi s'attendre à trouver des résultats différents selon que l'on travaille avec des échantillons naturels ou synthétiques ; de plus les résultats peuvent être totalement différents entre des travaux expérimentaux réalisés à HP-HT et des calculs théoriques généralement effectués à haute pression mais à zéro kelvin.

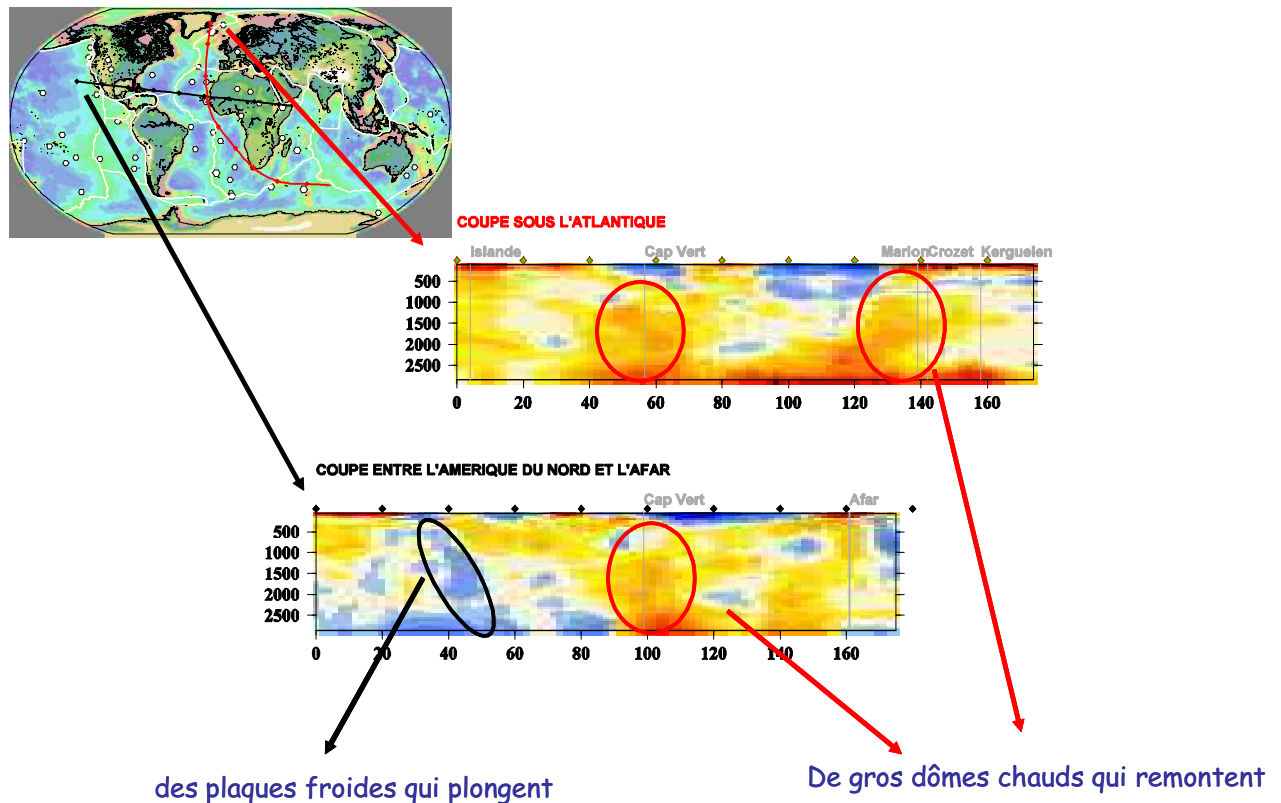
### **Conséquences géodynamiques de la minéralogie de U et Th**

La majeure partie (environ 70%) de la chaleur du globe terrestre (estimée à 44 TW, soit  $44 \cdot 10^{12}$  watts) est générée par désintégration radioactive d'actinides U et Th et de potassium K : U et Th participent à cette production à hauteur de 40% chacun, K environ 20%. Cette chaleur « radioactive » est produite principalement dans le manteau terrestre : sur les 31 TW d'énergie « radioactive » produite dans le globe, l'énergie générée par la croûte est estimée à 6 TW, celle du manteau à 22 TW et celle du noyau 3 TW, ce qui représente environ 71 % pour le seul manteau (Kellogg et al., 1999, et références associées ; Helffrich and Wood, 2001, et références associées). Plus précisément, environ 42% (soit 13 TW) de l'énergie radioactive totale de notre planète serait produite dans le manteau inférieur, avec jusqu'à 380 000 milliards de tonnes de U et Th stockés dans cette région du globe, d'après les calculs et estimations de Turcotte et al. (2001). Pour mieux contraindre le comportement dynamique

et thermique de notre planète, il apparaît donc essentiel de connaître la minéralogie des actinides U et Th sources de chaleur du globe.

De nombreuses études dans des domaines différents de la géophysique et de la géochimie convergent pour dire que le manteau terrestre est tout sauf homogène (Albarède, 2005 ; Van der Hilst, 1997 ; Davaille et al., 2005 ; Samuel et al., 2005 ; Labrosse et al., 2007). Il apparaît évident maintenant que de fortes hétérogénéités ont pu persister sur de longues périodes d'échelle géologique, malgré une convection intense et efficace. Ces hétérogénéités sont d'ailleurs alimentées en permanence par les mouvements de matière ascendants et descendants qui sont observés dans le manteau : des plaques lithosphériques froides en subduction parfois jusqu'à la frontière noyau-manteau ; des panaches et des dômes de matériaux chauds remontant parfois jusqu'à la surface. Une illustration correspondant à une coupe du manteau en tomographie sismique, est présentée dans la figure ci-dessous. Le bleu et le rouge représentent la matière froide et chaude respectivement.





**Figure 3.11** Coupes du manteau terrestre réalisées sous l'Atlantique et de l'Amérique du Nord à l'Afrique du Nord : les données présentées ici ont été obtenues par tomographie sismique (document initial fourni par Eléonore Stutzmann, IPG Paris), la couleur rouge indiquant les zones chaudes (vitesses lentes d'ondes sismiques), les zones froides apparaissent en bleu (vitesses rapides d'ondes sismiques).

Or le manteau terrestre est caractérisé par une convection active qui est le mode efficace utilisé dans le manteau terrestre pour transporter la chaleur. Cette convection aurait tendance à homogénéiser le manteau. Pendant longtemps, et notamment dans les modèles géodynamiques, on a considéré le manteau comme relativement homogène. Or de nombreuses observations vont dans le sens d'un manteau hétérogène : des réservoirs aux rapports isotopiques distincts ont été mis en évidence et ont pu persister sur des temps d'ordre géologique (Zindler et Hart, 1986) ; à la base du manteau, la couche D'' présente des anomalies sismiques qui en font une zone à part dans le manteau terrestre, avec des matériaux sans doute partiellement ou totalement fondus (Lay et al., 1998); l'accumulation de plaques en

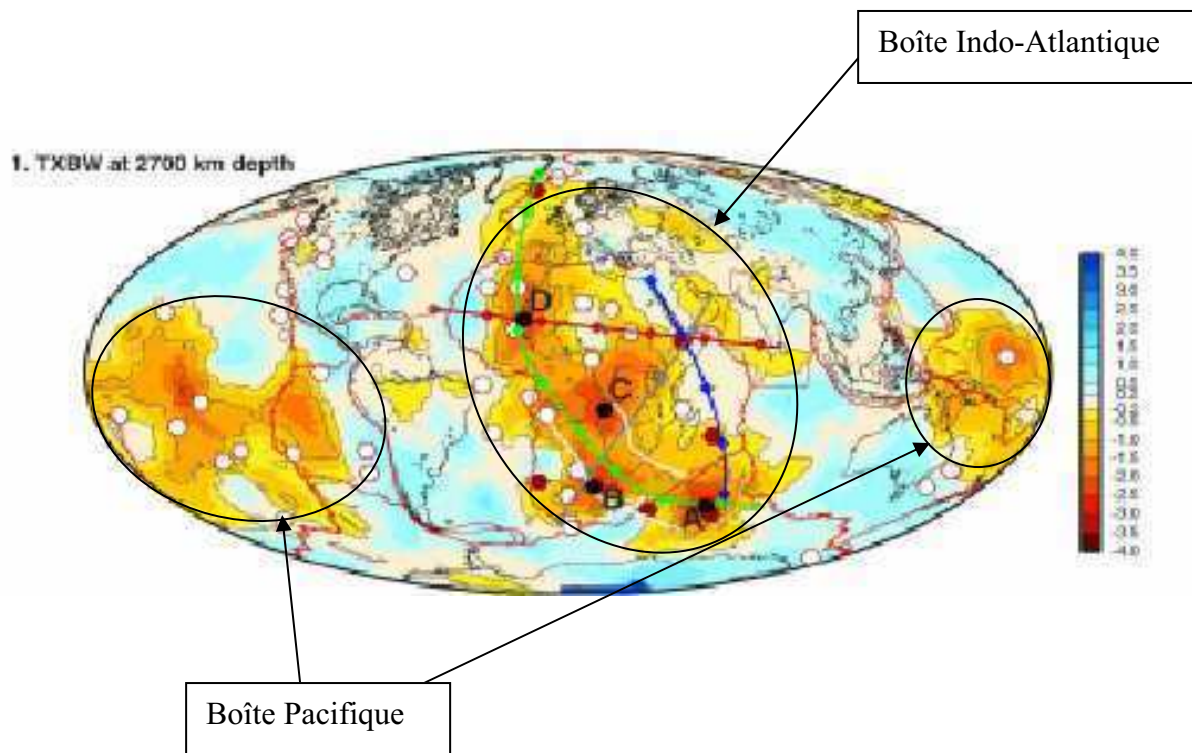
subduction dans le bas du manteau terrestre conduit à le rendre hétérogène (Labrosse et al., 2007) ; les superdômes et les points chauds apparaissent comme des manifestations en surface de régions profondes sans doute chimiquement distinctes (Davaille, 1999). De plus, comme le montrent les travaux de Davaille (1999) et Samuel et al. (2005), il est maintenant acquis que des hétérogénéités ont pu persister dans le manteau terrestre sur des temps d'ordre géologique.

Concernant les sources d'énergie du globe, différentes hypothèses ont été proposées mais toutes découlent d'une même idée maintenant communément admise : un manteau type chondritique ne peut générer l'énergie de 44 TW observée et mesurée à la surface du globe ; on admet donc qu'une source de matériaux primitifs, denses et radiogéniques doit exister dans le manteau profond (Helffrich et Wood, 2001 ; Kellogg et al., 1999). Une couche contenant de tels matériaux et couvrant en gros la moitié inférieure du manteau terrestre, a été proposée par Kellogg et al. (1999). A noter que cette couche située entre 1600 et 2900 km de profondeur, était supposée avoir une densité environ 4% plus élevée que celle du manteau environnant. Cependant, des travaux ultérieurs (Vidale et al., 2001 ; Castle et Van der Hilst, 2003) ont essayé en vain de mettre en évidence une discontinuité à 1600 km de profondeur qui aurait marqué l'entrée dans cette couche dense. Un tel modèle avec couche d'aussi gros volume doit donc être abandonné, et on peut raisonnablement penser que cette source de chaleur est plutôt située dans l'extrême fond du manteau, dans la couche D'' présentant des anomalies sismiques (de 2700 à 2900 km de profondeur).

Toutes les disciplines de la géophysique et de la géochimie travaillent activement pour tenter de comprendre les anomalies observées dans cette couche D''. L'accumulation d'anciennes plaques basaltiques (type MORB) partiellement ou totalement fondues à la base

du manteau à la frontière manteau-noyau, est sans doute une réalité (Labrosse et al., 2007) : dans les images de tomographie sismique, les plaques lithosphériques apparaissent cependant froides jusqu'à de grandes profondeurs dans le manteau (voir figure ci-dessus) et ne sont sans doute pas caractérisées par de fortes concentrations en actinides sources de chaleur. Cependant, d'autres travaux associant des données de tomographie sismique et de géodynamique expérimentale (Davaille, 1999 ; Davaille et al., 2005) ont permis d'apporter des images extrêmement intéressantes du manteau terrestre. Ces équipes de chercheurs proposent une vision assez claire du manteau terrestre : les points chauds et les « super-bosses » ou « super-bombements » observés au sein des plaques lithosphériques auraient pour origine des instabilités présentes dans le manteau profond, respectivement des panaches et des dômes chauds.

Les points chauds sont maintenant assez bien connus et répertoriés. A ce jour, 2 gros dômes ont été observés : 1 centré sur l'Afrique (appelé « boîte Indo-Atlantique »), 1 centré sur la Polynésie Française dans le Pacifique Sud (appelé « boîte Pacifique »). Ces deux zones de vitesses lentes et de matériaux chauds sont présentées dans l'image qui suit, qui correspond à une carte de tomographie sismique obtenue à 2700 km de profondeur. Avec le code couleur, on observe des zones encore plus chaudes (en rouge ou orange sur la carte) au sein des deux dômes.



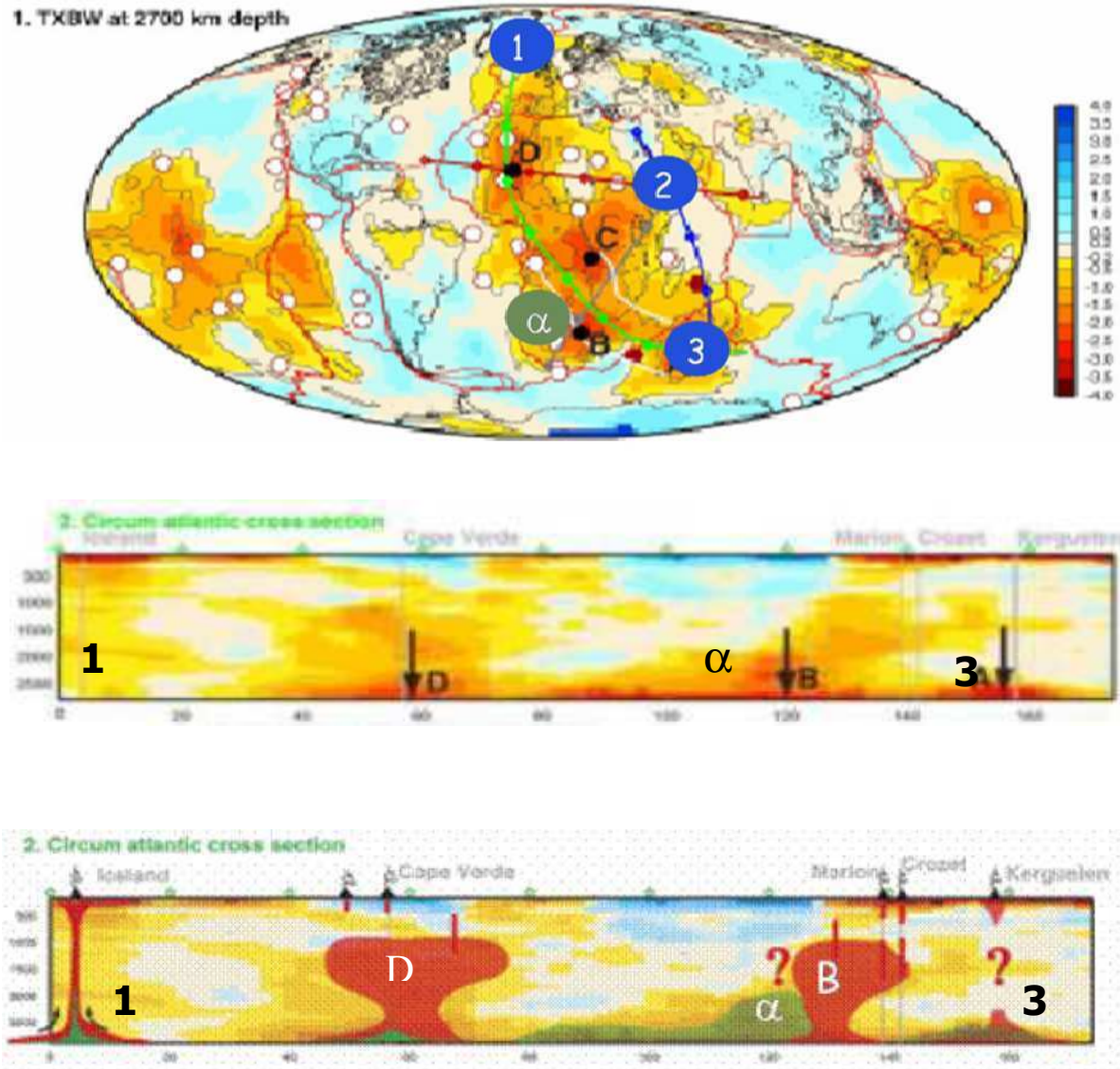
**Figure 3.12** Carte réalisée par tomographie sismique à 2700 km de profondeur. Le code couleur donne en jaune-orange-rouge les zones chaudes dans un ordre croissant de chaleur, et en bleu les zones froides (bleu foncé pour les zones plus froides).

En réalisant des coupes verticales reliant des points géographiques appropriés, ces travaux ont permis de montrer (au sein des deux super-dômes ou boîtes évoqués ci-dessus) l'existence de gros dômes chauds en forme de champignon, avec le pied en gros situé dans la couche D'', et le sommet pouvant percer la discontinuité de 670 km. Les expériences de géodynamique expérimentale (Davaille, 1999 ; Davaille et al., 2005) ont révélé la possible existence de pulsations cycliques de ces dômes conduisant à des remontées et descentes périodiques : ainsi, d'après ces résultats expérimentaux, au moins 5 cycles de montée et descente de dômes, ces cycles s'étalant sur des périodes allant de 100 millions à 1 milliard d'années selon la viscosité et la taille des réservoir (Davaille, 1999). Ces équipes de recherche en concluent qu'un manteau profond primitif ne peut avoir survécu dans le globe actuel que si la dynamique du manteau a démarré à partir d'un état initial fortement stratifié. Le document ci-dessous montre le résultat des expériences de géodynamique expérimentale.

**Figure 3.13** *Expériences de géodynamique expérimentale. Dômes plus visqueux envahissant le manteau par le bas. On parle de pulsation des dômes, puisqu'on pense que les dômes peuvent remonter puis descendre sur des périodes de 100 millions à 1 milliard d'années.*



Comme nous l'avons évoqué plus haut, le document ci-dessous présente les dômes observés dans la boîte Indo-Atlantique. Une coupe appropriée du manteau est choisie afin de les visualiser : il s'agit d'une coupe traversant l'Océan Atlantique du Nord au Sud et reliant l'Islande, les îles du Cap Vert, les îles Marion/Crozet et les îles Kerguelen. La première coupe est obtenue par tomographie sismique et permet de mettre en évidence les formes des zones chaudes, la seconde coupe correspond à une vision schématique qui permet d'interpréter la première coupe. Ces documents nous ont été courtoisement prêtés par Eléonore Stutzmann et Anne Davaille (toutes deux travaillant à l'I.P.G. de Paris), et ont été publiés dans Davaille et al. (2005).



**Figure 3.14** Coupe de tomographie sismique réalisée sur la ligne verte allant de 1 (Islande) à 3 (Kerguelen) le long de l'Atlantique et interprétation avec les dômes D et B, et la zone  $\alpha$  de vitesses lentes.

On s'aperçoit sur ce document que si on regarde plus précisément la boîte Indo-Atlantique, cette-dernière est caractérisée par 2 dômes (B et D) de matériaux plus chauds. Davaille et al. (2005) estiment à environ  $27 \cdot 10^6 \text{ km}^2$  la surface correspondant à ces matériaux chauds présents dans la boîte Indo-Atlantique, à travers lesquels les vitesses sismiques sont plus lentes. De plus ils proposent une augmentation de densité de 0,1 à 0,6 % pour ces matériaux par rapport aux matériaux environnants. On peut raisonnablement penser que les

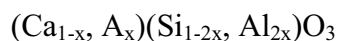
sources de chaleur du globe, de type actinide uranium et thorium, ne se distribuent pas sur l'ensemble de cette surface ( $27 \cdot 10^6 \text{ km}^2$ ), mais se concentrent plutôt sur des zones encore plus chaudes correspondant aux petites zones repérées en rouge sur la carte de tomographie sismique obtenue à 2700 km de profondeur.

Dans la boîte Indo-Atlantique, en se basant sur la carte de tomographie à 2700 km, on peut estimer la surface totale de « zones rouges » à environ  $1,8 \cdot 10^6 \text{ km}^2$ , que l'on peut arrondir à  $2,0 \cdot 10^6 \text{ km}^2$  si l'on considère les sources de chaleur des points chauds qui sont par nature très localisées. D'après la carte obtenue à 2700 km, la boîte Pacifique semble caractérisée par un nombre plus limité de zones « très chaudes » : on peut donc considérer que la surface totale des zones très chaudes présentes dans le manteau sous les 2 boîtes répertoriées, peut être estimée entre environ  $3,5$  et  $4,0 \cdot 10^6 \text{ km}^2$ . Cette dernière valeur est une estimation maximale car les éléments radioactifs peuvent très bien être concentrés dans des régions encore plus petites et aboutir, par diffusion de la chaleur, au même type de distribution de zones chaudes.

**Dans ce contexte géodynamique, qu'apportent les données et résultats obtenus lors de nos expériences de minéralogie physique ?** Tout d'abord ils proposent une seule et unique phase minérale, la perovskite calcique alumineuse  $\text{Al-CaSiO}_3$ , pour accueillir toutes les sources actinides radioactives du globe, notamment dans le bas du manteau terrestre. Même en ayant incorporé de grandes quantités d'uranium et de thorium, cette phase ne subit pratiquement pas de changement structural : elle est a priori stable dans tout le manteau inférieur terrestre. A partir de nos résultats, nous proposons que la phase perovskite alumineuse riche en U et Th soit le véritable moteur thermique du manteau terrestre.

Il est important de calculer les densités des phases minérales obtenues à haute pression, car ce genre d'informations est particulièrement important lorsque l'on veut évoquer des modèles plus globaux pour la Terre. A partir de nos résultats, deux calculs simples peuvent être effectués : celui permettant de relier le taux d'incorporation de U et Th et l'augmentation de densité de la perovskite calcique ; celui montrant l'influence de la densité de la perovskite calcique sur la densité de l'assemblage type du manteau inférieur (perovskite ferro-magnésienne, perovskite calcique et magnésio-wüstite).

On peut écrire plus simplement la formule chimique de la perovskite calcique caractérisée lors de nos études sur la minéralogie de U et Th. Nous l'écrivons comme suit :



avec  $\text{A} = \text{Th}_{80}\text{U}_{20}$ , en pourcentages massiques, comme attendu à partir de la composition de la Terre (McDonough and Sun, 1995). Pour la simplicité des calculs, nous négligeons le taux très faible d'aluminium présent dans le site du calcium. La masse molaire de A est donc calculée en tenant compte des proportions évoquées plus haut :  $M_{\text{A}} = 233,21 \text{ g.mol}^{-1}$ .

Comme les masses molaires de l'uranium et du thorium sont plus de 5 fois supérieures à celle du calcium ( $M_{\text{U}} = 238,03 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $M_{\text{Th}} = 232,04 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $M_{\text{Ca}} = 40,08 \text{ g.mol}^{-1}$ ), on imagine aisément que l'incorporation de tels éléments en substitution du calcium conduit à une élévation de densité qui peut être représentée comme suit :

- Densité de la perovskite calcique pôle pur  $\text{CaSiO}_3$  :

$$\rho_{\text{Capv}} = (116,16 / \mathcal{N}V_1) \quad (1)$$

où  $\mathcal{N}$  est le nombre d'Avogadro et  $V_1$  le volume de la maille

- Densité de la perovskite calcique alumineuse riche en U et Th (voir formule énoncée plus haut) :



$$\rho_{A\text{-Capv}} = (116,16 / \mathcal{N}V_2) + (190,92 x / \mathcal{N}V_2) \quad (2)$$

où  $\mathcal{N}$  est le nombre d'Avogadro et  $V_2$  le volume de la maille.

Pour cette dernière expression, on peut noter que le premier terme est du même ordre de grandeur que la densité de la perovskite pôle pur, la différence est donc due au deuxième terme qui fait apparaître le taux  $x$  d'incorporation de U+Th dans la perovskite calcique.

Pour quantifier l'effet de l'incorporation de U et Th dans la Ca-perovskite sur la densité de l'assemblage connu de phases minérales dans le manteau inférieur (soit perovskite (Mg,Fe)SiO<sub>3</sub>, perovskite CaSiO<sub>3</sub>, magnésio-wüstite (Mg,Fe)O), il convient de rappeler quelques données importantes : la perovskite calcique représente 7% massique, 5% molaire ou 8% volumique de l'assemblage total (Helffrich et Wood, 2001); d'après les données du modèle PREM, la densité du manteau à 2700 km de profondeur est de 5,48 g.cm<sup>-3</sup>. De plus nous utilisons les données de Shim et al. (2000a) et Gautron et al. (2006) pour déterminer les volumes de maille élémentaire à 125 GPa (2700 km de profondeur) pour la perovskite calcique pôle pur et la perovskite calcique alumineuse riche en uranium respectivement. A noter que les données obtenues sur la U-Capv sont utilisées pour décrire la perovskite calcique riche en U et Th : nous faisons l'hypothèse qu'il n'y a pas de grands changements structuraux lorsque le thorium entre conjointement à l'uranium dans la perovskite calcique, comme nous l'avons constaté avec les clichés de microdiffraction réalisés sur la UTh-Capv (voir plus haut dans ce chapitre). Ainsi, à 125 GPa, nous utilisons les valeurs suivantes (valeurs de  $V$  calculées avec le programme PV-calculator écrit par Ross Angel, 2001, accessible en ligne) :

### **Ca-pv**

$K_0 = 236$  GPa ;  $K'_0 = 3,9$  ;  $V_0 = 45,58$  Å<sup>3</sup> ; à 125 GPa,  $V = 33,87$  Å<sup>3</sup> (soit  $V/V_0 = 0,743$ )

### UTh-Al-Ca-pv

$K_0 = 219 \text{ GPa}$  ;  $K'_0 = 3,4$  ;  $V_0 = 48,527 \text{ \AA}^3$  ; à  $125 \text{ GPa}$ ,  $V = 34,86 \text{ \AA}^3$  (soit  $V/V_0 = 0,718$ )

Si l'on considère que la perovskite calcique représente 8% du volume total de phases minérales dans le manteau inférieur, on peut écrire l'équation suivante, avec le paramètre  $y$  correspondant au pourcentage d'augmentation de densité de l'assemblage :

$$\rho_{\text{MI}} \cdot y / 100 = 0,08 (\rho_2 - \rho_1) \quad (3)$$

où  $\rho_{\text{MI}}$  représente la densité du manteau inférieur à une profondeur donnée,  $\rho_1$  est la densité de la perovskite calcique pure,  $\rho_2$  est la densité de la perovskite calcique alumineuse riche en U et Th.

En combinant les équations (1), (2) et (3), on obtient la relation suivante entre le pourcentage d'augmentation de densité de l'assemblage total ( $y$ ) et le taux de A = U,Th présent dans la perovskite calcique ( $x$ ) :

$$y = 281,56 \cdot [(1/V_2) - (1/V_1)] + 462,76 \cdot (x / V_2) \quad (4)$$

où  $V_1$  est le volume de la maille de la perovskite calcique pure et  $V_2$  est le volume de la maille de la perovskite calcique alumineuse riche en U et Th.

On peut noter que pour l'équation (4), il y a une condition limite qui est la suivante : lorsque  $x$  est égal à 0,  $V_1$  et  $V_2$  sont forcément égaux, et donc  $y = 0$ .

On peut maintenant écrire l'équation (4) à  $125 \text{ GPa}$  (soit  $2700 \text{ km}$  de profondeur). On prend alors les valeurs suivantes de volume de maille :  $V_1 = 33,87 \text{ \AA}^3$  ;  $V_2 = 34,86 \text{ \AA}^3$ . On obtient alors l'équation suivante :

$$\text{à } 125 \text{ GPa,} \quad y = 13,274 x - 0,236 \quad (5)$$

On voit alors que cette expression est valable pour  $x \neq 0$  mais également pour les valeurs de  $x$  strictement supérieures à 0.0178. En effet, avec ces faibles valeurs de  $x$ , on constate que  $y$  prend des valeurs négatives, ce qui n'est pas possible. Ce problème tient du fait que nous utilisons des données structurales valables pour de fortes teneurs en U et Th, et ces données ne sont visiblement pas « utilisables » pour de faibles teneurs en actinides, i.e. inférieures à 0,36 % molaire de U+Th. Pour les valeurs plus élevées, cette équation ainsi que celle exprimant  $x$  en fonction de  $y$  sont tout à fait valables et validées :

$$\text{à 125 GPa, pour } x > 0.0178, \quad y = 13,274 x - 0,236 \quad (5)$$

$$x = 0,075 y + 0,0178 \quad (6)$$

A partir de ces équations, nous présentons dans le tableau qui suit, des valeurs remarquables (toutes à 125 GPa) pour bien comprendre l'importance de cette incorporation d'actinides dans la perovskite calcique, en termes de densité de la perovskite calcique seule et de densité d'un assemblage minéralogique type du manteau inférieur. En gras sont indiquées les valeurs qui ont été fixées en fonction des résultats obtenus dans les études de minéralogie physique présentées dans ce mémoire, et ceux obtenus par les études de géodynamique et sismologie que nous avons évoquées plus haut.

x coeff stoechio	Teneur en (U,Th) dans la Ca-pv (en % mol)	Augmentation de la densité de la Ca-pv (en %)	Densité de la (U,Th)-Al-Capv (en g.cm <sup>-3</sup> )	y (en %)	Densité assemblage minéraux mant. inf. (en g.cm <sup>-3</sup> )
0,025	0,5	1,3	5,762(1)	<b>0,1</b>	5,485(5)
0,044	0,9	4,3	5,932(1)	0,35	5,499(2)
0,055	1,1	6,0	6,032(1)	0,5	5,507(4)
0,063	1,3	7,3	6,104(8)	<b>0,6</b>	5,512(9)
0,093	1,9	12,0	6,377(6)	<b>1,0</b>	5,534(8)
0,168	3,4	24,0	7,059(6)	2,0	5,589(6)
0,25	<b>5,0</b>	37,2	7,805(3)	3,1	5,649(8)
0,318	6,4	48,0	8,423(6)	<b>4,0</b>	5,699(2)

**Table 3.2** Table présentant l'effet de l'incorporation de U+Th sur la densité de la perovskite calcique et sur la densité de l'assemblage type de minéraux du manteau inférieur.

A noter que les valeurs de densité de la perovskite (U,Th)-Al-CaSiO<sub>3</sub> ont été déterminées à partir de l'équation (2) écrite avec la valeur du volume de maille obtenu dans nos études de minéralogie physique. Cette équation donnant la densité de la perovskite calcique alumineuse en fonction du coefficient stoechiométrique x (correspondant à la teneur en U+Th) s'écrit alors :

$$\text{à } 125 \text{ GPa, } \rho_{\text{A-Capv}} = 9,093 x + 5,532 \quad (7)$$

Au regard de ces résultats, nous pouvons constater que le taux maximal de 5% molaire de U+Th observé dans la perovskite calcique alumineuse peut conduire à augmenter de manière significative la densité d'un assemblage minéralogique typique du manteau inférieur incluant une telle phase : la densité de cette assemblage augmenterait alors d'environ 3 %. D'autre part, les augmentations de densité proposées par Davaille et al. (2005) pour une couche plus dense en bas du manteau inférieur sont comprises entre 0,1 et 0,6 % : avec les valeurs présentées dans le tableau ci-dessus, on voit que la perovskite avec des teneurs en U+Th bien inférieures à celles observées dans nos expériences, pourrait contribuer largement à cette augmentation de densité. Donc en termes de densité, la perovskite calcique alumineuse

ayant incorporé des quantités significatives de U+Th peut très bien se trouver dans le bas du manteau inférieur et contribuer à chauffer le manteau par le bas.

Il convient maintenant d'essayer de rapprocher nos résultats de minéralogie physique des modèles géodynamiques décrits plus haut. On peut noter  $V$  (en  $\text{cm}^3$ ) le volume total des zones chaudes telles qu'elles apparaissent en rouge sur la carte de tomographie sismique obtenue à 2700 km de profondeur. On peut faire l'hypothèse que dans ces zones, les proportions des phases minérales restent identiques à celles communément admises pour le manteau inférieur : ainsi la perovskite calcique compte pour 7 % massique. On sait de plus que la densité du manteau à 2700 km de profondeur est de  $5,48 \text{ g.cm}^{-3}$ . Ainsi pour un volume  $V$  (en  $\text{cm}^3$ ) de matière dans le manteau inférieur, on peut trouver la masse totale de perovskite calcique présente : à 125 GPa,  $m_{\text{Ca-pv}} \text{ (g)} = 0,07 \times 5,48 \times V(\text{cm}^3)$  (8)

Nos résultats nous conduisent à proposer que la masse totale des sources actinides du manteau inférieur peut être incorporée dans la perovskite calcique. Pour simplifier les calculs, nous supposons que cette incorporation ne change pas les proportions des phases du manteau inférieur : en toute rigueur, le partage en aluminium est fortement lié à cette incorporation, et donc devrait induire des changements de proportions de phases minérales (notamment entre les phases perovskite calcique et ferro-magnésienne, seules candidates à l'incorporation de l'aluminium du manteau inférieur). En tout état de cause, ces changements doivent être mineurs et ne pas influencer les grandes lignes des calculs présentés ici. On sait que la masse totale de U et Th stockée dans le manteau inférieur est de l'ordre de 380000 milliards de tonnes, soit  $3,8 \times 10^{20}$  g. On peut alors écrire le pourcentage massique (B) de U+Th présent dans la perovskite calcique de la manière suivante :

$$\text{à } 125 \text{ GPa, } B = m_{\text{U+Th}}(\text{g}) \times 100 / (m_{\text{U+Th}}(\text{g}) + m_{\text{Ca-pv}}(\text{g}))$$

$$\text{Soit à } 125 \text{ GPa, } B = (3,8 \cdot 10^{22}) / (3,8 \cdot 10^{20} + 0,3836 V (\text{cm}^3)) \quad (9)$$

A partir de cette équation, on peut alors écrire V (en km<sup>3</sup>) en fonction de B (pourcentage massique de U+Th dans la perovskite calcique) :

$$\text{à } 125 \text{ GPa, } V (\text{km}^3) = (3,8 \cdot 10^7 - B \times 3,8 \cdot 10^5) / (0,3836 B) \quad (10)$$

Reste à faire le lien entre pourcentage massique tel qu'énoncé ci-dessus et le pourcentage molaire en U+Th donné par le coefficient stoechiométrique x proposé dans la formule chimique de la perovskite calcique alumineuse riche en U et Th : (Ca<sub>1-x</sub>, A<sub>x</sub>)(Si<sub>1-2x</sub>, Al<sub>2x</sub>)O<sub>3</sub>. Ce sont des calculs que nous effectuons très souvent en minéralogie physique, il n'est pas nécessaire de les détailler. On trouve la correspondance suivante entre B et x :

$$B = (2,332 \cdot 10^4 \cdot x) / (116,16 + 190,92 \cdot x) \quad (11)$$

Nous pouvons alors présenter dans le tableau qui suit, les valeurs de B et V (en km<sup>3</sup>) correspondant aux valeurs de x trouvées ou choisies dans le tableau présenté plus haut. V représente le volume total de matériau correspondant aux zones chaudes, et V<sub>Acapv</sub> correspond au volume de la perovskite calcique alumineuse riche en U et Th présente à hauteur de 8 % volumique dans ce volume V. Nous obtenons donc les valeurs suivantes :

x coeff. stoechio.	Teneur en (U,Th) dans la Ca-pv (en % mol.)	Teneur en (U,Th) dans la Ca-pv (B) (en % mass.)	V (en 10 <sup>6</sup> km <sup>3</sup> )	V <sub>ACapv</sub> (en 10 <sup>5</sup> km <sup>3</sup> )	y (en %)
0,025	0,5	4,82	19,56	15,65	0,1
0,044	0,9	8,24	11,03	8,82	0,35
0,055	1,1	10,13	8,79	7,03	0,5
0,063	1,3	11,46	7,65	6,12	0,6
0,093	1,9	16,19	5,13	4,10	1,0
0,168	3,4	26,43	2,76	2,21	2,0
0,25	5,0	35,57	1,79	1,43	3,1
0,318	6,4	41,93	1,37	1,10	4,0

**Table 3.3** Table présentant les résultats des études en minéralogie physique (colonnes 1,2 et 3) reliés à des données calculées de volume de matériaux chauds (implications géodynamiques).

Rappelons que d'après les données et cartes obtenues par Davaille et al. (2005), les zones chaudes doivent recouvrir une surface d'environ 3,5 à 4,0 10<sup>6</sup> km<sup>2</sup>. Dans le tableau ci-dessus, dans la gamme y = 0,1% à 0,6%, on voit que les volumes de matières chaudes sont un peu faibles pour s'ajuster sur les valeurs de Davaille et al. (2005), sauf à considérer ces matériaux chauds sur de faibles épaisseurs (quelques km). Cependant, comme nous l'avions mentionné plus haut, nous pouvons imaginer que le volume total de matériaux chauds observés dans le bas du manteau terrestre est plus important que celui calculé ici, pour des taux identiques d'uranium et de thorium dans la phase perovskite calcique alumineuse. En

effet, il est raisonnable de penser que le volume impacté par la désintégration radioactive de U et Th est plus important du fait de la diffusion de la chaleur dans les matériaux environnants. Nous avons en fait vérifié avec ces calculs que nos données de minéralogie physique n'étaient pas incompatibles avec celles de sismologie et de géodynamique. Ainsi on peut penser que les dômes observés dans le manteau terrestre ont un mode de chauffage par le bas, avec une source de chaleur concentrée dans une phase minérale perovskite  $\text{CaSiO}_3$  alumineuse qui incorporerait localement la totalité de la masse d'uranium et de thorium du manteau inférieur.

Un dessin récemment publié dans le magazine la Recherche (n° 25, novembre 2006 – janvier 2007) résume bien le modèle proposé par Davaille et al. (2005).

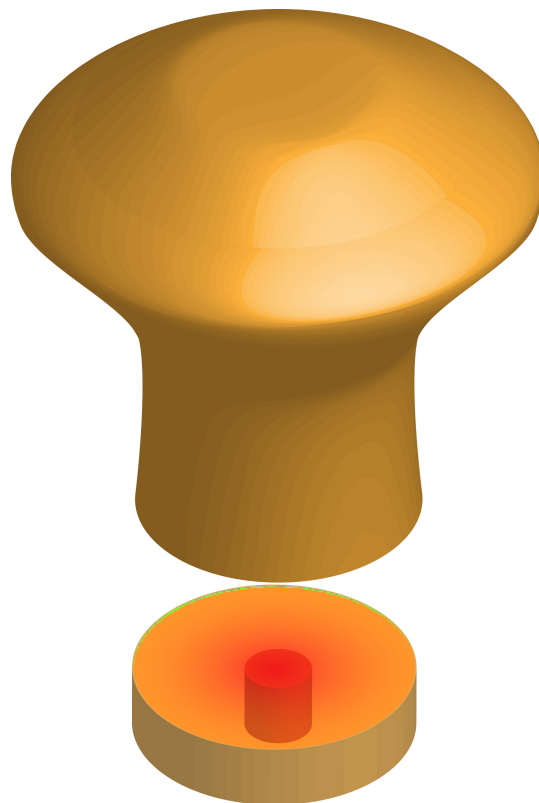


**Figure 3.15** *Vision schématique d'une convection en dômes.*



Dans les zones chaudes de la couche D'' se développent de grands bombements (bleu clair). Ils pourraient être nourris par la matière chaude chassée par les plaques en subduction (bleu foncé) qui traverseraient tout le manteau et s'écraseraient sur la limite noyau manteau, au niveau de la couche D''. On retrouve les deux grandes régions de dômes évoquées plus haut, l'une sous la Pacifique et l'autre sous l'Afrique : ces régions créeraient des courants ascendants. On rappelle que ces deux super-dômes ou boîtes dessinés dans le document ci-dessus présentent des dômes tels que ceux observés dans la figure 3.14.

A partir des travaux présentés dans ce mémoire, nous proposons donc que la totalité des sources actinides de chaleur soient concentrées sous ces dômes et sources de points chauds, dans une phase perovskite  $\text{CaSiO}_3$  riche en aluminium. Le schéma ci-dessous résume ce modèle, en montrant la source de chaleur concentrée dans les zones rouges situées en dessous des dômes et sources de points chauds.



**Figure 3.16** Représentation schématique du chauffage par le bas des dômes dans le manteau.

La taille de ces régions chaudes (rouges) est tout à fait compatible avec les concentrations en U et Th observées dans nos travaux de minéralogie physique, et avec la masse totale de U et Th présents dans la manteau inférieur. On peut donc imaginer que localement, sous les dômes observés dans le manteau terrestre, la perovskite calcique alumineuse concentre la majeure partie de l'uranium et du thorium du manteau terrestre, assurant ainsi le chauffage par le bas de ces dômes, permettant alors ce mouvement ascendant de matériaux chauds.

***Article. Uranium in the Earth's lower mantle***

Gautron, L., Gréaux, S., Andrault, D., Bolfan-casanova, N., Guignot, N., and Bouhifd, M.A. (2006) *Geophysical Research Letters*, 33, L23301, doi:10.1029/2006GL027508.



## Uranium in the Earth's lower mantle

Laurent Gautron,<sup>1</sup> Steeve Greaux,<sup>1</sup> Denis Andrault,<sup>2,3</sup> Nathalie Bolfan-Casanova,<sup>4</sup> Nicolas Guignot,<sup>5</sup> and M. Ali Bouhifd<sup>6</sup>

Received 24 August 2006; revised 18 October 2006; accepted 20 October 2006; published 1 December 2006.

[1] The distribution of the radiogenic heat sources strongly influences the geodynamics and thermal behaviour of the Earth. About 11 TW is produced by the radioactive decay of uranium (25% of the total heat flux at Earth surface), and 55% of this energy comes from the lower mantle. Here we report the first experimental evidence that aluminous CaSiO<sub>3</sub> perovskite is the major, or even the only, host of uranium in the Earth lower mantle, since such a phase is able to incorporate up to 35 wt% UO<sub>2</sub> (or 4 at% of U). The aluminous Ca-perovskite could be the main U-bearing constituent of a dense and radiogenic reservoir proposed in a recent model and located in the bottom half of the lower mantle. **Citation:** Gautron, L., S. Greaux, D. Andrault, N. Bolfan-Casanova, N. Guignot, and M. A. Bouhifd (2006), Uranium in the Earth's lower mantle, *Geophys. Res. Lett.*, 33, L23301, doi:10.1029/2006GL027508.

### 1. Introduction

[2] About 70% of the total heat flux (44 TW) at the Earth surface comes from the radioactive decay of uranium, thorium and potassium [Helffrich and Wood, 2001], with 11 TW accounting for U alone. Uranium is known to be mainly present in the mantle and it is assumed that 50 wt% of total U in the Earth is stored in the lower mantle [Turcotte *et al.*, 2001]. The location of radioactive heat sources in the Earth's mantle is a key point to constrain the thermal and dynamic behaviour of our planet. As only few data are available, question remains as to know if uranium can form separate phases or incorporate the main mineral phases present in the Earth's mantle.

[3] The behaviour of uranium at P,T conditions of the mantle, was mainly investigated through HP-HT stability of simple compounds like UO<sub>2</sub> or USiO<sub>4</sub> [Liu, 1980, 1982] and U partitioning between solid and liquid silicates [Corgne and Wood, 2002, 2004; Corgne *et al.*, 2005; Knittle, 1998; Hirose *et al.*, 2004]. However it is essential to perform solid-solid reactions at high P and T to investigate the uranium mineralogy in the Earth's mantle. And there are no such available data.

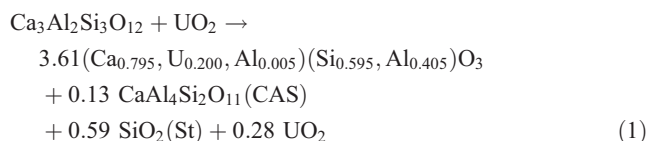
### 2. Materials and Methods

[4] With a large cationic size, calcium is a good candidate for its substitution by uranium. In the lower mantle, calcium is present in the CaSiO<sub>3</sub> perovskite which is the third important major phase (about 7 wt% or 5 mol%). To investigate the possible hosting of U by this phase, synthetic glasses of either grossular Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub> or wollastonite CaSiO<sub>3</sub> composition were mixed with uraninite UO<sub>2</sub> (mix with U content up to 4.5 at%). A 1000 ton multi-anvil press (MAP) and a membrane-type laser-heated diamond anvil cell (DAC) were used to bring samples to the stability field of CaSiO<sub>3</sub> perovskite (see auxiliary material<sup>1</sup> Table S1). MAP samples were examined using Electron Probe Micro-Analysis (EPMA), Analytical Scanning Electron Microscopy (ASEM) and X-ray micro-diffraction ( $\mu$ -XRD) while DAC samples were characterized by angle dispersive X-ray diffraction using a synchrotron radiation at the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) (see description of methods in auxiliary material).

### 3. Results

[5] The major phase in MAP samples is a new U-bearing Ca-Al silicate phase with a stoichiometry CaSiO<sub>3</sub> (run MA 323, Figure 1). Both EPMA and ASEM analyses of this phase yielded a composition (wt%) as follows: CaO, 28.00; SiO<sub>2</sub>, 23.75; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 12.65; UO<sub>2</sub>, 35.60. The incorporation of U is coupled to that of Al since no uranium enters the CaSiO<sub>3</sub> phase when no aluminium is present in the system (run MA 250). Together with the U-bearing Al-CaSiO<sub>3</sub> phase, we observed accessory phases like the CAS phase of composition CaAl<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>11</sub> [Gautron *et al.*, 1996, 1999] and stishovite SiO<sub>2</sub>.

[6] U<sup>4+</sup> is expected to be the dominant oxidation state for U during mantle processes [Wood *et al.*, 1999] (see auxiliary material). We expect U to enter the dodecahedral Ca site in the CaSiO<sub>3</sub> perovskite. The substitution of Ca<sup>2+</sup> by U<sup>4+</sup> can easily be charge balanced by the substitution of two Si<sup>4+</sup> by two Al<sup>3+</sup>. This is the first experimental evidence of such a substitution mechanism for the incorporation of U in a high-pressure silicate phase. This mechanism explains the major role played by Al in our samples. The reaction between grossular and uraninite UO<sub>2</sub> (sample MA-323) is the following:



<sup>1</sup>Laboratoire des Géomatériaux, Université de Marne-la-Vallée, Champs-sur-Marne, France.

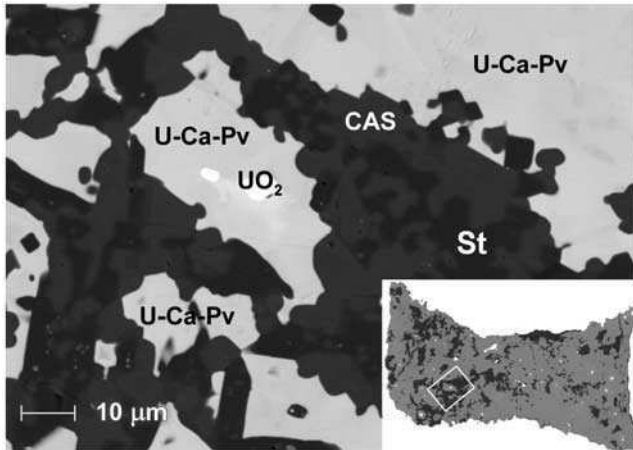
<sup>2</sup>Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés, Paris, France.

<sup>3</sup>Now at Laboratoire Magmas et Volcans, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, France.

<sup>4</sup>Laboratoire Magmas et Volcans, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, France.

<sup>5</sup>European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble, France.

<sup>6</sup>Department of Earth Sciences, University of Oxford, Oxford, UK.



**Figure 1.** Backscattered electron image of the MA-323 sample synthesized at 18 GPa and 2000 K for 12 hours. The U-bearing Al-CaSiO<sub>3</sub> (U-Ca-Pv) is the major phase of the sample (light grey, see inset). In addition to this phase, we observe the CAS phase (CaAl<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>11</sub>), SiO<sub>2</sub> stishovite (St), and a small amount of UO<sub>2</sub>.

[7] According to this mechanism, Al excess could also enter the Ca site [Andraut *et al.*, 1998]. U-saturation appears to be achieved for 35 wt% of UO<sub>2</sub> (4 at% of U).

[8] All micro-diffraction spectra display six strong reflections which we explained with a tetragonal symmetry for the perovskite lattice (space group P4/mmm), with lattice parameters  $a = 3.6396(2)$  Å and  $c = 3.6536(2)$  Å, and a zero pressure volume of  $48.398 \pm 0.004$  Å<sup>3</sup> ( $V_0$  (MAP)).

[9] The crystal structure and stability field of the U-bearing Al-CaSiO<sub>3</sub> phase was also investigated by angle dispersive X-ray diffraction performed in situ in a laser-heated diamond anvil cell at the ESRF, at pressures up to 54 GPa.

[10] At 31 GPa and 2400 K, the diffraction pattern of sample DAC-02 is well explained by a mixture of Ar and a new P4/mmm tetragonally distorted Ca-perovskite (auxiliary material Figure S1). Line intensities are compatible with site occupancies derived from the chemical analysis of MAP samples. These results are perfectly compatible with MAP experiments and U-substitution-mechanism proposed in equation (1). The Ca-bearing mantle perovskite is able to host large amounts of U with limited symmetry change.

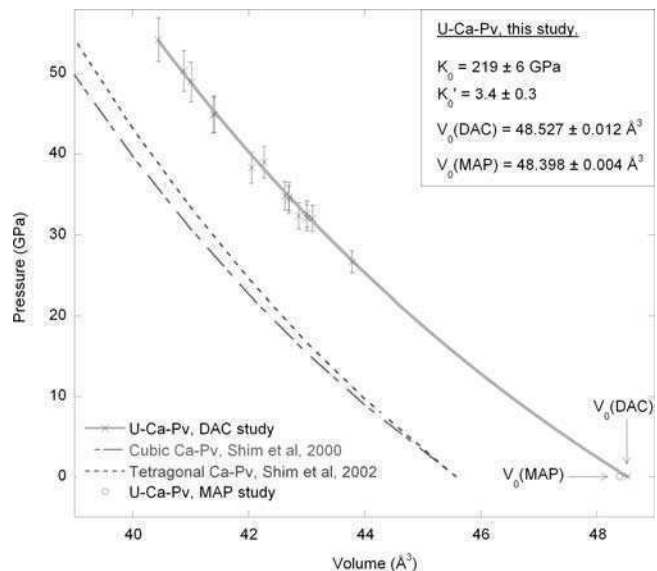
[11] Using a third order Birch-Murnaghan equation of state for the U-bearing Al-CaSiO<sub>3</sub> perovskite, we calculated room-pressure bulk modulus  $K_0 = 219 \pm 6$  GPa, with pressure derivative  $K'_0 = 3.4 \pm 0.3$ . Since the U-bearing Al-CaSiO<sub>3</sub> perovskite is stable at ambient P-T conditions, unit cell volume in standard conditions could be refined to  $V_0$  (DAC) =  $48.527 \pm 0.012$  Å<sup>3</sup> (Figure 2). It is about 7% higher than the volume of a pure CaSiO<sub>3</sub> perovskite ( $V_0 = 45.58$  Å<sup>3</sup> [Shim *et al.*, 2000]): such dilatation is probably due to the insertion of a larger Al<sup>3+</sup> cation in octahedral site compared to Si<sup>4+</sup>. This effect, together with the insertion of a smaller U<sup>4+</sup> cation compared to Ca<sup>2+</sup> in dodecahedral site, is compatible with a distorted perovskite unit cell lattice. Note the good agreement between the  $V_0$  obtained from DAC and MAP experiments, within only 0.25% difference.

It is noticeable that the U-bearing Al-CaSiO<sub>3</sub> perovskite is more compressible than any Ca-perovskite previously observed [Shim *et al.*, 2000, 2002; Yusa *et al.*, 1995]. Both a smaller cation (U) in the Ca site and a bigger cation (Al) in the Si site could contribute to make the U-Al Ca-perovskite more compressible.

#### 4. Geophysical Implications

[12] In this work we show that the U-bearing Al-CaSiO<sub>3</sub> perovskite is stable up to at least 54 GPa (Figure 2). The density of this new phase containing 35 wt% UO<sub>2</sub> is calculated to be about 25% higher than that of pure CaSiO<sub>3</sub> perovskite. The combined incorporation of uranium and aluminium in the Ca-perovskite gives even higher density and higher compressibility to this phase which is therefore likely to remain at all lower mantle depths.

[13] Our results evidence that Al is necessary for the incorporation of U in the CaSiO<sub>3</sub> perovskite. In a pyrolytic lower mantle, the CaSiO<sub>3</sub> perovskite could contain up to 1.6 wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [Hirose, 2002], and then we calculate that up to 4.1 wt% UO<sub>2</sub> (0.36 at% U) could be inserted in this phase, according to our results. On the other hand, in a case of a non-uniform composition of the CaSiO<sub>3</sub> perovskite throughout the lower mantle, this study demonstrates that this latter phase is able to incorporate large amounts of U. As the U content of the lower mantle is about 60,000 to 75,000 milliard tons [Turcotte *et al.*, 2001], all the uranium present in this region could be easily stored via its insertion in the Al-CaSiO<sub>3</sub> perovskite. As thorium is expected to behave similarly to uranium, aluminous CaSiO<sub>3</sub> perovskite is candidate to be the main or even the only host of radiogenic actinide heat sources in the lower mantle.



**Figure 2.** Isothermal compression curve of the U-bearing Al-CaSiO<sub>3</sub> perovskite (U-Ca-Pv), (DAC-02, see auxiliary material Table S1). The  $K_0$  and  $K'_0$  values are calculated using third order Birch-Murnaghan equation of state. The U-bearing Al-CaSiO<sub>3</sub> perovskite is 7% and 14% more compressible than cubic ( $K_0 = 236 \pm 4$  GPa [Shim *et al.*, 2000]) and tetragonal ( $K_0 = 255 \pm 5$  GPa [Shim *et al.*, 2002]) pure CaSiO<sub>3</sub> perovskite, respectively.



[14] HP-HT uranium partitioning between solid and liquid silicates showed that U is a highly incompatible element when in contact to Mg-rich silicates [Corgne and Wood, 2004; Knittle, 1998]. However, other studies [Corgne and Wood, 2002; Corgne et al., 2005; Hirose et al., 2004] revealed that U clearly partitions to the CaSiO<sub>3</sub> perovskite in presence of melts, for P-T conditions of the lower mantle. HP-HT solid-liquid reactions are performed to investigate the differentiation of the early mantle from a magma ocean. Then, one can imagine a scenario where part of Ca-perovskite could have been significantly enriched in U during its crystallization from the magma ocean. This could have led to the formation of U-rich Ca-perovskite which could display a significant density contrast with the bulk mantle, and then could have sunk towards the base of the lower mantle. Then U-rich Ca-perovskite could be present in a deep layer as proposed by Kellog et al. [1999], or in small domains (<10 km) made of primordial material still present in the mantle as proposed by Albarède [2005]. In any case, according to previous studies and ours, the incompatible behaviour of U is severely put into question.

[15] As mentioned above, a recent model of mantle convection [Kellog et al., 1999; van der Hilst and Karason, 1999; Davaille, 1999] proposes the presence of a compositionally distinct layer enriched in dense and radiogenic material, roughly at the bottom half of the lower mantle (1600 to 2900 km depth). This layer, about 4% denser than the overlying mantle, would exchange heat but little mass with the convecting upper mantle, and it is expected to remain stable and to be poorly mixed until present-day time [Samuel and Farnetani, 2003]. We believe that U can be stabilized in such a deep layer in the Al-bearing CaSiO<sub>3</sub> perovskite. U is expected to remain stable in the lowermost mantle as it is located in a very dense phase. In the case of a deep layer containing the aluminous Ca-perovskite as the main host of uranium and possibly thorium as mentioned above, this kind of bottom heating could generate about 60% of the total radioactive heat produced in the Earth's mantle.

[16] **Acknowledgments.** We thank Stephan Borensztajn (ASEM, Paris), Michel Fialin and Frédéric Couffignal (EPMA, Paris), Tahar Hammouda and Jean-Luc Devidal (MAP, EPMA Clermont-Ferrand), Jacques Guillin and Leo Woning (Micro-XRD, Bruker), Mohammed Mezouar (ID30, ESRF, Grenoble), and Benoît Villemant (gamma spectroscopy, Paris) for making all experiments and analyses possible. This work was supported by the program ATIP CNRS INSU. M.A. Bouhifd acknowledges the support of NERC through grant NER/A/S/2003/00378.

## References

- Albarède, F. (2005), The survival of mantle geochemical heterogeneities, in *Earth's Deep Mantle: Structure, Composition and Evolution*, *Geophys. Monogr. Ser.*, vol. 160, edited by R. D. van der Hilst et al., pp. 27–46, AGU, Washington, D. C.
- Andrault, D., D. Neuville, A. M. Flank, and Y. Wang (1998), Cation sites in Al-rich MgSiO<sub>3</sub> perovskite, *Am. Mineral.*, **83**, 1045–1053.
- Corgne, A., and B. J. Wood (2002), CaSiO<sub>3</sub> and CaTiO<sub>3</sub> perovskite-melt partitioning of trace elements: Implications for gross mantle differentiation, *Geophys. Res. Lett.*, **29**(19), 1933, doi:10.1029/2001GL014398.
- Corgne, A., and B. J. Wood (2004), Trace element partitioning between majoritic garnet and silicate melt at 25 GPa, *Phys. Earth Planet. Inter.*, **143–144**, 407–419.
- Corgne, A., C. Liebske, B. J. Wood, D. C. Rubie, and D. J. Frost (2005), Silicate perovskite-melt partitioning of trace elements and geochemical signature of a deep perovskitic reservoir, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **69**, 485–496.
- Davaille, A. (1999), Simultaneous generation of hotspots and superswells by convection in a heterogeneous planetary mantle, *Nature*, **402**, 756–760.
- Gautron, L., S. E. Kesson, and W. O. Hibberson (1996), Phase relations for CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (anorthite composition) in the system CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> at 14 GPa, *Phys. Earth Planet. Inter.*, **97**, 71–81.
- Gautron, L., R. J. Angel, and R. Miletich (1999), Structural characterisation of the high-pressure phase CaAl<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>11</sub>, *Phys. Chem. Miner.*, **27**, 47–51.
- Helffrich, G. R., and B. J. Wood (2001), The Earth's mantle, *Nature*, **412**, 501–507.
- Hirose, K. (2002), Phase transitions in the pyrolytic mantle around 670–km depth: Implications of upwellings of plumes from the lower mantle, *J. Geophys. Res.*, **107**(B4), 2078, doi:10.1029/2001JB000597.
- Hirose, K., S. Nobumichi, W. Van Westrenen, and Y. Fei (2004), Trace element partitioning in Earth's lower mantle and implications for geochemical consequences of partial melting at the core-mantle boundary, *Phys. Earth Planet. Inter.*, **146**, 249–260.
- Kellog, L. H., B. H. Bradford, and R. D. van der Hilst (1999), Compositional stratification in the deep mantle, *Science*, **283**, 1881–1884.
- Knittle, E. (1998), The solid/liquid partitioning of major and radiogenic elements at lower mantle pressures: Implications for the core-mantle boundary region, in *The Core-Mantle Boundary Region*, *Geodyn. Ser.*, vol. 28, edited by M. Gurnis et al., pp. 119–130, AGU, Washington, D. C.
- Liu, L.-G. (1980), High-pressure phase transformations of fluorite-type dioxides, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **49**, 166–172.
- Liu, L.-G. (1982), Phase transformations in MSiO<sub>4</sub> compounds at high pressures and their geophysical implications, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **57**, 110–116.
- Samuel, H., and C. G. Farnetani (2003), Thermochemical convection and helium concentrations in mantle plumes, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **207**, 39–56.
- Shim, S.-H., T. S. Duffy, and G. Shen (2000), The stability and P–V–T equation of state of CaSiO<sub>3</sub> perovskite in the Earth's lower mantle, *J. Geophys. Res.*, **105**, 25,955–25,968.
- Shim, S.-H., R. Jeanloz, and T. S. Duffy (2002), Tetragonal structure of CaSiO<sub>3</sub> perovskite above 20 GPa, *Geophys. Res. Lett.*, **29**(24), 2166, doi:10.1029/2002GL016148.
- Turcotte, D. L., D. Paul, and W. M. White (2001), Thorium-uranium systematics require layered mantle convection, *J. Geophys. Res.*, **106**, 4265–4276.
- van der Hilst, R. D., and H. Karason (1999), Compositional heterogeneity in the bottom 1000 kilometers of Earth's mantle: Toward a hybrid convection model, *Science*, **283**, 1885–1888.
- Wood, B. J., J. D. Blundy, and A. C. Robinson (1999), The role of clinopyroxene in generating U-series disequilibrium during mantle melting, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **63**, 1613–1620.
- Yusa, H., T. Yagi, and N. Shimobayashi (1995), A new unquenchable high-pressure polymorph of Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>, *Phys. Earth Planet. Inter.*, **92**, 25–31.
- D. Andrault and N. Bolfan-Casanova, Laboratoire Magmas et Volcans, Université Blaise Pascal, 5 rue Kessler, Clermont-Ferrand F-63038, France. (D.Andrault@opgc.univ-bpclermont.fr)
- M. A. Bouhifd, Department of Earth Sciences, University of Oxford, Parks Road, Oxford OX1 3PR, UK.
- L. Gautron and S. Greaux, Laboratoire des Géomatériaux, Université de Marne-la-Vallée, 5 Boulevard Descartes, Champs-sur-Marne F-77454, France. (gautron@univ-mlv.fr)
- N. Guignot, European Synchrotron Radiation Facility, 6 rue Jules Horowitz, Grenoble F-38043, France.

*Article.* **Experimental high pressure and high temperature study of the incorporation of uranium in the aluminous  $\text{CaSiO}_3$  perovskite.**

Gréaux S., Gautron L., Andrault D., Bolfan-Casanova N., Guignot N. and Bouhifd M.A. (2008) *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, sous presse.



Contents lists available at ScienceDirect

# Physics of the Earth and Planetary Interiors

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/pepi](http://www.elsevier.com/locate/pepi)



## Experimental high pressure and high temperature study of the incorporation of uranium in Al-rich $\text{CaSiO}_3$ perovskite

Steve Gréaux<sup>a,\*</sup>, Laurent Gautron<sup>a</sup>, Denis Andrault<sup>b,c</sup>, Nathalie Bolfan-Casanova<sup>c</sup>, Nicolas Guignot<sup>d,1</sup>, M. Ali Bouhifd<sup>e</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire des Géomatériaux et Géologie de l'Ingénieur, Université Paris-Est, 5 Bd Descartes, Champs-sur-Marne, Marne la Vallée 77454, France

<sup>b</sup> Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés, 140 rue de Lourmel, Paris 75015, France

<sup>c</sup> Laboratoire Magmas et Volcans, Université Blaise Pascal, 5 rue Kessler, Clermont-Ferrand 63038, France

<sup>d</sup> European Synchrotron Radiation Facility, 6 rue Jules Horowitz, Grenoble 38043, France

<sup>e</sup> Department of Earth Sciences, University of Oxford, Parks Road, Oxford OX1 3PR, United Kingdom

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 25 September 2007

Received in revised form 22 April 2008

Accepted 13 June 2008

#### Keywords:

Uranium

Ca-perovskite

Crystal structure

X-ray diffraction

Diffusion process

Heat source

### ABSTRACT

The high ability of the Al-rich  $\text{CaSiO}_3$  perovskite to contain large amounts of uranium (up to 4 at.% U) has been studied up to 54 GPa and 2400 K, using laser-heated diamond anvil cell (LH-DAC) and up to 18 GPa and 2200 K using a multi-anvil press (MAP). Both latter HP-HT techniques proved to be complementary and gave similar results, in spite of different heating modes (laser and furnace). Chemical reactions were characterized and described by electron probe microanalysis and analytical scanning electron microscopy while associated structural changes were precisely characterized by synchrotron angle dispersive X-ray diffraction and by X-ray micro-diffraction.

The diffusion of uranium into the  $\text{CaSiO}_3$  matrix was measured as a function of run duration and temperature. We obtain diffusion coefficients with the same order of magnitude (about  $10^{-16} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ) than for those found in the literature. After this work, coupled cationic substitutions of Ca by U and Si by Al are proposed to generate new interesting crystallographic features for a  $\text{CaSiO}_3$  perovskite: a higher compressibility, a tetragonal distortion along the *c*-axis with *c/a* ratio > 1, a different compression behaviour of *c*-axis relative to *a*-axis, and a perovskite structure quenchable to ambient *P* and *T* conditions. The tetragonal U-bearing aluminous  $\text{CaSiO}_3$  perovskite is observed to remain stable at pressures up to 54 GPa, then in the (*P*, *T*) range of the upper part of the lower mantle.

The influence of the present results, in terms of both uranium and aluminium partitioning related to the coexisting mineral phases as the (Mg,Fe) $\text{SiO}_3$  perovskite, is discussed. Uranium provides approximately 25% of the total energy generated within the deep Earth through its radioactive decay. The location of this source within the deep mantle is fundamental to the understanding of the geodynamics and thermal behaviour of our planet. Since the tetragonal structure of the U-bearing Al-rich  $\text{CaSiO}_3$  perovskite is expected to remain stable towards the base of the Earth's mantle, this latter phase is proposed to be the main storage mineral for heat producing actinides of the lower mantle.

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

The Earth displays clear signs of its internal activity through earthquakes, volcanic eruptions, and plate tectonics. The heat flux at the surface is of about 44 TW: 31 TW would be generated by radioactive decay of U, Th and K (6 TW from the crust, 22 TW from

the mantle and about 3 TW from the core) while the remaining 13 TW would be provided by cooling of the planet by 65 K per  $10^9$  years (Helffrich and Wood, 2001; Kellogg et al., 1999). About 25% of the total heat production (then about 11 TW) comes from the radioactive disintegration of U through its isotopes  $^{235}\text{U}$  and  $^{238}\text{U}$  (Turcotte et al., 2001).

Because of its large cationic size, U is expected to partition favourably to the less-dense structures of crustal minerals rather than in the densely-packed structures found in the deep mantle. The picture is complicated, however, by the fact that the crust, which represents only a small fraction of the mantle volume, is continuously recycled into the mantle at the subduction zones. Finally, it is difficult to provide quantitative partitioning coefficients for

\* Corresponding author. Present address: Geodynamics Research Center, Ehime University, 2-5 Bunkyo-cho Matsuyama, 790-8577 Ehime, Japan.

E-mail address: [greaux@sci.ehime-u.ac.jp](mailto:greaux@sci.ehime-u.ac.jp) (S. Gréaux).

<sup>1</sup> Present address: Synchrotron Soleil, L'Orme des Merisiers Saint-Aubin, BP 48, Gif-sur-Yvette 91192, France.



U between the crust and the mantle, as we hardly know which phase(s) can host uranium at the high  $P$  and  $T$  relevant to the deep Earth's mantle. In any case, it is believed that the U content in the deep mantle is not negligible. Indeed, uranium is known to be mainly present in the mantle and it is assumed that about 50 wt.% of total U in the Earth is stored in the lower mantle (Turcotte et al., 2001), which corresponds to 60,000 to 75,000 thousand millions tons of U in the lower mantle.

Our knowledge of the host minerals of uranium at  $P$ ,  $T$  conditions of the mantle essentially relies on experimental studies of partitioning between solid and liquid silicates (Corgne and Wood, 2002, 2004; Tronnes and Frost, 2002; Hirose et al., 2004). The aim of these studies is to investigate the differentiation of the early mantle from the magma ocean. In a former study on the partitioning of U between majorite garnet and silicate melt at 25 GPa, Corgne and Wood (2004) showed that U acts as a highly incompatible element, i.e. U is mainly concentrated within the liquid silicate. At pressures up to 60 GPa, uranium displays the same incompatible behaviour, with very low partition coefficients between (Mg,Fe)SiO<sub>3</sub> silicate perovskite and coexisting melts (Knittle, 1998). On the other hand, another study (Corgne and Wood, 2002) revealed higher partition coefficients for U between CaSiO<sub>3</sub> perovskite and silicate melts. However those studies do not clarify whether uranium can form separate phases in the deep mantle or incorporate the main mineral phases of the lower mantle. In fact, the location of U in the solid Earth is still poorly known. However the mineralogy of uranium in the Earth's mantle is a key point to constrain the thermal and dynamic behaviour of our planet. Since uranium is known to form large cations, the incorporation of such element in deep mineral phases has also important implications in crystal chemistry and in our understanding of diffusion processes at high pressure.

Despite such major implications, only few workers have studied the mineralogy of uranium at high pressure and high temperature (Liu, 1980, 1982; Idiri et al., 2004; Wood et al., 1999; Gautron et al., 2006). Liu (1980, 1982) formerly conducted experiments on U-bearing compounds like UO<sub>2</sub> and USiO<sub>4</sub> brought to mantle  $P$  and  $T$  conditions. Liu showed that natural uraninite UO<sub>2</sub> displays a phase transformation at high pressure, which was recently identified as the transition from a fluorite-type to a cotunnite-type structure (Idiri et al., 2004); natural coffinite USiO<sub>4</sub> is shown to be unstable with pressure and decomposes into a mixture of UO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub>. From high  $P$  and  $T$  experiments, Wood et al. (1999) showed that the large 8-coordinated M<sub>2</sub> sites of clinopyroxenes could host uranium in the uppermost mantle. The U content in clinopyroxene appears to increase significantly with decreasing oxygen fugacity. More recently, Gautron et al. (2006) showed through HP-HT experiments, that a large amount of U (up to 35 wt.% UO<sub>2</sub>) could be incorporated in the CaSiO<sub>3</sub> perovskite, at  $P$  and  $T$  relevant to the Earth's deep mantle. As proposed in a former study on a U-bearing calcium titanate CaTiO<sub>3</sub> (Hanajiri et al., 1998) and by atomic simulations (Corgne et al., 2003), the substitution of Ca<sup>2+</sup> by U<sup>4+</sup> in the CaSiO<sub>3</sub> perovskite could be possible thanks to the coupled substitution of two Si<sup>4+</sup> by two Al<sup>3+</sup>. One can note also that a monoclinic perovskite of composition CaUO<sub>3</sub> (Pialoux and Touzelin, 1998) was synthesized at room pressure and high temperatures, from mixtures of uranium dioxide and lime. But this potential host of uranium has never been observed again from HP and/or HT experiments.

Preliminary experiments (paper in preparation) revealed that MgSiO<sub>3</sub> perovskite is not able to incorporate significant amounts of uranium. Calcium is known to form the largest cation amongst the major elements present in the Earth's mantle, and as a result, it is a good candidate for a substitution by a voluminous element like uranium. In the lower mantle, calcium is only present

in the form of CaSiO<sub>3</sub> perovskite, since calcium solubility in MgSiO<sub>3</sub> perovskite is negligible (Fiquet, 2001). CaSiO<sub>3</sub> perovskite is believed to be the third most important major phase (about 7 wt.% or 5 mol%) at lower mantle conditions (Irifune, 1994; Ita and Stixrude, 1992). In the present study we propose to further constrain and fully understand the mechanism(s) of the incorporation of uranium in the high-pressure mineral phase Al-rich CaSiO<sub>3</sub> perovskite. Multi-anvil press (MAP) experiments were performed in order to describe the diffusion process of the U incorporation as a function of time or temperature in the  $P$ - $T$  stability field of the CaSiO<sub>3</sub> perovskite. Synchrotron X-ray diffraction in situ in a laser-heated diamond anvil cell (LHDAC) gave essential information about the evolution of the crystal structure of the CaSiO<sub>3</sub> perovskite related to the U incorporation, with increasing temperatures at a given pressure, and also with increasing pressures.

## 2. Experimental procedure

To investigate the uranium incorporation in the Al-rich Ca-perovskite, we performed HP-HT experiments on natural uraninite UO<sub>2</sub> mixed with a synthetic glass of either grossular Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub> or wollastonite CaSiO<sub>3</sub> composition, in the stability field of the CaSiO<sub>3</sub> perovskite ( $P > 16$  GPa,  $T > 1500$  °C). The grossular glass was synthesized at 1700 °C from a mix of commercial simple oxides, and characterized by electron microprobe. This glass appears homogeneous, with the following composition in wt.%: SiO<sub>2</sub>, 40.71; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 21.12; CaO, 37.14. The glass of wollastonite composition was given by M. Tarrida (Université Paris-Est), as it was synthesized for former experiments (Tarrida and Richet, 1989). The composition and homogeneity of this glass was confirmed by electron probe analysis. The UO<sub>2</sub> we used as starting material is a natural uraninite from Halburton, Cardiff Township (Ontario, Canada) (sample given by J.-C. Bouillard, collection of mineralogy, Université Paris 6). Electron microprobe analyses of this material yielded a composition in wt.% as follows: UO<sub>2</sub>, 89.39; ThO<sub>2</sub>, 0.02; PbO, 8.06. Mixtures were prepared with excess of uranium up to 50 mol% UO<sub>2</sub>, in order to enhance reactions between silicates and U-bearing compounds. We also made one HP-HT synthesis with a mix of simple oxides: CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and UO<sub>2</sub> with the same stoichiometry as in the mix of grossular + UO<sub>2</sub>.

HP-HT experiments were done in a 1000-ton MAP (French national facility, Clermont-Ferrand) and a membrane-type LHDAC available at the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF, Grenoble). Multi-anvil press experiments were conducted within 10/4 assemblies: Cr-doped MgO octahedron, side-length = 4 mm; WC truncation edge-length = 10 mm, supported by pyrophyllite gaskets. Powder of the starting material was enclosed in a Pt capsule, and a LaCrO<sub>3</sub> furnace was used to supply heating. Experimental conditions and pressure calibrations in the multi-anvil experiments were similar to those described previously (Rubie, 1999; Hammouda, 2003). The procedure used with the diamond anvil cell is reported elsewhere (Andraut and Fiquet, 2001). No heating agent was used in the DAC as uraninite appeared to absorb the YAG laser radiation very well. Argon was used as soft pressure medium in order to minimize deviatoric stresses that can develop during compression.

Multi-anvil samples are quenched to room temperature then brought back to ambient pressure. After being recovered, they were encapsulated in epoxy resin for analysis. For all samples, the chemical analysis from the high pressure phases were obtained by using an Electron Probe Micro-Analysis (EPMA; LMV, Clermont Ferrand; CCR, Université Paris 6) while imaging and additional micro-analysis were also performed with a Leo Stereoscan 440 analytical scanning electron microscope (ASEM; LISE, Université

**Table 1**  
Experimental conditions and results for multi-anvil press (MAP) runs

Conditions ( <i>P</i> , <i>T</i> , runtime)	Average* composition (in wt.%) for the Ca-Pv with standard deviation				Accessory phases	
	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	UO <sub>2</sub>		
CaSiO <sub>3</sub> (Wol.) + UO <sub>2</sub> MA-250	18 GPa, 2000 K, 3 h	37.1 (2.4)	61.8 (2.0)	–	0.8 (0.7) <sup>†</sup>	UO <sub>2</sub>
CaSiO <sub>3</sub> (Wol.) + UO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> MA-265	18 GPa, 2000 K, 3 h	33.4 (4.4)	31.3 (4.7)	10.6 (1.7)	22.3 (5.0)	SiO <sub>2</sub> , CAS, UO <sub>2</sub>
MA-324	18 GPa, 2000 K, 12 h	30.8 (2.3)	29.1 (3.1)	13.8 (1.7)	26.4 (4.4)	SiO <sub>2</sub> , CAS, UO <sub>2</sub>
Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub> (Gro.) + UO <sub>2</sub> MA-249	18 GPa, 2200 K, 20 s	32.6 (5.4)	28.9 (7.7)	12.0 (3.7)	26.4 (10.2)	SiO <sub>2</sub> , CAS, UO <sub>2</sub>
MA-251	18 GPa, 2000 K, 3 h	34.2 (2.3)	31.2 (3.3)	11.2 (1.6)	23.7 (3.8)	SiO <sub>2</sub> , CAS, UO <sub>2</sub>
MA-312	18 GPa, 2000 K, 8 h	29.4 (1.4)	25.5 (2.1)	15.0 (1.1)	29.9 (2.9)	SiO <sub>2</sub> , CAS, UO <sub>2</sub>
MA-323	18 GPa, 2000 K, 12 h	29.9 (1.3)	26.9 (1.4)	14.0 (0.6)	28.8 (1.3)	SiO <sub>2</sub> , CAS, UO <sub>2</sub>
Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub> (Gro.) + UO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> MA-266	18 GPa, 2200 K, 3 h	33.1 (0.0)	28.8 (1.2)	12.2 (0.0)	25.7 (0.2)	SiO <sub>2</sub> , CAS, UO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
CaO + SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + UO <sub>2</sub> MA-265	18 GPa, 2000 K, 3 h	31.4	30.3	14.4	23.4	SiO <sub>2</sub> , CAS, UO <sub>2</sub>

Wol. = wollastonite; Gro. = grossular.

Ca-Pv = CaSiO<sub>3</sub> phase with a perovskite structure (evidenced by  $\mu$ -XRD on samples MA-312 and MA-323). CAS = CAS phase of composition CaAl<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>11</sub>.

<sup>†</sup> Average composition is calculated for about 10 analyses in homogeneous areas (i.e. far from “diffusion” cells).

\* This value is within the error bar of the analysis technique: Fig. 1a shows that there is no U in the Ca-Pv observed in sample MA-250.

Paris 6) equipped with a Princeton Gamma-Tech (PGT) spirit energy-dispersive X-ray analyzer (EDX). Duration of analyses was of about 100 s for each analysis, and one second per point for quantitative composition maps. Composition profiles could be obtained to constrain the diffusion processes that occurred in the HP samples. Details and conditions of the multi-anvil experiments as well as the chemical analyses of the quenched samples are listed in Table 1. X-ray micro-diffraction measurements were performed on some multi-anvil samples, in the Application Support Department of Bruker Nonius BV (Delft, The Netherlands). Regions of interest were located by using a laser-video microscope (resolution to 50  $\mu$ m), and analyzed with a D8 discover diffractometer system (equipped with a two-dimensional HI-STAR detector); the duration was typically about 1 h. The phase identification was achieved by using the *DIFFRACplus SEARCH* search/match procedure of the *GADDS* software (Caussin et al., 1988).

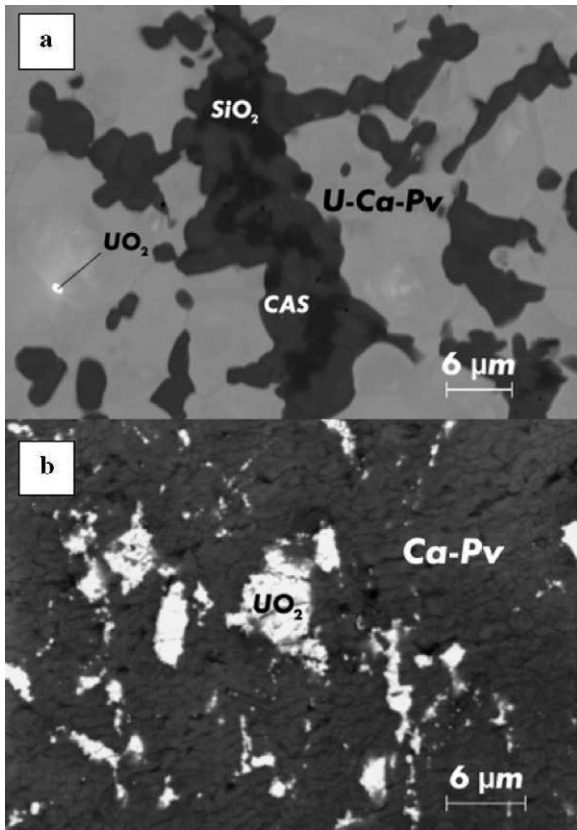
Diamond anvil cell experiments were carried on a mix of grossular glass and uranium oxide. Starting materials were exactly the same as those used for the MAP samples MA-312 and MA-323 (see Table 1). Two runs were performed in order to investigate the structure of the U-bearing Al-CaSiO<sub>3</sub> phase under high-pressure and high-temperature conditions: firstly at 23 GPa with temperature varying from 1800 to 2400 K (run DAC-01); secondly from 31 GPa to 54 GPa with annealing at about 2400 K after each step of compression (run DAC-02). Samples were analyzed in situ by angle dispersive X-ray diffraction performed at the insertion device ID30 (now ID27) at the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF). A water-cooled Si(111) bent Laue monochromator was used to produce a bright monochromatic X-ray beam at a wavelength of 0.3738 Å. Vertical and horizontal focusing were achieved with a spherical mirror and a monochromator respectively. The X-ray flux on a 15-by-15  $\mu$ m spot allowed the acquisition of diffraction patterns on an imaging plate within about 5 min. The two dimensional images were integrated to one-dimensional two-theta scans with the Fit2d code (Hammersley et al., 1996). Le Bail and Rietveld profile refinements of the structure were applied with the program package *GSAS/EXPGUI* (Larson and Von Dreele, 1994; Toby, 2001) in order to extract cell parameters and volumes for all high-pressure phases.

### 3. Results

#### 3.1. Multi-anvil press results

In all multi-anvil samples synthesized in the system U–Ca–Al–Si–O, we observed a U-bearing phase of stoichiometry CaSiO<sub>3</sub> as described by Gautron et al. (2006). This phase, which was the major phase of our samples, was observed and analyzed by electron probe micro-analysis (EPMA) and analytical scanning electron microscopy (ASEM) (see Fig. 1). The incorporation of uranium in the CaSiO<sub>3</sub> phase was coupled to the formation of accessory phases like the CAS phase of composition CaAl<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>11</sub> (Gautron et al., 1996) and stishovite SiO<sub>2</sub> (Fig. 1). In all our samples we could find some small amounts of remaining UO<sub>2</sub> grains, indicating that U can be inserted into the CaSiO<sub>3</sub> phase up to a definite amount. Moreover, when Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is added to the CaSiO<sub>3</sub> starting glass, there is still some Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> left among the experimental products (run MA-324). The presence of Al in the system seems to be the key point for the diffusion of U: indeed, as shown in Fig. 1b, no uranium enters the CaSiO<sub>3</sub> phase in sample MA-250, where there is no aluminium in the starting material.

Further investigation of the U–Ca–Al–Si–O system as a function of time (see Fig. 2) and temperature showed that a diffusion process controls the incorporation of U. All the starting systems we used (with wollastonite, grossular or oxides mix) displayed similar reactions that were enhanced by time duration and temperature. We observed similar reactions and results (with grossular as starting material) in the 20 s-run at 2200 K (MA-249) and in the 3 h-run at 2000 K (MA-251). In another 3 h-run (MA-265, with wollastonite as starting material), we observe that the diffusion of U from a UO<sub>2</sub> grain to the Al-CaSiO<sub>3</sub> phase is not achieved. Note that when aluminium is present but not in the starting silicate material (MA-265), slightly less uranium can be incorporated in the Ca-perovskite. Fig. 2a displays a zone around a grain of UO<sub>2</sub> (sample MA-265), which could be described as a diffusion cell. In such zone, the U content of the Al-CaSiO<sub>3</sub> phase can vary by 3 at.% between parts close and far from the UO<sub>2</sub> grain. We obtained various profiles of composition from regions of interest like the diffusion cell described above. Diffusion in these experiments could be described by the equation for one-dimensional diffusion in a semi-infinite medium,



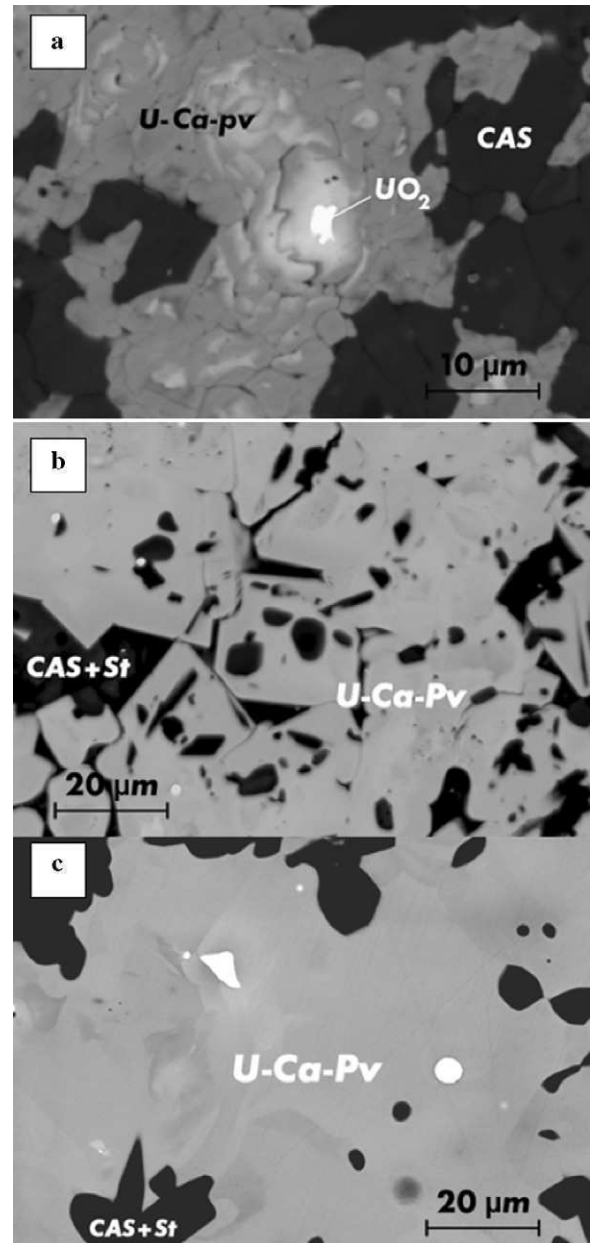
**Fig. 1.** Backscattered electron image of the MA-250 and MA-251 samples synthesized at 18 GPa and 2000 K for 3 h. (a) The U-bearing Al-rich CaSiO<sub>3</sub> (U-Ca-Pv) is the major phase of the sample MA-251. In addition to this phase, we observed the CAS phase (CaAl<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>11</sub>), SiO<sub>2</sub> stishovite (St) and a small amount of UO<sub>2</sub>. (b) There was no reaction between UO<sub>2</sub> and CaSiO<sub>3</sub> when no Al is present in the starting materials (sample MA-251).

with constant interface concentration:

$$\frac{C(x, t) - C_0}{C_1 - C_0} = \operatorname{erf} \left[ \frac{x}{2(Dt)^{0.5}} \right] \quad (1)$$

where  $C(x, t)$  is the concentration at depth  $x$  after annealing time  $t$ ,  $C_0$  is the concentration at the interface,  $C_1$  is the initial concentration in the CaSiO<sub>3</sub> perovskite (essentially zero for U), and  $D$  is the diffusion coefficient. A typical diffusion profile is shown in Fig. 3. To extract a diffusion coefficient from the data, each profile is linearized by plotting the inverse error function of the left-hand side of Eq. (1) against depth  $x$ . We obtain a diffusion coefficient of uranium in the Al-CaSiO<sub>3</sub> perovskite,  $D_{U/Al-CaPv} = 1.6\text{--}1.8 \times 10^{-16} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ . This value appears quite high compared to the values of diffusion coefficient of uranium in diopside ( $D_{U/diopside}$  around  $10^{-20} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ , Van Orman et al., 1998). However, the values are very similar to those obtained by Seitz (1973), who reported a U tracer diffusion coefficient for diopside of  $10^{-16} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  at 1240 °C. In fact our experiments are comparable to those performed by Seitz (1973), since in both cases growth of crystals during experiments is expected to enhance the diffusion of uranium, and then to generate high diffusion coefficients. It appears clear that from the present work, crystals of Ca-perovskite were growing in parallel to the diffusion of U into these crystals.

We observed larger grains for the 8 h-run MA-312 with a greater homogeneity (Fig. 2b) and a U content of the Al-CaSiO<sub>3</sub> phase up to 4 at.%. The U-bearing Al-CaSiO<sub>3</sub> grains kept growing up to 12 h as seen in MA-323 (Fig. 2c): empty spaces between the grains of the U-Al CaSiO<sub>3</sub> phase were reduced between 8 h and 12 h, and grain

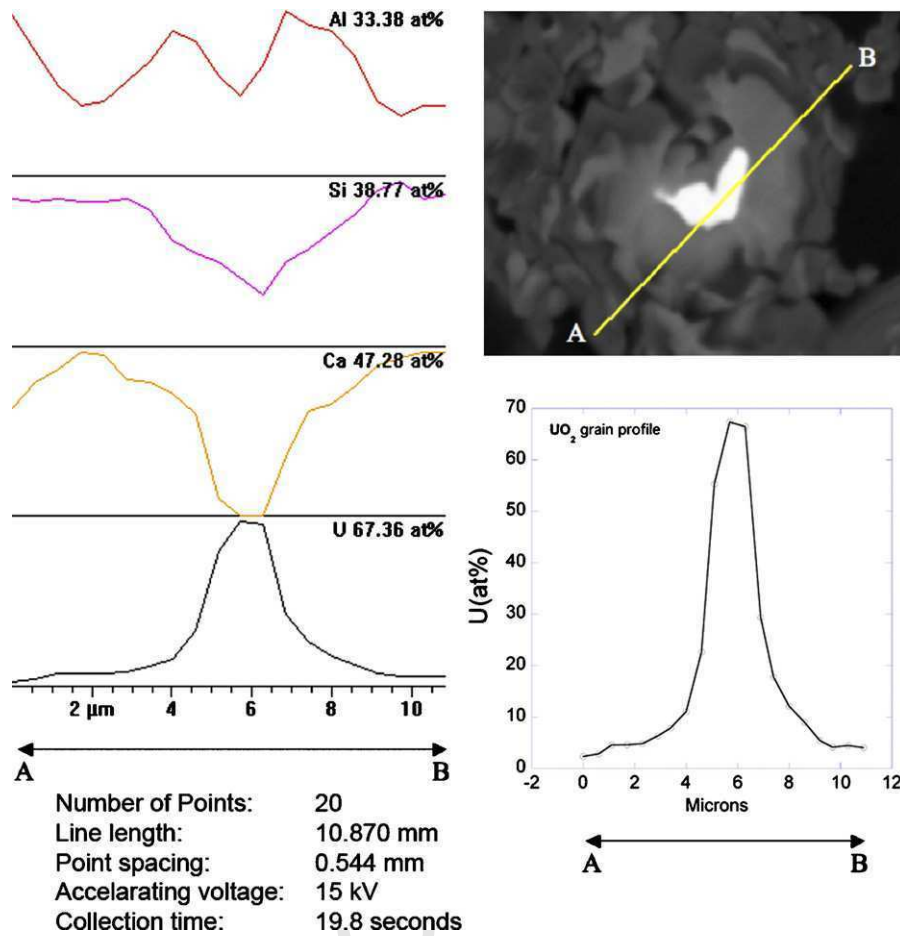


**Fig. 2.** Backscattered electron images of the MA-251, MA-312 and MA-323 samples synthesized at 18 GPa and 2000 K for respectively 3, 8 and 12 h (respectively Fig. 2a, b and c). The incorporation of U follows a diffusion process and is influenced by run duration and temperature. The grains keep growing up to 12 h duration but the maximum amount of U (35 wt.% UO<sub>2</sub>) that can be incorporated in the CaSiO<sub>3</sub> perovskite, is already reached after 8 h.

boundaries were more difficult to detect after 12 h. But we observed no change in the U content of the Al-CaSiO<sub>3</sub> phase in comparison with the 8 h-run. This feature indicates that the incorporation of U in the CaSiO<sub>3</sub> phase is completed after few hours: then the later phase would display a saturation of uranium, since there was still some UO<sub>2</sub> left after 8 or 12 h of run duration (see Table 1). The electron probe micro analysis (EPMA) of all our HP samples showed an average incorporation of U in the CaSiO<sub>3</sub> high-pressure phase of about 22–30 wt.% of UO<sub>2</sub>, with the highest rate yielded by the phase in MA-312, as follow (in wt.%): CaO, 29.4; SiO<sub>2</sub>, 25.5; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 15.0; UO<sub>2</sub>, 29.9.

A recent X-ray absorption study by Gréaux et al. (2007) revealed that uranium presents a 4+ oxidation state in the U-bearing Al-





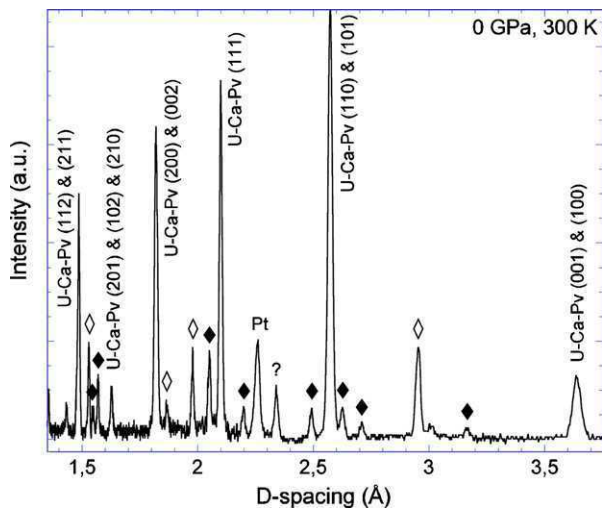
**Fig. 3.** Example of a diffusion profile obtained from EDX-ASEM analysis on sample MA-265. The profile was performed from point A to point B (distance = 10.87  $\mu\text{m}$ ), with a total of 20 points (1 analysis per point). This profile goes through the “diffusion cell” of uranium from the  $\text{UO}_2$  grain to the Al-Ca $\text{SiO}_3$  surrounding phase. The detailed profile for uranium is presented at the bottom right of this figure. A more precise profile for uranium is presented at the bottom right of this figure.

Ca $\text{SiO}_3$  phase: this result indicates that both multi-anvil press and diamond anvil cell experiments generate rather reducing conditions (or at least non-oxidizing). As observed for clinopyroxene (Wood et al., 1999), the U content of the Al-Ca-perovskite could be increased under such experimental conditions with a lower oxygen fugacity. Based from steric considerations, uranium is expected to enter the dodecahedral calcium site in the Ca $\text{SiO}_3$  phase since  $\text{U}^{4+}$  and  $\text{Ca}^{2+}$  display similar ionic radii: 1.17 Å and 1.34 Å respectively when 12-fold coordinated (Shannon, 1976). Based on stoichiometry obtained from EPMA analyses, Gautron et al. (2006) proposed that Al should be present not only in the Si site but also in the Ca site (see Andrault et al., 1998), then formulated the U-bearing Al-Ca $\text{SiO}_3$  as follows:  $(\text{Ca}_{0.795}, \text{U}_{0.200}, \text{Al}_{0.005})(\text{Si}_{0.595}, \text{Al}_{0.405})\text{O}_3$ . Note that if we just consider stoichiometry given by chemical analyses, the U-bearing Al-Ca $\text{SiO}_3$  phase displays the exact amounts of U and Al corresponding to the substitution of Ca by U charge balanced by the substitution of Si by Al. Micro-analyses showed that lead, which is present in the composition of the starting material uraninite  $\text{UO}_2$ , clearly partitions in favour of the CAS phase. Then we can assume that the lead initially incorporated in the system has no influence on the chemical reactions observed in this study, and no effect on the crystal structure of the U-bearing Al-Ca $\text{SiO}_3$  perovskite.

X-ray micro-diffraction was performed on 50–100  $\mu\text{m}$  square regions of U-bearing Al-Ca $\text{SiO}_3$  in samples MA-312 and MA-323. We selected a zone with no  $\text{UO}_2$  grain but the platinum casing material was still too close so that some Pt reflections were present in

the XRD patterns. The GADDS search/match routines revealed that both samples displayed the same assemblage: stishovite  $\text{SiO}_2$ , CAS phase ( $\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{11}$ ) and peaks which could be attributed to a U-bearing Ca $\text{SiO}_3$  phase as observed and analyzed by EPMA and ASEM. Fig. 4 displays a typical X-ray microdiffraction pattern of the assemblage obtained in this study. The diffraction lines of the U-bearing Ca $\text{SiO}_3$  phase can be explained by a tetragonal symmetry, within the  $P4/mmm$  space group with  $a_0 = 3.6345(2)$  Å and  $c_0 = 3.6638(4)$  Å,  $V_0 = 48.397(6)$  Å<sup>3</sup>. This structure displays a slight distortion from a cubic perovskite. Such distortion for the Ca $\text{SiO}_3$  perovskite at  $P, T$  conditions of the deep mantle, was predicted by calculations (Stixrude et al., 1996; Jung and Oganov, 2005; Caracas et al., 2005; Caracas and Wentzcovitch, 2006). This HP-HT crystal structure of the Ca-perovskite was confirmed by numerous experimental in situ measurements, which have been performed on Ca $\text{SiO}_3$  perovskite under high pressure (Wang et al., 1996; Shim et al., 2000a,b, 2002).

The room-pressure recovering of the high-pressure crystal structure of the Ca-perovskite is an unexpected feature since the Ca $\text{SiO}_3$  perovskite is known to be commonly unquenchable and to bear an amorphization when quenched to ambient conditions (as first found by Liu and Ringwood (1975)). Other studies (Yusa et al., 1995; Takafuji et al., 2002; Kurashina et al., 2004) described the influence of aluminium and/or high temperatures on the crystal structure evolution of the Ca $\text{SiO}_3$  perovskite. These works clearly showed that above a lower limit in the Al content, part of the HP crystallized assemblage could be quenchable: with

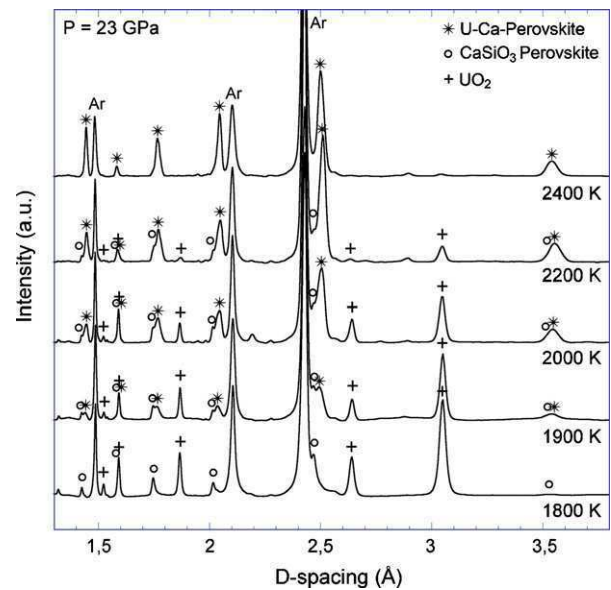


**Fig. 4.** X-ray micro-diffraction spectra recorded at room conditions on a 100  $\mu\text{m}$  square region in sample MA-312 synthesized at 18 GPa and 2000 K for 8 h. The identification and indexing of the phases were done by using the *GADDS* software. The U-bearing Al-CaSiO<sub>3</sub> diffraction lines are explained by a tetragonal symmetry, with a space group *P4/mmm*. Rietveld refinement yielded the cell parameters as follows:  $a_0 = 3.6345(2)$  Å and  $c_0 = 3.6638(4)$  Å. The black and white diamonds represents respectively the diffraction lines of CAS phase (CaAl<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>11</sub>) and those of SiO<sub>2</sub> stishovite (St). There is also one unidentified peak (labelled with (?)) and a peak of Pt that we used as the casing material in MAP experiments.

Al content up to 6 mol%, a mix of amorphous CaSiO<sub>3</sub> and crystalline Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is observed (Takafuji et al., 2002). The same study reported that Al-CaSiO<sub>3</sub> with 8–25 mol% of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> also transforms to an assemblage of alternating lamellae of amorphous layer and LiNbO<sub>3</sub>-type phase. Asahara et al. (2005) reported the occurrence of a CaSiO<sub>3</sub> perovskite which incorporates Mg, Fe and Al to form a Ca(Mg,Fe,Al)Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub> perovskite at HP-HT. Due to the metastable nature of this phase, only a mix of an amorphous CaSiO<sub>3</sub> phase and Al-bearing (Mg,Fe)SiO<sub>3</sub> could be observed in their quench products. The Al-CaSiO<sub>3</sub> phase with a perovskite structure observed in the present study incorporates large amounts of uranium (about 35 wt.% of UO<sub>2</sub>) and aluminium (nearly 13 wt.% of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Then, unlike the other Ca-perovskite phases described above, the U-bearing Al-CaSiO<sub>3</sub> perovskite appears to be quenchable to ambient pressure conditions and we can observe large grains of this phase (up to 20–30  $\mu\text{m}$  large), as seen in Fig. 2b and c.

### 3.2. Diamond anvil cell results

The crystal structure of the U-bearing CaSiO<sub>3</sub> phase was investigated by X-ray diffraction with synchrotron radiation, realized *in situ* at HP-HT in a LHDAC. Fig. 5 shows the evolution of the diffraction pattern for the mixture of grossular and uraninite at 23 GPa, as a function of temperature. At this pressure, UO<sub>2</sub> displays a fluorite structure and the grossular is found to transform to a CaSiO<sub>3</sub> phase with a perovskite structure. Despite extensive examination, we found no indication that Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was released: thus we assumed that the initial aluminium is present in the final products of the reaction: the CaSiO<sub>3</sub> perovskite, but also in the expected accessory phase (the CAS phase and in a less extent stishovite). The other lines are from argon, used as pressure transmitting medium in the diamond anvil cell. When we increase temperature, we observe that the diffraction lines of UO<sub>2</sub> and CaSiO<sub>3</sub> perovskite clearly decrease from 1800 to 2200 K. In the same range of temperatures, we observe new diffraction lines increasing besides those from the CaSiO<sub>3</sub> perovskite. At 2400 K, there is no more UO<sub>2</sub> and CaSiO<sub>3</sub> but a U-bearing phase that have incorporated all the uranium of the starting mate-

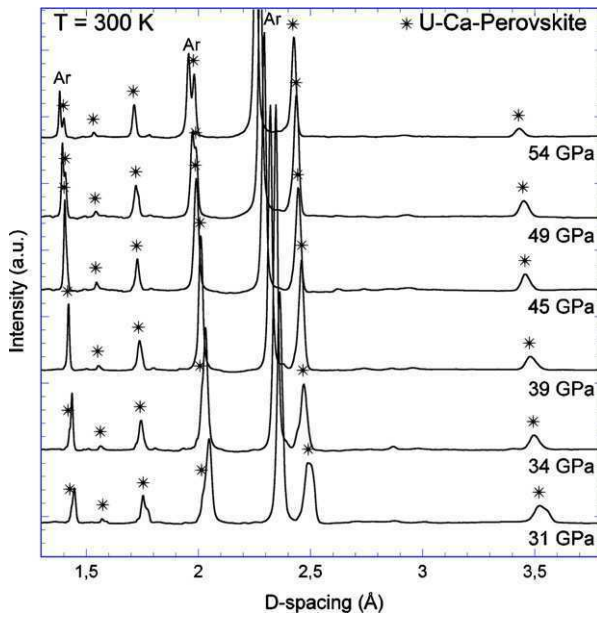


**Fig. 5.** Synchrotron angle dispersive X-ray diffraction patterns recorded for the DAC-01 sample at 23 GPa, with increasing temperature from 1800 to 2400 K at ESRF's ID30 beamline (now ID27). The diamond anvil cell sample was heated by making successive annealing on both sides by using two YAG lasers. For low temperature measurements, Rietveld structure refinements show argon (pressure transmitting medium), fluorite-type UO<sub>2</sub>, CaSiO<sub>3</sub> perovskite as the main phases. With increasing temperature of heating, UO<sub>2</sub> and CaSiO<sub>3</sub> perovskite lines disappear and a U-bearing Al-rich CaSiO<sub>3</sub> tetragonal perovskite phase (U-Ca-Pv) appears for annealing temperatures from 2000 to 2400 K. SiO<sub>2</sub> stishovite is present in this range of pressure and temperature, and we can not exclude the presence of the CaAl<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>11</sub> (CAS) phase observed in the multi-anvil samples.

rial. Such progressive incorporation of U in the Ca-perovskite when increasing temperature is in good accordance with the observations on quenched MAP samples as a function of time (as presented in Fig. 2).

We recorded X-ray diffraction patterns *in situ* while heating in the DAC and after temperature quench of the U-bearing Ca-perovskite phase, as a function of pressure from 31 to 54 GPa (Fig. 6). Rietveld and Le Bail refinement were performed on all *in situ* measurements: the major diffraction lines from all patterns could be explained by a mix of argon and a U-bearing aluminous Ca-perovskite with the same stoichiometry as the U-bearing CaSiO<sub>3</sub> phase observed and characterized by EPMA and ASEM in the multi-anvil samples. According to the MAP observations, the presence of CAS in our DAC samples is plausible but could not be evidenced from the X-ray diffraction patterns. The CAS phase is only present as small amounts (as shown by the MAP results) and is characterized by a lower symmetry (Gautron et al., 1999): then lines from the CAS phase are expected to be very weak compared to those of coexisting phases. Lines from SiO<sub>2</sub> stishovite may also be present but for similar reasons as for the CAS phase could not be clearly observed in the current work.

Table 2 lists the atomic positions used for the Rietveld analysis of the U-bearing Al-CaSiO<sub>3</sub> perovskite: we used the site occupancies corresponding to the stoichiometry evidenced by EPMA and ASEM analyses on MAP samples. All the diffraction peaks obtained from the U-bearing Ca-perovskite could be indexed within the *P4/mmm* (123) tetragonal symmetry ( $Z=1$ ), as first described by Gautron et al. (2006): this result confirms the  $\mu$ -XRD results obtained on the same phase synthesized in a multi-anvil press. Table 3 presents the detail of the refinement for the X-ray diffraction at 31 GPa. The agreement factors obtained from the Rietveld refinement at all pressures were in the range 1–5% for  $R_{\text{wp}}$  and  $R_p$ , and in the range



**Fig. 6.** Several synchrotron angle dispersive X-ray diffraction patterns recorded for the DAC-02 sample as a function of pressure. The diamond anvil cell sample was heated by making successive annealing on both sides after each compression step by using two YAG lasers. Rietveld structure refinements on these phases show no phase transition from 31 to 54 GPa. The tetragonal U-bearing Al-CaSiO<sub>3</sub> perovskite remains stable at pressures up to 54 GPa.

**Table 2**  
Atomic positions and site occupancies for the U-bearing Al-rich CaSiO<sub>3</sub> perovskite, as used for Rietveld refinements

Space group: <i>P4/mmm</i> ; <i>Z</i> = 1						
Atom	<i>m</i>	<i>w</i>	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	Occupancy
Ca	1	a	0	0	0	0.795
U	1	a	0	0	0	0.200
Al1	1	a	0	0	0	0.005
Si	1	d	0.5	0.5	0.5	0.595
Al2	1	d	0.5	0.5	0.5	0.405
O1	1	c	0.5	0.5	0	1.000
O2	2	e	0	0.5	0.5	1.000

*m* and *w* correspond to the multiplicity and the Wyckoff notation respectively.

1–3 for  $\chi^2$ . These values indicate that we could perform accurate Rietveld refinements of our XRD data at each pressure.

Table 4 lists cell parameters, *c/a* values and volumes of the U-bearing CaSiO<sub>3</sub> perovskite at all pressures during compression and decompression as well. We see that the *c/a* ratio is relatively constant; furthermore there is no significant difference between the *c/a* ratios from 31 to 54 GPa (average value of 1.008 with a stan-

**Table 3**  
Results from the structure refinement of the U-bearing Al-CaSiO<sub>3</sub> perovskite at 31 GPa; *a* = 3.4999(6) Å, *c* = 3.5419(9) Å, *V* = 43.385(15) Å<sup>3</sup>, space group *P4/mmm*, *Z* = 1

<i>d<sub>hkl</sub></i> (Å)	<i>I<sub>obs</sub></i>	<i>I<sub>calc</sub></i>	<i>hkl</i>
3.5599	22	16	001
3.5072	25	18	100
2.4984	100	100	101
2.4800	97	93	110
2.0349	46	39	111
1.7800	23	21	002
1.7536	43	36	200
1.5873	3	4	102
1.5731	6	5	201
1.5685	7	5	210

Agreement factors: *R<sub>wp</sub>* = 2.88%; *R<sub>p</sub>* = 1.39%;  $\chi^2$  = 1.686.

**Table 4**  
Refined unit-cell parameters and volume for the U-bearing Al-CaSiO<sub>3</sub> perovskite as a function of pressure

<i>P</i> (GPa)	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>c/a</i>	<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )
31.3(3)	3.4999(6)	3.5419(9)	1.012	43.385(15)
32.3(3)	3.4909(6)	3.5237(10)	1.009	42.943(14)
32.6(3)	3.4934(6)	3.5240(10)	1.009	43.009(14)
34.4(3)	3.4857(7)	3.5137(12)	1.008	42.694(17)
34.7(3)	3.4852(6)	3.5150(9)	1.008	42.696(14)
34.8(3)	3.4847(4)	3.5107(7)	1.007	42.633(10)
39.0(4)	3.4773(6)	3.4981(9)	1.006	42.298(13)
45.0(4)	3.4516(4)	3.4761(7)	1.007	41.415(9)
49.0(5)	3.4417(5)	3.4650(8)	1.007	41.044(13)
50.4(5)	3.4363(4)	3.4628(7)	1.008	40.892(9)
54.2(5)	3.4261(6)	3.4458(10)	1.006	40.449(12)
44.9(5)*	3.4529(6)	3.4710(9)	1.005	41.385(14)
38.3(4)*	3.4677(5)	3.4968(10)	1.008	42.051(13)
32.1(3)*	3.4973(5)	3.5239(9)	1.008	43.103(13)
26.6(3)*	3.5149(8)	3.5434(13)	1.008	43.779(18)
0.0*	3.6386(4)	3.6652(2)	1.007	48.527(12)

\* Values obtained from spectra upon decompression.

ard deviation of 0.001) and the *c*<sub>0</sub>/*a*<sub>0</sub> ratio (1.008) calculated for the quenched U-bearing Al-CaSiO<sub>3</sub> phase in the MAP sample. Liu and Ringwood (1975) showed that CaSiO<sub>3</sub> crystallizes in the cubic Pm3m perovskite structure at 16 GPa and 1800 K but a tetragonal distortion with an axis ratio *c/a* 0.4 to 0.7% different from that of the cubic structure has been proposed and observed as being the stable structure of CaSiO<sub>3</sub> perovskite at mantle conditions (Stixrude et al., 1996; Shim et al., 2002). Unlike pure CaSiO<sub>3</sub> perovskite where *c*-axis is shorter than *a*-axis, the U-bearing Al-Ca-perovskite observed in our experiments, presents a *c*-axis about 0.9% longer than the *a*-axis. Note also that the *c*-axis of the U-Al Ca-perovskite appears about 12% more compressible than the *a*-axis (after the data listed in Table 4), while pure tetragonal Ca-perovskite would present a *c*-axis 5 to 6% less compressible than the *a*-axis (Shim et al., 2002). These discrepancies could be due to the presence of uranium and aluminium together in the Ca-perovskite.

The incorporation of aluminium in the Ca-perovskite structure has been studied recently at HP-HT (Kurashina et al., 2004). They reported that, at low temperatures, CaSiO<sub>3</sub> perovskite with an Al content of about 5.9 mol% displays an orthorhombic structure while the Al-free CaSiO<sub>3</sub> perovskite is tetragonal as observed in former studies mentioned above. With increasing temperatures, both Al-bearing and Al-free CaSiO<sub>3</sub> perovskites appear to adopt a cubic structure, as observed and predicted in various former studies (Stixrude et al., 1996; Akber-Knutson et al., 2002; Kurashina et al., 2004; Komabayashi et al., 2007). These phase transitions are proposed to explain some seismic discontinuities in the range of 700–1800 km depth. In our study, with increasing *P* and *T*, we did not see a progressive transition from a tetragonal to a cubic structure. The U-bearing Al-CaSiO<sub>3</sub> perovskite observed in this study keeps displaying a tetragonal symmetry at pressures up to 54 GPa. The discrepancy between the results of this work and those from Kurashina et al. (2004) could be due to the high Al content in the U-bearing Al-CaSiO<sub>3</sub> perovskite (11.25 mol% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), nearly twice the Al content presented by Kurashina et al. (2004): such high Al content could slow or stop any transition towards a cubic structure. But another explanation could be found with the substitution of Ca by U: more work is clearly needed to understand such behaviour and mechanism.

The U-bearing aluminous CaSiO<sub>3</sub> perovskite remains stable at pressures up to 54 GPa, then in the (*P*, *T*) range of the upper part of the lower mantle. Third-order Birch–Murnaghan equation of state for the compression curve of the U-bearing CaSiO<sub>3</sub> perovskite was calculated elsewhere (Gautron et al., 2006). Table 5 lists the EOS



**Table 5**  
EOS parameters of Al-free and Al-bearing CaSiO<sub>3</sub> perovskites, compared to those of the U-bearing Al-rich CaSiO<sub>3</sub> perovskite

Phase	$K_0$ (GPa)	$K'_0$	$V_0$ (Å <sup>3</sup> )	Reference
U-Ca-Pv (DAC)	219(6)	3.4(3)	48.527(12)	Gautron et al. (2006)
Orthorhombic Ca-Pv	228(2)	4.3(1)	45.90(2)	Akber-Knutson et al. (2002)
Tetragonal Ca-Pv	255(5)	4.0*	45.58**	Shim et al. (2002)
Cubic Ca-pv	236(4)	3.9(2)	45.58(5)	Shim et al. (2000a,b)
Cubic Ca-Pv	232(8)	4.8(3)	45.58(4)	Wang et al. (1996)
Orthorhombic Al-Ca-Pv	283(7)	4.0*	45.99	Yusa et al. (1995)

\* Fixed value for the pressure derivative of the bulk modulus.

\*\* Fixed value for the volume at ambient conditions, from Wang et al. (1996).

parameters of various Ca-perovskites from the literature. The first pressure derivative of the bulk modulus obtained by Gautron et al. (2006) ( $K'_0 = 3.4 \pm 0.3$ ) is slightly smaller than those calculated for pure CaSiO<sub>3</sub> perovskite ( $K'_0 = 4.3 \pm 0.1$  from Akber-Knutson et al. (2002);  $K'_0 = 3.9 \pm 0.2$  from Shim et al., 2000a,b;  $K'_0 = 4.8 \pm 0.3$  from Wang et al. (1996)). Nevertheless, the value of  $K'_0 = 3.4 \pm 0.3$  yielded by Gautron et al. (2006) is rational for a mineral of the Earth's lower mantle. In fact, the experimental values of  $K'_0$  for many close-packed minerals are usually close to 4 (Poirier, 2000).

The bulk modulus calculated for the U-bearing CaSiO<sub>3</sub> perovskite ( $K_0 = 219 \pm 6$  GPa; after the PV EOS from Gautron et al. (2006)) is significantly smaller than those determined for pure CaSiO<sub>3</sub> perovskite ( $K_0 = 236 \pm 4$  GPa after the PVT EOS from Shim et al. (2000a,b);  $K_0 = 228 \pm 2$  GPa after the PV EOS from Akber-Knutson et al. (2002);  $K_0 = 232 \pm 8$  GPa after the PVT EOS from Wang et al. (1996);  $K_0 = 255 \pm 5$  GPa after EOS from Shim et al. (2002)). The zero-pressure volume of the U-Al Ca-perovskite is at least 5% larger than those obtained for all other CaSiO<sub>3</sub> perovskites (Table 5). Thus, the U-bearing Al-rich Ca-perovskite would be about 4–14% more compressible than pure Ca-perovskite. One can note that Yusa et al. (1995) reported an even less compressible ( $K_0 = 283 \pm 7$  GPa) Al-rich Ca-perovskite with a grossular composition (Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>, then 22.6 wt.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Cationic substitutions clearly have a major influence on compressibilities of high pressure minerals: for example, magnesium silicate perovskite containing 5 mol% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was found to be about 10% more compressible than pure magnesium end-member perovskite (Zhang and Weidner, 1999). In the same way, the relatively high Al content (12.65 wt.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or 7.30 at.% Al) of the U-bearing CaSiO<sub>3</sub> perovskite would contribute to increase its compressibility. Note that the bulk modulus of the U-Al bearing Ca-perovskite is the lowest ever reported for a CaSiO<sub>3</sub> perovskite. Then in addition to the effect of Al, the incorporation of uranium could make the Ca-perovskite even more compressible.

#### 4. Discussion

This experimental study shows that voluminous cations like those of uranium can be incorporated as large amounts into mantle silicates via a diffusion process: as expected, this process is activated by high temperatures and/or long run durations, but it appears that there is no negative effect of high pressure. Indeed, pressure is known to lower the diffusion coefficients (Poirier, 2000): but after the results we obtained in this study, we can assume that the effect of temperature was substantially more important than the effect of pressure, and high temperatures combined with long run durations could efficiently activate the diffusion process of the U incorporation at high  $P$ . We obtained diffusion coefficients for U into the Al-CaSiO<sub>3</sub> perovskite at high  $P$  and  $T$ , in the same order of magnitude than those of U into diopside observed at high  $T$ : our experiments could not be considered as so-called diffusion experiments (like those described in the review by Béjina et al., 2003),

but they allowed us to quantify the effect of both run duration and temperature on the diffusion process of uranium into the Al-CaSiO<sub>3</sub> perovskite. Two other characteristics are also essential for such diffusion: the size and the charge of the cation diffusing into the Ca-perovskite matrix. In fact, U<sup>4+</sup> is slightly smaller than Ca<sup>2+</sup>, and furthermore its charge is twice bigger: these two arguments are in favour of the relatively easy diffusion of uranium at high  $P$  and  $T$ , that we could observe in this study.

The aluminium plays a key role in the diffusion process of uranium into a mantle silicate mineral, as we showed that without aluminium into the starting material, no uranium at all could enter the CaSiO<sub>3</sub> perovskite. The charge compensation appears to be the central point for the incorporation of cations with a valence higher than that of the cations that they replaced. The substitution of 2 Si<sup>4+</sup> by 2 Al<sup>3+</sup> was observed in various former works (Madon et al., 1989; Gautron and Madon, 1994). The present experiments further evidence that such substitution can be coupled to that of one Ca<sup>2+</sup> by one U<sup>4+</sup>, to allow the charge compensation, as proposed by former studies (Corgne et al., 2003; Gautron et al., 2006). Such mechanism could be rather complex since the substitution occurring into one site (the Si site) has a direct influence to the possibility of substitution into another site (the Ca site). This feature is essential for this incorporation of uranium into the Al-CaSiO<sub>3</sub> perovskite: and once the required aluminium content is present, unexpected large amount of uranium (up to 35 wt.% UO<sub>2</sub>) could be inserted into the lower mantle Ca-perovskite. Also we observed another interesting feature: the incorporation of uranium into the Al-CaSiO<sub>3</sub> ends up with saturation, since even with increased U and Al contents into the starting materials, no more than 35 wt.% UO<sub>2</sub> could be inserted into the Ca-perovskite. Such UO<sub>2</sub> content corresponds to a substitution of about 20% of Ca replaced by U, but more importantly this incorporation is allowed thanks to the substitution of nearly 40% of Si by Al: this latter feature could constitute a limit factor since Al is known to be about 34% bigger than Si when 6-fold coordinated. The distortion of the SiO<sub>6</sub> octahedra when Al replaces Si, could limit the coupled substitutions which then end up with saturation.

This study also showed that the high accuracy of the data obtained at the HP-XRD ID30 beamline (now ID27 beamline) at ESRF, allowed us to describe and to follow with temperature, the reaction of incorporation of uranium into the Al-CaSiO<sub>3</sub> perovskite. X-ray diffraction patterns collected as a function of temperature clearly evidenced the tetragonal distortion generated by the incorporation of U and Al into the Ca-perovskite. This incorporation occurs in parallel to the progressive intensity decrease of the peaks from the uraninite UO<sub>2</sub>, which was the initial source of uranium. These XRD data collected in situ in a diamond anvil cell closely matched the data obtained from multi-anvil press experiments performed with the same starting assemblages: this indicates that, in spite of totally different heating modes (laser heating and furnace), these two HP techniques could definitively be complementary to study chemical reactions and associated crystal structure changes occurring at high pressures and high temperatures in deep mantle materials.

According to the present results, we can see that the aluminous CaSiO<sub>3</sub> perovskite has a high affinity for uranium. We could follow the evolution of the crystal structure of the U-bearing Al-CaSiO<sub>3</sub> perovskite until 54 GPa, which corresponds to a depth of about 1300 km (upper part of the lower mantle). Up to this pressure, we did not detect any sign of a possible further structural change: then we can assume that the tetragonal  $P4/mmm$  structure for this latter phase remains stable down to the base of the Earth's lower mantle. This work further confirmed that the Al-Ca-perovskite is able to incorporate an unexpectedly high content of uranium without any important structural change: this phase is then a candidate to host most or even all the uranium present in the deep Earth's mantle

(as discussed by Gautron et al. (2006)). In the case of the presence of Al–Ca-perovskite locally highly enriched in uranium, this latter phase could have an influence on the travel times of seismic waves, which could go through such material.

The crystal structure of the U-bearing Al–CaSiO<sub>3</sub> perovskite displayed new unexpected features. Unlike former studies that reported Al-bearing CaSiO<sub>3</sub> perovskites with lower compressibility, the U-bearing Al–CaSiO<sub>3</sub> perovskite is shown to have a higher compressibility than pure CaSiO<sub>3</sub> perovskite. A possible explanation could be given by the substitution of Ca by U which is about 13% smaller than Ca when located in a dodecahedron. Another noticeable difference is that the tetragonally distorted U–Ca-perovskite, displays a *c*-axis longer than the *a*-axis, which is contrary to the results obtained for pure Ca-perovskite (Shim et al., 2002). This work reports a ratio *c/a* > 1 at all pressures up to 54 GPa. This could be due to the replacement of some Si cations (in SiO<sub>6</sub> octahedra) by Al, which is 34% larger than Si when located in an octahedron, then generating a possible distortion preferentially along the *c*-axis. Coupled substitutions of CaSi<sub>2</sub> by UAl<sub>2</sub> are also expected to explain the change of the compression behaviour of *c*-axis relatively to *a*-axis, as described above in the results of this work. Note also that such coupled substitutions could contribute to stabilize the perovskite structure during the release of the pressure, leading it to be quenchable while other CaSiO<sub>3</sub> perovskites are known to bear a partial or complete amorphization upon decompression. It is up to now, the only occurrence of a crystalline Ca-bearing silicate perovskite recovered at room *P* and *T* conditions, which displays remarkable large grains up to 20–30 μm in size.

Another important implication of such U partitioning, is the correlated aluminium partitioning: in fact, because of its charge 3+, aluminium is known to have a strong influence on the iron partitioning (especially Fe<sup>3+</sup> versus Fe<sup>2+</sup>) between the two main mineral phases present in the lower mantle, the (Mg,Fe)SiO<sub>3</sub> perovskite and the (Mg,Fe)O magnesiowüstite. Local Al enrichment of the coexisting CaSiO<sub>3</sub> perovskite could then influence the Fe content of the (Mg,Fe) perovskite, and it is known that the iron content and oxidation state have a great effect on the chemical and physical properties of the (Mg,Fe)SiO<sub>3</sub> perovskite (Fiquet, 2001). Due to the relatively low uranium concentration expected in the Earth's mantle (McDonough and Sun, 1995), we can just imagine a scenario where uranium is locally and highly concentrated in the CaSiO<sub>3</sub> perovskite: because this incorporation is essentially related to that of aluminium, this could have an influence on the HP behaviour of the main mineral phase present in the deep mantle, the (Mg,Fe)SiO<sub>3</sub> perovskite.

Numerous previous studies have predicted that a deep source of primitive radiogenic material should be stored in the Earth's deep mantle (Becker et al., 1999; Helffrich and Wood, 2001; Albarède, 2005). Different shapes have been proposed to describe this source: small domains or blobs (less than 10 km large) rather present throughout the lower mantle (Albarède, 2005), a deep dense radiogenic layer present in the bottom half of the lower mantle (with an upper limit at 1600 km depth) (Kellogg et al., 1999; Van der Hilst and Karason, 1999), or hot and denser materials at the base of geographically localized big domes which have been observed in the deep lower mantle (Davaille, 1999; Davaille et al., 2005). Small domains are plausible but are under the detection limit of seismological techniques, while the deep layer has not been confirmed in spite of intense search to characterize the 1600 km depth discontinuity, which should be visible from seismic observations (Castle and Van der Hilst, 2003). The last observations and models of big domes could explain different features and arguments. Such models require a locally highly radioactive heat source to generate a bottom heating below the dome, and the material that could provide this heat could be the U-bearing Al–CaSiO<sub>3</sub> perovskite. After

preliminary experiments (paper in preparation), we can expect that thorium (which is the other important radioactive heat source in the Earth) behaves similarly to uranium: then the Al–CaSiO<sub>3</sub> is a candidate to be the only host of radioactive heat sources (U and Th) in the earth's mantle, and could provide the energy required for the existence and evolution of the big domes proposed to be present in the lowermost mantle.

## Acknowledgements

The authors thank T. Hammouda for his help in the experiments with the multi-anvil apparatus (National Instrument CNRS INSU, LMV, Univ. Clermont-Ferrand). We are grateful for helpful assistance of S. Borensztajn in the observations and analyses by Analytical Scanning Electron Microscopy (LISE, Univ. Paris 6). We want to thank M. Fialin and B. Devouard for assistance in the analyses by Electron Probe Micro-Analysis, in Paris (CCR, Univ. Paris 6) and Clermont-Ferrand (LMV, Univ. Blaise Pascal Clermont) respectively. We are very thankful for the X-ray microdiffraction analyses made by L. Woning at the Application Support of Bruker Nonius (Delft, The Netherlands) and we particularly thank J. Guillin who made these analyses possible. We acknowledge B. Villemant (IPG, Paris) for the analyses of the U-bearing starting material by gamma spectroscopy. We also thank M. Mezouar for help in experiments at the ESRF ID30 beamline. We thank M. Madon (Univ. Paris-Est) for fruitful discussions about diffusion processes and T.W. Miller for valuable English suggestions. L.G. wants to thank A. Maldonado (VVF, Gourette, France) for providing a laptop computer. This work was supported by the Program ATIP CNRS INSU.

## References

- Akber-Knutson, S., Bukowinski, M.S.T., Matas, J., 2002. On the structure and compressibility of CaSiO<sub>3</sub> perovskite. *Geophys. Res. Lett.* 29, 3, doi:10.1029/2001GL013523.
- Albarède, F., 2005. The survival of mantle geochemical heterogeneities. In: Van der Hilst, R.D., Bass, J.D., Matas, J., Trampert, J. (Eds.), *Earth's Deep Mantle Structure, Composition and Evolution*. Am. Geophys. Union, Geophys. Monog. 160, 27–46.
- Andraut, D., Fiquet, G., 2001. Synchrotron radiation and laser heating in a diamond anvil cell. *Rev. Sci. Instrum.* 72, 1283–1288.
- Andraut, D., Neuville, D., Flank, A.M., Wang, Y., 1998. Cation sites in Al-rich MgSiO<sub>3</sub> perovskite. *Am. Miner.* 83, 1045–1053.
- Asahara, Y., Ohtani, E., Kondo, T., Kubo, T., Miyajima, N., Nagase, T., Fujino, K., Yagi, T., Kikegawa, T., 2005. Formation of metastable cubic-perovskite in high-pressure phase transformation of Ca(Mg,Fe,Al)Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. *Am. Miner.* 90, 456–457.
- Becker, T.W., Kellogg, J.B., O'Connell, R.J., 1999. Thermal constraints on the survival of primitive blobs in the lower mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* 171, 351–365.
- Béjina, F., Jaoul, O., Liebermann, R.C., 2003. Diffusion in minerals at high pressure: a review. *Phys. Earth Planet. Int.* 139, 3–20.
- Caracas, R., Wentzcovitch, R.M., 2006. Theoretical determination of the crystal structure of CaSiO<sub>3</sub> perovskites. *Acta Cryst.* B62, 1025–1030, doi:10.1107/S0108768106035762.
- Caracas, R., Price, G.D., Brodholt, J., 2005. Equation of state and stability of CaSiO<sub>3</sub> under pressure. *Geophys. Res. Lett.* 32, 6, doi:10.1029/2004GL022144.
- Castle, J.C., Van der Hilst, R.D., 2003. Searching for seismic scattering of mantle interfaces between 800 and 2000 km depth. *J. Geophys. Res.*, doi:10.1029/2001JB000286.
- Caussin, P., Nusinovi, J., Beard, D.W., 1988. Using digitized X-ray powder diffraction scans as input for a new PC AT Search/match program. *Adv. X-ray Anal.* 31, 423–430.
- Corgne, A., Wood, B.J., 2002. CaSiO<sub>3</sub> and CaTiO<sub>3</sub> perovskite-melt partitioning of trace elements implications for gross mantle differentiation. *Geophys. Res. Lett.* 29, 1903, doi:10.1029/2001GL014398.
- Corgne, A., Wood, B.J., 2004. Trace element partitioning between majoritic garnet and silicate melt at 25 GPa. *Phys. Earth Planet. Inter.* 143–144, 407–419.
- Corgne, A., Allan, N.L., Wood, B.J., 2003. Atomistic simulations of trace element incorporation into the large site of MgSiO<sub>3</sub> and CaSiO<sub>3</sub> perovskites. *Phys. Earth Planet. Inter.* 139, 113–127.
- Davaille, A., 1999. Simultaneous generation of hotspots and superswells by convection in a heterogeneous planetary mantle. *Nature* 402, 756–760.
- Davaille, A., Stutzmann, E., Silveira, G., Besse, J., Courtillot, V., 2005. Convective patterns under the Indo-Atlantic “box”. *Earth Planet. Sci. Lett.* 239, 233–252.
- Fiquet, F., 2001. Mineral phases of the Earth's mantle. *Z. Kristallogr.* 216, 248–271.



- Gautron, L., Madon, M., 1994. A study of the stability of anorthite in the *PT* conditions of the Earth's transition zone. *Earth Planet. Sci. Lett.* 125, 281–291.
- Gautron, L., Kesson, S.E., Hibberson, W.O., 1996. Phase relations for  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  (anorthite composition) in the system  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  at 14 GPa. *Phys. Earth Planet. Inter.* 97, 71–81.
- Gautron, L., Angel, R.J., Miletich, R., 1999. Structural characterisation of the high-pressure phase  $\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{11}$ . *Phys. Chem. Miner.* 27, 47–51.
- Gautron, L., Gréaux, S., Andraut, D., Bolfan-Casanova, N., Guignot, N., Bouhifd, M.A., 2006. Uranium in the Earth's lower mantle. *Geophys. Res. Lett.* 33, L23301, doi:10.1029/2006GL027508.
- Gréaux, S., Farges, F., Gautron, L., Letard, I., Flank, A.-M., Lagarde, P., 2007. Redox and speciation of uranium in Al-rich perovskites from high-pressure/high-temperature conditions. In: A.I.P. Conference Proceeding, X-Ray Absorption Fine Structure XAFS-13, 13rd International Conference, vol. 882, pp. 259–261.
- Hammersley, A.P., Svensson, S.O., Hanfland, M., Fitch, A.N., Häusermann, D., 1996. Two-dimensional detector software: from real detector to idealised image or two-theta scan. *High Press. Res.* 14, 235–248.
- Hammouda, T., 2003. High pressure melting of carbonated eclogite and experimental constraints on carbon recycling and storage in the mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* 214, 357–368.
- Hanajiri, Y., Matsui, T., Arita, Y., Nagasaki, T., Shigematsu, H., Harami, T., 1998. EXAFS analyses of  $\text{CaTiO}_3$  doped with Ce, Nd and U. *Solid State Ionics* 108, 343–348.
- Helfrich, G.R., Wood, B.J., 2001. The Earth's mantle. *Nature* 412, 501–507.
- Hirose, K., Nobumichi, S., Van Westrenen, W., Fei, Y., 2004. Trace element partitioning in Earth's lower mantle and implications for geochemical consequences of partial melting at the core-mantle boundary. *Phys. Earth Planet. Inter.* 146, 249–260.
- Idiri, M., Le Bihan, T., Heathman, S., Rebizant, J., 2004. Behavior of actinide dioxides under pressure:  $\text{UO}_2$  and  $\text{ThO}_2$ . *Phys. Rev. B* 70, 014113(1–8).
- Irifune, T., 1994. Absence of an aluminous phase in the upper part of the Earth's lower mantle. *Nature* 370, 131–133.
- Ita, J.J., Stixrude, L., 1992. Petrology, elasticity and composition of the mantle transition zone. *J. Geophys. Res.* 97, 6849–6866.
- Jung, D.Y., Oganov, A.R., 2005. *Ab initio* study of the high-pressure behaviour of  $\text{CaSiO}_3$  perovskite. *Phys. Chem. Miner.* 32, 146–153.
- Kellogg, L.H., Bradford, H.H., Van der Hilst, R.D., 1999. Compositional stratification in the deep mantle. *Science* 283, 1881–1884.
- Knittle, E., 1998. The solid/liquid partitioning of major and radiogenic elements at lower mantle pressures: implications for the core–mantle boundary region. In: Gurnis, M., Wyssession, M.E., Knittle, E., Buffett, B.A. (Eds.), *The Core–Mantle Boundary Region*. Am. Geophys. Union, Geodyn. Ser. 28, 119–130.
- Komabayashi, T., Hirose, K., Sata, N., Ohishi, Y., Dubrovinsky, L.S., 2007. Phase transition in  $\text{CaSiO}_3$  perovskite. *Earth Planet. Sci. Lett.* 260, 564–569.
- Kurashina, T., Hirose, K., Ono, S., Sata, N., Ohishi, Y., 2004. Phase transition in Al-bearing  $\text{CaSiO}_3$  perovskite implications for seismic discontinuities in the lower mantle. *Phys. Earth Planet. Inter.* 145, 67–74.
- Larson, A.C., Von Dreele, R.B., 1994. General Structure Analysis System (GSAS). Los Alamos National Lab. Rep. LAUR, 86–748.
- Liu, L.-G., 1980. High-pressure phase transformations of fluorite-type dioxides. *Earth Planet. Sci. Lett.* 49, 166–172.
- Liu, L.-G., 1982. Phase transformations in  $\text{MSiO}_4$  compounds at high pressures and their geophysical implications. *Earth Planet. Sci. Lett.* 57, 110–116.
- Liu, L.-G., Ringwood, A.E., 1975. Synthesis of a perovskite-type polymorph of  $\text{CaSiO}_3$ . *Earth Planet. Sci. Lett.* 14, 209–211.
- Madon, M., Castex, J., Peyronneau, J., 1989. A new aluminocalcic high-pressure phase as a possible host of calcium and aluminium in the lower mantle. *Nature* 342, 422–424.
- McDonough, W.F., Sun, S.-S., 1995. The composition of the Earth. *Chem. Geol.* 120, 223–253.
- Pialoux, A., Touzelin, B., 1998. Study of U–Ca–O system by X-ray diffractometry at high temperature. *J. Nuclear Mater.* 255 (1), 14–25.
- Poirier, J.-P., 2000. *Introduction to the Physics of the Earth's Interior*. Cambridge University Press, 312 pp., ISBN: 0-521-66392X.
- Rubie, D.C., 1999. Characterising the sample environment in multi-anvil high-pressure experiments. *Phase Transit.* 68, 431–451.
- Seitz, M.G., 1973. uranium and thorium diffusion in diopside and fluoroapatite. *Carnegie Inst. Washington Yearb.* 72, 586–588.
- Shannon, R.D., 1976. Revised effective ionic radii and systematics studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst.* A32, 751–767.
- Shim, S.-H., Duffy, T., Shen, G., 2000a. The equation of state of  $\text{CaSiO}_3$  perovskite to 108 GPa at 300 K. *Phys. Earth Planet. Int.* 120, 327–338.
- Shim, S.-H., Duffy, T., Shen, G., 2000b. The stability and *P–V–T* equation of state of  $\text{CaSiO}_3$  perovskite in the Earth's lower mantle. *J. Geophys. Res.* 105 (25), 955–25968.
- Shim, S.-H., Jeanloz, R., Duffy, T.S., 2002. Tetragonal structure of  $\text{CaSiO}_3$  perovskite above 20 GPa. *Geophys. Res. Lett.* 29, 2166, doi:10.1029/2002GL016148.
- Stixrude, L., Cohen, R.E., Yu, R., Krakauer, H., 1996. Prediction of phase transition in  $\text{CaSiO}_3$  perovskite and implications for lower mantle structure. *Am. Miner.* 81, 1293–1296.
- Takafuji, N., Yagi, T., Miyajima, N., Sumita, T., 2002. Study on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  content and phase stability of aluminous- $\text{CaSiO}_3$  perovskite at high pressure and temperature. *Phys. Chem. Miner.* 29, 532–537.
- Tarrida, M., Richet, P., 1989. Equation of state of  $\text{CaSiO}_3$  perovskite to 96 GPa. *Geophys. Res. Lett.* 16, 1351–1354.
- Toby, B.H., 2001. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. *J. Appl. Cryst.* 34, 210–213.
- Tronnes, R.G., Frost, D.J., 2002. Peridotite melting and mineral-melt partitioning of major and minor elements at 22–24.5 GPa. *Earth Planet. Sci. Lett.* 97, 117–131.
- Turcotte, D.L., Paul, D., White, W.M., 2001. Thorium–uranium systematics require layered mantle convection. *J. Geophys. Res.* 106, 4265–4276.
- Van der Hilst, R.D., Karason, H., 1999. Compositional heterogeneity in the bottom 1000 kilometers of Earth's mantle toward a hybrid convection model. *Science* 283, 1885–1888.
- Van Orman, J.A., Grove, T.L., Shimizu, N., 1998. Uranium and thorium diffusion in diopside. *Earth Planet. Sci. Lett.* 160, 505–519.
- Wang, Y., Weidner, D.J., Guyot, F., 1996. Thermal equation of state of  $\text{CaSiO}_3$  perovskite. *J. Geophys. Res.* 101, 661–672.
- Wood, B.J., Blundy, J.D., Robinson, A.C., 1999. The role of clinopyroxene in generating U-series disequilibrium during mantle melting. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, 1613–1620.
- Yusa, H., Yagi, T., Shimobayashi, N., 1995. A new unquenchable high-pressure polymorph of  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ . *Phys. Earth Planet. Inter.* 92, 25–31.
- Zhang, J., Weidner, D.J., 1999. Thermal equation of state of aluminium-enriched silicate perovskite. *Science* 284, 782–784.

*Article.* **Structural characterization of natural  
UO<sub>2</sub> at pressures up to 82 GPa and  
temperatures up to 2200 K.**

Gréaux, S., Gautron L., Andrault D., Bolfan-Casanova N. and Guignot N.  
(2008) *American Mineralogist*, 93, 1090-1098.

## Structural characterization of natural UO<sub>2</sub> at pressures up to 82 GPa and temperatures up to 2200 K

STEEVE GRÉAUX,<sup>1,\*</sup> LAURENT GAUTRON,<sup>1,†</sup> DENIS ANDRAULT,<sup>2,3</sup> NATHALIE BOLFFAN-CASANOVA,<sup>3</sup>  
NICOLAS GUIGNOT,<sup>4,‡</sup> AND JULIEN HAINES<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire des Géomatériaux et Géologie de l'Ingénieur, Université Paris-Est Marne la Vallée, France

<sup>2</sup>Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés, Paris, France

<sup>3</sup>Laboratoire Magmas et Volcans, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, France

<sup>4</sup>European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble, France

<sup>5</sup>Institut Charles Gerhardt Montpellier, Université de Montpellier, Montpellier, France

### ABSTRACT

Uranium is one of the main heat sources in the Earth, as about 25% of the total heat is produced by the radioactive decay of U. The location of U in the deep mantle is then essential for a better understanding of the geodynamics and thermal behavior of the Earth. For the first time, the crystal structure of natural simple dioxide UO<sub>2</sub> uraninite has been studied by X-ray diffraction with synchrotron radiation (ESRF, Grenoble, France), in situ in a laser-heated diamond-anvil cell at pressures and temperatures relevant to the deep Earth's mantle. Fluorite-type UO<sub>2</sub> displays a new sequence of phase transitions at high *P* and *T*, with a cubic modified fluorite  $P\bar{a}3$  observed at 18 GPa, and an orthorhombic *Pbca* structure from 33 GPa up to 82 GPa. Using a second-order Birch-Murnaghan equation of state, we calculated room-pressure bulk modulus  $K_0 = 166(7)$  GPa with pressure derivative  $K'_0 = 4.0$  for the  $P\bar{a}3$  structure, and  $K_0 = 225(8)$  GPa with  $K'_0 = 4$  for the *Pbca* structure. The expected *Pnma* cotunnite structure was not observed but is not excluded at pressures higher than 82 GPa. Since UO<sub>2</sub> displays a *Pbca* structure stable up to 82 GPa and presents a density much higher than the average density of the surrounding mantle, UO<sub>2</sub> could be a host of U in the deep lower mantle.

**Keywords:** Heat sources, uranium oxide, X-ray diffraction, crystal structure, deep mantle

### INTRODUCTION

Uranium is one of the main radioactive heat sources of the Earth. It is estimated that about 11 TW of the 44 TW heat flux measured at the Earth's surface, is generated by radioactive decay of U<sup>235</sup> and U<sup>238</sup> (Hellfrich and Wood 2001; Turcotte et al. 2001). Uranium is expected to be mainly present in the Earth's mantle (Turcotte et al. 2001); therefore about 9 TW is assumed to be produced by U in the mantle, with the main part (65%, about 6 TW) generated in the lower mantle. Turcotte et al. (2001) estimated that about 60 000 to 75 000 thousand million tons of U could be stored in the lower mantle.

The analysis of mid-ocean ridge basalts (MORB) revealed that the upper mantle is depleted in radiogenic elements, and produces only about 2–6 TW. Matching the observed heat flux at the Earth's surface, would then require a deep extra heat source (Kellogg et al. 1999). Such primitive material could be present in small domains (<10 km) throughout the lower mantle (Albarède

2005) or in a compositionally distinct layer enriched in dense and radiogenic material, at the base of the lower mantle (Kellogg et al. 1999; Van der Hilst et al. 1999), or at the bottom of large regional domes (Davaille et al. 2005). In any case, this primitive material would exchange heat but little mass with the convecting upper mantle, and it is expected to remain stable and to be poorly mixed up to the present (Samuel and Farnetani 2003).

About 55 wt% of the total U of the Earth is expected to be present in such deep reservoirs in the lower mantle (Turcotte et al. 2001), but we do not know the mineralogy of U in the *P-T* conditions of this region. Uranium could be incorporated in major silicate phases of the mantle or exist as large or small heterogeneities in the whole lower mantle. The location of the radiogenic elements in the Earth is a key point to constrain the thermal and dynamic behavior of our planet. The investigation of their location starts with the study of simple actinide oxides at *P* and *T* that occur in the Earth's deep interior. In this work, we focus on U, and study the behavior of natural uraninite UO<sub>2</sub> brought to the *P-T* conditions of the lower mantle. We used a natural sample to better constrain the mineralogy of U within the deep Earth.

Simple oxides with an AO<sub>2</sub> composition were intensively investigated at high pressure to understand and predict the high pressure behavior of SiO<sub>2</sub> polymorphs, and because of their interesting properties in material science. It is common to classify the AO<sub>2</sub> oxides at room *P* and *T*, in function of the

\* Present address: Geodynamics Research Center, Ehime University, 2-5 Bunkyo-cho, Matsuyama, 790-8577 Ehime, Japan.

† Present address: Laboratoire des Géomatériaux et Géologie de l'Ingénieur (G2I) EA 4119, Université Paris-Est, 5 Boulevard Descartes, Champs-sur-Marne, 77454 Marne la Vallée Cedex 2, France. E-mail: gautron@univ-mlv.fr

‡ Present address: Synchrotron Soleil, L'orme des merisiers, Saint-Aubin BP48, 91192 Gif-sur-Yvette, France.

coordination number (CN) of their cation A. The coordination numbers known at ambient conditions are 6, 7, and 8 for oxides of the rutile-type, baddeleyite-type, and fluorite-type, respectively. With increasing  $P$  up to those that occur in the lower mantle, many AO<sub>2</sub> compounds are known to reach a PbCl<sub>2</sub>-type structure ( $Pnma$ ,  $Z = 4$ ) called cotunnite, where the A cation is 9-coordinated (Dewhurst and Lowther 2001). The cotunnite structure has been clearly observed at pressure about 30–45 GPa for oxides that display a rutile-type structure ( $P4_2/mnm$ ,  $Z = 2$ ) at room conditions, as shown for PbO<sub>2</sub> (Haines et al. 1996a). In this structural transition sequence, the coordination of Pb cation goes from 6 at 0 GPa to 7 at 11 GPa and to 9 at 29 GPa in the cotunnite. The cotunnite structure was also observed for baddeleyite-type ( $P2_1/c$ ,  $Z = 4$ ) oxides as ZrO<sub>2</sub> and HfO<sub>2</sub> (Haines et al. 1995, 1997; Desgreniers and Lagarec 1999). The coordination number of the cations in these latter compounds, increases from 7 to 9 under pressure. The cotunnite structure is also interesting in material science as cotunnite-type TiO<sub>2</sub> may be a very hard material (Dubrovinskaia et al. 2001), with the highest CN observed for this type of oxides.

Among the AO<sub>2</sub> oxides, UO<sub>2</sub> is a large-volume dioxide with the fluorite-type structure ( $Fm\bar{3}m$ ,  $Z = 4$ ) at room  $P$  and  $T$ . In this CaF<sub>2</sub>-type structure, U is a large cation (effective ionic radius  $IR = 1.00 \text{ \AA}$ ; Shannon 1976) and is at the center of 8 O atoms that are situated at the corners of a surrounding cube. The U atoms occupy the position  $4a$  and the O atoms, the position  $8c$ . Because of its large cation size, it was expected by Liu (1980) that UO<sub>2</sub> could adopt the cotunnite structure at lower pressure than rutile and baddeleyite oxides. It is also assumed that it is a more straightforward way to obtain the cotunnite structure (CN = 9) by starting from a fluorite structure (CN = 8) rather than a rutile or baddeleyite structure (CN = 6 or 7). Léger et al. (1996) proposed that the cotunnite structure may transform to a post-cotunnite structure at higher pressures, as observed in PbCl<sub>2</sub>. This structure has never been observed for any oxide. For the reasons listed above, UO<sub>2</sub> is one of the best candidates to accomplish such a structural transformation. The cation in the post-cotunnite is tenfold coordinated and such structure may generate one of the hardest oxide materials in the Earth.

Earlier high- $P$  experiments on UO<sub>2</sub> from Benjamin et al. (1981) showed the existence of an orthorhombic phase in UO<sub>2</sub> for pressures in the range of 33 to 40 GPa. This phase could be a PbCl<sub>2</sub>-type cotunnite structure but was not clearly identified. Liu (1980) could not obtain structural information on UO<sub>2</sub> at high pressure, and for ThO<sub>2</sub> brought to pressures from 10 to 30 GPa, Liu (1980) proposed a transition from the fluorite to a Ni<sub>2</sub>Si-type structure. Another previous study on large-cation AO<sub>2</sub> oxides showed that the cotunnite structural transformation starts in ThO<sub>2</sub> and PuO<sub>2</sub> near 40 GPa and is nearly completed at about 55 GPa (Dancausse et al. 1990). A more recent study by Idiri et al. (2004) showed that both ThO<sub>2</sub> and UO<sub>2</sub> display a fluorite to cotunnite transition over a range of pressures 30–50 GPa and 40–70 GPa, respectively.

Except for the work from Liu (1980), all the studies mentioned above were realized at room  $T$  without any heating. It is clear that temperature may strongly influence the structural changes in natural uraninite. Furthermore, both parameters,  $P$  and  $T$ , are essential to study the behavior of materials in the

conditions of the Earth's mantle. In a preliminary work on the room-temperature compression of UO<sub>2</sub> [followed by moderate laser heating (~1000 °C)], C. Meliani (unpublished manuscript) observed a cotunnite-type form before and after heating with the following lattice parameters:  $a = 5.627 \text{ \AA}$ ,  $b = 6.715 \text{ \AA}$ , and  $c = 3.451 \text{ \AA}$  at 46 GPa. In the present study, both  $P$  and  $T$  effects on the structural behavior of natural UO<sub>2</sub>, are investigated up to the deep lower mantle conditions. We performed high  $P$  and  $T$  in situ X-ray diffraction measurements, using synchrotron radiation at the European Synchrotron Radiation Facility (E.S.R.F., Grenoble, France), to investigate the stability fields of the UO<sub>2</sub> high  $P$  phases. The results of this study allow us to discuss the existence of UO<sub>2</sub> as a possible host of U in the lower mantle.

## EXPERIMENTAL METHODS

The UO<sub>2</sub> we used as starting material is a natural uraninite from Halburton, Cardiff Township (Ontario, Canada). Electron probe microanalyses of this material revealed that the grains of uraninite are homogeneous in composition. We obtained the composition (wt%) of the uraninite starting material as follows: UO<sub>2</sub>, 89.39; ThO<sub>2</sub>, 0.02; PbO, 8.06. Pure synthetic UO<sub>2</sub> could not be used because of technical and safety reasons. The cell parameters of the uraninite phase were determined under normal conditions with a Bruker diffractometer using the  $K\alpha$  radiation from a copper tube. The results are in agreement with a fluorite structure ( $Fm\bar{3}m$ ,  $Z = 4$ ), known to be the structure of UO<sub>2</sub> at room conditions. The initial lattice parameter,  $a = 5.468(1) \text{ \AA}$ , and the zero-pressure volume  $V_0 = 163.4(5) \text{ \AA}^3$ , are in good agreement with literature values for both synthetic and natural UO<sub>2</sub> (Janeczek and Ewing 1992).

We investigated the effects of high  $P$  and high  $T$  on UO<sub>2</sub> using a laser-heated diamond anvil cell (DAC). The cell is a Chervin type (the pressure is induced by a gas pumped up external membrane). Diamonds with 250  $\mu\text{m}$  culet were used as anvils, separated by a 250  $\mu\text{m}$  thick rhenium gasket preindented to 35–40  $\mu\text{m}$ . The UO<sub>2</sub> powder is packed and placed as a thin sample foil, then embedded in a pressure-transmitting medium. We used cryogenic loaded argon as transmitting soft medium for pressures below 50 GPa; for higher pressures we use a highly compressible NaCl plate. These pressure transmitting media minimize deviatoric stresses that can develop in the sample, during the compression. They are also low- $Z$  elements and have simple crystal structures, so their contribution to the diffraction signal is recognizable.

For the first steps of compression (18 to 24 GPa), pressures were measured by ruby fluorescence. At higher pressures, we used argon and NaCl-B2 volumes to calculate the pressure, using, respectively, second-order Vinet and third-order Birch-Murnaghan equations of state for these structures (Guignot and Andraut 2004). We performed angle dispersive X-ray diffraction to analyze our samples at the insertion device 30 (ID30; now ID27) beamline, at the European Synchrotron Radiation Facility (E.S.R.F.). We used a two-phased undulator to produce a very bright monochromatic X-ray beam at a wavelength of  $0.3738 \text{ \AA}$  ( $E = 33256 \text{ eV}$ ). Two mirrors in Kirkpatrick-Baez geometry focused the X-ray beam vertically and horizontally to a  $10 \times 15 \text{ \mu m}$  full width at half maximum (FWHM). This highly focused beam allowed the acquisition of two-dimensional diffraction patterns on a MAR3450 imaging plate on line scanner system. Exposure time was about 5 min for each acquisition. The sample was annealed after each step of compression to reduce the effect of deviatoric stress. We also attempted to do high- $P$  and high- $T$  in-situ experiments (e.g., X-ray diffraction collected while heating the sample in the diamond cell). These latter experiments gave the same results as those performed with heating before collecting X-rays data. Thus, we collected all our patterns after annealing the sample to 2000 K at each step of the compression. The 2D images were processed using the imaging software for powder diffraction: Fit2D. The GSAS program was used to obtain structure refinement in Le Bail and Rietveld modes to determine the structure of UO<sub>2</sub> at pressures relevant to the deep mantle. CIF material is available as a MSA supplementary material deposit.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Deposit item AM-08-031, CIF. Deposit items are available two ways: For a paper copy contact the Business Office of the Mineralogical Society of America (see inside front cover of recent issue) for price information. For an electronic copy visit the MSA web site at <http://www.minsocam.org>, go to the American Mineralogist Contents, find the table of contents for the specific volume/issue wanted, and then click on the deposit link there.

## RESULTS

### The modified-fluorite structure of $\text{UO}_2$ at 18 GPa

The uraninite starting material was first brought to 18 GPa, and heated at 2000 K for several minutes. The X-Ray diffraction pattern collected on  $\text{UO}_2$  at 18 GPa appears to be better explained by a mixture of argon and a cubic modified fluorite structure (or pyrite-like structure): space group  $Pa\bar{3}$ ,  $Z = 4$ , with  $a = 5.329(2)$  Å (see Fig. 1). Since the main difference between the fluorite and the modified fluorite structures comes from the relative intensities of the Bragg peaks, the best refinement ( $R_{\text{wp}} = 11.2\%$ ) for the X-Ray diffraction pattern collected on  $\text{UO}_2$  at 18 GPa, was obtained with the modified fluorite structure.

The  $Pa\bar{3}$  structure is the cubic high- $P$  phase predicted for all rutile dioxides (Haines et al. 1996b). In this  $Pa\bar{3}$  pyrite-like structure for  $\text{UO}_2$ , U ions are in 6 + 2 coordination with 6 anions at 2.216 Å and 2 at 3.497 Å forming a regular rhombohedron (interatomic distances given by the VICS software; see comments in the next section). In both structure modified fluorite ( $Pa\bar{3}$ ) and fluorite ( $Fm\bar{3}m$ ), cations lie on sites  $4a$  (0, 0, 0). The difference between these two structures arises from the anion sublattice. The modified fluorite structure displays anions that are significantly displaced from their positions in the fluorite structure: anion atoms lie on Wyckoff sites  $8c$  (u,u,u), with  $u$  equal to 0.25 in the fluorite and  $u$  displaying a higher value (around 0.35) in the modified fluorite. This displacement of O atoms was observed for many rutile-type ( $P4_2/mnm$ ,  $Z = 2$ ) dioxides such as  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ , and fluorides as  $\text{PdF}_2$  and  $\text{MnF}_2$ , at high  $P$  and  $T$  (Haines et al. 1996a, 1996b; Yagi and Akimoto 1980). For  $\text{UO}_2$  compressed to 18 GPa and heated at 2000 K, we obtained a coordinate  $u = 0.379(1)$ , corresponding to the best refinement (agreement factor  $R_{\text{wp}} = 11.2\%$ ) obtained with the modified fluorite structure. Thus, as proposed for  $\text{PbO}_2$  (Haines et al. 1996a), it is assumed

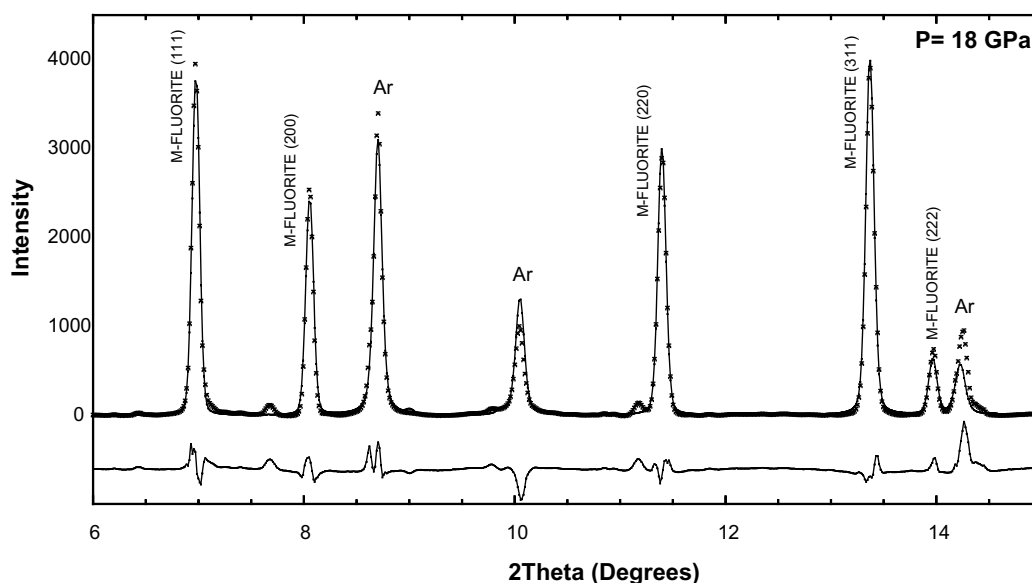
that the fluorite to modified-fluorite transition occurs in  $\text{UO}_2$  via a simple distortion of the structure involving a displacement of the O ions. The  $u$  value found in this case is typical of those found for true pyrites (Wyckoff 1951) and thus represents an extreme case in which the polyhedron can be considered to be an octahedron with  $\text{CN} = 6$ .

This is the first time that such a structural transition is observed for a fluorite dioxide like  $\text{UO}_2$ . As there is a decrease in CN from 8 to 6, it is probable that the  $Pa\bar{3}$  structure we observe in  $\text{UO}_2$  at 18 GPa, needs to be activated by temperature. This hypothesis has to be considered, as samples in the present study were systematically annealed at temperatures never attempted before.

The structural transition from the fluorite to the modified fluorite is evidenced in the first stage of the compression: we could not obtain the transition pressure since the initial pressure we obtained after the cryogenic loading of our sample in the DAC was around 18 GPa. The pattern collected at this pressure without temperature annealing is in better agreement with a fluorite than a modified fluorite. Once the sample is heated at 2000 K at this pressure of 18 GPa, peaks of fluorite-type phase are no longer present but only peaks attributed to the pyrite-type phase are present in the diffraction patterns. The Rietveld profile analysis shows that  $\text{UO}_2$  adopts the only  $Pa\bar{3}$  modified fluorite-type structure at 18 GPa. Further investigations in this range of  $P$  and  $T$  should be performed to fully characterize this phase transition.

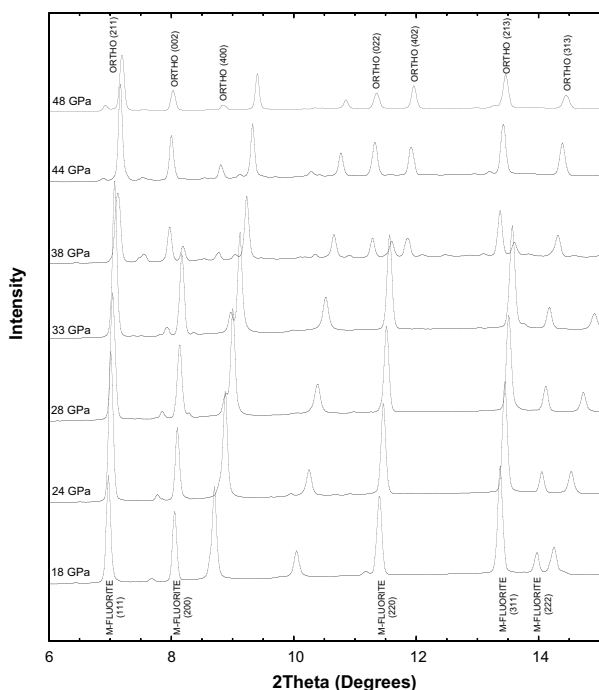
### Transition to a new orthorhombic phase at HP-HT

At pressures above 33 GPa, changes are observed in diffraction patterns collected on  $\text{UO}_2$  after laser heating. Between 38 and 44 GPa, the (200), (220), and (311) lines of the cubic modified fluorite  $Pa\bar{3}$  structure disappear (see Fig. 2). New peaks start



**FIGURE 1.** Rietveld refinement of  $\text{UO}_2$  at 18 GPa, after sample annealing for several minutes at 2000 K. Crosses correspond to the observed pattern and the full line to the calculated one. The line below is the difference between the experimental and fitted profiles. Under these conditions,  $\text{UO}_2$  adopts a modified fluorite cubic structure ( $Pa\bar{3}$ ,  $Z = 4$ ), with  $a = 5.329(2)$  Å.



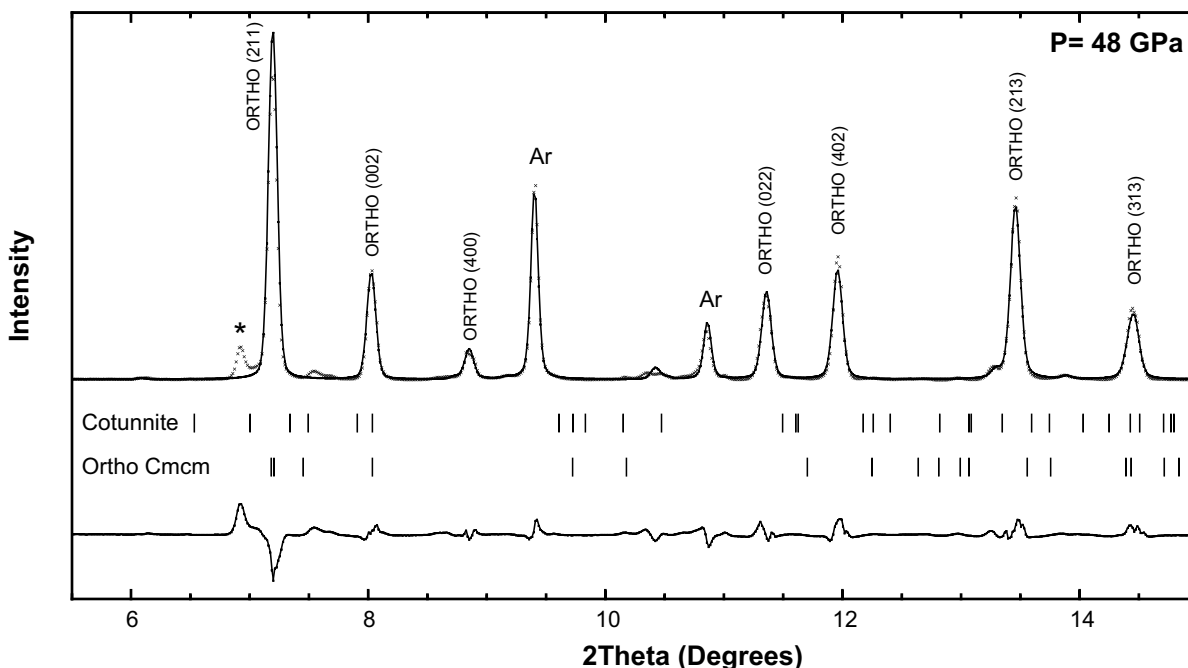


to grow at pressures higher than 33 GPa. Then in the pressure range 33–44 GPa, two phases coexist, while at pressures higher than 44 GPa only peaks of the new phase remain. At 48 GPa, the structural phase transition is achieved: the Rietveld full structure

◀ **FIGURE 2.** UO<sub>2</sub> powder X-Ray diffraction patterns evolution with pressure. The sample is annealed at 2000 K at each step of the compression. Between 38 and 44 GPa, peaks (200), (220), and (311) of the  $P\bar{a}3$  phase disappear. New peaks start to grow at 33 GPa: these peaks are indexed with a  $Pbca$  orthorhombic structure (with  $Z=8$ ). Four distinct peaks are indexed as (002), (022), (402), and (213). Between 33 and 44 GPa, the (111) and (222) lines of the modified fluorite have the same  $2\theta$  positions than the (211) and (313) lines of the growing  $Pbca$  phase. The structural transition from the modified-fluorite ( $P\bar{a}3$ ,  $Z=4$ ) to a new orthorhombic structure ( $Pbca$ ,  $Z=8$ ) occurs from 33 to 44 GPa.

refinement on this new phase at 48 GPa ( $R_{wp} = 8.27\%$ ;  $R_p = 6.90\%$ ; see Fig. 3) is in good agreement with the orthorhombic phase ( $Pbca$ ,  $Z=8$ ), as observed and described for PbO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, and HfO<sub>2</sub> (Haines et al. 1996a; Desgreniers and Lagarec 1999). The new (002), (022), (402), and (213) peaks of the orthorhombic  $Pbca$  phase are the main peaks growing at pressures above 33 GPa. Between 33 and 48 GPa, the (211) and (313) lines of the growing orthorhombic  $Pbca$  phase have the same  $2\theta$  positions than the (111) and (222) lines of the modified fluorite. Note that the volume change between the cubic  $P\bar{a}3$  and orthorhombic  $Pbca$  phases is about 0.9% at 34 GPa.

In spite of an intense search, the new peaks definitively do not match both orthorhombic  $Pnma$  cotunnite and  $Cmcm$  structure (see Fig. 3), which were predicted or observed for UO<sub>2</sub> at high  $P$  (Benjamin et al. 1981; Benedict et al. 1982; Idiri et al. 2004). One peak (labeled with a star on Fig. 3, with  $I/I_{100} = 11\%$ ) appears at pressure above 44 GPa: the  $2\theta$  position of this peak is different from that of the  $I_{100}$  peak of the cotunnite UO<sub>2</sub> observed



**FIGURE 3.** Rietveld refinement of UO<sub>2</sub> at 48 GPa, after sample annealing for several minutes at 2000 K. Crosses correspond to the observed pattern and the full line to the calculated one. The line below is the difference between the experimental and fitted profiles. At 48 GPa the structural phase transition is achieved, and then UO<sub>2</sub> displays an orthorhombic structure ( $Pbca$ ,  $Z=8$ ), with  $a = 9.688(2)$  Å,  $b = 5.332(1)$  Å, and  $c = 5.350(1)$  Å,  $V = 276.37(5)$  Å<sup>3</sup>. The ticks below correspond to the lines of the  $Pnma$  cotunnite and  $Cmcm$  orthorhombic structures of UO<sub>2</sub>, as predicted by Benjamin et al. (1981), Benedict et al. (1982), and Idiri et al. (2004): these lines are not observed in this study.

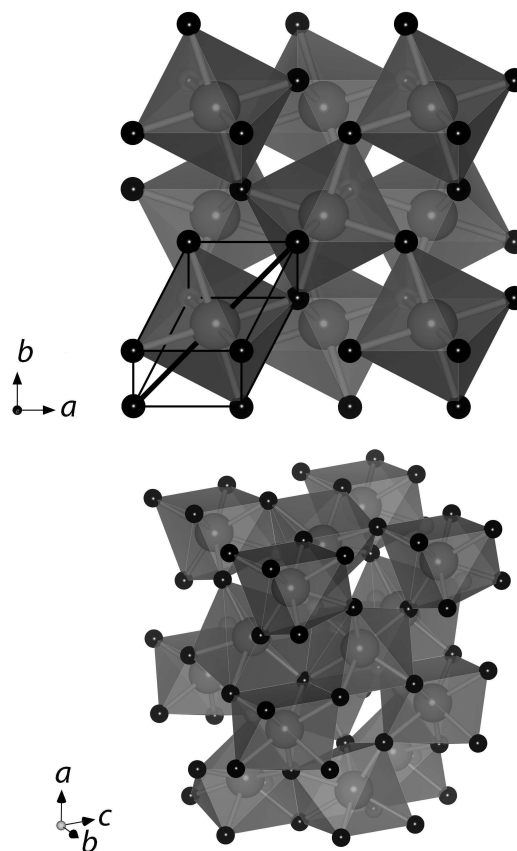
**TABLE 1.** Results from the partial structure refinement of UO<sub>2</sub> at 48 GPa

$d_{hkl}$ (Å)	$l_{obs}$	$l_{calc}$	$hkl$
2.9823	100	100	211
2.6685	36	34	002
2.4295	9	12	400
1.8902	28	24	022
1.7935	40	41	402
1.5943	60	61	213
1.4864	24	35	313
1.3959	8	5	431

Notes:  $a = 9.688(2)$  Å,  $b = 5.332(1)$  Å, and  $c = 5.350(1)$  Å,  $V = 276.37(5)$  Å<sup>3</sup>, space group  $Pbca$ ,  $Z = 8$ . All the ions are on 8c sites: U (0.886, 0.025, 0.264); O1 (0.800, 0.380, 0.140); O2 (0.980, 0.750, 0.490). Agreement factors:  $R_{wp} = 8.27\%$ ;  $R_p = 6.90\%$ .

at this pressure by Idiri et al. (2004) and this difference is above the uncertainties of X-ray diffraction measurements; this extra peak is still unidentified. Three other peaks are also present in the same range of pressures. They could be attributed to a cotunnite-like structure as described by Idiri et al. (2004), but they are very weak ( $I/I_{100} = 1$  to 2.5%) and keep the same intensity as pressure increases. For all the reasons mentioned above, it is difficult to conclude that the cotunnite structure coexists with the orthorhombic  $Pbca$  structure. Even if the cotunnite structure is present, it should only represent a small fraction (less than 3 wt%) of the total assemblage.

The appearance of new reflections at pressures above 33 GPa, indicates that the U ions are displaced from the  $fcc$  positions occupied in the pyrite  $Pa\bar{3}$  phase. The orthorhombic  $Pbca$  structure is a distortion of the cubic  $Pa\bar{3}$  structure in which U atoms are relatively free to move, compared to both fluorite and modified fluorite structures. The Rietveld refinement with a  $Pbca$  orthorhombic structure yielded a good fit ( $R_{wp} = 8.27\%$ ;  $R_p = 6.90\%$ ) to the experiment profile (see Fig. 3), with displacement of the U ions of  $<0.025$  from  $fcc$  positions in the  $Pa\bar{3}$  structure (see Table 1). This phase could be isostructural to the orthorhombic I phase of ZrO<sub>2</sub> and that of HfO<sub>2</sub> (Kudoh et al. 1986; Ohtaka et al. 1995), in which the coordination number for the cation is 7. The VICS software [Izumi and Dilanian 2005, developed by Momma and Izumi (VICS II)] allowed us to visualize and analyze the  $Pbca$  structure for UO<sub>2</sub> at high pressures. Note that the VICS software draws the structure, and gives the inter-atomic distances but does not calculate them: no error bars are available for these interatomic distances. Figure 4 represents the polyhedron around U with CN of 7, as drawn by using VICS-II. In this polyhedron, bond lengths between U and O range from 2.070 to 2.265 Å, with an average bond length of 2.183 Å [polyhedron volume = 14.529 Å<sup>3</sup>, distortion index (bond length) 0.026]. The polyhedron around U in the  $Pa\bar{3}$  structure (with a CN = 6 + 2) is also presented in Figure 4. Such a coordination sequence from 6 + 2 to 7 has already been observed in PbO<sub>2</sub> at high pressure (Haines et al. 1996a). Note that this phase transition is fully reversible since upon decompression the  $Pbca$  structure is found to transform to the  $Pa\bar{3}$  structure. However, at the final state of the decompression at ambient pressure, the poor quality of the diffraction pattern does not allow us to discriminate between the pyrite and the fluorite structure for UO<sub>2</sub>. In both Ar and NaCl loaded cells, a limited hysteresis was observed: the  $Pbca$  structure is no longer observed at pressures below 35 GPa and at about 30 GPa, for Ar and NaCl loading, respectively.

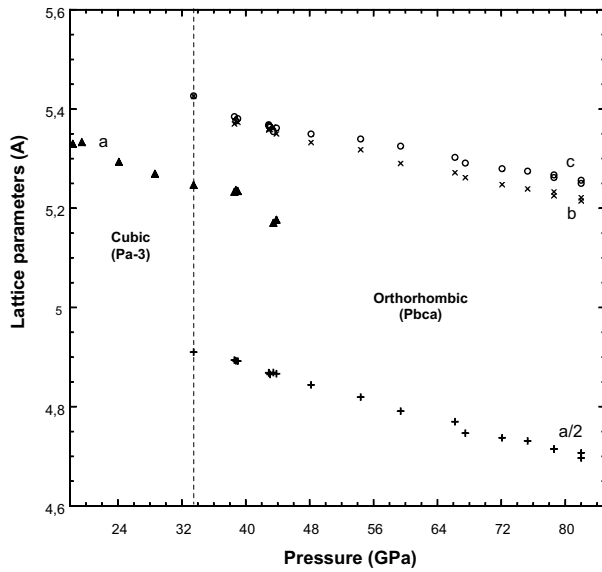


**FIGURE 4.** Crystalline structures of UO<sub>2</sub> at high pressure, drawn with the VICS software (Izumi and Dilanian 2005) developed by Momma and Izumi (VICS II). This software allowed us to visualize and analyze the structures of UO<sub>2</sub> at high pressures. Note that the VICS software draws the structure, and gives the interatomic distances but does not calculate them: no error bars are available for these interatomic distances. (a) modified fluorite structure ( $Pa\bar{3}$ ) at 18 GPa, where the rhombohedron (coordination 6 + 2) around U is represented, 6 (U-O) bond lengths = 2.216 Å + 2 (U-O) bond lengths = 3.497 Å; (b) orthorhombic structure ( $Pbca$ ) at 48 GPa, where the polyhedron (coordination 7) around U is represented, 7 (U-O) bond lengths as follows: (U1-O2) = 2.204 Å, (U1-O1) = 2.172 Å, (U1-O2) = 2.230 Å, (U1-O1) = 2.236 Å, (U1-O1) = 2.070 Å, (U1-O2) = 2.107 Å, (U1-O2) = 2.265 Å. The average bond length is 2.183 Å. Large spheres represent the U atoms while small spheres represent the O atoms.

#### Compressibility of UO<sub>2</sub> and equation of state

The behavior of the  $Pbca$  orthorhombic UO<sub>2</sub> phase was investigated in an Ar-loaded cell in the pressure range 18–48 GPa, and in a NaCl loaded cell in the pressure range 46–82 GPa. With both Ar and NaCl loading, we observed the same orthorhombic  $Pbca$  structure. This orthorhombic  $Pbca$  phase remains stable up to 82 GPa, and no further structural transition is observed in this range of pressures.

Figure 5 shows the evolution of the lattice parameters for the modified fluorite  $Pa\bar{3}$  and the orthorhombic  $Pbca$  phase (see Appendix Table 1, which lists the cell parameters of the  $Pbca$  structure as function of pressure). The  $a$  axis of the  $Pbca$  phase displays a compressibility similar to that of  $a$  axis in the  $Pa\bar{3}$  modified fluorite. The  $b$  and  $c$  axes of the  $Pbca$  phase seem to



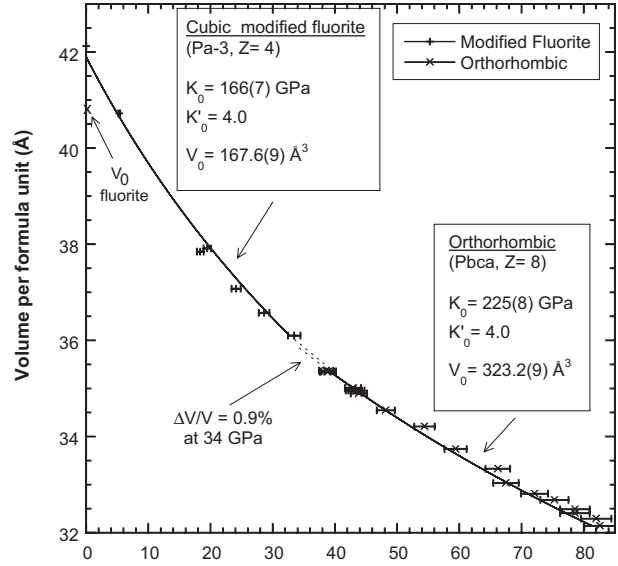
**FIGURE 5.** Evolution of UO<sub>2</sub> lattice parameters with pressure. Triangles represent the values of *a* axis of the cubic modified fluorite structure. Open circles, x, and + represent the values of *c*, *b*, and *a/2* axes, respectively, for the orthorhombic *Pbca* structure. Between 33 and 44 GPa, the two latter structures coexist. The compressibilities of *a* axis for both cubic modified fluorite *Pa* $\bar{3}$  and orthorhombic *Pbca* are similar. Note that *b* and *c* axes of the orthorhombic *Pbca* phase display different compressibility under the effect of the pressure: *b* axis appears as compressible as *a* axis, while *c* axis is more rigid than both *a* and *b* axes.

have a different compressibility: the *b* axis displays the same compressibility as for *a* axis while *c* appears more rigid than both *a* and *b*. Apart from an exchanged behavior of axes *b* and *c*, the compressibility of cell parameters of the *Pbca* structure for UO<sub>2</sub> is in good accordance with that described for the *Pbca* structure of PbO<sub>2</sub> (Haines et al. 1996a).

We calculated the compressibility of the *Pa* $\bar{3}$  modified-fluorite phase from 18 to 33 GPa, and that of the *Pbca* orthorhombic phase from 48 to 82 GPa, according to the second-order finite-strain, Birch-Murnaghan equation of state:

$$P = \frac{3}{2} K_0 \left[ \left( \frac{V}{V_0} \right)^{-7/3} - \left( \frac{V}{V_0} \right)^{-5/3} \right] \times \left[ 1 - \frac{3}{4} (4 - K'_0) \left[ \left( \frac{V}{V_0} \right)^{-2/3} - 1 \right] \right].$$

We calculated  $K_0 = 166(7)$  GPa for the *Pa* $\bar{3}$  phase, with an assumed  $K'_0$  value of 4.0. The calculated volume  $V_0 = 167.6(9)$  Å<sup>3</sup> from interpolating the second-order Birch-Murnaghan EOS with these compressibility values, is very close to the volume  $V_0 = 167.16(9)$  Å<sup>3</sup> measured on the DAC sample quenched at ambient conditions. This is 2.4% larger than the zero-pressure volume of the starting fluorite-structured uraninite [ $V_0 = 163.4(5)$  Å<sup>3</sup>]. This result confirms that the *Pa* $\bar{3}$  phase is a high-*P* and high-*T* polymorph of UO<sub>2</sub>. The bulk modulus of this phase is also significantly lower than that of the fluorite-type form [ $K_0 = 207(2)$  GPa, with  $K'_0 = 4.5(4)$ , Idiri et al. 2004], which is in accordance with the lower CN and the lower symmetry of the *Pa* $\bar{3}$  phase. This latter feature gives rise to additional compression mechanisms based on polyhedral distortion, which is absent for the fluorite structure.



**FIGURE 6.** Compressibility curves for the modified fluorite *Pa* $\bar{3}$  phase and the orthorhombic *Pbca* phase of UO<sub>2</sub>, according to the second-order Birch-Murnaghan equation of state. Equations of state were calculated by using the EosFit5.2 software made by Angel (2001). The calculated bulk modulus for the orthorhombic *Pbca* phase is  $K_0 = 225(8)$  GPa (with  $K'_0$  fixed to 4), whereas the modified fluorite *Pa* $\bar{3}$  is found to be  $K_0 = 166(7)$  GPa for a first derivative  $K'_0$  fixed to 4. Dotted lines represent the extrapolated compressibility curves in the pressure range 33–44 GPa. The transition is accompanied by a 0.9% decrease of the volume at 34 GPa, indicating that the orthorhombic *Pbca* structure corresponds to a slight distortion of the cubic *Pa* $\bar{3}$  structure under the effect of pressure.

**TABLE 2.** Comparative summary of the bulk modulus values and its first pressure derivative for AO<sub>2</sub> oxides with structural transition similar to that observed for UO<sub>2</sub> at HP-HT in this study

AO <sub>2</sub> oxides	<i>Pa</i> $\bar{3}$ , modified-fluorite			<i>Pbca</i> , orthorhombic phase		
	$K_0$	$K'_0$	ref	$K_0$	$K'_0$	ref
ZrO <sub>2</sub>				243(10)	7(2)	1
HfO <sub>2</sub>				281(10)	4.2(9)	1
PbO <sub>2</sub>	223(7)	4	2	180(7)	4	2
UO <sub>2</sub>	166(7)	4	*	225(8)	4	*

Notes: Reference 1 = Desgrenier and Lagarec (1999); Reference 2 = Haines et al. (1996a).

\* This work

NB: Idiri et al. (2004) observed for UO<sub>2</sub> a direct transition from the fluorite (*Fm* $\bar{3}m$ ) to the cotunnite (*Pnma*) structure, without the intermediate steps *Pa* $\bar{3}$  and *Pbca*. They calculated a bulk modulus  $K_0 = 207(2)$  GPa with a pressure derivative  $K'_0 = 4.5(4)$  for the fluorite UO<sub>2</sub> observed at pressures up to 18 GPa.

The bulk modulus value of the orthorhombic *Pbca* phase is  $K_0 = 225(8)$  GPa and the calculated ambient volume  $V_0 = 323.2(9)$  Å<sup>3</sup>, for a first derivative  $K'_0$  fixed to 4.0. This bulk modulus value for the *Pbca* phase is in the range of those of AO<sub>2</sub> compounds with similar structure (see Table 2) and of the fluorite phase, 207(2) GPa, found by Idiri et al. (2004) for a first derivative  $K'_0 = 4.5(4)$ . It can be noted that the cotunnite-type form is much denser with a  $\Delta V/V$  of 7% and can be expected to be less compressible. The compressibility curve of UO<sub>2</sub> obtained from the present study is represented in Figure 6.

It was difficult to do a precise Rietveld refinement in the pressure range 33–44 GPa (where the two structures *Pa* $\bar{3}$  and *Pbca* coexist) since, in this region, we observe a decrease and



broadening of the  $Pa\bar{3}$  peaks, and a progressive growing of the  $Pbca$  peaks. Therefore, we have extrapolated the compressibility curves of both  $Pa\bar{3}$  and  $Pbca$  structures in this pressure region 33–44 GPa (see Fig. 6). We then estimate the volume change to be about 0.9% at 34 GPa, associated to the  $Pa\bar{3}$ - $Pbca$  phase transition. This value is comparable to the volume change (1.4%) associated to the  $Pa\bar{3} \rightarrow Pbca$  transition observed in PbO<sub>2</sub> by Haines et al. (1996a).

## DISCUSSION

In this study, we observe a new sequence of structural transitions for natural UO<sub>2</sub> oxide at high  $P$  and high  $T$ . This study gives the first available structural data at high pressures and high temperatures on natural uraninite, which is more relevant than pure synthetic UO<sub>2</sub>, to the mineralogy of U into the Earth's mantle. As pressure increases, the fluorite UO<sub>2</sub> is found to transform to a modified-fluorite  $Pa\bar{3}$  (18–44 GPa) and an orthorhombic  $Pbca$  form (33–82 GPa). The transition from a modified-fluorite to an orthorhombic phase was already observed for rutile-type ( $P4_2/mnm$ ,  $Z = 2$ ) and baddeleyite-type ( $P2_1/c$ ,  $Z = 4$ ) oxides as HfO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, and PbO<sub>2</sub> (Desgreniers and Lagarec 1999; Haines et al. 1996a). But this is the first experimental evidence of such a high pressure sequence for a fluorite-type oxide as UO<sub>2</sub>.

This series of transitions (fluorite  $Fm\bar{3}m \rightarrow$  modified fluorite  $Pa\bar{3} \rightarrow$  orthorhombic  $Pbca$ ), could be very important for fluorite-type oxides under HP-HT conditions. Modified fluorite- $Pa\bar{3}$  and orthorhombic- $Pbca$  structures could be essential steps along the pathway to very dense HP-HT phases. The modified fluorite  $Pa\bar{3}$  can be obtained via a diffusionless process involving small displacement of anions. At higher pressures, UO<sub>2</sub> adopts an orthorhombic  $Pbca$  structure, which in a first step coexists with the  $Pa\bar{3}$  structure. The lattice parameter evolution and the slight volume difference (about 0.9% at 34 GPa) between these two latter structures, indicate that in fact the  $Pbca$  structure of UO<sub>2</sub> is an orthorhombic distortion of the modified fluorite structure. It is assumed that the  $Pbca$  structure occurs because of small displacements of cations and anions, which are relatively free to move in the lower symmetry orthorhombic structure. This phase transition is characterized by a change in the CN of U: the polyhedron around U in the  $Pa\bar{3}$  structure with 6 relatively close O atoms and 2 O atoms significantly more distant, which is distorted in the  $Pbca$  structure to form a nonregular polyhedron around U with 7 bonds with nearest O atoms (see Fig. 4). This evolution in CN with pressure has already been observed by Haines et al. (1996a) in PbO<sub>2</sub> at high pressure.

In previous HP-HT experiments, many AO<sub>2</sub> compounds are found to transform to an orthorhombic PbCl<sub>2</sub>-type structure (space group  $Pnma$ ,  $Z = 4$ ) called cotunnite (Idiri et al. 2004; Dancausse et al. 1990; Duclos et al. 1988; Desgreniers and Lagarec 1999; Benedict et al. 1982; Haines et al. 1995, 1996a, 1997; C. Meliani, unpublished manuscript; Benjamin et al. 1981). In this structure, the coordination number increases to a value of 9, and this structure is associated to very hard materials. It is assumed that the movement of the anions (initiated in the  $Pa\bar{3}$  structure) is a preparation for the transition to the cotunnite structure, which is known to require significant changes in both cation and anion sublattices. But in our experiments performed on UO<sub>2</sub> at pressures up to 82 GPa, we did not observe any peak that could be

attributed to the formation of a cotunnite structure. Indeed, it was noted (Duclos et al. 1988) that for the cotunnite-type oxides, the transition pressure does not decrease with increasing cation radius as had been expected on the basis of radius ratio criteria. According to the present study, the cotunnite structure is absent for UO<sub>2</sub> under the present HP-HT conditions. Studies at room temperature and at moderate laser heating, however, provide evidence for the cotunnite form (Idiri et al. 2004; C. Meliani, unpublished manuscript). The existence of a  $Pbca$  form of UO<sub>2</sub> adjacent to the cotunnite-type phase is similar to the results obtained for ZrO<sub>2</sub> (Ohtaka et al. 2005) for which a close to vertical phase boundary has been determined. The fluorite-type form is also present for ZrO<sub>2</sub>, but at ambient  $P$  and  $T$ . The combined results of the present and previous studies (Idiri et al. 2004; C. Meliani, unpublished manuscript) appear to indicate that in contrast for UO<sub>2</sub>, the slope is positive with the  $Pbca$  form being stable at high  $T$  with respect to the low- $T$  cotunnite phase.

The main difference of the present study compared to previous studies, is that all samples were systematically annealed and heated at relatively high temperature after each step of compression. Temperatures were estimated to be in the range 2000–2200 K. Thus, the laser heating seems to extend the  $P$ - $T$  stability field of the orthorhombic  $Pbca$  phase. This result is quite surprising, if compared to the work by Idiri et al. (2004): indeed in this latter study, the cotunnite structure was found to grow during relaxation, going from 54% in volume to nearly 70% in volume after 24 h. The rearrangement of atoms into different crystallographic positions appears to be a slow process in this case where the sample is compressed at ambient temperature. Consequently, we expected that heating could activate and accelerate the rearrangements of atoms to favor the formation of the cotunnite structure for UO<sub>2</sub> as it was found in the case of moderate heating (C. Meliani, unpublished manuscript). But we did not observe any significant amount of cotunnite, in spite of many X-ray diffraction patterns collected on UO<sub>2</sub> in situ at high  $P$ . The temperature reached in these high  $P$  experiments seems to be the parameter that strongly influences the structural behavior of an AO<sub>2</sub> oxide such as UO<sub>2</sub>. Note that Idiri et al. (2004) observed only one phase transition for UO<sub>2</sub> from the fluorite to the cotunnite structure: they did not observe any  $Pbca$  phase. We propose that heating favors the stabilization of the  $Pbca$  structure at high  $P$ .

In all diffraction patterns, we did not observe any extra peak that could be attributed to one or several lead-bearing oxide or silicate compounds. We then assume that the lead initially present in the uraninite starting material is still present in UO<sub>2</sub> at high pressure. We performed Rietveld refinements with the initial amount of lead atoms located in the U sites of UO<sub>2</sub>, and we did not see any significant difference in the calculated patterns. As shown in earlier works (like Fayek et al. 2000), there is not much difference in X-Ray diffraction patterns obtained from a synthetic uraninite and a natural Pb-bearing uraninite, excepted that in the latter case the full width at half maximum (FWHM) of the peaks is a bit larger. Compared to previous works on UO<sub>2</sub> at high pressures, we used a natural lead-bearing uraninite in the present study, and we obtained a new structural sequence for this compound at  $P$  and  $T$  relevant to the deep mantle. We can propose that the presence of lead in UO<sub>2</sub> could contribute to the

occurrence of the *Pbca* structure and to an eventual shift of the transition toward the cotunnite structure to higher pressures.

It is known that the inter-actinide distances are important to describe and understand the phase transitions occurring with pressure in actinide compounds. The Hill limit (Fournier and Manes 1985; Amoretti et al. 1989) corresponds to the value of the inter-actinide distance (equal to  $3.5 \pm 0.1$  Å for U) below which 5f orbital overlap can occur in AnO<sub>2</sub> (An = Actinide). Based upon the Rietveld refinement, the VICS software gives the U-U distances in the *Pbca* structure observed for UO<sub>2</sub> in this study (the shortest U-U distance is 3.365 Å, and most of them display values above 3.5 Å, with an average U-U bond length of 3.670 Å, which is higher than the Hill limit for U). This result indicates that the phase transition (cubic *Pa* $\bar{3}$  to orthorhombic *Pbca*) for UO<sub>2</sub> is not accompanied by a 5f electron delocalization. Idiri et al. (2004) drew the same conclusion concerning the transition leading to the cotunnite. One can only note that the U-U distances in the *Pbca* structure observed for UO<sub>2</sub> in this study are slightly higher than those observed for the *Pnma* cotunnite structure observed for UO<sub>2</sub> by Idiri et al. (2004). This feature could be another argument to support the proposition that the *Pbca* structure is an intermediate step toward the cotunnite structure.

As one of the goals of this study was to determine the location of U heat source in the Earth's lower mantle, it appears essential to determine the density of UO<sub>2</sub> when brought to *P-T* conditions relevant to the deep mantle. From the cell parameters and the volumes determined for the *Pbca*-structured UO<sub>2</sub>, we calculated the density of UO<sub>2</sub> (orthorhombic *Pbca*, *Z* = 8) at 48 GPa (first pressure where the *Pbca* is present alone) and 82 GPa (maximum pressure reached in this study):

48 GPa: density of UO<sub>2</sub> *Pbca* = 12.98 g/cm<sup>3</sup>;

82 GPa: density of UO<sub>2</sub> *Pbca* = 13.88 g/cm<sup>3</sup>.

The density at *P* = 0 GPa (11.09 g/cm<sup>3</sup>) calculated with the *V*<sub>0</sub> value interpolated from the equation of state of the *Pbca* phase, is close to the density of natural uraninite at ambient conditions (10.97 g/cm<sup>3</sup>). This result was expected since the orthorhombic *Pbca* structure appears to be a slight distortion from the cubic low pressure structure of UO<sub>2</sub>.

Recent studies (Gautron et al. 2006; Greaux et al. 2007) showed that Al-bearing CaSiO<sub>3</sub> perovskite is candidate to host most of the U present in the deep lower mantle: note that one of the important results from Gautron et al. (2006) is that no U is found to enter the Ca-perovskite when no Al is present in the system. Other results (paper in preparation) show that U clearly partitions into the Al-bearing Ca-perovskite in a pyrolytic lower mantle, and is not incorporated into (Mg,Fe)SiO<sub>3</sub> perovskite and (Mg,Fe)O magnesiowüstite. In regions where Al is not present, UO<sub>2</sub> will not dissolve into the Ca-perovskite. The present experimental study indicates that UO<sub>2</sub> can have a structure stable at *P* and *T* that occur in the deep mantle and UO<sub>2</sub> could exist as heterogeneities in the deep part of the mantle. Due to its high density compared to the surrounding mantle, this U-bearing phase could have sunk toward the bottom of the lower mantle. To match the heat flux observed at the Earth's surface, an extra heat source is expected to exist in the deep mantle (Helffrich and Wood 2001): such a radiogenic reservoir is proposed to occur

as small domains (<10 km, Albarède 2005), as a deep layer in the lowermost mantle (Kellogg et al. 1999; Van der Hilst et al. 1999) or at the bottom of large regional domes (Davaille et al. 2005). We propose that UO<sub>2</sub>, as a distinct phase or incorporated in oxide(s) or silicate(s), could be present in such a deep radiogenic reservoir.

## ACKNOWLEDGMENTS

We thank Jean-Claude Boulliard (collection of mineralogy, Paris) for providing the natural sample of uraninite, Michel Fialin (EPMA, Paris) and Caroline Grambin-Lapeyre (XRD, CGI Ecole des Mines de Paris) for the characterization of the uraninite, Mohammed Mezouar for assistance and fruitful discussions on ID30 beamline (ESRF, Grenoble). The authors thank Leonid Dubrovinsky and an anonymous referee for their constructive reviews that were very useful to improve the manuscript. This work was supported by the Program DyETI CNRS INSU.

## REFERENCES CITED

- Albarède, F. (2005) The survival of mantle geochemical heterogeneities. In R.D. van der Hilst, J.D. Bass, J. Matas, and J. Trampert, Eds., *Earth's Deep Mantle: Structure, Composition and Evolution*, p. 27–46. American Geophysical Union, Washington, D.C.
- Amoretti, G., Blaise, A., Caciuffo, R., Fournier, J.M., Hutchings, M.T., Osborn, R., and Taylor, A.D. (1989) 5f-electron states in U dioxide investigated using high-resolution neutron spectroscopy. *Physical Review B*, 40, 3, 1856–1870.
- Angel, R.J. (2001) High-pressure powder diffraction. EosFit5.2 software. Available online.
- Benedict, U., Andreotti, G.D., Fournier, J.M., and Waintal, A. (1982) X-ray powder diffraction study of the high pressure behaviour of uranium dioxide. *Journal de Physique Lettres*, 43, 171–177.
- Benjamin, T.M., Zou, G., Mao, H.K., and Bell, P.M. (1981) Equations of state for thorium metal, UO<sub>2</sub>, and high-pressure phase of UO<sub>2</sub> to 650 kbar. *Carnegie Institute Yearbook*, Washington, 80, 280–283.
- Dancausse, J.P., Gering, E., Heathman, S., and Benedict, U. (1990) Pressure-induced phase transition in ThO<sub>2</sub> and PuO<sub>2</sub>. *High Pressure Research*, 2, 381–389.
- Davaille, A., Stutzman, E., Silveira, G., Besse, J., and Courtillot, V. (2005) Convective patterns under the Indo-Atlantic Box. *Earth and Planetary Science Letters*, 239, 233–252.
- Desgreniers, S. and Lagarec, K. (1999) High-density ZrO<sub>2</sub> and HfO<sub>2</sub>: Crystalline structures and equations of state. *Physical Review B*, 59, 8467–8472.
- Dewhurst, J.K. and Lowther, J. E. (2001) Highly coordinated metal dioxides in the cotunnite structure. *Physical Review B*, 64, 014104.
- 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 TiO<sub>2</sub> polymorph. *Physical Review Letters*, 87, 275501.
- Duclous, S.J., Vohra, Y.K., Ruoff, A., Jayaraman, A., and Espinosa, G.P. (1988) High-pressure X-ray diffraction study of CeO<sub>2</sub> to 70 GPa and pressure-induced phase transformation from the fluorite structure. *Physical Review B*, 38, 7755–7758.
- Fayek, M., Burns, P., Guo, Y.-X., and Ewing, R.C. (2000) Micro-structures associated with uraninite alteration. *Journal of Nuclear Materials*, 277, 204–210.
- Fournier, J.M. and Manes, L. (1985) Actinide solids 5f dependence of physical properties. In L. Manes, Ed., *Actinides—chemistry and physical properties*, book series structure and bonding, 59, p. 1–56. Springer-Verlag, Berlin.
- Gautron, L., Greaux, 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, DOI: 10.1029/2006GL027508.
- Greaux, S., Farges, F., Gautron, L., Flank, A.-M., and Lagarde, P. (2007) Redox and speciation of U in Al-rich perovskites from high-pressure/high temperature conditions. In B. Hedman and P. Pianetta, Eds., *X-Ray absorption fine structure-XAFS13*, 882, p. 259–261. 13<sup>th</sup> International Conference, AIP Conference Proceedings.
- Guignot, N. and Andraut, D. (2004) Equation of state of Na-K-Al host phases and implications for MORB density in the lower mantle. *Physics Earth Planetary Interior*, 143–144, 107–128.
- Haines, J., Léger, J.M., and Atouf, A. (1995) Crystal structure and equation of state of cotunnite-type zirconia. *Journal of American Ceramic Society* 78, 445–448.
- Haines, J., Léger, J.M., and Shulte, O. (1996a) The high-pressure phase transition sequence from the rutile-type through to the cotunnite-type structure in PbO<sub>2</sub>. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 8, 1631–1646.
- (1996b) Pa3-type modified fluorite-type structures in metal dioxides at high pressure. *Science*, 271, 629–631.
- Haines, J., Léger, J.M., Hull, S., Petit, J.P., Pereira, A.S., Perottoni, C.A., and Da Jornada, J.A.H. (1997) Characterization of the cotunnite-type phases of zirconia and hafnia by neutron diffraction and Raman spectroscopy. *Journal*

- of American Ceramic Society, 80, 1910–1914.
- Helffrich, G.R. and Wood, B.J. (2001) The Earth's mantle. *Nature*, 412, 501–507.
- Idiri, M., Le Bihan, T., Heathman, S., and Rebizant, J. (2004) Behavior of actinide dioxides under pressure: UO<sub>2</sub> and ThO<sub>2</sub>. *Physical Review B*, 70, 014113.
- Izumi, F. and Dilanian, R.A. (2005) Commission on powder diffraction. *IUCr Newsletter*, 32, 59–63.
- Janeček, J. and Ewing, R.C. (1992) Structural formula of uraninite. *Journal of Nuclear Materials*, 190, 128–132.
- Kellogg, L.H., Bradford, H.H., and Van der Hilst, R.D. (1999) Compositional stratification in the deep mantle. *Science*, 283, 1881–1884.
- Kudoh, Y., Takeda, H., and Arashi, H. (1986) In situ determination of crystal structure for high pressure phase of ZrO<sub>2</sub> using a diamond anvil and single crystal X-Ray diffraction method. *Physics and Chemistry of Minerals*, 13, 233–237.
- Léger, J.M., Haines, J., and Atouf, A. (1996) The high pressure behavior of the cotunnite and post-cotunnite phases of PbCl<sub>2</sub> and SnCl<sub>2</sub>. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 57, 7–16.
- Liu, L.G. (1980) High-pressure phase transformations of fluorite-type dioxides. *Earth Planetary Science Letters*, 49, 166–172.
- Ohtaka, O., Yamanaka, T., Kume, S., Hara, N., Asano, H., and Izumi, F. (1995) Structural analysis of orthorhombic hafnia by neutron powder diffraction. *Journal of American Ceramic Society*, 78, 233–237.
- Ohtaka, O., Andraut, A., Bouvier, P., Schultz, E., and Mezouar, M. (2005) Phase relations and equation of state of ZrO<sub>2</sub> to 100 GPa. *Journal of Applied Crystallography*, 38, 727–733.
- Samuel, H. and Farnetani, C.G. (2003) Thermochemical convection and helium concentrations in mantle plumes. *Earth Planetary Science Letters*, 207, 39–56.
- Shannon, R.D. (1976) Revised effective Ionic Radii and systematics studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica*, A32, 751–767.
- 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.
- Van der Hilst, R.D. and Karason, H. (1999) Compositional heterogeneity in the bottom 1000 kilometers of Earth's mantle: Toward a hybrid convection model. *Science*, 283, 1885–1888.
- Wyckoff, R.W.G. (1951) *Crystal Structures*. Interscience, New York.
- Yagi, T. and Akimoto, S. (1980) Phase boundary and transition rate of orthorhombic-cubic transformation in PbO<sub>2</sub>. *Journal of Geophysical Research*, 85, B12, 6991–6995.

MANUSCRIPT RECEIVED JULY 6, 2007  
 MANUSCRIPT ACCEPTED JANUARY 18, 2008  
 MANUSCRIPT HANDLED BY ARTEM OGANOV

**APPENDIX TABLE 1.** Unit-cell parameters for the *Pbca* phase of UO<sub>2</sub> from 33 to 82 GPa

Pressure (GPa)	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )
<b>Argon loaded DAC</b>				
33.5*	9.820(31)	5.426(21)	5.426(16)	282.69(82)
38.6	9.788(4)	5.369(3)	5.385(3)	282.99(12)
39.0	9.784(2)	5.373(3)	5.381(3)	282.85(6)
38.8	9.785(2)	5.375(6)	5.376(6)	282.76(6)
43.5	9.738(2)	5.364(4)	5.354(3)	279.68(6)
43.8	9.733(2)	5.349(6)	5.362(5)	279.17(6)
43.0	9.730(2)	5.359(1)	5.363(2)	279.67(6)
42.9	9.736(2)	5.359(4)	5.365(4)	279.98(7)
42.9	9.737(2)	5.358(7)	5.368(7)	280.06(7)
48.2	9.688(2)	5.332(1)	5.350(1)	276.37(5)
41.9†	9.773(3)	5.392(2)	5.365(2)	282.71(9)
35.3†	9.856(3)	5.442(2)	5.406(2)	289.95(9)
30.9†	9.899(3)	5.469(2)	5.420(2)	293.44(11)
26.1†	10.024(4)	5.481(2)	5.431(2)	298.44(12)
<b>NaCl loaded DAC</b>				
49.0	9.710(3)	5.338(2)	5.375(1)	278.62(8)
54.4	9.639(5)	5.318(3)	5.340(3)	273.69(13)
59.4	9.582(5)	5.290(3)	5.325(3)	269.93(13)
66.2	9.540(4)	5.271(3)	5.302(2)	266.65(11)
67.5	9.493(4)	5.261(2)	5.291(2)	264.28(10)
72.1	9.475(5)	5.247(3)	5.280(3)	262.50(12)
75.3	9.462(5)	5.239(3)	5.275(3)	261.47(13)
78.6	9.430(5)	5.233(3)	5.267(3)	259.89(13)
78.6	9.429(6)	5.225(4)	5.262(3)	259.23(16)
82.0	9.414(6)	5.221(3)	5.256(3)	258.35(15)
82.0	9.393(5)	5.214(3)	5.250(3)	257.15(12)
75.0†	9.417(6)	5.232(3)	5.262(3)	259.27(14)
70.6†	9.455(5)	5.247(3)	5.275(3)	261.74(12)
48.8†	9.727(3)	5.343(2)	5.364(2)	278.79(9)

Notes: Lattice parameters and associated volume values for the orthorhombic *Pbca* phase of UO<sub>2</sub> from 33 to 82 GPa, in two different pressure transmitting media (Argon for the low-*P* range; NaCl for the high-*P* range). Samples are annealed at 2000–2200 K on each step of compression. Between 33 and 44 GPa, the coexisting *Pa* $\bar{3}$  phase and the progressive growing of the *Pbca* phase make the refinement difficult.

\* At 33 GPa, the peaks of the *Pbca* structure of UO<sub>2</sub> are weak and make the refinement quite difficult.

† Upon decompression, more often without temperature annealing.

***4. Silicium en coordinence 5  
dans le manteau terrestre***

# Silicium en coordinnence 5 dans le manteau terrestre

## Introduction et contexte géophysique

Le point de départ de ces études a concerné les phases alumino-calciques du manteau terrestre. En effet les deux éléments calcium et aluminium ont montré une minéralogie toute particulière dans les conditions (P,T) du manteau terrestre : de nouvelles phases riches en Ca et/ou Al ont été découvertes, l'aluminium avec sa valence 3+ a montré sa capacité à assurer des compensations de charges lors de substitutions couplées. De nombreuses études ont été menées sur la perovskite ferromagnésienne (Mg,Fe)SiO<sub>3</sub> qui est le minéral le plus abondant dans le globe terrestre, avec la découverte la plus récente d'une nouvelle structure post-perovskite à 120 GPa (Murakami et al., 2004 ; Oganov et al., 2004). L'olivine (Mg,Fe)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, minéral le plus important dans le manteau supérieur, au travers des transitions de phases vers des structures spinelles, a été également largement étudiée. Avec ces deux minéraux, de nombreuses observations sismologiques ont pu trouver une explication en minéralogie physique.

Les minéraux alumino-calciques connus dans le manteau terrestre ont été moins étudiés : on peut citer le diopside CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> et le grenat M<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub> (avec M = Mg,Fe,Ca) dans le manteau supérieur, le grenat riche en silicium (appelée majorite, de composition type M<sub>3</sub>(Al, M+Si)<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub> avec M = Mg,Fe,Ca) de la zone de transition, la perovskite CaSiO<sub>3</sub> dans le manteau inférieur. Irifune (1994) a en effet montré que, dans le manteau inférieur, les perovskites ferro-magnésienne et calcique peuvent incorporer tout l'aluminium présent dans

cette région du globe, et qu'aucune nouvelle phase alumineuse ne se forme dans un manteau pyrolitique.

Si le schéma semble assez simple dans le manteau terrestre, il en est tout autrement d'une des sources d'hétérogénéités dans le manteau : les plaques lithosphériques en subduction. En effet, ces dernières sont plus riches en calcium et aluminium que le manteau environnant, et des études récentes ont mis en évidence de phases nouvelles riches en Ca et/ou Al. On peut citer la phase de structure type ferrite de calcium (phase CF) (Kesson et al., 1994 ; Hirose et al., 1999 ; Ono et al., 2001) avec une composition intermédiaire entre  $\text{NaAlSiO}_4$  et  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , la phase appelée NAL (Miyajima et al., 2001) qui est une phase riche en Na et K adoptant une formule chimique complexe de type  $(\text{Na,K,Ca})_1(\text{Mg,Fe}^{2+})_2(\text{Al,Fe}^{3+},\text{Si})_{5.5-6.0}\text{O}_{12}$ , et la phase appelée CAS (pour Calcium-Aluminium-Silicium) de formule chimique type  $\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{11}$  (Irifune et al., 1994 ; Gautron et al., 1996) correspondant au pôle pur.

Initialement, nous avons commencé l'étude de l'anorthite sous haute pression car ce minéral présente des séquences intéressantes de transitions de phases (voir Daniel et al., 1995, 1997 ; Angel, 1988, 1992 ; Angel et al., 1990), et d'autre part il est relié à de nombreuses autres phases aluminocalciques par des décompositions successives avec la pression. La phase CAS a été observée pour la première fois en tant que pôle pur, lors d'une étude sur le comportement HP-HT de l'anorthite (Gautron et al., 1996). Nous avons caractérisé la structure de cette phase (Gautron et al., 1999) : la maille cristalline est de symétrie hexagonale, et le modèle structural est celui des ferrites hexagonales à base de barium (Gautron et al., 1999). Une caractéristique très intéressante de cette phase réside dans le fait qu'elle peut détenir en son sein des atomes de silicium en coordinence 5.

Cette coordinence 5 pour le silicium est pour le moins original : en effet les minéraux du globe terrestre sont en général construits avec des atomes de Si en coordinence 4 (dans le manteau supérieur, pour des profondeurs < 400 km) et des atomes de Si en coordinence 6 (dans la partie du manteau terrestre avec des profondeurs > 400 km). Les polyèdres, tétraèdre  $\text{SiO}_4$  et octaèdre  $\text{SiO}_6$ , sont donc les 2 éléments de construction majeurs des minéraux du globe terrestre. Cependant certaines études (le plus souvent théoriques, pour quelques unes expérimentales) commencent à proposer l'existence de phases avec du silicium pentacoordonné dans les conditions (P,T) du manteau terrestre. Cette coordinence 5 relativement exotique, pourrait être intermédiaire entre tétraèdre (coordinence 4) et octaèdre (coordinence 6) : les mécanismes permettant de passer d'une coordinence à une autre sont maintenant relativement bien connus. L'intérêt de ce type de coordinence est que très souvent il est associé à la formation de lacunes (d'oxygène généralement) qui favorisent énormément les processus de diffusion dans les solides en général, et dans les silicates en particulier.

### **Importance de la coordinence du silicium dans le globe terrestre**

Comme évoqué plus haut, le silicium entouré de 5 atomes d'oxygène n'est pas une unité de construction dans les phases cristallisées, puisqu'à pression ambiante le silicium est plutôt présent dans des tétraèdres tandis qu'il est en coordinence 6 (site octaédrique) à haute pression. Ce changement de coordinence (4 vers 6) est connu pour être lié à l'importante discontinuité sismique observée à 410 km de profondeur, séparant le haut du manteau supérieur de la zone de transition. En effet cette discontinuité est caractérisée par la décomposition et transformation des principaux minéraux du manteau supérieur: l'olivine

$(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$  connaît une transition de phase vers une structure type spinelle tandis que les pyroxènes (diopside  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  et enstatite  $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ ) se dissolvent dans le grenat ( $\text{M}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  avec  $\text{M} = \text{Mg,Fe,Ca}$ ) pour donner un grenat riche en silicium, appelée majorite (de composition  $\text{M}_3(\text{Al,M+Si})_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  avec  $\text{M} = \text{Mg,Fe,Ca}$ ). Il est vrai que ce qui caractérise tous ces changements est le changement d'environnement du silicium qui passe de 4 à 6 atomes d'oxygène premiers voisins : communément on décrit même la discontinuité à 410 km comme le passage de  $\text{SiO}_4$  tétraèdre à  $\text{SiO}_6$  octaèdre. On voit donc que la coordinence du silicium peut avoir une grande incidence sur des propriétés macroscopiques observées dans le manteau terrestre.

Le silicium pentacoordonné est connu pour être un composant des verres et silicates liquides alcalins (comme  $\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9$  or  $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ ) à P et T ambiantes, comme cela a été mis en évidence par les spectroscopies type RMN  $^{29}\text{Si}$  et type vibrationnelle (Williams et al., 1993; Stebbins et McMillan, 1989, 1993; Stebbins, 1991; Xue et al., 1989, 1991; Farnan et Stebbins, 1990; Stebbins et al., 1992; McMillan et al., 1994; Farber et Williams, 1996). La présence de  $\text{Si}^{\text{V}}$  dans des verres et silicates fondus portés à haute pression, a également été montré par des études théoriques et expérimentales (Angell et al., 1982; Williams et Jeanloz, 1988; Kubicki et Lasaga, 1988, 1991; Rustad et al., 1992; Tse et al., 1992; Jin et al., 1994; Badro et al., 1996). De plus, la bipyramide trigonale (2 tétraèdres collés par une face, donnant ainsi un site de coordinence 5) est le polyèdre de coordination autour de Si pour un grand nombre de composés organiques (Laine et al., 1991; Herreros et al., 1994; Holmes, 1990; Swamy et al., 1990; Chuit et al., 1993).

A noter qu'il est souvent proposé que le silicium coordonné par 5 atomes d'oxygène puisse jouer un rôle central dans de nombreux processus dynamiques qui se produisent dans



les silicates, et que de tels groupes  $\text{SiO}_5$  puissent dominer les propriétés de transport des verres et silicates fondus (Angel et al., 1996 et références associées). Quand la formation de groupe  $\text{SiO}_5$  est reliée à la formation de lacunes d'oxygène,  $\text{Si}^{\text{V}}$  est connu pour influencer fortement la diffusion de l'oxygène (Angel et al., 1996, et références associées). Le silicium en coordinence 5 est aussi connu pour influencer la dissolution des silicates (Liebau, 1984), la diffusivité des ions dans les verres silicatés (Angell et al., 1982; Kubicki and Lasaga, 1988) et les processus de flux visqueux de certains silicates fondus (Farnan et al., 1990; Xue et al., 1991). On peut donc s'attendre à ce que le silicium en coordinence 5 influence fortement les propriétés physique et chimique des phases cristallines qui pourraient présenter ce type de silicium.

Depuis environ 10 ans, différentes études ont proposé la possible existence d'atomes de silicium pentacoordonnés dans des phases minérales de haute pression. A partir de calculs ab initio, Badro et al. (1996, 1997) a montré que le quartz alpha  $\text{SiO}_2$  pouvait présenter une nouvelle transition vers un polymorphe de haute pression présentant des groupes  $\text{SiO}_5$ , dans le cas d'une compression non hydrostatique. Dans cette phase, le groupe  $\text{SiO}_5$  est formé en ajoutant 1 atome d'oxygène à un tétraèdre  $\text{SiO}_4$ , donnant naissance à un polyèdre intermédiaire entre une pyramide à base carrée et une bipyramide trigonale. Le même genre de polyèdre a été prédit dans la méta-sillimanite  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  à 50 GPa, à partir de simulations théoriques basées sur la théorie fonctionnelle de la densité (Oganov et al., 2001), et réalisées sur les polymorphes métastables de  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ . Dans une étude par dynamique moléculaire, Chaplot et Choudhury (2000) ont décrit des transitions de phases successives dans l'enstatite  $\text{MgSiO}_3$  en fonction de la pression : comme attendu, l'enstatite est formée d'unités structurales en coordinence tétraédrique, et en coordinence octaédrique dans la phase perovskite du manteau inférieur. Cependant Chaplot and Choudhury (2000) ont révélé la

possible existence d'une phase intermédiaire avec des atomes de silicium en coordinence 5 situés dans des pyramides à bases carrées. Ces polyèdres se transforment en tétraèdres à la décompression. Ainsi on peut imaginer que le silicium pentacoordonné puisse être un état intermédiaire entre les coordinences 4 et 6, et qu'il ne resterait pas stable à pression et températures ambiantes.

La première phase cristalline où la présence de silicium pentacoordonné a été démontrée à haute pression est la phase de structure triclinique de type titanite et de composition  $\text{CaSi}_2\text{O}_5$  (Angel et al., 1996). Dans cette phase, le groupe  $\text{SiO}_5$  est formé en retirant 1 atome d'oxygène d'un octaèdre  $\text{SiO}_6$ , produisant naturellement une pyramide à base carrée. Cette phase est assez complexe puisqu'elle présente simultanément 3 différentes coordinences pour le silicium : en fait, cette phase est constituée de chaînes (parallèle à l'axe  $a$ ) de  $\text{SiO}_5$  alternant avec des octaèdres  $\text{SiO}_6$ , ces chaînes étant reliées par des tétraèdres  $\text{SiO}_4$ . De plus, Angel (1997) a montré que cette phase triclinique subit une transformation de phase avec la pression, vers une phase monoclinique caractérisée par des atomes de silicium en coordinence 4 et 6 : ainsi, avec la pression, les atomes de Si en coordinence 5 adoptent une coordinence octaédrique.

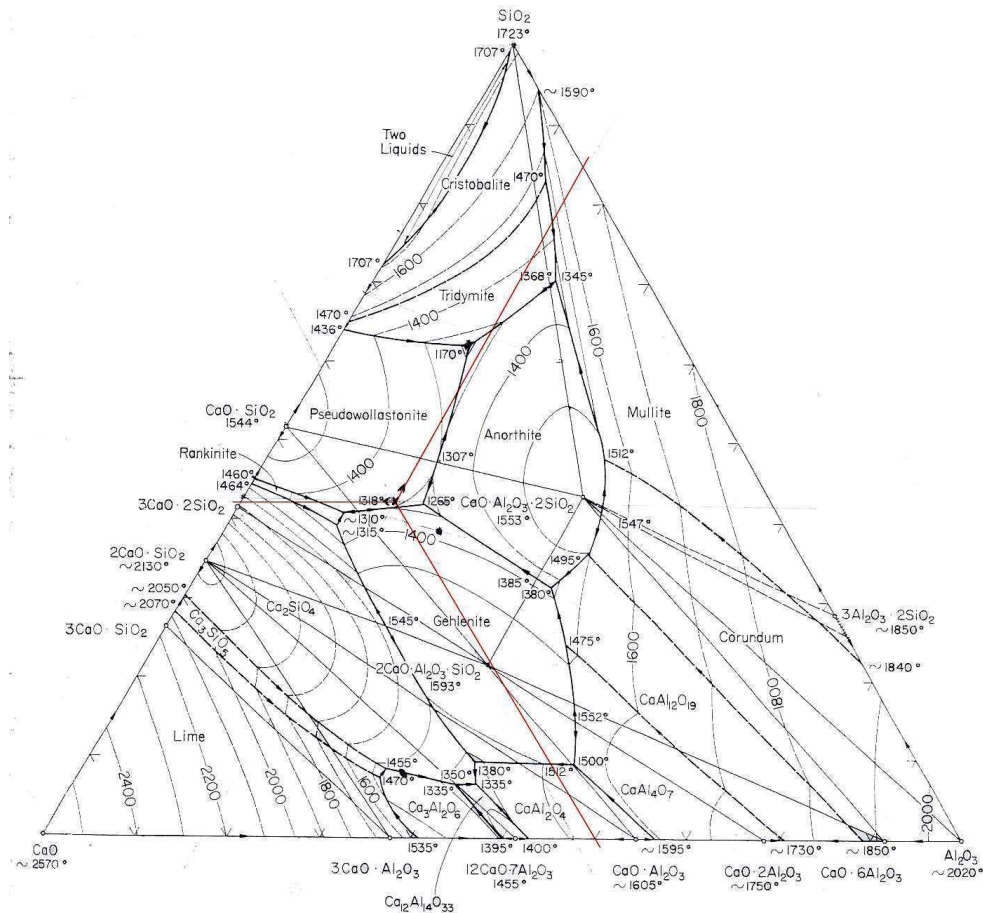
Si l'on considère le modèle structural proposé pour la phase CAS (ferrite hexagonale à base de barium), la phase CAS de composition  $\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{11}$  pourrait être la seconde phase de haute pression capable de présenter des atomes de silicium en coordinence 5. Nous avons clairement démontré qu'à pression et température ambiantes, la phase CAS présente des octaèdres  $\text{SiO}_6$  et des tétraèdres  $\text{SiO}_4$  (Gautron et al., 1999). La phase CAS présente des sites T qui sont en fait 2 sites tétraédriques symétriques par rapport au plan miroir correspondant à la face en commun entre les 2 tétraèdres. Ces deux sites trop proches ne peuvent être

simultanément occupés. Les expériences de diffraction des rayons X réalisées à P et T ambiantes ont montré que la distance était trop longue entre l'atome de Si situé dans ce site T et le cinquième atome d'oxygène (appelé « apical ») : ainsi il n'y a pas de silicium pentacoordonné dans la phase CAS trempée à P et T ambiantes. Mais comme l'a montré Angel (1997) dans la phase  $\text{CaSi}_2\text{O}_5$ , on peut imaginer que la pression apporte assez d'énergie pour amener l'atome de silicium dans le plan miroir, l'amenant ainsi à adopter une coordinence 5 dans une bipyramide trigonale. Et cette transition serait alors totalement réversible, avec un retour du silicium en dehors du plan miroir après décompression. Ce type de résultat aurait de grandes conséquences : il montrerait qu'une deuxième phase de haute pression pourrait présenter des atomes de silicium en coordinence 5, qu'un autre type de polyèdre pentacoordonné peut exister dans un minéral silicaté à haute pression ; de plus, la phase CAS est beaucoup plus importante que le phase  $\text{CaSi}_2\text{O}_5$  puisqu'elle est un constituant essentiel des plaques océaniques en subduction. On remarque enfin que de nombreuses phases concernées par la présence de  $\text{Si}^{\text{V}}$  sont soit alumineuses, calciques ou alumino-calciques.

## **Objectifs et Méthodologie**

Dans un premier temps, l'objectif était de mieux comprendre et contraindre les relations de phases dans le système  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Ce système, moins étudié que le système  $\text{MgO-FeO-SiO}_2$ , met néanmoins en jeu des phases de toute première importance pour la minéralogie du manteau terrestre. Je me suis particulièrement intéressé à l'anorthite  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  car, comme on peut le voir dans le diagramme de phase ternaire ci-dessous, ce minéral tient une place centrale dans ce diagramme. D'autre part, l'anorthite est impliquée

dans nombre de réactions faisant intervenir des composés importants riches en Ca et/ou Al, tels que le grossulaire  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ , la wollastonite  $\text{CaSiO}_3$  ou le disthène  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ .



**Figure 4.1** Phases minérales présentes dans le diagramme ternaire  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Nous avons donc réalisé des expériences HP-HT essentiellement en presse multi-enclumes, dans le système  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , en partant en général d’une composition type anorthite. La presse gros volume est en fait l’outil idéal pour explorer des relations de phases, établir des diagrammes de phase (puisque cette technique est celle qui se rapproche le plus de l’équilibre thermodynamique), pour caractériser des réactions chimiques.

Il se trouve qu’avec les synthèses HP-HT effectuées, nous avons mis en évidence l’existence d’une nouvelle phase silicatée : la phase  $\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_4$  qui correspond en fait au pôle

pur de la phase observée par Irifune et al. (1994) et dont la composition comprenait sodium et potassium. Du fait de sa composition, cette phase s'appelle phase CAS (C pour Calcium, A pour Aluminium, S pour Silicium). Nous avons entrepris de caractériser totalement la structure de cette phase, par diffraction des rayons X sur monocristaux. Nous avons pu proposer un modèle structural (ferrite hexagonale à base de barium) qui a la particularité de présenter des sites pentacoordonnés.

Nous avons alors commencé à étudier la possibilité pour la phase CAS de présenter des atomes de silicium en coordinence 5. Nous avons cherché les différentes signatures possibles pour mettre en évidence ce type de transition, de  $\text{SiO}_4$  tétraèdre à des groupes  $\text{SiO}_5$ . Bien sûr ce type d'étude a été réalisé in situ à haute pression, plutôt en cellule diamant, et de préférence avec un rayonnement synchrotron : ce type de technique est en fait la technique idéale pour étudier la physique des minéraux, à commencer par les caractéristiques structurales. Les signatures visées sont principalement l'évolution des paramètres de la maille (par diffraction des rayons X) et l'évolution des propriétés vibrationnelles (en spectroscopie Raman).

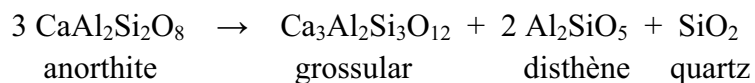
L'objectif est de comprendre et de décrire, à travers l'exemple de la phase CAS, les types de sites pentacoordonnés dans les phases de haute pression du manteau terrestre. Ce type de site est certes original, voire exotique pour les phases du manteau terrestre, mais il offre de nouvelles possibilités en termes de propriétés de transport des silicates. La question est de savoir si les phases possédant de tels atomes de Si pentacoordonnés sont des phases isolées ou si la formation de groupes  $\text{SiO}_5$  à partir de tétraèdres ou d'octaèdres, peut être une caractéristique généralisable pour les silicates.

## **Résultats majeurs**

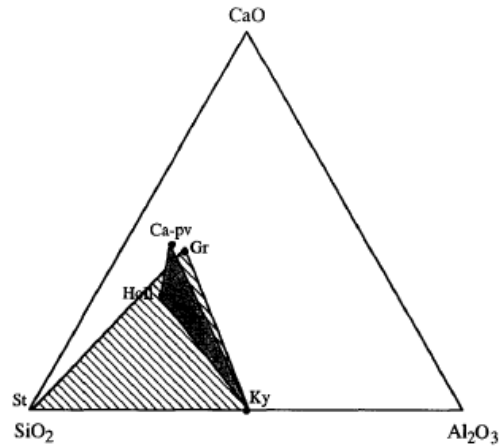
### Relations de phases dans le système CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

L'anorthite est un pôle pur des feldspaths plagioclases, et à ce titre est un minéral qui a été largement étudié. Isabelle Daniel (Daniel et al., 1995, 1997) et Ross Angel (Angel, 1988, 1992 ; Angel et al., 1990) ont permis de mieux connaître ce minéral à haute pression, en ce qui concerne notamment ses propriétés vibrationnelles et ses transitions de phases à basse pression respectivement.

L'anorthite étant un minéral de faible densité, se décompose donc à relativement basse pression en un assemblage plus dense. Goldsmith (1980) a notamment montré la décomposition suivante à 3,5 GPa et 1350°C :



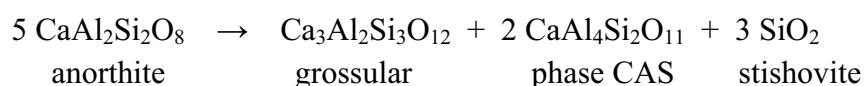
La stishovite remplace le quartz à 10 GPa, en tant que polymorphe stable de SiO<sub>2</sub> (Reid et Ringwood, 1969). A plus haute pression, Gautron et al. (1994, 1996) avaient déjà proposé une autre décomposition qui était certes plausible du point de vue du diagramme ternaire (comme indiqué ci-dessous) mais dont la reproductibilité ne put être démontrée.



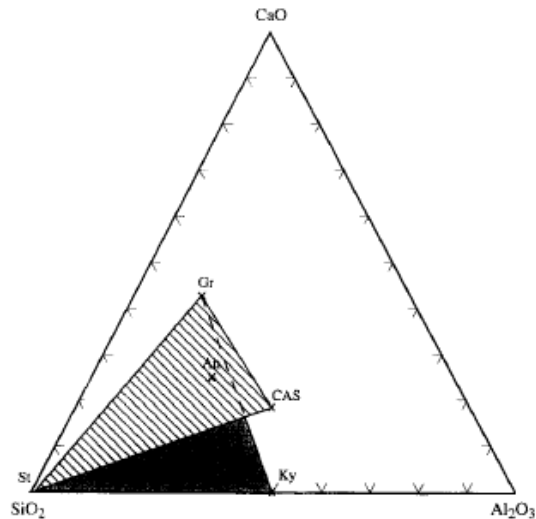
**Figure 4.2** Assemblages de 3 phases obtenus expérimentalement par décomposition de l'anorthite à haute pression. Assemblage Grossulaire (Gr) + disthène (Ky) + SiO<sub>2</sub> obtenu par Reid et Ringwood (1969) à 10 GPa et 900°C. Assemblage Perovskite calcique (Ca-pv) + phase Ca-Al (structure hollandite, notée Holl) + disthène (Ky) obtenu par Gautron et Madon (1994) à 17,5 GPa et environ 2000°C, en cellule à enclumes de diamant et chauffage laser.

Cette dernière décomposition a été obtenue en cellule diamant avec chauffage laser. Comme dans de nombreux autres cas et autres systèmes, il est très difficile de reproduire des résultats identiques avec ce type de technique, notamment du fait du mode de chauffage par rayonnement laser. Ainsi que nous l'avons évoqué plus haut, les presses gros volume type multi-enclumes se prêtent beaucoup plus à la mise en œuvre de décompositions ou réactions chimiques, car on peut contrôler le chauffage qui se fait de manière résistive.

Une nouvelle décomposition de l'anorthite a donc été mise en évidence à 14 GPa et 1500°C, avec notamment l'apparition d'une nouvelle phase, la phase CAS de composition CaAl<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>11</sub> (Gautron et al., 1996). Cette décomposition est la suivante :

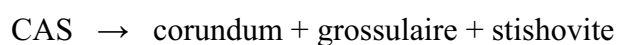
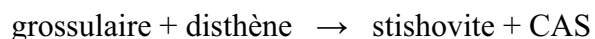


Les deux décompositions (à 10 et 14 GPa) sont représentées dans le diagramme ternaire ci-dessous, avec les trois produits de décomposition délimitant un triangle à l'intérieur duquel se trouve la composition anorthite de départ.



**Figure 4.3** Assemblages de 3 phases obtenus expérimentalement par décomposition de l'anorthite à haute pression. Assemblage Grossulaire (Gr) + disthène (Ky) + SiO<sub>2</sub> obtenu par Reid et Ringwood (1969) à 10 GPa et 900°C. Assemblage Grossulaire (Gr) + SiO<sub>2</sub> + une nouvelle phase de composition CaAl<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>11</sub> (notée phase CAS) obtenu par Gautron et al. (1996) à 14 GPa et 1500°C en presse multi-enclumes.

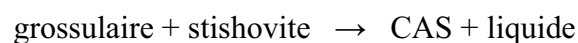
Au cours de ces études, nous avons pu mettre en évidence expérimentalement et théoriquement de nombreuses réactions possibles faisant intervenir des minéraux aluminocalciques ou alumineux importants pour le manteau terrestre, notamment en ce qui concerne les plaques lithosphériques en subduction naturellement riches en Ca et Al. On peut citer les réactions suivantes :





Des études expérimentales récentes (Akaogi et al., 2008 ; Zhai et Ito, 2008) ont été menées pour explorer les relations de phases dans le système CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (avec la composition de la phase CAS CaAl<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>11</sub>) : elles ont notamment permis de préciser la position et les pentes de Clapeyron des différentes limites des domaines d'existence des phases et assemblages observés. Il a aussi été mis en évidence la formation de la phase CAS à partir de l'assemblage grossulaire Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub> + stishovite SiO<sub>2</sub> + corindon Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les deux études soulignent l'importance de la phase CAS dans les plaques océaniques et continentales en subduction, en termes de fusion partielle et de densité respectivement.

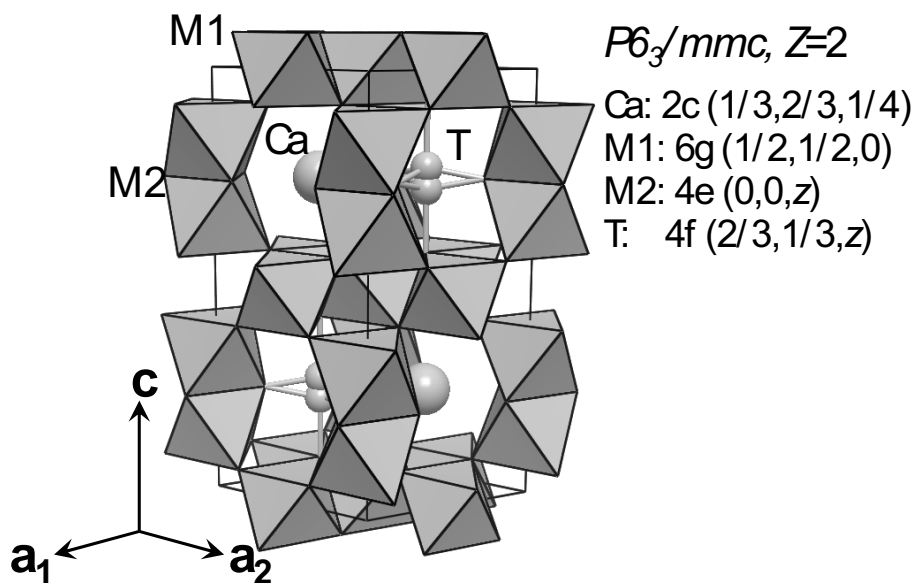
D'autre part, nous avons réalisé des expériences à des températures supérieures au solidus (i.e.  $T \geq 1600^\circ\text{C}$ ) : ce genre d'expérience se révèle particulièrement important puisqu'on sait maintenant que la phase CAS est une des dernières phases stables au contact des silicates fondus présent dans un basalte type MORB soumis aux conditions (P,T) du manteau profond (Hirose et Fei, 2002). Hirose et al. (2004) ont même proposé que la phase CAS soit présente dans une plaque type MORB partiellement fondue en subduction jusqu'à la frontière manteau-noyau. A noter que nous avons aussi mis en évidence la réaction suivante :



A noter enfin que nous avons réalisé de nombreuses expériences HP-HT sur le grossulaire, en presse gros volume et en cellule diamant. On observe bien la décomposition en perovskite calcique, et nous avons particulièrement focalisé notre étude sur le taux d'aluminium final restant dans la perovskite calcique : on a vu dans le chapitre précédent combien ce taux d'aluminium pouvait être important dans l'optique de substitutions couplées. Les résultats sont en cours de traitement et figureront dans un prochain article en préparation.

Caractérisation structurale de la nouvelle phase CAS à P et T ambiantes

Nous avons caractérisé structurellement la phase CAS à P et T ambiantes, en utilisant la diffraction des rayons X sur monocristaux synthétisés préalablement en presse multi-enclumes (au Geoinstitut de Bayreuth, Allemagne). Cette phase est hexagonale, de groupe d'espace  $P6_3/mmc$ , avec un nombre de groupements formulaires  $Z = 2$ . Une illustration schématique de la structure de cette phase est donnée dans la figure ci-dessous :



**Figure 4.4** Représentation schématique de la structure cristalline de la phase CAS. Les octaèdres M1 partagent une arête et forment des couches perpendiculaires à l'axe c. Les octaèdres M2 partagent une face et assurent la liaison entre les couches d'octaèdres M1.

On constate que la structure consiste en des feuillets d'octaèdres M1 liés par des arêtes, ces feuillets étant reliés entre eux par des octaèdres M2 partageant des faces. Entre ces feuillets et octaèdres M2 s'intercalent des atomes de calcium et des atomes en sites T.

La distribution des atomes sur les différents sites a été affinée grâce à une récente étude de cette phase par spectroscopie RMN réalisée en collaboration avec Burckard Schmidt

de l'Université de Göttingen (Allemagne) : les résultats de cette étude sont présentés conjointement à ceux de diffraction des rayons X à haute pression, dans un article en cours de soumission (article présenté plus loin dans ce chapitre). Le principal résultat montre clairement que les sites T (tétraédriques) sont exclusivement occupés par des atomes de silicium. Ainsi les  $2 \times 18 = 36$  atomes (2 Ca, 8 Al, 4 Si, 22 O) présents dans la maille cristalline se répartissent de la manière suivante :

- 2 Ca dans les sites 2c
- 4 Al et 2 Si dans les sites 6g (octaèdres M1)
- 4 Al dans les sites 4e (octaèdres M2)
- 2 Si dans les sites 4f (sites T tétraédriques, à moitié occupés)
- 4 O dans les sites 4f (appelés O1)
- 6 O dans les sites 6h (appelés O2)
- 12 O dans les sites 12k (appelés O3)

Les positions des atomes ont également été déterminées et sont présentées dans le tableau suivant :

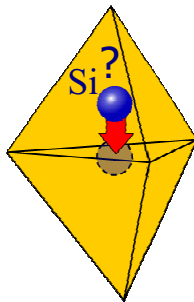
atomes	m	w	x/a	y/b	z/c
Ca	2	c	1/3	2/3	1/4
M1	6	g	0.5	0.5	0.0
M2	4	e	0.0	0.0	0.1437
T	4	f	2/3	1/3	0.225
O1	4	f	2/3	1/3	0.0778
O2	6	h	0.8443	0.6886	1/4
O3	12	k	0.8242	0.6484	0.5788

où m et w correspondent à la multiplicité et à la notation de Wyckoff respectivement.

L'intérêt de cette phase CAS est apparu avec le modèle structural proposé pour cette phase : le modèle « ferrite hexagonale à base de barium ». Dans ce modèle figure un site pentacoordonné correspondant à 2 tétraèdres collés par une face : en fait il existe 2 sites T tétraédriques symétriques par rapport au plan miroir de la face commune des 2 tétraèdres. Etant très proches, ces 2 sites ne peuvent être simultanément occupés. Le résultat de la diffraction des rayons X utilisée sur la phase CAS dans les conditions ambiantes est sans ambiguïté : les atomes Si dans les sites T sont bien en coordinence 4 à pression ambiante (Gautron et al., 1999).

#### Coordinence 5 du silicium dans la phase CAS à haute pression

Nous avons fait l'hypothèse que les atomes de silicium présents dans les sites T pouvaient, avec la pression, se déplacer vers le plan miroir et adopter alors une coordinence 5 dans un site type bipyramide trigonale.

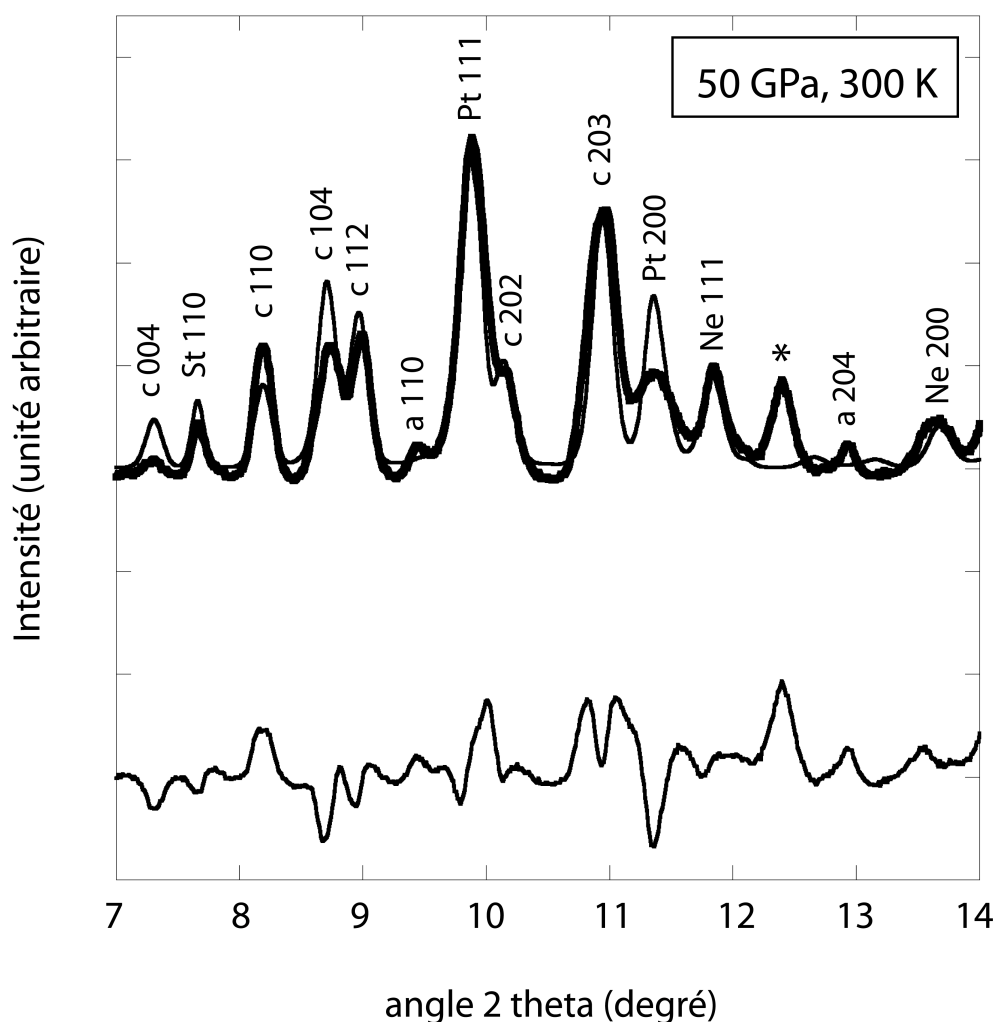


**Figure 4.5** Représentation schématique du mouvement possible des atomes de silicium présents dans les sites T de la phase CAS.

Nous avons alors essayé de mettre en évidence deux signatures possibles d'une telle transition : la diffraction des rayons X in situ sous pression, avec l'accent mis sur l'évolution du paramètre  $c$ , puisque les bipyramides trigonales sont orientées parallèlement à l'axe  $c$  ; la

spectroscopie Raman, puisque les réponses vibrationnelles d'un groupe  $\text{SiO}_4$  tétraèdre et d'un groupe  $\text{SiO}_5$  doivent, a priori, être très différentes.

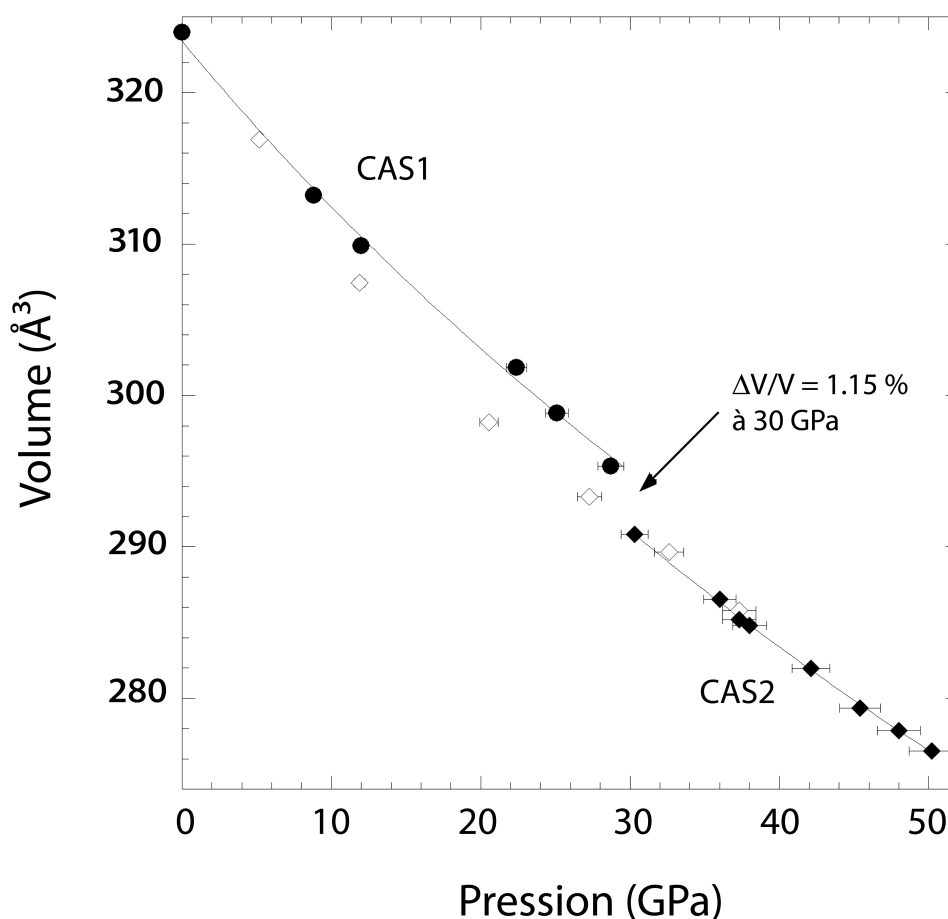
Nous avons tout d'abord étudié la phase CAS par diffraction des rayons X in situ en cellule diamant avec chauffage laser. Ces résultats sont présentés dans l'article qui figure à la fin de ce chapitre (article en cours de soumission). Le chauffage dit de recuit permet de libérer les contraintes résiduelles dans l'échantillon. Nous obtenons des clichés de diffraction tels que celui présenté ci-dessous.



**Figure 4.6** Cliché de diffraction des rayons X sur échantillon de CAS à 50,2 GPa et 2000 K. On retrouve 5 phases cristallines : CAS, stishovite (st), corindon (cor), platine (Pt, agent de chauffage) et néon (milieu transmetteur de pression).

Dans ce cliché, le cliché expérimental observé est représenté en gras, alors que le cliché calculé apparaît en ligne simple. Un traitement Rietveld réalisé avec le logiciel GSAS permet d'obtenir des clichés calculés. Dans le document ci-dessus, la différence entre clichés observé et calculé vient essentiellement de l'élargissement des pics observés pour l'agent chauffant (ici le platine).

Ce traitement Rietveld permet d'obtenir les paramètres de maille à chaque palier de compression ou de décompression. On peut ainsi suivre parfaitement l'évolution des paramètres et volume de maille avec la pression.



**Figure 4.7** Courbe de compressibilité de la phase CAS, avec une discontinuité marquée à 30 GPa. La phase CAS basse pression est notée CAS1, celle de haute pression CAS2. Les losanges noirs correspondent aux données en compression, tandis que les losanges blancs représentent les points obtenus lors de la décompression.

On a pu mettre en évidence une discontinuité pour l'axe  $c$ , et donc pour le volume  $V$  de la maille, à environ 30 GPa. La structure reste la même, on parle donc de transition isostructurale. On note CAS1 la phase CAS à basse pression, et CAS2 la phase CAS à haute pression. Le document ci-dessous montre la courbe de compressibilité de la phase CAS, avec une discontinuité à 30 GPa, marquée par un  $\Delta V/V$  de 1.15 %.

D'autre part, avec les données à la décompression, nous observons que cette transition est réversible avec un fort hystérésis, comme indiqué sur la figure ci-dessus. Toutes ces caractéristiques (discontinuité marquée en volume, avec un fort hystérésis) vont dans le sens d'une transition du premier ordre. Comme cette transition semble particulièrement affecter l'axe  $c$ , nous proposons que l'évolution de l'axe  $c$  avec la pression, soit liée au mouvement des atomes de silicium dans les sites T, qui passeraient alors d'une coordinence 4 à 5.

#### Calculs ab initio sur la structure de la CAS

Pour être complet sur ce sujet, nous avons également mené une étude par calcul ab initio sur la structure de la phase CAS en fonction de la pression. Ces calculs sont basés sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) développée par Hohenberg et Kohn (1964), et Kohn et Sham (1965), et est maintenant largement utilisée pour étudier les minéraux de la Terre. Cette étude a été réalisée en collaboration avec Jun et Taku Tsuchiya du Geodynamics Research Center (GRC) de l'Université de Ehime à Matsuyama (Japon). Nous avons tout d'abord obtenu par ces calculs la structure de la CAS à P ambiante : la meilleure solution en termes d'énergie est une structure dans laquelle les couches d'octaèdres M1 ne sont pas équivalentes, c'est-à-dire 2 atomes Si et 1 atome Al dans la couche de coordonnée  $z = 0$ , et 3 atomes Al dans la couche suivante à  $z = 0,5$ . Ceci est un résultat nouveau et original (présenté dans un papier récemment soumis à E.P.S.L.) par rapport à ce que nous supposions de cette

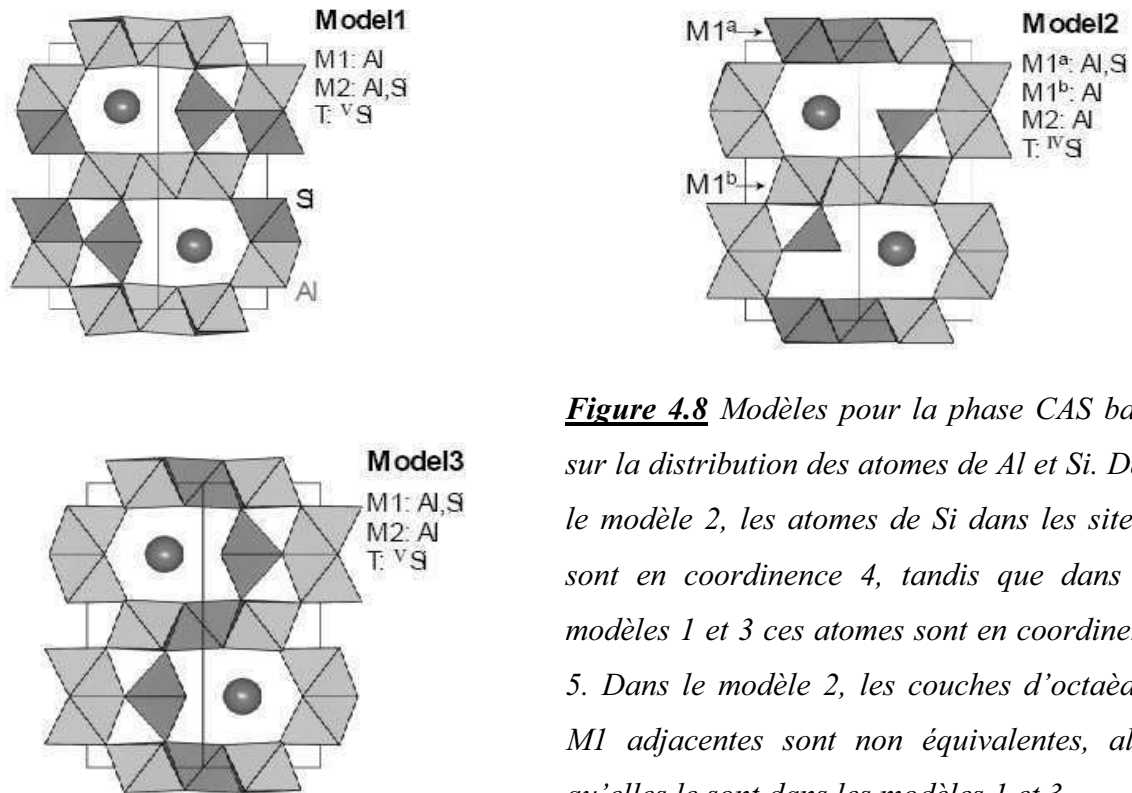
phase à P ambiante. Les tests en Rietveld réalisés avec cette distribution n'ont pas permis de distinguer de différence significative : il est en effet difficile de déterminer une distribution d'atomes par diffraction des rayons X car cette technique donne des informations « moyennées » qui ne peuvent tenir compte des disparités locales notamment en termes de distribution d'atomes. Dans cette structure à P ambiante, les 2 atomes Si situés dans les sites T sont clairement en coordinence 4 et en dehors du plan miroir : leurs coordonnées z sont 0,2741 and 0,7259 (pour rappel, les coordonnées z des plans miroirs sont 0,25 et 0,75). Les distances Si-O dans ces tétraèdres sont raisonnables (de 1,646 à 1,710 Å) alors que la 5<sup>ème</sup> distance Si-O (~ 2.5 Å) est trop longue pour être considérée comme une liaison, comme l'avaient montré expérimentalement Gautron et al . (1999).

Nous avons alors été amenés à envisager 3 modèles pour la phase CAS à haute pression, basés sur différentes distributions des atomes Al et Si sur les sites M1 et M2 :

- Modèle 1: 2 atomes Al and 2 atomes Si dans les sites M2, 6 atomes Al dans les sites M1, et 2 atomes Si pentacoordonnés situés dans le plan miroir de la bipyramide trigonale
- Modèle 2: modèle correspondant à la structure à P ambiante décrite plus haut, avec 4 atomes Al dans les sites M2, des couches M1 non équivalentes, et 2 atomes Si en coordinence 4 dans les sites T.
- Modèle 3: 4 atomes Al dans les sites M2, avec des couches M1 équivalentes, i.e. 2 atomes Al et 1 atome Si par couche, et 2 atomes Si pentacoordonnés situés dans le plan miroir de la bipyramide trigonale.

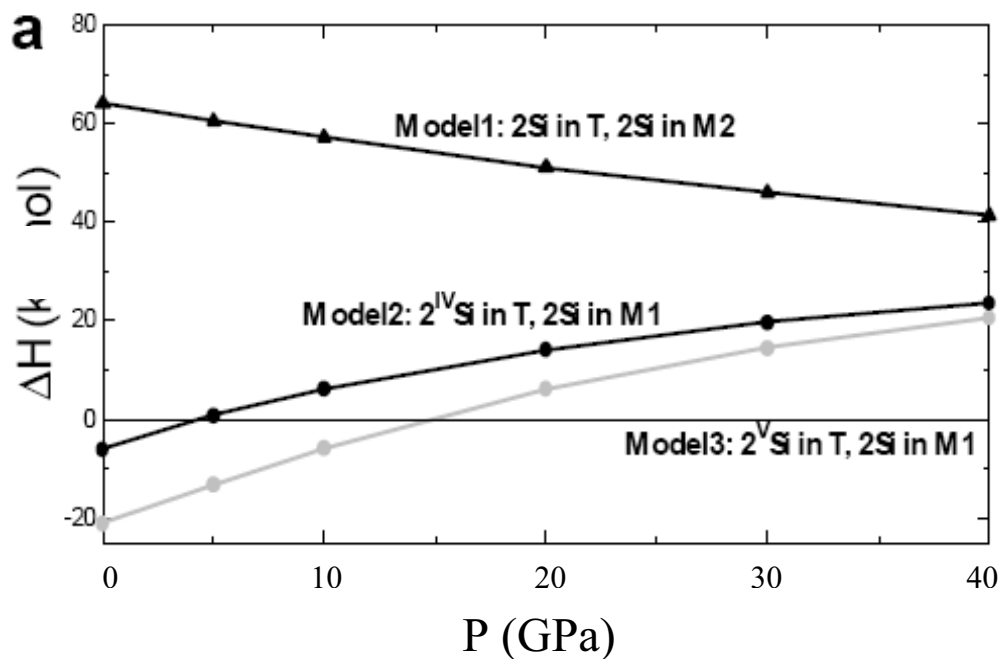
Ces trois modèles sont représentés dans la figure ci-dessous.





**Figure 4.8** Modèles pour la phase CAS basés sur la distribution des atomes de Al et Si. Dans le modèle 2, les atomes de Si dans les sites T sont en coordinence 4, tandis que dans les modèles 1 et 3 ces atomes sont en coordinence 5. Dans le modèle 2, les couches d'octaèdres M1 adjacentes sont non équivalentes, alors qu'elles le sont dans les modèles 1 et 3.

Les calculs montrent que le modèle 1 est clairement instable sur l'ensemble de la gamme de pressions analysée, et qu'une transition du modèle 2 (avec Si en coordinence 4) au modèle 3 (Si en coordinence 5) se produit à 4 GPa (calcul LDA) et 15 GPa (calcul GGA). Nous ne rentrerons pas dans les détails de ces calculs, mais on peut juste noter que les calculs type LDA (Local Density Approximation, Ceperley et Alder, 1980) sont connus pour toujours sous-estimer les pressions de transition, au contraire des calculs type GGA (Generalized Gradient Approximation, Perdew et al., 1996). A noter que les calculs type GGA sont par contre moins bons que les calculs LDA pour déterminer précisément les volumes de la maille cristalline. Le diagramme ci-dessous montre l'évolution de l'enthalpie  $\Delta H$  en fonction de la pression, et indique les pressions de transition trouvées par le calcul.



**Figure 4.9** Enthalpie relative des 3 modèles proposés pour la structure CAS, calculée par la méthode LDA (lignes noires) en fonction de la pression. Les enthalpies sont présentées relativement au modèle 3. Le résultat du calcul type GGA est présenté en gris pour le modèle 2. Le modèle 1 est clairement instable à toutes les pressions. On observe une transition du modèle 2 vers le modèle 3 à 4 GPa (calcul LDA) et 15 GPa (calcul GGA).

Le calcul confirme donc que le silicium en coordinence 5 (dans une bipyramide trigonale) est favorisé à haute pression en termes d'énergie. Les différences de valeurs de pression de transition (30 GPa expérimentalement, 15 GPa théoriquement) peut être attribuée à de nombreux facteurs techniques tant au niveau des expériences que des calculs, sans oublier une différence de taille : les calculs sont réalisés à une température de 0 kelvins, alors que nos échantillons ont été systématiquement chauffés à environ 2000 K, et cela peut engendrer de grandes différences.

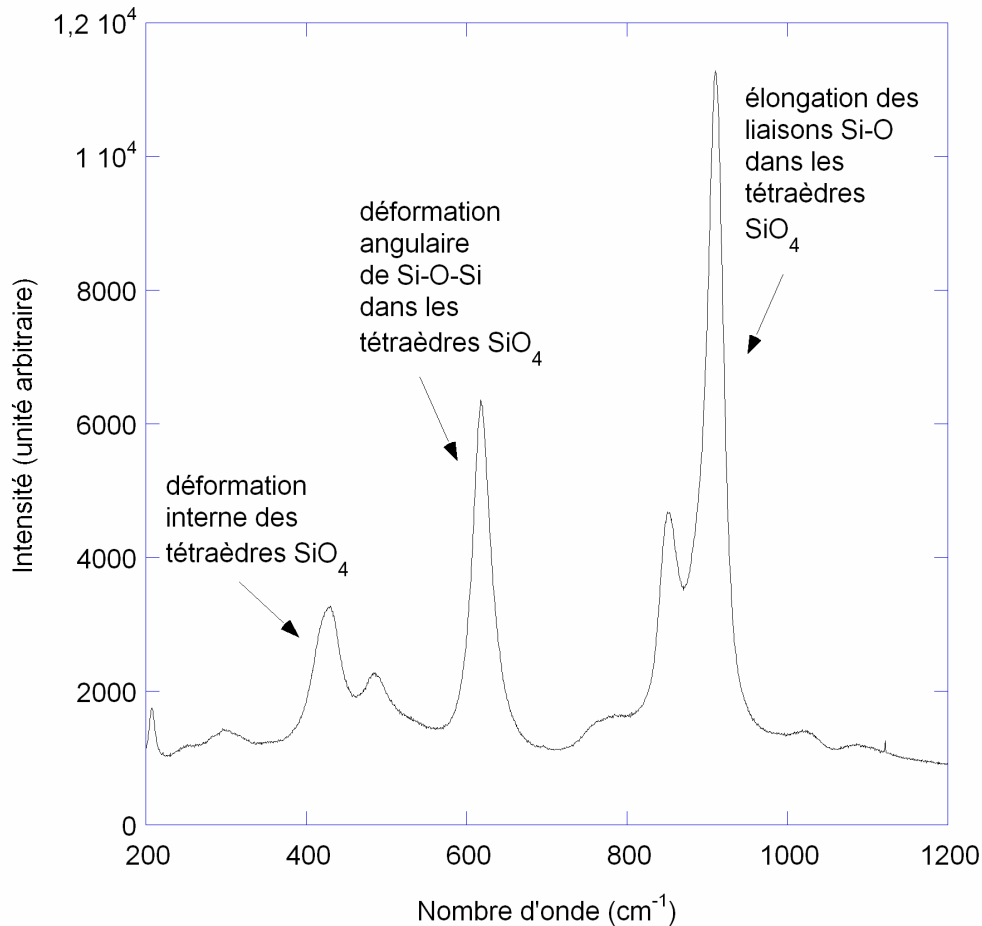
On notera enfin que cette transition observée par le calcul est assez originale puisqu'elle suppose un changement de composition entre couches d'octaèdres M1

successives : en effet pour que les atomes Si des sites T se déplacent dans les plans miroirs, la distribution des atomes Al et Si doit changer entre les couches M1, et des échanges de Al et Si (probablement par processus diffusifs) doivent être opérés pour permettre une telle transition. C'est à ce jour la première fois qu'une transition de ce type est observée avec de telles caractéristiques. Ce résultat est bien sûr très intéressant concernant cette phase CAS avec les implications géophysiques correspondantes, mais il constitue aussi un exemple de transition originale qui intéresse la science des matériaux.

### *Spectroscopie Raman de la phase CAS*

Une étude en spectroscopie vibrationnelle type Raman a également été réalisée sur la phase CAS. L'objectif est de combiner cette technique avec la technique de diffraction des rayons X pour mettre en évidence d'autres signatures de la transition du premier ordre qui est attendue dans la phase CAS. La spectroscopie Raman est notamment très sensible à la présence de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  : ainsi avec la pression, un déplacement des atomes de silicium dans les tétraèdres de la phase CAS menant à une coordinence 5 devrait donc apporter des modifications visibles du spectre Raman obtenu sur cette phase portée à haute pression.

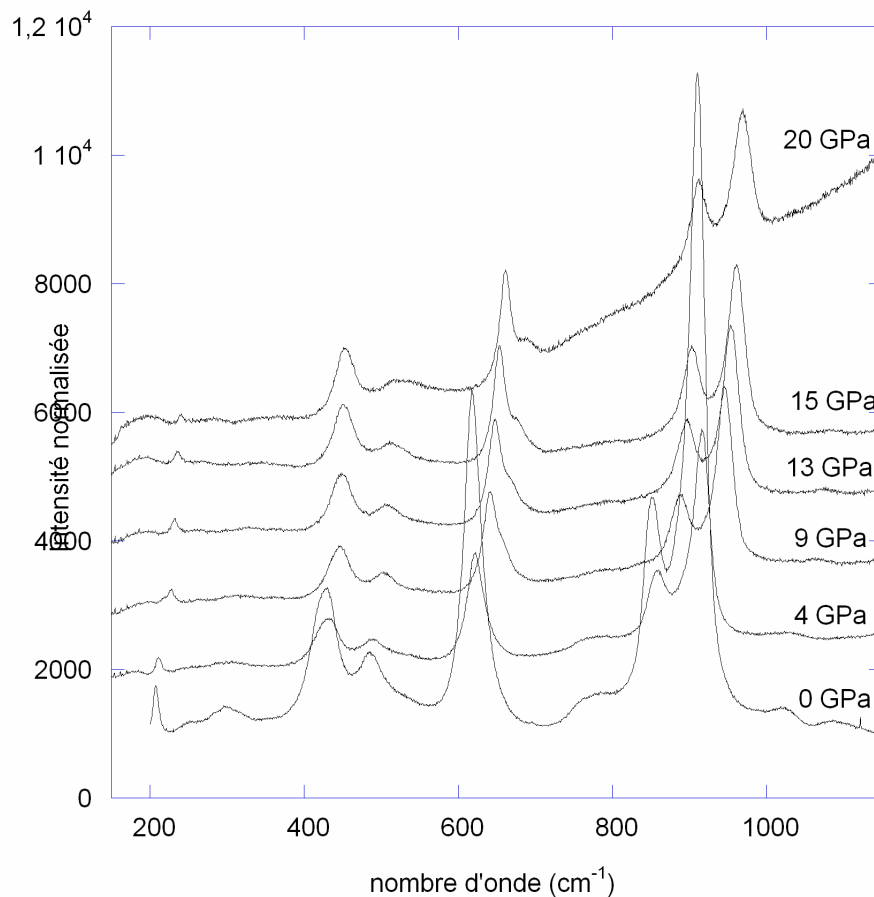
Le spectre Raman de la phase CAS à P ambiante est présenté ci-dessous, avec une première interprétation des modes de vibration observés dans cette phase. On constate que la réponse vibrationnelle majeure de la phase CAS est vraisemblablement due à la présence des tétraèdres  $\text{SiO}_4$ .



**Figure 4.10** Spectre Raman de la phase CAS à pression ambiante. Les modes entre 400 et 500  $\text{cm}^{-1}$  correspondraient à une déformation interne des tétraèdres (Td)  $\text{SiO}_4$ , tandis que le mode à environ 620  $\text{cm}^{-1}$  pourrait être expliqué par un changement de l'angle Si-O-Si dans les tétraèdres  $\text{SiO}_4$ , et les modes à 850 et 900  $\text{cm}^{-1}$  pourraient correspondre à une élongation des liaisons Si-O dans les tétraèdres  $\text{SiO}_4$ .

La phase CAS a été étudiée par spectroscopie Raman in situ à haute pression dans une cellule diamant (sans chauffage). Les résultats préliminaires sont en cours de traitement. On peut cependant signaler les premières tendances à partir du document présenté ci-dessous.

Nous ne présentons ici que les données allant de 0 à 20 GPa : on voit qu'il y a déjà une évolution particulière du spectre Raman dans cette gamme de pressions.



**Figure 4.11** Spectres Raman de la phase CAS enregistrés in situ dans une cellule à enclumes de diamant, de 0 à 20 GPa.

On constate d'abord qu'une transition semble se produire à environ 15 GPa, avec l'apparition d'un épaulement net dans le pic à 620 cm<sup>-1</sup>. Cette caractéristique devra être expliquée et interprétée ultérieurement, notamment avec les modes de vibration appropriés. Ensuite, on s'aperçoit qu'à partir de 20 GPa, l'échantillon présente une forte et nette fluorescence. Nous avons vérifié que cette fluorescence n'était pas due au milieu transmetteur

de pression, en l'occurrence le sel KBr. Donc l'échantillon fluoresce entre 15 et 20 GPa : ceci peut être dû à l'apparition de défauts dans la phase CAS. Suite aux études décrites plus haut, il pourrait s'agir d'une signature du début de mouvement des atomes dans la phase CAS, avec création de lacunes. Ces hypothèses restent bien sûr à vérifier et à compléter.

### Stabilité de la phase CAS à haute pression

Je voudrais terminer ce chapitre présentant les résultats obtenus sur cette phase originale qu'est la phase CAS, en évoquant des travaux récents de Ishibashi et al. (2008) qui propose que la phase CAS se décompose en perovskite  $\text{CaSiO}_3$  alumineuse, corindon  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et stishovite  $\text{SiO}_2$  pour des pressions supérieures à 30 GPa et des températures de l'ordre de 2000 K. Ishibashi et al. (2008) proposent donc que le champ de stabilité de la phase CAS soit restreint à la partie supérieure du manteau inférieur terrestre. A noter qu'une autre étude récente (Akaogi et al., 2008) propose une telle décomposition pour la phase CAS. Cette étude s'appuie sur des calculs thermodynamiques : mais étant donné le manque de données thermodynamiques sur les phases du manteau à haute pression et haute température, ces calculs ne peuvent donner qu'une position approximative de la limite de dissociation de la phase CAS. Cependant Akaogi et al. (2008) n'exclut pas la possible présence de la phase CAS dans des basaltes partiellement fondus en subduction dans le manteau profond.

Au cours de nos études, nous avons pu observer que la structure de la phase CAS se maintenait jusqu'à des pressions de l'ordre de 50 GPa et des températures allant jusqu'à 2200 K. Ono et al. (2005) ont pu déterminer la compressibilité de la phase CAS jusqu'à 44 GPa. A noter que ces deux dernières études ont été réalisées avec des cristaux de CAS préalablement synthétisés à haute pression et haute température dans une presse multi-enclumes, tandis que Ishibashi et al. (2008) sont partis d'un gel pour préparer leurs cristaux de CAS. On peut

cependant dire que toutes ces études ne permettent pas de conclure définitivement sur le champ (P,T) de stabilité de la phase CAS : une étude spécifique est nécessaire pour statuer sur ce sujet. En revanche, on peut tout de même noter que ces résultats ne sont pas autant en désaccord que cela peut paraître : en effet, Ishibashi et al. (2008) ont observé la décomposition de la phase CAS seulement une fois, à 39 GPa et 2180 K, tandis que la synthèse de la phase CAS à partir de l'assemblage (Ca-perovskite + corindon + stishovite) a pu être reproduite plusieurs fois. Ceci pourrait simplement dire que la phase CAS d'une part, et que l'assemblage perovskite+corindon+ stishovite d'autre part, pourraient persister de manière métastable sur une gamme significative de pressions et températures.

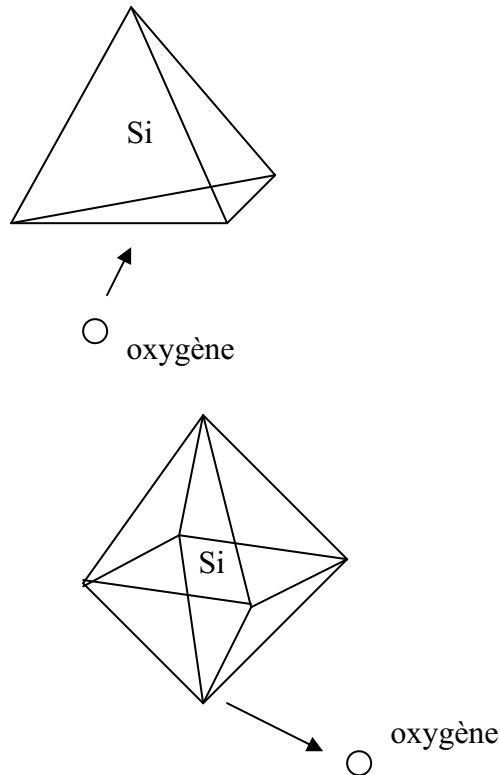
En ce qui concerne la présence de la CAS dans le manteau terrestre, cette phase est attendue dans les plaques lithosphériques en subduction. La phase CAS est connue pour se dissoudre dans les minéraux coexistant dans les plaques en subduction dans des conditions (P,T) en dessous du solidus (voir Guignot et Andrault, 2004; Perillat et al., 2006; Hirose et al., 1999). Cependant Hirose et Fei (2002) ont pu étendre le champ de stabilité de la phase CAS vers de plus hautes pressions, lorsque cette phase est en présence de silicates fondus. Hirose et al. (2004) a enfin pu conclure que la phase CAS pouvait être présente dans un basalte type MORB partiellement fondu, présent dans une plaque en subduction jusqu'au fond du manteau terrestre. Cette phase CAS serait donc un des derniers résidus solides présents dans les plaques fondues ayant plongé jusqu'à la frontière noyau-manteau.

## **Implications géodynamiques de la coordinence 5 du silicium dans le manteau terrestre**

Nous avons vu plus haut à quel point la coordinence du silicium était prépondérante dans les phases du manteau terrestre, le changement de coordinence de Si étant lié notamment à la discontinuité à 410 km de profondeur. Deux polyèdres majeurs sont présents dans les phases minérales du manteau : le tétraèdre  $\text{SiO}_4$  et l'octaèdre  $\text{SiO}_6$ . Suite à de nombreuses études citées plus haut, une troisième coordinence a été proposée pour le silicium : la coordinence 5. Les polyèdres associés et connus sont principalement la pyramide à base carrée et la bipyramide trigonale (qui peut être décrite comme 2 tétraèdres partageant une face). On sait que ce type de polyèdre est présent dans les verres et silicates fondus, à pression ambiante et aussi à haute pression. On sait aussi que les groupes  $\text{SiO}_5$  contribuent fortement à augmenter la mobilité des ions, facilitant ainsi les propriétés de transport des matériaux fondus qui les possèdent.

Qu'en est-il des phases de haute pression dont on sait maintenant qu'elles possèdent des atomes de silicium en coordinence 5 ? Dans quelle mesure et suivant quels mécanismes ce type d'espèces peut-il contribuer à améliorer leur propriétés de transport, et ainsi avoir des conséquences géodynamiques ? Pour répondre à ces questions, il faut revenir à la genèse de tels atomes de silicium pentacoordonnés. Deux mécanismes simples ont été proposés : 1 atome d'oxygène se rapproche et établit une liaison avec un tétraèdre  $\text{SiO}_4$  ; 1 atome d'oxygène sort du polyèdre de coordination d'un silicium placé dans un octaèdre. Ces deux mécanismes sont illustrés dans la figure ci-dessous.





**Figure 4.12** Représentations schématiques de la formation des groupes  $SiO_5$  à partir de tétraèdres  $SiO_4$  ou d'octaèdres  $SiO_6$ .

Dans les deux cas présentés ci-dessus, la formation de groupe  $SiO_5$  est directement liée à la création de lacunes d'oxygène. On sait que le taux de lacunes est un paramètre essentiel dans les phénomènes de diffusion solide. On peut rappeler une loi simple d'auto-diffusion, c'est-à-dire lorsqu'un atome A diffuse dans un cristal constitué partiellement ou totalement d'atomes A : on sait que la probabilité pour un atome de combler une lacune (donc de diffuser par un saut) est égale à la probabilité de trouver une lacune dans un site voisin multipliée par la probabilité de sauter dans cette lacune avec succès. Ainsi le coefficient d'auto-diffusion  $D_{ad}$  est donné par :

$$D_{ad} = N_L D_L \quad (1)$$

avec  $N_L$  fraction volumique de lacunes à l'équilibre à la température T et  $D_L$  coefficient de diffusion des lacunes.

On voit donc que la diffusion des espèces est directement liée au taux de lacunes dans le cristal. D'autre part, Poirier (1985) a montré que la concentration de lacunes peut s'écrire comme suit :

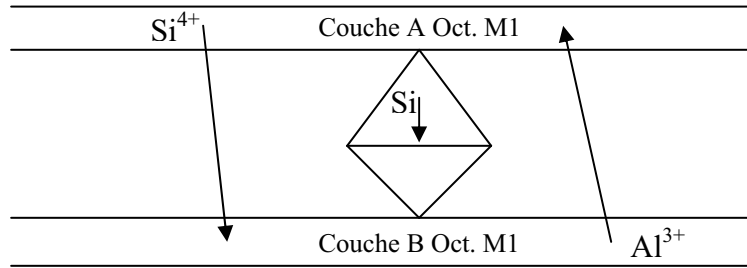
$$N_L = \exp ( - \Delta G_f / RT) \quad (2)$$

avec  $\Delta G_f$  correspondant à l'énergie libre de Gibbs de formation des lacunes.

La présence de groupes  $\text{SiO}_5$  dans un cristal pourrait donc contribuer à diminuer l'énergie de formation des lacunes d'oxygène et donc être directement liée à la formation de lacunes. On peut imaginer que la fraction volumique de lacunes soit proportionnelle à la fraction volumique d'atomes de silicium en coordinence 5. On peut alors écrire une formule du type :

$$D_{ad} = m N_{\text{Si}5} D_L \quad \text{avec } m = \text{constante} \quad (3)$$

Dans le cas de la phase CAS, l'histoire est un petit peu plus particulière : en effet la formation de groupe  $\text{SiO}_5$  serait due à un déplacement d'atome Si qui se rapprocherait d'un 5<sup>ème</sup> atome d'oxygène. De plus les calculs ab initio montrent que ce déplacement n'est possible que si des atomes Al et Si sont échangés entre deux couches parallèles juxtaposées. La formation de groupe  $\text{SiO}_5$  est possible par une réduction des répulsions entre couches successives, et est donc fortement liée à des équilibres et déséquilibres de répartitions de charges. On sait aussi que la répartition des charges influence grandement les propriétés de transport des espèces dans un cristal. C'est plutôt ce type de mécanisme qui est privilégié dans la phase CAS.



**Figure 4.13** Représentation schématique des mouvements d'atomes accompagnant la formation de  $\text{SiO}_5$  dans la phase CAS à haute pression.

A pression ambiante, la phase CAS présente une couche A d'octaèdres M1 avec en moyenne 2 Si + 1 Al et une couche B (d'octaèdres M1) adjacente avec en moyenne 3 Al. La couche A est caractérisée par une charge globale  $11+$ , tandis que la couche B a une charge globale  $9+$ . Avec la pression, 1 atome Si passe de A vers B et 1 atome Al passe de B vers A : il y a alors rééquilibrage des charges dans ces couches adjacentes, avec en moyenne 2 Al + Si par couche et une charge globale moyenne  $10+$ . On voit ici que sur les 36 atomes de la maille, 4 atomes (2 Si dans les sites T, 1 Si et 1 Al dans les sites M1) sont concernés par la formation de groupes  $\text{SiO}_5$  : ainsi, 11% des atomes sont déplacés pour la formation des groupes  $\text{SiO}_5$ . Donc avec la pression on voit qu'il y a des mouvements d'atomes et des rééquilibrages de charges qui accompagnent le passage à des atomes de Si pentacoordonnés dans les sites T. On peut donc s'attendre à ce que la formation de groupe  $\text{SiO}_5$  soit accompagnée de déformations dans la CAS qui pourraient améliorer les propriétés de transport de ce minéral.

Dans tous les cas, les coefficients de diffusion des espèces présentes dans les cristaux augmentent en présence de groupe  $\text{SiO}_5$ . Que ce soit pour les lacunes ou pour les atomes, il existe une loi simple donnant la distance moyenne  $x$  parcourue en un temps  $t$ , en fonction du coefficient de diffusion  $D$  :

$$x \propto (D \cdot t)^{1/2} \quad (4)$$

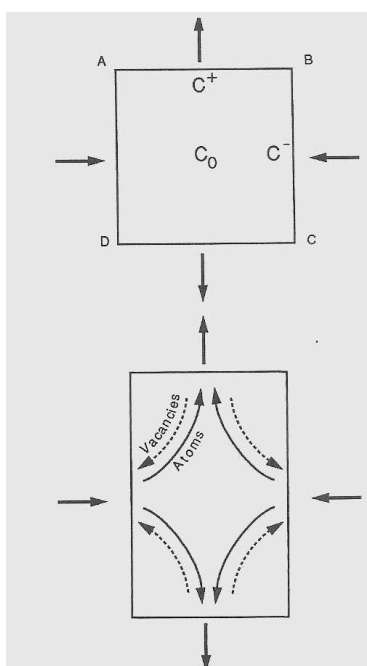
Ainsi plus le taux de lacunes est grand, plus les espèces migrent sur de longues distances, participant ainsi à la déformation du matériau. En effet, les propriétés mécaniques des roches du manteau sont directement influencées par les propriétés de transport des espèces présentes. On sait que les matériaux du manteau terrestre se déforment plastiquement par un mécanisme Newtonien de diffusion par fluage : la déformation par fluage est due au transport de matière par déplacement de défauts type lacunes, les mouvements de matière et de lacunes se faisant dans des directions opposées (Poirier, 2000).

On peut exprimer la viscosité de solides, comme pour les fluides, comme suit :

$$\eta = \sigma / (d\varepsilon/dt) \quad (5)$$

avec  $\sigma$  = contrainte de cisaillement appliquée,  $d\varepsilon/dt$  = taux de déformation par cisaillement.

Comme le montre cette figure empruntée à Poirier (2000), dans le cristal (type cube d'arête  $d$ ) les lacunes (vacancies) se déplacent des faces en tension (concentration de lacunes  $C^+$ ) vers les faces en compression (concentration de lacunes  $C^- < C^+$ ). Les atomes suivent le chemin inverse.



**Figure 4.14** Schéma du principe du fluage par processus diffusif. Les lacunes (vacancies) migrent des surfaces en tension ( $C^+$ ) vers les faces en compression ( $C^-$ ). La matière (atomes) suit le chemin

Sans rentrer dans le détail, et en passant par les lois de diffusion de Fick, on arrive alors à l'expression suivante :

$$d\varepsilon/dt = (\alpha D_{ad} \sigma V) / (d^2 k T) \quad (6)$$

où  $\alpha$  est une constante géométrique,  $D_{ad}$  le coefficient d'auto-diffusion,  $\sigma$  la contrainte de cisaillement,  $V$  le volume atomique,  $d$  l'arête du cube-cristal,  $k$  la constante de Boltzman,  $T$  la température en kelvins.

A partir de l'équation (5), on peut alors exprimer la viscosité en fonction du coefficient d'auto-diffusion :

$$\eta = (d^2 R T) / (\alpha D_{ad} V) \quad (7)$$

On voit ici que plus le coefficient d'auto-diffusion est grand, plus la viscosité sera faible, et donc plus le solide pourra se déformer et aura de meilleures propriétés de transport.

Il est clair qu'il est difficile de quantifier l'effet du taux de lacunes et des coefficients de diffusion des lacunes sur les propriétés de transport des matériaux. Au regard des équations mentionnées plus haut, on voit cependant que le lien est net entre le nombre de lacunes et la diffusion des espèces dans un matériau, et que si la diffusion des espèces est augmentée, cela a une incidence directe sur la déformabilité du matériau et ses propriétés rhéologiques : le matériau se déformera plus facilement et pourra donc être plus facilement transporté. On a vu aussi que dans la plupart des cas, la formation de groupes  $SiO_5$  s'accompagnait de formation de lacunes, donc d'une plus grande diffusion des espèces, d'une plus grande déformabilité et un transport facilité. Le cas de la phase CAS est particulier, puisqu'un site pentacoordonné existe à l'origine dans sa structure cristalline, et c'est la pression qui fait se déplacer des atomes et rééquilibrer les charges au sein de la phase. Donc pour générer des groupes  $SiO_5$ , la phase CAS doit se déformer et donc pouvoir être transportée plus facilement.

On peut enfin noter qu'avec la phase CAS, un deuxième type de polyèdre est proposé pour une phase de haute pression présente dans le manteau terrestre. Ce site particulier bipyramide trigonale est présent dans une phase silicatée riche en calcium, tout comme la première phase présentant des atomes de silicium en coordinence 5 à haute pression ( $\text{CaSi}_2\text{O}_5$ ). A noter que dans la phase CAS portée à haute pression, la bipyramide trigonale se forme par déplacement de différents atomes (Si, Al et sans doute dans une moindre mesure O). Mais il est tout à fait envisageable d'observer dans d'autres phases du manteau terrestre, la formation d'un tel polyèdre  $\text{SiO}_5$  par ajout d'un atome d'oxygène à un tétraèdre  $\text{SiO}_4$ , comme cela a été prédit dans la sillimanite  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  (Oganov et al., 2001) et le quartz  $\text{SiO}_2$  (Badro et al., 1996). On remarque aussi que la gamme de pressions des transitions (observées et prédites) conduisant à la formation de groupes  $\text{SiO}_5$ , est relativement limitée : elle s'étend sur une plage de pressions intermédiaires allant d'environ 12 GPa à 35 GPa. Elle couvre donc la zone de transition du manteau supérieur et le haut du manteau inférieur (200 premiers kilomètres). On sait que cette zone est caractérisée par le changement de coordinence du silicium qui passe alors de 4 à 6 : il n'est donc pas étonnant que la coordinence 5 intermédiaire pour le silicium soit observée ou prédite dans cette partie du manteau terrestre.

Cette étude est aussi ici un bon exemple de l'importance des études des matériaux du globe à une échelle microscopique. On voit que des propriétés macroscopiques telles que la rhéologie, trouvent leur origine dans la structure cristalline à l'échelle microscopique. Il est donc essentiel d'étudier les matériaux du globe par des méthodes de minéralogie physique, et les résultats ainsi obtenus doivent alors être confrontés aux modèles géophysiques de Terre. C'est de ce type de confrontation que notre connaissance du globe progressera.

*Article.* **Phase relations for  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$   
(anorthite composition) in the system  
 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  at 14 GPa.**

Gautron, L., Kesson; S.E., and Hibberson, W.O. (1996)  
Physics of the Earth and Planetary Interiors, 97, 71-81.

## Phase relations for $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (anorthite composition) in the system $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ at 14 GPa

L. Gautron<sup>\*</sup>, S.E. Kesson, W.O. Hibberson

*Research School of Earth Sciences, Australian National University, Canberra, A.C.T. 0200, Australia*

Received 23 November 1995; accepted 29 February 1996

### Abstract

Multi-anvil experiments at 14 GPa and 1500°C reveal that  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  (anorthite composition) undergoes subsolidus disproportionation into grossular  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ , stishovite  $\text{SiO}_2$  and a calcium aluminosilicate phase of composition  $\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{11}$ . This last phase (CAS) was first synthesised by Irifune et al. (1994, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 126: 351–368) in a continental crust composition, at  $P, T$  conditions appropriate for the Transition Zone. In the system  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , a new three-phase assemblage (grossular + stishovite + CAS) encountered at 14 GPa replaces the grossular + stishovite + kyanite assemblage known to be stable at around 10 GPa because of an univariant reaction between grossular and kyanite that yields stishovite and CAS. By 1600°C another univariant reaction between grossular and stishovite produces CAS plus liquid. Schreinemakers' analysis suggests that, given Ca, Al-rich lithologies, the CAS phase should be stable at transition-zone pressures.

### 1. Introduction

High-pressure phase relations in the key ternary system  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  are still largely unknown. Nevertheless, these fundamentals provide essential background for our understanding of the nature and dynamics of the deep mantle and of various subducted lithologies. This study accordingly focuses on a portion of the system containing the  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  composition, which corresponds to that of anorthite, the end-member plagioclase feldspar. The anorthite

structure possesses a relatively low density ( $2.76 \text{ g cm}^{-3}$ ) because of its open structure in which Si and Al occupy tetrahedrally coordinated sites. Thus at  $P, T$  conditions around 3.5 GPa and 1350°C, anorthite is destabilised in favour of a denser assemblage of grossular  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ , kyanite  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  and quartz  $\text{SiO}_2$ . This disproportionation has been thoroughly documented by several workers (Boyd and England, 1961; Hays, 1966; Hariya and Kennedy, 1968; Goldsmith, 1980). Moreover, Reid and Ringwood (1969) established that by 10 GPa, stishovite has replaced quartz as the stable silica polymorph in the three-phase assemblage. (Coesite will have been the stable polymorph over an intermediate pressure regime.)

The assemblage of grossular, kyanite and stishovite nevertheless may not persist at transition-

<sup>\*</sup> Corresponding author present address: Laboratoire de Physique et Mécanique des Géomatériaux, Université de Marne-la-Vallée, 2, rue de la butte verte, 93166 Noisy le Grand Cedex, France.



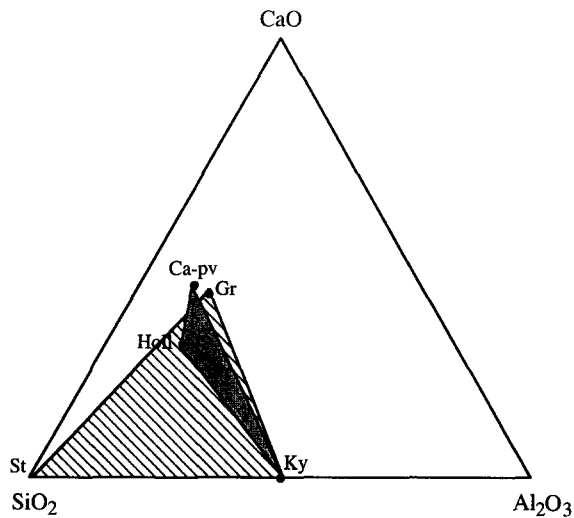


Fig. 1. Plausible three-phase assemblages corresponding to the high-pressure disproportionation products of  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  (anorthite composition) are shown in context in the ternary system  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ . The shaded field delineates the assemblage grossular (Gr) + kyanite (Ky) + stishovite (St), encountered by Reid and Ringwood (1969) at 10 GPa, 900°C, and the stippled field illustrates the three-phase assemblage [aluminous Ca-perovskite (Ca-pv) + Ca-Al silicate phase with a hollandite-like structure (Holl) + kyanite (Ky)] reported by Gautron and Madon (1994) from diamond anvil cell experiments at 17.5 GPa.

zone pressures. Indeed, Gautron and Madon (1994) recently encountered a novel and unexpected three-phase assemblage in diamond anvil cell experiments at 17.5 GPa. They found that their anorthite starting material had disproportionated into an assemblage of kyanite  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ , aluminous  $\text{CaSiO}_3$  perovskite of composition  $(\text{Ca}_{0.8}, \text{Al}_{0.2})(\text{Si}_{0.8}, \text{Al}_{0.2})\text{O}_3$  and a Ca-Al silicate phase with a hollandite-like structure and a composition  $\text{Ca}_{1.33}\text{Al}_{1.33}\text{Si}_{2.33}\text{O}_8$ . These contrasting relationships are illustrated diagrammatically in Fig. 1.

Gautron and Madon (1994) estimated that their experimental temperatures may have been as high as 2000°C, well above those in the earlier experiments described above. Thus it is tempting to attribute the appearance of an aluminous Ca-perovskite + hollandite + kyanite assemblage to stabilisation under the higher temperatures attained in the diamond anvil experiments, possibly via a reaction between grossular and stishovite to give aluminous Ca-perovskite and hollandite. Nevertheless, there are some

serious inconsistencies that need to be addressed. For example, the reported presence of kyanite at 17.5 GPa is difficult to reconcile with the results of a recent multi-anvil study by Irifune et al. (1995), which showed that kyanite should disproportionate to corundum and stishovite at about 13.5 GPa, given temperatures in the vicinity of 2000°C.

We have accordingly carried out an experimental investigation of phase relations in a portion of the system  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , using  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  starting materials, and a multi-anvil apparatus to provide pressures of 14 GPa and controlled temperatures of 1400–1600°C. Our experimental results and theoretical phase relations in this ternary system at transition-zone pressures.

## 2. Experimental details

### 2.1. Starting materials

A reactive oxide mixture of  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  composition was prepared following standard procedures used in our laboratory. Using this mixture, we prepared several different starting materials, all of which possess the bulk composition  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ :

1. a crystalline anorthite, made by pelletising the oxide mix and firing at 900°C for 1 h. Its structure was confirmed by X-ray diffraction.
2. A glass of  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  composition, prepared by melting the oxide mixture on a platinum strip. Its composition and homogeneity were confirmed by electron probe microanalysis.
3.  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  glass with 15–20 wt. % of seeds of a high-pressure assemblage (grossular + kyanite +  $\text{SiO}_2$ ) earlier synthesised in a piston-cylinder apparatus at 4.0 GPa and 1200°C (Run 8478). The bulk composition of the seeding material is  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , as is the bulk composition of the seeded composite.
4.  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  glass with 15–20 wt. % of seeds of a high-pressure assemblage (grossular + calcium aluminosilicate phase + stishovite) earlier synthesised in a multi-anvil apparatus at 14 GPa and 1400°C (Run MA723). The bulk composition of the seeding material is again  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ .

## 2.2. Experimental techniques

High-pressure experiments were performed with an MA8-type apparatus, which was driven by truncated split-sphere guide blocks and a 1200 ton uniaxial press (Ohtani et al., 1987). Tungsten carbide anvils, with corner truncations of 3.5 mm, were used in all experiments. Pressure calibrations against press load and at high temperature have been described elsewhere (Akaogi et al., 1984; Irifune et al., 1986). Uncertainties in pressure are within  $\pm 0.5$  GPa. Furnaces were pressed from a mixture of powdered tungsten carbide and diamond. Temperatures were measured by  $W_{97}Re_3$ – $W_{75}Re_{25}$  thermocouples very close to the capsules. Temperature uncertainties are within  $\pm 50^\circ C$ , as established by Irifune and Hibberson (1985). Samples were first raised to high pressure, then brought to high temperature for the required duration. Quenching was achieved by shutting off the power supply and the system was then slowly decompressed over a period of about 12 h. Samples recovered from high-pressure, high-temperature conditions have been observed by electron probe, scanning electron microscopy (SEM), analytical transmission electron microscopy (ATEM) and X-ray diffraction (XRD).

## 2.3. Experimental methods

The starting materials were dried overnight at  $100^\circ C$ , and sealed in platinum capsules. In most of the runs, we used a double-capsule assembly, with one capsule containing crystalline anorthite, the other filled with  $CaAl_2Si_2O_8$  glass. The capsules were small enough (each about 1.0 mm long) that pressure and temperature gradients should have been negligible.

In some other runs, we used one capsule with a  $CaAl_2Si_2O_8$  glass mixed with 15–20 wt. % of seeds of high-pressure products of disproportionation of the  $CaAl_2Si_2O_8$  composition, earlier synthesised in piston-cylinder or multi-anvil apparatus runs (see Section 2.2). The motivation for seeding was to facilitate nucleation and growth of crystals large enough to be readily analysed by electron microprobe, especially grossular, which is notoriously slow to nucleate. We reiterate that all seeding materials possessed  $CaAl_2Si_2O_8$  composition. Thus, all exper-

iments, irrespective of the structural state or seeded nature of their starting material, were conducted with  $CaAl_2Si_2O_8$  composition.

Almost all starting materials were dried overnight at about  $100^\circ C$  to avoid any reaction which could lead to the formation of hydrous high-pressure phases. However, in one run (MA725), we deliberately did not dry the starting materials: the objective was to allow traces of moisture present to facilitate chemical reactions and the growth of crystals large enough to be readily analysed by electron probe.

## 3. Experimental results and discussion

### 3.1. Mineralogy

A series of preliminary experiments (PC8475, PC8476, PC8478) were carried out in a piston-cylinder apparatus, at the conditions documented in Table 1 to synthesise starting materials for subsequent multi-anvil experiments. Multi-anvil runs (MA723, MA725, MA735, MA738) utilised either twin-capsule assemblies with complementary glass and anorthite starting materials, in keeping with the rationale presented in the preceding section, or alternatively a single charge of seeded glass. All experiments were conducted at 14 GPa. The product assemblage at  $1400^\circ C$  (MA723) was too fine grained for microprobe analysis. However, X-ray diffraction revealed diagnostic lines for grossular and stishovite, plus additional lines corresponding to those of a new calcium aluminosilicate phase (CAS) (Table 2). This latter phase,  $CaAl_4Si_2O_{11}$ , was first encountered by Irifune et al. (1994), and its structure and unit cell have been extensively investigated by Gautron et al. (1996). An analogous run at  $1600^\circ C$  (MA725) yielded identical results, even though, to facilitate grain growth, we deliberately refrained from drying the starting materials.

Further confirmation of the nature of the equilibrium subsolidus assemblage was provided by Run MA738 at  $1500^\circ C$ . Its starting material comprised  $CaAl_2Si_2O_8$  glass seeded with 15–20 wt. % of the grossular + stishovite + CAS assemblage earlier synthesised in MA723. The product assemblage again comprised grossular + stishovite + CAS, but as a result of seeding its mean grain size was enhanced

Table 1  
Experimental conditions and results

Run no.	Starting materials		Temperature (°C)	P (GPa)	Time (min)	Sample dried at 100°C overnight	Products	
	Capsule 1	Capsule 2					Capsule 1	Capsule 2
PC8475	CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> glass	CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> anorthite	1200	3.0	60	yes	anorthite	anorthite
PC8476	CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> glass	CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> anorthite	1200	3.3	60	yes	anorthite	anorthite
PC8478	CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> glass	CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> anorthite	1200	4.0	60	yes	Gr + SiO <sub>2</sub> + Ky	Gr + SiO <sub>2</sub> + Ky
MA723	CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> glass	CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> anorthite	1400	14	30	yes	(Gr + St + CAS)*	(Gr + St + CAS)*
MA738	CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> glass seeded with + 15–20 wt.% (Gr + St + CAS)		1500	14	120	yes	Gr + St + CAS	Gr + St + CAS
MA735	CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> glass seeded with + 15–20 wt.% (Gr + St + CAS)		1600	14	120	yes	High T	CAS + liquid
MA725	CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> glass	CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> anorthite	T gradient 1600	14	30	deliberately not	Intermediate T Subsolidus	CAS + Gr + liquid Gr + St + CAS (Gr + St + CAS)*

\*, too fine grained for electronprobe microanalysis.  
Gr, grossular; St, stishovite; CAS, CaAl<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>11</sub>; Ky, kyanite.

Table 2  
X-ray powder diffraction data for  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  composition at 14 GPa, 1500°C

Observed <sup>a</sup>		CAS Phase <sup>b</sup>		Grossular <sup>c</sup>			Stishovite <sup>d</sup>		
d	I/I <sub>100</sub>	d <sub>obs</sub>	I/I <sub>100</sub>	d <sub>cal</sub>	I/I <sub>100</sub>	(hkl)	d <sub>cal</sub>	I/I <sub>100</sub>	(hkl)
3.170	60			2.959	25	(400)	2.959	100	(110)
2.960	80								
2.775	40								
2.725	20								
2.640	100	2.628	100	2.647	100	(420)			
2.500	80	2.487	60	2.524	11	(332)			
2.425	20			2.417	20	(422)			
2.325	20			2.321	18	(431)			
2.250	30						2.245	18	(101)
2.160	20	2.159	40	2.162	17	(521)			
2.100	20			2.093	4	(440)			
2.050	100	2.048	100						
1.980	20						1.981	35	(111)
1.920	80			1.921	25	(611)			
1.875	30			1.872	2	(620)	1.870	14	(210)
1.718	20			1.710	17	(444)			
1.638	30			1.643	25	(640)			
1.570	100	1.572	100	1.581	50	(642)			
1.545	30	1.547	60				1.530	50	(211)

<sup>a</sup> The lines in this pattern other than those for grossular, stishovite (and quartz) belong to CAS (reference: O'Neill et al. unpublished data, 1996).

<sup>b</sup> d(obs) and I/I<sub>100</sub> as reported for the CAS phase by Irifune et al. (1994).

<sup>c</sup> d-values for grossular were calculated using the lattice parameter ( $a = 11.850 \text{ \AA}$ ) determined by the back reflections, and the intensities correspond to those listed in ASTM for grossular.

<sup>d</sup> d-values for stishovite were calculated using the lattice parameters ( $a = 4.179 \text{ \AA}$ , and  $c = 2.665 \text{ \AA}$ ) determined by the back reflections, and the intensities are those listed in ASTM for stishovite.

(approximately  $5 \mu\text{m}$ ), so that SEM and electron probe microanalyses of all coexisting phases could be obtained (Table 3 columns 1–3).

The starting material for Run MA735 (14 GPa, 1600°C) likewise comprised  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  glass seeded with 15–20 wt. % of the finely ground prod-

Table 3  
Analyses of coexisting phases produced by disproportionation of  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  at 14 GPa, 1500°C (run MA-738), and 14 GPa, 1600°C (run MA-735)

	14 GPa, 1500°C			14 GPa, 1600°C		
	CAS	Gr	St	CAS	Gr	St
$\text{SiO}_2$	32.52	39.79	94.57	32.31	38.95	94.41
$\text{Al}_2\text{O}_3$	52.16	22.89	3.58	53.29	22.12	2.65
CaO	15.05	36.43	-	14.27	35.96	-
Total	99.73	99.11	98.15	99.87	97.03	97.06
No of Oxygens	11	12	2	11	12	2
Si	2.063	3.002	0.962	2.042	3.001	0.977
Al	3.901	2.035	0.043	3.968	2.009	0.034
Ca	1.023	2.944	-	0.966	2.970	-
Sum	6.987	7.981	1.005	6.976	7.980	1.011

CAS, calcium aluminosilicate phase  $\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{11}$ ; Gr, grossular; St, stishovite.

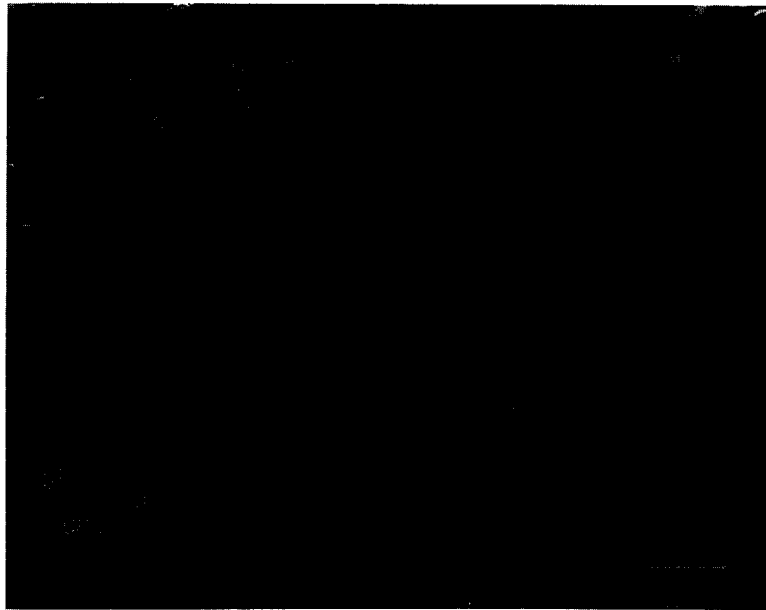


Fig. 2. Back-scattered electron image of the three texturally distinct regions present in Run MA-735 (14 GPa, nominally 1600°C). These regions reveal that a temperature gradient extended across the sample. The region at the bottom left consists of the subsolidus assemblage grossular + stishovite + CAS, whereas the two others have undergone melting: at relatively lower temperature, grains of CAS and grossular are surrounded by quenched products of a former liquid (top left), whereas at higher temperature only CAS coexists with the liquid (right). Gr, Grossular; St, stishovite; CAS, CAS phase; Liq, liquid. Scale bar corresponds to 30  $\mu\text{m}$ .

ucts of MA723. In this case, the run products were remarkably large crystals, with 10–50  $\mu\text{m}$  dimensions, which were generally well formed, chemically

homogeneous, and permitted good-quality microanalyses to be obtained by both electron microprobe and SEM.

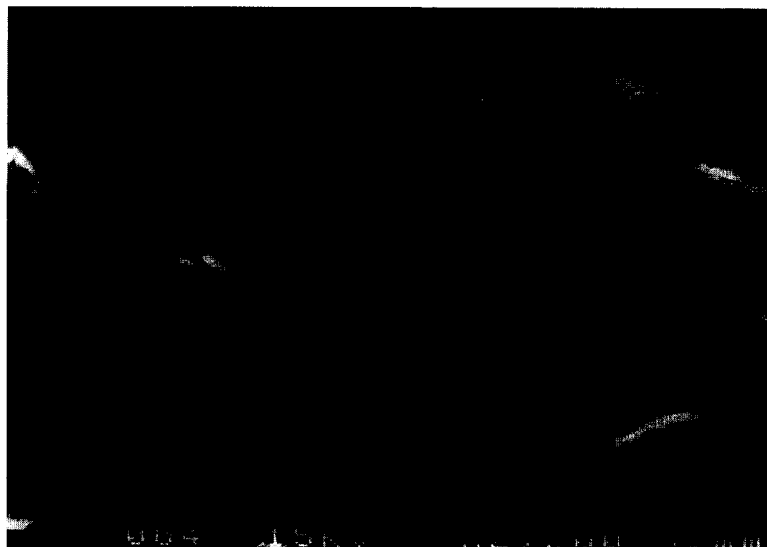


Fig. 3. Back-scattered electron image of crystals of the CAS phase synthesised at 14 GPa and 1600°C. Interstitial regions with fibrous microstructure correspond to the quench products of former liquid. Scale bar corresponds to 10  $\mu\text{m}$ .

Scanning electron photomicrographs reveal that Run MA735 at 14 GPa and (nominally) 1600°C has undergone melting, and that a temperature gradient extended across the sample. We observe three texturally distinct regions in Fig. 2:

1. at the bottom left, we find a subsolidus (or near-solidus) three-phase assemblage composed of grossular  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ , stishovite  $\text{SiO}_2$  and CAS. Stishovite forms large elongated crystals (from 50 to 90  $\mu\text{m}$  in length) whereas grossular and CAS are each about 10–20  $\mu\text{m}$  in size, and contain small inclusions of  $\text{SiO}_2$ .
2. At the top left, the sample has undergone melting. Well-formed grains of CAS and grossular are surrounded by a mesostasis of quenched former liquid with a fibrous microstructure.
3. The dark grey zone on the right-hand side of Fig. 2 corresponds to the region of the charge which has experienced the highest temperature. Here we find only well-formed grains of CAS surrounded by a mesostasis of quenched former liquid (see also Fig. 3), which exhibits a fibrous microstructure; grossular is absent.

### 3.2. Phase chemistry

The composition of the CAS phase, as well as those of coexisting grossular and stishovite, were obtained by electron microprobe and SEM, and are presented in Table 3 (Columns 4–6). Table 4 compares the composition of the CAS phase synthesised in this study with that reported by Irifune et al. (1994). The most obvious differences are the minor element inventory of the latter, along with its low analytical totals which are suggestive of structural  $\text{OH}^-$ . These differences reflect the fact that Irifune et al. (1994) were operating in a multicomponent system (model continental crust), and under hydrous conditions. Our own experiments, in contrast, are confined to the anhydrous ternary system  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . It is noteworthy that the X-ray diffraction lines for CAS in both systems are essentially identical. This raises the question of whether it is possible to have the same structure and unit cell dimensions for a phase irrespective of structural  $\text{OH}^-$ .

We could not obtain accurate quantitative analy-

Table 4

Comparative analyses of the CAS phase, obtained from a  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  composition (this study), and from a continental crust composition (Irifune et al., 1994)

	This study		Irifune et al. (1994)		
	14 GPa 1500°C run MA-738	14 GPa 1600°C run MA-735	17.5 GPa 1500°C run MA-679	21 GPa 1500°C run MA-676	24 GPa 1500°C run MA-683
$\text{SiO}_2$	32.52	32.31	35.58	35.23	36.34
$\text{TiO}_2$	–	–	0.58	0.58	0.16
$\text{Al}_2\text{O}_3$	52.16	53.29	46.20	45.79	46.28
CoO	–	–	0.22	0.61	0.56
CaO	15.05	14.27	10.25	10.19	11.06
$\text{Na}_2\text{O}$	–	–	0.35	0.48	0.48
$\text{K}_2\text{O}$	–	–	0.94	0.73	0.82
Sum	99.73	99.87	94.12	93.61	95.71
No of Oxygens	11	11	11	11	11
Si	2.063	2.042	2.362	2.354	2.379
Ti	–	–	0.028	0.029	0.008
Al	3.901	3.968	3.614	3.606	3.570
Co	–	–	0.011	0.032	0.029
Ca	1.023	0.966	0.729	0.730	0.776
Na	–	–	0.044	0.062	0.061
K	–	–	0.078	0.062	0.069
Sum	6.987	6.976	6.866	6.875	6.892

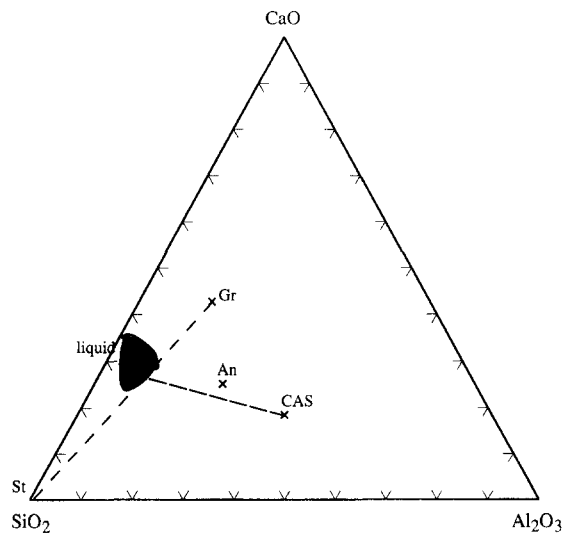


Fig. 4. At 14 GPa and 1600°C, in the ternary system, grossular (Gr) and stishovite (St) react to produce the CAS phase and liquid. Our best attempts at microprobe analyses of the quenched liquid are shown as filled circles. The three distinct regions observed in Run MA735 (see Fig. 2) are the results of a temperature gradient across the sample. At intermediate temperature, the products consist of liquid + CAS + grossular, whereas at higher temperature, only CAS and liquid coexist: this means that the composition of the liquid is changing with temperature. The composition of the high-temperature liquid must therefore lie at the termination of a line passing from CAS and through or just below  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ .

ses of the liquid phase in above-solidus runs because of its quenched microstructure. However, it is evident from our attempts at bulk analyses that these quenched liquid regions possess a very low  $\text{Al}_2\text{O}_3$  content such that the bulk composition of the liquid would lie in the shaded field of Fig. 4.

Stishovite contains a significant amount of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (2–4 wt. %) in solid solution both at 1500°C and 1600°C, as well as significantly low totals (97–98 wt. % oxides) in the electron probe microanalyses. This could be attributed to structural  $\text{OH}^-$ , despite our best attempts to keep the system dry. It should be noted, however, that our X-ray data were totally consistent with those of the reference stishovite, as listed in the American Society for Testing and Materials (ASTM) tables. Thus, neither  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nor  $\text{OH}^-$  (if present) are causing any significant changes in unit cell volume.

A previous study (Pawley et al., 1993) has shown that stishovite can take hydrogen into solid solution

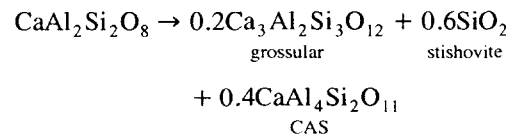
(this equals structural  $\text{OH}^-$ ) via a coupled substitution involving aluminium ( $[\text{SiO}_6]^{8-} = [\text{AlO}_5\text{OH}]^{8-}$ ). If 3 wt. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  enters the structure as the  $\text{Al}(\text{OOH})$  substitution, then the water content of stishovite would be 0.5 wt. %  $\text{H}_2\text{O}$ , insufficient to account for the low total of 97–98 wt. % oxides.

### 3.3. Phase equilibria at 2–4 GPa

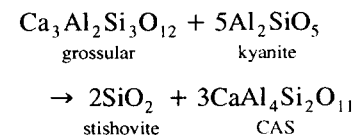
Our piston-cylinder runs are broadly consistent with the pioneering studies by Boyd and England (1961), Hays (1966) and Hariya and Kennedy (1968) on the high-pressure stability of anorthite. However, we found that at 1200°C, anorthite  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  required somewhat higher pressure (4.0 GPa) to break down to grossular  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  + kyanite  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  +  $\text{SiO}_2$ . This compares with only 2.6 GPa in the experimental studies mentioned above. This discrepancy is attributed to the fact that our starting materials were not seeded with grossular. It is well known that this phase is sluggish to nucleate, and in the absence of grossular seeds, substantial overpressure can be required to initiate the breakdown reaction.

### 3.4. Phase equilibria at 12–14 GPa

This study shows that between 10 and 14 GPa, the assemblage grossular + stishovite + kyanite is no longer stable and is instead replaced by a new three-phase assemblage of grossular + stishovite + CAS. This disproportionation of the  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  composition is described below:



The products comprise approximately 17 mol % of grossular, 50 mol % of stishovite and 33 mol % of CAS. As kyanite disappears when CAS is stabilised, there must have been reaction between grossular and kyanite to yield CAS and stishovite:



The above reaction is illustrated by the alternative three-phase fields in Fig. 5. It is also consistent with the work by Irifune et al. (1994), who likewise found that kyanite disappeared when CAS appeared. Fig. 6 compares the products of the disproportionation of  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  in our experiments with the high-pressure phase assemblage obtained from a continental crust composition by Irifune et al. (1994). The latter assemblage has been projected into the ternary diagram  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ . The results of Irifune et al. (1994) are likewise consistent with reaction between garnet and kyanite giving stishovite and CAS.

MA735 at 14 GPa and 1600°C yielded quenched products of a former liquid. We propose that melting involves the following reaction:

grossular + stishovite  $\rightarrow$  CAS + liquid

As we noted above, there was a temperature gradient across the sample. At intermediate temperature, the products consist of liquid + CAS + grossular, whereas at higher temperature, with more extensive

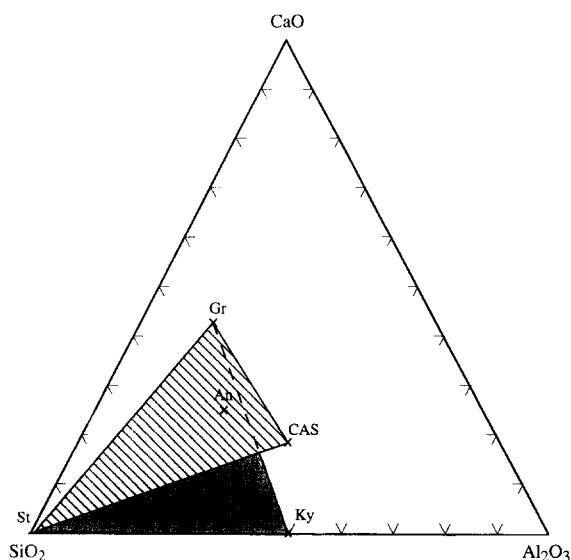


Fig. 5. Between approximately 3 and 10 GPa in the ternary system  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  (anorthite) disproportionates into a three-phase assemblage of grossular (Gr), kyanite (Ky) and a silica polymorph (which equals stishovite (St) at 10 GPa), as shown by the shaded field. With the disappearance of kyanite at approximately 12 GPa (Irifune et al., 1995), a new disproportionation assemblage is stabilised. At 14 GPa and by 1500°C,  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  instead disproportionates into grossular, stishovite and CAS phase (stippled field).

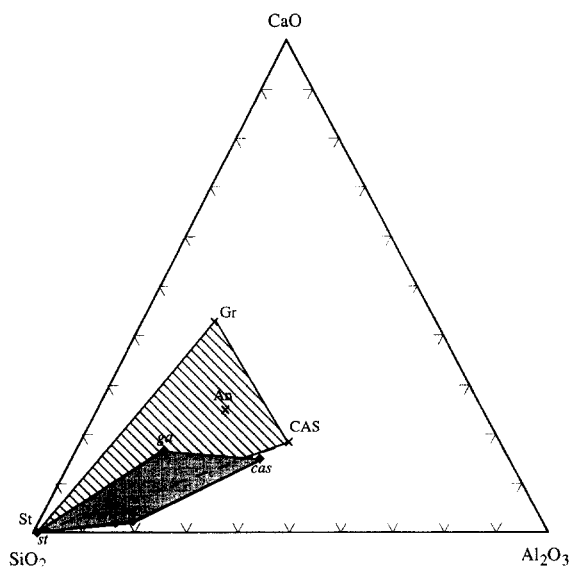


Fig. 6. The disproportionation products of  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  at 14 GPa and 1500°C (Gr+St+CAS) define the shaded three-phase field. By way of comparison, the phase assemblage obtained by Irifune et al. (1994), for a continental crust composition at 17.5 GPa and 1500°C, is projected onto  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (stippled field). The latter assemblage consists of K-hollandite (*holl*), clinopyroxene (*cpx*), majorite garnet (*ga*), stishovite (*st*) and the CAS phase (*cas*).

melting, only CAS and liquid are to be found (see Fig. 2). This means that the composition of the liquid is changing with temperature. The composition of the high-temperature liquid must therefore lie at the termination of a line passing from CAS and through or just below  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  (Fig. 4).

In the following discussion, we use the geometrical principles developed by Schreinemakers (Schreinemakers, 1915–1925; Zen, 1966), to construct a schematic  $P$ - $T$  projection at 12–14 GPa for part of the  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  system (Fig. 7). We can reasonably assume that there are at least two invariant points in this pressure range. Each of these invariant points involves a unique set of five phases: Point  $I_1$ —grossular, stishovite, kyanite, CAS phase and corundum; Point  $I_2$ —grossular, stishovite, kyanite, CAS phase and liquid.

The set of reactions around  $I_1$  presents a degeneracy because there is compositional collinearity between stishovite, kyanite and corundum. According to the coincidence rule, five curves then radiate from



the invariant point, but they have only four distinct slopes. The four relevant reactions are as follows:

(Ky) CAS = corundum + grossular + stishovite

(Cor) grossular + kyanite = CAS + stishovite

(St) CAS = corundum + grossular + kyanite

(Gross, CAS) kyanite = corundum + stishovite

Of all the above reactions, only the last one has been investigated experimentally (Irifune et al., 1995) such that its position in  $P,T$  space and its slope are known. It passes through  $1400^\circ\text{C}$  at about 13 GPa. Although we do not know the absolute positions of either  $I_1$  or  $I_2$  in  $P,T$  space, our analysis gives the relative geometry of the different reactions which emanate from these invariant points. Moreover, the slope of the reaction (Gross, CAS) is required to be steeper than those of the reactions (Cor) and (St).

The compositions of phases present at  $I_2$  do not

present any degeneracy, and thus involves five univariant reactions, as follows:

(Liq) grossular + kyanite = CAS + stishovite

(Ky) CAS + liquid = grossular + stishovite

(Gr) liquid + kyanite = CAS + stishovite

(St) CAS + liquid = grossular + kyanite

(CAS) liquid + kyanite = grossular + stishovite

None of these reactions has been studied experimentally, although the position of one reaction (Ky) can be approximated from the results of our study. We know that this reaction is encountered between  $1500$  and  $1600^\circ\text{C}$ , at 14 GPa, but its slope is unknown. The reaction (Liq), namely grossular + kyanite = CAS + stishovite, is common to  $I_1$  and  $I_2$ , and joins them together as shown in Fig. 7. Thus we see that the subsolidus thermodynamic stability field of CAS is bounded by (Ky) emanating from  $I_2$  and by (St) radiating from  $I_1$ .

In summary, our experiments and theoretical analysis indicate that the stability field for CAS is proba-

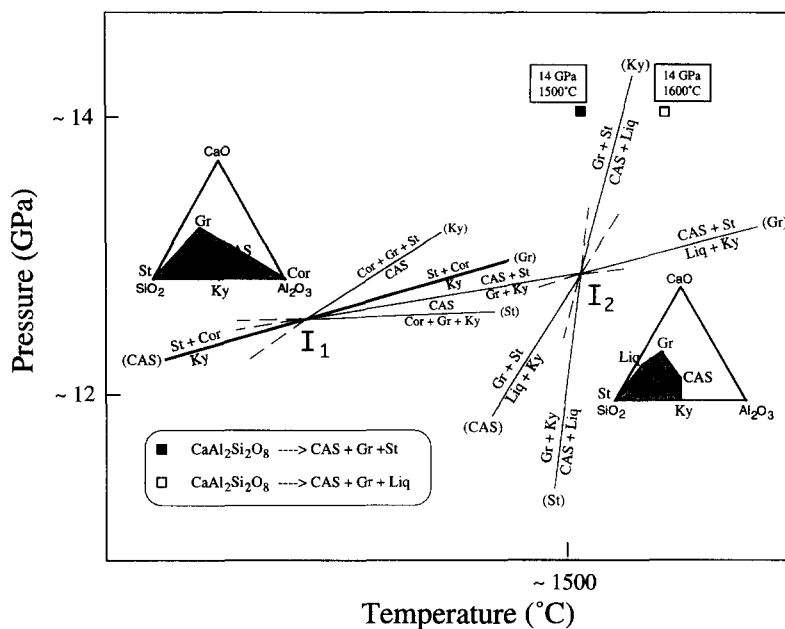


Fig. 7. Schematic  $P$ - $T$  diagram at 12–14 GPa for the system  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  showing the sets of univariant reactions emanating from two invariant points. The position and slope of the reaction marking the breakdown of kyanite to stishovite plus corundum (bold line) has been established by Irifune et al. (1995). The small ternary diagrams illustrate phase compatibility around the two invariant points  $I_1$  and  $I_2$ . The squares correspond to our experiments which bracket the reaction between Gr plus Stish to yield CAS plus liquid. Gr, Grossular; Ky, kyanite; St, stishovite; CAS, CAS phase; Cor, corundum; Liq, liquid.

bly restricted to depths corresponding to the Transition Zone, i.e. above about 12 GPa. As isotopic evidence suggests that significant quantities of terrigenous or plagioclase-rich lithologies may be transported by subduction-related processes at least as far as the Transition Zone, CAS should appear in the new high-pressure assemblage stabilised at these depths in these lithologies, particularly if temperatures are below those appropriate for the geotherm (see below). However, we expect that CAS is unlikely to persist to lower-mantle depths because of preferential stabilisation of denser calcium silicate perovskite.

It can also be seen in Fig. 7 that in this anhydrous ternary system, melting is encountered by 1600°C at approximately 14 GPa and at correspondingly lower temperatures at approximately 12 GPa. It follows that in a multicomponent Ca,Al-rich composition, particularly if volatile species such as water are present, melting may commence at much lower temperatures. Thus if plagioclase-rich lithologies are transported to Transition Zone depths and there encounter ambient mantle temperatures, partial melting can be expected. These liquids would not escape but would react and hybridise with their surroundings, thereby conferring 'crustal' trace element and isotopic signatures to mantle peridotite.

### Acknowledgements

We are indebted to T. Irifune for providing the X-ray diffraction data on the CAS phase, and D.H. Green and H.St.C. O'Neill for helpful discussions and useful comments. We wish also to acknowledge the invaluable technical assistance of N. Ware in high-pressure experiments and electron microprobe analyses. Thanks are also due to D. Vowles for his assistance in SEM analyses.

### References

- Akaogi, M., Ross, M.L., McMillan, P. and Navrotsky, A., 1984. The  $Mg_2SiO_4$  polymorphs (olivine, modified spinel and spinel): thermodynamic properties from oxides melt solution calorimetry, phase relations, and models of lattice vibrations. *Am. Mineral.*, 69: 499–512.
- Boyd, F.R. and England, J.L., 1961. Melting of silicates at high pressures. *Carnegie Inst. Washington Yearb.*, 60: 113–125.
- Gautron, L. and Madon, M., 1994. A study of the stability of anorthite in the  $P,T$  conditions of the Earth's transition zone. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 125: 281–291.
- Gautron, L., Fitz Gerald, J.D., Eggleton, R.A., Kesson, S.E. and Irifune, T., 1996. TEM investigation of the crystal structure of a new high-pressure calcium aluminosilicate phase  $CaAl_4Si_2O_{11}$ . *Am. Mineral.*, submitted.
- Goldsmith, J.R., 1980. The melting and breakdown reactions of anorthite at high pressures and temperatures. *Am. Mineral.*, 65: 272–284.
- Hariya, Y. and Kennedy, G.C., 1968. Equilibrium study of anorthite under high pressure and high temperature. *Am. J. Sci.*, 266: 193–202.
- Hays, J.F., 1966. Lime–alumina–silica. *Carnegie Inst. Washington Yearb.*, 65: 234–239.
- Irifune, T. and Hibberson, W.O., 1985. Improved furnace design for multi-anvil apparatus for pressures to 18 GPa and temperatures to 2000°C. *High Temp.–High Pressures*, 17: 575–579.
- Irifune, T., Sekine, T., Ringwood, A.E. and Hibberson, W.O., 1986. The eclogite–garnetite transformation at high pressure and some geophysical implications. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 77: 245–256.
- Irifune, T., Ringwood, A.E. and Hibberson, W.O., 1994. Subduction of continental crust and terrigenous and pelagic sediments: an experimental study. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 126: 351–368.
- Irifune, T., Kuroda, K., Minagawa, T. and Unemoto, M., 1995. Experimental study of the decomposition of kyanite at high pressure and high temperature. In: T. Yukutake (Editor), *The Earth's Central Part: Its Structure and Dynamics*. Terrapub, Tokyo, pp. 35–44.
- Ohtani, E., Irifune, T., Hibberson, W.O. and Ringwood, A.E., 1987. Modified split-sphere guidebook for practical operation of a multiple anvil apparatus. *High Temp.–High Pressures*, 19: 523–529.
- Pawley, A.R., McMillan, P.F. and Holloway, J.R., 1993. Hydrogen in stishovite, with implications for mantle water content. *Science*, 261: 1024–1026.
- Reid, A.F. and Ringwood, A.E., 1969. Six-coordinate silicon: high pressure strontium and barium aluminosilicates with the hollandite structure. *J. Solid State Chem.*, 1: 6–9.
- Schreinemakers, F.A.H., 1915–1925 In-, mono-, and divariant equilibria. *Koninkl. Ned. Akad. Wet.*, English edn., 18–28 (29 articles in this series).
- Zen, E-an, 1966. Construction of pressure–temperature diagrams for multicomponent systems after the method of Schreinemakers—a geometric approach. *US Geol. Surv. Bull.*, 1225: 1–56.

*Article.* **Structural characterization of  
the high-pressure phase  $\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{11}$ .**

Gautron, L., Angel, R.J., and Miletich, R. (1999)

Physics and Chemistry of Minerals, 27, 47-51.

## ORIGINAL PAPER

L. Gautron · R.J. Angel · R. Miletich

**Structural characterisation of the high-pressure phase  $\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{11}$** 

Received: 25 September 1998 / Revised, accepted: 10 May 1999

**Abstract** Single crystals of  $\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{11}$  were synthesised at 1,500 °C and 14 GPa in a multi-anvil press, and the structure of the phase determined by single-crystal X-ray diffraction at room conditions. The structure-type is that of the “hexagonal barium ferrites”. The space group of the average structure is  $P6_3/mmc$  and the cell parameters are  $a = 5.4223(4)$  Å,  $c = 12.7041(6)$  Å,  $V = 323.28(5)$  Å<sup>3</sup>, with  $Z = 2$ , and its density is  $3.905$  g cm<sup>-3</sup>, which is reasonable for a high-pressure aluminosilicate phase. The 22 oxygen and two calcium atoms within the unit-cell form an approximate hexagonal-close-packed array. Ten of the twelve octahedral interstices within this array that have only oxygen atoms for apices are filled with Si and/or Al. M1 octahedra share edges to form a spinel-like sheet of octahedra. The average bond length  $\langle \text{M1-O} \rangle = 1.833$  Å suggests mixed occupancy by Si and Al. The M1 octahedral sheets are linked by shared corners to pairs of face-sharing M2 octahedra containing Al, with  $\langle \text{M2-O} \rangle = 1.918$  Å. The remaining two cations of the unit-cell contents statistically occupy four tetrahedrally-coordinated interstices, which occur as face-sharing pairs. The average bond length for these sites (1.742 Å) suggests that they are occupied by Al, although Si occupancy cannot be excluded by the data. It is proposed that only one interstice of each pair is locally occupied, with the possibility of some short-range ordering of such occupancies. Complete long-range order leading to the acentric space group  $P6_3mc$  is excluded by the data, as is the possibility of the average structure being comprised of merohedral (0001) twins of  $P6_3mc$  symmetry.

**Key words** Crystal structure · Calcium aluminium silicate · Barium ferrite

**Introduction**

The new calcium aluminosilicate phase of composition  $\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{11}$  (named CAS phase) was first observed by Irifune et al. (1994) in a continental crust composition equilibrated at  $P$ ,  $T$  conditions of the Transition Zone. This study revealed that the CAS phase could be present in the upper mantle as a product of the recycling of crustal materials into the mantle via subduction.

Gautron et al. (1996) also encountered this phase amongst the transformation products of  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  (anorthite composition) at 14 GPa and 1,500 °C. The crystal structure of the CAS phase was investigated by transmission electron microscopy (TEM) (Gautron et al. 1997). This study showed that the CAS phase has a hexagonal unit cell with lattice parameters  $a = 5.4$  Å and  $c = 12.7$  Å, and its space group is either  $P6_3mc$ ,  $P6_2c$  or  $P6_3/mmc$ . A model based upon published refinements of hexagonal Ba-ferrites (Cadée and Ijdo 1984; Obradors et al. 1983) was proposed for the structure of this phase: according to this model (space group  $P6_3/mmc$ ), some Si would be five-fold coordinated in a trigonal bipyramidal site, which is very interesting since we know that in general silicates are built up with four-fold or six-fold coordinated Si at low and high pressures respectively. Silicon coordinated by five oxygen atoms is believed to play a central role in many dynamic processes that occur in silicates, and this structural feature is not normally found in crystalline phases: only Angel et al. (1996) have shown the presence of such pentacoordinate silicon in the crystalline silicate  $\text{CaSi}_2\text{O}_5$ .

The present paper reports the results of a single-crystal X-ray diffraction study on quenched single crystals of the CAS phase synthesised in a multi-anvil press at 14 GPa and 1,500 °C. The crystal structure has been refined and the previously proposed hexagonal Ba-ferrites model appears to be correct to describe the structure

L. Gautron (✉)  
Laboratoire des Géomatériaux,  
Université de Marne-la-Vallée, Cité Descartes,  
5 boulevard Descartes, Champs-sur-Marne,  
77454 Marne-la-Vallée Cedex 2

R.J. Angel · R. Miletich  
Bayerisches Geoinstitut,  
Universität Bayreuth,  
D-95440 Bayreuth, Germany



of the CAS phase. The Al/Si occupancy of the two types of octahedral sites and the possible presence of penta-coordinate Si in a trigonal bipyramid are discussed.

### Experimental methods

An oxide mixture of  $\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{11}$  composition was prepared following standard procedures used in our laboratory. This powder was loaded into a rhenium capsule and held at 14 GPa and 1,500 °C for 6 h (run H674) in the 1,000 ton multi-anvil press at the Bayerisches Geoinstitut, Bayreuth. These conditions fall within the stability field of the CAS phase as reported by Gautron et al. (1996). We obtained good-quality single crystals of the CAS phase with dimensions of  $\sim 200 \mu\text{m}$ , coexisting with minor amounts of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and an unidentified poorly-crystalline phase. Electron microprobe analysis yielded a single composition for the crystals of  $\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{11}$  (data obtained on the electron microprobe Camebax Camparis, Université Paris VI).

Three single crystals of the CAS phase were prepared for observation by Transmission Electron Microscopy (TEM Jeol 2000 EX, Laboratoire des Géomatériaux, Université Marne-la-Vallée). A careful examination has revealed that these crystals are totally free of defects: no twins, dislocations nor stacking faults have been observed. This result confirmed the previous TEM observations on crystals of the CAS phase by Gautron et al. (1997).

Single crystal X-ray data were collected from a (0001) plate approximately  $52 \mu\text{m}$  thick and  $160 \mu\text{m}$  on a side. Unconstrained unit-cell parameters determined from the positions of 42 reflections centred by the method of King and Finger (1979) on a Huber four-circle diffractometer (Angel et al. 1997) were hexagonal within the uncertainties. A vector-least squares fit (Ralph and Finger 1982) of cell parameters constrained to hexagonal symmetry yielded  $a = 5.4223(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 12.7041(6) \text{ \AA}$ ,  $V = 323.28(5) \text{ \AA}^3$ . Intensity data from the same crystal were collected with an Enraf-Nonius CAD4 diffractometer equipped with a Mo X-ray tube and graphite monochromator to select  $K\alpha$  radiation. All reflection positions with  $2\theta < 70^\circ$  permitted in one hemisphere,  $l \leq 0$ , of reciprocal space were then scanned in  $\omega$ - $2\theta$  in a constant precision mode, yielding 2942 intensity data plus standard reflections. Lorentz, polarisation and absorption corrections ( $\mu_1 = 19.2 \text{ cm}^{-1}$ ) were performed with a program based upon ABSORB (Burnham 1966). Examination of the unaveraged data indicated that only 4 reflec-

tions out of 190 violated (at  $2\sigma(I)$ ) the condition  $l$  even in either  $hhl$  or  $00l$ , whereas many reflections were observed with  $l$  odd in  $h0l$ . Averaging of reflection intensities indicated that there are no significant deviations from  $6/mmm$  Laue group symmetry;  $R_{\text{int}} = 0.034$  for 2752 reflections averaged to a unique set of 168 reflections in  $6/mmm$  with  $I > 2\sigma(I)$ . The diffraction symbol was therefore determined to be  $6/mmmP-c$ . Space groups compatible with the diffraction data are therefore  $P6_3/mmc$  (centric), and its acentric sub-groups  $P6_3mc$  and  $P6_2c$ . Structure refinements were performed with RFINE90 (based upon RFINE4, Finger and Prince 1975). Complex scattering factors for neutral atoms were taken from the International Tables for Crystallography (Creagh and McAuley 1992; Maslen et al. 1992).

Following the analysis of powder diffraction and TEM data from  $\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{11}$  by Gautron et al. (1997), refinements were initiated in space group  $P6_3/mmc$  with positional parameters taken from the structure of the barium ferrites (e.g. Cadée and Ijdo 1984). Calcium was allocated to the Ba positions, which together with the oxygen atoms form an approximately hexagonal-close-packed array of 24 atoms per unit cell. In the first refinements the Si and Al were both represented by a Si scattering factor, allocated with full occupancy to both the M1 and M2 octahedral sites of the structure type. This leaves two further Si or Al cations to be accommodated within the unit-cell, and only one 2-fold special equivalent position at  $2/3, 1/3, 1/4$  available. Initial refinements with Si occupying this five-fold coordinated position converged to  $R_w = 0.127$  for isotropic atoms. Examination of scattering density maps constructed with coefficients  $(F_o - F_c)^*$  phase(Fc) and with  $F_o^*$  phase(Fc) ( $F_o - F_c$  table available from the authors) clearly indicated significant scattering density on either side of the  $z = 1/4$  mirror plane at  $2/3, 1/3, z$ . A refinement in space group  $P6_3/mmc$  with half-occupied sites at  $2/3, 1/3, z$  reduced  $R_w$  significantly to 0.061 with  $z = 0.2250(3)$  for isotropic atoms. Scattering factors for Al were then allocated to this tetrahedral site and M2, and for  $\text{Si}_{2/3}\text{Al}_{1/3}$  to M1. The results of a refinement of this model with anisotropic displacement parameters for all atoms converged to  $R_w = 0.028$ ,  $R_u = 0.027$ ,  $G_{\text{int}} = 1.00$  for 27 parameters refined to 168 intensity data. Refined parameters are reported in Tables 1, 2, and 3.

### Crystal chemistry

The site at  $2/3, 1/3, z$  has three bond lengths of 1.699 Å to the O2 oxygens at  $z = 1/4$ , and a fourth bond of

Table 1 Fractional atomic coordinates<sup>a</sup>

Atom	m	w	Occ.	x/a	y/b	z/c	$B_{\text{eq}}$ (Å <sup>2</sup> )
Ca	2	c	Ca	1/3	2/3	1/4	0.97
M1	6	g	$\text{Si}_{2/3}\text{Al}_{1/3}$	1/2	1/2	0	1.02
M2	4	e	Al	0	0	0.14371(12)	0.89
T	4	f	Al	2/3	1/3	0.2250(3)	0.94
O1	4	f		2/3	1/3	0.0778(3)	1.01
O2	6	h		0.8443(4)	2x	1/4	1.35
O3	12	k		0.8242(3)	2x	0.57888(14)	1.15

<sup>a</sup>Numbers in parentheses represent estimated standard deviations in the last digit. Site occupancies were not refined. m and w correspond to multiplicity and Wyckoff notation respectively

Table 2 Anisotropic displacement parameters<sup>a</sup>

Atom	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
Ca	0.0127(8)	$\beta_{11}$	0.00239(11)	$\beta_{11}/2$	0	0
M1	0.0086(5)	$\beta_{11}$	0.00134(6)	$\beta_{11}/2$	-0.00009 (15)	$-\beta_{13}$
M2	0.0083(5)	$\beta_{11}$	0.00101(8)	$\beta_{11}/2$	0	0
T	0.0070(13)	$\beta_{11}$	0.0023(2)	$\beta_{11}/2$	0	0
O1	0.0094(3)	$\beta_{11}$	0.0015(2)	$\beta_{11}/2$	0	0
O2	0.0145(14)	0.0136(20)	0.00162(15)	$\beta_{22}/2$	0	0
O3	0.0114(10)	0.0086(13)	0.0014(1)	$\beta_{22}/2$	$\beta_{23}/2$	0.0002(3)

<sup>a</sup>Anisotropic displacement parameters of the form  $\exp(-\beta_{ij}h_ih_j)$



Table 3 Bond lengths (Å)<sup>a</sup>

	Ca		M1		M2		T1	
-O1			1.851(2)	×2			1.870(6)	×1
-O2	2.713(2)	×6			1.990(1)	×3	1.6988(6)	×3
-O3	2.630(1)	×6	1.824(2)	×4	1.845(1)	×3		
Average	2.671		1.833		1.918		1.742	
Vol. (Å <sup>3</sup> )	44.54		8.14		9.12		2.64	
Q.E.			1.0055		1.0222		1.0201	
A.V.			19.5		72.0		75.6	

<sup>a</sup>Q.E. are the quadratic elongations and A.V. the angle variances of the polyhedra as defined by Robinson et al. (1971). Numbers following '×' indicate bond-multiplicities from the cation site

1.870 Å to an O1 oxygen that forms the apex of a tetrahedral coordination (Table 3). The three basal O2 oxygens are shared with a symmetrically equivalent site at  $2/3, 1/3, 1/2-z$  and thus represent a common face shared between the two tetrahedral interstices. Together, these two face-sharing tetrahedra form a trigonal bipyramidal cavity (Fig. 1). The distance between the two half-occupied T sites is only 0.64 Å, so they cannot be simultaneously occupied by cations. The refined structure in space group  $P6_3/mmc$  is therefore an average structure, and tests were performed with a number of structure models to determine whether ordering of the cations occurs on the T sites. Because symmetry reduction to space group  $P\bar{6}2c$  retains the  $z = 1/4$  mirror of  $P6_3/mmc$  and therefore does not allow ordering of the cations it was not considered. By contrast,  $P6_3mc$  has no such mirror and could therefore be the space group for the structure with the Si(Al) fully ordered onto one of the two base-shared tetrahedral sites. The apparent  $P6_3/mmc$  symmetry could then arise by either macroscopic merohedral twinning on (0001) (Araki 1991), by the intergrowth of small domains with the lower symmetry,

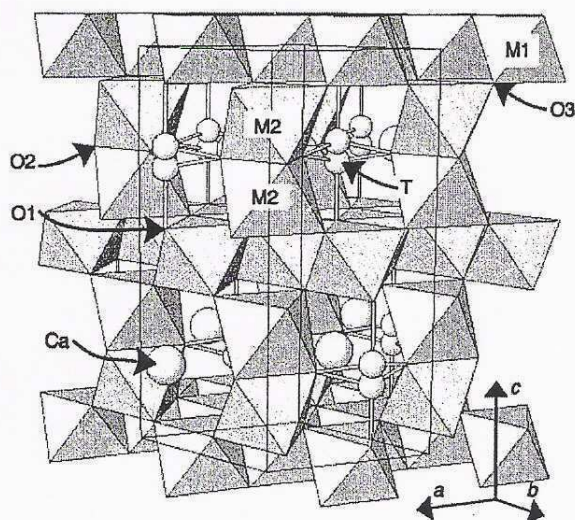


Fig. 1 The crystal structure of  $\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{11}$  (drawn with Atoms, Dowty 1995). The half-occupied T sites are indicated by small spheres, the Ca positions by larger spheres

or by local disorder of the displacements. The values of the cumulative probability distribution of the experimental intensity data,  $N(Z)$ , lie between the theoretical curves for centric and hypercentric distributions and, for  $Z < 1.5$ , at  $N(Z)$  values greater than both the centric and acentric curves. This is indicative of the presence of disorder (Rees 1980) because twinning displaces the  $N(Z)$  values to below the corresponding untwinned distributions (Stanley 1972; Rees 1980; Lampert 1992). Large scale twinning is also excluded because a twin model with isotropic thermal parameters fits the data more poorly ( $R_w = 0.080$ ) than the isotropic model in  $P6_3/mmc$  with half-occupied T sites ( $R_w = 0.061$ ). Small-scale domains are excluded by our failure to find evidence for them despite extensive searches by TEM. Intensity statistics and refinement models therefore indicate that the displacements of the Si(Al) atoms from the centres of the trigonal bipyramidal cavities is completely disordered, at least on the length scale probed by X-ray diffraction.

The same result has been obtained for a number of other compounds with the R-type hexagonal ferrite structure. In general, those compounds such as  $\text{BaFe}_4\text{Ti}_2\text{O}_{11}$  with Fe or Co occupying the trigonal bipyramidal cavity have the cation displaced into the tetrahedrally co-ordinated position, without ordering (e.g. Obradors et al. 1983; Sandiurmenge et al. 1992; Drofenik et al. 1989). Only compounds containing V, which prefers 5-coordination, display occupancy of the central 5-coordinated position at  $z = 1/4$  (Kanke et al. 1992). The displacements of the  $\text{Fe}^{\text{IV}}$  site away from the  $z = 1/4$  mirror plane in the ferrite structures are typically of the order of 0.38 Å (e.g. Obradors et al. 1983) and we find a slightly smaller displacement of 0.318(3) Å for the T site in  $\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{11}$ . Although the anisotropic displacement parameters of the T site indicate a rms displacement parallel to the  $c$ -axis that is 50% larger than that within the (0001) plane, the magnitude is still only 0.139 Å, or 44% of the average static displacement from the  $z = 1/4$  position. Thus, our structure data also seem to exclude the possibility of any significant occupancy of the central position of the trigonal bipyramidal cavities.

Although the Al/Si distribution among the octahedral and the tetrahedral sites cannot be obtained directly from the data through refinement of site occupancies, it



is possible to draw some conclusions on the basis of refined bond lengths. The M2 octahedra occur in face-sharing pairs. This geometry, along with the average bond-length of 1.918 Å, indicates that they are exclusively occupied by Al. The octahedra are distorted with the bonds to the three oxygens shared between the two octahedra being 1.990(1) Å compared to 1.845(1) Å to the other three oxygens as a result of cation-cation repulsion across the shared face; similar distortions are found in the  $\text{AlO}_6$  octahedra in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , which also occur as face-sharing pairs. The M1 octahedra share edges to form spinel-like sheets of octahedra that lie parallel to (0001), and share corners with M2 octahedra. The average bond length for the M1 sites, 1.833 Å, is suggestive of partial occupancy by both Si and Al in a ratio of 2/3 to 1/3. Such a distribution would then require the T sites to be occupied by Al, which appears consistent with the average T-O bond length of 1.742 Å.

However, bond-valence calculations (Brese and O'Keefe 1991) show that this distribution of cations results in significant over-bonding over the two oxygen positions coordinated to the M1 cation site, O1 and O3, by 0.21 and 0.34 valence units respectively. The total valence contribution to the O3 oxygen (but not O1) can be reduced to 1.98 valence units if Si is allocated to the tetrahedral sites because the average occupancy of the M1 octahedra then changes from  $\text{Si}_{2/3}\text{Al}_{1/3}$  to  $\text{Si}_{1/3}\text{Al}_{2/3}$ . If Si occupies the T sites, the average T-O bond length must then be interpreted as being the result of the structure having insufficient flexibility to reduce these distances around the Si during recovery of the structure to room conditions following synthesis.

## Conclusions

Our new single-crystal data have shown that the general features of the structure of  $\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{11}$  are very similar to those proposed by Gautron et al. (1997). The CAS phase  $\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{11}$  has a close-packed structure based upon the hexagonal Ba-ferrite model and its calculated density at room pressure is  $3.905 \text{ g cm}^{-3}$ , which is reasonable for a phase stable at transition-zone pressures.

The new data has allowed the ordering of Al into M2 to be identified, but questions remain as to the distribution of the remaining Al and Si amongst the M1 octahedra and the T sites. Bond-length systematics seem to favour the allocation of Al to the T sites, whereas bond-strength calculations favour Si in these sites. In either case, the conclusions are dependent upon the assumption that the structure and, in particular, the bond lengths measured at room conditions reflect the site occupancies. However, it is not clear that this is necessarily true in a structure quenched from its stability field at 14 GPa and 1,500 °C.

Our data strongly suggest that at room conditions there is no significant occupancy of the central position of the trigonal bipyramidal cavity, and that the cations (whether Al or Si) occupy the T sites displaced from the

central position. At room conditions the distance from the T site across the O2-O2-O2 face to the fifth (apical) oxygen is 2.506(5) Å, a distance that both bond-valence parameters (e.g. Brese and O'Keefe 1991) and first-principles electronic structure calculations using pseudopotentials (Warren et al. 1999) indicate is too long to be considered a bonded contact. Therefore these cations can only be considered to be tetrahedrally coordinated. Nonetheless, it is possible that the cations occupying the T sites at room conditions actually occupy the central 5-coordinated site (at  $z = 1/4$ ) at the conditions of synthesis and that a transition from five to four-fold coordination occurs on quenching from run conditions. Such a transition would be the analogue of the five to six-fold coordination change observed for Si in  $\text{CaSi}_2\text{O}_5$  at high pressures (Angel 1997).

**Acknowledgements** Multi-anvil and X-ray diffraction experiments at the Bayerisches Geoinstitut were performed with the support of the EC "Human Capital and Mobility - Access to Large Scale Facilities" program (Contract no. ERBCHGECT940053 to D.C. Rubie). We wish to thank Brent Poe for his assistance with the multi-anvil experiments, and to acknowledge fruitful discussions with John D. Fitz Gerald.

## References

- Angel RJ, Ross NL, Seifert F, Fliervoet TF (1996) Structural characterisation of pentacoordinate silicon in a calcium silicate. *Nature* 384:441-444
- Angel RJ (1997) Transformation of fivefold-coordinated silicon to octahedral silicon in calcium silicate,  $\text{CaSi}_2\text{O}_5$ . *Am Mineral* 82:836-839
- Angel RJ, Allan DR, Miletich R, Finger LW (1997) The use of quartz as an internal pressure standard in high-pressure crystallography. *J Appl Crystallogr* 30:461-466
- Araki T (1991) Crystal structure determination for crystal twinning by hemihedry or pseudohemihedry. *Z Kristallogr* 194:161-191
- Brese NE, O'Keefe M (1991) Bond-valence parameters for solids. *Acta Crystallogr* B47:192-197
- Burnham CW (1966) Computation of absorption corrections and the significance of end effects. *Am Mineral* 51:159-167
- Cadée MC, Ijdo DJW (1984) Refinements of the six-layer structures of the R-type hexagonal ferrites  $\text{BaTi}_2\text{Fe}_4\text{O}_{11}$  and  $\text{BaSn}_2\text{Fe}_4\text{O}_{11}$ . *J Solid State Chem* 52:302-312
- Creagh DC, McAuley WJ (1992) X-ray dispersion correction. In: Wilson AJC (ed) *International tables for X-ray crystallography*, vol. C. Kluwer, Dordrecht, pp 206-222
- Dowty E (1995) *Atoms for windows*, Version 3.1. Shape Software, Hidden Valley Road, Kingsport, USA
- Drofenik M, Hanzel D, Deschizeaux-Cheury MN, Joubert JC (1989) Crystal growth and properties of  $\text{BaSn}_2\text{Fe}_4\text{O}_{11}$ . *J Solid State Chem* 79:119-125
- Finger LW, Prince E (1975) A system of Fortran IV computer programs for crystal structure computations. US National Bureau of Standards Technical Note 858
- Gautron L, Kesson SE, Hibberson WO (1996) Phase relations for  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  (anorthite composition) in the system  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  at 14 GPa. *Phys Earth Planet Inter* 97:71-81
- Gautron L, Fitz Gerald JD, Kesson SE, Eggleton RA, Irifune T (1997) Hexagonal Ba-ferrite: a good model for the crystal structure of a new high-pressure phase  $\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{11}$ ? *Phys Earth Planet Inter* 102:223-229
- Irifune T, Ringwood AE, Hibberson WO (1994) Subduction of continental crust and terrigenous and pelagic sediments: an experimental study. *Earth Planet Sci Lett* 126:351-368

- Kanke Y, Kato K, Takayama-Muromachi E, Isobe M (1992) Structures of  $\text{SrV}_6\text{O}_{11}$  and  $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ . *Acta Crystallogr C* 48:1376-1380
- King H, Finger LW (1979) Diffracted beam crystal centring and its application to high-pressure crystallography. *J Appl Crystallogr* 12:374-378
- Lampert G (1992) On the influence of twinning by merohedry on intensity statistics in case of twin-related reflections are not independent. *Z Kristallogr* 199:1-11
- Maslen EN, Fox AG, O'Keefe MA (1992) X-ray scattering. In: Wilson AJC (ed) *International tables for X-ray crystallography* vol. C. Kluwer, Dordrecht, pp 476-509
- Obradors X, Collomb A, Pannetier J, Isalgué A, Tejada J, Joubert JC (1983) Crystal structure and cationic distribution of  $\text{BaFe}_4\text{Ti}_2\text{O}_{11}$  R-type hexagonal ferrite. *Mater Res Bull* 18:1543-1553
- Ralph RL, Finger LW (1982) A computer program for refinement of crystal orientation matrix and lattice constants from diffractometer data with lattice symmetry constraints. *J Appl Crystallogr* 15:537-539
- Rees DC (1980) The influence of twinning by merohedry on intensity statistics. *Acta Crystallogr A* 36:578-581
- Robinson K, Gibbs GV, Ribbe PH (1971) Quadratic elongation: a quantitative measure of distortion in coordination polyhedra. *Science* 172:567-570
- Sandiumenge F, Gali S, Rodriguez-Clemente R (1992) X-ray single crystal study of cobalt-tin containing hexagonal ferrites:  $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Sn}_x\text{O}_{19}$  ( $x \sim 1.28$ ) and  $\text{BaFe}_{4-2y}\text{Sn}_{2+y}\text{Co}_y\text{O}_{11}$  ( $y \sim 1.32$ ). *Mater Res Bull* 27:417-424
- Stanley E (1972) The identification of twins from intensity statistics. *J Appl Crystallogr* 5:191-194
- Warren MC, Redfern SAT, Angel RJ (1999) Change from six-fold to five-fold coordination of silicate polyhedra: Insights from first-principles calculations of  $\text{CaSi}_2\text{O}_5$ . *Phys Rev B* 59:9149-9154



*Article.* **Crystal structure of the CAS phase  
CaAl<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>11</sub> up to 50 GPa and 2200 K:  
possible signature of pentacoordinate silicon**

Laurent Gautron, Isabelle Daniel, Burkhard Schmidt, Pierre Beck,  
Nicolas Guignot, Ross Angel, Steeve Gréaux, Denis Andrault, Ray Dupree.  
Soumis à Earth and Planetary Science Letters.

Crystal structure of the CAS phase  $\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{11}$  up to 50 GPa and 2200 K:  
possible signature of pentacoordinate silicon

Laurent Gautron <sup>a</sup>, Isabelle Daniel <sup>b</sup>, Burkhard C. Schmidt <sup>c,§</sup>, Pierre Beck <sup>b,+</sup>,  
Nicolas Guignot <sup>d,\*</sup>, Ross Angel <sup>e</sup>, Steeve Gréaux <sup>a,f</sup>, Denis Andrault <sup>g</sup>, Ray Dupree <sup>h</sup>

- a. Laboratoire des Géomatériaux et Géologie de l'Ingénieur, Université Paris Est Marne la Vallée, France
- b. Laboratoire de Sciences de la Terre, Ecole Normale Supérieure, Université Claude Bernard, Lyon, France.
- c. Bayerisches Geoinstitut, Universität Bayreuth, Germany
- d. European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble, France
- e. Crystallography Laboratory, Department of Geosciences, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, U.S.A.
- f. Geodynamics Research Center, Ehime University, Matsuyama, Japan
- g. Laboratoire Magmas et Volcans, Université de Clermont-Ferrand, France
- h. Department of Physics, University of Warwick, Coventry, U.K.

+ now at Laboratoire de Planétologie, Université Joseph Fourier, Grenoble, France

\* now at Synchrotron SOLEIL, Saclay, France

§ now at Experimentelle und Angewandte Mineralogie, Geowissenschaftliches Zentrum Göttingen, Georg August Universität Göttingen, Germany

### ABSTRACT

Silicon coordinated by five oxygen atoms is not a common structural element of the high pressure mineral phases present in the Earth's mantle. It is well known that mantle silicates are built with silicon coordinated by 4 or 6 oxygen atoms. Nevertheless, the intermediate coordination 5 for silicon is expected to play a central role in many dynamic processes occurring in silicates, and could have implications in many geodynamic processes.

Crystals of the CAS phase synthesized in a multi-anvil press, were studied and analyzed by Nuclear Magnetic Resonance (NMR) spectroscopy at room pressure, and synchrotron angle dispersive X-Ray Diffraction (XRD) at high pressure in situ in a laser-heated diamond anvil cell.

NMR spectroscopy gives a new distribution of Si and Al among the octahedral sites, with T-sites exclusively occupied by silicon. XRD at high pressure (HP) evidences that the CAS phase is metastable if not stable up to 50 GPa and 2200 K. A systematic Rietveld refinement of the lattice parameters of CAS phase, revealed that the c-axis and the unit-cell volume display a discontinuity at  $29.5 \pm 0.8$  GPa. Such discontinuity could be due to a reversible isostructural first-order transition characterized by small atomic displacements, and this discontinuity could be a signature of the presence of pentacoordinated silicon in the CAS phase at high pressure.

Compressibility curves have been obtained for both the low pressure CAS1 phase and the high pressure CAS2 phase. The second order Birch-Murnaghan equation of state gives bulk modulus  $K_0 = 271(8)$  GPa for CAS1, and  $K_0 = 241(5)$  GPa for CAS2, which is more compressible than CAS1.

The CAS phase of composition  $\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{11}$  could then display a trigonal bipyramid as a new pentacoordinate site for silicon in a high pressure silicate mineral. After the  $\text{CaSi}_2\text{O}_5$  phase described by Angel et al. (1996), the CAS phase could be the second high pressure crystalline phase which displays pentacoordinate silicon. The implication of such first-order isosymmetrical transition is discussed, in particular for slabs subducted to the deep Earth's mantle.

**Keywords:** pentacoordinate silicon, high pressure, CAS phase, Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy, Synchrotron angle dispersive X-Ray Diffraction

## INTRODUCTION

The CAS phase was first observed by Irifune et al. (1994) amongst the decomposition products of a sample with a composition representative of continental crust brought to P,T conditions of the Earth's mantle transition zone. It was named CAS after its composition  $\text{Ca}_{0.8}\text{Al}_{3.6}\text{Si}_{2.4}\text{O}_{11}$ . It contained only small amount of  $\text{Na}_2\text{O}$  and  $\text{K}_2\text{O}$ , and was first presented as a hydrous phase since the totals of the oxides in electron microprobe analyses were substantially lower than 100 %.

More recently, the CAS phase was also observed in melting experiments on basalts (Hirose and Fei, 2002; Wang and Takahashi, 1999). Like continental crust, Mid-Ocean Ridge Basalts (MORB) are enriched in incompatible  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{CaO}$ . Indeed, MORB samples transformed under (P,T) conditions of the uppermost lower mantle, exhibit systematically three Al-rich phases: a Calcium Ferrite-type phase (CF) (Ono et al., 2001) with a composition along the join  $\text{NaAlSiO}_4\text{-MgAl}_2\text{O}_4$ , a (Na,K)-rich phase with a complex chemical formula of  $(\text{Na,K,Ca})_1(\text{Mg,Fe}^{2+})_2(\text{Al,Fe}^{3+},\text{Si})_{5.5-6.0}\text{O}_{12}$  called the NAL phase (Miyajima et al., 2001), and the (Na,K)-bearing CAS phase with a chemical formula of  $\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{11}$  as end-member composition. The stability field of the CAS phase in MORB composition appears to be limited to near-solidus temperatures (Hirose et al., 1999). Indeed,

Perillat et al. (2006) did not observe the CAS phase in their MORB assemblage at high pressure but lower temperature.

Gautron et al. (1996) also reported the CAS phase in the transformation products of anorthite  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  at 14 GPa, 1773 K, as the result of a reaction between grossular and kyanite that produces an assemblage of stishovite and CAS. At 14 GPa and 1600°C, the CAS phase also forms by partial melting of grossular and stishovite. The latter assemblage has been observed in melt pockets of heavily shocked Martian meteorites, (Beck et al., 2004). These results are in good agreement with previous melting experiments on basalts and HP-HT experiments on the end-member CAS phase, as mentioned above.

Gautron et al. (1997, 1999) refined the crystal structure of the CAS phase in the hexagonal space group  $P6_3/mmc$ . The CAS phase derives from the magnetoplumbite-type structure, well known because of its magnetic properties (Obradors et al., 1983; Cadée and Ijdo, 1984). It consists of spinel-like sheets of M1 octahedra occupied by Al and Si, corner-linked to face-sharing M2 octahedra, exclusively filled by Al (Figure 1.a) (Gautron et al., 1999). All magnetoplumbite-like crystals are characterized by a unique trigonal bipyramidal site. In such a trigonal bipyramid, the cation may be either 5-fold coordinated if in the equatorial plane (Fig 1.

b), or 4-fold coordinated in the upper- or lower tetrahedral site (T) with some static or dynamic disorder. Based on XRD data and bond length considerations, Gautron et al. (1999) suggested a possible occupancy of the T-sites by aluminum, even if an occupancy by Si atoms could not be ruled out. At ambient conditions, T-site cations have always been reported as 4-fold coordinated in magnetoplumbite-type crystals. However, the cation in the bipyramid might become 5-fold coordinated upon increasing pressure.

This is of importance, since  $^V\text{Si}$  and  $^V\text{Al}$  are known to drastically enhance the transport properties of melts, glasses and minerals (Angell et al., 1982; Xue et al., 1991; Angel et al., 1996). Five-coordinated silicon was shown to be a component of alkali silicate liquids and glasses at ambient pressure (Stebbins, 1991; Stebbins et al., 1992) and when brought to high pressures (Angell et al., 1982; Xue et al., 1989, 1991; Williams and Jeanloz, 1988). It is well known that most mantle minerals are built with silicon atoms coordinated by 4 or 6 oxygen atoms. Nevertheless, few theoretical studies revealed the possible presence of silicon coordinated by 5 oxygen atoms in high-pressure minerals like  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  (Oganov et al., 2001),  $\text{SiO}_2$  (Badro et al., 1996) or  $\text{MgSiO}_3$  (Chaplot and Choudhury, 2000). Until now, the titanite-like phase  $\text{CaSi}_2\text{O}_5$  is the only  $^V\text{Si}$ -bearing phase synthesized at high pressures (Angel et al., 1996). The CAS phase is then candidate to be another high pressure mineral which could display 5-coordinated silicon atoms located in a new trigonal bipyramidal site. Hence, the occurrence of such high-pressure phase transition, associated to a four to five-fold coordination change has been investigated by in situ X-ray diffraction in the present study.

The exact distribution of Al and Si in the octahedral M1, M2-sites and tetrahedral T-sites in the CAS phase could not be deduced from the previous X-ray diffraction

studies (Gautron et al., 1997, 1999). Therefore, a complementary Nuclear Magnetic Resonance (NMR) spectroscopic study was also performed to solve the occupancy of the octahedral M1 and M2-sites, and of the tetrahedral T-sites, by Al and Si.

## METHODS

### *Synthesis of CAS samples*

Prior to high pressure synthesis experiments, an oxide mixture of  $\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{11}$  composition was prepared following standard procedures used in our laboratory. The starting material was not enriched in  $^{29}\text{Si}$ . Samples for NMR spectroscopy were prepared in the 1000 and 1200 ton multi-anvil presses at the Bayerisches Geoinstitut, University of Bayreuth, Germany. The powdered starting material was filled into a capsule made of Re foil (od = 2 mm, 3 mm length), which was placed in the center of a 14/8 multi-anvil assembly consisting of a MgO octahedron with a stepped  $\text{LaCrO}_3$  furnace. In total 3 synthesis experiments were performed at 15 GPa, 1400°C for 4.5 to 5 hours. After quenching, we observed in each run that a gray rim was formed at the capsule walls, which we separated from the white core under a stereo microscope. Both parts were analyzed by XRD showing that the phase assemblies were the same, namely CAS phase, stishovite and corundum, but in the grey part the fraction of stishovite and corundum was always higher than in the white core. For the NMR experiments, we took only the material from the white cores.

Samples for XRD experiments were synthesized at 14 GPa, 1500°C during 6 hours in the 1000-ton multi-anvil press at the Laboratoire Magmas et Volcans, University of Clermont-Ferrand (France). We used the 14/8 assemblage, with  $\text{LaCrO}_3$  heater and platinum capsules made from a tube welded at the ends. As described above, a grey rim was formed at the capsule walls, and we separated that grey rim from the white core

under the microscope. Selected crystals from the white core were analyzed by EMPA and XRD: these techniques evidenced the presence of the same assemblage: CAS  $\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{11}$  +  $\text{SiO}_2$  stishovite +  $\text{Al}_2\text{O}_3$  corundum.

#### *Electron microprobe analysis of NMR samples*

Recovered samples were analyzed by Electron Micro Probe Analysis (EMPA, Cameca SX 50) and Scanning Electron Microscopy (SEM, LEO Gemini 1530). Both methods evidenced the presence of CAS crystals with near end-member composition: in fact, the CAS composition in the NMR samples is rather  $\text{CaAl}_{3.8}\text{Si}_2\text{O}_{10.7}$  (oxygen is calculated, the standard deviation for Al is about 0.12). This composition is based on about 130 EMP analyses of homogeneous CAS crystals and is also consistent with semi-quantitative analyses with the EDX system of the SEM (=  $\text{CaAl}_{3.7}\text{Si}_{2.05}\text{O}_{10.7}$ , based on 34 analyses). As mentioned above, some grains of  $\text{SiO}_2$  (stishovite) and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (corundum) were observed in contact to the CAS crystals. Note also that some CAS crystals displayed various small inclusions and appeared to be quite inhomogeneous: for NMR analysis, as described before, we tried to carefully select CAS crystals which looked rather homogeneous. However, as it will be discussed later, the presence of small amounts of impurity phases has no effect on the general conclusions drawn from the NMR data.

#### *NMR spectroscopy*

NMR experiments were performed at Warwick University, United Kingdom, using a Chemagnetics™ Infinity 600 spectrometer operating at a magnetic field ( $B_0$ ) of 14.1 T. Magic Angle Spinning (MAS) single pulse experiments were carried out using a 3.2 mm Chemagnetics™ high speed probe operating at 156.374 MHz for  $^{27}\text{Al}$  and 119.210 MHz for  $^{29}\text{Si}$ . In order to ensure complete filling, all material from the three synthesis

experiments (white cores only) was packed into one rotor. For  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR spectra a pulse length of 0.25  $\mu\text{s}$  (corresponding to about  $\pi/4$ ) was applied and pulse delays ranged from 0.03 to 4 s. The spectra were acquired in 300 scans with a spinning speed of 18 kHz and were referenced using yttrium aluminium garnet (YAG) set to 0.7 ppm. Very short pulse delays were used to saturate the signal from corundum, which displays a relatively long relaxation time. A  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spectrum was acquired in 2324 scans at a spinning speed of 7 kHz using a pulse length of 0.5  $\mu\text{s}$  and a pulse delay of 60 s. The spectrum was referenced using tetramethyl silane (TMS) set to 0 ppm.

#### *Synchrotron X-Ray Diffraction*

CAS crystals were loaded in a membrane-type Laser-Heated Diamond Anvil Cell (LHDAC), mounted with 300  $\mu\text{m}$  culet diamonds (Le Toullec et al., 1988). Rhenium gaskets pre-indented to a thickness of about 70  $\mu\text{m}$ , and drilled to 150  $\mu\text{m}$  in diameter served as a compression chamber. CAS crystals were loaded in the compression chamber, together with stishovite and corundum, as obtained from the synthesis in MA press. Ruby spheres and Pt were also added, as a pressure gauge and laser absorber, respectively (Chervin et al., 2001). The sample chamber was filled with neon pressurized at 150 MPa (Couzinet et al., 2003). Neon was used as a soft solid pressure transmitting medium

Prior to laser annealing at moderate pressure, pressures were calculated from the calibrated shift of the ruby fluorescence (Mao et al., 1986), and from the equation of state of neon (Hemley et al., 1989). Once laser annealing was started, pressures were calculated from the PVT equations of state of neon and platinum, as internal standards (Hemley et al., 1989; Holmes et al., 1989). We obtained a maximum 1% difference between pressures determined from neon and platinum. We estimate that pressures were obtained with a precision of 2-3%.

The DAC samples were heated by making successive annealing with two infrared Nd:YAG lasers beams (40 W) focused into a spot of 30  $\mu\text{m}$  in diameter, on both sides of the sample. Platinum was used as a heating agent. Samples were annealed after each step of compression to minimize deviatoric stress. Temperatures were calculated from the thermal emission of the sample, assuming a grey body emission (Bassett and Weathers, 1986) and by fitting temperature  $T$  and emissivity  $\epsilon$  to the Wien's approximation of the Planck's radiation function (Benedetti and Loubeyre, 2004; Schultz et al., 2005).

CAS samples were analyzed *in situ* by angle dispersive X-ray diffraction performed at the Insertion Device 27 (ID27) beamline at the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF). A water-cooled Si (111) bent Laue monochromator and a two phased undulator were used to produce a bright monochromatic X-ray beam at a wavelength of 0.3738  $\text{\AA}$  ( $E = 33,256$  eV). Vertical and horizontal focusing was achieved with a spherical mirror in the Kirkpatrick-Baez geometry. The X-ray flux on a  $15 \times 15 \mu\text{m}^2$  spot allowed the acquisition of diffraction spectra on a MAR345<sup>®</sup> imaging plate in less than 1 minute. The 2D Debye rings were integrated with Fit2D (Hammersley et al., 1996). Unit-cell parameters were obtained by Le Bail and Rietveld profile refinements of the XRD patterns, using the GSAS package (Larson and Von Dreele, 1994). The good precision of the refinements is measured through the ranges of the agreement factors obtained in the present study:  $\chi^2$  from 3.4 to 8.0,  $R_p$  from 2.4 to 3.4 % and  $R_{wp}$  from 3.8 to 6.3 %.

## RESULTS

### 1. Occupancy of the tetrahedral T-sites in the CAS phase

Single pulse  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR spectra were obtained with pulse delays between

0.03 and 4 s. The spectra display only an asymmetric centerband between 25 and -30 ppm (Fig. 2), which is due to 6-coordinated Al. The two broad and weak peaks at about -110 and +130 ppm are spinning side bands. For our sample there is no signal of aluminum in 4-fold coordination, which would be located in the range 60-80 ppm (e.g. Smith, 1993; Stebbins, 1995). Also signal from 5-coordinated aluminium is absent, which would be located at about 30-40 ppm (e.g. Stebbins, 1995). Therefore, our  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR spectra demonstrate that CAS samples recovered at room pressure and temperature contain only aluminum in 6-fold coordination and that the T-site is not occupied by aluminum as previously suggested by Gautron et al (1999).

By using very short pulse delays such as 0.03 s, a part of the signal in the centerband could be suppressed due to long relaxation time. Figure 2 shows such spectrum together with a spectrum collected with a pulse delay of 4 s and the difference between the two. The difference spectrum shows an asymmetric peak with a maximum at about 14 ppm and is most likely due to corundum (mostly), which in our sample was also observed by XRD and EMPA. In this case, the spectrum with the short pulse delay is dominantly due to the CAS phase and to a minor extent to other impurity phases in our sample. Although the centerband of the short pulse delay spectrum displays at least 2 shoulders (Fig. 2), we did not attempt to deconvolve the centerband into several components due to the complex line shapes of quadrupolar nuclei. Therefore it was not possible to resolve the different M-sites occupied by aluminium in the CAS phase in our sample. It was also not possible to discriminate such sites by 2-dimensional  $^{27}\text{Al}$  triple quantum MAS NMR (spectrum not shown).

The  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spectrum shows four signals, as shown in Fig. 3. The signal at -90 ppm is due to 4-coordinated silicon, while the three other signals between -175

and -195 ppm are related to 6-coordinated silicon. There is no signal that could be assigned to 5-coordinated Si in the quenched samples, which for silicate glasses and minerals shows a  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR signal at approximately -150 ppm (e.g. Stebbins and McMillan, 1989; Xue et al., 1991; Stebbins, 1991; Angel et al., 1996). As the CAS phase contains face-sharing tetrahedra and we did not detect any signal of 4- or 5-coordinated aluminum, our NMR data indicate that only silicon occupies the T position, represented by the peak at -90 ppm. The  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spectrum displays three other signals, which are due to 6-coordinated silicon. The one at -191 ppm is probably due to stishovite (Stebbins & Kanzaki, 1990), but its intensity is very weak, considering that XRD data suggest the presence of a few wt% (around 4 wt%) of this phase in our sample. A possible explanation for this weak intensity is that silicon in stishovite has a very long relaxation time and that we largely saturated the signal in our NMR experiment. Also the intensity ratio between the other signals of  $^{VI}\text{Si}$  (-178.7, -182.0 ppm) and that of  $^{IV}\text{Si}$  (-92.0 ppm) of roughly 3:1 is not consistent with crystal chemistry constraints for CAS. If the tetrahedral site in CAS is solely occupied by silicon, the intensity ratio between  $^{VI}\text{Si}$  and  $^{IV}\text{Si}$  should be 1:1. A possible explanation is that one of the signals at -178.7 and -182.0 ppm is not due to CAS but due to an impurity phase and/or that our NMR data seriously underestimate the amount of  $^{IV}\text{Si}$  due to saturation of the signal (caused by too short pulse delays). These inconsistencies could only be solved by preparation of  $^{29}\text{Si}$ -enriched samples, enabling NMR experiments with much longer pulse delays at comparable experiment durations (note that the acquisition time of the spectrum in Fig. 3 was 39 h).

However, the important conclusion from our NMR data is that we did not detect 5-coordinated Si or Al, which in fact is consistent with previous structural analysis from Gautron et al. (1999) who concluded

that at room conditions, the distance from the T-site to the fifth apical oxygen was too long (2.506(5) Å) to be considered a bonded contact. Secondly, our data demonstrate that no aluminum is in tetrahedral coordination and therefore the T-sites in the trigonal bipyramid in CAS are exclusively occupied by silicon. Therefore, the relative occupancy of the octahedral M1 sites in the spinel-type sheet is  $\text{Si}_{1/3}\text{Al}_{2/3}$  rather than  $\text{Si}_{2/3}\text{Al}_{1/3}$ , as proposed by Gautron et al. (1999). The octahedral M2 sites are still exclusively occupied by Al. This suggests that the CAS phase could host 5-fold coordinated Si, if Si could move towards the mirror plane of the trigonal bipyramid.

## 2. Pentacoordinate silicon in the CAS phase at high pressure: possible signature from synchrotron X-Ray Diffraction

Figure 4 displays a selected XRD pattern ( $I = f(2\theta)$ ) between 7 and 14°, obtained from sample #3 at 50.2 GPa, after heating at 2200 K. The original two-dimensional diffraction image presents thin and continuous Debye rings, revealing a large number of crystallites and the absence of noticeable preferred orientations. Most diffraction lines could be successfully assigned to five crystalline phases: the CAS phase (space group,  $P6_3/mmc$ ), stishovite  $\text{SiO}_2$  ( $P4_2/mnm$ ), corundum  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (R-3c), platinum (Fm3m), and solid neon (Fm3m) (X-Ray powder diffraction data listed in Table 1). The present samples contain a smaller amount of corundum compared to that observed by Ono et al. (2005), since the diffraction peaks of corundum are much less intense.

A few weak peaks could not be identified in the complete spectrum. The most intense unidentified peak is labeled with a star in Fig. 4. It could be assigned to another Ca and/or Al rich phase which seems to be present in the starting material synthesized in the multi-anvil press. Fortunately, this peak does not overlap any

other peak at all pressures. In the  $2\theta$  range 11-12 degrees, the observed peaks are larger than the corresponding calculated peaks. The difference between calculated and experimental XRD patterns is essentially due to the peak 200 of Pt (problems of broadening and intensity of this peak, as shown in Fig. 4). This could arise from a small number of platinum crystallites and/or from the effect of laser radiation. Nevertheless, in spite of this discrepancy, we could perform a good Rietveld refinement at 50.2 GPa (Fig. 4) with the following agreement factors:  $\chi^2 = 4.852$ ,  $R_p = 2.16\%$ ,  $R_{wp} = 3.62\%$ .

Samples were compressed to pressures of 50 GPa. Figure 5 shows the XRD patterns obtained from 8.8 to 50.2 GPa, after heating to 2000-2200 K at each step of the compression. We observe that the CAS phase does not dissociate up to 50 GPa and 2200 K, i.e. to the P,T conditions of the top lower mantle. Then, in the case of no reaction with other mantle minerals, the stability field of the CAS phase could be extended to pressures up to 50 GPa and temperatures up to 2200 K.

At each step of compression, we refined the cell of the CAS phase. We used the distribution  $Si_{1/3}Al_{2/3}$  over the sites M1 in relation with the exclusive occupancy of the T-sites by Si atoms, as deduced from the present NMR results. We systematically tested the coordinate  $z/c = 0.25$  for the Si atoms located in the T-sites, which corresponds to Si located in the mirror plane of the trigonal bipyramids. Unfortunately, we did not see any significant change by considering Si atoms in or off the mirror plane, indicating that there Si is either disordered between the upper and lower T-site, or that it is 5-fold coordinated. When the atomic positions inside the unit cell of the CAS phase were refined, we obtained only small displacements from the positions given in Gautron et al. (1999) at room pressure.

The Rietveld analysis allowed a precise refinement of the CAS cell parameters at each pressure. We could determine the evolution of  $a$ ,  $c$ , and  $V$  lattice parameters as a function of pressure (Table 2). Figure 6 displays the compression of both  $a$ -axis and  $c$ -axis with pressure. The  $c$ -axis is more compressible than the  $a$ -axis, as already mentioned by Ono et al. (2005). From room pressure to 50 GPa, the reduction of the  $c$ -axis is about 7.8 %, while that of the  $a$ -axis is around 3.6 % only. This feature could be due to the crystal structure of the CAS phase which presents spinel-like layers of octahedra perpendicular to the  $c$ -axis (Fig. 1a): the pairs of M2 octahedra are expected to be compressible enough to allow a displacement of the M1 layers closer to each other upon compression, then generating a significant reduction of the  $c$ -axis.

The  $c$ -axis displays a large discontinuity between 28.7 and 30.3 GPa (Fig. 6). The ratio  $\Delta c/\Delta P$  between 28.7 and 30.3 GPa is 3 to 10 times greater than any ratio  $\Delta c/\Delta P$  between other compression steps. Consequently, the unit-cell volume of CAS also decreases drastically between 28.7 and 30.3 GPa, indicating the occurrence of a phase transition at  $29.5 \pm 0.8$  GPa. The transition is fully reversible, with a large hysteresis of ca. 18 GPa (see Fig. 7). These results show that the CAS phase displays signs of a reversible first-order isosymmetrical transition, occurring in one space group (hexagonal  $P6_3/mmc$ ).

Such isostructural transition could involve small displacements of atoms like in a displacive transition (see an example in Kusz et al., 2003). Since only the  $c$ -axis is strongly affected across the transition, we propose that the structural changes occur between the spinel-like layers. Furthermore, we propose that the transition may be due to a small displacement of the Si atoms in the T-sites along the  $c$ -axis, towards the mirror plane of the trigonal bipyramid (as pictured in Fig. 1b). This would correspond for the Si atoms to a coordination change from 4 to 5



at  $29.5 \pm 0.8$  GPa. The low- and high-pressure polymorphs of CAS are hereafter named CAS1 and CAS2 respectively. Note that similar transition from coordination 5 to 6 was observed for some Si atoms in the calcium silicate  $\text{CaSi}_2\text{O}_5$  brought to relatively high pressures (Angel, 1997). This structural change is fully reversible with a strong hysteresis. Upon decompression, Si atoms in the T-sites would go back to the 4-fold coordination evidenced at room pressure by Gautron et al. (1999). Then this phase transition would be due to the creation of a new bond between the Si atom located in the T-site and a fifth apical oxygen atom. We thus assume that *c*-axis and unit-cell volume discontinuities could be signatures of pentacoordinate silicon formed in the CAS phase at high pressure.

#### *Equation of state of the CAS phase*

In Fig. 7, the volume of the CAS unit cell is reported as a function of pressure. Due to the phase transition at  $29.5 \pm 0.8$  GPa, the *P-V* data for the CAS1 and CAS2 phases were analyzed separately. We adjusted a 2<sup>nd</sup> order finite-strain Birch-Murnaghan equation of state (EOS) to the *P-V* data:

$$P = \frac{3}{2} K_0 \left[ \left( \frac{V}{V_0} \right)^{-7/3} - \left( \frac{V}{V_0} \right)^{-5/3} \right] \times \left\{ 1 - \frac{3}{4} (4 - K_0') \left[ \left( \frac{V}{V_0} \right)^{-2/3} - 1 \right] \right\}$$

where  $V_0$ ,  $K_0$  and  $K_0'$  are the zero-pressure volume, the isothermal bulk modulus, and its first pressure derivative, respectively. We refined for the CAS1 phase  $V_0 = 323.4(6) \text{ \AA}^3$ ,  $K_0 = 271(8) \text{ GPa}$ , with  $K_0'$  set to 4.0. The EOS parameters for the high-pressure phase CAS2 are  $V_0 = 322.2(7) \text{ \AA}^3$ ,  $K_0 = 241(5) \text{ GPa}$ . The high-pressure structure of the CAS2 phase appears more compressible than the low-pressure structure of CAS1. This feature could actually be due to a reduction of repulsions along the *c*-axis when the Si atoms in the T-sites are displaced towards the mirror plane of the trigonal bipyramid.

## DISCUSSION

The present study shows that the CAS phase could be stable at pressures up to 50 GPa and temperatures up to 2200 K, at least. As above mentioned, this result is in agreement with those from Ono et al. (2005) who could determine the compressibility of the CAS phase up to 44 GPa. However, Ishibashi et al. (2008) recently proposed that the CAS phase decomposes into Al-bearing  $\text{CaSiO}_3$  perovskite (Pv),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  corundum (Cor) and  $\text{SiO}_2$  stishovite (St) above 30 GPa and 2000 K, and that the stability field of the CAS phase would be restricted to the uppermost lower mantle. Akaogi et al. (2008) proposed a similar decomposition of the CAS phase after thermodynamic calculations: but such theoretical results could only provide approximate estimate on the position of dissociation boundaries in the *P-T* space, because of the lack of thermodynamic data at high pressure and high temperature. However one can note that Akaogi et al. (2008) do not exclude the possible existence of the CAS phase in partially molten basalts subducted to the deep mantle. Despite the apparent disagreement with the latter hypothesis of Ishibashi et al. (2008), the present data agree reasonably well with their data. Ishibashi et al. (2008) could only decompose the CAS phase once, at 39 GPa and 2180 K, whereas the synthesis of CAS from Pv+Cor+St could be reproduced. This might simply indicate that the CAS phase on one hand, the Pv+Cor+St assemblage on the other hand can persist metastably over a significant (*P,T*) range.

The CAS phase is known to dissolve into the coexisting minerals present in a subducted plate at subsolidus conditions (Guignot and Andrault, 2004; Perillat et al., 2006; Hirose et al., 1999). Hirose and Fei (2002) extended the stability field of the CAS phase to higher pressures in the presence of partial melt. Hirose et al. (2004) then assumed that the CAS phase is present in partially molten MORB at higher

pressures corresponding to the bottom of the mantle. Besides the molten part of the MORB, the CAS phase is an important mineral (about 30 wt %) of the solid fraction when coexisting with  $\text{CaSiO}_3$  perovskite and  $\text{SiO}_2$  stishovite (Hirose and Fei, 2002). Given the isostructural phase transition occurring in the CAS phase at about  $29.5 \pm 0.8$  GPa, the associated relative variation of the density ( $\Delta\rho/\rho$ ) is calculated to be about 1.8% at 30 GPa, and about 2.5% at 120 GPa if we extrapolate the compression curves. Furthermore, we calculate the variation of the density with pressure ( $\Delta\rho/\Delta P$ ) associated with the phase transition at  $29.5 \pm 0.8$  GPa: it is about 3 to 5 times greater than any other ratio  $\Delta\rho/\Delta P$  between other compression steps (see Table 2). Then, the density increase associated to the isostructural phase transition that occurs in the CAS phase, should have a significant effect on the density of the partially molten MORB subducted to the deep Earth's mantle. Such density jump could affect the velocities of seismic waves going through subducting MORB.

The phase transition between CAS1 and CAS2 observed between 28.7 and 30.3 GPa is marked both by a large volume discontinuity and a strong hysteresis. This supports a first-order character for the transition. Although not previously reported, the transition is visible in Fig. 2 of Ono et al. (2005). After the titanite-like phase  $\text{CaSi}_2\text{O}_5$  (Angel et al., 1996), the CAS phase would be the second high pressure phase which bears five-coordinated silicon atoms. In the  $\text{CaSi}_2\text{O}_5$  phase, the pentacoordinate silicon is described as a square-based pyramid (Fig. 8a) derived from  $\text{SiO}_6$  octahedra by removing one oxygen atom. After HP-HT experiments performed on the CAS phase, this is the first time that the  $\text{SiO}_5$  trigonal bipyramid (Fig. 8b) is proposed as a building structural unit in a high pressure mineral phase of the Earth's mantle.

Previous theoretical studies predicted a distorted trigonal bipyramid to occur in high

pressure compounds like  $\text{SiO}_2$  (Badro et al., 1996) or  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  (Oganov et al., 2001). The trigonal bipyramid can be formed when the structure displays face-sharing tetrahedra, like in the CAS phase, but also and more general when one oxygen atom is added to  $\text{SiO}_4$  tetrahedra. According to this latter mechanism, distorted trigonal bipyramid is more likely to occur in mantle minerals with increasing pressures since most minerals are built with  $\text{SiO}_4$  tetrahedra at low pressures.

In both square-based pyramid and trigonal bipyramid, the formation of  $\text{SiO}_5$  is related to small displacements of atoms, then generating vacancies. And such point defects are known to be strongly involved in diffusion processes. Therefore, five-coordinate silicon is very important for transport properties in the Earth's mantle (see Angel et al., 1996, and references therein), and could have great implications in many geodynamical processes, like convection flows and slabs subduction.

## Acknowledgments

The authors want to thank Mohamed Mezouar for assistance and fruitful discussions at ID27 beamline (at E.S.R.F., Grenoble, France), Wilson Crichton for his help with XRD analysis (ID27 beamline, E.S.R.F.), and Dean Gibson for neon loading in the diamond anvil cell at the HP laboratory (E.S.R.F.).

The authors acknowledge the assistance of Nathalie Bolfan-Casanova and Tahar Hammouda for multi-anvil press experiments in the Laboratoire Magmas et Volcans, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, France. (French CNRS INSU Multi-Anvil Press facility)

This work was supported by a B.Q.R. grant to LG from the University Paris-Est Marne la Vallée.

## REFERENCES

- Akaogi, M., Haragushi, M., Yagushi, M., and Kojitani, H., 2008. High-pressure phase relations and thermodynamic properties of  $\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{11}$  CAS phase. *Phys. Earth and Planet. Inter.*, doi: 10.1016/j.pepi.2008.10.010.
- Angel, R.J., Ross, N.L., Seifert, F., Fliervoet, T.F., 1996. Structural characterization of pentacoordinate silicon in a calcium silicate. *Nature* 384, 441-444.
- Angel, R.J., 1997. Transformation of fivefold-coordinated silicon in octahedral silicon in calcium silicate  $\text{CaSi}_2\text{O}_5$ . *Am. Mineral.* 82, 836-839.
- Angell, C.A., Cheeseman, P.A., Tamaddon, S., 1982. Pressure enhancement of ion mobilities in liquid silicates from computer simulation studies to 800 kilobars. *Science* 218, 885-887.
- Badro, J., Barrat, J-L., Gillet, P., 1996. Numerical simulation of  $\alpha$ -quartz under nonhydrostatic compression: memory glass and five-coordinated crystalline phases. *Phys. Rev. Lett.* 76, 772-775.
- Badro, J., Teter, D.M., Downs, R.T., Gillet, P., Hemley, R., Barrat, J-L., 1997. Theoretical study of a five-coordinated silica polymorph. *Phys. Rev. B* 56, 5797-5806.
- Bassett, W.A., Weathers, M.S., 1987. Temperature measurements in a laser-heated diamond anvil cell. In *High pressure research in mineral physics*, ed. M.H. Manghnani and Y. Syono, pp. 129-133.
- Beck, P., Gillet, P., Gautron, L., Daniel, I., El Goresy, A., 2004. A new natural high-pressure (Na,Ca)-hexaluminosilicate  $[(\text{Ca}_x\text{Na}_{1-x})\text{Al}_{3+x}\text{Si}_{3-x}\text{O}_{11}]$  in shocked Martian meteorites. *Earth Planet. Sci. Lett.* 219, 1-12.
- Benedetti, L.R., Loubeyre, P., 2004. Temperature gradients, wavelength-dependent emissivity, and accuracy of high and very-high temperatures measured in the laser-heated diamond cell. *High Pressure Res.* 24, 423-445.
- Cadée, M.C., Ijdo, D.J.W., 1984. Refinements of the six-layers structures of the R-type hexagonal ferrites  $\text{BaTi}_2\text{Fe}_4\text{O}_{11}$  and  $\text{BaSn}_2\text{Fe}_4\text{O}_{11}$ . *J. Sol. State Chem.* 52, 302-312.
- Chaplot, S.L., Choudhury, N., 2000. Phase transitions of enstatite  $\text{MgSiO}_3$ : a molecular dynamics study. *Sol. State Com.* 116, 599-603.
- Chuit, C., Corriu, R.J.P., Reye, C., Young, J.C., 1993. Reactivity of pentacoordinate and hexacoordinate silicon-compounds and their role as reaction intermediates. *Chem. Rev.* 93, 1371-1448.
- Couzinet, B., Dahan, N., Hamel, G., Chervin, J-C., 2003. Optically monitoring high-pressure gas loading apparatus for diamond anvil cells. *High Pressure Res.* 23, 409-415.
- Gautron, L., Kesson; S.E., Hibberson, W.O., 1996. Phase relations for  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  (anorthite composition) in the system  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  at 14 GPa. *Phys. Earth Planet. Inter.* 97, 71-81.
- Gautron, L., Fitzgerald, J. D., Kesson, S.E., Eggleton, R.A., Irifune, T., 1997. Hexagonal Ba-ferrite: a good model for the crystal structure of a new high-pressure phase  $\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{11}$ ? *Phys. Earth Planet. Inter.* 102, 223-229.
- Gautron, L., Angel, R.J., Miletich, R., 1999. Structural characterization of the high-pressure phase  $\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{11}$ . *Phys. Chem. Miner.* 27, 47-51.

- Guignot, N., Andrault, D., 2004. Equations of state of Na-K-Al host phases and implications for MORB density in the lower mantle. *Phys. Earth Planet. Inter.* 143-144, 107-128.
- Hammersley, A.P., Svensson, S.O., Hanfland, M., Fitch, A.N., Häusermann, D., 1996. Two-dimensional detector software: from real detector to idealized image or two-theta scan. *High Pressure Res.* 14, 235-248.
- Hemley, R.J., Zha, C.S., Jephcoat, A.P., Mao, H.K., Finger, L.W., 1989. X-ray diffraction and equation of state of solid neon to 110 GPa. *Phys. Rev. B* 39, 11820-11827.
- Hirose, K., Fei, Y., Ma, Y., Mao, H.K., 1999. The fate of subducted basaltic crust in the Earth's lower mantle. *Nature* 397, 53-56.
- Hirose, K., Fei, Y., 2002. Subsolidus and melting phase relations of basaltic composition in the uppermost lower mantle. *Geochim. Cosmochim. Acta* 66, 2099-2108.
- Hirose, K., Nobumichi, S., Van Westrenen, W., Fei, Y., 2004. Trace element partitioning in Earth's lower mantle and implications for geochemical consequences of partial melting at the core-mantle boundary. *Phys. Earth Planet. Inter.* 146, 249-260.
- Holmes, N.C., Moriarty, J.A., Gathers, G.R., Nellis, W.J., 1989. The equation of state of platinum to 660 GPa (6.6 Mbar). *J. Appl. Phys.* 66, 2962-2967.
- Ishibashi, K., Hirose, K., Sata, N., Ohishi, Y., 2008. Dissociation of CAS phase in the uppermost lower mantle. *Phys. Chem. Miner.* 35, 197-200.
- Irifune, T., Ringwood, A.E., Hibberson, W.O., 1994. Subduction of continental crust and terrigenous and pelagic sediments: an experimental study. *Earth Planet. Sci. Lett.* 126, 351-368.
- Kusz, J., Böhm, H., Talik, E., Skutecka, M., Deniszczyk, J., 2003. Isostructural phase transition in the GdPdAl single crystals. *J. Alloys Comp.* 348, 65-71.
- Larson, A.C., Von Dreele, R.B., 1994. General Structure Analysis System (GSAS), Los Alamos National Laboratory, Report LAUR, 86-748.
- Mao, H.K., Xu, J., Bell, P.M., 1986. Calibration of the ruby pressure gauge to 800 kbar under quasi-hydrostatic conditions. *J. Geophys. Res.* 91 B, 4763-4767.
- Miyajima, N., Yagi, T., Hirose, K., Kondo, T., Fujino, K., Miura, H., 2001. Potential host phase of aluminium and potassium in the Earth's lower mantle. *Am. Mineral.* 86, 740-746.
- Obradors, X., Collomb, A., Pannetier, J., Isalgué, A., Tejada, J., Joubert, J.C., 1983. Crystal structure and cationic distribution of BaFe<sub>4</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>11</sub> R-type hexagonal ferrite. *Mat. Res. Bull.* 18, 1543-1553.
- Oganov, A.R., Price, G.D., Brodholt, J.P., 2001. Theoretical investigation of metastable Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> polymorphs. *Acta Crystal.* A57, 548-557.
- Ono, S., Ito, E., Katsura, T., 2001. Mineralogy of subducted basaltic crust (MORB) from 25 to 37 GPa, and chemical heterogeneity of the lower mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* 190, 57-63.
- Ono, S., Iizuka, T., Kikegawa, T., 2005. Compressibility of the calcium aluminosilicate, CAS, phase to 44 GPa. *Phys. Earth Planet. Inter.* 150, 331-338.

- Perillat, J-P., Ricolleau, A., Daniel, I., Fiquet, G., Mezouar, M., Guignot, N., Cardon, H., 2006. Phase transformations of subducted basaltic crust in the uppermost lower mantle. *Phys. Earth Planet. Inter.* 157, 139-149.
- Schultz, E., Mezouar, M., Crichton, W., Bauchau, S., Blattmann, G., Andrault, D., Fiquet, G., Boehler, R., Rambert, N., Sitaud, B., Loubeyre, P., 2005. Double-sided laser heating system for in situ high pressure-high temperature monochromatic X-ray diffraction at the ESRF. *High Pressure Res.* 25, 71-83.
- Smith, M. E., 1993. Application of  $^{27}\text{Al}$  NMR techniques to structure determination in solids. *Appl. Magnet. Resonance* 4, 1-64.
- Stebbins, J.F., 1991. NMR evidence for five-coordinated silicon in a silicate glass at atmospheric pressure. *Nature* 351, 638-639.
- Stebbins, J.F., 1995. Nuclear magnetic resonance spectroscopy of silicates and oxides in geochemistry and geophysics. In Ahrens T. J. (ed) *Mineral physics and crystallography: A handbook of physical constants*. Am. Geophys. Union, Washington, DC, pp 303-331.
- Stebbins, J.F., Kanzaki, M., 1991. Local structure and chemical shifts for six-coordinated silicon in high-pressure mantle phases. *Science* 251, 294-298.
- Stebbins, J.F., Farnan, I., Xue, X., 1992. The structure and dynamics of alkali silicate liquids: a view from NMR spectroscopy. *Chem. Geol.* 96, 371-385.
- Wang, W., Takahashi, E., 1999. Subsolidus and melting experiments of a K-rich basaltic composition to 27 GPa: implication for the behaviour of potassium in the mantle. *Am. Mineral.* 84, 357-361.
- Williams, Q., Jeanloz, R., 1988. Spectroscopic evidence for pressure-induced coordination changes in silicate glasses and melts. *Science* 239, 902-905.
- Xue, X., Kanzaki, M., Tronnes, R.G., Stebbins, J.F., 1989. Silicon coordination and speciation changes in a silicate liquid at high pressures. *Science* 245, 962-964.
- Xue, X., Stebbins, J.F., Kanzaki, M., McMillan, P.F., Poe, B., 1991. Pressure-induced silicon coordination and tetrahedral structural changes in alkali oxide-silica melts up to 12 GPa: NMR, Raman, and infrared spectroscopy. *Am. Mineral.* 76, 8-26.
- Zerr, A., Boehler, R., 1993. Melting of (Mg,Fe)SiO<sub>3</sub>-perovskite to 625 kilobars: indication of a high melting temperature in the lower mantle. *Science* 262, 553-555.

**Table 1.** X-Ray powder diffraction data of the sample brought to 50.2 GPa and heated at 2200 K.

$d_{hkl}$ (Å)	CAS			Stishovite			Corundum			Platinum			Neon solid		
	<i>hkl</i>	I/I <sub>0</sub> obs	I/I <sub>0</sub> calc	<i>hkl</i>	I/I <sub>0</sub> obs	I/I <sub>0</sub> calc	<i>hkl</i>	I/I <sub>0</sub> obs	I/I <sub>0</sub> calc	<i>hkl</i>	I/I <sub>0</sub> obs	I/I <sub>0</sub> calc	<i>hkl</i>	I/I <sub>0</sub> obs	I/I <sub>0</sub> calc
2.9145	004	5	16												
2.7989				110	100	100									
2.6170	110	37	31												
2.4515	104	18	24												
2.3874	112	21	32												
2.2588							110	56	100						
2.1690										111	100	100			
2.1123	202	26	29												
1.9578	203	100	100												
1.8785										200	78	85			
1.8122													111	100	100
1.7325															
1.6544							204	100	61						
1.5694													200	72	73

Remark: The Bragg peaks are attributed to the five phases present in the HP assemblage: the CAS phase, stishovite SiO<sub>2</sub>, corundum Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, the heating agent platinum and the pressure transmitting media solid neon. The experimental data (I/I<sub>0</sub> observed) are compared to the calculated data (I/I<sub>0</sub> calculated). *hkl* are the Miller indices of the lattice planes.

**Table 2.** Refined unit-cell parameters and volume for the CAS phase as a function of pressure, from 8.8 to 50.2 GPa (sample heated to 2000-2200 K at each step of the compression). The variations of  $c$  axis, volume and density  $\rho$  with pressure are also listed for each compression step.  $\Delta\rho/\Delta P$  corresponds to  $1/\Phi$ , where  $\Phi$  is the seismic parameter  $\Phi = V_p^2 - (4/3) \cdot V_s^2$ , with  $V_p$  and  $V_s$  the velocities of P and S seismic waves respectively.

<b>P (GPa)</b>	<b><math>a</math> (Å)</b>	<b><math>c</math> (Å)</b>	<b><math>\Delta c / \Delta P</math> (<math>10^{-2}</math> Å/GPa)</b>	<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>	<b><math>\Delta V / \Delta P</math> (Å<sup>3</sup>/GPa)</b>	<b><math>\Delta\rho / \Delta P</math> (<math>10^{-2}</math> g.cm<sup>-3</sup>/GPa)</b>
8.8	5.386(2)	12.469(7)		313.2(2)		
			1.7		1.0	1.3
12.0	5.369(3)	12.415(9)		309.9(3)		
			1.9		0.8	1.0
22.4	5.341(3)	12.221(9)		301.9(2)		
			1.7		1.1	1.6
25.1	5.324(1)	12.175(1)		298.9(1)		
			1.3		0.8	1.2
28.7	5.308(3)	12.128(10)		295.9(2)		
			<b>9.1</b>		<b>3.2</b>	<b>4.7</b>
30.3	5.294(4)	11.983(12)		290.8(3)		
			2.3		0.7	1.1
36.0	5.283(3)	11.856(10)		286.6(3)		
			2.7		1.1	1.7
37.3	5.278(2)	11.821(7)		285.2(2)		
			1.3		0.6	0.9
38.0	5.277(2)	11.812(7)		284.8(2)		
			1.4		0.7	1.1
42.1	5.263(3)	11.757(11)		281.9(3)		
			1.7		0.8	1.2
45.4	5.250(5)	11.703(16)		279.4(4)		
			1.1		0.6	0.9
48.0	5.243(3)	11.675(10)		277.9(3)		
			0.8		0.6	1.0
50.2	5.234(3)	11.658(10)		276.6(2)		

## FIGURE CAPTIONS

**Figure 1.** **a)** Crystal structure of the CAS phase, with the two face-sharing tetrahedral forming the trigonal bipyramid. The spinel-like layers of M1 octahedra are linked by shared corners to pairs of face-sharing M2 octahedra. The Ca positions are indicated by large spheres, while the Si atoms located in the T-sites are drawn as small spheres. **b)** Schematic representation of the possible displacement of the Si atoms (located in the T-sites), towards the mirror plane of the bipyramid.

**Figure 2.**  $^{27}\text{Al}$  MAS spectra obtained with different pulse delays (pd = 4 and 0.03 s) from the sample recovered from HP-HT. Only signals in the range from - 20. to +20 ppm. are observed and are attributed to 6-coordinated aluminum. Note that 4-coordinated Al should display a NMR signal in the range 60-80 ppm, while signal from 5-coordinated Al is expected at about 30 ppm. Weak peaks marked by stars are spinning sidebands. The pd = 4 s spectrum consists of at least 2 signals, one of corundum and one of CAS. The signal of corundum can be largely suppressed by pulsing rapidly as it has a long relaxation time. Then the spectrum with the short pulse delay (0.03 second) is dominantly due to the CAS phase and the difference between the two spectra (bottom spectrum) is mostly due to corundum.

**Figure 3.**  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spectrum obtained from the CAS phase recovered from HP-HT. Four main peaks are present and labeled from 1 to 4. Peak 2 (- 191 ppm) is attributed to  $\text{SiO}_6$  groups in stishovite, while peaks 3 and 4 (-178 and -181 ppm respectively) are due to the  $\text{SiO}_6$  octahedra in CAS and probably due to another Si-bearing impurity phase in our NMR sample. Peak 1 (- 90 ppm) is clearly attributed to  $\text{SiO}_4$  group (tetrahedron) present in the CAS phase.

**Figure 4.** Rietveld structure refinement of the angle dispersive diffraction pattern recorded at 50.2 GPa (sample #3), after heating at 2200 K. Five crystalline phases could be identified: the CAS phase, corundum (labelled cor), stishovite (st), platinum (Pt) and solid neon (Ne). One peak (labelled with a star) could not be assigned. The Rietveld refinement is achieved with agreement factors as follows:  $\chi^2 = 4.852$ ,  $R_{\text{wp}} = 3.62\%$ ,  $R_p = 2.16\%$ .



**Figure 5.** Several synchrotron angle dispersive X-ray diffraction patterns recorded for the sample #3 at high pressures from 8.8 to 50.2 GPa. The diamond anvil cell sample was heated by making successive annealing on both sides after each compression step by using two YAG lasers. The CAS phase lines are indicated with  $(hkl)$  values. The CAS phase remains stable at pressures up to 50 GPa.

**Figure 6.** Evolution with pressure of CAS lattice parameters  $a$  and  $c$ . The  $c$ -axis appears more compressible than the  $a$ -axis. The  $c$ -axis displays a discontinuity between 28.7 and 30.3 GPa. This discontinuity could be due to a possible isostructural transition described by slight displacements of atoms, especially Si atoms moving towards the mirror plane of the trigonal bipyramids.

**Figure 7.** Compressibility curves for the low pressure CAS1 phase and the high pressure CAS2 phase. Solid circles and diamonds represent the compression data for CAS1 and CAS2 respectively, while open diamonds represent the decompression data. Error bars for pressures are fixed to 3%. CAS1 and CAS2 are characterized by the same space group with identical symmetry, only some atomic positions are slightly different between these two CAS HP polymorphs. We calculated  $K_0 = 271(8)$  GPa for the phase CAS 1, with an assumed  $K'_0$  value of 4.0, and a zero-pressure volume  $V_0 = 323.4(6)$  Å<sup>3</sup>. The EOS parameters for the phase CAS 2 are the following:  $K_0 = 241(5)$  GPa,  $K'_0 = 4.0$ ,  $V_0 = 322.2(7)$  Å<sup>3</sup>. CAS2 appears more compressible than CAS1 and the possible isostructural transition is realized with a relative volume reduction ( $\Delta V/V$ ) of about 1.15 %. Note that the transition is reversible, with a marked unit-cell volume discontinuity and a strong hysteresis: these features indicate that the transition is probably first-order.

**Figure 8. a)** schema of the pentacoordinate site (i.e. trigonal bipyramid) possibly present in the CAS phase. **b)** schema of the other polyhedron with a coordination 5, described as a square-based pyramid, as evidenced in the HP phase CaSi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Angel et al., 1996).

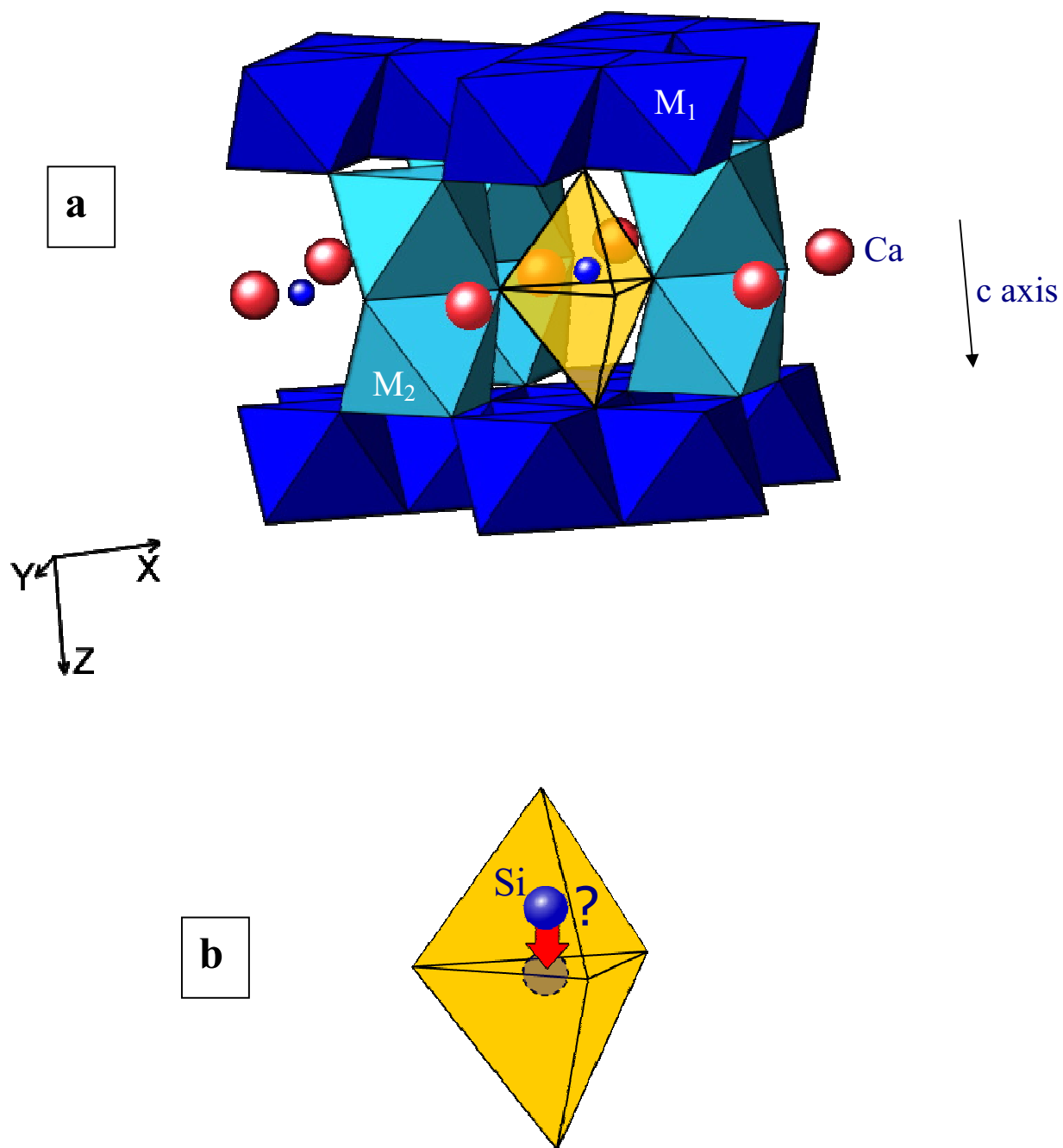


Figure 1

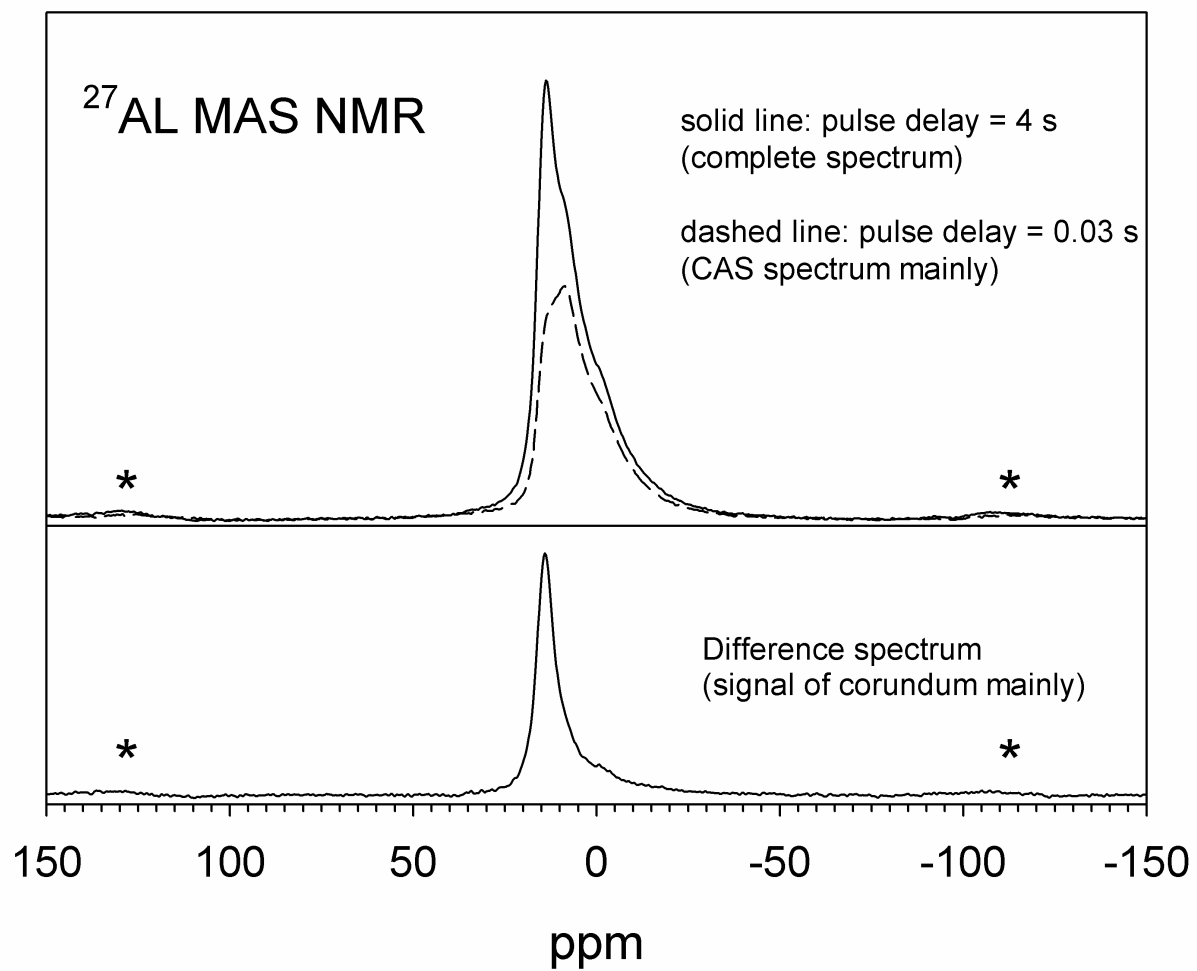


Figure 2

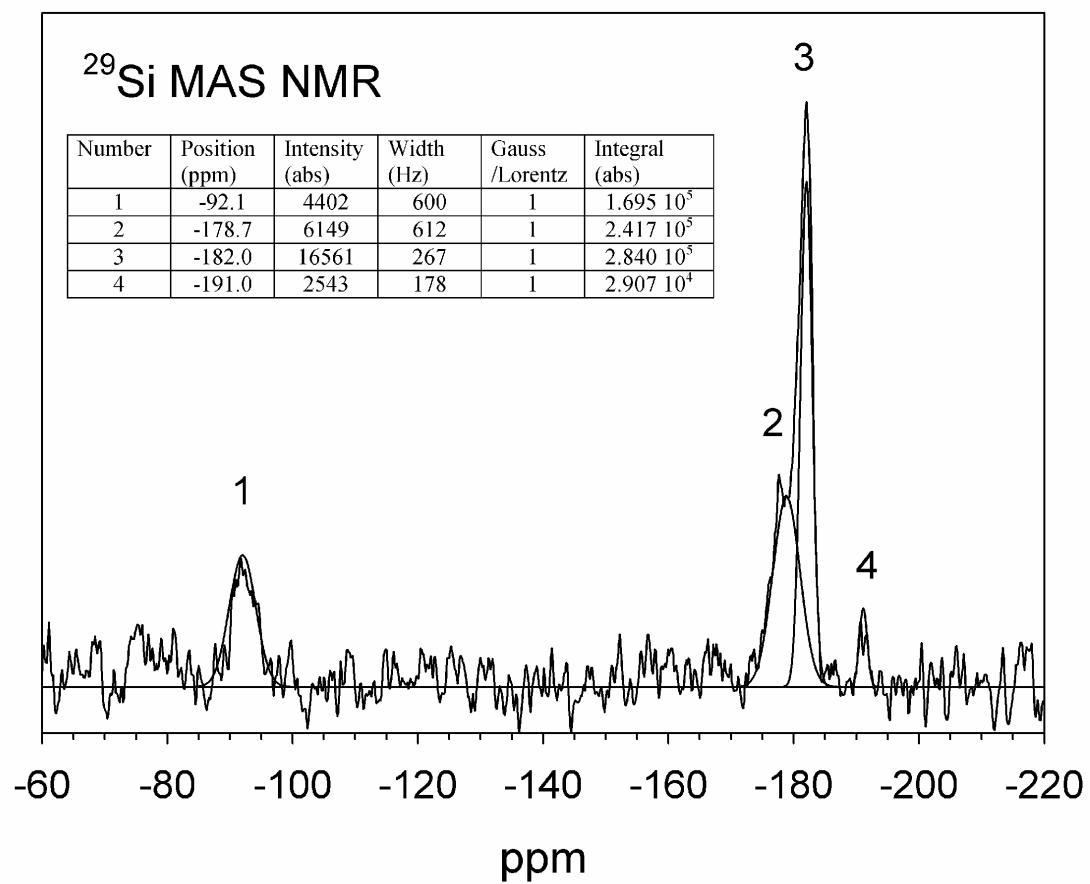


Figure 3

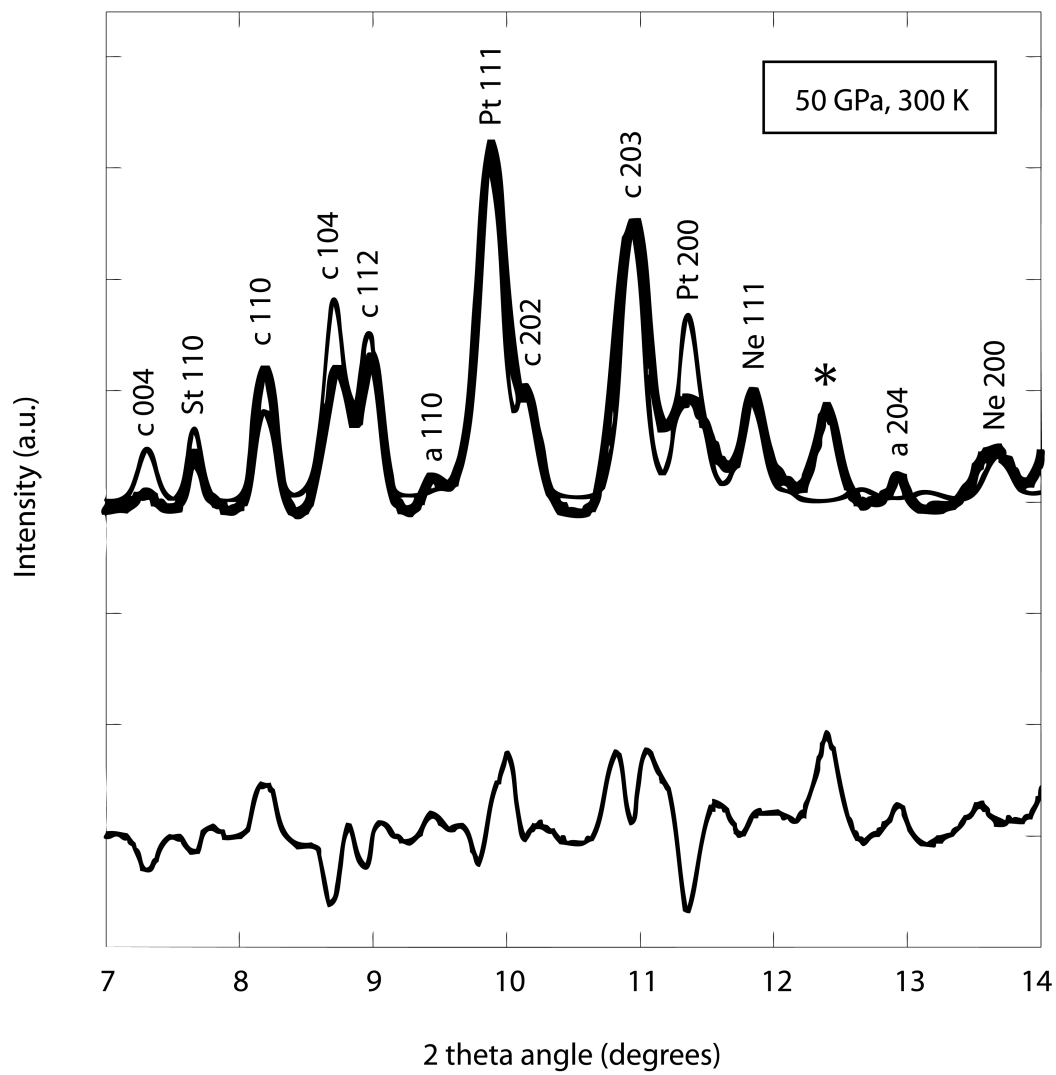


Figure 4

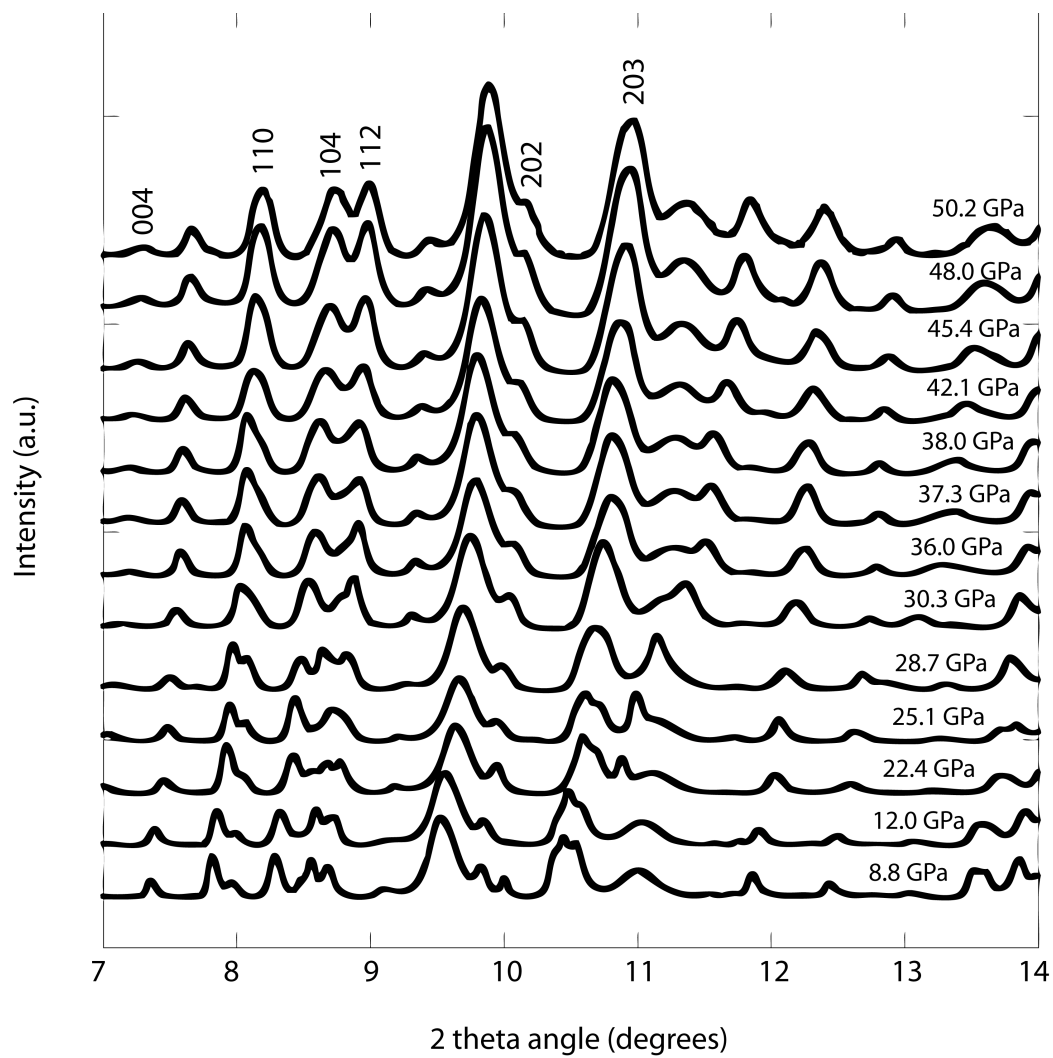


Figure 5

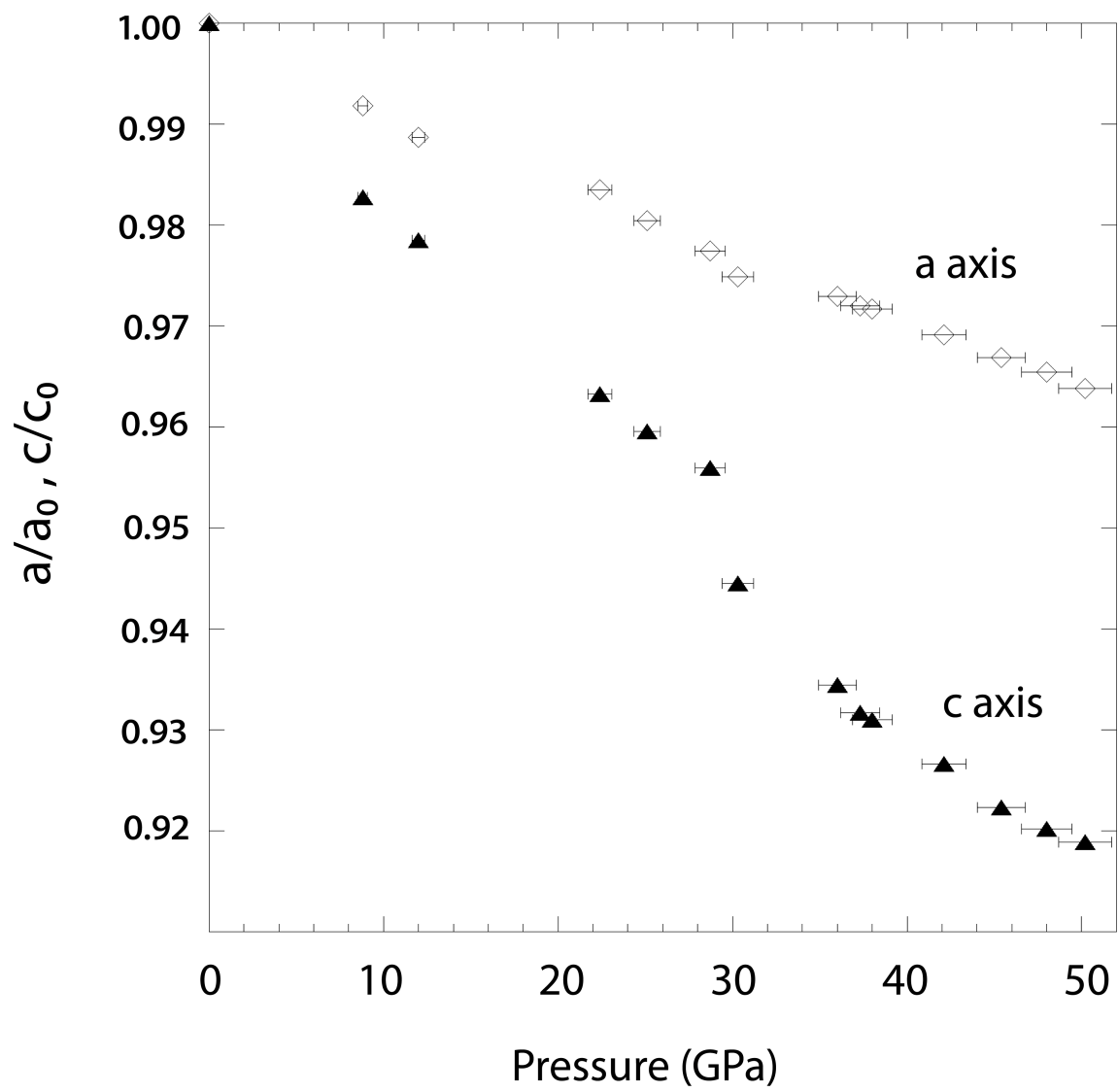


Figure 6

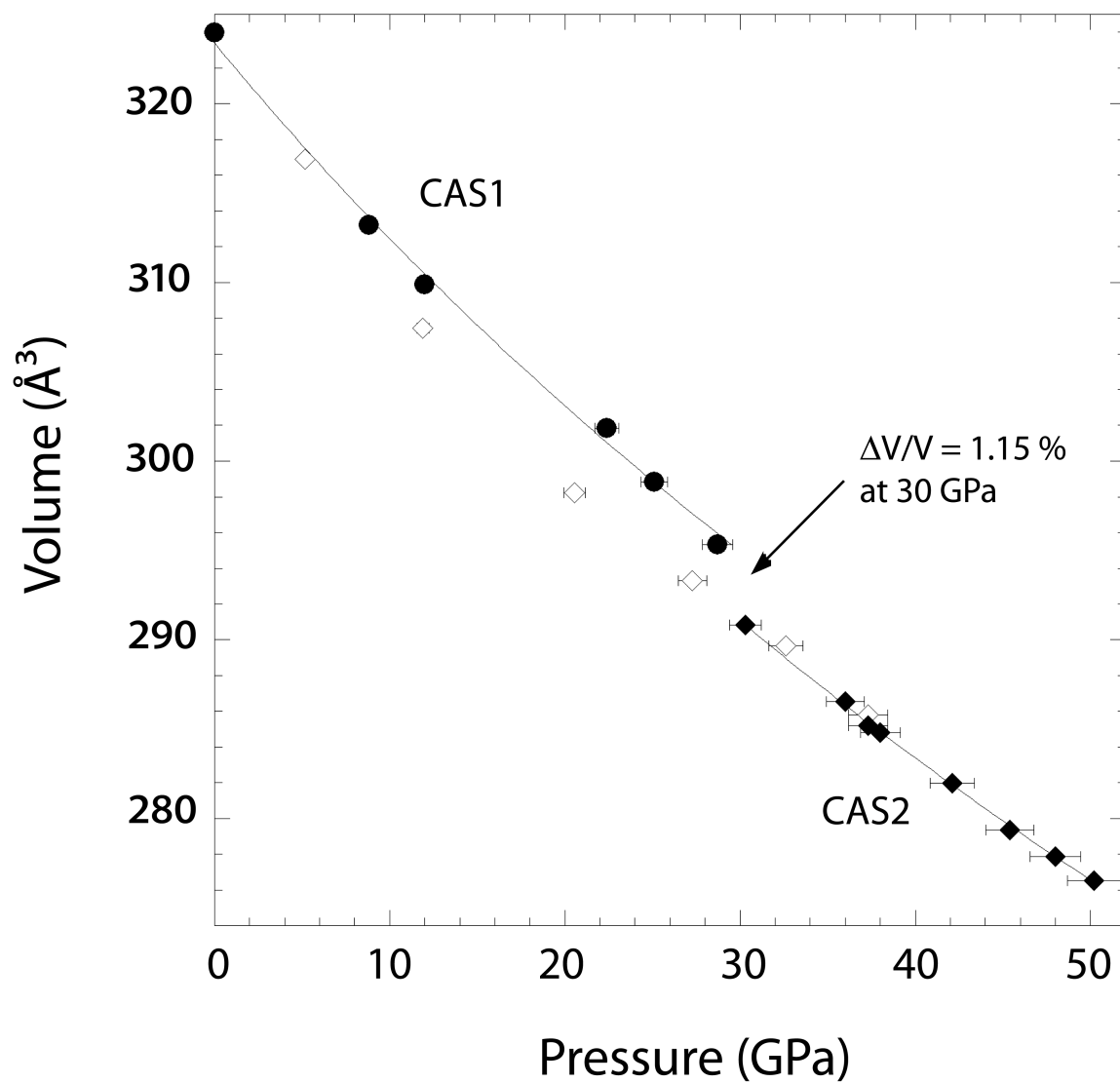


Figure 7



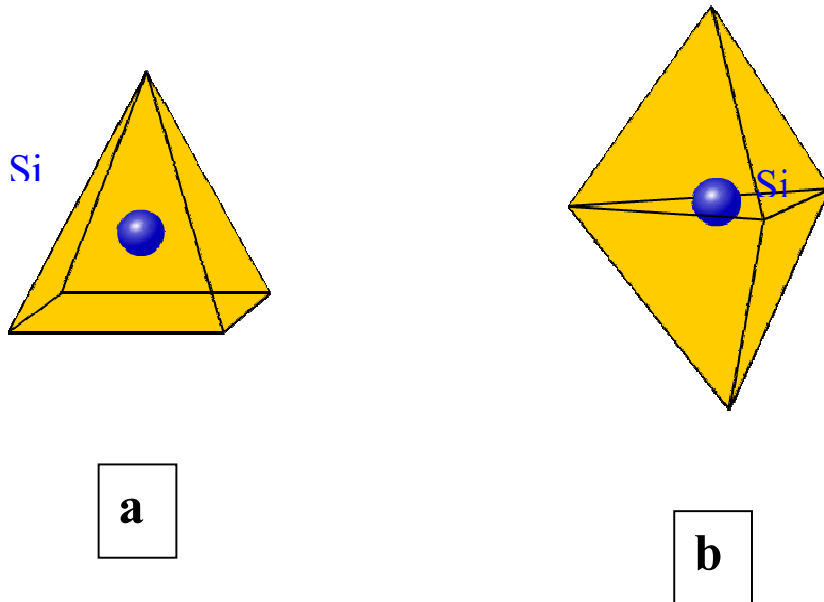


Figure 8

## **5. *Conclusion***

## CONCLUSION

Au regard des résultats obtenus au cours des études présentées dans ce mémoire, nous pouvons constater que les phases alumino-calciques du manteau terrestre peuvent posséder des propriétés très particulières et originales que ne peuvent vraisemblablement pas adopter les phases ferro-magnésiennes du manteau. Cela est sans doute dû aux caractéristiques des deux éléments chimiques qui composent ces phases : le calcium est un cation divalent le plus volumineux des éléments majeurs du globe ; l'aluminium peut aisément se substituer au silicium, élément-clef du globe terrestre.

La minéralogie du fer et du magnésium dans le manteau terrestre est maintenant bien documentée : les phases et relations de phases dans le système  $\text{MgO-FeO-SiO}_2$  sont bien définies, et beaucoup avancent qu'avec leur propriétés, on peut expliquer tous les phénomènes géophysiques observés dans le manteau terrestre. En fait ce n'est pas vraiment le cas, et il apparaît essentiel de considérer également les deux autres éléments majeurs du manteau, calcium et aluminium, pour mieux contraindre les modèles minéralogiques proposés pour le manteau.

Le système  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  se révèle être beaucoup plus riche en phases nouvelles et relations de phases. D'autre part, les travaux présentés dans ce mémoire montrent clairement l'importance de l'aluminium pour tout type de substitution. En effet, sa valence 3+ et sa taille cationique similaire à celle du silicium en font un candidat prépondérant pour toutes les substitutions couplées nécessitant une compensation de charges. Ainsi le calcium associé à l'aluminium permet l'incorporation de nombreux éléments indépendamment de leur taille

cationique et de leur charge. A noter aussi que les phases riches en Ca et/ou Al sont des phases prépondérantes dans la minéralogie des basaltes en subduction.

Nos études montrent clairement que la perovskite calcique alumineuse est candidate pour être l'hôte essentiel voire unique, des sources radioactives type actinides produisant une grande partie de la chaleur du globe. L'intégralité de l'uranium et du thorium du manteau inférieur, représentant tout de même 380 000 milliards de tonnes de U+Th, peut donc être incorporée dans cette perovskite calcique et alumineuse. Une partie significative de la source de chaleur radioactive du manteau supérieur (zone de transition) peut également être insérée dans la perovskite calcique alumineuse. Plus généralement, on peut s'attendre à ce que les phases riches en calcium présentant des éléments assurant la compensation de charges nécessaire, puissent incorporer en grandes quantités les éléments radiogéniques, traces ou autres ...

On a démontré aussi que la phase perovskite (U,Th)-Al-CaSiO<sub>3</sub> est capable d'intégrer de larges quantités de U et/ou Th, sans que sa structure ne subisse de distorsion significative. Les deux substitutions (U pour Ca et Al pour Si) semblent donc se compenser pour finalement aboutir à une très légère distorsion, D'autre part, autre fait marquant : alors que l'on sait que les perovskites calciques subissent en général une amorphisation lors de la décompression, ici l'incorporation de U et Al permet à la structure perovskite de se conserver à P et T ambiante. On peut imaginer que cette double incorporation permet d'empêcher le « tilt » des octaèdres conduisant sans doute à la perte de l'ordre à longue distance.

Il existe encore des zones du manteau qui présentent des anomalies sismiques. C'est le cas de la couche D'' (2800-2900 km de profondeur). Le ralentissement des ondes sismiques

dans cette zone pourrait s'expliquer par des interactions entre métal liquide (noyau) et silicates solides (manteau), ou par une accumulation de matériaux crustaux partiellement ou totalement fondus. Dans ces deux cas, il pourrait aussi y avoir dans cette zone une accumulation de matériaux denses et riches en éléments radioactifs, et dans ce cas la perovskite calcique alumineuse riche en U et Th pourrait jouer un rôle prépondérant.

On a l'habitude de considérer les compositions globales de U et Th dans le manteau terrestre : 20 ppb pour U et 80 ppb pour Th, ces éléments étant considérés comme traces. Mais la Terre est tout sauf un système homogène. L'ancienne vision du globe découpé en enveloppes concentriques doit être revue, et on doit considérer, notamment pour le manteau, qu'il existe des hétérogénéités locales et latérales en grande partie dues aux mouvements ascendants et descendants de matière. Depuis les travaux de Rob Van der Hilst (1997), on sait maintenant que les plaques lithosphériques peuvent plonger jusqu'à la frontière noyau-manteau. Samuel et al. (2005) ont aussi montré que des hétérogénéités peuvent persister dans le manteau sur de longues périodes d'ordre géologique. Il est donc possible d'envisager des zones dans le manteau inférieur par exemple, où la perovskite calcique serait particulièrement enrichie en U et Th, avec le taux d'aluminium nécessaire à la compensation de charges. Cette phase serait alors plus dense et pourrait s'accumuler à la base du manteau. Ainsi, la perovskite (U,Th)-Al-CaSiO<sub>3</sub> pourrait être le véritable moteur thermique du manteau qui serait alors chauffé par le bas.

Nous avons relié nos résultats de minéralogie physique à des modèles associant géodynamique et sismologie. Nous avons pu estimer grossièrement le volume de matériaux chauds présents dans le bas du manteau inférieur : ces matériaux pourraient alors chauffer par le bas des dômes observés en tomographie sismique et reproduits en laboratoire dans des

expériences de géodynamique expérimentale (Davaille et al., 2005). On constate alors que nos résultats de minéralogie physique sont tout à fait compatibles avec un tel modèle de concentration locale d'actinides sources de chaleur dans un seul et même minéral, la perovskite calcique alumineuse.

Nos travaux ont mis en évidence une deuxième phase silicatée de haute pression présentant des atomes de silicium en coordinence 5. Cette phase est la phase CAS de composition  $\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{11}$ , qui subit donc une transition isosymétrique tout à fait originale et qui montre que des mouvements fins d'atomes peuvent se produire dans une même structure et conduire à des changements importants de coordinence. Ces résultats s'inscrivent dans une série de travaux tendant à montrer la possibilité d'une coordinence 5 pour le silicium dans différentes phases de haute pression. Cette coordinence pourrait être intermédiaire pour de nombreuses phases du manteau terrestre : elle pourrait être générée par ajout d'un atome d'oxygène à un tétraèdre  $\text{SiO}_4$ , ou par retrait d'une atome d'oxygène à un octaèdre  $\text{SiO}_6$ .

La coordinence du silicium dans le manteau est avancée pour expliquer certaines discontinuités du manteau terrestre : c'est le cas de la discontinuité à 410 km de profondeur, séparant les minéraux à tétraèdres  $\text{SiO}_4$  (à basse pression) et ceux à octaèdres  $\text{SiO}_6$  (à haute pression). Cette vision binaire de la coordinence de Si est sans doute à reconsidérer : certains atomes de Si peuvent adopter une coordinence 5 intermédiaire dans certaines phases de haute pression. Dans tous les cas de figure des groupes  $\text{SiO}_5$ , leur formation est liée à des déplacements locaux, générant des lacunes cationiques et des lacunes d'oxygène. On sait que ces défauts cristallins peuvent grandement influencer les propriétés de transport de la phase considérée : ainsi on peut s'attendre à ce que le transport de la phase CAS soit rendu plus facile dans la gamme (P,T) de la transition  $\text{Si}^4$  vers  $\text{Si}^5$ . Ainsi la présence de  $\text{Si}^5$  dans une

phase doit lui procurer des propriétés de transport améliorées et ceci peut avoir de grandes conséquences sur les processus géodynamiques. La quantification d'un tel phénomène est difficile à réaliser, on peut seulement montrer des tendances : il apparaît ainsi clairement que plus le taux de lacunes est élevé, plus la déformation des minéraux est importante. Donc plus il est facile de transporter ces matériaux sur de longues distances : on voit alors combien la structure fine des matériaux peut avoir une influence sur les processus géodynamiques. On sait en effet que tous les mouvements de matière observés dans le manteau terrestre se font par déformation plastique des matériaux : tout ce qui peut améliorer cette déformation va donc dans le sens de processus géodynamiques plus rapides et plus efficaces. Des expériences de diffusion et de déformation à haute pression sur des matériaux présentant des atomes de silicium en coordinence 5, pourraient permettre de quantifier l'apport de telles espèces sur les propriétés de transport de ces matériaux.

A travers ces études, on réalise que la minéralogie physique de haute pression peut apporter des données absolument fondamentales pour la compréhension de notre planète. Connaître les matériaux qui la composent, leur structure cristalline, la spéciation d'éléments clefs, les changements de phases, le partage en éléments majeurs et traces etc ... sont autant d'éléments essentiels de notre connaissance du globe. Les études présentées ici ont mis en lumière la richesse du système Ca-Al-Si-O : des propriétés tout à fait originales ont été découvertes et ne se retrouvent pas dans d'autres systèmes. Enfin, l'utilisation de la minéralogie physique, à pressions relativement hautes ou à pression ambiante, peut s'ouvrir vers des sujets plus environnementaux : l'expérience acquise sur des systèmes naturels peut donc parfaitement être utilisée sur des sujets plus appliqués, des résultats préliminaires sont déjà très encourageants.

## **6. *Perspectives***



## PERSPECTIVES

Il reste bien sûr de nombreuses choses à faire concernant le système Ca-Si-Al-O dans les conditions de pression et température du manteau terrestre. De nouvelles phases peuvent être observées et caractérisées, en termes notamment de partage en éléments majeurs ou traces ; mais également en termes de coordinence du silicium : en effet, les études théoriques prédisant la présence de  $\text{Si}^5$  dans certains minéraux de haute pression doivent être confrontées à des travaux expérimentaux.

Mais une autre voie intéressante consiste à explorer des compositions plus complexes plus proches de celles rencontrées dans le manteau terrestre. Les matériaux particulièrement riches en calcium et aluminium sont les sédiments et basaltes en subduction ; pour ces derniers des expériences de fusion partielle ou totale à haute pression apparaissent comme incontournables pour mieux contraindre le comportement de ces matériaux dans le manteau profond. Calcium et aluminium doivent être étudiés en parallèle du magnésium et du fer, dans des assemblages type pyrolite représentant la composition minéralogique du manteau. D'autre part le partage des éléments actinides sources de chaleur devra être déterminé par rapport au nouveau polymorphe de haute pression de l'enstatite : le minéral  $\text{MgSiO}_3$  de structure post-perovskite, qui a été mis en évidence à  $P > 120$  GPa, par Murakami et al. (2004) et Oganov et al. (2004).

Comme nous l'avons évoqué à la fin de la conclusion, nous nous sommes tournés depuis quelques années vers des sujets d'avantage liés à l'environnement et au problème de la pollution due à l'activité humaine. Bien sûr, nous avons utilisé les compétences et l'expertise acquises en science des matériaux et en minéralogie physique sur des sujets plus appliqués.

Les techniques et la méthodologie restent les mêmes, ce sont les systèmes qui changent, même si de grandes similitudes apparaissent. En effet, nous avons focalisé nos études sur les matrices de stockage des déchets produits par l'activité humaine : des déchets industriels issus du secteur nucléaire, des déchets ménagers ultimes issus de l'incinération des ordures ménagères. Forts de notre expérience du système Ca-Al-Si-O, nous avons orienté nos expériences vers des phases minérales à bases de silicium ou titane, contenant du calcium et de l'aluminium. La philosophie reste la même que lors de notre étude du globe terrestre : le calcium peut être substitué par de gros cations, tandis que l'aluminium peut assurer, si nécessaire, les compensations de charges en se substituant au silicium.

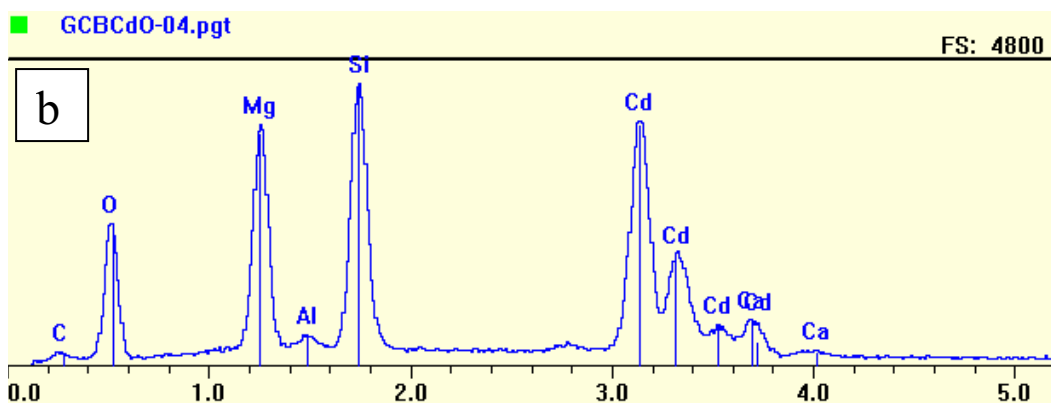
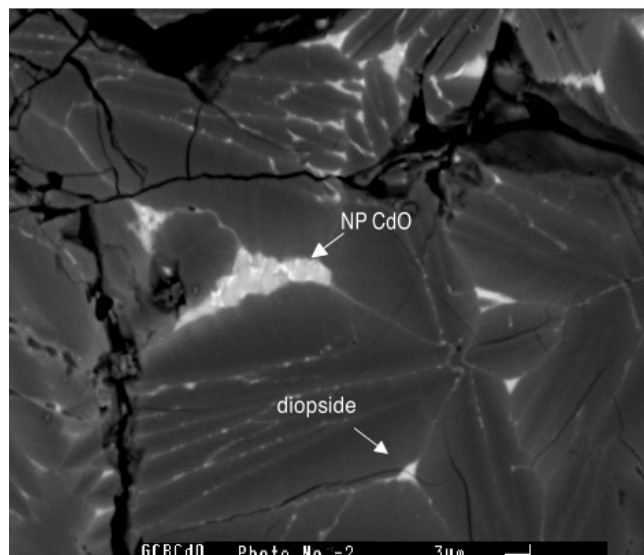
Concernant les déchets nucléaires nous focalisons nos études sur des minéraux naturels (zircons, monazites, thorites) qui sont connus pour contenir du plomb radiogénique, c'est-à-dire produits par la désintégration radioactive de l'uranium et du thorium. Ces minéraux naturels sont donc d'excellents analogues des matrices de stockage de déchets nucléaires à l'épreuve des temps géologiques. Des études par absorption des rayons X, sont menées afin de connaître la spéciation (valence, coordinence, type de site, environnement au sein du cristal) du plomb dans de tels minéraux. Des expériences à haute pression et haute température sont aussi réalisées afin de mettre en évidence des matériaux capables d'incorporer simultanément les actinides parents U, Th et le noyau fils Pb.

Le plomb et le cadmium sont les deux éléments polluants toxiques qui sont les plus présents au sein des déchets ménagers ultimes obtenus par incinération des ordures ménagères. Actuellement, ces déchets ultimes sont immobilisés dans des matrices vitreuses ou à base de ciment, et sont ensuite enfouis dans des centres techniques contrôlés. Mais il est clair que l'enfouissement pose des problèmes et n'est pas la solution d'avenir pour traiter ces

déchets. De nombreuses études sont menées actuellement pour essayer d'immobiliser ces polluants, mais elles tournent souvent autour des recettes connues, à savoir la vitrification ou alors l'incorporation dans les matrices de ciments. Nous avons choisi deux axes principaux pour tenter de trouver d'autres « portes de sortie » pour ces déchets ultimes.

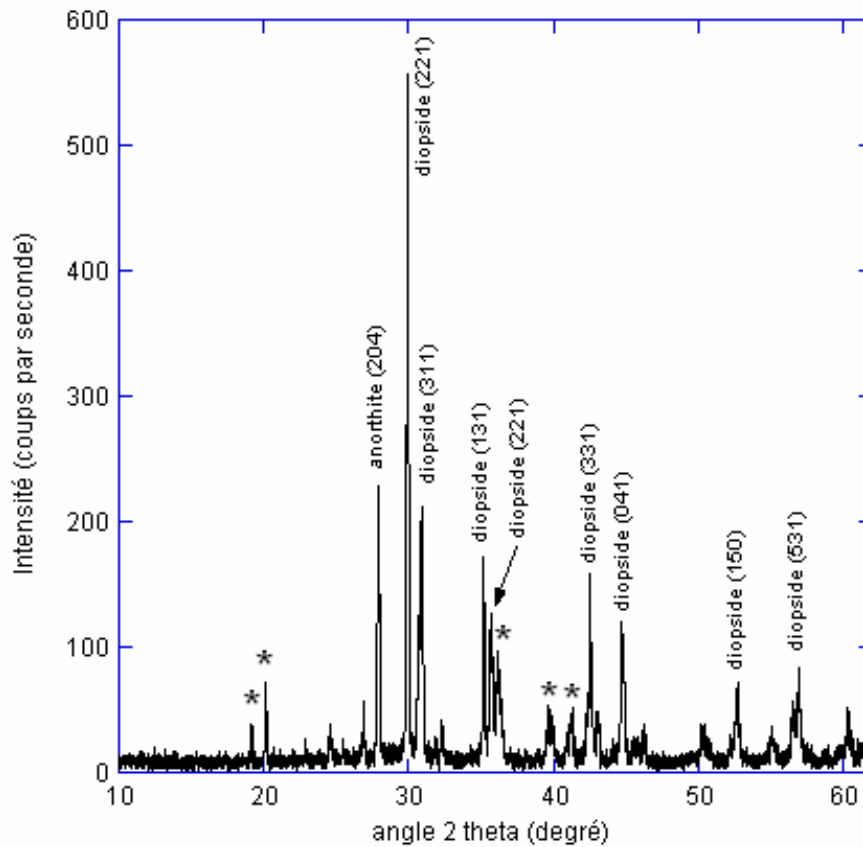
Le premier consiste à essayer d'incorporer les polluants Pb et/ Cd dans des vitrocéramiques : les polluants sont tenus dans des cristaux eux-mêmes entourés d'une matrice vitreuse. Ainsi, on parle pour ces matériaux, d'une double barrière de protection (cristal + verre). Nous avons déjà une certaine expérience dans les synthèses à haute températures des vitrocéramiques : cela consiste d'abord à synthétiser un verre dopé en éléments polluants, et ensuite à le dévitrifier par un recuit effectué par paliers de nucléation et croissance de cristallites. Nous avons déjà obtenu des résultats très prometteurs (article en cours de réalisation), en observant notamment des phases nouvelles très riches en Pb ou Cd. Les documents ci-dessous montrent une photo MEB de vitrocéramique présentant une nouvelle phase (ici très riche en cadmium, apparaissant en clair, i.e. phase dense avec le contraste des électrons rétrodiffusés d'un microscope électronique à balayage). Cette phase répartie dans l'ensemble de l'échantillon, concentre la totalité du cadmium incorporé dans l'assemblage de départ. Sont présentés également la microanalyse chimique de cette phase réalisée en dispersion d'énergie dans ce microscope, ainsi qu'un cliché de diffraction obtenu sur l'ensemble de la vitrocéramique, où l'on voit poindre des pics non identifiés à ce jour et qui correspondent à cette nouvelle phase.

a



**Figure 6.1** (a) Image MEB en électrons rétrodiffusés de la vitrocéramique où se sont formés des cristaux de diopside et des cristaux d'une nouvelle phase (en très clair sur la photo, notée NP CdO = Nouvelle Phase riche en CdO). (b) Spectre de microanalyse des rayons X en dispersion d'énergie (EDX) de la nouvelle phase riche en cadmium.

On voit sur ce spectre de microanalyse des rayons X que cette phase riche en cadmium est une phase silicatée à base de magnésium essentiellement avec un peu de calcium. A ce jour nous n'avons pas pu identifier cette phase : a priori il s'agit d'une nouvelle phase capable d'incorporer de très grandes quantités de cadmium (jusqu'à 41 % massique de CdO).

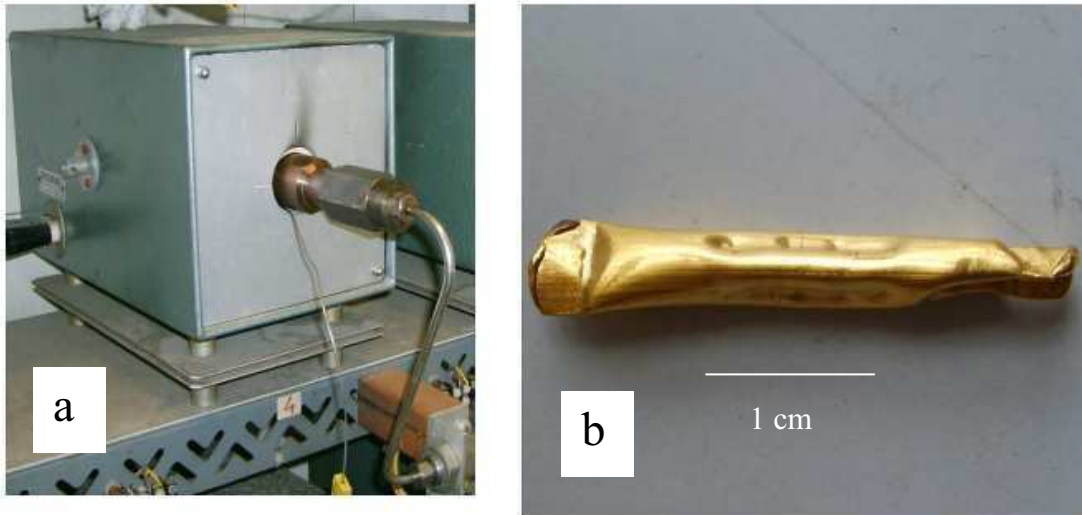


**Figure 6.2** Cliché de diffraction des rayons X obtenu sur la vitrocéramique de la figure 6.1. On retrouve les pics majeurs du diopside et de l’anorthite. Les pics non expliqués sont attribués à la nouvelle phase riche en cadmium décrite dans la figure 6.1.

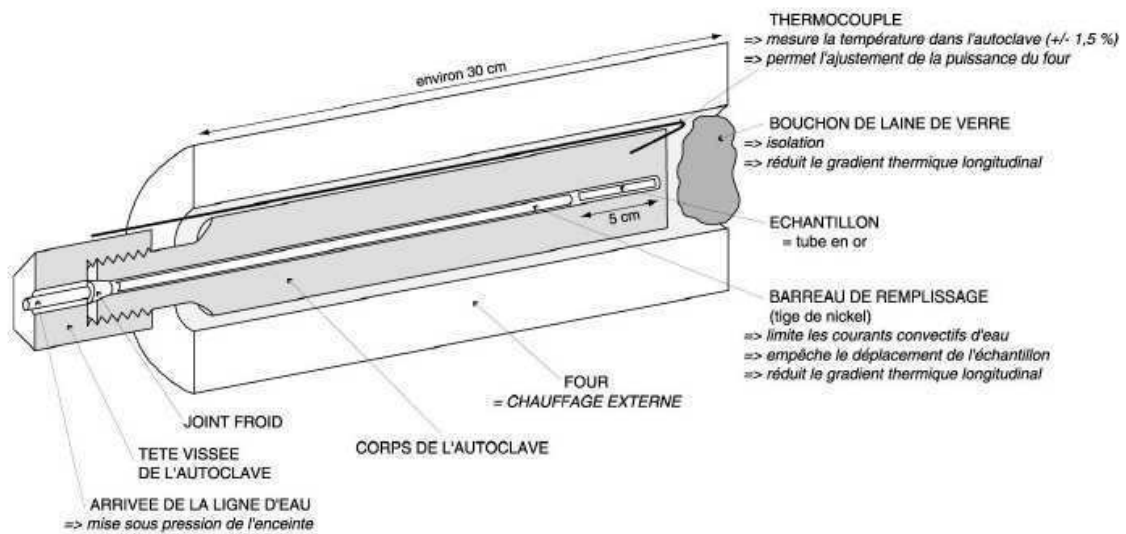
Sur le cliché de diffraction des rayons X, on voit clairement les pics attribués au diopside qui s’est formé dans la vitrocéramique, ainsi que ceux attribués à l’anorthite d’avantage produite par des processus d’altération de surface. Les pics marqués d’une étoile ne sont pas attribués et peuvent correspondre à la nouvelle phase riche en cadmium observée au sein de la vitrocéramique.

On voit donc ici un bel exemple d'application des techniques et de la méthodologie de la minéralogie physique sur un sujet lié à l'environnement, avec des résultats originaux tels que la découverte de nouvelles phases minérales susceptibles d'immobiliser de grandes quantités de polluants. La suite logique de cette étude consiste à tester la durabilité de cette nouvelle phase, grâce à des expériences de lixiviation statique ou dynamique, afin de déterminer si une telle phase est capable de retenir durablement des éléments toxiques pour l'environnement. L'objectif ultime de ce type d'étude étant de transformer ce déchet en nouveau matériau utilisable par l'industrie humaine.

Nous avons également été amenés à utiliser nos compétences en expérimentation de haute pression sur des sujets environnementaux. Nous avons suivi l'idée de la céramique SYNROC inventée par Ted Ringwood (voir Ringwood et al., 1979), pour immobiliser les déchets radioactifs de haute activité. Il avait imaginé un mélange de céramiques frittées à moyennes pressions dans des autoclaves à chauffage interne. A ce jour de nombreuses équipes travaillent encore sur ce type de céramiques. Nous avons choisi de suivre cette voie pour les déchets ménagers ultimes. Nous avons donc réalisé des expériences en autoclaves à chauffage externe, dans le Laboratoire des Sciences de la Terre de l'Ecole Normale Supérieure de Paris. A noter que l'autoclave à chauffage externe est un instrument simple d'utilisation, peu coûteux et qui peut donc permettre des applications industrielles. Les documents ci-dessous montrent l'enceinte de chauffage externe de l'autoclave ainsi qu'une capsule en or contenant les échantillons et déformée après expérience.



**Figure 6.3** (a) Photo de l'enceinte de chauffage externe de l'autoclave. (b) Photo de la capsule en or déformée après expérience en autoclave.



**Figure 6.4** Schéma représentant le module de l'autoclave à joint froid et son principe de fonctionnement (d'après F. Brunet, site du laboratoire de l'ENS Paris).

Les pressions atteintes sont de l'ordre de 50 MPa, les températures d'environ 650°C, et les expériences sont menées typiquement sur des durées de 1 semaine à 10 jours. Nous avons testé différentes céramiques à base de calcium telles que la zirconolite  $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ , le

diopside  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ , la wollastonite  $\text{CaSiO}_3$ . Ce frittage HP-HT a également conduit à la formation de nouvelles phases riches en cadmium ou en plomb. Nous avons notamment pu synthétiser une nouvelle phase silicatée calcique (de formule type  $(\text{Ca,Pb})_2\text{SiO}_4$ ) comportant environ 65 % massique de  $\text{PbO}$ . C'est un résultat très intéressant dans l'optique d'une immobilisation massive de plomb dans des matrices autoclavées très résistantes.

On voit donc à travers ces différentes expériences que la minéralogie physique peut se révéler très précieuse dans des études plus appliquées, concernant l'environnement par exemple. Sans perdre de vue nos compétences initiales sur le manteau terrestre et les phases minérales du globe, c'est sans nul doute une orientation très intéressante et prometteuse vers les problématiques géo-environnementales que notre Laboratoire a décidé de suivre pour le projet quadriennal 2010-2013 et qui mobilise les forces de nos équipes de recherche.



## *Références*

## REFERENCES

- Akaogi, M., Haragushi, M., Yagushi, 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*, sous presse, doi:10.1016/j.pepi.2008.10.010.
- Akber-Knutson, S., Bukowinski, M. S. T., and Matas, J. (2002) On the structure and compressibility of  $\text{CaSiO}_3$  perovskite. *Geophysical Research Letters*, 29, 3, 1034, doi: 10.1029/2001GL013523.
- Albarède, F. (2005) The survival of mantle geochemical heterogeneities. In “Earth’s Deep Mantle : structure, composition and evolution”. Van der Hilst, R.D., Bass, J.D., Matas, J., and Trampert, J., Editors. American Geophysical Union, *Geophysical Monograph*, 160, 27-46.
- Amoretti, G., Blaise, A., Caciuffo, R., Fournier, J.M., Hutchings M.T., Osborn, R., and Taylor, A.D. (1989) 5f-electron states in uranium dioxide investigated using high-resolution neutron spectroscopy. *Physical Review B*, 40, 3, 1856-1870.
- Andrault, D., Neuville, D., Flank, A. M., and Wang Y. (1998) Cation sites in Al-rich  $\text{MgSiO}_3$  perovskite. *American Mineralogist*, 83, 1045-1053.
- Andrault, D., and Fiquet G. (2001) Synchrotron radiation and laser heating in a diamond anvil cell. *Review Scientific Instruments*, 72, 1283-1288.

Angel, R.J. (1988) High-pressure structure of anorthite. *American Mineralogist*, 73, 1114-1119.

Angel, R.J. (1992) Order-disorder and the high-pressure P-1/I-1 transition in anorthite. *American Mineralogist*, 77, 923-929.

Angel, R.J. (1997) Transformation of fivefold-coordinated silicon in octahedral silicon in calcium silicate  $\text{CaSi}_2\text{O}_5$ . *American Mineralogist*, 82, 836-839.

Angel, R.J. (2001) EOS-FIT V5.2 et PV calculator, programmes de calculs cristallographiques téléchargeables en ligne. Crystallography Laboratory, Virginia Technology, Blacksburg, VA24060, U.S.A.

Angel, R.J., Carpenter, M.A., and Finger, L.W. (1990) Structural variation associated with compositional variation and order-disorder behaviour in anorthite-rich feldspars. *American Mineralogist*, 75, 150-162.

Angel, R.J., Ross, N.L., Seifert, F., and Fliervoet, T.F. (1996) Structural characterization of pentacoordinate silicon in a calcium silicate. *Nature*, 384, 441-444.

Angell, C.A., Cheeseman, P.A., and Tamaddon, S. (1982) Pressure enhancement of ion mobilities in liquid silicates from computer simulation studies to 800 kilobars. *Science*, 218, 885-887.

- Asahara, Y., Ohtani, E., Kondo, T., Kubo, T., Miyajima, N., Nagase, T., Fujino, K., Yagi, T., and Kikegawa, T. (2005) Formation of metastable cubic-perovskite in high-pressure phase transformation of  $\text{Ca}(\text{Mg,Fe,Al})\text{Si}_2\text{O}_6$ . *American Mineralogist*, 90, 456-457.
- Badro, J., Barrat, J-L., and Gillet, P. (1996) Numerical simulation of  $\alpha$ -quartz under nonhydrostatic compression: memory glass and five-coordinated crystalline phases. *Physical Review Letters*, 76, 772-775.
- Badro, J., Teter, D.M., Downs, R.T., Gillet, P., Hemley, R., and Barrat, J-L. (1997) Theoretical study of a five-coordinated silica polymorph. *Physical Review B*, 56, 5797-5806.
- Bassett, W.A., and Weathers, M.S. (1987) Temperature measurements in a laser-heated diamond anvil cell. In *High pressure research in mineral physics*, ed. M.H. Manghnani and Y. Syono, pp. 129-133.
- Beck, P., Gillet, P., Gautron, L., Daniel, I., and El Goresy, A. (2004) A new natural high-pressure (Na,Ca)-hexaluminosilicate  $[(\text{Ca}_x\text{Na}_{1-x})\text{Al}_{3+x}\text{Si}_{3-x}\text{O}_{11}]$  in shocked Martian meteorites. *Earth and Planetary Science Letters*, 219, 1-12.
- Becker, T.W., Kellogg, J.B., and O'Connell, R.J. (1999) Thermal constraints on the survival of primitive blobs in the lower mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 171, 351-365.

- Béjina, F., Jaoul, O., and Liebermann, R.C. (2003) Diffusion in minerals at high pressure: a review. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 139, 3-20.
- Benedetti, L.R., and Loubeyre, P. (2004) Temperature gradients, wavelength-depenent emissivity, and accuracy of high and very-high temperatures measured in the laser-heated diamond cell. *High Pressure Research*, 24, 423-445.
- Benedict, U., Andreetti, G.D., Fournier, J.M., and Waintal, A. (1982) X-ray powder diffraction study of the high pressure behaviour of uranium dioxide. *Journal of Physical Letters*, 43, 171-177.
- Benjamin, T.M., Zou, G., Mao, H.K., and Bell, P.M. (1981) Equations of state for thorium metal,  $\text{UO}_2$ , and high-pressure phase of  $\text{UO}_2$  to 650 kbar. *Carnegie Institute Yearbook (Carnegie, Washington)*, 80, 280-283.
- Bott, M.H.P. (1971) *Interior of the Earth*. Hodder and Stoughton Editors, 316 pages.
- Cadée, M.C., and Ijdo, D.J.W. (1984) Refinements of the six-layers structures of the R-type hexagonal ferrites  $\text{BaTi}_2\text{Fe}_4\text{O}_{11}$  and  $\text{BaSn}_2\text{Fe}_4\text{O}_{11}$ . *Journal of Solid State Chemistry*, 52, 302-312.
- Caracas, R., Wentzcovitch, R.M., Price, G.D. and Brodholt, J. (2005) Equation of state and stability of  $\text{CaSiO}_3$  under pressure. *Geophysical Research Letters*, 32, L06306, doi: 10.1029/2004GL022144.

- Caracas, R., and Wentzcovitch, R.M. (2006) Theoretical determination of the crystal structure of CaSiO<sub>3</sub> perovskites. *Acta Crystallographica*, B62, 1025-1030.
- Castle, J.C., and Van der Hilst, R.D. (2003) Searching for seismic scattering of mantle interfaces between 800 and 2000 km depth. *Journal of Geophysical Research*, 108, B2, 2095, doi:10.1029/2001JB000286.
- Caussin, P., Nusinovici J., and Beard, D.W. (1988) Using digitized X-ray powder diffraction scans as input for a new PC AT Search/match program. *Advanced X-ray Analysis*, 31, 423-430.
- Ceperley, D. and Alder, B. (1980) Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical Review Letters*, 45, 566–569.
- Chaplot, S.L., and Choudhury, N. (2000) Phase transitions of enstatite MgSiO<sub>3</sub>: a molecular dynamics study. *Solid State Communications*, 116, 599-603.
- Chuit, C., Corriu, R.J.P., Reye, C., and Young, J.C. (1993) Reactivity of pentacoordinate and hexacoordinate silicon-compounds and their role as reaction intermediates. *Chemical Review*, 93, 1371-1448.
- Corgne, A., and Wood, B. J. (2002) CaSiO<sub>3</sub> and CaTiO<sub>3</sub> perovskite-melt partitioning of trace elements : implications for gross mantle differentiation. *Geophysical Research Letters*, 29, 19, 1903, doi: 10.1029/2001GL014398.

- Corgne, A., Allan, N. L., and Wood, B. J. (2003) Atomistic simulations of trace element incorporation into the large site of  $\text{MgSiO}_3$  and  $\text{CaSiO}_3$  perovskites. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 139, 113-127.
- 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.
- Corgne, A., Liebske, C., Wood, B.J., Rubie, D.C., and Frost, D.J. (2005) Silicate perovskite-melt partitioning of trace elements and geochemical signature of a deep perovskitic reservoir. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 69, 485-496.
- Couzinet, B., Dahan, N., Hamel, G., and Chervin, J-C. (2003) Optically monitoring high-pressure gas loading apparatus for diamond anvil cells. *High Pressure Research*, 23, 409-415.
- Dancausse, J.P., Gering, E., Heathman, S., and Benedict, U. (1990) Pressure-induced phase transition in  $\text{ThO}_2$  and  $\text{PuO}_2$ . *High Pressure Research*, 2, 381-389.
- Daniel, I., Gillet, P., and Ghose, S. (1995) A new high-pressure phase transition in anorthite ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) revealed by Raman spectroscopy. *American Mineralogist*, 80, 645-648.
- Daniel, I., Gillet, P., McMillan, P.F., Wolf, G., and Verhelst, M.A. (1997) High-pressure behaviour of anorthite: compression and amorphization. *Journal of Geophysical Research*, 102, B5, 10313-10325.

- Davaille, A. (1999) Simultaneous generation of hotspots and superswells by convection in a heterogeneous planetary mantle. *Nature*, 402, 756-760.
- Davaille, A., Stutzmann, E., Silveira, G., Besse, J., and Courtillot, V. (2005) Convective patterns under the Indo-Atlantic “box”. *Earth and Planetary Science Letters*, 239, 233-252.
- Desgreniers, S., and Lagarec, K. (1999) High-density ZrO<sub>2</sub> and HfO<sub>2</sub>: Crystalline structures and equations of state. *Physical Review B*, 59, 8467–8472.
- Dewhurst, J. K., and Lowther, J. E. (2001) Highly coordinated metal dioxides in the cotunnite structure. *Physical Review B*, 64, 014104.
- 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 TiO<sub>2</sub> Polymorph. *Physical Review Letters*, 87, 275501-275504.
- Duclos, S.J., Vohra, Y.K., Ruoff A., Jayaraman, A., and Espinosa, G.P. (1988) High-pressure x-ray diffraction study of CeO<sub>2</sub> to 70 GPa and pressure-induced phase transformation from the fluorite structure. *Physical Review B*, 38, 11, 7755-7758.
- Farber, D.L., and Williams, Q. (1996) An in situ Raman spectroscopic study of Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> at high pressures and temperatures: structures of compressed liquids and glasses. *American Mineralogist*, 81, 273-283.



- Farnan, I., and Stebbins, J.F. (1990) High-temperature  $^{29}\text{Si}$  NMR investigation of solid and molten silicates. *Journal of the American Chemical Society*, 112, 32-39.
- Fayek, M., Burns, P., Guo, Y-X., and Ewing, R.C. (2000) Micro-structures associated with uraninite alteration. *Journal of Nuclear Materials*, 277, 204-210.
- Fiquet, F. (2001) Mineral phases of the Earth's mantle. *Zeitschrift für Kristallographie*, 216, 248-271.
- Fournier J.M., and Manes, L. (1985) Actinide solids 5f dependence of physical properties, in *Actinides – Chemistry and Physical Properties*, Book series Structure and Bonding, edited by L. Manes (Springer-Verlag, Berlin), 59, 1-56.
- Galer, S.J.G., and O'Nions, R.K. (1985) Residence times of thorium, uranium and lead in the mantle with implications for mantle convection. *Nature*, 316, 778-782.
- Galer, S.J.G. (1994) Revised decay energies of potassium, thorium and uranium, and the thermal history of the Earth. *Mineralogical Magazine*, 58A, 303.
- Gautron, L., and Madon, M. (1994) A study of the stability of anorthite in the PT conditions of the Earth's transition zone. *Earth and Planetary Science Letters*, 125, 281-291.
- Gautron, L., Kesson; S.E., and Hibberson, W.O. (1996) Phase relations for  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  (anorthite composition) in the system  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  at 14 GPa. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 97, 71-81.

Gautron, L., Fitzgerald, J. D., Kesson, S.E., Eggleton, R.A., and Irifune, T. (1997) Hexagonal Ba-ferrite: a good model for the crystal structure of a new high-pressure phase  $\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{11}$ ? *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 102, 223-229.

Gautron, L., Angel, R.J., and Miletich, R. (1999) Structural characterization of the high-pressure phase  $\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{11}$ . *Physics and Chemistry of Minerals*, 27, 47-51.

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, doi: 10.1029/2006GL027508.

Goldsmith, J.R. (1980) The melting and breakdown reactions of anorthite at high pressures and temperatures. *American Mineralogist*, 65, 272-284.

Gréaux, S., Farges, F., Gautron, L., Letard, I., Flank, A-M. and Lagarde, P. (2007) redox and speciation of uranium in Al-rich perovskites from high-pressure/high-temperature conditions. A.I.P. Conference Proceeding, X-Ray Absorption Fine Structure XAFS-13, 13<sup>rd</sup> international conference, vol. 882, 259-261.

Gréaux, S., Gautron L., Andraut D., Bolfan-Casanova N. and Guignot N. (2008) Structural characterization of natural  $\text{UO}_2$  at pressures up to 82 GPa and temperatures up to 2200 K. *American Mineralogist*, 93, 1090-1098.

Gréaux S., Gautron L., Andraut D., Bolfan-Casanova N., Guignot N. and Bouhifd M.A. (2008) Experimental high pressure and high temperature study of the incorporation of

uranium in the aluminous  $\text{CaSiO}_3$  perovskite. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, sous presse, doi:10.1016/j.pepi.2008.06.010.

Guignot, N. and Andraut, D. (2004) Equations of state of Na-K-Al host phases and implications for MORB density in the lower mantle. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 143-144, 107-128.

Haines, J., Léger, J.M., and Atouf, A. (1995) Crystal structure and equation of state of cotunnite-type zirconia. *Journal of American Ceramic Society* 78, 445-448.

Haines, J., Léger, J.M., and Shulte, O. (1996a) The high-pressure phase transition sequence from the rutile-type through to the cotunnite-type structure in  $\text{PbO}_2$ . *Journal of Physics: Condensed Matter*, 8, 1631-1646.

Haines, J., Léger, J.M., and Shulte, O. (1996b)  $\text{Pa}\bar{3}$ -type modified fluorite-type structures in metal dioxides at high pressure. *Science*, 271, 629-631.

Haines, J., Léger, J.M., Hull, S. Petitet, J.P., Pereira, A.S., Perottoni, C. A., and Da Jornada, J.A.H. (1997) Characterization of the cotunnite-type phases of zirconia and hafnia by neutron diffraction and Raman spectroscopy. *Journal of American Ceramic Society* 80, 1910-1914.

Hammersley, A. P., Svensson, S. O., Hanfland, M., Fitch, A. N., and Häusermann, D. (1996) Two-dimensional detector software: From real detector to idealised image or two-theta scan. *High Pressure Research*, 14, 235-248.

- Hammouda, T. (2003) High pressure melting of carbonated eclogite and experimental constraints on carbon recycling and storage in the mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 214, 357-368.
- Hanajiri, Y., Matsui, T., Arita, Y., Nagasaki, T., Shigematsu, H., and Harami, T. (1998) EXAFS analyses of CaTiO<sub>3</sub> doped with Ce, Nd and U. *Solid State Ionics*, 108, 343-348.
- Helfrich, G. R., and Wood, B. J. (2001) The Earth's mantle. *Nature*, 412, 501-507.
- Hemley, R.J., Zha, C.S., Jephcoat, A.P., Mao, H.K., and Finger, L.W. (1989) X-ray diffraction and equation of state of solid neon to 110 GPa. *Physical Review B*, 39, 11820-11827.
- Herreros, B., Carr, S.W., and Klinowski, J. (1994) 5-coordinate Si compounds as intermediates in the synthesis of silicates in nonaqueous media. *Science*, 263, 1585-1587.
- Hirose, K., Fei, Y., Ma, Y., and Mao, H.K. (1999) The fate of subducted basaltic crust in the Earth's lower mantle. *Nature*, 397, 53-56.
- Hirose, K. and Fei, Y. (2002) Subsolvus and melting phase relations of basaltic composition in the uppermost lower mantle. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 66, 2099-2108.

- Hirose, K., Nobumichi, S., Van Westrenen, W., and Fei, Y. (2004) Trace element partitioning in Earth's lower mantle and implications for geochemical consequences of partial melting at the core-mantle boundary. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 146, 249-260.
- Holmes, N.C., Moriarty, J.A., Gathers, G.R., and Nellis, W.J. (1989) The equation of state of platinum to 660 GPa (6.6 Mbar). *Journal of Applied Physics*, 66, 2962-2967.
- Holmes, R.R. (1990) The stereochemistry of nucleophilic substitution at tetracoordinated silicon. *Chemical Review*, 90, 17-31.
- Hohenberg, P. and Kohn, W. (1964) Inhomogeneous electron gas. *Physical Review B* 136, 864-871.
- 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-(1-8).
- Irfune, T. (1994) Absence of an aluminous phase in the upper part of the Earth's lower mantle. *Nature*, 370, 131-133.
- Irfune, T., Ringwood, A.E., and Hibberson, W.O. (1994) Subduction of continental crust and terrigenous and pelagic sediments: an experimental study. *Earth and Planetary Science Letters*, 126, 351-368.

- Ishibashi, K., Hirose, K., Sata, N., and Ohishi, Y. (2008) Dissociation of CAS phase in the uppermost lower mantle. *Physics and Chemistry of Minerals*, 35, 4, 197-200.
- Ita, J.J., Stixrude L. (1992) Petrology, elasticity and composition of the mantle transition zone. *Journal of Geophysical Research*, 97, B5, 6849-6866.
- Izumi, F. and Dilanian, R.A. (2005) Commission on powder diffraction. *IUCr Newsletters*, 32, 59-63
- Janeczek, J., and Ewing, R.C. (1992) Structural formula of uraninite. *Journal of Nuclear Materials*, 190, 128-132.
- Jin, W., Kalia, R.K., and Vashishta, P. (1994) Structural transformation in densified silica glass: a molecular-dynamics study. *Physical Review B*, 50, 118-131.
- Jung, D.Y., and Oganov, A.R. (2005) *Ab initio* study of the high-pressure behaviour of CaSiO<sub>3</sub> perovskite. *Physics and Chemistry of Minerals*, 32, 146-153.
- Kellogg, L. H., Bradford, H. H., and Van der Hilst, R. D. (1999) Compositional stratification in the deep mantle. *Science*, 283, 1881-1884.
- Kesson, S.E., Fitz Gerald, J.D., and Shelley, J.M. (1994) Mineral chemistry and density of subducted basaltic crust at lower mantle pressures. *Nature*, 372, 767-769.

- Knittle, E. (1998) The solid/liquid partitioning of major and radiogenic elements at lower mantle pressures: implications for the Core-Mantle Boundary region. In: "The Core-Mantle Boundary Region". Gurnis, M., Wysession, M.E., Knittle, E., and Buffett, B.A., Editors. American Geophysical Union, Geodynamics Series, 28, 119-130.
- Kohn, W. and Sham, L.J. (1965) Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review A*, 140, 1133–1138.
- Komabayashi, T., Hirose, K., Sata, N., Ohishi, Y., and Dubrovinsky, L.S. (2007) Phase transition in CaSiO<sub>3</sub> perovskite. *Earth and Planetary Science Letters*, 260, 564-569.
- Kubicki, J.D., and Lasaga, A.C. (1988) Molecular dynamics simulations of SiO<sub>2</sub> melt and glass: ionic and covalent models. *American Mineralogist*, 73, 941-955.
- Kubicki, J.D., and Lasaga, A.C. (1991) Molecular dynamics simulations of pressure and temperature effects on MgSiO<sub>3</sub> and Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> melts and glasses. *Physics and Chemistry of Minerals*, 17, 661-673.
- Kudoh, Y., Takeda, H., and Arashi, H. (1986) In situ determination of crystal structure for high pressure phase of ZrO<sub>2</sub> using a diamond anvil and single crystal X-Ray diffraction method. *Physics and Chemistry of Minerals*, 13, 233-237.
- Kurashina, T., Hirose, K., Ono, S., Sata, N., and Ohishi, Y. (2004) Phase transition in Al-bearing CaSiO<sub>3</sub> perovskite : implications for seismic discontinuities in the lower mantle. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 145, 67-74.

- Kusz, J., Böhm, H., Talik, E., Skutecka, M. and Deniszczyk, J. (2003) Isostructural phase transition in the GdPdAl single crystals. *Journal of Alloys and Compounds*, 348, 65-71.
- Labrosse, S., Hernlund, J.W. and Coltice, N. (2007) A crystallizing dense magma ocean at the base of the Earth's mantle. *Nature*, 450, 866-869.
- Laine, R.M., Blohowiak, K.Y., Robinson, T.R., Hoppe, M.L., Nardi, P., Kampf, J., and Uhm, J. (1991) Synthesis of pentacoordinate silicon complexes from SiO<sub>2</sub>. *Nature*, 353, 642-644.
- Larson, A. C., and Von Dreele, R. B. (1994) General Structure Analysis System (GSAS). Los Alamos National Lab. Rep. LAUR 86-748.
- Lay, T., Williams, Q. and Garnero, E.J. (1998) The core-mantle boundary and deep Earth dynamics. *Nature*, 392, 461-467.
- Léger, J.M., Tomaszewski, P.E., Atouf, A., and Pereira, A.S. (1993) Pressure-induced structural phase transition in zirconia under high pressure. *Physical Review B*, 47, 21, 14075-14083.
- Léger, J.M., Atouf, A., Tomaszewski, P.E., and Pereira, A.S. (1993) Pressure-induced structural phase transition in HfO<sub>2</sub> up to 50 GPa. *Physical Review B*, 48, 1, 93-98.



- Léger, J.M., Haines, J., and Atouf, A. (1996) The high pressure behaviour of the cotunnite and post-cotunnite phases of  $\text{PbCl}_2$  and  $\text{SnCl}_2$ . *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 57, 1, 7-16.
- Léger, J.-M., Haines, J., and Danneels, C. (1998) Phase transition sequence induced by high-pressure in  $\text{CaCl}_2$ . *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 59, 8, 1199-1204.
- Liebau, F. (1984) Pentacoordinate silicon intermediate states during silicate condensation and decondensation. Crystallographic support. *Inorganic Chimica Acta*, 89, 1-7.
- Liu, L-G (1975) Post-oxyde phases of forsterite and enstatite. *Geophysical Research Letters*, 2, 417-419.
- Liu, L-G., and Ringwood, A.E. (1975) Synthesis of a perovskite-type polymorph of  $\text{CaSiO}_3$ . *Earth and Planetary Science Letters*, 14, 209-211.
- Liu, L-G (1976) The high-pressure phases of  $\text{MgSiO}_3$ . *Earth and Planetary Science letters*, 31, 200-208.
- Liu, L.-G. (1980) High-pressure phase transformations of fluorite-type dioxides. *Earth and Planetary Science Letters*, 49, 166-172.
- Liu, L.-G. (1982) Phase transformations in  $\text{MSiO}_4$  compounds at high pressures and their geophysical implications. *Earth and Planetary Science Letters*, 57, 110-116.

- Madon, M., Castex, J. and Peyronneau, J. (1989) A new aluminocalcic high-pressure phase as a possible host of calcium and aluminium in the lower mantle. *Nature*, 342, 422-424.
- Mao, H.K., Xu, J., and Bell, P.M. (1986) Calibration of the ruby pressure gauge to 800 kbar under quasi-hydrostatic conditions. *Journal of Geophysical Research*, 91, B, 4763-4767.
- McDonough, W.F., and Sun, S.-s (1995) The composition of the Earth. *Chemical Geology*, 120, 223-253.
- McMillan P.F., Poe, B., Gillet, P., and Reynard, B. (1994) A study of SiO<sub>2</sub> glass and supercooled liquid to 1950 K via high-temperature Raman spectroscopy. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 58, 3653-3664.
- Miyajima, N., Yagi, T., Hirose, K., Kondo, T., Fujino, K., and Miura, H. (2001) Potential host phase of aluminium and potassium in the Earth's lower mantle. *American Mineralogist*, 86, 740-746.
- Murakami, M., Hirose, K., Sata, N., Ohishi, Y., and Kawamura, K. (2004) Phase transition of MgSiO<sub>3</sub> perovskite in the deep lower mantle. *Science*, 304, 855-858.
- Obradors, X., Collomb, A., Pannetier, J., Isalgué, A., Tejada, J., and Joubert, J.C. (1983) Crystal structure and cationic distribution of BaFe<sub>4</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>11</sub> R-type hexagonal ferrite. *Materials Research Bulletin*, 18, 1543-1553.

- Oganov, A.R., Price, G.D., and Brodholt, J.P. (2001) Theoretical investigation of metastable  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  polymorphs. *Acta Crystallographica*, A57, 548-557.
- Oganov, A.R. and Ono, S. (2004) Theoretical and experimental evidence for a post-perovskite phase of  $\text{MgSiO}_3$  in Earth's D'' layer. *Nature*, 430, 445-448.
- Ohtaka, O., Yamanaka, T., Kume, S., Hara, N., Asano, H. and Izumi, F. (1995) Structural analysis of orthorhombic hafnia by neutron powder diffraction. *Journal of the American Ceramic Society*, 78, 1, 233-237.
- Ohtaka, O., Andrault, A., Bouvier, P., Schultz, E., and Mezouar, M. (2005) Phase relations and equation of state of  $\text{ZrO}_2$  to 100 GPa. *Journal of Applied Crystallography*, 38, 727-733.
- 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 and Planetary Science letters*, 190, 57-63.
- Ono, S., Iizuka, T., and Kikegawa, T. (2005) Compressibility of the calcium aluminosilicate, CAS, phase to 44 GPa. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 150, 331-338.
- Perdew, J.P., Burke, K. and Ernzerhof, M. (1996) Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77, 3865-3868.

- Perillat, J-P., Ricolleau, A., Daniel, I., Fiquet, G., Mezouar, M., Guignot, N. and Cardon, H. (2006) Phase transformations of subducted basaltic crust in the upmost lower mantle. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 157, 139-149.
- Pialoux, A., and Touzelin, B. (1998) Study of U-Ca-O system by x-ray diffractometry at high temperature. *Journal of Nuclear Materials*, 255, 1, 14-25.
- Poirier, J-P. (1985) *Creep of crystals*. Cambridge University Press, Cambridge, 288 pp.
- Poirier, J-P. (2000) *Introduction to the physics of the Earth's interior*. Cambridge University Press, Cambridge, ISBN: 0-521-66392X, 312 pp.
- Reid, A.F. and Ringwood, A.E. (1969) Six-coordinate silicon: high pressure strontium and barium aluminosilicates with the hollandite structure. *Journal of Solid State Chemistry*, 1, 6-9.
- Ringwood, A.E., Kesson, S.E., Ware, N.G., Hibberson, W.O., and Major, A. (1979) Immobilisation of high level nuclear reactor wastes in SYNROC. *Nature*, 278, 219-223.
- Ringwood, A.E. (1975) *Composition and petrology of the Earth's mantle*. McGraw-Hill, New-York, N.Y., 350 pp.
- Ringwood, A.E. (1991) Phase transformations and their bearing on the constitution and dynamics of the mantle. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 55, 2083-2110.

- Rubie, D.C. (1999) Characterising the sample environment in multi-anvil high-pressure experiments. *Phase Transitions*, 68, 431-451.
- Rustad, J.R., Yuen, D.A., and Spera, F.J. (1992) Coordination variability and structural components of silica glass under high pressures. *Chemical Geology*, 96, 421-437.
- Samuel, H., and Farnetani, C.G. (2003) Thermochemical convection and helium concentrations in mantle plumes. *Earth and Planetary Science Letters*, 207, 39-56.
- Samuel, H., Farnetani, C.G. and Andrault, D. (2005) Heterogeneous lowermost mantle: compositional constraints and seismological observables. In "Earth's Deep Mantle : structure, composition and evolution". Van der Hilst, R.D., Bass, J.D., Matas, J., and Trampert, J., Editors. American Geophysical Union, Geophysical Monograph, 160, 101-116.
- Schultz, E., Mezouar, M., Crichton, W., Bauchau, S., Blattmann, G., Andrault, D., Fiquet, G., Boehler, R., Rambert, N., Sitaud, B., and Loubeyre, P. (2005) Double-sided laser heating system for in situ high pressure-high temperature monochromatic X-ray diffraction at the ESRF. *High Pressure Research*, 25, 71-83.
- Seitz, M.G. (1973) uranium and thorium diffusion in diopside and fluoroapatite. *Carnegie Institution Washington Yearbook*, 72, 586-588.
- Shannon, R.D., and Prewitt, C.T. (1969) Effective ionic radii in oxides and fluorides. *Acta Crystallographica*, B25, 925-946.

- Shannon, R. D. (1976) Revised effective Ionic Radii and systematics studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica*, A32, 751-767.
- Shim S.-H., Duffy, T., and Shen, G. (2000a) The equation of state of CaSiO<sub>3</sub> perovskite to 108 GPa at 300 K. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 120, 327-338.
- Shim S.-H., Duffy, T., and Shen, G. (2000b) The stability and P-V-T equation of state of CaSiO<sub>3</sub> perovskite in the Earth's lower mantle. *Journal of Geophysical Research*, 105, B11, 25955-25968.
- Shim, S.-H., Jeanloz, R., and Duffy, T. S. (2002) Tetragonal structure of CaSiO<sub>3</sub> perovskite above 20 GPa. *Geophysical Research Letters*, 29, 24, 2166, doi: 10.1029/2002GL016148.
- Stebbins, J.F., and McMillan, P.F. (1989) Five- and six-coordinated silicon in K<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>9</sub> glass quenched from 1.9 GPa and 1200°C. *American Mineralogist*, 74, 965-968.
- Stebbins, J.F. (1991) NMR evidence for five-coordinated silicon in a silicate glass at atmospheric pressure. *Nature*, 351, 638-639.
- Stebbins, J.F., Farnan, I., and Xue, X. (1992) The structure and dynamics of alkali silicate liquids: a view from NMR spectroscopy. *Chemical Geology*, 96, 371-385.

- Stebbins, J.F., and McMillan, P.F. (1993) Compositional and temperature effects on five-coordinated silicon in ambient pressure silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 160, 116-125.
- Stixrude, L., Cohen, R. E., Yu, R., and Krakauer, H. (1996) Prediction of phase transition in  $\text{CaSiO}_3$  perovskite and implications for lower mantle structure. *American Mineralogist*, 81, 1293-1296.
- Swamy, K.C.K., Chandrasekhar, V., Harland, J.J., Holmes, J.M., Day, R.O., and Holmes, R.R. (1990) Pentacoordinated molecules. Pentacoordinate acyclic and cyclic anionic oxysilicates. A silicon-29 NMR and X-ray structural study. *Journal of the American Chemical Society*, 112, 2341-2348.
- Takafuji, N., Yagi, T., Miyajima, N., and Sumita, T. (2002) Study on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  content and phase stability of aluminous- $\text{CaSiO}_3$  perovskite at high pressure and temperature. *Physics and Chemistry of Minerals*, 29, 532-537.
- Tarrida, M., and Richet, P. (1989) Equation of state of  $\text{CaSiO}_3$  perovskite to 96 GPa. *Geophysical Research Letters*, 16, 1351-1354.
- Toby, B. H. (2001) EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. *Journal of Applied Crystallography*, 34, 210-213.

- Tronnes, R. G., and Frost, D. J. (2002) Peridotite melting and mineral-melt partitioning of major and minor elements at 22-24.5 GPa. *Earth and Planetary Science Letters*, 97, 117-131.
- Tse, J.T., and Klug, D.D. (1992) High-pressure densification of amorphous silica. *Physical Review B*, 46, 5933-5938.
- Tsuchiya T., Gautron L., Tsuchiya J. and Gréaux S. (2008) First principles evidence of pentacoordinate silicon in the high pressure CAS phase  $\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{11}$ . Soumis à *Earth and Planetary Science Letters*.
- 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.
- Van der Hilst, R.D., Widiyantoro, S. and Engdahl, E.R. (1997) Evidence for deep mantle circulation from global tomography. *Nature*, 386, 578-584.
- Van der Hilst, R. D., and Karason, H. (1999) Compositional heterogeneity in the bottom 1000 kilometers of Earth's mantle : toward a hybrid convection model. *Science*, 283, 1885-1888.
- Van Orman, J.A., Grove, T.L., and Shimuzu, N. (1998) Uranium and thorium diffusion in diopside. *Earth and Planetary Science Letters*, 160, 505-519.



- Vidale, J.E., Schubert, G. and Earle, P.S. (2001) Unsuccessful initial search for a mid-mantle chemical boundary with seismic array. *Geophysical Research Letters*, 28, 859-862.
- Wang, Y., Weidner, D.J., and Guyot, F. (1996) Thermal equation of state of CaSiO<sub>3</sub> perovskite. *Journal of Geophysical Research*, 101, B1, 661-672.
- Wang, W., and Takahashi, E. (1999) Subsolidus and melting experiments of a K-rich basaltic composition to 27 GPa: implication for the behaviour of potassium in the mantle. *American Mineralogist*, 84, 357-361.
- Williams, Q., and Jeanloz, R. (1988) Spectroscopic evidence for pressure-induced coordination changes in silicate glasses and melts. *Science*, 239, 902-905.
- Williams, Q., Hemley, R.J., Kruger, M.B., and Jeanloz, R. (1993) High-pressure infrared spectra of  $\alpha$ -quartz, coesite, stishovite and silica glass. *Journal of Geophysical Research*, 98, 22157-22170.
- Wood, B. J., Blundy, J. D., and Robinson, A. C. (1999) The role of clinopyroxene in generating U-series disequilibrium during mantle melting. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 63, 1613-1620.
- Wyckoff, R.W.G.(1951) *Crystal Structures*. Interscience, New York.
- Xue, X., Kanzaki, M., Tronnes, R.G. and Stebbins, J.F. (1989) Silicon coordination and speciation changes in a silicate liquid at high pressures. *Science*, 245, 962-964.

- Xue, X., Stebbins, J.F., Kanzaki, M., McMillan, P.F., and Poe, B. (1991) Pressure-induced silicon coordination and tetrahedral structural changes in alkali oxide-silica melts up to 12 GPa: NMR, Raman, and infrared spectroscopy. *American Mineralogist*, 76, 8-26.
- Yagi, T., and Akimoto, S. (1980) Phase boundary and transition rate of orthorhombic-cubic transformation in  $\text{PbO}_2$ . *Journal of Geophysical Research*, 85, B12, 6991-6995.
- Yusa, H., Yagi, T., and Shimobayashi, N. (1995) A new unquenchable high-pressure polymorph of  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ . *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 92, 25-31.
- Zerr, A., and Boehler, R. (1993) Melting of  $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ -perovskite to 625 kilobars: indication of a high melting temperature in the lower mantle. *Science*, 262, 553-555.
- Zhai, S., and Ito, E. (2008) Phase relations of  $\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{11}$  at high-pressure and high-temperature with implications for subducted continental crust into the deep mantle. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 167, 161-167.
- Zhang, J., and Weidner, D.J. (1999) Thermal equation of state of aluminium-enriched silicate perovskite. *Science*, 284, 782-784.
- Zindler, A., and Hart, S. (1986) Chemical geodynamics. *Annual Review of Earth Planetary Sciences*, 14, 493-571.

## RESUME

Le système  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  se révèle être très riche en nouvelles phases minérales aux propriétés tout à fait originales, avec des implications possibles sur les modèles géodynamiques. C'est le cas de deux phases silicatées présentées dans cette thèse. La perovskite calcique alumineuse  $\text{Al-CaSiO}_3$  est capable d'incorporer de très grandes quantités d'uranium et de thorium. Comme ces deux éléments fournissent par désintégration radioactive l'essentiel de l'énergie du globe, la phase perovskite  $(\text{U,Th})\text{-Al-CaSiO}_3$  pourrait alors être le véritable moteur thermique du manteau inférieur terrestre. Les implications géodynamiques d'un tel résultat sont discutées en fonction des modèles récents. La phase CAS de composition  $\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{11}$  est une phase essentielle des plaques crustales en subduction. Il apparaît qu'elle possède des atomes de silicium en coordinence 5 à haute pression, ce qui contribuerait à améliorer ses propriétés de transport très importantes dans le cas des mouvements descendants des plaques lithosphériques. L'importance de la coordinence 5 pour les phases minérales du manteau est discutée en termes de propriétés de transport. Ces études montrent l'importance de la minéralogie physique expérimentale qui permet d'apporter des informations primordiales qui alimentent les modèles sismologiques, géochimiques et géodynamiques.

## ABSTRACT

The system  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  is very fruitful, with many new mineral phases which display original properties, with possible implications on geodynamical processes. That is the case of the two silicate phases presented in this thesis. The aluminous calcic perovskite  $\text{Al-CaSiO}_3$  is able to incorporate large amounts of uranium and thorium. As these two elements are known to provide by radioactive decay, the main part of the energy produced in our planet, the  $(\text{U,Th})\text{-Al-Ca-perovskite}$  could be the thermal engine of the lower mantle. The implications of such result is discussed of recent Earth models. The CAS phase of composition  $\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{11}$  is known to be one of the main mineral phases present in oceanic plate subducted to the deep mantle. This phase is shown to display silicon atoms in coordination 5 at high pressure, and this feature could contribute to enhance the transport properties of the CAS phase, which is very important in the case of subduction movements towards the lowermost lower mantle. The importance of such intermediate coordination is discussed in terms of transport properties. These studies show that experimental mineral physics can provide essential data which could constrain models from seismology, geochemistry or geodynamics.