



L'iode et le xénon dans les magmas : deux comportements différents

Clémence Leroy

► To cite this version:

Clémence Leroy. L'iode et le xénon dans les magmas : deux comportements différents. Pétrographie. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2016. Français. NNT : 2016PA066094 . tel-01800430

HAL Id: tel-01800430

<https://theses.hal.science/tel-01800430>

Submitted on 26 May 2018

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

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

Université Pierre et Marie Curie

École doctorale Géosciences, Ressources Naturelles et Environnement – ED 398

Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie (IMPMC) /

Institut des Sciences de la Terre de Paris (ISTeP)

L'Iode et le Xénon dans les magmas:

Deux comportements différents

Par Clémence Leroy

Thèse de doctorat de Pétrologie Expérimentale

Dirigée par Hélène Bureau et Chrystèle Sanloup

Financée par le Labex MATISSE

(MATériaux, InterfaceS, Surfaces, Environnement)

Présentée et soutenue publiquement le 24 mai 2016

Devant un jury composé de :

BLANCHARD, Marc	Chargé de Recherche	Examineur
BOUHIFD, Mohamed Ali	Chargé de Recherche	Rapporteur
BUREAU, Hélène	Chargée de Recherche	Directrice
COLTICE, Nicolas	Professeur	Président du jury
PROUTEAU, Gaëlle	Enseignant-Chercheur	Rapporteur
SANLOUP, Chrystele	Professeur	Directrice
SCHMIDT, Burkhard	Chercheur	Examineur

Rien n'est Vrai
Alors Tout peut l'Être
LinkTheSun

RÉSUMÉ

La présence de magmas en profondeur permet de contraindre des processus géologiques passés et actuels. Ces magmas (i.e. liquides silicatés) participent aux cycles géochimiques des éléments volatils comme vecteur de matière.

Nous étudions deux éléments volatils complémentaires : l'iode (I), un halogène, et le xénon (Xe), un gaz rare. Leur système radioactif éteint $^{129}\text{I}/^{129}\text{Xe}$ ($T_{1/2} = 15.7\text{Ma}$) est utilisé pour dater les processus hadéens et la formation de l'atmosphère, issue de l'évolution d'un océan magmatique. Or on connaît peu le comportement de l'iode et du xénon dans les magmas en profondeur à haute pression et température.

Notre protocole expérimental vise l'étude de l'incorporation de l'iode et du xénon et de leur solubilité dans les magmas. Pour étudier l'incorporation, la structure des silicates liquides a été caractérisée par diffraction de rayons X avec des expériences in situ réalisées dans des cellules à enclumes de diamant et dans des presses Paris-Édimbourg. Les solubilités de l'iode et du xénon ainsi que l'eau ont été mesurées par les méthodes PIXE et ERDA.

À hautes pressions, l'iode possède une forte solubilité (quelques %pds) dans les magmas. Les résultats préliminaires sur son incorporation dans du basalte montrent que l'iode ne formerait pas des liaisons covalentes. À haute pression et température ($T > 300^\circ\text{C}$ – $P > 1\text{GPa}$), le xénon forme une liaison covalente Xe-O avec les oxygènes des anneaux de 6 tétraèdres SiO_4^{4-} . Le xénon a une solubilité élevée dans les magmas (4pds% - 1600°C – 3.5GPa).

Les modèles de datation et des cycles géochimiques de l'iode et du xénon doivent être revus en tenant compte de leur comportement différentiel dans les magmas.

Mots clés : magma ; iode ; xénon ; éléments volatils, incorporation ; solubilité

ABSTRACT

The presence of magmas at depth helps to constrain past and actual geological processes. Magmas (i.e. silicate melts) participate in geochemical cycles of volatile elements, as vectors of chemical transfers.

We study two complementary volatile elements: iodine (I), a halogen, and xenon (Xe), a noble gas. Their extinct $^{129}\text{I}/^{129}\text{Xe}$ isotopic system (half-life of 15.7Ma) is used to date Hadean processes and Earth's atmosphere formation since the atmosphere originated from the Magma Ocean's evolution. However, little is known about the behavior of both iodine and xenon in silicate melts at depth, under high pressure and temperature conditions.

Our experimental protocol aims at elucidating the incorporation process of xenon and iodine in silicate melts, and their solubility. To understand the incorporation of iodine and xenon in magmas, the structure of silicate melts was investigated by in situ diamond anvil cells and Paris-Edinburgh press experiments coupled with X-ray diffraction characterization. Iodine and xenon's solubility, along with water content are obtained by PIXE and ERDA methods using a nuclear microprobe.

At high pressure, iodine has a high solubility (about few wt.%) in magmas. Preliminary results on iodine incorporation in basaltic melt show an absence of covalent bond. At high pressure and temperature conditions ($T > 300^\circ\text{C}$ – $P > 1\text{GPa}$), xenon forms a Xe-O covalent bond with the oxygens of the 6-membered-rings of the melt network. Its solubility in silicate melts is also high (about 4 wt.% in haplogranite melts at 1600°C and 3.5GPa).

Considering the xenon and iodine differential behavior in melts at depth, a revision of dating models in xenon and iodine geochemical cycles must be considered.

Key words: magma ; iode ; xénon ; volatils elements ; incorporation ; solubility

REMERCIEMENTS

Réaliser une thèse est long et chaotique. Écrire un manuscrit est ardu et épuisant. Remercier toutes les personnes qui ont participé de près comme de loin est impossible. Il me faudrait pour cela l'équivalent de ce que j'ai fait et écrit. Néanmoins, je vais tâcher de le faire en moins d'une page. Milles excuses à ceux que j'aurais oubliés.

Dans un premier temps, je souhaite remercier les membres de mon jury pour avoir accepté de juger mon travail et pour l'échange durant la soutenance : mes deux rapporteurs Mohamed Ali Bouhifd et Gaëlle Prouteau, mon président de jury Nicolas Coltice et mes deux examinateurs Marc Blanchard et Burkhard Schmidt. Je remercie, également, Hélène et Chrystèle pour m'avoir confié ce travail et ces années à leur côté. J'ai appris bien plus que je pensais.

J'ai une énorme pensée à tous ceux que j'ai pu croiser au détour d'une expérience et d'un problème expérimental : le personnel de DESY dont Zuzanna et Hans Peter, l'équipe de FAME avec qui rien n'a marché malgré nos efforts exceptionnels ; Caroline, pour toute sa confiance à la microsonde nucléaire (merci pour l'image du bulldog), ainsi que ses collègues Hicham et Suzy ; les personnes qui m'ont aidé pour les synthèses et les analyses : Rémi à l'ISTO, Benjamin, Imène, Michel Fialin, , les gars du service technique et tous ceux qui m'ont un jour aidée avec un tournevis ou une pipette. Je tiens aussi à féliciter les membres de mes équipes pour m'avoir aidée et supporter : Daniele et Guillaume (merci pour le mystère du Brownie), Anne-line, Marion, Charlotte, Jessica et Céline et tous les autres.

Il y a également tous mes collègues que je citerais dans le désordre, les anciens : Vincent, Delphine, David, Mohammed, Mimiche, Marina, Sandy, ... ; les contemporains : Aisha, Lousiane, Axele, Adriaan, Nith, les deux Nicolas, Mathieu, Maya, et le Matelot (comme quoi mon bateau est arrivé à bon port) ; et les nouveaux : Nieli, Manoj, Sadaf, Sara R, Sara Laporta, Adrien, Nina, Terry-Ann, Julie, Francesca, Lucie, Henri, Florent, Mario (et tous les italiens), Je tiens souligner mes cobureaux exceptionnels anciens et présents qui m'ont supportée lors de ce projet : Paolo, Mathilde, Guilherme et Abdel. Merci d'avoir été là. Je n'oublie pas les gens de l'ISTeP avec Anne-Céline, Pauline, Mathieu, Julien et les autres. Merci pour les pauses repas et thés.

Je tiens également à remercier les personnes qui ont gravité autour de moi lors de ce projet, merci aux licornes pour les corrections, ma famille pour leur soutien, mes formidables amies d'avoir accepté mon absence et mon formidable binôme qui est là. Merci Mme Cabalet d'avoir fait ce cours sur les volcans et les gâteaux ce matin de mars 1999. Sans vous, peut être que je ne serais jamais passionnée pour notre Planète. Je remercie également tous les géologues d'Orléans (enseignants, promos), étudier la Terre avec vous a été un véritable plaisir.

Et merci à vous, lecteurs, d'avoir pris le temps de me lire, même si ce n'est que pour la partie méthode.

SOMMAIRE

RÉSUMÉ	5
ABSTRACT	7
REMERCIEMENTS	9
SOMMAIRE	11
INTRODUCTION	15
CHAPITRE 1. CONTEXTE DE L'ÉTUDE	21
1.1 LES MAGMAS.....	23
1.1.1 LES LIQUIDES SILICATÉS.....	23
1.1.1.1 La structure atomique	23
1.1.1.2 Formateurs et modificateurs de réseau.....	25
1.1.2 LES MAGMAS TERRESTRES	26
1.1.3 LES MAGMAS DANS L'HISTOIRE DE LA TERRE	28
1.1.3.1 Terre ancienne : l'océan magmatique.....	29
1.1.3.2 Terre moderne : magma profond et contexte géodynamique	30
1.2 LES ÉLÉMENTS VOLATILS	32
1.2.1 PRÉSENTATION GÉNÉRALE.....	32
1.2.2 L'EAU ET SON CYCLE	34
1.2.3 LE XÉNON : UN GAZ RARE ATYPIQUE	36
1.2.4 L'IODE.....	41
1.2.5 LE SYSTÈME IODE/XÉNON	47
1.3 L'ATMOSPHÈRE	51
1.3.1 HISTOIRE DE L'ATMOSPHÈRE TERRESTRE	51
1.3.2 FORMATION DE L'ATMOSPHÈRE PRIMITIVE	53
1.3.2.1 Apports extérieurs.....	53
1.3.2.2 Le dégazage du manteau primitif	54
1.3.3 PERTE DE L'ATMOSPHÈRE	56
CHAPITRE 2. MÉTHODES EXPÉRIMENTALES ET ANALYTIQUES	61
2.1 CHOIX DES PRODUITS DE DÉPARTS	64
2.1.1 L'HAPLOGRANITE (HPG)	64
2.1.2 LES BASALTES	65
2.2 SYNTHÈSES DES ÉCHANTILLONS.....	67
2.2.1 LA PRESSE PISTON-CYLINDRE	68
2.2.1.1 Préparation des capsules.....	68
2.2.1.2 Assemblage.....	69
2.2.1.3 Principe	70
2.2.1.4 Déroulement des synthèses	72
2.2.2 LES CELLULES À ENCLUMES DIAMANTS À CHAUFFAGE RÉSISTIF.....	73
2.2.2.1 Principe	73
2.2.2.2 Mesure de la pression	76

	2.2.2.3	Mesure de la température.....	77
2.2.3		LA PRESSE PARIS-ÉDIMBOURG	78
	2.2.3.1	Principes.....	79
	2.2.3.2	Assemblage.....	80
	2.2.3.3	Mesure de la pression et température lors des expériences..	80
2.3		CARACTÉRISATIONS <i>IN SITU</i> : LA DIFFRACTION DES RAYONS X	81
	2.3.1	LE RAYONNEMENT SYNCHROTRON.....	81
	2.3.1.1	Principe	81
	2.3.1.2	Les rayons X.....	82
	2.3.2	LES LIGNES UTILISÉES.....	83
	2.3.2.1	Déroulement des expériences	83
	2.3.2.2	Énergie choisie.....	87
	2.3.2.3	Temps d'acquisition	89
2.4		CARACTÉRISATION <i>EX SITU</i>	92
	2.4.1	TEXTURE DES ÉCHANTILLONS.....	92
	2.4.2	IMAGERIE DES ÉCHANTILLONS.....	92
	2.4.3	ANALYSES CHIMIQUES GLOBALES	94
	2.4.3.1	La microsonde électronique.....	94
	2.4.3.2	Conditions d'analyses	94
	2.4.4	COMPOSITION ÉLÉMENTAIRE EN I, Xe ET H.....	96
	2.4.4.1	Analyse par faisceaux d'ions : principes.....	96
	2.4.4.2	Dispositif	97
	2.4.4.3	RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry).....	99
	2.4.4.4	PIXE (Particle Induced X-ray Emission)	100
	2.4.4.5	ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis).....	102
CHAPITRE 3. TRAITEMENT DES DONNÉES.....			105
3.1		TRAITEMENT DES DONNÉES DE DIFFRACTION DE RAYONS X.....	107
	3.1.1	MÉTHODOLOGIE.....	107
	3.1.2	DE LA DONNÉE BRUTE AU SPECTRE INTÉGRÉ.....	108
	3.1.2.1	Diffraction en dispersion d'angle.....	108
	3.1.2.2	Par dispersion d'énergie	115
	3.1.3	FORMALISME DU TRAITEMENT DU SIGNAL COHÉRENT DE DIFFRACTION	117
	3.1.4	INFORMATIONS STRUCTURALES OBTENUES	120
	3.1.4.1	La fonction de distribution de paires : Ordre à courte distance	120
	3.1.4.2	Estimation du nombre de coordination.....	122
3.2		ANALYSE DES DONNÉES QUANTITATIVES OBTENUES PAR MICROSONDE NUCLÉAIRE	124
	3.2.1	TRAITEMENT DES DONNÉES BRUTES.....	124
	3.2.2	ANALYSES DES DONNÉES PIXE.....	125
	3.2.2.1	Calcul des concentrations.....	125
	3.2.2.2	Choix des raies et interaction.....	129
	3.2.2.3	Mesure de la teneur en Xe : comparaison des techniques....	131
	3.2.3	ANALYSES DES DONNÉES ERDA.....	133
	3.2.3.1	Principe du traitement.....	133
	3.2.3.2	Calcul des erreurs	138

3.2.3.3	Les limites de détections	138
CHAPITRE 4. INCORPORATION DU XÉNON DANS LES MAGMAS À HAUTE PRESSION 139		
4.1	INTRODUCTION	141
4.2	BONDING OF XENON TO OXYGEN IN MAGMAS AT THE DEPTH	141
CHAPITRE 5. L'IODE DANS LES MAGMAS 163		
5.1	ÉTUDE DE LA SOLUBILITÉ DE L'IODE DANS LES SILICATES LIQUIDES	165
5.1.1	INTRODUCTION	165
5.1.2	IODINE SOLUBILITY IN MAGMAS	165
5.2	INCORPORATION DE L'IODE DANS LES MAGMAS À HAUTE PRESSION	199
CONCLUSIONS GÉNÉRALES		203
ANNEXES.....		209
ANNEXE 1 LES COMPOSITIONS DES ÉCHANTILLONS ET LES CONDITIONS DE LEURS SYNTHÈSES211		
	ÉCHANTILLONS TÉMOINS	212
	ÉCHANTILLONS ENRICHIS EN XÉNON	213
	ÉCHANTILLONS ENRICHIS EN IODE.....	214
	ÉCHANTILLONS ENRICHIS EN XÉNON ET EN IODE.....	215
	ÉCHANTILLONS VITREUX ANALYSÉS OBTENUS LORS DES ANALYSES <i>IN SITU</i> AU SYNCHROTRON.....	216
ANNEXE 2 RÉCAPITULATIF DES EXPÉRIENCES <i>IN SITU</i>		217
ANNEXE 3 LES DONNÉES DE DIFFRACTION AUX RAYONS X		219
	EXPÉRIENCE P3.....	220
	EXPÉRIENCE P5.....	221
	EXPÉRIENCE P6.....	222
	EXPÉRIENCE P7.....	223
	EXPÉRIENCE P11.....	224
ANNEXE 4 OBSERVATIONS <i>EX SITU</i> DES ÉCHANTILLONS TREMPÉS APRÈS LES EXPÉRIENCES AU SYNCHROTRON		225
	LES ASPECTS	225
	À LA RECHERCHE DU XÉNON DANS LES ÉCHANTILLONS TREMPÉS	231
BIBLIOGRAPHIE.....		233

INTRODUCTION

La Terre est une planète tellurique formée par l'accrétion de petits corps solides, dit planétésimaux, à partir du nuage stellaire (Morbidelli et al., 2012 et ses références). La Terre va ensuite se différencier pour former une succession d'enveloppes concentriques (noyau, manteau, croûte, atmosphère) constituant la structure actuelle. Lors des 100 premiers millions d'années, la Terre Primitive était recouverte d'un océan magmatique. Cet océan aurait joué un rôle primordial lors de la séparation des différents réservoirs planétaires (e.g. Wood et al., 2006 et ses références) juste avant la mise en place des cycles géodynamiques et géochimiques élémentaires. Ces cycles sont l'ensemble des échanges de flux de chaleur et de matière entre les différents réservoirs actuels. À la surface de la Terre Moderne, les échanges entre les réservoirs internes et externes sont marqués par un volcanisme actif (flux sortants) et les zones de subduction (flux entrants).

Les magmas, produits liquides de la fusion d'une roche, jouent un rôle majeur dans les processus de différenciation et dans les cycles géochimiques élémentaires actuels. Les magmas sont présents dans différents contextes géodynamiques et à différentes profondeurs. Leurs zones sources sont souvent localisées à forte profondeur, dans des conditions de haute pression et haute température.

Lors de la fusion et par l'apport de fluides, les magmas peuvent s'enrichir en éléments chimiques incompatibles et notamment en volatils, tels H_2O , CO_2 , S, halogènes et les gaz rares. Ils peuvent ainsi servir de réservoirs transitoires, puis ils peuvent les libérer via le volcanisme. Les magmas profonds présents à différentes profondeurs peuvent également servir de réservoirs stables. Ils contribuent également aux fractionnements des éléments lors des processus de cristallisation et de dégazage lors du magmatisme. Dans le cas de l'océan magmatique hadéen, les processus de dégazage et de cristallisation sont en compétition dans la couche superficielle de l'océan (entre 0 et 10GPa) (Elkins-Tanton, 2012 et ses références).

Sur Terre, les éléments volatils sont appauvris par rapport aux abondances solaires et chondritiques, les dernières étant analogues de la composition globale initiale de la Terre. Deux familles d'éléments volatils sont particulièrement appauvris : les halogènes lourds (e.i. Cl, Br et I) et les gaz rares (e.i. He, Ne, Ar, Kr et Xe). Parmi ces éléments, deux d'entre eux ne peuvent pas être dissociés : l'iode et le xénon. D'une part, ils forment un système isotopique de référence par la désintégration de l' ^{129}I en ^{129}Xe (Temps de demi-vie de 15.7Ma). Ce système est particulièrement utilisé pour dater les processus hadéens et la formation de l'atmosphère. De plus, l'iode et le xénon sont utilisés comme traceurs en planétologie et volcanologie pour les processus pétrologiques et géochimiques (e.g. pour les halogènes : Pyle et Mather, 2009 ; pour le xénon : Staudacher et Allègre, 1982).

Le xénon est marqué par un déficit important appelé « Xénon Manquant » en ne suivant pas les tendances chondritiques des autres gaz rares (Anders & Owen 1977; Ozima & Podosek 1999). À ce déficit élémentaire s'ajoute un déficit en isotopes légers, à la fois sur Terre et sur Mars.

Les études sur l'anomalie ^{129}Xe sur Mars (Musselwhite et al. 1991; Musselwhite & Drake 2000) se basent sur la différence de comportement entre le xénon et l'iode dans le magma et lors des processus de dégazage de l'Hadéen (Figure 0-1). Le fractionnement provoqué par la différence de comportement sur Mars peut être transposé à la Terre. Les différences majeures entre Mars et Terre sont attribuées à l'apparition d'un océan et une perte hydrodynamique différente. Lors des premières étapes de la formation de la Terre, cette différence de comportement va fractionner chimiquement le ^{129}Xe et le ^{129}I créant ainsi les anomalies isotopiques liées au xénon.

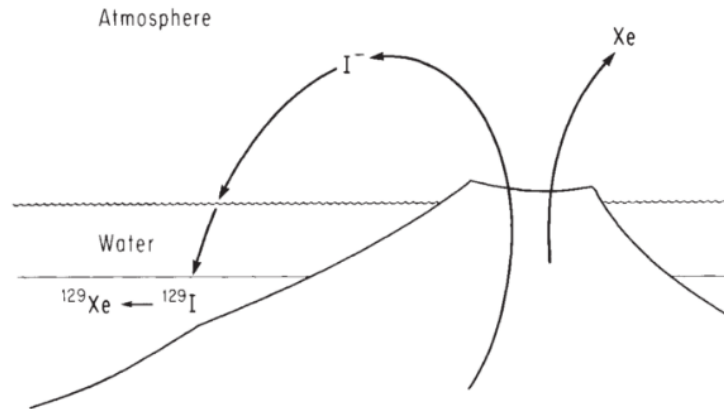


Figure 0-1 : Comportement de l'iode et du xénon lors du dégazage de Mars (Musselwhite et al. 1994)

Lorsqu'un dégazage est à dominance aqueuse, l'iode est incompatible et hydrophile (Bureau et al. 2015). Au contraire, le xénon est peut être incorporé dans des minéraux siliceux à hautes pressions (Sanloup et al. 2005). Or les processus affectant la différence de comportement se produisent dans des magmas, c'est donc le comportement du xénon dans les magmas sous pressions qu'il faut comprendre. On peut également se poser la question si les magmas sont de bons réservoirs pour l'iode et le xénon.

Le comportement d'éléments volatils, comme l'iode et le xénon, dans les magmas peut être contraint par leur solubilité et leur type d'incorporation dans la structure du liquide.

Un liquide ne possède pas d'arrangement atomique à grande échelle mais peut présenter une structure périodique à petite échelle (Wright 1988). À courte distance ($<10\text{\AA}$), un ordre est présenté sur trois zones : (1) autour de l'atome avec les premiers voisins ; (2) l'ordre moyen avec les seconds et troisièmes associés voisins ; et (3) l'ordre étendu de 3.5 à $10\text{\AA}$ liés au réseaux (Wright 1988). Les liquides silicatés sont constitués de tétraèdres de SiO_4^{4-} connectés entre eux qui forment le réseau. Les éléments volatils s'incorporent dans cette structure par différents types de liaisons (covalentes, ioniques...) provoquant des modifications dans la structure et dans les propriétés du liquide. La structure des liquides à hautes pressions est étudiée par plusieurs techniques dont les calculs théoriques (Vuilleumier et al. 2009; Stixrude & Bukowski 1990; Stixrude et al. 2009; Guillot & Sator 2007b) et différentes techniques expérimentales *in situ* comme la spectrométrie Raman (e.g. Mysen et al.,

2014) ou la diffraction des rayons X. Au départ, appliquées essentiellement aux verres (Meade et al. 1992), ces techniques sont désormais applicables aux liquides, c'est-à-dire à la fois à haute pression et haute température (e.g. Funamori et al., 1996).

La solubilité d'un élément est la concentration maximale qui peut être dissoute dans un solvant, ici le liquide magmatique. La solubilité d'un élément dépend de la composition du magma ainsi que des conditions de pressions et de températures (e.g. Mysen et Richet, 2005). Les mécanismes de dissolution dans les liquides sont différents dans les liquides selon les éléments. Les gaz rares se dissolvent dans des liquides sous forme monoatomique et entrent dans des cavités de la structure (Mysen & Richet 2005). Leur tailles et l'incorporation dans ces cages va contrôler la solubilité des gaz rares. Au contraire, les halogènes, se dissolvent par interaction avec des cations (e.g. pour le brome Bureau et Métrich, 2003). Le mécanisme de solubilité va dépendre entre autres des interactions entre les cations. La solubilité dépend donc aussi de la manière dont s'incorpore un élément dans la structure d'un liquide silicaté.

L'objectif de cette thèse est de contraindre les comportements a priori différents de l'iode et du xénon dans les magmas à hautes pressions. À ces conditions, leurs comportements sont très mal connus. Or, ces conditions de pression et de température sont analogues à celles de l'océan magmatique hadéen et aux processus magmatiques profonds actuels. Elles peuvent être reproduites expérimentalement à l'aide d'outils tels que les cellules à enclumes de diamants ou la presse Paris-Édimbourg. Ces outils permettent la caractérisation *in situ* des liquides par diffraction de rayons X.

Le projet se focalise sur deux points : la solubilité de ces éléments dans les magmas et leur incorporation dans la structure du liquide. Pour le xénon, les solubilités dans les liquides ont été déjà étudiés (Schmidt & Keppler 2002). La solubilité du xénon dans des liquides siliceux peut atteindre les 4pds% entre 6 et 10GPa. Nous nous concentrerons sur son incorporation dans les liquides siliceux à hautes pressions. Dans le cas de l'iode, il existe peu de données sur sa solubilité à différentes pressions. Nous nous focaliserons donc sur l'étude de sa solubilité dans les magmas. Une étude de son incorporation dans les liquides magmatiques est également en cours.

Le manuscrit, présenté ici, s'articule en cinq chapitres.

Le contexte de l'étude est développé dans le Chapitre 1. Après une présentation des silicates liquides, et une définition sommaire des magmas terrestres, nous mettrons en évidence l'importance des magmas dans les cycles des éléments volatils. Nous introduisons ensuite les deux éléments volatils étudiés : l'iode et le xénon ainsi que l'ensemble de leurs caractéristiques. Le système I/Xe étant très utilisé pour la datation de l'atmosphère terrestre, nous présentons brièvement l'histoire de celle-ci. Nous terminons ce chapitre par la description des processus de formation et de perte de l'atmosphère où les éléments volatils peuvent être fractionnés.

Le protocole expérimental utilisé est exposé dans le Chapitre 2. Nous présentons les compositions choisies ainsi que les outils de synthèse des verres à haute pression et haute température tels que le piston cylindre, les cellules à enclumes de diamants et

la presse Paris-Édimbourg. Les échantillons produits sont analysés par des caractérisations *in situ* (diffractions des rayons X) et *ex situ* (analyses chimiques par microsonde électronique et par microsonde nucléaire avec les méthodes PIXE et ERDA). Ces caractérisations sont également présentées dans le Chapitre 2.

Les données acquises lors des caractérisations *in situ* et *ex situ* doivent être traitées selon une méthodologie développée dans le Chapitre 3. Celui-ci présente le traitement des données de diffraction des rayons X et des données quantitatives obtenues par microsonde nucléaire.

Les résultats obtenus sont présentés sous la forme de deux chapitres :

Le Chapitre 4 porte sur l'étude de l'incorporation du xénon dans les magmas à hautes pressions. Les résultats expérimentaux sur la structure d'un silicate liquide et sur les modifications de cette structure en présence de xénon.

Le Chapitre 4 s'intéresse à l'étude de la solubilité de l'iode dans les magmas. On introduit également les résultats préliminaires sur son incorporation dans les liquides magmatiques.

Enfin, le manuscrit s'achève par une synthèse sur l'apport de cette thèse et sur quelques perspectives.

Plusieurs annexes figurent à la fin du manuscrit. Elles détaillent l'ensemble des données chimiques, des données *in situ* obtenues et l'étude texturale des échantillons.

Chapitre 1. CONTEXTE DE L'ÉTUDE

1.1 LES MAGMAS

Un magma est le produit liquide de la fusion partielle d'une roche à haute pression (E - 1-1). À basse pression, il peut être composé de phases liquide, gazeuse et solide. Il est donc essentiellement de nature silicatée (et plus rarement carbonatée). Les magmas ont des structures atomiques particulières. Étant issu de la fusion d'une roche, un magma est directement lié à la dynamique terrestre de la fusion jusqu'à la cristallisation. Les magmas jouent un rôle central dans les processus géologiques passés et présents.

$$\text{Roche Source} = \text{liquide} + \text{résidu solide} \quad (\text{E} - 1-1)$$

1.1.1 LES LIQUIDES SILICATÉS

1.1.1.1 La structure atomique

Une roche est un matériau solide. Un solide est formé d'atomes organisés selon un ordre et une périodicité systématique (Figure 1-1-a).

Un minéral est défini par sa formule chimique ainsi que par l'agencement de ses atomes. On le définit également comme un solide dont la structure microscopique est caractérisée par la répétition périodique en 3D d'un motif composé d'atomes.

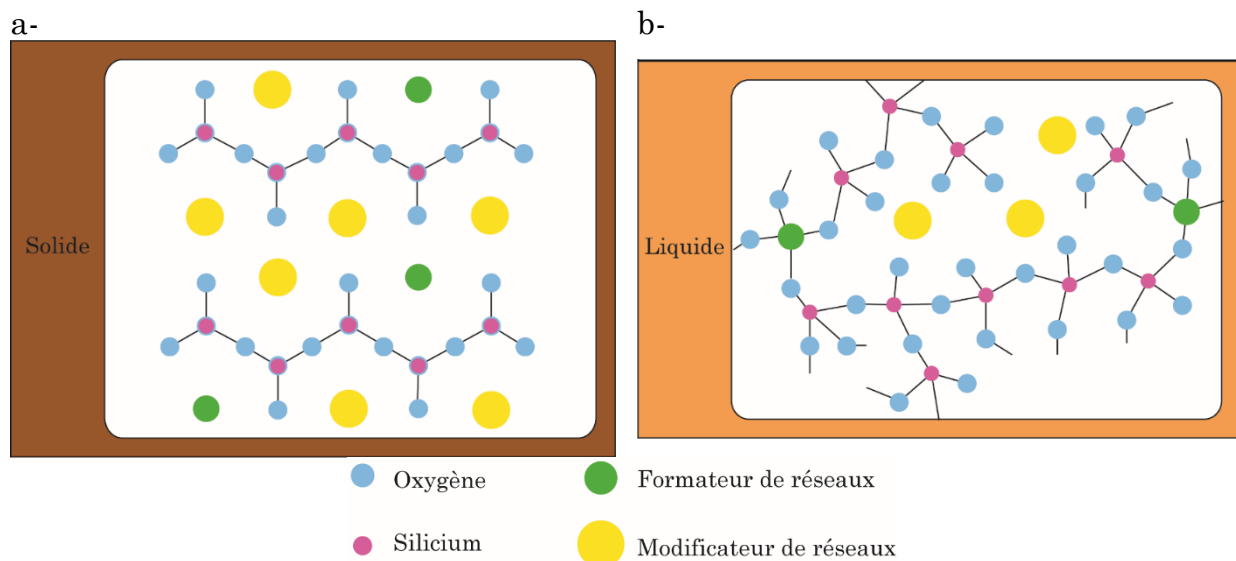


Figure 1-1 : Schémas représentant la structure locale :
a- d'un silicate cristallisé (pyroxène).
b- d'un magma silicaté.

Les matériaux qui ne présentent pas de structure ni périodicité à grande échelle comme les liquides et les verres, sont des composés amorphes. À courte distance

(<10Å), un ordre est présenté autour de l'atome avec les premiers voisins (Wright 1988) (Figure 1-1-b). Dans le liquide, les atomes peuvent se mouvoir et interagir par des liaisons intra et intermoléculaires. Ce qui a pour conséquence de garder la cohésion du liquide.

La structure des liquides silicatés est définie par les atomes présents, la distribution des liaisons atomiques A-O-A et O-A-O (A est un cation, O un atome d'oxygène), les angles des liaisons, des distances interatomiques d'O-A et les nombres de coordination. Les liquides silicatés sont constitués de quatre types d'atomes : les cations formateurs de réseaux, les oxygènes pontants, qui sont liés à deux unités de base, les modificateurs de réseaux et les oxygènes non pontants, liés à une seule unité de base. L'étude des silicates liquides peut être faite par analogie à d'autres systèmes tel que GeO_2 (Richet 1990).

Les liquides silicatés ont pour unité de base un tétraèdre SiO_4^{4-} . Ces tétraèdres connectés par leurs sommets forment un arrangement tridimensionnel désordonné où il se forme des structures en anneaux (Figure 1-2) (King 1967). Dans les verres de silice, le silicium est entouré de quatre atomes d'oxygènes, soit avec un nombre de coordination (CN) de 4.

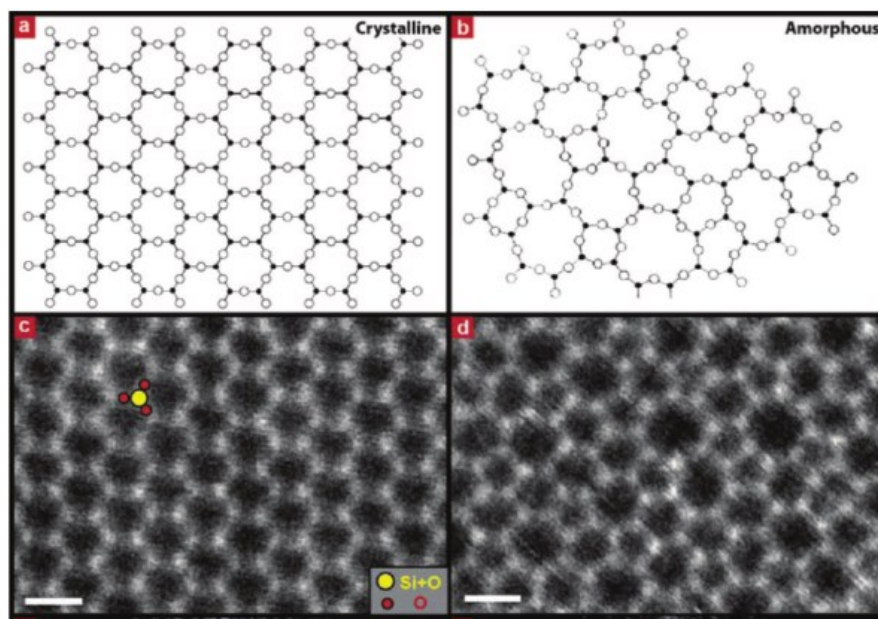


Figure 1-2 : Structure SiO_2 modélisée (a, b) et imagée par ADF-STEM (c, d) (Huang et al. 2012) :
Structure planaire sur du graphène,
a, c - SiO_2 cristallisé,
b, d – amorphe.

Majoritairement de 5, 6 ou 7 tétraèdres (Pasquarello & Car 1998) mais également à 3 ou 4 à la hauteur de 1% (Figure 1-3-a), ces structures sont aussi bien présentes dans les verres (Galeener 1982a) et dans les phases vitreuses (Galeener 1982b). Dans la

majorité des cas, on observe une structure de 6 anneaux comparable à la structure de la β -cristobalite (Figure 1-3-b).

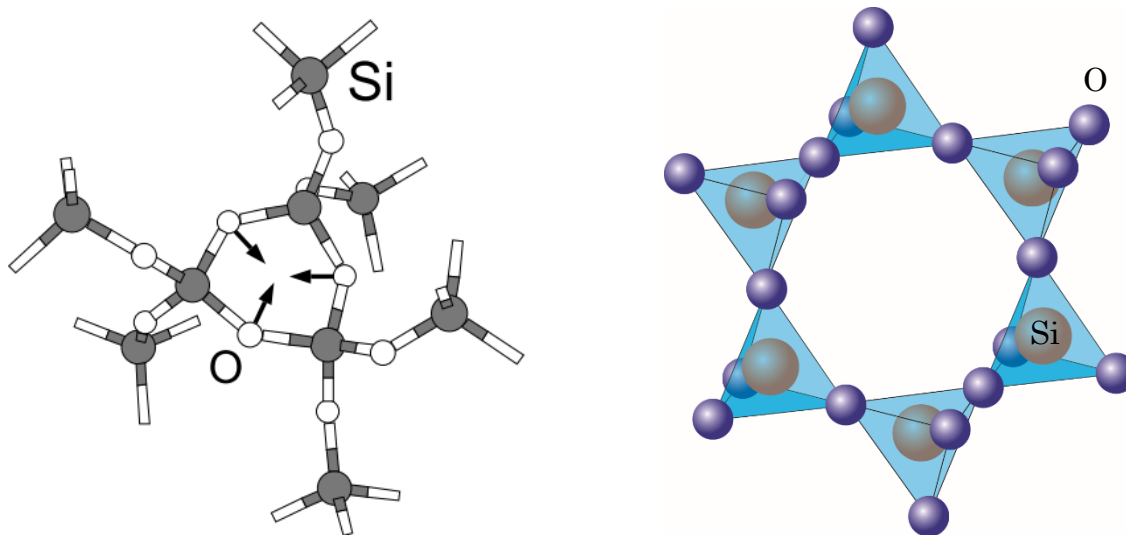


Figure 1-3 : Structure en anneaux :
 a- SiO_2 avec 3 tétraèdres (Pasquarello & Car 1998),
 b- β -cristobalite avec 6 tétraèdres.

1.1.1.2 Formateurs et modificateurs de réseau

Le silicium (Si) est un cation formateur de réseau (Figure 1-4). Il permet de former des liaisons inter-tétraédriques covalentes. L'aluminium (Al^{3+}) et le fer (Fe^{3+}) qui ont un rayon ionique et une charge électronique proche du Si, favorisent les liaisons inter-tétraédriques et peuvent être substitués au Si. Néanmoins, ces liaisons sont considérées comme des liaisons plus faibles du type ionique. La substitution est faite au sein des tétraèdres et implique des modifications de charges et de structures. Lorsqu'un tétraèdre d'Al s'intercale entre deux tétraèdres de Si, il se forme des triclusters (Toplis et al. 1997). Ces formes modifient les équilibres de phases et les solubilités des éléments dans le liquide.

Dans le domaine peralcalin des aluminosilicates de sodium, l'aluminium est principalement présent en coordination 4 sous forme de tétraèdres AlO_4 (Day & Rindone 1962). Ces modifications impliquent une diminution du degré de polymérisation NBO/T qui est le rapport entre les oxygènes non-pontants et le nombre de tétraèdres. Il varie entre 4 et 0 (Mysen 1990).

L'amorphe silicaté est donc modifié par les formateurs de réseaux autres que le Si, le Al^{3+} et le Fe^{3+} .

Les modificateurs de réseaux (M) sont des éléments compensateurs de charges (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+}) qui coupent les liaisons Si-O-Si (Figure 1-4). L'augmentation des oxygènes non-pontants implique une dépolymérisation du liquide. Ces éléments ont souvent un nombre de coordination important. En s'intercalant entre de nombreux tétraèdres, ils augmentent les angles des tétraèdres ainsi que les distances des

liaisons. Ce sont des sites interstitiels. Les liaisons avec ces modificateurs sont souvent iono-covalente et ionique.

L'aluminium a un comportement de modificateur (M) de réseau lorsque le rapport M/Al est supérieur à 1.

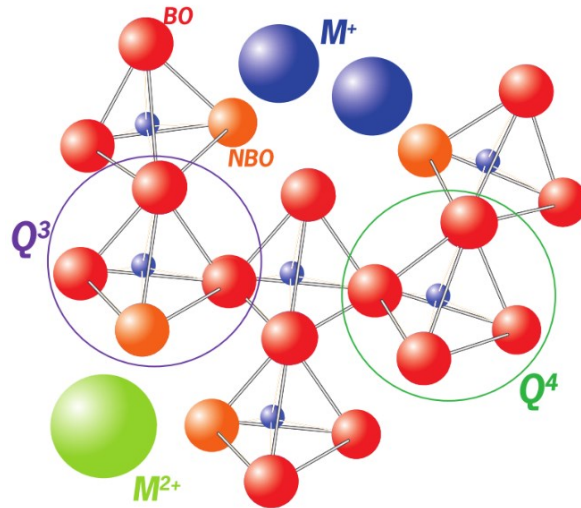


Figure 1-4 : Représentation d'un silicate liquide avec les cations modificateurs (M⁺ et M²⁺) les oxygènes pontants (rouge) et non-pontants (orange) et les tétraèdres NBO/T = 3 et 4 (Le Losq 2012).

Lorsqu'un silicate liquide est trempé (i.e. rapidement refroidi), il est solidifié en verre. Les propriétés physico-chimiques des verres et des liquides dépendent aussi des proportions entre les éléments formateurs et les modificateurs de réseaux. Le verre et le liquide, contrairement aux solides, présentent un désordre à grande échelle et des structures différentes. Ils ont des propriétés différentes. La structure contrôle les transferts de chaleur et de matière, via la viscosité notamment et la densité des magmas.

1.1.2 LES MAGMAS TERRESTRES

Les sources principales des magmas terrestres sont les péridotites mantelliques. Ces péridotites sont des assemblages de minéraux ferromagnésiens. Le manteau étant hétérogène, il existe différentes zones de fusion partielle. Elles se situent dans le manteau supérieur appauvri, au niveau de la zone de transition et au niveau de la couche D'' à la base du manteau inférieur. Dans certains contextes géodynamiques, la croûte est également une source de magmas.

Le processus de fusion peut se produire lorsque la roche se trouve à des conditions pressions-températures (P-T) suffisamment élevées pour être dans le domaine liquide, c'est-à-dire d'avoir dépassé le solidus. Le solidus est la courbe qui sépare le domaine P-T entièrement solide à celui liquide + solide. Il est dépendant de la chimie des roches sources. En effet, la roche source étant un agrégat de minéraux, ceux-ci

fondent à différentes conditions P-T. Une composition ferromagnésienne possède un solidus supérieur aux compositions plus siliceuses (Figure 1-5).

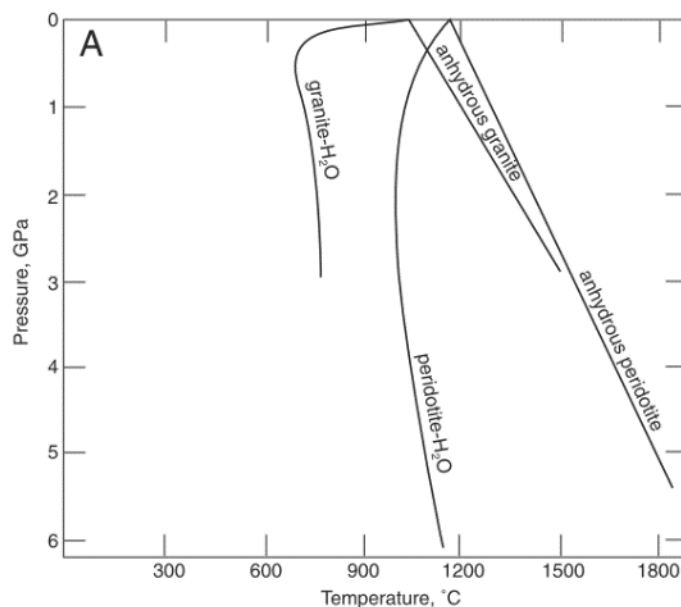


Figure 1-5 : Solidus des péridotites et granites secs et anhydres (Mysen, 2014 et ses références).

La fusion peut se produire de trois manières possibles : une élévation de la température, une diminution de la pression par décompression adiabatique et par la modification du solidus. Cette modification est souvent obtenue par le changement de chimie de la roche. L'ajout d'un élément dit fondant, comme l'eau (H_2O) ou le dioxyde de carbone (CO_2), permet d'abaisser les conditions de fusion et de changer la forme complète et la pente du solidus (Figure 1-5). Par exemple, l'ajout de 5% d' H_2O diminue la température de 150°C et de 50°C pour 5% de CO_2 (Hirschmann 2010).

La composition des magmas est variée allant de compositions basaltiques ferromagnésiennes (~50%pds SiO_2 + les cations Al, Fe, Ca et Mg) aux compositions granitiques felsiques et siliceuses (~70%pds SiO_2 + les cations Al, Na, K). Les magmas basaltiques sont majoritairement issus de la fusion partielle du manteau supérieur appauvri avec des taux de fusion de l'ordre de 10 à 15%. Le taux de fusion pour les magmas granitiques atteint près de 30%.

La chimie du liquide obtenu dépend du processus de fusion partielle, de la zone source, de la roche-mère et du taux de fusion. Il existe deux grands types d'éléments lors de la fusion : les éléments incompatibles ayant une forte affinité avec le liquide et les éléments compatibles incorporés dans le solide. Il y a donc fractionnement des éléments entre le liquide produit et le solide résiduel. La composition chimique du magma est également modifiée par l'évolution géochimique du liquide lors de son histoire par la cristallisation fractionnée, les mélanges et les contaminations. Ces processus participent à la différenciation magmatique allant des compositions basaltiques basiques aux compositions différenciées siliceuses. Les roches produites

lors de la différenciation magmatiques sont appelées séries magmatiques. Ces processus sont localisés dans la chambre magmatique qui est différente de la zone de fusion. Lors de la migration du liquide, celui-ci continue à se modifier au contact la roche encaissante et peut transporter des échantillons de minéraux et roches dits « xénolithes ». Dans la chambre magmatique, la température du magma tend à diminuer. Des cristaux apparaissent en fonction des conditions de pressions et de température et de la composition chimique du magma père. Les minéraux cristallisent en suivant un ordre précis selon les suites réactionnelles de Bowen modifiant ainsi au fur et à mesure la chimie du magma. Lorsqu'il se produit une séparation du liquide et des cristaux, le liquide se différencie par la cristallisation fractionnée. Les processus de fusion partielle/cristallisation fractionnée sont responsables de la grande diversité des roches terrestres.

Le refroidissement d'un magma conduit à la formation des roches magmatiques. S'il est localisé à l'intérieur de la lithosphère où le refroidissement est lent, les roches, appelées roches plutoniques, seront entièrement cristallisées. Au contraire, un refroidissement rapide produit une roche vitreuse pouvant contenir des microcristaux. Ces roches, dites volcaniques, sont principalement obtenues lors des émissions du magma en surface par un volcanisme éruptif.

Les liquides magmatiques ont un fort impact sur différents processus. Ce sont de formidables vecteurs de chaleur et également de matière entre les différents réservoirs. Formés en profondeurs, ils sont les solvants de nombreux éléments qui se dissolvent dans le liquide. Les métaux rares et les terres rares sont des éléments fortement incompatibles. Ils se concentrent lors de la différenciation magmatique dans les liquides tardifs et forment des gisements de porphyres exploitables par l'Homme (e.g. Jébrak et al. 2008). Les magmas incorporent à haute pression des éléments volatils comme l'eau, le CO₂ ou les halogènes. Leurs solubilités dans les magmas tendent à augmenter avec la pression (e.g. pour l'eau: Mysen & Cody 2004; Holtz et al. 1995). Outre un transport de matière, ces éléments vont affecter les types éruptifs en surface en s'exsolvant sous forme de fluides. Le type d'éruption volcanique est également lié aux taux de SiO₂ et à la polymérisation du liquide.

1.1.3 LES MAGMAS DANS L'HISTOIRE DE LA TERRE

Au cours de l'histoire de la Terre, les magmas ont contrôlé de nombreux processus géologiques (Figure 1-6) et ont eu un rôle central dans la Terre Primitive partiellement fondue. À ce moment, les enveloppes planétaires se différencient avec la ségrégation du noyau et du manteau, la présence d'océans magmatiques ainsi que l'existence d'une atmosphère massive. La dynamique de la Terre Actuelle est basée sur les échanges entre ces différents réservoirs. Les magmas sont des vecteurs d'échanges thermiques et chimiques entre l'intérieur de la Terre et la surface. Ces flux de matières avec échanges d'espèces chimiques font partie des cycles géochimiques élémentaires.

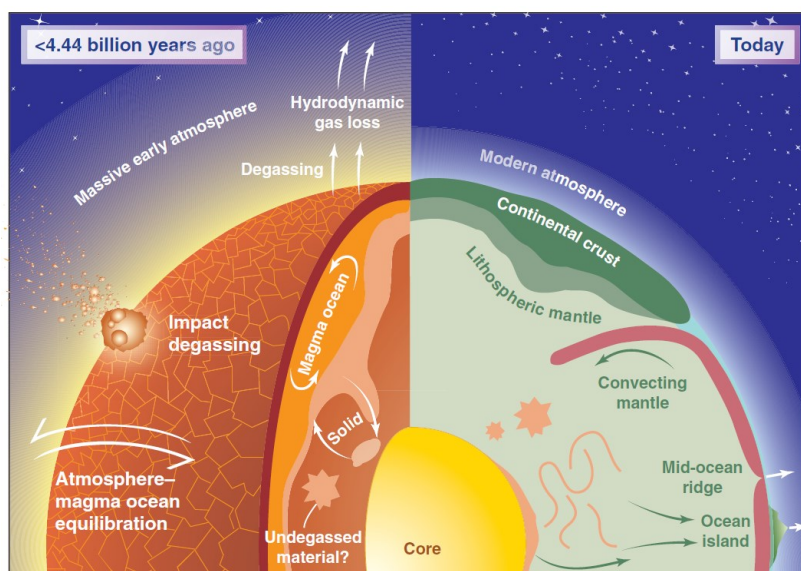


Figure 1-6 : Présentation simplifiée des dynamiques de la Terre Primitive et Actuelle (Ballentine 2002).

1.1.3.1 Terre ancienne : l'océan magmatique

La géodynamique actuelle a effacé les traces de l'existence d'un océan magmatique terrestre. Cependant, des évidences géochimiques appuient l'existence d'un tel océan lors de l'Hadéen sur Terre par l'étude des éléments traces (Boyet & Carlson 2005) et des gaz rares (Harper Jr & Jacobsen 1996). Pour expliquer les ratios isotopiques des gaz rares, il est nécessaire que ces éléments soient incorporés dans un océan magmatique (Harper Jr & Jacobsen 1996).

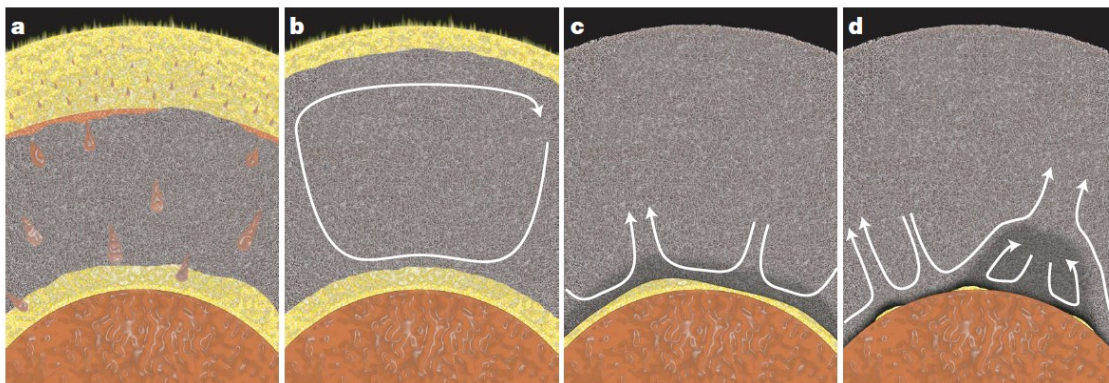
Les modèles de formation de la Terre utilisent également l'océan magmatique comme vecteur des processus hadéens. L'océan magmatique participe à la formation des enveloppes terrestres et à la répartition des éléments. Le noyau a été formé par la ségrégation du fer liquide et des éléments sidérophiles d'une phase silicatée liquide. Dans le cas où les silicates auraient été solides, ceux-ci auraient un effet imperméable rendant impossible la ségrégation du métal et donc du noyau (Stevenson 1990). De plus sans un liquide silicaté, la percolation du liquide de fer ne peut pas se réaliser (Terasaki et al. 2008). Lors de sa cristallisation, l'océan de magma forme le manteau ainsi qu'une atmosphère primitive par la libération des éléments atmosphériques.

Cet océan magmatique est produit par la fusion partielle ou totale de la planète. Cette fusion est provoquée par l'augmentation de l'énergie gravitationnelle et de la masse terrestre lors de l'accrétion. Dès que les corps tels que les protoplanètes atteignent environ 20km de rayons, les teneurs d'éléments radioactifs tels que ^{26}Al ($t_{1/2} \sim 0.7\text{Ma}$) ou ^{60}Fe ($t_{1/2} \sim 2.6\text{Ma}$) sont assez importantes pour permettre la fusion d'une partie des matériaux (Hevey & Sanders 2006). Il existe également un apport d'énergie pour la fusion par les impacts géants. Par exemple, un impact gigantesque aurait créé la Lune

en libérant une énorme énergie potentielle et cinétique suffisante pour former un océan magmatique global sur Terre (Walter et al. 2004).

Il est possible de considérer plusieurs types d'océans magmatiques en fonction de leurs positions spatiales et temporelles, de leurs surfaces et caractéristiques physico-chimiques (Abe 1997). Les modèles présentent l'océan magmatique terrestre comme un océan hétérogène avec des ensembles de rhéologies variables (Elkins-Tanton, 2012 et ses références). On considère ce processus comme un processus continu qui a duré entre 10 et 100Ma (Walter & Trønnes 2004).

Lors de la cristallisation de l'océan magmatique, celui-ci se serait découpé. L'océan magmatique basal aurait perduré dans la Terre Moderne sous la forme d'un reliquat à la base du manteau inférieur (Figure 1-7) (Labrosse et al. 2007).



1.1.3.2 Terre moderne : magma profond et contexte géodynamique

Le magmatisme actuel est observé par les processus volcaniques de surface. Les volcans et autres phénomènes sont associés à la présence de liquides silicatés en profondeur. Il existe des preuves de la présence de liquides à la base de la lithosphère (Mierdel et al., 2007; Crépisson, et al., 2014) ainsi qu'à la zone de transition (Song et al. 2004) et à la base du manteau inférieur (Labrosse et al. 2007).

Le magmatisme est principalement présent dans cinq grands contextes géodynamiques dépendant de la tectonique des plaques (Figure 1-8). Les frontières de plaques actives présentent près de 90% de la quantité de roches magmatiques produites par an (Tableau 1-1).

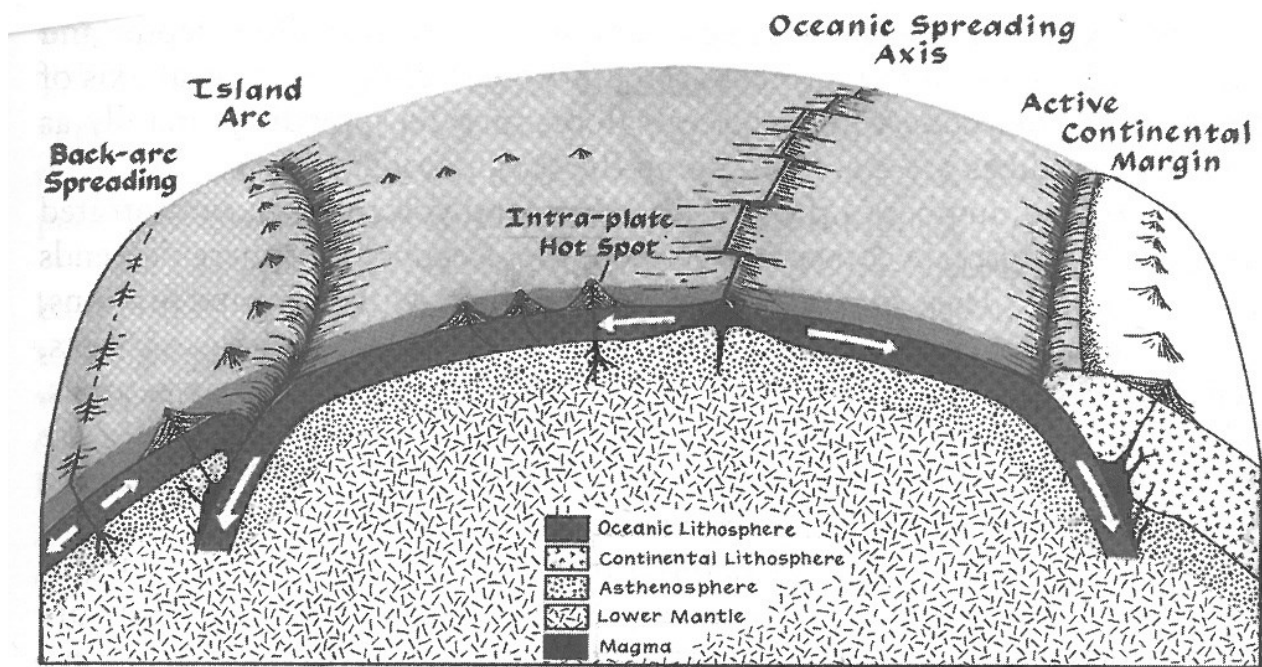


Figure 1-8 : Contextes géodynamiques des phénomènes magmatiques (McBirney 2007).

Localisation	Taux en km ³ /an		Pourcentage du volume des roches (%)
	Roches volcaniques	Roches plutoniques	
Rides médioocéaniques	3	18	81-63
Zones de convergences	0.4-0.6	2.5-8.0	11-26
Zones Intraplaques	0.33-0.5	1.6-3.5	8-11
Total Global	3.7-4.1	22.1-29.5	

Tableau 1-1 : Volume des roches magmatiques produites lors du Cénozoïque (Crisp 1984).

Les roches magmatiques proviennent, en majorité, des rides médio-océaniques produisant 95% des magmas basaltiques mondiaux (croûte océanique). Au niveau de ces zones, l'asthénosphère remonte permettant la fusion du manteau à une profondeur entre 10 et 50km. Les zones de convergences sous la forme des zones de subduction et les zones d'orogénèse présentent plus de 20% de l'activité magmatique. Les zones de subduction favorisent la fusion du manteau par hydratation à une forte profondeur (150km). Les contextes orogéniques produisent des magmas granitiques par la fusion de la croûte continentale à des profondeurs entre 15 et 50km. Les magmatismes intra-plaques sont plus ponctuels.

1.2 LES ÉLÉMENTS VOLATILS

1.2.1 PRÉSENTATION GÉNÉRALE

La définition des éléments volatils est basée sur leur température de condensation ($T_c < 800\text{K}$) et dont le point de fusion est très bas. Au sens volcanologique, les éléments volatils sont des éléments ayant la propriété de s'échapper d'un magma sous la forme gazeuse. Ces éléments sont donc associés aux atmosphères et croûtes des planètes. L'hydrogène (H) et le carbone (C) sont les deux composés volatils majeurs terrestres. Les composés sulfurés (S) et azotés (N), les éléments halogènes et les gaz rares sont également présents mais en quantité moindre.

Comparés à la composition du soleil, les éléments volatils sont appauvris dans la Terre. Ils sont également appauvris dans les chondrites (McDonough & Sun 1995; Anders & Owen 1977). Les chondrites sont des météorites qui n'ont pas été modifiées par des processus de fusion ou de différenciation. De 20 à 80% de leur volume est constitué de chondrules, des grains fondus ou partiellement fondus. Elles sont choisies comme représentantes de la composition globale des planètes telluriques.

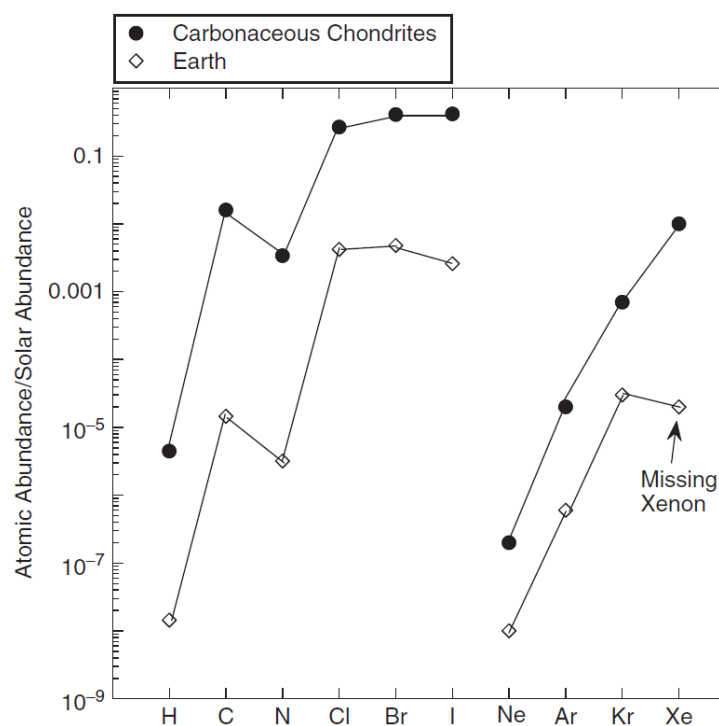


Figure 1-9 : Abondances des éléments volatils dans des chondrites carbonées et les réservoirs externes de la Terre normalisées aux abondances solaires (Condie, 2011 d'après Kramers, 2003).

Ces éléments volatils sont appauvris de plusieurs ordres de grandeurs par rapport aux chondrites carbonées CI. Cet appauvrissement est particulièrement marqué dans le cas des gaz rares (Ne, Ar, Kr et Xe) et des halogènes lourds (Cl, Br et I) (Figure 1-9).

L'étude des réservoirs superficiels montre que l'iode et le xénon sont les deux éléments qui ne correspondent pas aux tendances chondritiques.

Abondants dans l'hydrosphère et l'atmosphère, les éléments volatils sont incorporés dans les réservoirs internes de la Terre. En effet, les analyses des émissions volcaniques et les études des inclusions fluides démontrent leur présence en profondeur : dissous dans les phases minérales, dans les défauts des minéraux ou encore gazeux et également solubles dans des fluides aqueux. Ces différents états vont favoriser des échanges entre les différents réservoirs superficiels et profonds de la Terre Moderne. Les échanges principaux ont lieu entre l'atmosphère et l'intérieur de la Terre via le volcanisme actuel et via la subduction (Figure 1-10).

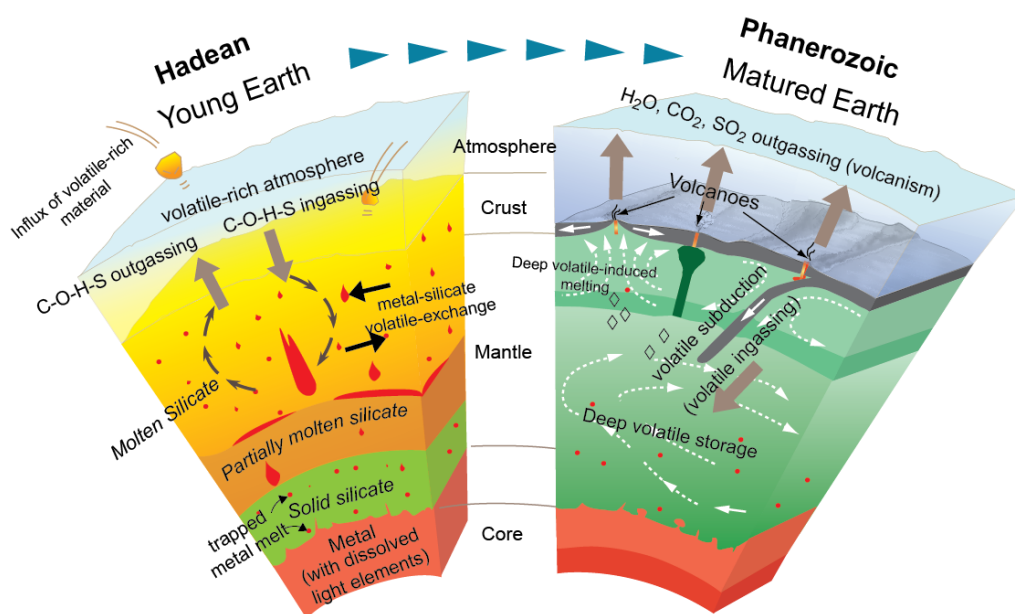


Figure 1-10 : Représentation des cycles des éléments volatils passés et actuels (Dasgupta 2013, modifiée).

La présence de ces éléments dans les matériaux, en changeant les structures, modifie leurs propriétés physiques et chimiques. Ils abaissent la température de fusion des roches (e.g. Tuttle & Bowen 1958). Lors de la cristallisation fractionnée, le liquide magmatique s'enrichit en éléments volatils jusqu'à la sursaturation et la nucléation de bulle de gaz. La quantité d'éléments volatils dissous et le taux de cristallisation contrôlent la quantité de dégazage ainsi que les espèces dégazées.

A l'heure actuelle, il n'y a aucun modèle unique combinant toutes les contraintes géochimiques (les faibles abondances terrestres des différentes espèces) expliquant l'origine des éléments volatils sur Terre. Les principales sources proposées sont la nébuleuse solaire par les études des isotopes des gaz rares (Grimberg et al. 2006; Raquin & Moreira 2009), l'accrétion de chondrites de différentes natures mélangées (Fitoussi & Bourdon 2012) ou non (chondrite à enstatites : Javoy et al. 2010) et l'apport des comètes. On suppose de nombreux apports à différentes étapes de la formation de

la Terre avec des contributions initiales ou tardives par le vernis tardif (Marty 2012; Albarède 2009).

1.2.2 L'EAU ET SON CYCLE

L'élément volatil le plus abondant sur Terre est l'hydrogène. Cet élément est rencontré sous différentes formes comme la molécule d'eau H_2O , ou sous les formes OH^- et H^+ . Le cycle de l'hydrogène et donc de l'eau est conditionné par de nombreuses études (e.g. Ohtani, 2005 et ses références). Le cycle de l'eau peut être divisé en une partie superficielle (hydrosphère/atmosphère) et une partie profonde (croûte/manteau/noyau).

Au sein du cycle externe (atmosphère/hydrosphère), l'hydrogène se trouve sous forme H_2O aussi bien solide, liquide et gazeux. Les échanges entre l'hydrosphère et l'atmosphère sont contraints par la géodynamique externe (e.g. processus d'évaporation et de précipitation).

Pour caractériser le cycle profond, il faudrait pouvoir quantifier le stockage de l'hydrogène dans les différents réservoirs. Dans le manteau, l'hydrogène est présent sous forme OH^- dans les minéraux nominalelement anhydres, c'est-à-dire que ces groupements hydroxylés ne sont pas exprimés dans leurs formules structurales. L'incorporation de l'hydrogène est faite donc sous forme de défauts dans la structure. La charge des espèces est compensée par des substitutions. Il existe également des minéraux hydratés et des fluides dans le manteau supérieur et dans les zones de subduction. L'hydrogène peut réagir avec les alliages de fer dans le noyau et former par exemple des composés FeH (e.g. Okuchi 1997).

La capacité de stockage des réservoirs profonds en hydrogène est importante. En effet, les expériences de solubilité et de partage réalisées avec les assemblages minéralogiques du manteau montrent que cette solubilité peut atteindre le millier de ppm voir le %pds (pourcentages poids) d'eau (Ohtani 2005 et ses références; Smyth & Jacobsen 2006). Vu la taille de ces réservoirs, la capacité de stockage du manteau supérieur correspondant à 0.2%pds équivaut aux trois océans (hydrosphère). On retrouve une capacité équivalente dans le manteau inférieur (0.2%pds) et dans la zone de transition (0.5-1%pds) (Figure 1-11) qui serait le plus gros réservoir d'hydrogène.

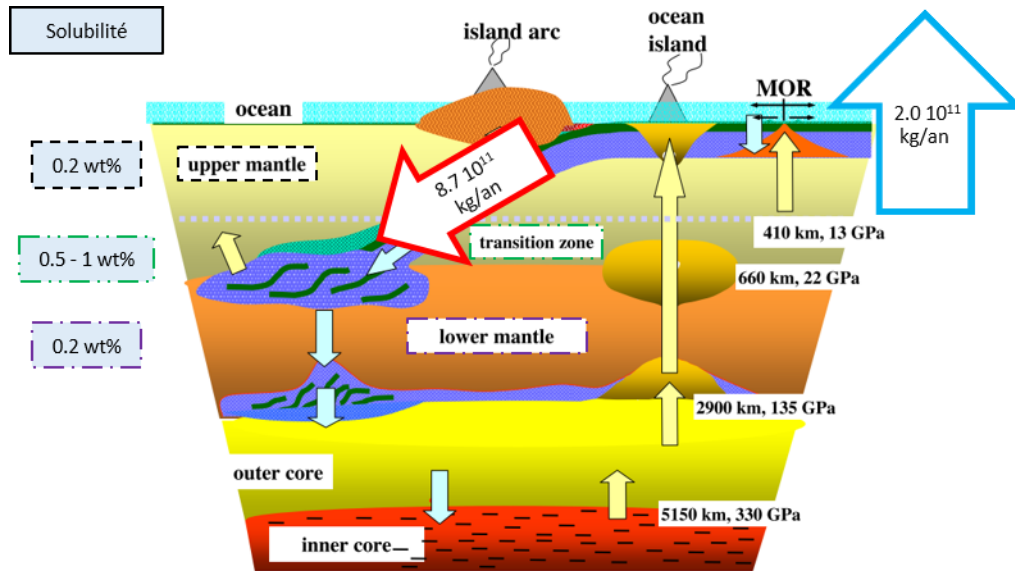


Figure 1-11 : Cycle de l'eau (selon Ohtani, 2005) avec les flux (flèches) et les différents réservoirs. Les valeurs pour les solubilités des réservoirs mantéliques sont issues d'Ohtani, 2005. Les valeurs de flux entrant (flèche rouge) et sortant (flèche bleue) sont issues des estimations de Peacock, 1990 qui sont des bornes minimales. En effet, certains phénomènes et minéraux comme les serpentines ne sont pas pris en compte.

Le flux entrant entre ces réservoirs internes et externes est au niveau des zones de subductions où l'eau est transportée dans le manteau par le plan plongeant. Ce matériel crustal est riche en éléments volatils (Figure 1-11). La comparaison entre le flux entrant et le flux sortant par le volcanisme (d'arc et de dorsale) présente un déficit maximal de $6.7 \cdot 10^{11} \text{ kg/an}$ (Figure 1-11). Cette partie du cycle n'est donc pas à l'équilibre. Il y aurait donc de l'eau piégée dans le manteau. Une partie de l'eau est recyclée dans le plan plongeant dans des phases minérales hydratées jusque dans la zone de transition et vers le manteau inférieur (Figure 1-12). Le reste de l'eau allant fertiliser le manteau supérieur et la source des magmas d'arc.

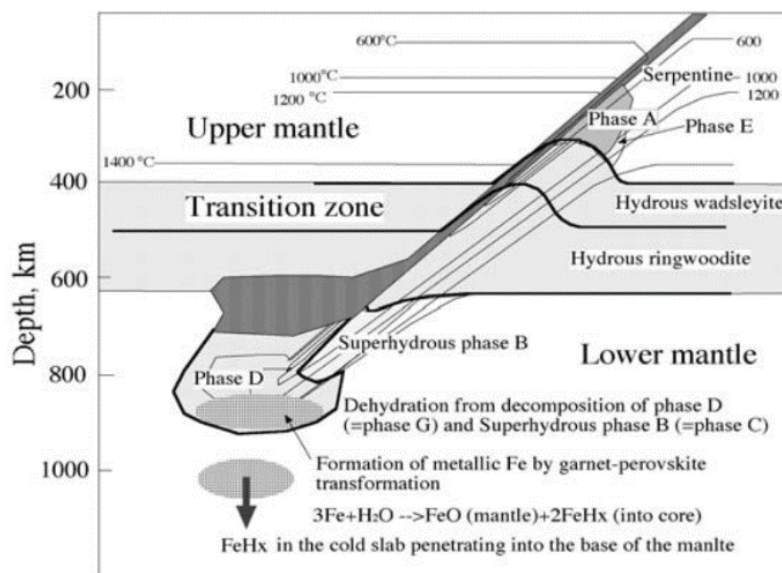


Figure 1-12 : Stabilité des phases hydratées et transfert de l'hydrogène dans les réservoirs. Le manteau supérieur est lié aux serpentines, minéraux hydratés du panneau plongeant. L'hydrogène dans la zone de transition est incorporé dans les polymorphes de haute pression de l'olivine. Celui du manteau inférieur lui est dépendant des phases B et D. Dans le noyau, ce sont les composés FeH_x qui transportent l'hydrogène (Ohtani 2005).

De nombreux éléments sont solubles dans les fluides aqueux à différentes conditions pressions-températures. Ces fluides sont de formidables vecteurs pour le transport de ces éléments dans les différents réservoirs. Le cycle de l'hydrogène conditionne donc de nombreux autres cycles comme celui des halogènes (e.g. Sumino et al., 2010; Bureau et al., 2010; Crépeisson et al., 2014; Roberge et al., 2015).

1.2.3 LE XÉNON : UN GAZ RARE ATYPIQUE

La famille des gaz rares ou nobles correspond à l'hélium (He), le néon (Ne) l'argon (Ar), le krypton (Kr), le xénon (Xe) et le radon (Ra) (Tableau 1-2). Cette famille est située sur la dernière colonne du tableau périodique. Ils ont une configuration stable où la dernière couche électronique est entièrement remplie.

On considère que les gaz rares n'interagissent avec les autres atomes ou molécules. Leurs caractéristiques chimiques sont considérées comme inertes et conservatives. Néanmoins, ils sont régis par les interactions physiques (type van der Waals). Leurs rapports élémentaires sont affectés par de nombreux processus géologiques liés à leurs solubilités, leurs fractionnements et les effets cinétiques (e.g. Burnard, 2004; Weston et al., 2015). Ce qui en fait de très bons traceurs géochimiques. Il existe deux grands types d'études : l'étude des ratios élémentaires pour l'accrétion et celle de l'isotopie pour les processus de fractionnement. Les isotopes des gaz rares ont été utilisés pour déduire les conditions de formations et l'évolution du manteau et de l'atmosphère (e.g. Staudacher et Allègre, 1982; Coltice et al., 2009).

	He	Ne	Ar	Kr	Xe
Numéro atomique	4	10	18	36	54
Masse Atomique	4,002	20,179	39,948	83,798	131,293
Rayon Atomique de van der Waals (X en 10^{-12}m)	122	160	192	198	218
Structure Électronique	$1s^2$	$[\text{He}] 2s^2 2p^6$	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^6$	$[\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^6$	$[\text{Kr}] 5s^2 4d^{10} 5p^6$
Température de Condensation (K)	<3	9.3	48	53	69
Nombre d'isotopes	2	3	6	13	17
Isotopes stables	^3He , ^4He	^{20}Ne , ^{21}Ne , ^{22}Ne	^{36}Ar , ^{38}Ar , ^{40}Ar	^{78}Kr , ^{80}Kr , ^{82}Kr , ^{83}Kr , ^{84}Kr , ^{86}Kr	^{124}Xe , ^{126}Xe , ^{128}Xe , ^{129}Xe , ^{130}Xe , ^{131}Xe , ^{132}Xe , ^{134}Xe , ^{136}Xe

Tableau 1-2 : Caractéristiques des éléments de la famille des Gaz Nobles (hormis le radon).

La famille des gaz rares est la moins abondante dans les chondrites (Figure 1-13). Sur Terre, le déficit des gaz rares est très important par rapport à la composition solaire (Pepin 2006).

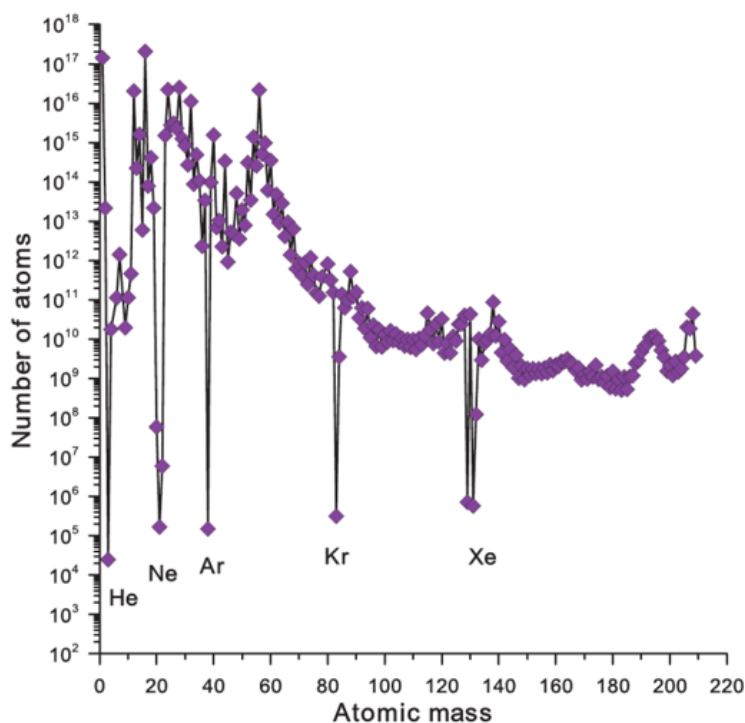


Figure 1-13 : Compositions atomiques de 10µg de météorites CI (Cartwright 2015).

Les réservoirs terrestres comme l'atmosphère, le manteau, la croûte océanique et continentale présentent des teneurs en gaz rares qui sont systématiquement

inférieures aux teneurs dans les chondrites CI et EH (Figure 1-9 et Figure 1-14). Alors que le néon, l'argon et le krypton suivent les courbes de tendance des chondrites, le xénon montre un déficit dans l'atmosphère. Ce déficit est appelé le « xénon manquant » (Anders & Owen 1977; Ozima & Podosek 1999). Cette anomalie est également visible sur Mars.

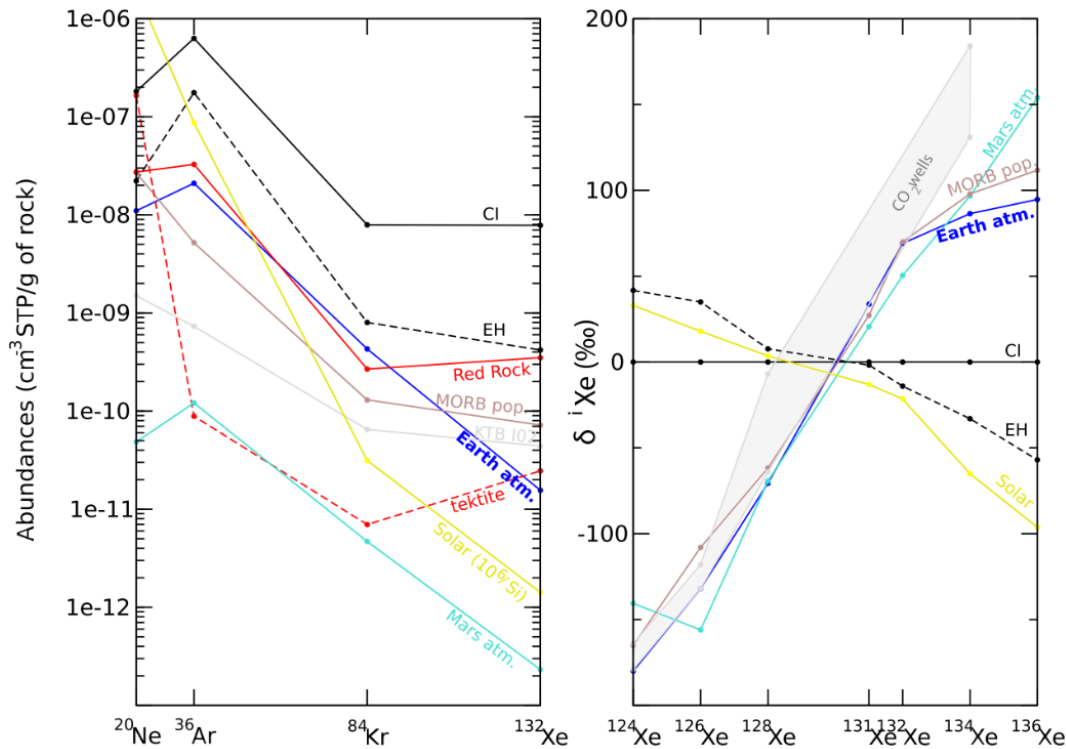


Figure 1-14 : Diagrammes représentant les abondances des gaz rares et des isotopes du xénon (Sanloup et al., 2011 et ses références).

a-Abondances des isotopes majeurs dans les réservoirs chondritiques carbonés (CI) et à enstatites (EH), de l'atmosphère terrestre (Earth atm.) et martienne (Mars atm.), des roches terrestres : basaltes (MORB), granite (Red Rock), tectites (tektite) et de la croûte continentale (KTB IO2), et de l'abondance solaire (Solar).

b-Compositions isotopiques de ces mêmes réservoirs normalisées aux chondrites CI.

Les réservoirs terrestres présentent un déficit en isotopes légers du xénon et un enrichissement des isotopes lourds. Ces derniers seraient enrichis car ils proviennent de réactions radioactives (Tableau 1-3). Cependant, les analyses sur le ^{136}Xe des échantillons du manteau profond montrent que la Terre a perdu 99% du ^{136}Xe produit par la fission du ^{244}Pu (Yokochi & Marty 2005). L'atmosphère est également plus enrichie en ^{132}Xe comparé au ^{129}Xe (Marty 2012). Il se serait produit une perte des isotopes lourds sur les premières étapes de la formation de la Terre. Ce déficit est couplé au déficit des isotopes légers.

Isotopes Radiogéniques et Fissiogéniques	^{129}Xe	^{131}Xe , ^{132}Xe , ^{134}Xe , ^{136}Xe	^{131}Xe , ^{132}Xe , ^{134}Xe , ^{136}Xe
Isotopes père	^{129}I	^{244}Pu	^{238}U
Temps de demi-vie	15.7Ma	82Ma	4.45Ga

Tableau 1-3 : Isotopes du xénon issus de réactions radioactives, leurs éléments parents et leur temps de demi-vie. Le ^{129}I et le ^{244}Pu sont des systèmes de radioactivités éteintes.

Pour expliquer le « xénon manquant », on peut proposer plusieurs hypothèses : (1) qu'il existe un stockage du xénon dans des réservoirs profonds de la Terre ; (2) qu'au cours de la différenciation planétaire, il a été perdu dans l'espace ; ou bien (3) que l'accrétion et la température de condensation de cet élément sont surestimées. Ces scénarii sont directement liés aux processus géologiques de la formation de la Terre et au comportement du xénon lors de ces processus.

Il existe de nombreux débats sur le comportement inerte des gaz rares lors des processus géologiques.

Des études expérimentales sur l'hélium ont démontré que celui-ci s'incorporait dans des alliages métalliques fondus à haute pression (Bouhifd et al. 2013; Jephcoat et al. 2000). Dans le cas du xénon, des calculs *ab initio* ont suggéré que le xénon pouvait s'incorporer dans les alliages de fer et par analogie dans le noyau (Lee & Steinle-Neumann 2006; Zhu et al. 2014). De plus, la mise en place du déficit en xénon est évalué au même moment que la ségrégation du noyau (Kleine et al. 2002; Ozima & Podosek 1999). Néanmoins, ce comportement n'est pas vérifié par les expériences à haute pression sur le composé Xe-Fe. Ce composé n'est pas stable et n'a pas de réactivité aux pressions du noyau (Nishio-Hamane et al. 2010).

On a également démontré un comportement compatible chez le xénon dans des phases silicatées. Bien que le xénon soit un atome de grande taille à l'état neutre, des calculs numériques ont démontré que celui-ci s'incorpore dans des structures de silice (SiO_2) (Figure 1-15) (Probert 2010; Kalinowski et al. 2014). Il forme des phases stables Xe- SiO_2 (Sanloup et al. 2002). Le mécanisme proposé est la substitution Si-Xe dans le réseau des phases type SiO_2 . Cette incorporation a été proposée aux conditions de la croûte continentale inférieure dans le quartz (Sanloup et al. 2005).

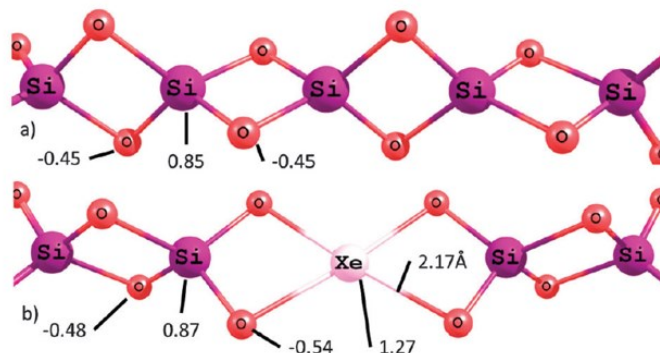


Figure 1-15 : Incorporation du xénon dans un quartz fibreux (Kalinowski et al. 2014).

Le xénon est également connu pour former des oxydes (Weck et al. 2010; Brock & Schrobilgen 2011; Lai 2012; Zhu et al. 2013; Papakondylis 2013).

Le xénon peut également s'incorporer dans l'olivine à haute pression (1.5 à 7GPa) (Sanloup et al. 2011). La solubilité du xénon dans la perovskite (25GPa – 1800°C) est plus faible que celle de l'argon (Shcheka & Keppler 2012). De plus, les coefficients de partage entre un liquide silicaté et un minéral du manteau sont de l'ordre de 10^{-4} pour les gaz rares, à l'exception de l'argon à 10^{-3} (Figure 1-16). Ces éléments ont un comportement incompatible lors des processus de fusion et de cristallisation (Heber et al. 2007).

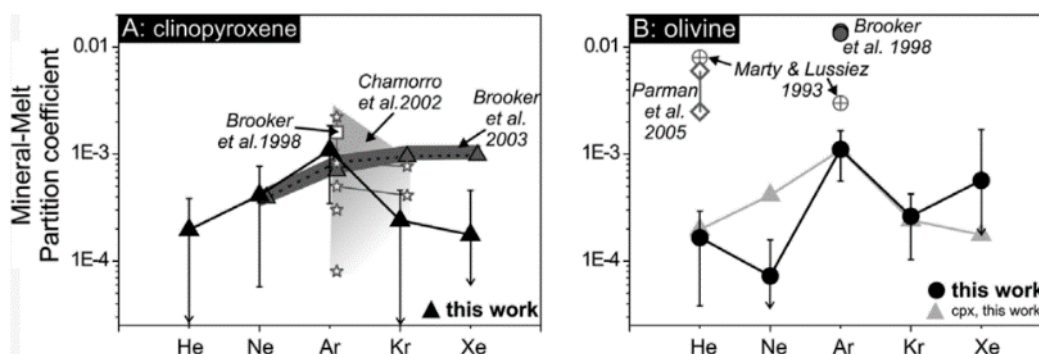


Figure 1-16 : Coefficient de partage des gaz rares entre un liquide silicaté et un minéral (Heber et al. 2007 et ses références) :

- a- Pour le clinopyroxène (mélange 60 :40 % molaire de diopside et albite),
- b- Pour l'olivine (Mg_2SiO_4).

Dans les liquides silicatés, la solubilité de l'argon et du xénon sont de l'ordre du millier de ppm au %pds (Schmidt & Keppler 2002). Plus un liquide est siliceux, plus la solubilité augmente (Figure 1-17). La solubilité des deux éléments tend à augmenter de 1 à 5GPa pour stagner sur un palier. Lors de ce palier, la structure du liquide silicaté est telle que tous les sites interstitiels sont comblés.

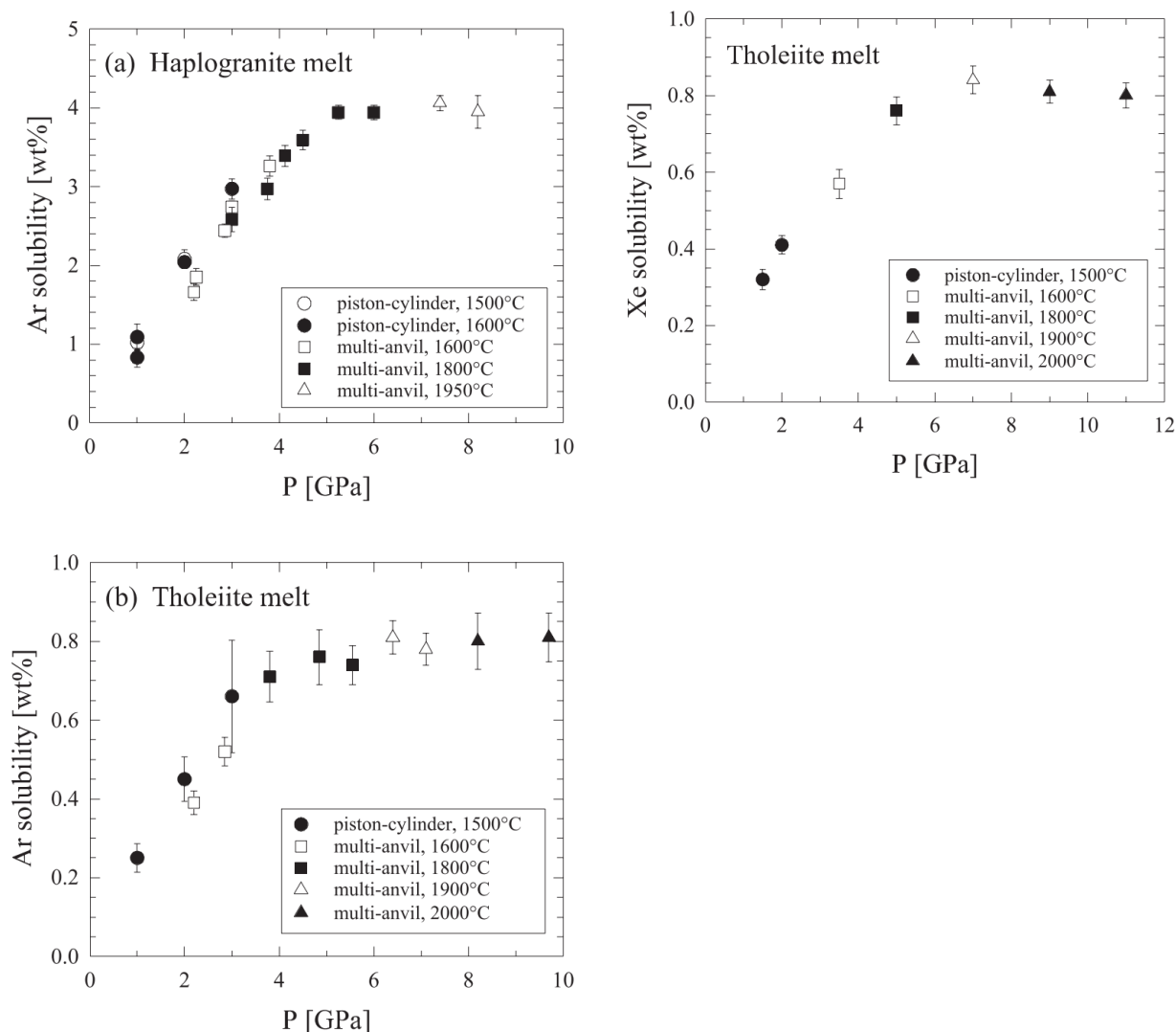


Figure 1-17 : Solubilité de l'argon et du xénon dans des liquides haplogranitiques et tholeiitiques entre 1 et 12GPa en pds% (Schmidt & Keppler 2002).

Lors de la fusion à haute pression des minéraux ayant incorporés du xénon et de l'argon, ceux-ci incompatibles peuvent être extraits dans le liquide et dégazés en surface. Selon leurs incorporations et les coefficients de partage, il se produit un fractionnement de ces éléments.

1.2.4 L'IODE

La famille des éléments Halogènes est composée du fluor (F), du chlore (Cl), du brome (Br) de l'iode (I) et de l'astate (At). Ce dernier est instable et nous ne le considérerons pas dans ce travail. Cette famille correspond au groupe VII du tableau périodique des éléments (Tableau 1-4). Il leur manque un électron sur la couche électronique externe pour qu'ils possèdent une configuration stable. Les éléments halogènes sont donc

chimiquement très oxydants et très réactifs. Ils sont souvent combinés sous la forme d'un anion (F^- , Cl^- , Br^- , I^-) dans des sels, solutions ou gaz.

Les éléments halogènes légers (F, Cl) sont plus abondants sur Terre que les lourds (Br, I), cette abondance décroît avec le rayon ionique de l'élément (Pyle & Mather 2009).

Le fluor a un comportement différent des autres halogènes. De rayon ionique plus petit, il est stable dans les silicates liquides (Figure 1-18) (Dalou 2011; Dalou et al. 2012) et s'incorpore dans les minéraux nominalement anhydres mantelliques (Crépeisson et al., 2014; Roberge et al., 2015). Cet élément est donc lithophile (McDonough & Sun 1995).

Le chlore et le brome partagent des propriétés géochimiques similaires, notamment au cours des processus volcanologiques (Pyle & Mather 2009).

L'iode est l'halogène stable le plus lourd et le plus gros (Tableau 1-4 et Figure 1-18). C'est le moins abondant des éléments halogènes (e.g. Pyle and Mather, 2009). On estime aujourd'hui les concentrations de l'iode dans des réservoirs profonds comme étant inférieures au ppb (parti par milliard). Du fait de son large rayon ionique, il s'incorpore difficilement dans les minéraux silicatés (Déruelle et al. 1992; McDonough & Sun 1995). Son comportement peut être similaire à celui du brome et au chlore avec qui il partage une forte affinité pour l'eau (Bureau et al. 2000).

	F	Cl	Br	I
Numéro atomique	9	17	35	53
Masse Atomique	18.998	35.453	79.904	126.905
Rayon ionique de van der Waals (X en $10^{-12}m$)	133	181	195	216
Structure Électronique	[He] $2s^2 2p^5$	[Ne] $3s^2 3p^5$	[Ar] $4s^2 3d^{10} 4p^5$	[Kr] $5s^2 4d^{10} 5p^5$
Électronégativité (Pauling)	3.98	3.16	2.96	2.66
Température de Condensation (K)	739	954	690	535
Nombre d'isotopes	2	4	9	15
Isotopes Stables	^{19}F	^{35}Cl , ^{37}Cl	^{79}Br , ^{81}Br	^{127}I

Tableau 1-4 Caractéristiques des éléments de la famille des Halogènes (hormis l'astate).

L'analyse des halogènes dans les différents réservoirs (e.g. Aiuppa, 2009; Aiuppa et al., 2009; Pyle and Mather, 2009; Kendrick et al., 2013) montre que dans de la Terre Silicatée BSE (« Bulk Silicate Earth »), les halogènes lourds (i.e. Cl, Br et I) sont appauvris comparés aux chondrites (Figure 1-9). Au contraire, le fluor est enrichi dans la BSE. On estime que le déficit des halogènes lourds est d'un facteur 10 comparé à la composition solaire et à la composition chondritique. L'iode a un déficit de teneur plus important que les autres halogènes (Figure 1-9), comme le montrent les rapports Cl/I dans les chondrites et les réservoirs terrestres (Tableau 1-5). Les analyses des halogènes, dans les inclusions dans des diamants mantelliques, indiquent que l'iode

est plus appauvri que les autres halogènes, le rapport Cl/I des diamants étant six fois plus faible que celui des chondrites carbonées (Burgess et al. 2002).

Réservoir	Cl/I
Réservoirs terrestres ⁽¹⁾	
Croûte continentale	3800
Croûte océanique	4500
Croûte totale	4300
Chondrite ⁽²⁾	
Orgueil	1210
Ivuna	403

Tableau 1-5 : Rapport Cl/I dans différents réservoirs.

(1) Muramatsu et Wedepohl (1998) (2)(Dreibus et al. 1979)

Les éléments halogènes se concentreraient principalement dans les réservoirs superficiels (Pyle & Mather 2009). Néanmoins, ils entrent dans de nombreux processus géologiques et sont souvent étudiés dans les contextes magmatiques, volcaniques et crustaux. Les cycles des halogènes sont contraints par l'activité volcanique. Ils peuvent également intervenir dans les cycles d'autres éléments. En effet, ils ont la capacité de transporter des métaux et des éléments traces. Ils participent donc à la formation des gisements et des systèmes hydrothermaux (Yardley 2005; Vigneresse 2009).

Au cours des processus magmatiques, les halogènes ont un comportement incompatible. Ils vont donc enrichir les magmas différenciés. Ils sont utilisés comme traceurs géochimiques. Lors de la différenciation magmatique, leurs rapports (Cl/Br/I) varient peu. Ce qui permet de tracer l'origine du magma (Stecher 1998). Ils ont également un impact sur la structure et les paramètres physiques d'un magma (Dingwell & Hess 1998; Aiuppa 2009; Dingwell et al. 1985; Giordano et al. 2004).

Les éléments halogènes Cl, Br, I dégazent dans l'atmosphère lors du volcanisme. Ces éléments ne sont pas liés au carbone. Ce dégazage est bien souvent aqueux (Aiuppa 2009) mais peut être également anhydre pour le chlore. Dans l'atmosphère, les éléments halogènes ont une réactivité chimique forte due à leurs électronégativités (Saiz-Lopez et al. 2012). Ils participent notamment au cycle de destruction des molécules d'ozone dans la stratosphère (e.g. Bureau et al. 2000).

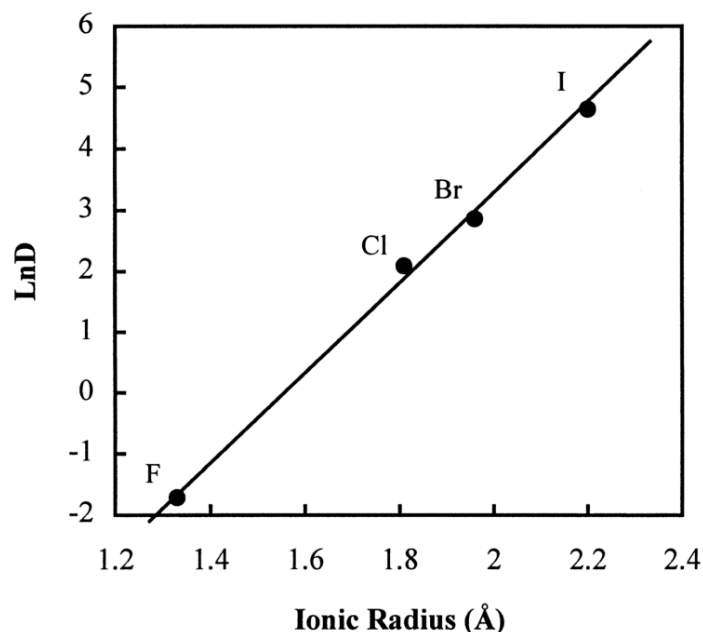
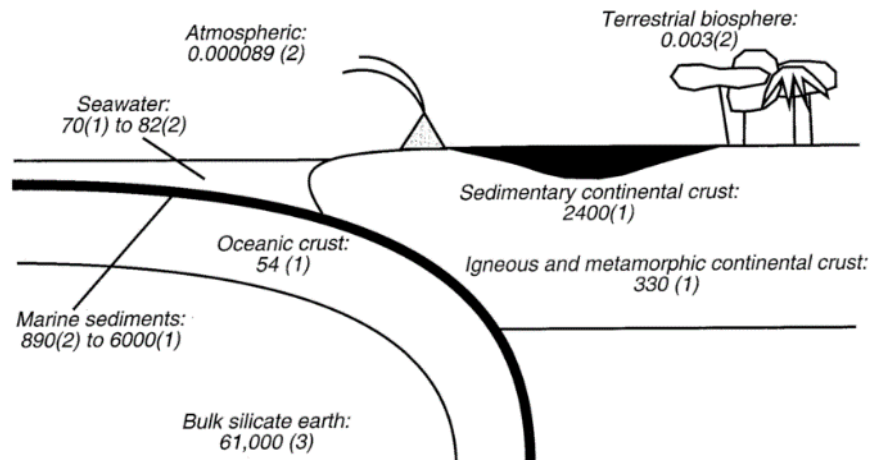


Figure 1-18 : Rayon de l'atome en fonction du coefficient de partage fluide aqueux/liquide silicaté (D) (Bureau et al. 2000). Lorsque LnD est supérieur à 0, les éléments préfèrent le fluide aqueux. L'iode est le plus hydrophile et le plus gros.

La majorité des composés halogènes sont solubles dans les fluides aqueux et hydrophiles (Figure 1-18) (Bureau et al. 2010; Bureau et al. 2015). Dans ces fluides volcaniques, on considère deux origines majeures de l'iode : les sédiments apportant l'iode d'origine organique marin, et un apport de la croûte où l'iode est remobilisé après un temps de latence (Figure 1-19) (Snyder & Fehn 2002).

Dans ce dernier réservoir, près de 70% de l'iode dans la croûte provient des sédiments marins (Muramatsu & Wedepohl 1998). Il dérive principalement des organismes marins sédimentés qui l'incorporent de leurs vivants. L'iode est également souvent associé à de la matière organique, aux argiles ainsi qu'aux oxydes de fer (Figure 1-20) (Fuge & Johnson 1986). Le cycle profond des éléments halogènes étant très peu contraint à ce jour, on ne connaît pas les capacités de stockage de ces éléments en profondeur.

a-



b-

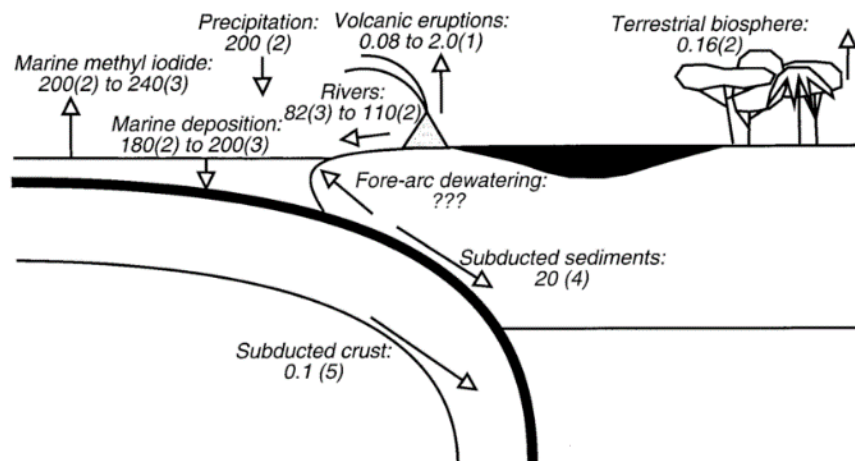


Figure 1-19 : Cycles de l'iode :

a- Les principaux réservoirs (10^9 tonnes). (Snyder & Fehn 2002)

Les données de références proviennent de (1) (Muramatsu & Wedepohl 1998) ; (2) (NCRP 1983) ; (3) (Déruelle et al. 1992).

b- Flux (10^3 tonnes/ans)

Les données de référence proviennent de (1) NCRP (1983) ; (2) Muramatsu et Wedepohl (1998) ; (3 et 4) de calculs issus des données de Plank et Langmuir (1998) et Muramatsu et Wedepohl (1998).

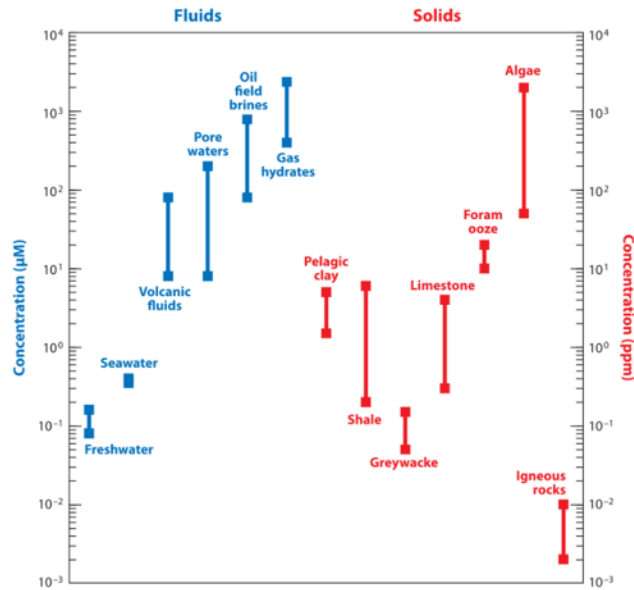


Figure 1-20 : Concentration de l'iode dans les fluides et solides de différents réservoirs. Les teneurs les plus fortes sont celles dans les fluides. Les roches ignées représentent les plus faibles concentrations (Fehn 1972).

Il a été démontré expérimentalement qu'à des hautes pressions (2 à 20 GPa) et des hautes températures (2800 K), l'iode possède un caractère sidérophile (Jephcoat et al. 2008; Armytage et al. 2013). Il se serait incorporé dans le noyau par son interaction avec les sulfures aux premières étapes de la différenciation (Figure 1-21). Le noyau pourrait donc être un réservoir profond pour l'iode.

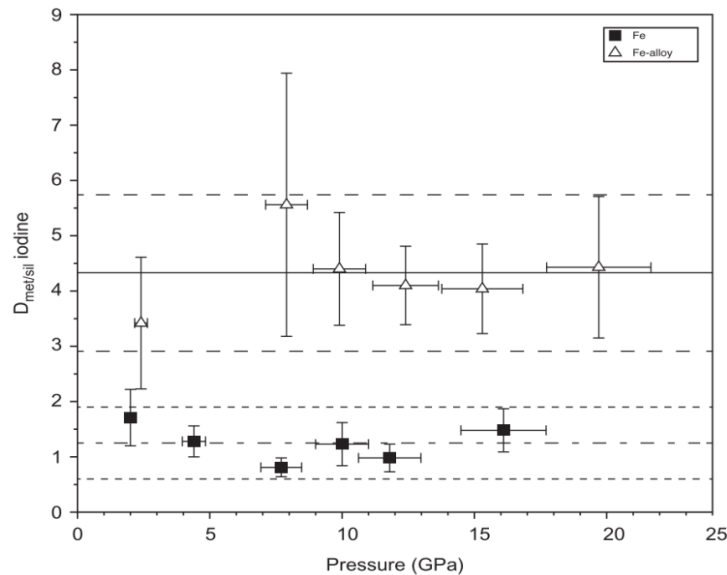


Figure 1-21 : Coefficient de partage de l'iode entre un liquide de fer ou un alliage de fer et un liquide silicaté de composition chondritique ou d'olivine (Armytage et al. 2013). L'iode a une forte affinité pour le liquide d'alliage de fer incorporant des éléments légers (Si, O, S).

Ce comportement n'est pas observé pour les autres halogènes et leur stockage dans le noyau ne serait pas significatif (cas du chlore: Sharp & Draper 2013). Bien que l'appauvrissement de l'iode comparé aux autres halogènes lourds puisse être justifié par ce caractère sidérophile, les rapports I/Cl et I/Br ne peuvent pas être uniquement expliqués par ce phénomène.

1.2.5 LE SYSTÈME IODE/XÉNON

La structure atomique de l'iode est séparée de celle du xénon par l'absence d'un électron. Leurs numéros atomiques sont respectivement 53 et 54. Ces deux éléments chimiques sont complémentaires : ce sont deux éléments volatils de deux familles différentes et ils forment un système isotopique de référence par la radioactivité de l' ^{129}I (E - 1-2).



Le système radioactif ^{129}I - ^{129}Xe est très utilisé en planétologie. En effet, le nucléide ^{129}I a un temps de demi-vie ($T_{1/2} = 15.7\text{Ma}$) très court et s'éteint dans les 150 premiers millions d'années de l'histoire de la Terre (Chechev & Sergeev 2004). Ce chronomètre permet donc de dater des événements entre 4 et 4.56Ga avec une résolution inférieure au 1Ma (Cartwright 2015). Pour les échantillons solides, la technique se base sur une méthode isochrone, reliant l'analyse du rapport $^{129}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$ à celle du rapport $^{128}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$ (Figure 1-22). Le ^{129}Xe provient de la décroissance de l' ^{129}I et le ^{128}Xe est produit par capture neutronique sur l' ^{127}I dans un réacteur (pour plus d'information sur la technique voir : Gilmour et al. 2006; Hohenberg & Pravdivtseva 2008).

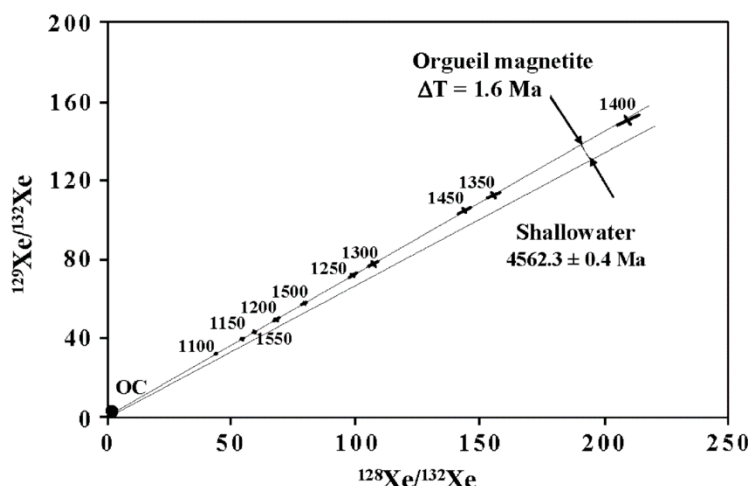


Figure 1-22 : Isochrone I-Xe sur les magnétites de la météorite Orgueil et de la météorite Shallowater qui est le standard irradié (Hohenberg & Pravdivtseva 2008). La différence entre les deux isochrones provient de la différence entre les âges de fermeture du système. Orgueil est plus jeune de 1.6Ma que Shallowater.

Les âges obtenus par le chronomètre I-Xe sur les chondrites ont longtemps été controversées. Elles n'étaient pas concordantes avec celles des autres chronomètres. Les facteurs d'incorporations primaires et secondaires de l'iode et du xénon dans des chondrules semblent produire un fractionnement de ces deux éléments. Les analyses des phases individuelles permet d'interpréter les rapports $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ alors que les analyses sur roches totales enregistrent une grande diversité de minéraux et de processus secondaires (Gilmour et al. 2006). Depuis la calibration du chronomètre I-Xe par la normalisation selon les âges obtenus par la méthode Pb-Pb, le système I-Xe est utilisé aussi bien pour des datations que pour les études d'altération et de l'évolution des météorites (Brazzle et al. 1999).

Les premiers solides du système solaire ont été datés par différents chronomètres tels que Pb-Pb à $4568.1\text{Ma} \pm 9.4$ sur des chondrules CAIs (Inclusion riche en Aluminium et Calcium) (Bouvier et al. 2007). Les plus vieux chondrules analysés par le système I-Xe sont âgés de $4565.5\text{Ma} \pm 1.8$ et $1.8\text{Ma} \pm 1.8$ après les CAIs (Pravdivtseva et al. 2006) (Figure 1-23).

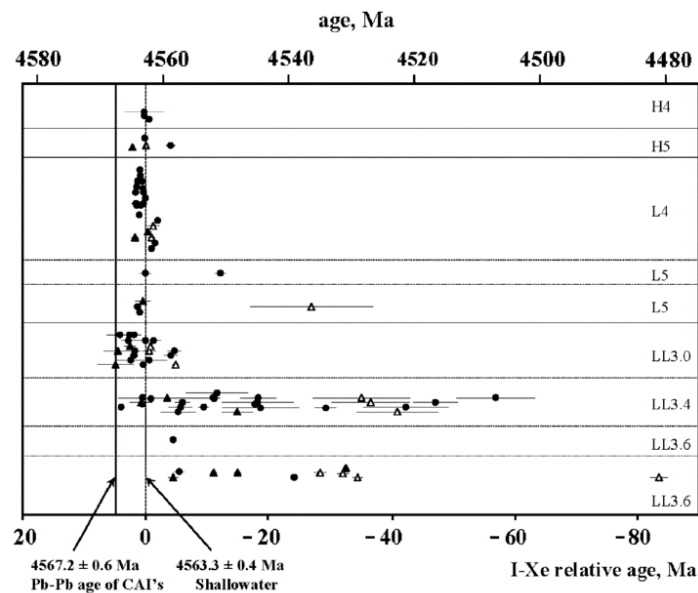


Figure 1-23 : Âges obtenus par le système I-Xe des chondrules provenant des chondrites ordinaires (Hohenberg & Pravdivtseva 2008 et ses références).

Les processus d'accrétion et de formation du noyau, du manteau et de l'atmosphère sont datés entre l'âge des premiers solides du système et des plus anciennes roches terrestres. Sur Terre, les plus anciennes roches, les Gneiss Acasta au Canada, sont datées à $3962\text{Ma} \pm 3$ par le système U-Pb (Bowring et al. 1989) soit environ 600Ma après la formation du système solaire.

Les âges des processus précoces sur Terre sont obtenus par les études des radioactivités éteintes (e.g. Hf-W ; I-Xe ; Sm-Nd) et des radioactivités de l'uranium (U-Th-Pb ; Pb-Pb). Ainsi les études sur le couple radiogénique Hf-W ($T_{1/2} = 9\text{Ma}$)

propose que la formation du noyau avec la présence d'un océan magmatique se produit entre 10 et 30Ma après le début du système solaire (Kleine et al. 2002; Yin et al. 2002). La différenciation du manteau est considérée comme précoce (Wood et al. 2006). Un des âges probables est obtenu par le couple ^{146}Sm - ^{142}Nd à $4469\text{Ma} \pm 115$ (Caro et al. 2003) soit environ 100Ma après la formation du système solaire.

Le système I-Xe est utilisé pour contraindre le dégazage du manteau et la formation de l'atmosphère. Pour cela, en analysant l'atmosphère actuelle et en évaluant quantitativement la contribution des composés radiogéniques du xénon (^{129}Xe et ^{136}Xe). On estime que 6.8% du ^{129}Xe est attribuable à la décroissance de l' ^{129}I (Pepin 1991) et 2.8% du ^{136}Xe est dû à la fission du ^{244}Pu (Igarashi 1995). L'âge de l'atmosphère est exprimé selon l'équation suivante (E - 1-3) (pour plus d'information sur la technique voir : Avice & Marty 2014) :

$$^{129}_{53}\text{I} \rightarrow ^{129}_{54}\text{Xe} \Delta t = \frac{1}{\lambda} \ln \left(\frac{^{129}\text{I}_i}{^{129}\text{Xe}_{ra}} \right) \quad (\text{E} - 1-3)$$

Où :

- λ est la constante de radiactivité ($4.41 \times 10^{-2} \text{ Ma}^{-1}$).
- $^{129}\text{I}_i$ est l'abondance initiale de l' ^{129}I dans l'atmosphère. L'abondance initiale est obtenue par le rapport $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$.
- $^{129}\text{Xe}_{ra}$ est l'excès de résultant de la décroissance de dans l'atmosphère ($2.8 \times 10^{11} \text{ mol}$).

La formation de l'atmosphère est, dans un premier temps, datée à 4.4Ga (Allègre et al. 1986), soit dans les 100 premiers Ma du système solaire lors de la différenciation du manteau. En considérant que 90% du xénon est manquant, la datation est contrainte entre 50 et 70Ma (Ozima & Podosek 1999). En contraignant la perte du xénon à l'aide de trois réservoirs (Terre / atmosphère / espace), Avice et Marty (2014) estiment que l'intervalle de formation de l'atmosphère serait entre 30 et 60Ma. Cet âge est considéré comme la limite inférieure pour la formation de la Lune.

Il existe des controverses sur l'utilisation du couple I-Xe pour la datation de l'atmosphère. Pour certains auteurs, cette datation ne serait pas liée à la formation de l'atmosphère mais aux processus de perte de l'atmosphère primitive (Porcelli et al. 2001). D'un autre point de vu, on considère que l'iode et le xénon proviennent de l'apport tardif des éléments volatils. L'âge donné ne serait pas lié à la formation de la Terre mais la contribution tardive, dite vernis tardif (Figure 1-24) (Albarède 2009). L'atmosphère primitive formée par le dégazage de la Terre serait plus précoce.

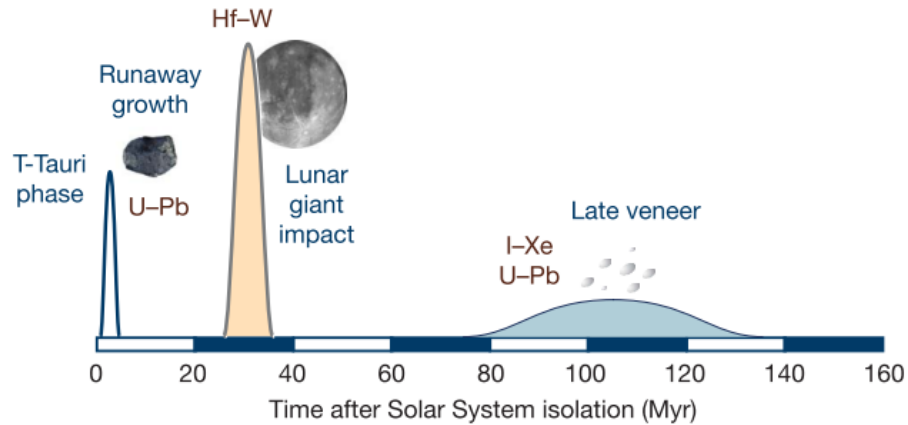


Figure 1-24 : Chronologie de l'accrétion de la Terre et les radiochronomètres pour dater les différentes étapes (Albarède 2009).

L'analyse du système I-Xe est basée sur la détection de l'excès de ^{129}Xe dans les matériaux. Les différents réservoirs (soleil, chondrule, atmosphère et manteau) présentent des variations des rapports I/Xe liées à un fractionnement élémentaire relié à des processus tel qu'un dégazage précoce et rapide. Les processus géologiques datés par le système I-Xe sont donc contraints par les comportements distincts de l'iode et du xénon. Les études récentes prennent en compte le comportement du xénon dans des modèles de plus en plus complexes. Celui de l'iode est moins étudié.

1.3 L'ATMOSPHÈRE

L'atmosphère est l'enveloppe la plus superficielle de la Terre. Elle est le réservoir majeur des éléments volatils dégazés par le magmatisme passé et actuel. Avec l'hydrosphère, elle constitue un écran entre l'espace et la planète. Les circulations dans ces deux réservoirs jouent un rôle capital dans la mise en place et la régulation du climat.

1.3.1 HISTOIRE DE L'ATMOSPHÈRE TERRESTRE

Au cours de l'histoire de la Terre, la composition et la masse de l'atmosphère ont évolué sous l'influence de divers processus géologiques (ex : dégazage volcanique, stockage de gaz dans les océans), biologiques (ex : production d'oxygène) et physiques (ex : échappement atmosphérique, dégazage par impact météoritique). Ces différentes modifications ont conduit à la succession de plusieurs atmosphères dans le temps. La formation de l'atmosphère est étudiée et modélisée depuis de nombreuses années (Cameron 1983; Pepin 1991; Kasting 1993; Pepin 2006; Shaw 2008).

L'atmosphère primordiale a été la première atmosphère terrestre. Elle est analogue au gaz de la nébuleuse protosolaire et a été perdue lors des prémices de la formation de la Terre solide (Lammer et al. 2008).

Une deuxième atmosphère dite primaire ou primitive est apparue. Elle a été formée à partir des espèces volatiles dégazées par le corps solide lors de sa solidification et apportées par les diverses collisions entre la terre primitive et les corps célestes comme les météorites et les comètes. Cette atmosphère épaisse est surtout composée d'eau (~300bars), de dioxyde de carbone CO_2 (~60bars) d'azote N_2 (~2-3bars) et d'hélium H_2 (0.1-1bars). Elle a ensuite été transformée par la condensation des océans. Après la formation des océans, le CO_2 , principal composé de l'atmosphère, a précipité sous forme de carbonates.

L'atmosphère se modifie de nouveau lors de l'oxygénation (GOE ; « Great Oxygen Event ») où l'atmosphère passe d'un milieu anoxique réductrice riche en H_2 et CH_4 (méthane) à un milieu oxygéné riche en dioxygène (O_2). Cet événement daté entre 2,5 et 2,0Ga est le passage entre les éons archéen et protérozoïque. Néanmoins les biomarqueurs des roches montrent que les cyanobactéries étaient présentes et produisaient de l' O_2 environ 200Ma avant le GOE. Durant cette période, de l'oxygène a été piégé dans les océans par des réactions d'oxydoréduction du fer. Une autre supposition lie cette transition à l'augmentation du volcanisme subaérien au début du Protérozoïque (Kump & Barley 2007; Gaillard et al. 2011). L'oxygénation se réalise progressivement et les modèles numériques présentent des paliers où les teneurs en oxygène dans l'atmosphère sont stables (Kump 2008). La teneur actuelle d'oxygène de l'atmosphère a été obtenue il y a seulement 800Ma (Figure 1-25).

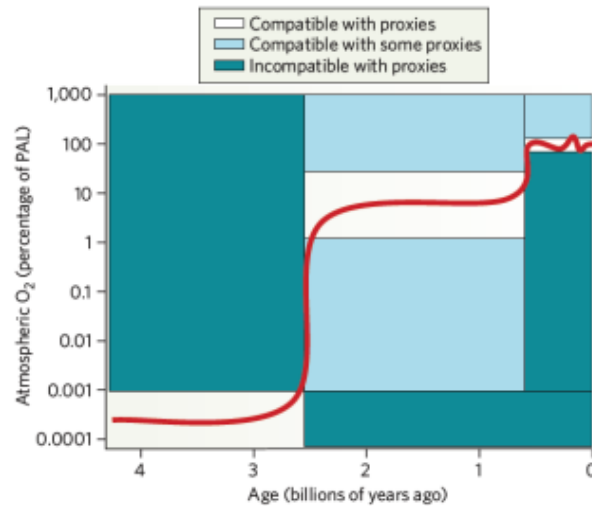


Figure 1-25 : Modèle d'évolution dans le temps de l'oxygénation de l'atmosphère (PAL : present actual level) (Kump 2008).

L'atmosphère actuelle est principalement constituée d'azote et d'oxygène (Tableau 1-6). Leurs proportions représentant près de 99% varient au cours du temps. D'autres gaz comme le dioxyde de carbone, l'eau, les sulfures et les gaz rares sont présents en proportions plus faibles. Les teneurs en halogènes sont mesurées en part par trillions (ppt). L'eau, le carbone et l'ozone ont un impact important sur les climats terrestres.

Gaz	Masse (%)	Volume (%)
Nitrogène (N ₂)	75.51	78.09
Oxygène (O ₂)	23.14	20.95
Argon (Ar)	1.3	0.93
Dioxyde de Carbone (CO ₂)	0.05	0.03
Néon (Ne)	1.2×10^{-3}	1.8×10^{-3}
Hélium (He)	8.0×10^{-4}	5.2×10^{-4}
Krypton (Kr)	2.9×10^{-4}	1.0×10^{-4}
Hydrogène (H ₂)	0.35×10^{-5}	5.0×10^{-5}
Xénon (Xe)	2.6×10^{-5}	0.8×10^{-5}
Ozone (O ₃)	0.17×10^{-5}	0.1×10^{-5}
Radon (Rn)		6.0×10^{-18}

Tableau 1-6 : Composition de l'air pur anhydre sur les 25 premiers km (Kshudiram 2008).

La structure de l'atmosphère actuelle présente une succession de couches de la surface à 50 000 km d'altitude (NASA 1976). La majorité des processus actuels se produisent dans les couches inférieures (troposphère et stratosphère). Les espèces volatiles et leurs abondances varient selon cette stratification.

1.3.2 FORMATION DE L'ATMOSPHÈRE PRIMITIVE

Il existe plusieurs mécanismes pouvant expliquer l'existence des atmosphères primitives sur les planètes telluriques telles que la Terre (Cameron 1983). Ces mécanismes peuvent être classés en 4 grandes classes : (1) la capture des gaz provenant de la nébuleuse solaire (Marrocchi et al. 2005), (2) la capture des vents solaires (Podosek et al. 2000) , (3) l'apport des éléments volatils à l'aide des collisions avec les corps stellaires (comètes et météorites), (4) le dégazage des éléments volatils des protoplanètes (Wänke & Dreibus 1988; Wetherill 1990) lors de l'accrétion.

1.3.2.1 Apports extérieurs

Les deux premières hypothèses (1) (2) supposent la capture des gaz environnants par l'effet de gravité la rétention de ces gaz primordiaux. Elles concernent la première atmosphère.

L'apport par les collisions peut être considéré comme précoce par l'accrétion du matériel chondritique et tardif par les derniers bombardements. La contribution tardive dit vernis tardif (« Late Veener ») explique l'abondance des éléments sidérophiles dans le manteau qui s'ajoutent après la formation du noyau (Dauphas & Marty 2002). Si on considère que la Terre était peu enrichie en H au premier stade de son histoire, l'apport de l'hydrogène se fait lors du vernis tardif à environs 100Ma (Albarède 2009).

L'accrétion des éléments volatils peut aussi se faire d'atmosphère précoce à atmosphère précoce. Les simulations numériques sur l'accrétion montrent que lors de la collision entre la Terre et un corps de la taille de Mars, 90% de l'atmosphère terrestre est conservée et 70% de l'atmosphère du corps est intégrée à l'atmosphère terrestre (Genda & Abe 2003). Lors de l'accrétion, il se produit une augmentation croissante de l'atmosphère (Figure 1-26).

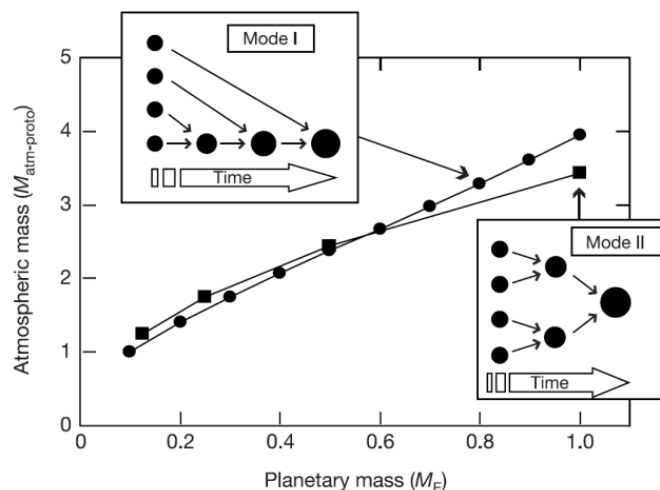


Figure 1-26 : Variation de la masse atmosphérique durant l'accrétion (formations des protoplanètes) selon deux modèles d'accrétions (Genda & Abe 2005).

Ces impacts ainsi que l'apport des comètes sont considérés comme l'apport tardif des éléments volatils (Albarède 2009). Ainsi 1% des gaz rares terrestres proviendrait des derniers bombardements (Marty & Meibom 2007).

1.3.2.2 Le dégazage du manteau primitif

La théorie liant la formation de l'atmosphère au dégazage de la protoplanète lors de son accrétion et sa différenciation est la théorie la plus satisfaisante. En effet, elle induit un processus de fractionnement des éléments chimiques lors de la cristallisation du corps planétaire. Une large fraction (50% ou plus) des éléments volatils ont été dégazés à partir de 4Ga (Shaw 2008).

La dynamique de la formation de l'atmosphère primitive peut être modélisée en trois étapes (Figure 1-27-a).

- (1) L'accrétion de l'atmosphère primordiale de composition solaire, lorsqu'un océan magmatique est présent, provoque la dissolution des éléments volatils dans les réservoirs profonds. Leur composition est donc une composition solaire.
- (2) Cette atmosphère primordiale est perdue lors des impacts et par l'échappement hydrodynamique. L'océan magmatique cristallise et dégaze lors de son refroidissement.
- (3) L'atmosphère primitive se forme par dégazage du manteau avec la première composition solaire et l'accrétion des éléments volatils lors du vernis tardif. Ces éléments et la nouvelle atmosphère sont recyclés dans les réservoirs profonds produisant des signatures de compositions mixtes entre le vent solaire (composition initiale) et l'atmosphère (dégazage du manteau) (Figure 1-27-b) (Raquin & Moreira 2009). On retrouve cette signature sur les gaz rares (cas du Ne : Grimberg et al. 2006) aussi bien dans des inclusions fluides d'échantillons archéens (Pujol et al. 2011) que dans les gaz volcaniques actuels (Caffee et al. 1999).

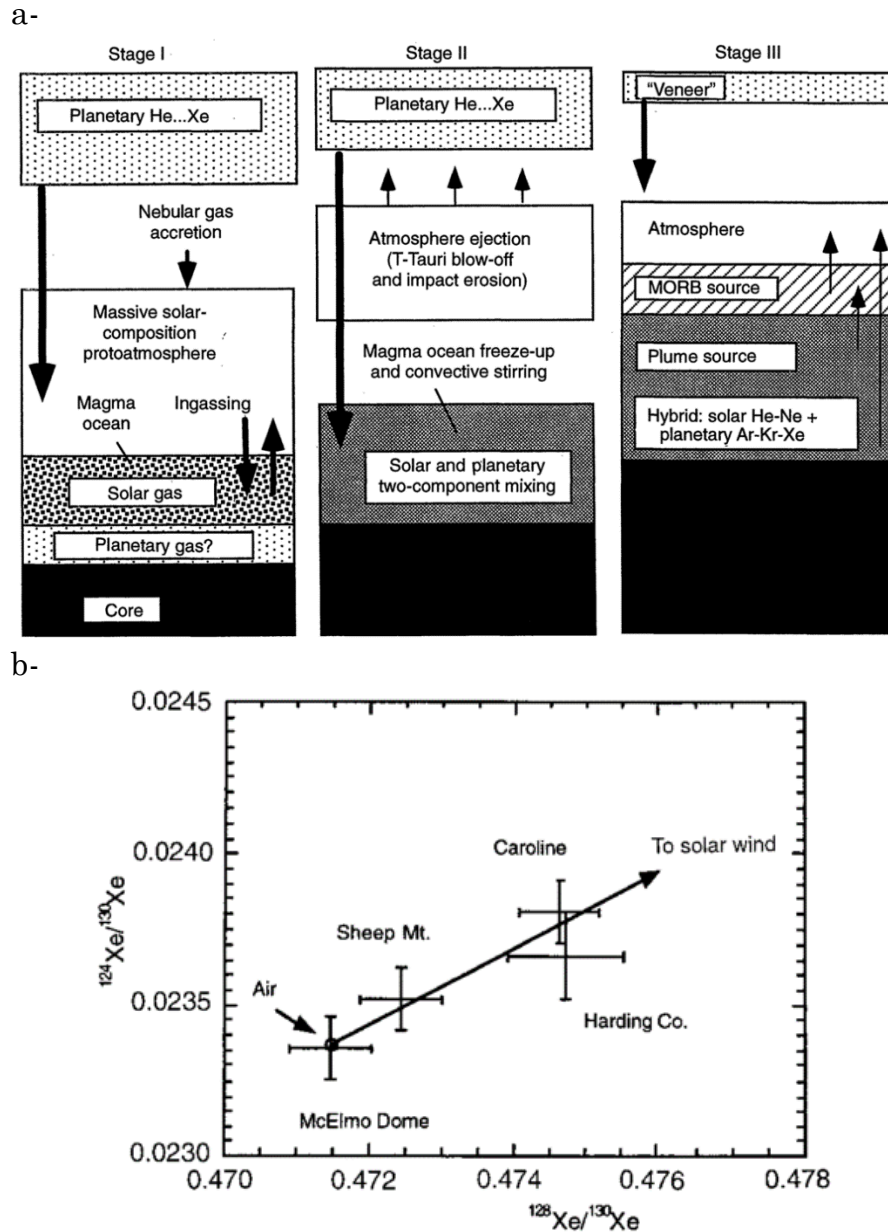


Figure 1-27 : Modèle de formation de la signature des gaz rares sur Terre :

- a- Évolution du système Manteau/Atmosphère lors de l'accrétion : les étapes de la formation de l'atmosphère primitive (Harper Jr & Jacobsen 1996).
- b- $^{128}\text{Xe}/^{130}\text{Xe}$ vs $^{124}\text{Xe}/^{130}\text{Xe}$ dans des gaz riches en CO_2 . Il existe un mélange entre la composition de vent solaire et la composition atmosphérique (Caffee et al. 1999).

La nature des éléments volatils lors du dégazage varie au cours du temps. Lorsque le manteau est riche en fer, pendant la formation du noyau, le manteau est réduit. Les espèces volatiles produites sont CH_4 , NH_3 et H_2 . Après la formation du noyau, le manteau s'oxyde (e.g. Frost & McCammon 2008) et produit, lors du dégazage, des espèces telles que H_2O , CO_2 et N_2 . Le passage de l'environnement réduit à un environnement oxydé est daté à environ 4.5Ga (Kasting 1993). Le dégazage des gaz rares est également modifié au cours du temps (Tolstikhin & O'Nions 1994). Lors des

premières étapes, tous les gaz rares sont dégazés dans l'atmosphère puis perdu dans l'espace. Au fur et à mesure, les éléments les plus lourds (i.e. Kr et Xe) sont moins dégazés et sont accumulés dans le manteau (Figure 1-28).

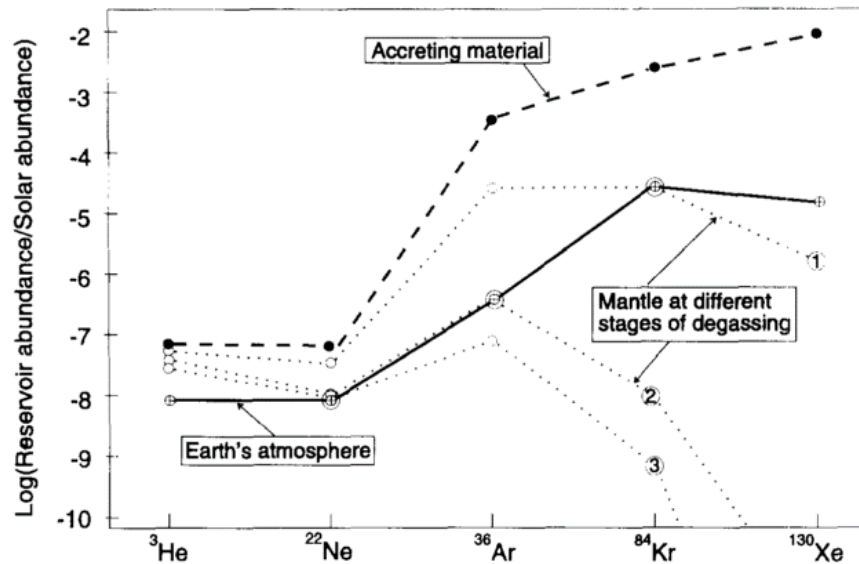


Figure 1-28 : Composition en gaz rares de l'atmosphère (trait gras), du matériel accrété (trait en tiret) et du manteau (traits en pointillés) lors des trois phases du dégazage de la Terre Primitive (Tolstikhin & O'Nions 1994) :

1. Dégazage de tous les gaz rares.
2. Accumulation de Kr et perte des légers
3. Accumulation d'Ar.

Les éléments ainsi dégazés sont soit accumulés dans l'atmosphère soit perdus dans l'espace par perte hydrodynamique. A l'heure actuelle, l'atmosphère perd en continu de l'hélium par ce processus.

1.3.3 PERTE DE L'ATMOSPHÈRE

Différents processus provoquent la perte partielle ou totale de l'atmosphère primitive. Ces processus sont liés aux interactions entre l'atmosphère et son environnement.

Lors des échanges entre l'atmosphère et l'océan magmatique, une partie de l'atmosphère peut être dissoute dans du liquide silicaté. Dans le cas où la température de surface est supérieure au solidus, c'est-à-dire avec un océan de magma à la surface, une grande partie des éléments volatils est dissoute dans l'océan magmatique (Abe & Matsui 1986). L'atmosphère se rééquilibre avec l'océan magmatique plus facilement en dissolvant les éléments volatils au sien du magma jusqu'à saturation perdant ainsi de sa masse.

Le processus de l'érosion atmosphérique, c'est-à-dire la perte de l'atmosphère dans l'espace, justifierait les faibles abondances et le fractionnement des isotopes des gaz rares et notamment le xénon (Pepin & Porcelli 2006).

Le xénon étant un élément lourd, il ne peut pas s'échapper seul. Il est lié à l'échappement de gaz plus légers. Le vecteur le plus important est l'hydrogène qui en s'échappant entraîne des gaz lourds (Figure 1-29).

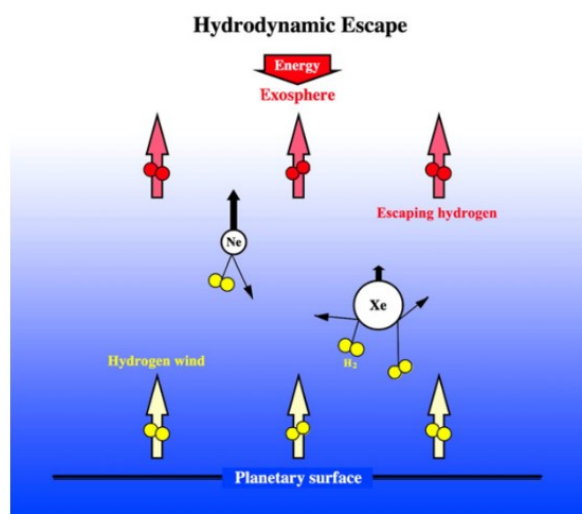


Figure 1-29 : Schématisation de la perte hydrodynamique des gaz rares avec celui de l'hydrogène (Pepin 2006).

La masse de l'atome étant très importante, cette perte hydrodynamique sera plus efficace pour les isotopes légers. Ce dégazage dans l'espace permet d'expliquer la faible abondance des isotopes légers du xénon (^{124}Xe , ^{126}Xe , ^{128}Xe) (Figure 1-14).

Néanmoins cette hypothèse est insuffisante. En effet, si on considère Mars qui a eu une histoire précoce semblable à la Terre, celle-ci présente également une perte d'isotopes légers. D'un point de vu physique, la perte hydrodynamique est liée à la masse de la planète. Plus la masse du corps est importante, plus il est facile de retenir les éléments volatils dans l'atmosphère. Comme la masse de Mars correspond à 10.7% de la masse terrestre, son échappement hydrodynamique est donc plus fort que la Terre. Or le déficit de Mars en isotopes légers du xénon est trop important pour être expliqué uniquement par ce processus.

Les éléments halogènes (Br, Cl, I), par leur caractère hydrophile, auraient fortement dégazé avec l'eau lors un processus de dégazage précoce (Bureau et al. 2010; Sharp & Draper 2013). Les coefficients de partage entre un fluide aqueux et un liquide silicaté de l'iode sont largement supérieurs à 1 lors d'une décompression (Figure 1-30). Il est également supérieur aux autres éléments halogènes. Le dégazage de l'iode est plus important en présence d'eau. La différence d'appauvrissement entre le chlore, brome et l'iode peut être expliqué par ce différentiel de dégazage (Bureau et al. 2015).

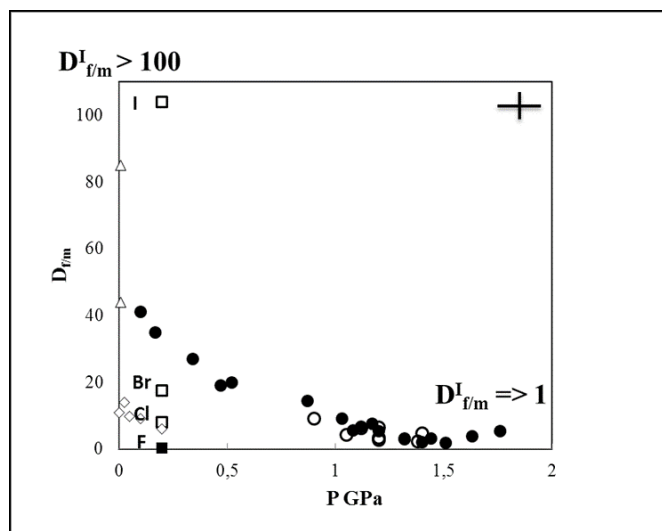


Figure 1-30 : Coefficient de partage des halogènes entre un fluide aqueux et un magma de composition haplogranitique (Bureau et al. 2015).

Lors des impacts, la présence d'eau augmente la perte de l'atmosphère (Figure 1-31). Plus le ratio entre la masse de l'atmosphère et la masse de l'océan est faible, c'est-à-dire que l'océan est important, plus la perte est significative (Genda & Abe 2005). L'iode dégazant fortement avec l'eau, les pertes atmosphériques auraient entraîné une perte plus importante de l'iode et de l'eau.

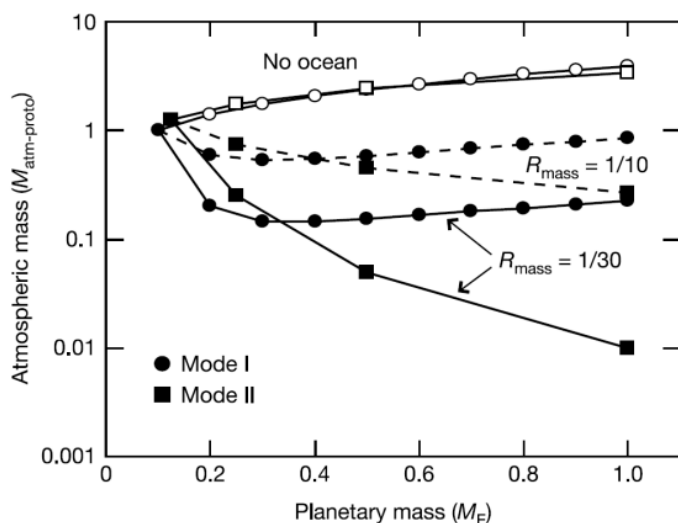


Figure 1-31 : Variation de la masse atmosphérique durant l'accrétion en présence d'océan (Genda & Abe 2005).

Le dégazage des éléments halogènes a dû être précoce dans l'histoire de la Terre. En effet, si l'iode était resté dans les réservoirs superficiels, la salinité des océans serait dix fois supérieure à celle actuelle (Sharp & Draper 2013). La vie telle qu'elle est présente sur Terre, n'aurait pas pu se développer.

Une fuite d'éléments volatils est provoquée par des collisions, notamment avec des corps gigantesques. Lors de la collision de deux corps de même taille, 30% des atmosphères sont perdues (Genda & Abe 2003). Ces processus sont donc insuffisants pour expliquer le « Xénon manquant ». Les modèles sur les différents radionucléides du xénon et leurs éléments parents (I et U) proposent deux collisions principales (Pepin & Porcelli 2006). La première est datée à environ 20-50Ma, au moment de la formation de la lune où l'ensemble des gaz rares auraient dégazé. La seconde collision est plus tardive (90-100Ma) et permettrait le dégazage de la partie supérieure du manteau. Une autre hypothèse en concordance avec les ratio de ces éléments propose une absence de dégazage marquée jusqu'à la fin de décroissance des parents avec un temps de demi-vie court dans l'atmosphère (Pepin & Porcelli 2006).

Chapitre 2. MÉTHODES EXPÉRIMENTALES ET ANALYTIQUES

Ce chapitre détaille les méthodes et techniques expérimentales utilisées (Figure 2-1) dans le cadre de notre étude dans le but d'obtenir, à partir d'échantillons synthétisés à haute pression et haute température (presse piston-cylindre), des données de diffraction des rayons X *in situ* (cellules à enclumes diamants, presse Paris-Édimbourg). Les produits de synthèses et des expériences seront analysés pour obtenir les teneurs élémentaires (microsondes électronique et nucléaire).

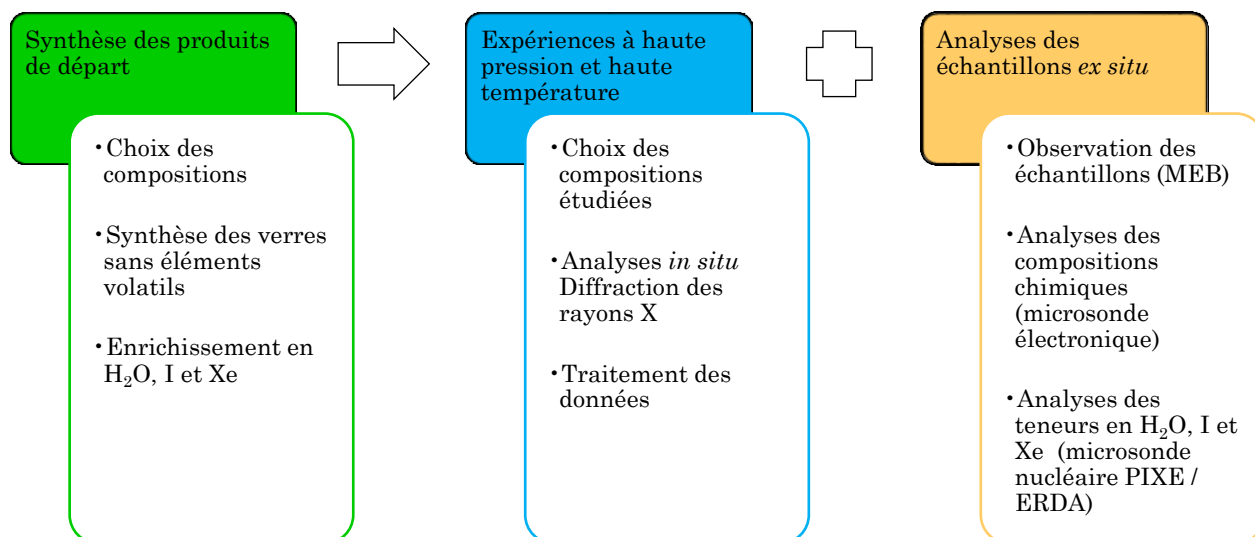


Figure 2-1 : Protocole.

L'ensemble des conditions d'expériences et de synthèses ainsi que les compositions chimiques des échantillons utilisés lors de cette étude sont résumés dans les tableaux dans Annexe 1 (p. 211) avec les échantillons témoins (p. 212), ceux enrichis en xénon (p. 213), en iode (p. 214) et avec les deux éléments (p. 215). Les échantillons obtenus après les caractérisations *in situ* qui ont pu être analysés par des caractérisations *ex situ* sont présentés dans le tableau p. 216.

2.1 CHOIX DES PRODUITS DE DÉPARTS

Nous avons utilisé deux compositions : un haplogranite et deux compositions basaltiques (Tableau 2-1).

Oxydes (%pds)	Haplogranite ¹	STV301 - Basalte d'arc ²	BN06-11 – MORB ³
Si ₂ O	73.65	47.01	49.97
Ti ₂ O		1.07	2.27
Al ₂ O ₃	11.77	15.28	13.68
FeO _t		8.79	12.69
MnO		0.16	0.22
MgO		12.5	6.83
CaO		10.95	10.56
Na ₂ O	4.66	2.23	2.69
K ₂ O	4.26	0.47	0.27
H ₂ O	5.02	nd	nd
Total	99.36	98.47	99.54

Tableau 2-1 : Composition des produits de départ ((1) Bureau and Keppler, 1999 ; (2) Pichavant et al., 2002 et (3) Prouteau and Scaillet, 2012).

2.1.1 L'HAPLOGRANITE (HPG)

La composition de l'haplogranite (Tableau 2-1) est un analogue synthétique de granite/rhyolite qui est une roche magmatique différenciée, riche en silice et en alcalins.

Nous l'avons choisie car (1) elle est très bien caractérisée par de nombreuses études pétrologiques (e.g. Holtz et al., 1992; Dingwell et al., 1993; Holtz et al., 1995; Johannes and Holtz, 1996; Schmidt and Keppler, 2002; Giordano et al., 2004). En effet, l'haplogranite (HPG) est une composition qui fait partie des premières à être étudiées expérimentalement (Tuttle & Bowen 1958; Luth et al. 1964). Ses différentes caractéristiques comme les températures de fusion, les paragenèses en fonction de la température et la pression ou la solubilité des volatils sont bien établis. (2) Il est montré que la solubilité du xénon est plus élevée pour l'HPG que pour des liquides plus basiques (Schmidt & Keppler 2002). (3) La composition est relativement simple avec peu d'éléments (Si, Al, Na, K, O). De ce point de vue, les traitements des données obtenues en diffraction des rayons X sont plus simples. (4) Il a été proposé que le xénon est piégé dans les minéraux riches en silice de la croûte continentale inférieure (Sanloup et al. 2005). L'HPG est un bon analogue des magmas continentaux. (5) Les compositions haplogranitiques hydratées possèdent des températures de fusions relativement faibles (700-1000°C) facilement obtenues avec des expériences en cellules à enclumes diamants à chauffage interne résistif.

Nous utilisons la même composition que Bureau et Keppler (1999). La synthèse de l'HPG a été effectuée dans les locaux de l'IMPMC (UPMC). Deux verres ont été synthétisés, le premier de la composition « normale » et le second appauvri en sodium. En effet, nous dopons les verres en iode par l'ajout de NaI. Ce qui entraîne un facteur d'enrichissement en Na de plus de 14%.

La synthèse est faite par fusion de poudres d'oxydes déshydratées et mélangées de SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O et Na_2O dans un four allant jusqu'à 1600°C . Les poudres des oxydes K_2O et Na_2O sont obtenues par la décarbonatation de poudres K_2CO_3 et Na_2CO_3 dans un four à 1000°C pendant 8h. L'HPG ayant une température de fusion supérieure à 1650°C , la fusion a surtout servi à homogénéiser le produit (avec broyage et deux élévations de températures). Lors de la deuxième élévation, il a été possible d'atteindre une température de 1650°C pendant 30min. Le produit a été ensuite broyé pour être utilisé lors de l'hydratation du verre et l'enrichissement en xénon et en iode.

2.1.2 LES BASALTES

A l'heure actuelle, avec les outils techniques dont nous disposons, il n'est pas possible d'étudier une composition du manteau primitif et de l'océan magmatique (Tableau 2-2). En effet, avec une composition très magnésienne, la température de fusion est très élevée. Par exemple, à pression ambiante, un HPG avec 0% de MgO fond à 700°C (Johannes & Holtz 1996) alors qu'un basalte à forte teneur en magnésium (exemple du STV301 à 12.5%pds de MgO) fond à plus de 1200°C . Les fours résistifs utilisés lors de nos expériences avec les cellules à enclumes diamants atteignent les températures maximales entre 1100 et 1200°C . Cela ne permet pas la fusion complète du basalte. De plus, lors de la préparation des verres de départ, nous devons tremper les liquides pour que le liquide se fige à l'état de verre. Or plus le verre est riche en magnésium, plus le liquide cristallise rapidement. Avec une teneur de plus de 30%pds de MgO, seule la lévitation laser permet une trempe assez rapide.

Oxydes (%pds)	Hart and Zindler, 1986	McDonough and Sun, 1995	Palme and O'Neill, 2003	Lyubetskaya and Korenaga, 2007	Hofmann, 1988
Si ₂ O	45.96	44.90	45.50	44.95	45.96
Ti ₂ O	0.02	0.20	0.21	0.16	0.18
Al ₂ O ₃	4.06	4.43	4.51	3.52	4.06
Cr ₂ O ₃	0.47	0.38	0.37	0.39	
MnO	0.13	0.14	0.14	0.13	
FeO	7.54	8.04	8.12	7.97	7.54
NiO	0.28	0.25	0.24	0.25	
MgO	37.80	37.80	36.85	39.50	37.78
CaO	3.21	3.53	3.66	2.79	3.21
Na ₂ O	0.33	0.59	0.35	0.30	0.33
K ₂ O	0.03	0.03	0.03	0.02	
P ₂ O ₅	0.03	0.02	0.02	0.02	
Total	99.86	100.31	100.00	99.99	99.06

Tableau 2-2 : Compositions publiées pour le manteau primitif et leurs publications associées.

Pour étudier l'océan magmatique et la Terre Primitive, il est important de se rapprocher au maximum de la composition de celui-ci. Le basalte d'arc, ici de Saint-Vincent, est l'un des basaltes les plus magnésiens que nous pouvons trouver à l'heure actuelle sur Terre (avec les basaltes du Vanuatu et du NE du Japon par exemple) avec une teneur de 12.5%pds de MgO (Tableau 2-1). Il est présenté comme un magma primaire dérivant du manteau et le magma parent des andésites, roches volcaniques dominantes sur Saint-Vincent (Heath et al. 1998; Pichavant et al. 2002). Il est aussi très intéressant d'étudier ce magma dans le cas de la Terre Actuelle. En effet, ce magma est issu des processus qui définissent les cycles géochimiques actuels.

Deux synthèses ont été réalisées avec un basalte de dorsale (MORB, Middle Oceanic Ridge basalt) (Tableau 2-1 / Conditions d'expériences : Annexe 1 p. 213 et p. 215). Le basalte MORB utilisé provient de la ride de Juan de Fuca (campagne blanconaute 95) et est un basalte « classique » de zone de dorsales. Ces synthèses avaient pour but d'établir, l'influence de la teneur en MgO sur le comportement de l'iode et du xénon.

Pour les échantillons basaltiques, nous avons obtenu des échantillons naturels donnés par Gaëlle Prouteau et Michel Pichavant (ISTO, Orléans) qui ont été broyés. Les poudres obtenues ont été fondues dans un four à pression ambiante à 1600°C pendant une heure. Les verres trempés sont broyés à nouveau.

2.2 SYNTHÈSES DES ÉCHANTILLONS

Il existe plusieurs outils qui permettent de synthétiser des échantillons dans les conditions de pression (P) et de température (T) de l'intérieur de la Terre. Ces outils couvrent chacun des domaines P-T particuliers (Figure 2-2).

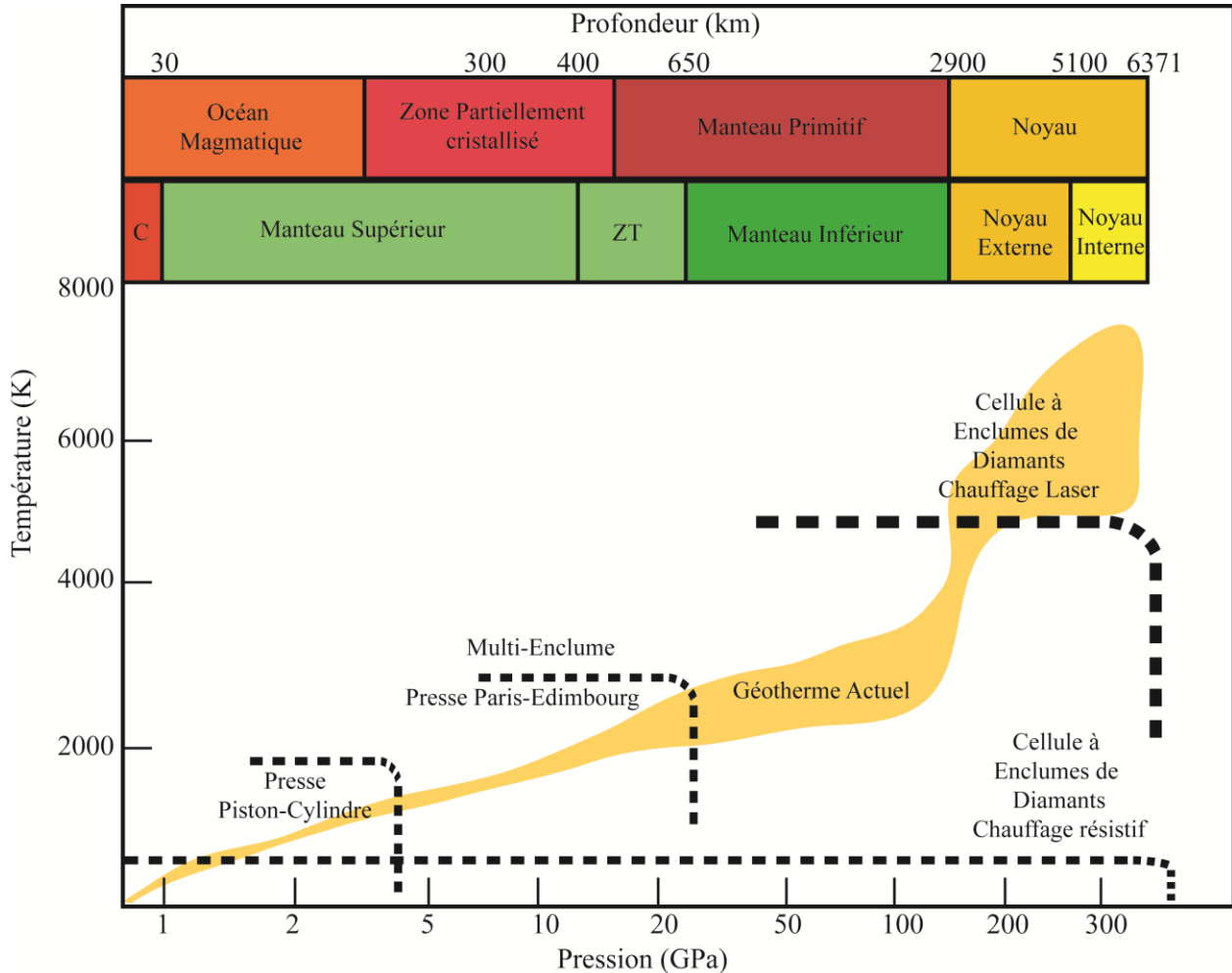


Figure 2-2 : Outils de synthèses et leurs domaines de pression/température liés à la structure de la Terre Primitive (d'après Elkins-Tanton, 2012) et Actuelle (d'après Boulard, 2011) (c = croute ; ZT = zone de Transition).

Les données sur le géotherme de la Terre Primitive sont sujettes à débat. Ils n'ont donc pas été mis sur cette figure.

Dans le cadre de ma thèse, j'ai utilisé le piston-cylindre, la presse Paris-Édimbourg et par les cellules à enclumes de diamants (CED). Ces outils peuvent être associés à des méthodes analytiques *ex situ* mais également *in situ* dans le cas des CED et de la presse Paris-Édimbourg.

2.2.1 LA PRESSE PISTON-CYLINDRE

Les expériences en presse piston-cylindre ont pour but de doper en éléments volatils (eau, I, Xe) à la fois les échantillons utilisés lors des expériences en cellules à enclumes de diamants et presse Paris-Édimbourg, mais aussi les verres synthétisés pour l'étude sur la solubilité de l'iode dans les magmas.

Nous avons réalisé ces expériences sur un appareil piston cylindre (Quick Press de la compagnie Depth of the Earth) pouvant comprimer des échantillons de large volume ($>1\text{mm}^3$) dans des conditions pouvant aller jusqu'à 4GPa et 2000°C. Ce piston-cylindre a d'abord été utilisé à l'Université d'Édimbourg dans l'équipe de C. Sanloup (laboratoire CSEC) puis à l'IMPMC après son retour sur l'UPMC.

2.2.1.1 Préparation des capsules

L'échantillon est inséré dans une capsule qui par principe doit assurer une parfaite conservation de la charge (inerte et imperméable). Or aucun matériau ne correspond à ces critères. Parmi les différents types de matériaux comme l'or-palladium, l'or ou encore le platine, nous avons choisi de prendre le platine.

Dans le cas des synthèses d'haplogranite enrichi au xénon, on a pris le parti de prendre des conditions extrêmes (4GPa et 1600°C) pour optimiser la teneur en xénon. La solubilité du xénon augmente avec la pression (Schmidt & Keppler 2002). Le platine possède une température de fusion très élevée à haute pression permettant ces synthèses.

Pour les synthèses utilisant le produit basalte, le platine est connu pour former un alliage fer-platine à haute température. Ce qui conduit à la diminution des teneurs en fer de l'échantillon.

Pour les mesures de diffractions des rayons X, la liaison Fe-O est à 2 Å, typiquement au niveau de la gamme de distance attendue des liaisons I-O et Xe-O. Donc une perte en fer est peu problématique dans ce cas là, au contraire elle permet de favoriser l'étude.

Pour l'étude de la solubilité de l'iode, nous avons décidé de garder le platine mais cette fois-ci enrichi en fer par une présaturation. Pour cela, les capsules soudées d'un seul côté et remplies d'échantillon sont introduites dans un four à pression ambiante à la température de synthèse et durant la durée de l'expérience, ici 1h. Le fer a migré dans le platine de la capsule. Le verre trempé est alors dissout dans des bains d'acide fluorhydrique durant plusieurs jours. Nous avons constaté que la durée de l'enrichissement n'a pas été suffisante (Annexe 1 p. 214).

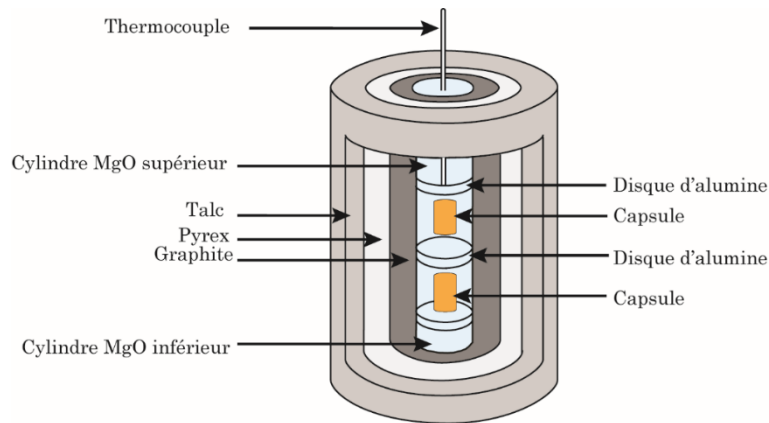
Les capsules de 2mm de diamètre externe et de 1.6mm de diamètre interne de 8 à 10mm de longueur sont coupées et nettoyées. Après le protocole de préparation des capsules, celles-ci sont remplies de poudre et d'eau selon des quantités précises vérifiées par des pesées répétées. Ces produits de départ ne contiennent ni iode ni

xénon. L'enrichissement en iode se réalise sous forme de NaI en poudre introduit à la hauteur de 3%pds, correspondant à 2.5%pds d'iode. Cette valeur est supérieure aux teneurs naturelles (e.g. Déruelle et al. 1992; McDonough & Sun 1995). Par hypothèse, nous considérons que la valeur de NaI ajoutée est supérieure aux solubilités de l'iode et que les synthèses ont été réalisées en sursaturation. Néanmoins, nous avons constaté que la solubilité de l'iode à haute pression était supérieure à la quantité initiale d'iode introduite dans nos capsules (4GPa - BA-PC82 et BAPC83 / Annexe 1 p. 214). Le xénon a été enrichi sous forme d'un gaz pur selon le protocole de Montana (Montana et al. 1993). Le gaz est introduit en sursaturation représentant en moyenne entre 15 et 20%pds de l'échantillon de départ. L'étanchéité des capsules est vérifiée à l'aide d'un test à bain d'huile de silicone à chaud et de différence de poids après 12h à l'étuve.

2.2.1.2 Assemblage

La capsule est située au centre d'un assemblage cylindrique (Figure 2-3). Celui-ci est composé, de l'extérieur vers l'intérieur, d'un cylindre de talc puis de pyrex, d'un four en graphite. L'assemblage utilisé est 1/2inch de 32mm de longueur et de 10cm de diamètre. Dans ce four, on trouve de bas en haut : un cylindre de MgO, la capsule entouré de MgO en poudre, l'isolant, une rondelle d'alumine et d'un autre cylindre de MgO. Ce dernier est percé pour permettre le thermocouple en alumine, d'être au plus prêt de la capsule. La rondelle d'alumine permet d'éviter le contact entre la pointe du thermocouple et la capsule en platine et ainsi que les courts-circuits.

a-



b-

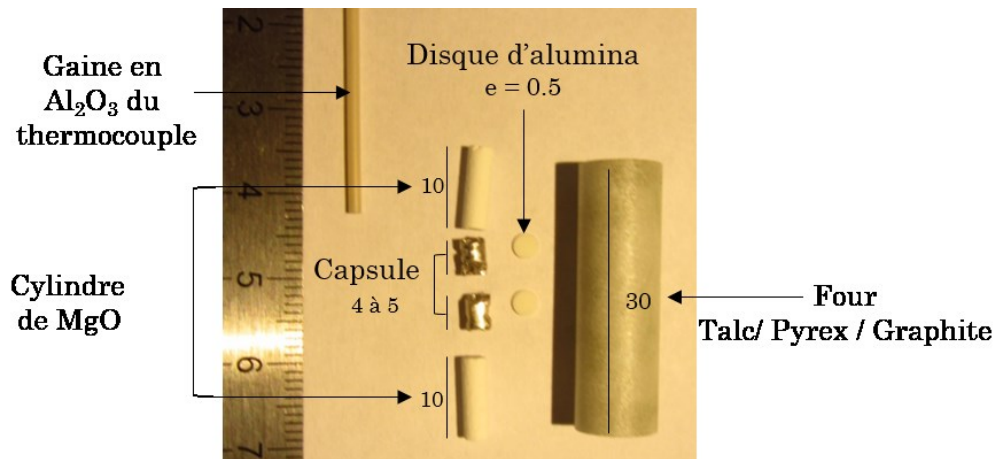


Figure 2-3 : Assemblage du piston cylindre type :
a- Schéma.

b- Photographie avec dimensions en mm.

2.2.1.3 Principe

La presse piston-cylindre (Figure 2-4) est un appareil dit à pression solide, c'est-à-dire que la pression est exercée par un assemblage de pièces solides.

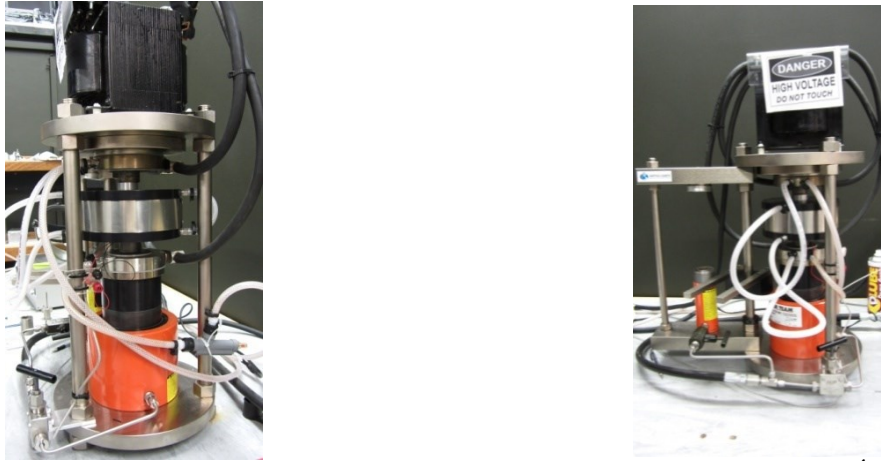


Figure 2-4 : La presse piston-cylindre en fonctionnement (CSEC, Université d'Édimbourg).

L'assemblage est placé dans une chambre cylindrique en carbure de tungstène où il est comprimé entre un support de base et un piston. L'utilisation de matériaux, type pyrophyllite et talc qui deviennent ductiles à hautes températures, permet de transformer la pression axiale en une pression quasi-hydrostatique. La pression au centre de l'assemblage P_{ech} est égale au produit de la pression d'huile P_{huile} dans le vérin actionnant le piston par le rapport de la surface du vérin S_{verin} sur celle du piston S_{piston} (E - 2-1) :

$$P_{ech} = P_{huile} \times \frac{S_{verin}}{S_{piston}} \quad (\text{E} - 2-1)$$

La pression dépend de l'assemblage utilisé ainsi que la pression appliquée. Celle-ci est mesurée au niveau du circuit hydraulique à l'aide de capteurs de pression à jauges métalliques. À l'aide d'une calibration déterminé selon la taille de l'assemblage, il est possible d'obtenir la pression « vraie » au niveau de l'échantillon avec une incertitude de 0.05GPa.

La hausse de température est obtenue par effet joule en faisant passer un fort courant électrique (5V, 120A) dans un four en graphite. Les mesures de la température sont effectuées à l'aide d'un thermocouple de type D ($W_{74}Re_{26}-W_{95}Re_5$) avec des fluctuations de 1°C. L'incertitude de la température au niveau de l'échantillon provient de l'existence de gradients thermiques pouvant être importants dans les assemblages (entre 1 et 10°C/mm selon la zone du four) (Figure 2-5). Cette erreur est liée au positionnement du thermocouple dans la partie supérieure de l'assemblage et à la taille de l'échantillon pouvant créer des gradients thermiques.

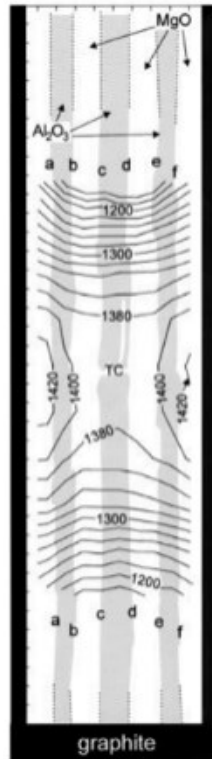


Figure 2-5 : Représentation du gradient thermique pour un assemblage de 19mm (Watson et al. 2002).

2.2.1.4 Déroulement des synthèses

Au début de l'expérience, la pression est appliquée à froid sur l'assemblage expérimental. L'augmentation manuelle de la pression dure entre 45min et 1h selon la pression à atteindre. Une compression lente permet la mise en place de l'assemblage et de ne pas créer des contraintes localisées pouvant lors de leur rupture abimer la capsule et le four. La montée en température est contrôlée automatiquement par un régulateur avec une rampe de 100°C/min et une durée d'expérience d'une heure. L'arrêt de l'expérience consiste en une baisse brutale de la température (trempe) obtenue par une coupure du courant. La vitesse de trempe est élevée de l'ordre de 100°C par seconde. Elle est souvent accompagnée d'une diminution de la pression. Lorsque l'assemblage est froid, le circuit de pression hydraulique est ouvert avec une micro fuite, permettant de diminuer la pression à 1atm très lentement pour protéger l'appareillage (Figure 2-6).

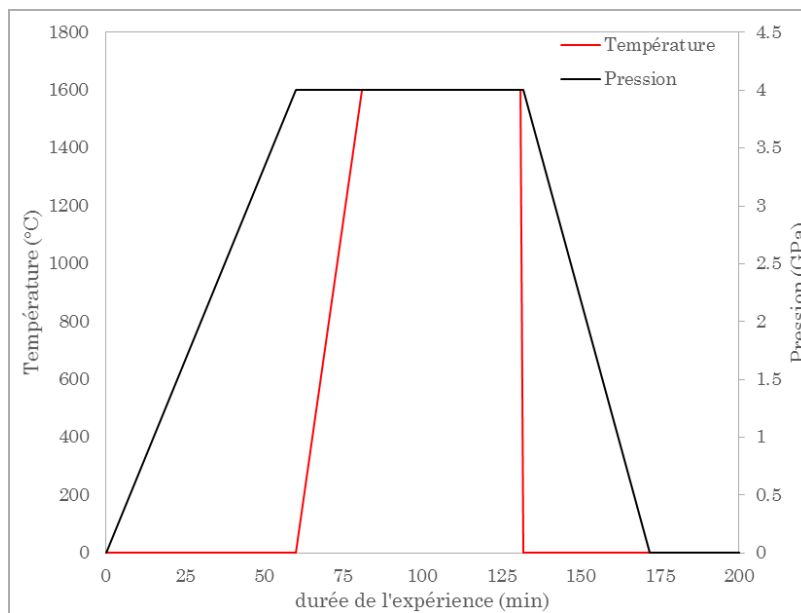


Figure 2-6 : Graphique présentant le déroulement des synthèses pour les conditions pressions et température en fonction du temps.

Les synthèses ont duré en moyenne 1h dans une gamme de pression allant de 2 à 4GPa et une température de 1400°C à 1600°C.

La fugacité d'oxygène fO_2 n'a pas été contrôlée au cours de nos expériences dans les presses piston-cylindre. Avec l'assemblage que nous avons utilisé, il est estimé que la fO_2 est autour de QFM (Quartz Fayalite Magnetite). Il aurait été possible de contrôler la fO_2 en mettant en oeuvre un système de doubles capsules en utilisant des tampons (e.g. Jakobsson 2012; Jakobsson et al. 2014). Dans notre cas, avec notre assemblage, nous estimons une $fO_2 > \text{QFM}$.

Nous avons réalisé des expériences de plus faible pression ($< 1\text{GPa}$) dans un autoclave à chauffage interne, outil non présenté dans le manuscrit (pour les expériences voir : Annexe 1 p. 212 et 214). Ce dernier étant équipé d'une membrane de Shaw (Scaillet et al. 1992), la fO_2 a été tamponnée NNO (Ni-NiO).

2.2.2 LES CELLULES À ENCLUMES DIAMANTS À CHAUFFAGE RÉSISTIF

2.2.2.1 Principe

Inventées dans les années 50 (Lawson & Tang 1950; Jamieson et al. 1959), les cellules à enclumes diamants (CED) sont des outils permettant d'obtenir des pressions statiques du bar jusqu'au mégabar. Ce sont les seules presses permettant d'obtenir des conditions de pression et de température correspondant à l'ensemble du manteau terrestre et l'océan magmatique (jusqu'à l'interface manteau/noyau). Largement employées, il existe une très grande variété de presses et de designs selon leurs utilisations. En effet, elles sont utilisées sur de multiples sets up expérimentaux tels que le chauffage laser ou en cryostat, utilisant des techniques d'analyses allant de la

diffraction des rayons X aux neutrons ou la spectroscopie Raman. En effet, l'un des avantages des CED est que, excepté dans les domaines de 3.5eV à 8keV, les diamants sont transparents sur une large gamme de fréquence (de l'infrarouge aux rayons X et gamma). Ce qui permet facilement des analyses *in situ*.

Le principe des CED consiste à opposer de deux diamants monocristallins identiques parfaitement centrés et taillés de manière à opposer deux faces (« tablette ou culasse ») en position parfaitement parallèle. Un des diamants, fixé sur un piston coulissant, appuie sur le second sur un cylindre fixe. Les deux diamants sont maintenus par deux pièces en carbure de tungstène. La force appliquée permet d'exercer une pression plus ou moins grande selon la surface des tablettes. Plus une surface sera petite, plus la pression sera grande. Ainsi une tablette de 1mm de diamètre donnera des pressions entre 1 et 2GPa alors que des tablettes de 100µm de diamètre permettent d'obtenir des pressions de l'ordre de 100GPa.

L'échantillon est placé entre ces deux diamants, au sein d'un joint métallique percé en son centre servant de chambre expérimentale. Cette chambre fait environs un tiers de la surface de la tablette utilisée. Ce qui implique un volume très faible de l'ordre de 0.1mm³ pour les plus grandes chambres. Le joint doit être constitué d'un matériau inerte chimiquement résistant aux contraintes et aux hautes températures appliquées. Souvent en rhénium, c'est son fluage lors de la mise sous pression qui permet de transformer une compression uniaxiale en une pression isotrope. De plus, il permet la diminution du volume de la chambre expérimentale et l'augmentation de pression.

Les conditions de l'étude obligent de coupler à l'augmentation de pression celle de la température. Pour obtenir des conditions les plus appropriées et faciles afin d'acquérir un signal significatif ainsi qu'une grande stabilité et une répartition homogène de la température, nous avons choisi un chauffage avec des fours dits externes. En effet, ils se trouvent à l'extérieur de la zone sous pression. Ce qui permet de mettre sous conditions l'ensemble de la chambre. Ces fours peuvent être de différentes formes telles que des manchons chauffants, des joints chauffants comme les joints en graphite ou en tantale ou encore des fours en molybdène situés à la base des diamants autour des sièges en carbure ou autour du joint mais également autour de la cellule. Ces fours fonctionnent selon le principe de l'effet Joule : un courant électrique produit par un transformateur parcourt un matériau conducteur et va dissiper de la chaleur au niveau de la chambre expérimentale. Cette technique permet d'obtenir des températures jusqu'à seulement 1100°C selon le type de matériaux employés. Dans le cas des fours en graphite et dans une chambre sous vide, il est possible d'atteindre des températures de l'ordre de 1500°C.

Nous avons utilisé deux grands types de cellules : (1) des cellules hydrothermales à pressions de membranes (cellules Chervin modifiées) (Munsch et al. 2015) (2) des cellules Mao modifiées (Figure 2-7).

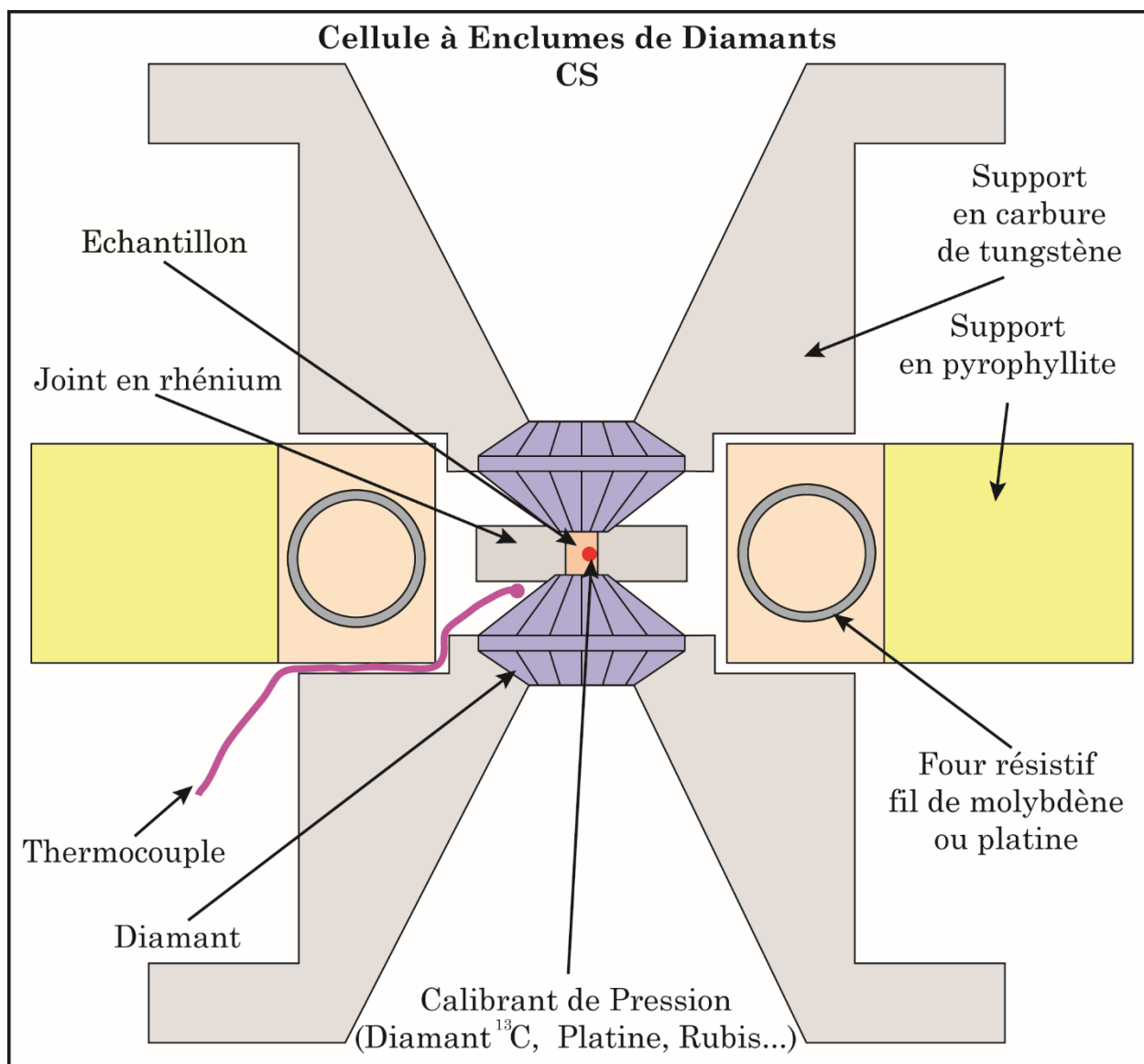


Figure 2-7 : Schématisation d'une Cellule à Enclumes de Diamants de type CSHT.

Ces cellules ont deux designs très différents qui impliquent une mise en pression et des fours différents. Ainsi sur les cellules hydrothermales nommées LN, la pression s'effectue à l'aide d'une membrane métallique plus ou moins déformée par un gaz comprimé poussant le piston vers le diamant fixé. Ces CED ont deux fours disposés sur les sièges donc deux thermocouples pour monitorer la température. Dans le cas des cellules CSHT, la pression s'effectue par des tours de vis qui ferment la cellule et permettent la mise sous pression. Cette cellule présente un seul four situé autour de la chambre à échantillons. Ce four résistif est adapté du design décrit par Fei (1996). Les fours sont connectés à un branchement électrique ainsi qu'à un circuit de refroidissement, et un circuit avec du noxal ($\text{Ar} + \text{H}_2$) pour éviter l'oxydation des fours. Sur les lignes synchrotron utilisées, la base supportant la cellule est refroidie avec un circuit d'eau pour limiter l'échauffement des moteurs permettant de déplacer la cellule (translations et rotations). Dans le cas des cellules hydrothermales, la cellule

est refroidie par un anneau autour de la cellule. L'élévation de la température se concentre au niveau des diamants. À l'opposée, les cellules CSHT présentent un four externe qui aide à l'augmentation de la température. Le circuit d'eau n'est utilisé que dans le but de refroidir le dispositif des moteurs : l'eau circule dans la base du porte-échantillon.

Les deux types de cellules ont été équipés avec des sièges Boehler Alamax qui ont une ouverture de 80° et des diamants Boehler Almax. La grande ouverture des sièges permettent d'obtenir une gamme de vecteur d'onde importante jusqu'à 16Å⁻¹. Les diamants ont une culasse de 1mm de diamètre pour la cellule LN et de 0.8mm pour les cellules CSHT et seulement 1.5mm d'épaisseur. Cette faible épaisseur diminue la contribution Compton des diamants.

2.2.2.2 Mesure de la pression

Lors des différentes expériences, nous avons pu utiliser différentes méthodes pour mesurer la pression dans la chambre expérimentale à l'aide de plusieurs calibrants de pression.

Lors du chargement de l'échantillon, la pression exercée est mesurée à l'aide d'un cristal de rubis dopé en Cr introduit à l'intérieur de la chambre expérimentale. La mesure se réalise par spectrométrie lorsque le rubis est excité par un faisceau laser en observant la bande de fluorescence R1. La pression est calculée par une loi prédéterminée (E - 2-2) liée à la longueur d'onde de la vibration de la bande R1 du rubis (Mao et al. 1986).

$$P = A/B \{ [1 + (\Delta\lambda/\lambda_0)]^B - 1 \} \quad (\text{E - 2-2})$$

Où :

- P est la pression en mégabars,
- λ est la longueur d'onde de la fréquence de vibration de la bande R1,
- et λ_0 la référence aux conditions ambiantes,
- A et B sont des constantes (A= 1904Mbar et B=7.665).

Plusieurs erreurs peuvent être liées à cette pression : outre l'erreur de calibration (mesure de la bande R1 aux conditions ambiantes dépendante du spectromètre), le rubis est souvent placé au bord du joint où la pression est plus faible quand les conditions ne sont pas hydrostatiques. De plus, au cours de la chauffe, le rubis peut fondre et se mélanger dans l'échantillon.

Il est possible de rajouter des calibrants de pressions internes. Ces calibrants sont des matériaux dont les paramètres thermodynamiques tels que l'incompressibilité et le coefficient de dilatation thermique sont connus. La relation entre le volume (V) la pression (P) et la température (T) est donnée par une équation d'état $f(P, V, T) = 0$ telle que :

$$P(V, T) = P(V, T_0) + \Delta P_{th}(V, T) \quad (\text{E} - 2-1)$$

Où :

- $P(V, T_0)$ est la pression à une température référence,
- ΔP_{th} est la pression thermique dépendant du volume et la température

Dans le cas des solides, l'effet de la température est corrigé par une correction d'expansion thermique dans l'équation d'état isotherme. La plupart des études sur le platine et l'or utilisent l'équation de Birch-Murnaghan au troisième ordre, basée sur une déformation eulérienne. Dans le cas de notre étude, nous utilisons l'équation d'état statique et les paramètres pour l'or et le platine développée par Fei (Fei et al. 2004) :

$$P_{Th} = \gamma/V [E(T, \theta_D) - E(300K, \theta_D)] \quad (\text{E} - 2-2)$$

Où :

- γ est le paramètre de Grüneisen qui est indépendant de la température mais dépendant du paramètre de volume $\gamma = \gamma_0(V/V_0)^q$ où $q = (\delta \ln \gamma / \delta \ln V)_T$,
- θ_D est la température de Debye $\theta_D = \theta_{D0}(V/V_0)^{-1/3}$,
- et E est l'énergie interne harmonique calculé par le model de Debye (Fei et al. 1992).

Le volume spécifique est acquis en fonction du volume et des paramètres de mailles obtenus par des clichés de diffraction des rayons X lors de l'expérience. En pratique nous utilisons deux pics du platine (111) et (200) dont nous prenons la valeur de l'angle à la mi-hauteur du pic de diffraction.

Ces données ont été complétées par une mesure de la pression supplémentaire à l'aide du diamant ^{13}C (E - 2-3). Cette technique s'appuie sur les mesures du décalage de la fréquence de la raie Raman du diamant ^{13}C (Munsch et al. 2015) dû à l'élévation de la pression. Le décalage est corrigé de l'influence de la température.

$$P = 373.97 - 16.553 \times [510.41 + \nu_{RC} - \nu(P, T) + 6.9 \cdot 10^{-3} \times T - 2.32 \cdot 10^{-5} \cdot T^2]^{0.5} \quad (\text{E} - 2-3)$$

Où :

- P est la pression en GPa,
- ν la fréquence du pic sous pression et température,
- ν_{RC} la fréquence Raman du pic aux conditions ambiantes,
- et T la température en Kelvin.

2.2.2.3 Mesure de la température

La température dans la chambre expérimentale se fait à l'aide de thermocouple type K (chromel-alumel) qui sert à obtenir une valeur précise mais également à réguler manuellement cette température.

La géométrie des cellules LN présente deux fours en molybdène (Mo) situés au niveau des sièges. Par conséquent la chauffe se réalise selon deux points ce qui provoque un possible gradient entre les deux tablettes. Pour réduire ce gradient au maximum, deux thermocouples sont collés sur le diamant au plus proche de la tablette. Lors de la chauffe, ces deux thermocouples conditionnent l'augmentation de la puissance du transformateur pour avoir la même température. Il faut réaliser une calibration avant expérience. Pour cela, on mesure les températures de fusions d'espèces connues à pression ambiante (Tableau 2-3). La relation entre les mesures et les températures vraies nous permettent d'établir une équation du type (E - 2-4) :

$$\text{Température lue} = a \times \text{Température réelle} + b \quad (\text{E} - 2-4)$$

Où :

- a et b étant des constantes.

Lors des expériences, les calibrations effectuées montraient une correction minime se trouvant dans la gamme d'erreur possible.

Espèce utilisée pour la calibration	Température de fusion à 1atm (°C)
S ₂	112.8
NaNO ₃	306.8
CsCl	645
NaBr	755
NaCl	801

Tableau 2-3 : Calibrant et leur température de fusion

Les cellules CS présentent un seul four à l'intérieur de la cellule ainsi qu'un manchon chauffant externe à 200°C. Lors de la fabrication du four interne, le thermocouple est introduit pour qu'il mesure la température entre les diamants et le joint au plus près de la chambre. Selon les différentes expériences, il a été observé un écart de température entre celles mesurées et celles dans la chambre avec un écart de 50°C à 100°C.

2.2.3 LA PRESSE PARIS-ÉDIMBOURG

La presse Paris-Édimbourg a été utilisée pour une série de quatre expériences *in situ* de diffraction des rayons X (voir partie 2.3.1 p. 81 – partie 5.2 p. 199 / Conditions d'expériences : Annexe 1 p. 216). Cette presse hydraulique (Besson et al. 1992), de faible poids, est une des rares presses grand volume à être optimisée pour les mesures *in situ* de diffractions des rayons X ou de neutrons (Figure 2-8).

Les expériences en Presse Paris-Édimbourg ont été réalisées sur la ligne de faisceau synchrotron 16-BM-B, HPCAT au synchrotron Advanced Photon Source (APS, Chicago, USA).

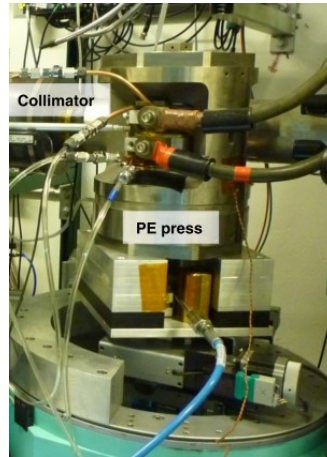


Figure 2-8 : Photographie de la presse Paris-Édimbourg de la ligne HPCAT (APS) (Kono et al. 2014).

2.2.3.1 Principes

La presse Paris-Édimbourg utilise le même principe que la presse piston-cylindre : une contrainte uniaxiale est produite à l'aide d'huile comprimée sur le piston inférieur qui transmet la pression sur deux enclumes (Figure 2-9). La géométrie de l'assemblage permet à cette pression de devenir hydrostatique. Ce système d'enclumes opposées est du type Bridgman (e.g. McMillan, 2005). Ces enclumes sont de types variées permettant une grande diversité de géométries et de mesures. Leur forme convexe permet d'avoir une grande gamme angulaire accessible (plus de 60° dans le plan horizontal). Ce qui permet de faire des acquisitions, perpendiculaire à l'axe de compression, aussi bien en dispersion d'angle que d'énergie.

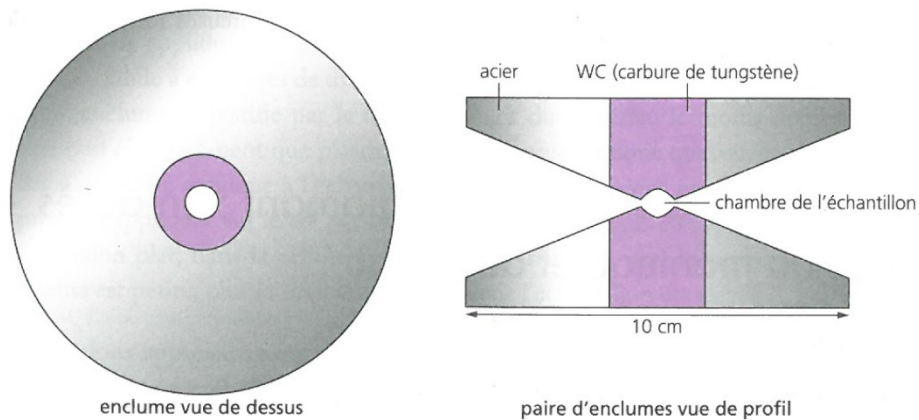


Figure 2-9 : Schéma d'enclumes (Dewaele & Sanloup 2005).

Les enclumes sont généralement en carbure de tungstène pour obtenir une gamme de pression de 10GPa. Il est possible d'étendre la gamme de pression à l'aide d'enclumes en diamants frittés jusqu'à 17GPa à haute température.

2.2.3.2 Assemblage

Au centre de la paire d'enclumes, se trouve une cavité pour l'insertion de l'assemblage. Cet assemblage est composé d'un joint, un milieu transmetteur de pression, un four résistif interne (Sakamaki et al. 2012) (Figure 2-10). Les matériaux le composant sont de faibles densités (bore, époxy) pour maximiser la transparence aux rayons X. Le four interne en graphite permet l'augmentation de la température. Il est entouré d'un isolant en MgO et des pièces d'oxyde de zirconium insérées verticalement de part et d'autre du four qui stabilisent l'ensemble. Le milieu transmetteur de pression en MgO permet l'uniformisation de la pression dans l'échantillon.

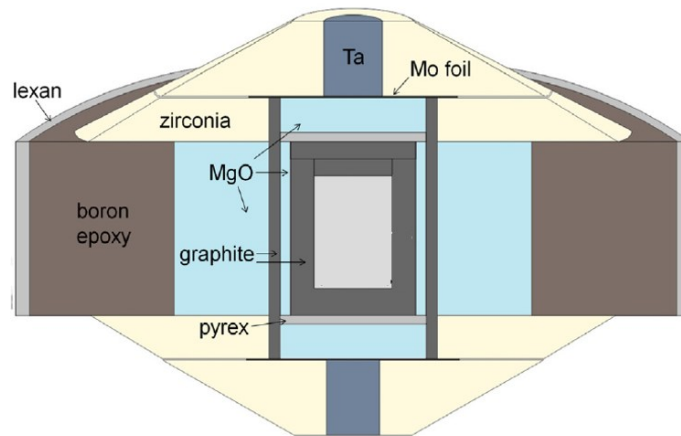


Figure 2-10 : Schéma de l'assemblage de la presse Paris-Édimbourg (d'après Yamada et al., 2011; Spice et al., 2015).

2.2.3.3 Mesure de la pression et température lors des expériences

Le système de pression (huile hydraulique) et de température (système électrique) sont uniques pour chaque presse utilisée. Ces systèmes sont donc calibrés finement et régulièrement puis tabulés (Kono et al., 2014 dans notre cas).

Dans le cas de la pression, celle-ci est vérifiée par une mesure de diffraction sur le milieu transmetteur de pression à côté de l'échantillon. Cette mesure repose sur la relation P-V-T de MgO (Kono et al. 2010).

2.3 CARACTÉRISATIONS *IN SITU* : LA DIFFRACTION DES RAYONS X

2.3.1 LE RAYONNEMENT SYNCHROTRON

2.3.1.1 Principe

Le rayonnement synchrotron est un rayonnement émis par un type particulier d'accélérateur nommé synchrotron (Figure 2-11). Ce rayonnement est produit par l'accélération d'un faisceau d'électrons dans des champs magnétiques uniformes courbant leurs trajectoires (Figure 2-12).



Figure 2-11 : Vue aérienne des synchrotrons utilisés lors de notre étude : ESRF (Grenoble, France), de PETRAIII (Hambourg, Allemagne) et de l'APS (Argonne National Laboratory, Argonne, USA).

Les électrons sont émis par un canon à électrons (source) puis sont accélérés dans des accélérateurs linéaires puis circulaires (booster synchrotron) jusqu'à atteindre des énergies de l'ordre de 6 milliards d'électronvolts (6GeV à l'ESRF, 7GeV à PETRA et l'APS). Ils sont ensuite insérés dans une chambre à vide dans les anneaux de stockage de taille variable (de 50m à 300m de diamètre selon le synchrotron) dans lesquelles ils tournent. Les anneaux de stockage produisent des champs électriques et magnétiques complexes pour produire et maintenir, en accélérant de nouveau les électrons, le rayonnement. Autour de ces anneaux, les lignes de lumière, zones d'expérimentations, sont installées de façons tangentielles. On injecte le faisceau à la demande dans ces lignes pour réaliser les analyses et les expériences. Elles sont découpées en trois zones : la cabine optique, où le faisceau est modulé, la cabine expérimentale, où l'analyse de l'échantillon s'effectue et la cabine de contrôle où les scientifiques lancent et traitent les mesures.

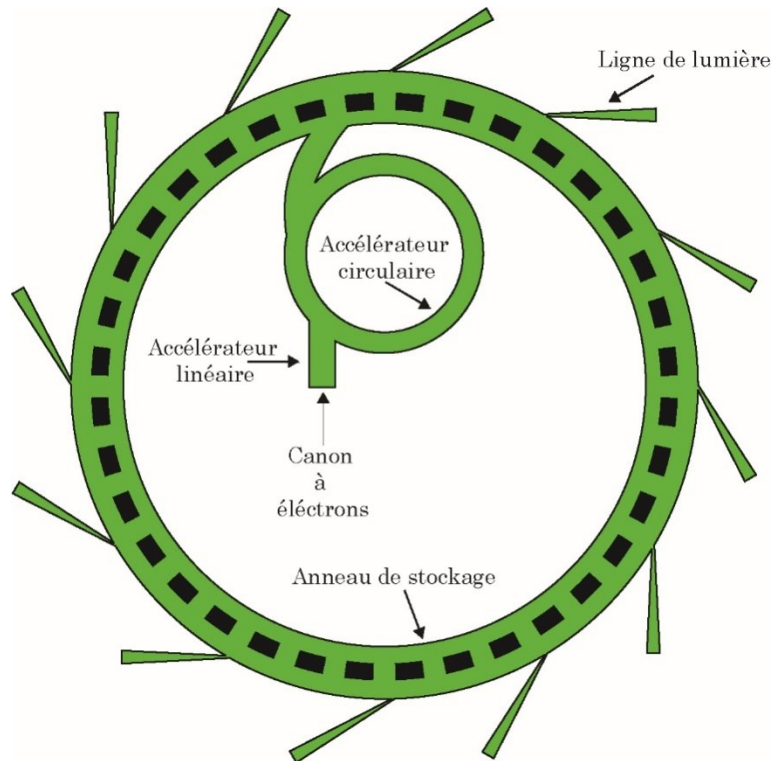


Figure 2-12 : Vue d'ensemble d'un synchrotron type.

Le rayonnement synchrotron est caractérisé par une très grande brillance (10^{20} ph/s/mm²/mrad²/0.1%largeur de bande), un large domaine de fréquence pouvant être ajusté à la demande, une forte collimation définissant un diamètre du faisceau très faible, une polarisation linéaire dans le plan de l'orbite des électrons et une structure temporelle (impulsions de ~ 10 ps tous les ~ 10 ns).

L'avantage du rayonnement synchrotron est double : le faisceau peut atteindre 40keV en routine jusqu'à 100keV sur certaines lignes et le dispositif permet les analyses *in situ* en conditions extrêmes P-T.

2.3.1.2 Les rayons X

Les rayons X sont issus d'un rayonnement électromagnétique de faibles longueurs d'ondes (de 10^{-11} m à 10^{-8} m).

Dans le cas des rayons X, lorsque le faisceau traverse le matériau, la diminution de l'intensité est provoquée principalement par la création de photoélectrons, la diffusion élastique et inélastique. Lorsqu'un photon est absorbé par un atome, celui-ci se désexcite par deux processus : l'émission d'un photon de luminescence dont l'énergie correspond à la différence d'énergie entre deux niveaux de l'atome et par l'émission d'un électron.

La diffraction de rayons X est une technique analytique qui utilise le phénomène de diffraction des ondes. Quand une onde rencontre un objet qui a la même taille que sa longueur d'onde, cette onde se dévie selon la nature de l'obstacle.

Dans le cas des rayons X de longueur d'onde λ de 0.01 à 100Å, ce sont les électrons qui permettent la diffraction. Plus un atome (taille de quelques Å) est lourd, plus il possède d'électrons, plus la modification de l'onde est importante. Un élément lourd diffracte plus qu'un élément léger.

Dans le cas de la matière solide, notamment pour les cristaux où leurs atomes sont organisés selon une maille cristalline, cette diffraction donne des informations sur la structure de la maille cristallographique.

2.3.2 LES LIGNES UTILISÉES

2.3.2.1 Déroulement des expériences

Nous avons obtenus trois sessions de temps synchrotron pour effectuer les analyses de diffraction des rayons X sur liquides. La première, dont les résultats ne sont pas présentés dans ce manuscrit, s'est réalisée en février 2013, sur le synchrotron ESRF (Grenoble, France) sur la ligne ID9-A. La seconde concerne les expériences et données, présentées dans le Chapitre 4 (p. 139), produites en novembre 2013 sur la ligne P02-2 au synchrotron PETRA III (DESY, Hambourg, Allemagne). La troisième, correspond à l'étude en presse Paris-Édimbourg de l'iode dans les basaltes où sa teneur est supérieure à 2%pds (Chapitre 5, partie 5.2, p. 199), réalisées au synchrotron APS (Argonne national Laboratory, Argonne, USA).

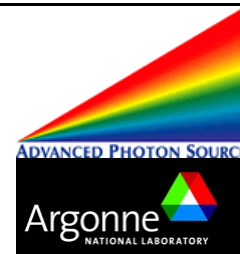
Ces trois expériences sont résumées dans le Tableau 2-4. Les expériences, dont les résultats sont présentés dans le manuscrit, sont résumées dans l'Annexe 2 (p. 217). Les données expérimentales sont présentées dans le Chapitre 4 (p. 139) et dans l'Annexe 3 (p. 219) dans le cas du xénon, et dans le Chapitre 5 (p. 163) (partie 5.2 p. 199) pour l'étude sur l'iode.



ESRF



PETRA III



APS

Caractéristique de la ligne			
Nom de la Ligne	ID09-A high-pressure White Beamline, High Pressure Station	P02-2 Hard X-Ray Diffraction Beamline “Extreme Conditions Beamline”	16BM-B - HPCAT- High Pressure Collaborative Access team
Contact sur place	Lucile Bézacier	Zuzanna Konopkova	Yoshio Kono
Équipe	Hélène Bureau, Clémence Leroy, Chrystèle Sanloup et Burkhard Schmidt		Clémence Leroy, Benjamin Cochain
Caractéristique des lignes			
Énergie (keV)	29	59.895	Faisceau blanc (20-120)
Longueur d’onde (Å)	0.414967	0.2070	Variable
Taille du faisceau (H x V)	10 x 10 µm	6 x 4 µm	Variables selon les fentes utilisées
Caractéristique du set up			
Outils	CED	CED	Presse Paris-Édimbourg
Compositions de départ	-HPG + 5%pdsH ₂ O, -HPG + 5%pdsH ₂ O + I, -HPG + 5%pdsH ₂ O + Xe.	-HPG + 7%pdsH ₂ O, -HPG + 7%pdsH ₂ O + Xe.	-Basalte + 2%pdsH ₂ O, - Basalte + 2%pdsH ₂ O + I.
Élément d’intérêt	Xénon / Iode	Xénon	Iode
Détecteur	Plaque image MAR555 (430 x 350mm)	Goniomètre circulaire PerkinElmer XRD 1621	SSD (energy-dispersive Ge solid-state detector)
Temps d’acquisition (/clichés)	5s	120x1s	8h

Tableau 2-4 : Caractéristique des différentes sessions et des lignes associées.

Les expériences lors des sessions ont suivi un protocole présenté ci-dessous (Figure 2-13 et Figure 2-14).

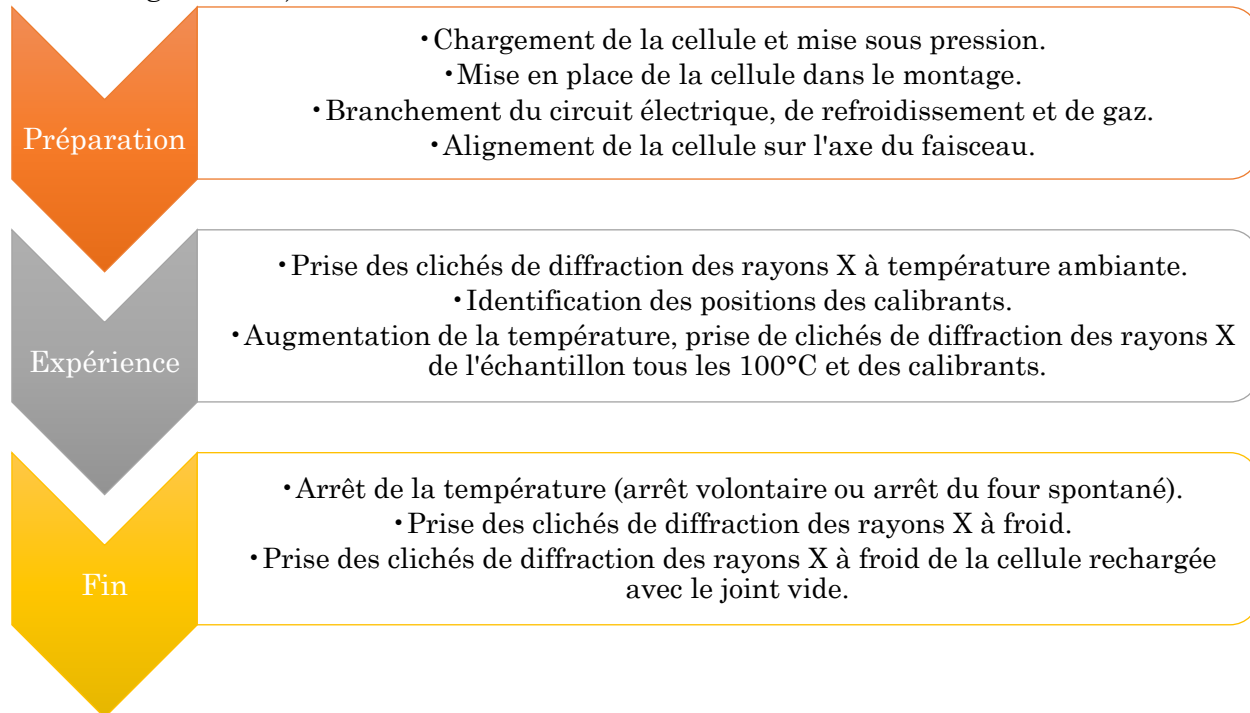


Figure 2-13 : Protocole des expériences en CED sur les lignes de synchrotron.

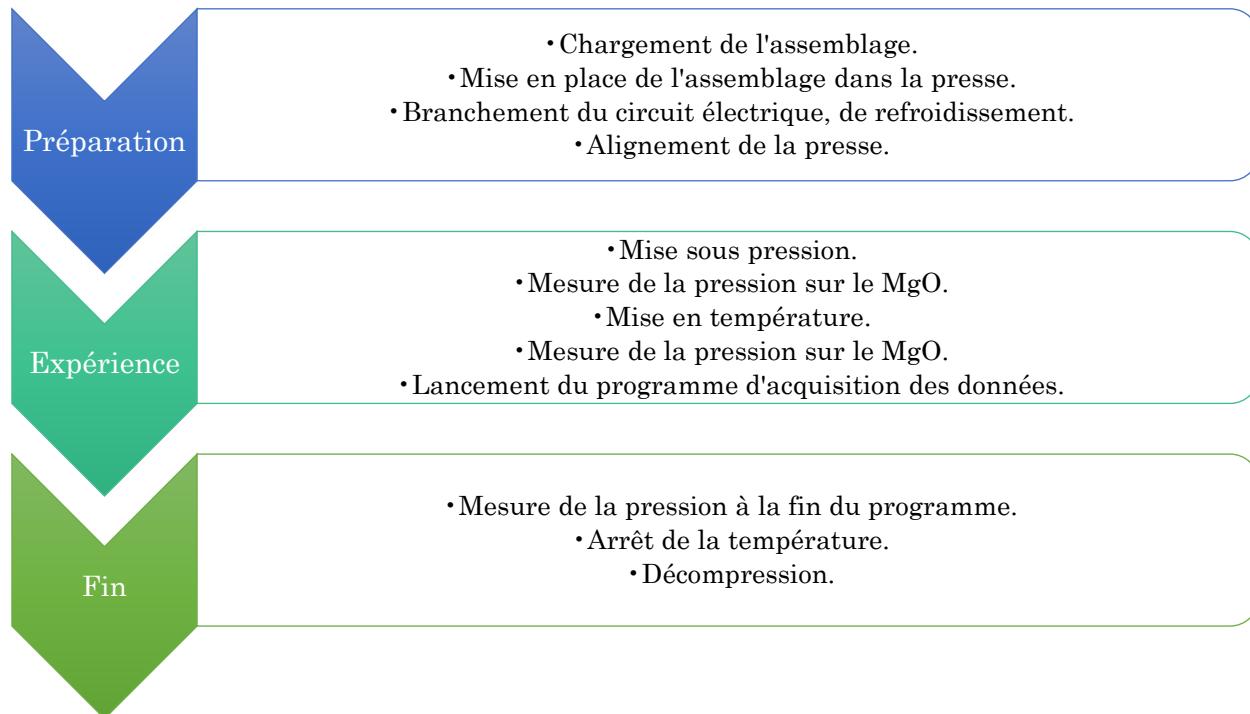


Figure 2-14 : Protocole des expériences en Presse Paris-Édimbourg.

La cellule à enclumes diamants ou la presse sont alignées par rapport au faisceau des rayons X produit par le synchrotron (Figure 2-15 et Figure 2-16). La cellule ou la presse sont préalablement chargées par le produit sous forme de morceaux de verres pouvant être réduits en poudre. Dans le cas des chargements en CED, les calibrants sont ajoutés (Figure 2-17).

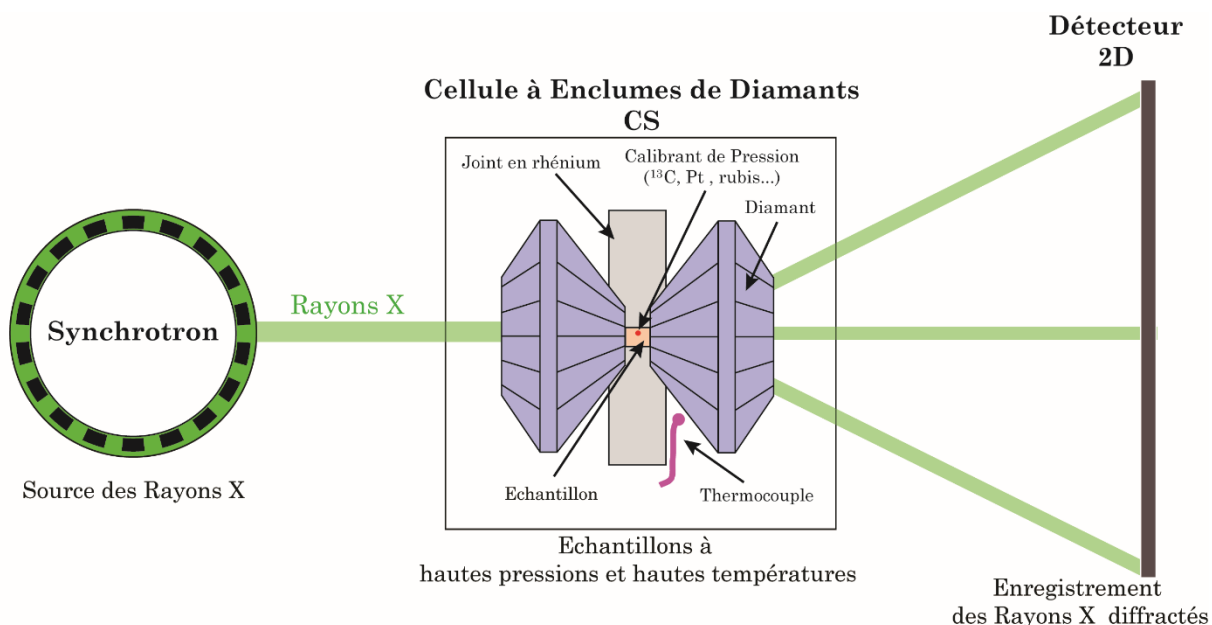


Figure 2-15 : Schématisation du montage - cas des cellules CSHT.

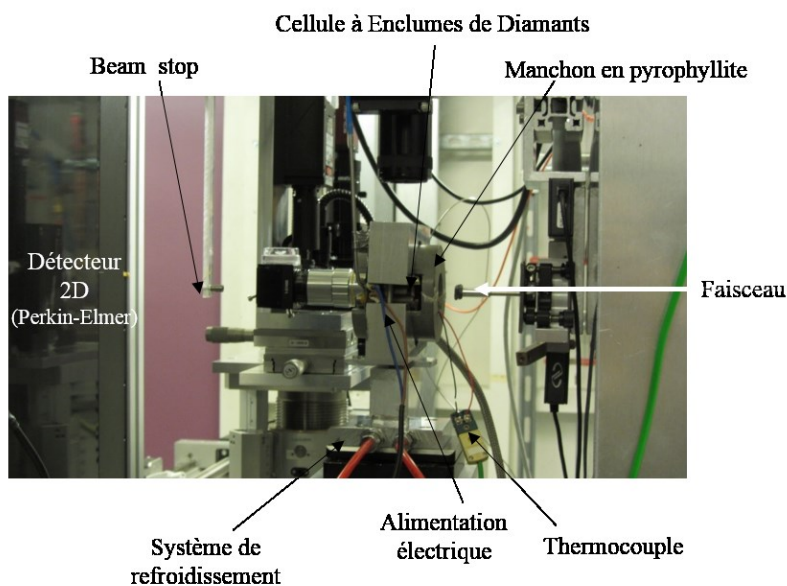


Figure 2-16 : Montage de la cellule alignée sur le faisceau des rayons X sur la ligne P2-02 (PETRA-DESY).

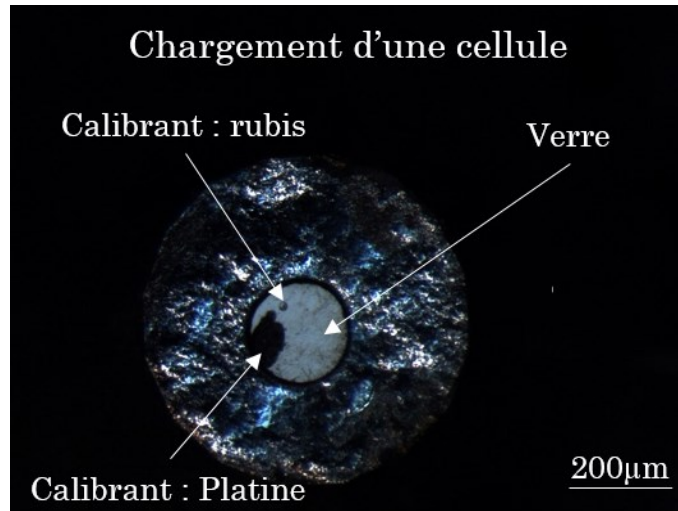


Figure 2-17 : Photographie du chargement type prise sous loupe binoculaire (exemple de l'expérience P6).

Après expériences, les échantillons sont récupérés (Figure 2-18-a). Il arrive parfois que l'échantillon soit perdu lors de l'ouverture de la cellule ou que plus rarement que le joints se déchire (Figure 2-18-b). Ce qui rend impossible d'autres caractérisations.

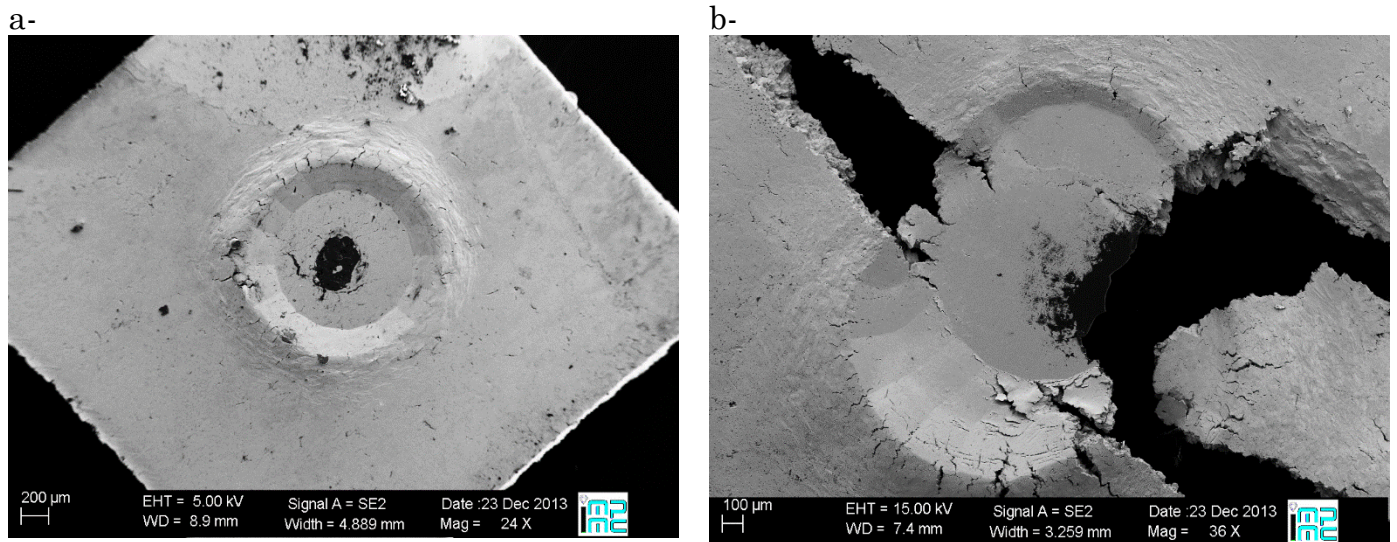


Figure 2-18 : Exemple d'échantillons récupérés :

- a- Échantillons propres – Expérience P4.
- b- Échantillon déchirés – Expérience P1.

2.3.2.2 Énergie choisie

Les premières expériences sur ID9A ont été réalisées à 29keV (soit $0,4150\text{\AA}$) avec un faisceau de $10 \times 10 \mu\text{m}$. Avec cette longueur d'onde, le vecteur d'onde maximum atteint $8\text{\AA}^{-1}$ (Figure 2-19 et Tableau 2-4). Ce qui est insuffisant pour résoudre la contribution d'un élément mineur comme le xénon sur $g(r)$. Par le traitement (Chapitre 3 – partie

3.1 p. 107), la fonction de distribution de paires $g(r)$ présente de larges pics (Figure 2-19). Par exemple, le pic principal à $1.6\text{\AA}$ est étalé de 1 à $2.4\text{\AA}$. Au contraire, pour les données de l'expérience à Petra III, avec une longueur d'onde de 60keV , le vecteur d'onde peut aller jusqu'à $16\text{\AA}^{-1}$ soit le double. Sur la fonction de distribution de paires obtenue, le même pic à des conditions semblables est plus fin de 1.25 à $1.8\text{\AA}$.

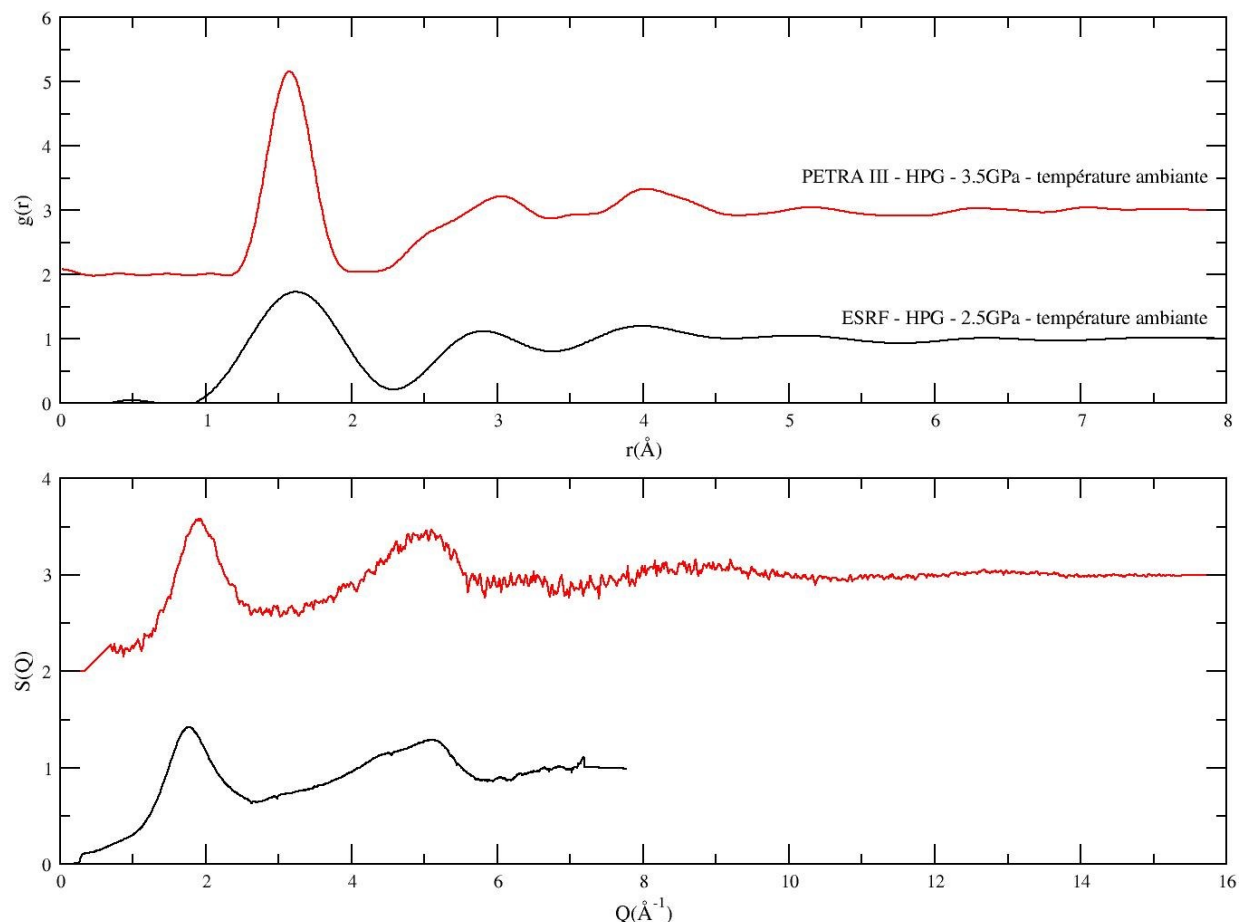


Figure 2-19 : Comparaison entre les fonctions de structure d'un HPG témoin pris lors de la session ESRF (R3) et lors de la session PETRA (P3) à température ambiante et à une pression entre 2.5 et GPa.

Cette première séance nous a permis de réajuster la composition du verre de départ. En effet, avec une teneur de 5%pds en H_2O , le verre a très souvent cristallisé lors de la chauffe en franchissant la transition vitreuse T_g . L'ajout d'eau dans la chambre de l'échantillon n'a pas été une solution satisfaisante, d'une part par l'absence de contrôle de la quantité ajoutée et d'autre part pour des raisons cinétiques.

Nous voulons étudier les possibles liaisons entre le xénon et les autres atomes. Avec ces larges pics, la contribution du xénon pourrait se réaliser par différence entre les différents signaux. Néanmoins, une plus forte résolution spatiale permet d'obtenir des pics affinés et de distinguer ceux associés au xénon.

2.3.2.3 Temps d'acquisition

L'augmentation de la longueur d'onde nécessite un ajustement de la durée d'acquisition. En effet, le temps d'acquisition du cliché de diffraction est essentiel pour obtenir un cliché exploitable. Avec une longueur d'onde de 60keV, l'intensité obtenue est relativement faible. Par exemple, l'intensité maximale à 30keV pour 5 secondes d'acquisition (Figure 2-20-a) est 50 fois plus grande qu'une acquisition de 10s à une longueur d'onde de 60keV (Figure 2-20-b).

a-

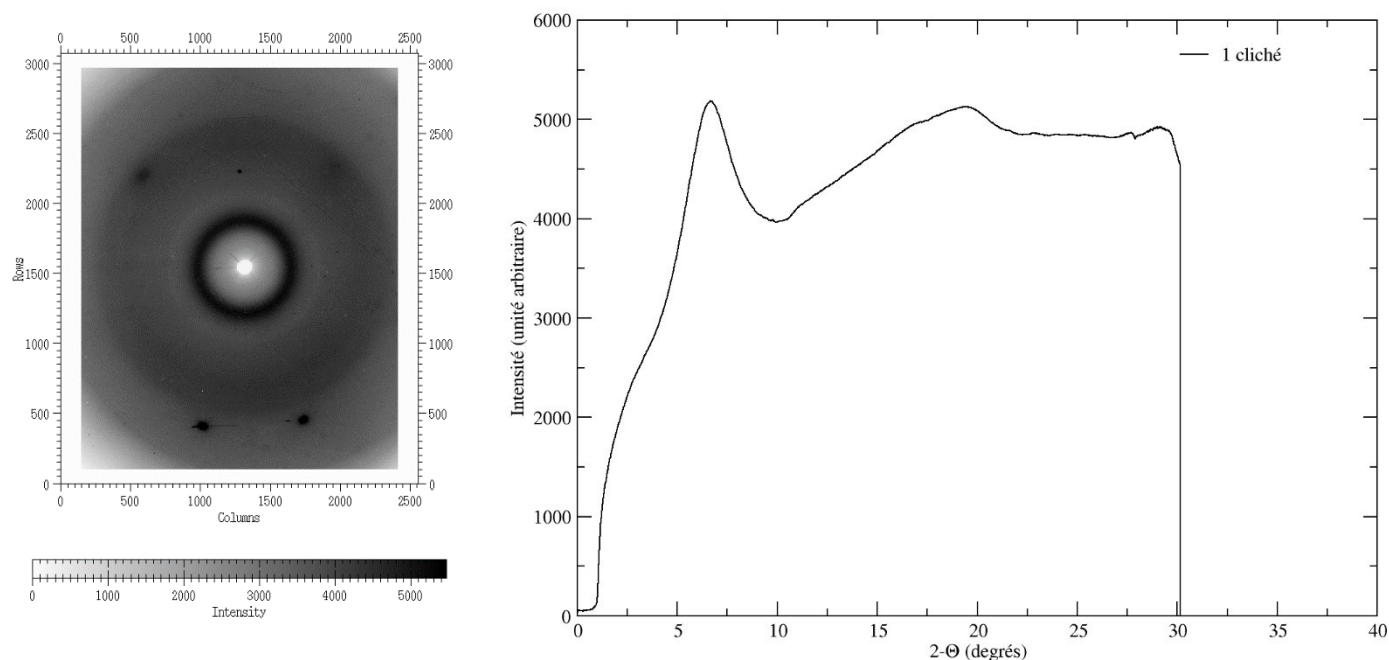
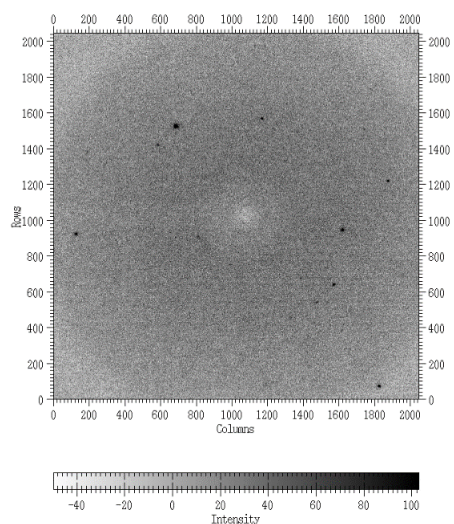


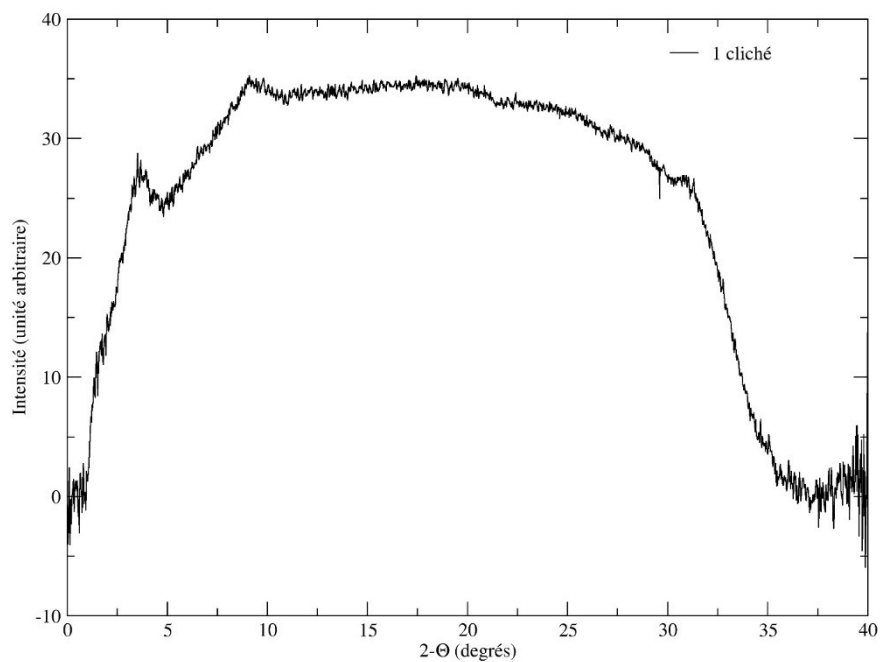
Figure 2-20 : Cliché et diffractogramme associé après un prétraitement des pics de diffractions des enclumes diamants (Chapitre 3) :

a- Pris à l'ESRF – ID9A (HPG à température ambiante 2.5GPa) 1x5s.

b-



s



c-

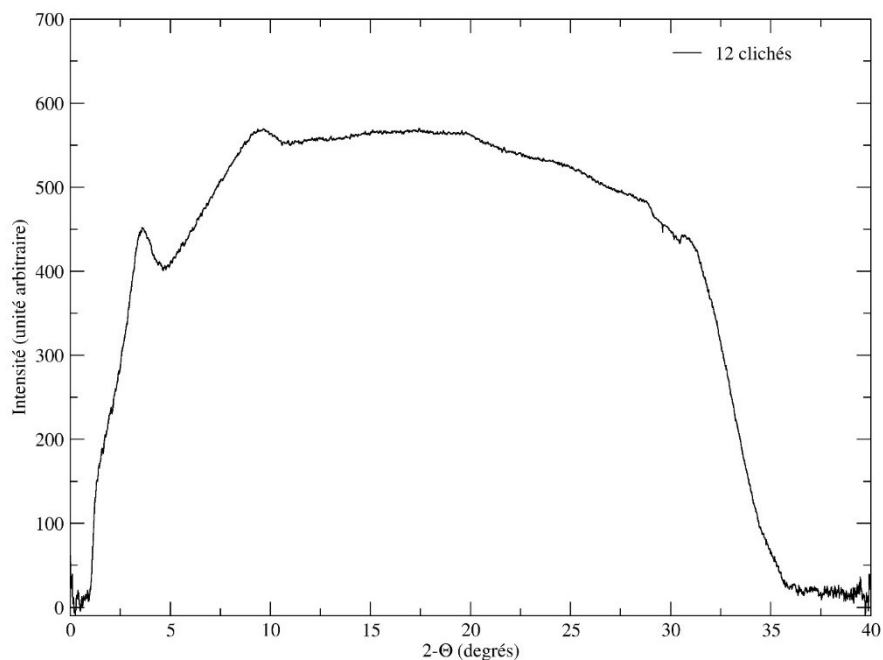
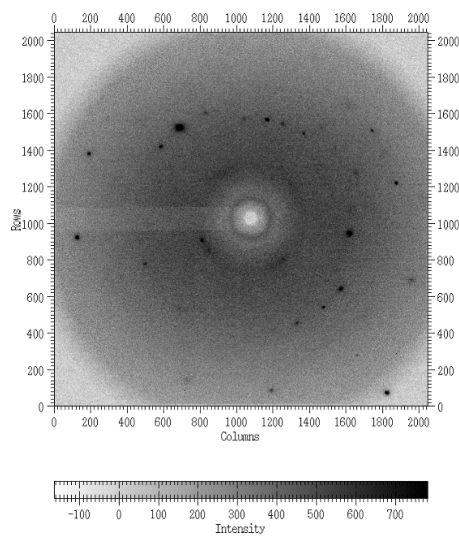


Figure 2-20 : Cliché (1) et diffractogramme associé après un prétraitement des pics de diffractions des enclumes diamants (Chapitre 3) (2) :

- b- Pris à PETRA III (HPG à température ambiante 3GPa) 10x1s.
- c- Pris à PETRA III (HPG à température ambiante 3GPa) 12x (10x1s).

Le fait d'avoir une faible intensité du signal complique le traitement du bruit (Figure 2-20-b) et du signal de diffraction des diamants. Il est nécessaire de faire des clichés successifs et de les cumuler pour avoir un signal convenable (moins de bruit et intensité de l'échantillon plus important). Des tests effectués lors d'expériences précédentes à PETRA III ont permis d'établir un protocole d'acquisition : à la température voulue, 120 diffractogrammes de 1s chacun (Figure 2-20-c). Lors de la montée en température, pour vérifier l'état de l'échantillon et assurer la prise de données, 30 diffractogrammes de 1s chacun sont pris. Les clichés lors du protocole sont entrecoupés d'une coupure de signal de 10x1s qui permet un nettoyage électronique du détecteur.

2.4 CARACTÉRISATION *EX SITU*

Les verres de départ et les échantillons, récupérés après les analyses *in situ* au synchrotron, ont été caractérisés à l'aide de techniques *ex situ*. Ces analyses permettent d'obtenir des informations complémentaires telles que les compositions chimiques globales et plus spécifiquement les teneurs en iode, en xénon et en eau, ainsi que la texture des échantillons obtenue par imagerie.

2.4.1 TEXTURE DES ÉCHANTILLONS

Une fois récupérés, les échantillons sont préparés pour les différentes analyses *ex situ*. Ces échantillons se présentent sous deux formes : les verres de départ et les échantillons des expériences au synchrotron en CED et presse Paris-Édimbourg.

Pour caractériser les verres de départ, nous prélevons plusieurs morceaux de verres situés à différentes zones de la capsule pour être représentatif de l'ensemble de l'échantillon. Ils sont alors inclus dans de la résine époxy. Les plots sont ensuite polis et métallisés au carbone.

Les échantillons de presse Paris-Édimbourg sont extraits des assemblages sous la forme de petits cylindres. Ceux-ci sont récupérés puis inclus dans la résine et polis comme précédemment.

Dans le cas des échantillons CED, ceux-ci se présentent au centre du joint de rhénium plus ou moins bien consolidés. Ces joints présentent une empreinte des diamants créant ainsi un phénomène de topographie limitant ainsi certaines analyses utilisant un faisceau rasant. Une étude de l'échantillon non poli est réalisée au MEB. Puis les échantillons sont inclus individuellement dans des plots en résine de 1cm de diamètre pour permettre le polissage. Une fois polis, les échantillons sont de nouveaux étudiés au MEB. Après les analyses à la microsonde électronique, les plots sont découpés puis réunis selon une géométrie spécifique dans un plot d'indium (e.g. Withers et al., 2012) pour permettre l'analyse à la microsonde nucléaire.

2.4.2 IMAGERIE DES ÉCHANTILLONS

Pour imager les échantillons, nous avons utilisé un microscope électronique à balayage (MEB). Cet instrument permet d'obtenir des images électroniques à forte résolution spatiale (1nm à 15kV) de la surface de l'échantillon. Pour cela, cette technique repose sur l'interaction entre un faisceau d'électrons focalisés balayant la surface de l'échantillon et la matière de cet échantillon. L'échantillon poli est recouvert d'une couche de carbone d'environ 100nm et confiné dans une chambre sous vide (de l'ordre de 10^{-5} Torr). Les électrons sont produits puis accélérés par une haute tension (de plusieurs kV) et focalisés sur l'échantillon. L'interaction entre le faisceau et la matière constituant l'échantillon génère différents signaux dépendant de la

profondeur d'interactions : les électrons Auger, les électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés, ainsi que de la fluorescence X et des rayons X.

Dans notre étude, nous avons principalement étudié les informations morphologiques et les informations qualitatives voir quantitatives sur la composition chimique obtenues par la détection des électrons secondaires, rétrodiffusés et les photons X.

Les électrons dit secondaires (« Secondary Electrons », SE) sont les électrons éjectés lors de l'ionisation de la surface. Ces électrons sont émis à partir des couches atomiques superficielles. Leurs angles d'incidences ainsi que la quantité de ces électrons collectés sur le détecteur permettent d'obtenir des informations sur la topographie.

L'information qualitative sur la chimie est obtenue par la mesure des électrons rétrodiffusés (« BackScattered Electrons », BSE). Ces électrons sont déviés par la surface de l'échantillon. Cette déviation dépend principalement du numéro atomique des éléments constituant le matériau. Ces électrons apportent donc une information de contraste de numéro atomique et par conséquent de la composition chimique.

Le rayonnement X, produit par les électrons incidents complète l'information chimique en donnant des valeurs semi-quantitatives voir qualitatives après calibration. Le système EDS (« Energy Dispersive Spectrometry ») constitué d'un spectromètre à dispersion rapide est mis en place pour mesurer l'énergie des raies X produites. Il sélectionne le signal brut de l'échantillon et le classe grâce à des canaux.

L'étude de la topographie a été principalement utile pour les échantillons synchrotron non polis pour observer les arrangements des différentes phases (verres vs. cristaux) ainsi que les différentes textures. L'information chimique cartographique obtenue par BSE a permis de distinguer les différentes phases éventuellement présentes dans les échantillons trempés.

Les analyses ont été effectuées au sein du laboratoire de l'IMPMC, sur un MEB de type Type Zeiss Ultra 55 équipé d'une colonne ultra haute résolution Gemini et possédant un canon à émission de champ (« Field Emission Gun », FEG) pour l'imagerie. Ce MEB est également équipé d'un spectromètre à dispersion rapide (détecteur EDS Bruker QUANTAXEDS). Pour l'imagerie (SE et BSE), nous avons acquis les images électroniques avec une tension d'accélération variant de 5 à 15kV, une distance de travail entre 3 et 7,5mm et un temps d'acquisition d'environ une minute. Pour réaliser les analyses semi-quantitatives, une distance de travail de 7,5mm et une tension d'accélération de 15kV ont été utilisés.

Un deuxième MEB a été utilisé au laboratoire ITeP du même type mais à 25 et 30keV. Ces fortes énergies ont permis d'avoir un contraste plus important pour voir le xénon.

2.4.3 ANALYSES CHIMIQUES GLOBALES

2.4.3.1 La microsonde électronique

Pour obtenir des données quantitatives de compositions chimiques des éléments majeurs, nous avons utilisé une microsonde électronique.

La microsonde électronique ou microsonde de Castaing (Electron Probe Microanalyser, EPMA) est un dispositif d'analyse élémentaire quantitative ponctuelle non destructive. Elle permet d'obtenir les teneurs en éléments majeurs avec une précision de 0.1%pds. Comme pour le MEB, cette technique repose sur le bombardement d'un faisceau d'électron sur un échantillon poli placé sous vide. L'analyse du spectre des rayons X émis analysés par spectrométrie à dispersion des longueurs d'onde (Wavelength Dispersive Spectroscopy, WDS).

Les analyses quantitatives sont issues de la comparaison de l'intensité d'une raie caractéristique d'un élément émise par l'échantillon avec celle d'un témoin de composition connue. Cette intensité est mesurée par un compteur (détecteur) et sa longueur d'onde connue par réfraction sur un cristal monochromateur d'orientation variable par rotation, conformément à la loi de Bragg.

L'intensité obtenue est alors convertie en concentrations élémentaires par calculs de corrections. La méthode utilisée ici est la méthode « ZAF » qui prend en compte les phénomènes physiques du rayonnement dépendant du numéro atomique Z, l'absorption dans la cible (A) et les émissions secondaire de fluorescence (F).

Nous avons utilisé la microsonde électronique CAMECA SX-FIVE de CAMPARIS (UPMC, OSU-Ecce Terra, INSU-CNRS). Cette microsonde électronique est équipée de 5 spectromètres WDS équipés chacun de plusieurs cristaux analyseurs ainsi que d'un spectromètre EDS Brüker.

2.4.3.2 Conditions d'analyses

2.4.3.2.1 Programmes

Nous avons dosé les éléments chimiques à l'aide de deux conditions différentes sur un temps global de mesure de 3min soit un temps de comptage entre 10s et 20s par éléments. Le premier programme, avec une tension accélératrice de 15keV et un courant de 4nA, permet de mesurer les éléments majeurs sur les cinq spectromètres différents : Na K α , Si K α , Al K α , K K α , Ca K α , Fe K α , Mg K α , Ti K α et Mn K α . Le deuxième programme à un courant de 100nA permet de mesurer le xénon sur deux spectromètres sur Xe L α .

Pour éviter les dommages comme la perte en Na et la destruction de l'échantillon, nous avons utilisé un faisceau délocalisé à 15 μ m pour l'étude des verres. Nous mesurons également les éléments alcalins en premier de façon couplée avec Si pour une meilleure estimation.

2.4.3.2.2 Étalonnage et standard

Pour l'étalonnage de la microsonde électronique nous utilisons une albite, une phonolite, une orthose, Fe_2O_3 , MnTiO et un HPG-Xe. L'étalon HPG-Xe est le standard utilisé pour le xénon. Ce produit est un haplogranite synthétisé lors de notre étude analysé préalablement à la microsonde nucléaire (partie 2.4.4).

Pour valider nos mesures, des standards internes ont été systématiquement analysés. Les valeurs obtenues sont comparées aux données préalablement publiées. Les trois standards utilisés sont : une albite anhydre riche en Ti (AbTi -Bureau et al., 2000), un verre d'une lave pantelleritique (Ke12 - Metrich and Rutherford, 1992) et une lave du piton de la fournaise (mars86 -Bureau et al., 1998) (Tableau 2-5).

Oxydes (%pds)	AbTi ⁽¹⁾	Ke12 ⁽²⁾	Mars86 ⁽³⁾
SiO ₂	69.56 (0.26)	70.02 (0.22)	49.09 (54)
TiO ₂	1290 ppm	0.28 (0.02)	2.83 (0.06)
Al ₂ O ₃	18.41 (0.53)	7.73 (0.03)	13.93 (0.08)
FeO		8.57 (0.2)	10.74 (0.16)
MgO			7.51 (0.05)
MnO		0.29 (0.03)	0.17 (0.05)
CaO		0.35 (0.01)	11.5 (0.13)
Na ₂ O	11.37 (0.26)	7.15 (0.25)	1.71 (0.06)
K ₂ O		4.14 (0.15)	0.62 (0.02)
Total	99.34	98.53	98.07

Tableau 2-5 : Compositions des standards internes utilisées pour les analyses par microsonde électronique. Les données de références proviennent de (1) Bureau et al., 2000 (2) Metrich and Rutherford, 1992, (3) Bureau et al., 1998.

2.4.3.2.3 Les mesures

Pour chaque échantillon, entre 10 et 30 mesures ponctuelles ont été acquises. Les analyses non significatives avec de mauvais totaux analytiques (<85%pds) sont écartées. Vu l'enrichissement en eau (5 à 7%pds selon les échantillons) et en éléments non analysables comme l'iode, les totaux environnant entre 85 et 95% sont considérés comme bons. Les teneurs en iode, eau sont ajoutées après les mesures à la microsonde nucléaire. Dans le cas du xénon, une étude comparative entre les deux techniques (microsonde électronique et nucléaire) a été réalisé (Chapitre 3 - partie 3.2.2.3 p. 131). Les analyses sont alors moyennées. On considère que l'erreur sur ces mesures correspond à la dispersion sur ces analyses qui traduit également l'incertitude analytique. Cette dispersion se calcule à l'aide de l'écart type sur les mesures.

2.4.4 COMPOSITION ÉLÉMENTAIRE EN I, XE ET H

2.4.4.1 Analyse par faisceaux d'ions : principes

La technique d'analyse par faisceau d'ion (Ion Beam Analysis : IBA) est une technique d'analyse basée sur les interactions entre un faisceau de particules chargées et de la matière constituant l'échantillon-cible aux niveaux nucléaire et atomique. Cette méthode est utilisée depuis 1929 sur l'étude des matériaux et plus récemment pour les géosciences (e.g. Ryan and Griffin, 1993).

Par définition, quand une particule chargée a une énergie suffisante pénétrer dans un matériau, elle interagit avec les atomes, c'est-à-dire avec leurs cortèges électroniques et leurs noyaux. Les interactions peuvent alors être de différentes sortes : un ralentissement de la particule ou une modification des trajectoires. Il peut aussi avoir production des rayonnements secondaires (X, γ ou corpusculaire) (Figure 2-21). Toutes ces interactions sont caractéristiques des éléments constituant le matériau analysé. Le principe de l'analyse par faisceau d'ions est de détecter les différents signaux issus de ces interactions et d'en déduire la composition élémentaire de l'échantillon (Tableau 2-6) ainsi que la détermination des isotopes (Demortier 1995; Coote (posthumously) et al. 1999).

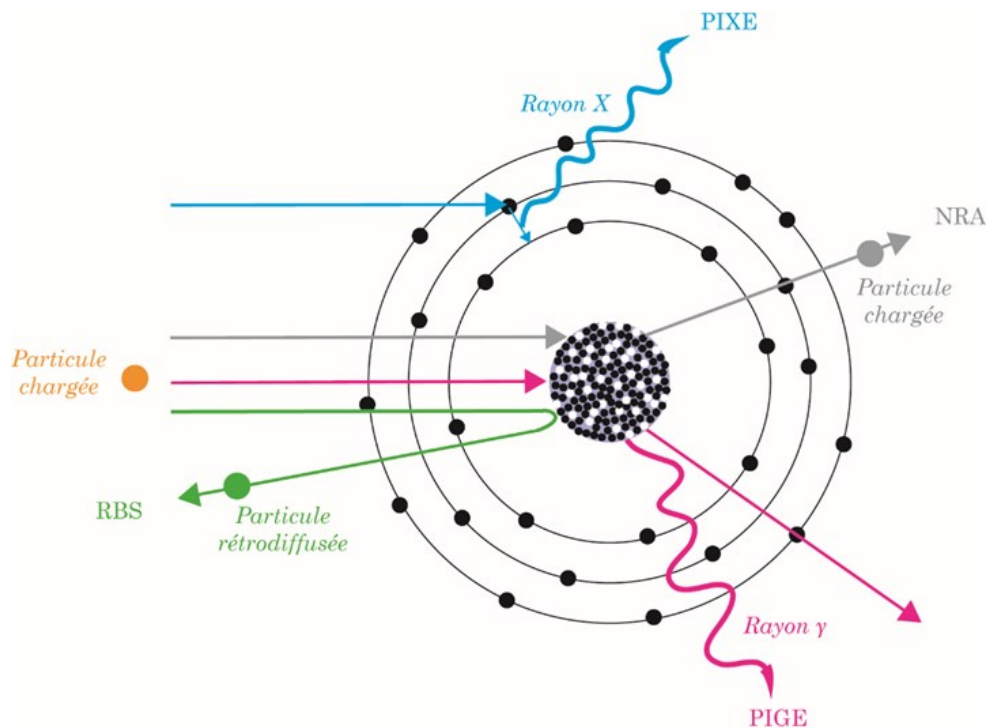


Figure 2-21 : Schématisation des principales interactions.

Ce sont des analyses locales non destructives sur faibles volumes ne nécessitant pas de calibration au sens strict. Ces techniques permettent une analyse de l'hydrogène ($Z=1$) jusqu'à l'uranium ($Z=92$).

Numéro atomique des éléments pouvant être mesurés	Particules incidentes	Interaction	Particules mesurés	Méthodes
$Z \geq 11$	P, α	ionisation	Rayons X	PIXE
$Z \geq 5$	P, α	Diffusion	P, α	RBS
$3 \leq Z \leq 30$	P	Réaction nucléaire	Rayons γ	PIGE
$Z < 15$	P, d	Réaction nucléaire	Particules chargées	NRA
$Z = 1$	α	Collision élastique	Particules de recul	ERDA

Tableau 2-6 : Caractéristiques des analyses par IBA,
P : Proton, α : He, d : deuterium.

Dans l'étude des teneurs en iode, xénon et eau de tous nos produits, nous avons utilisé les techniques RSB (Rutherford Backscattering Spectrometry), PIXE (Particle Induced X-ray Emission) et ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis) respectivement pour identifier la composition de la matrice et des différents éléments traces et pour déterminer les teneurs en iode, xénon et hydrogène.

2.4.4.2 Dispositif

Dans le cadre de cette thèse, 120 heures réparties en 5 x 24h ont été attribuées sur la microsonde nucléaire du Laboratoire d'Étude des Éléments Légers (LEEL) dans le Service Nanosciences et innovation pour les Matériaux la Biomédecine et l'Énergie (NIMBE), au Laboratoire Pierre Süe au CEA (Saclay, France) (Khodja et al. 2001).

Cette microsonde est dédiée, entre autre, à la microanalyse. Elle est constituée d'un accélérateur électrostatique de type Van de Graaff à simple étage ainsi que de deux lignes de faisceaux, celle à 45° pour les échantillons radioactifs et celle à 90° pour les échantillons standards (Figure 2-22). Dans le cadre de cette étude, seule la ligne à 90° a été utilisée.

L'accélérateur peut délivrer des faisceaux d'ions légers ($^1\text{H}^+$, $^2\text{H}^+$, $^3\text{He}^+$, $^4\text{He}^+$) pouvant être accélérés jusqu'à 3.6MeV. Le faisceau de très forte énergie peut être focalisé jusqu'à $1\mu\text{m}^2$ avec un courant de 1nA (Khodja et al. 2001). Nos échantillons vitreux étant fragiles, nous travaillons à plus faibles intensités, de l'ordre de 500 à 600 pA. Ceci impose une taille de faisceau de l'ordre de $3 \times 3\mu\text{m}^2$ et $4 \times 4\mu\text{m}^2$.

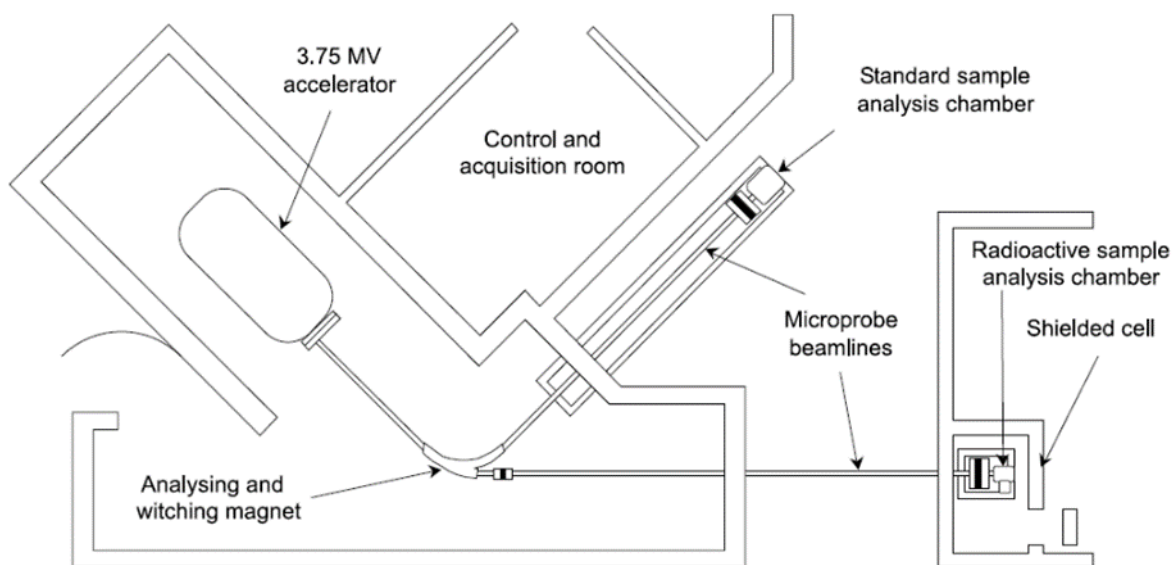


Figure 2-22 : schématisation de la microsonde du laboratoire Pierre Süe (Khodja et al. 2001).

La chambre à échantillon est constituée d'un porte-échantillon, d'un microscope troué traversé par le faisceau avec deux objectifs d'observation (un pour la vue globale et un avec un microscope optique x400 pour un grandissement de $150 \times 100 \mu\text{m}^2$), d'une camera ERDA disposée à l'arrière pour la vue de l'échantillon tilté à 75° et des détecteurs avec écrans amovibles (filtres) pour chaque signal analysable (détecteur X ; détecteurs des particules annulaires ; rayonnement gamma ; détecteur latéral de particule) (Figure 2-23). La géométrie de la chambre est construite pour pouvoir utiliser plusieurs de ces détecteurs simultanément.

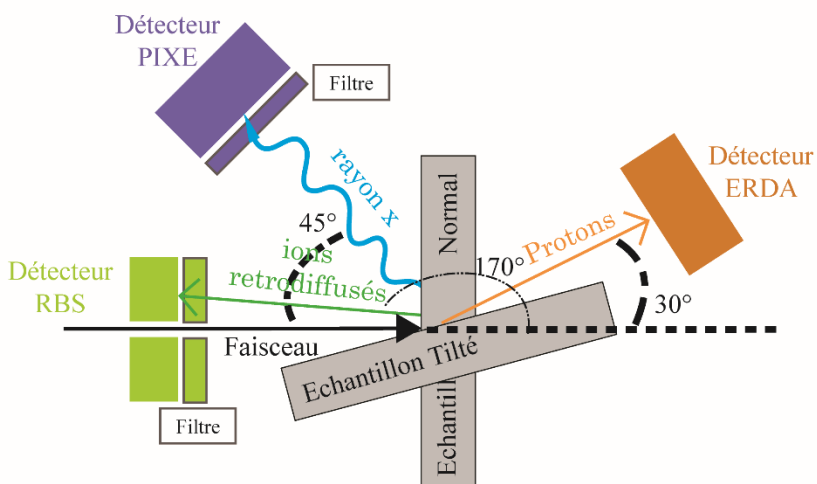


Figure 2-23 : Schématisation de la chambre d'analyse avec les détecteurs utilisés.

Les mesures sont réalisées sous un vide de 10^{-6} à 10^{-8} Pa. Le système électronique d'acquisition avec le logiciel MPWin permettent l'acquisition des données. Il permet de corréler les signaux enregistrés avec la position sur l'échantillon et par conséquent d'obtenir une cartographie en deux dimensions des données. Le temps d'acquisition

des mesures à la microsonde nucléaire est fixé entre 1/2h et 1h pour permettre d'avoir un signal suffisant et des pics exploitables pour les éléments étudiés. Pour chaque acquisition on dépose une certaine charge sur l'échantillon exprimée en micro-coulombs (μC). La mesure de cette charge réalisée à l'aide d'une cage de Faraday est nécessaire pour l'analyse quantitative.

2.4.4.3 RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry)

La technique RBS repose sur la rétrodiffusion des particules incidentes. Lors de la collision, un processus de diffusion élastique se produit lorsque la particule incidente est diffusée sur la barrière coulombienne du noyau cible (répulsion coulombienne) (Figure 2-24). Les lois de conservation de la quantité de mouvement et de l'énergie totale impliquent que l'énergie du projectile avant et après la collision est proportionnelle selon l'équation :

$$E_0 = k E_1 \quad (\text{E} - 2-5)$$

Où :

- E_0 est l'énergie de la particule incidente,
- E_1 l'énergie des ions diffusés
- et k le facteur cinématique de rétrodiffusion.

Le facteur cinématique dépend de la masse de la particule incidente, de la masse des atomes de la cible et de l'angle entre le faisceau et du détecteur.

En mesurant le nombre et l'énergie des ions du faisceau rétrodiffusé, il est possible de remonter à l'atome cible et par conséquent à la composition globale et la densité de l'échantillon.

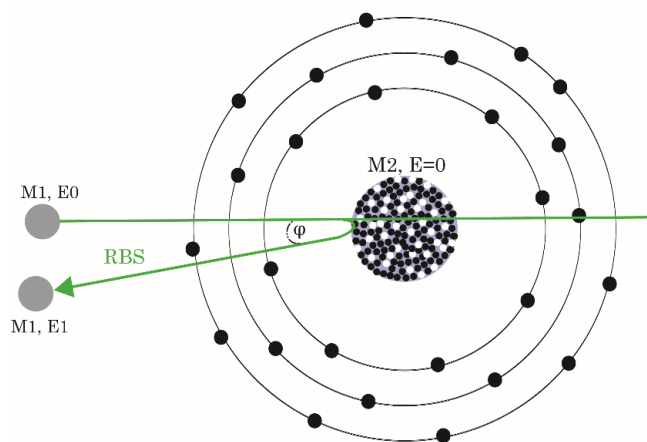


Figure 2-24 : Schématisation du processus RBS.

Le nombre d'atomes rétrodiffusés détectés est lié à la concentration de cet atome dans la cible et également à la section efficace de cet atome. L'ensemble des sections efficaces sont tabulées en fonction de l'énergie initiale des particules et de l'angle de détection. Cette tabulation permet d'obtenir une analyse RBS quantitative.

Le détecteur du signal RBS est un détecteur annulaire positionné à 170° du faisceau (Figure 2-25). Il est nécessaire de déterminer l'angle solide. Pour cela plusieurs standards de compositions connues sont passés lors de chaque session de mesures. Dans notre étude, les signaux RBS ont été principalement utilisés pour traiter quantitativement les analyses ERDA. En effet, à partir de la composition globale de l'échantillon, il est possible d'ajuster les paramètres expérimentaux tels que la charge et la masse de l'échantillon.

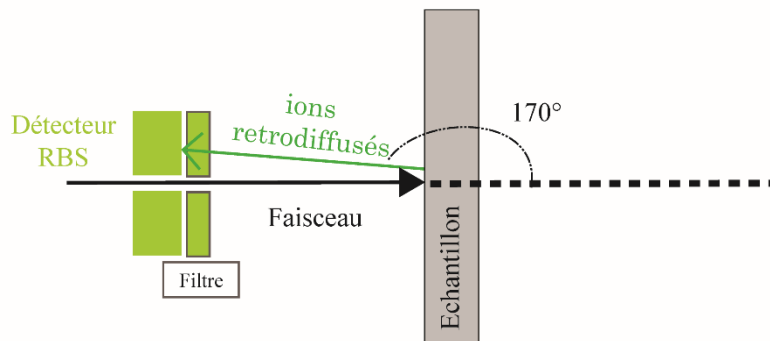


Figure 2-25 : Configuration pour l'analyse RBS.

Cette technique est utile pour déterminer la composition en éléments majeurs de nos échantillons (Si, Al, Na, K O,...) et pour repérer les zones d'intérêt via les cartographies.

2.4.4.4 PIXE (Particle Induced X-ray Emission)

La technique PIXE est utilisée pour l'analyse quantitative élémentaire pour les éléments de $Z > 11$. Cette méthode repose sur la mesure du rayonnement X qui se produit lors de l'interaction faisceau/cible (Figure 2-26).

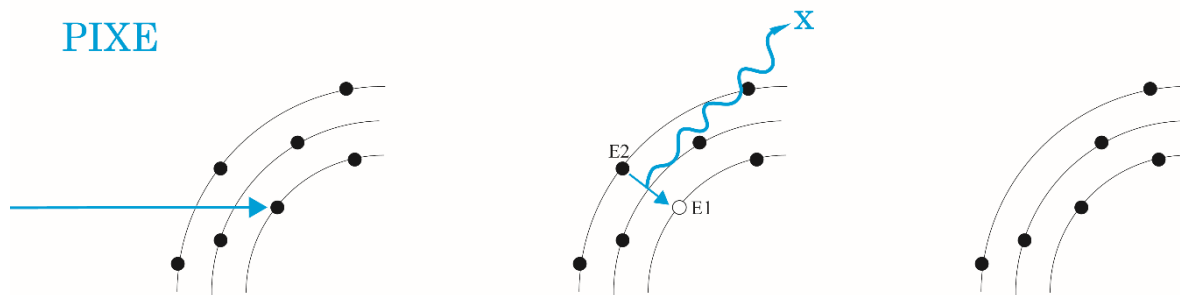


Figure 2-26 : Schématisation du processus PIXE.

Lorsqu'un proton arrive sur un atome, il arrive qu'un électron des couches électroniques profondes soit éjecté. Cette perte d'électron provoque l'ionisation de ces couches. Il se produit un réarrangement du cortège électronique par le remplacement de l'électron perdu par un électron des couches plus superficielles. Cette stabilisation radiative se traduit par l'émission d'un rayonnement X. Ce rayonnement équivaut la

différence entre l'énergie de liaison de l'électron interne et celle de l'électron externe (Figure 2-26). Sachant que les énergies de liaison sont caractéristiques de la couche électronique et du numéro atomique de l'élément, le rayonnement X émis est, lui-aussi, caractéristique de l'élément et du type de réarrangement électronique réalisé. Ce rayonnement ne dépend pas de la nature de la particule incidente mais seulement de l'élément lui-même.

L'ensemble des rayonnements X pour chaque atome connu a été tabulé (Thompson et al. 2009). Il est donc possible en identifiant les raies spécifiques sur un spectre X d'identifier les éléments constitutifs (Johansson & Johansson 1976). Ce principe est utilisé pour différentes techniques comme le MEB ou la microsonde électronique vue précédemment.

La technique PIXE repose donc sur la détection de rayonnements X dans une gamme entre 1 et 20keV pour un faisceau incident de 3.6MeV. Ce faisceau permet une bonne sensibilité pour les éléments dont le numéro atomique est supérieur à 11. Dans le cas des éléments légers, la désexcitation est sous la forme de l'éjection d'un électron d'Auger et non l'émission d'un rayonnement X. Pour avoir une bonne sensibilité des raies L de l'iode et du xénon ainsi que les raies K pour les éléments où $Z < 40$, les analyses ont été réalisées à 2MeV. Dans ce cas-ci, il se produit un évasement du faisceau dans l'échantillon, sous la forme d'une poire d'évasement. La profondeur analysée dépend de l'énergie incidente, il est donc important de vérifier que les échantillons sont bien homogènes sur toute la profondeur de l'analyse.

L'échantillon est placé dans la chambre de façon perpendiculaire au faisceau. Le détecteur X de type Silicium Lithium se trouve à 45° du faisceau (Figure 2-27) (Khodja et al. 2001). Afin de protéger le détecteur X, un écran en mylar de $75\mu\text{m}$ est placé devant. Il permet d'atténuer les contributions des éléments majeurs et le fond de faible énergie, d'atténuer des éléments légers comme Si et Al et de stopper d'éventuels protons rétrodiffusés.

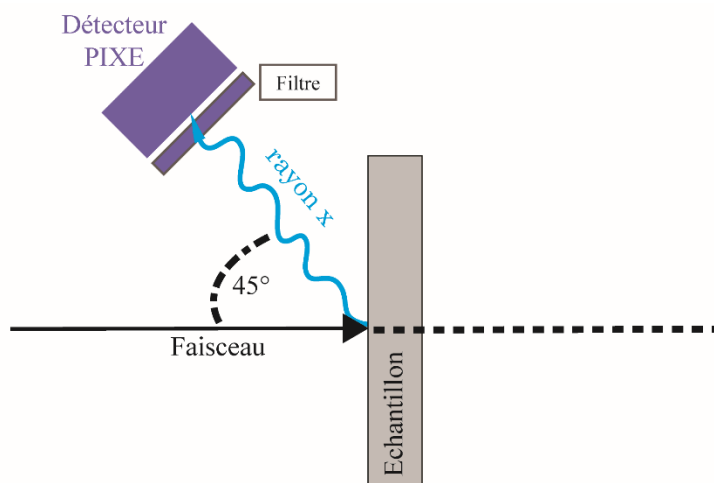


Figure 2-27 : Configuration pour l'analyse PIXE.

Il faut adapter la durée de l'acquisition au signal obtenu qui dépend de la concentration de l'élément étudié. Dans le cadre de notre étude, les mesures ont duré entre 1/2h et 1h.

2.4.4.5 ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis)

Cette méthode est basée sur la collision élastique d'une particule incidente avec un noyau plus léger. La collision provoque, par transfert d'énergie, l'expulsion du noyau léger (Figure 2-28). Le spectre enregistré est donc directement dépendant de la particule légère analysée.

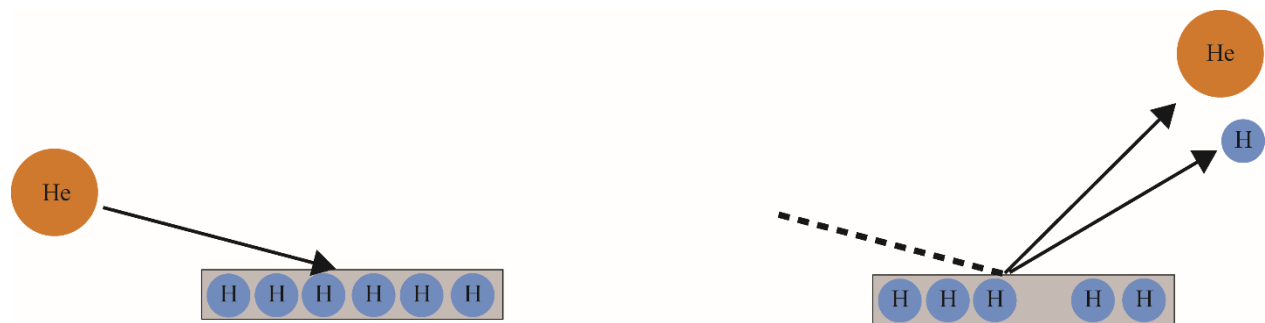
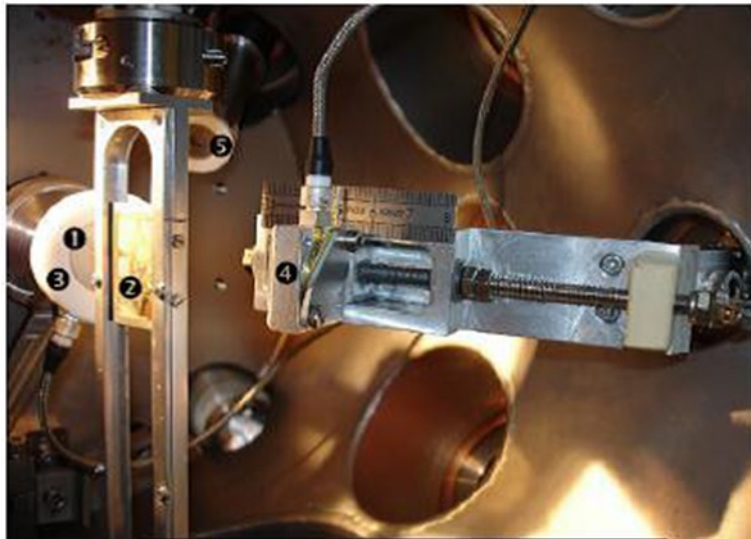


Figure 2-28 : Schématisation du processus ERDA.

Pour la mesure de l'hydrogène dans des matériaux géologiques (Raepsaet et al. 2008; Bureau et al. 2009), on utilise un faisceau de $^4\text{He}^+$ avec une énergie de 3MeV dans une configuration spécifique (Figure 2-29). Dans le cas des échantillons géologiques, ces derniers sont considérés comme épais (plusieurs centaines de micromètre d'épaisseurs). Les mesures sont réalisées en mode rasant c'est-à-dire que la cible est inclinée de 15° par rapport à la direction du faisceau incident. Le détecteur protégé par un écran l'aluminium de $15\mu\text{m}$ est placé à 30° par rapport à la cible (Figure 2-29). Cette protection est nécessaire pour arrêter les particules α et ne sélectionner que les protons provenant de l'échantillon. Ce mode rasant provoque un élargissement du faisceau dans la direction parallèle au faisceau. Pour un faisceau de $4\times 4\mu\text{m}$, la surface d'analyse est de $16\times 4\mu\text{m}$. On procède toujours par cartographies avec un balayage de haute fréquence (200 Hz) pour éviter d'endommager et de déshydrater l'échantillon.

a-



b-

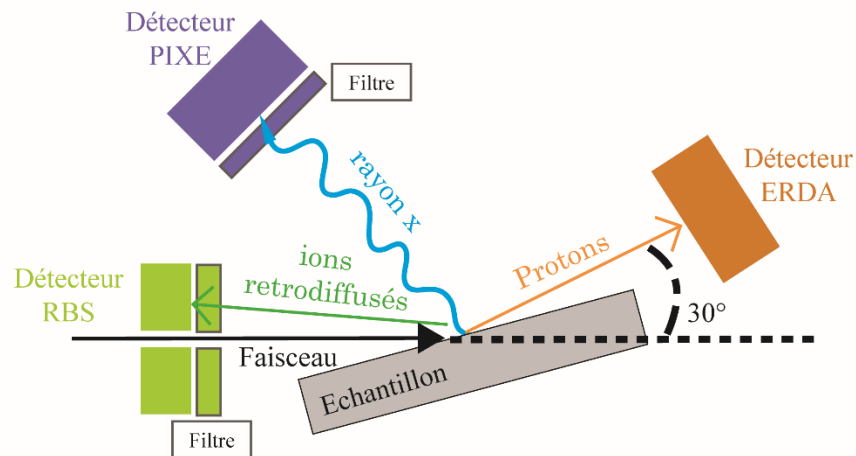


Figure 2-29 : Configuration pour les mesures ERDA :

a- Photographie à l'intérieur de la chambre (Raepsaet et al. 2008)

(1) faisceau incident, (2) échantillon cible, (3) Détecteur RBS, (4) détecteur des particules chargées, (5) détecteur.

b- Configuration pour les analyses ERDA en position tiltée avec les autres détecteurs PIXE et RBS.

Du fait de la rotation de la cible, il n'est pas possible de mesurer la charge. On utilise donc les analyses RBS. En connaissant la composition de la matrice de l'échantillon, elles permettent le calcul de la charge (Chapitre 3- partie 3.2.3). Cette charge est ensuite réintroduite dans le traitement du spectre ERDA pour obtenir la teneur en H dans la cible (Raepsaet et al. 2008; Bureau et al. 2009).

Chapitre 3. TRAITEMENT DES DONNÉES

Le chapitre suivant présente les traitements des données de diffractions aux rayons X obtenues sur les lignes de rayonnements synchrotron et des données obtenues par analyse par faisceaux d'ions à la microsonde nucléaire.

3.1 TRAITEMENT DES DONNÉES DE DIFFRACTION DE RAYONS X

3.1.1 MÉTHODOLOGIE

Lors des expériences de diffraction de rayons X, nous pouvons obtenir deux types de signaux différents : en dispersion d'angle ou en dispersion d'énergie.

Dans le premier cas, nous obtenons le signal diffracté à l'aide d'une plaque image. Les données extraites de cette plaque sont sous la forme d'un diffractogramme dit classique : l'intensité en fonction de l'angle de diffraction. Dans le second cas, nous obtenons une succession de spectres de l'intensité en fonction de l'énergie pour une succession d'angles choisis.

Les données brutes enregistrées sont utilisées pour extraire les données de diffractions. Ces dernières doivent être traitées sous la forme de diffractogramme dans le but d'obtenir des informations sur la structure du silicate liquide.

Ce traitement se réalise en deux étapes majeures (Figure 3-1) :

- L'extraction du diffractogramme à partir des données brutes.
- Le calcul des fonctions de structures à partir du signal de l'échantillon.

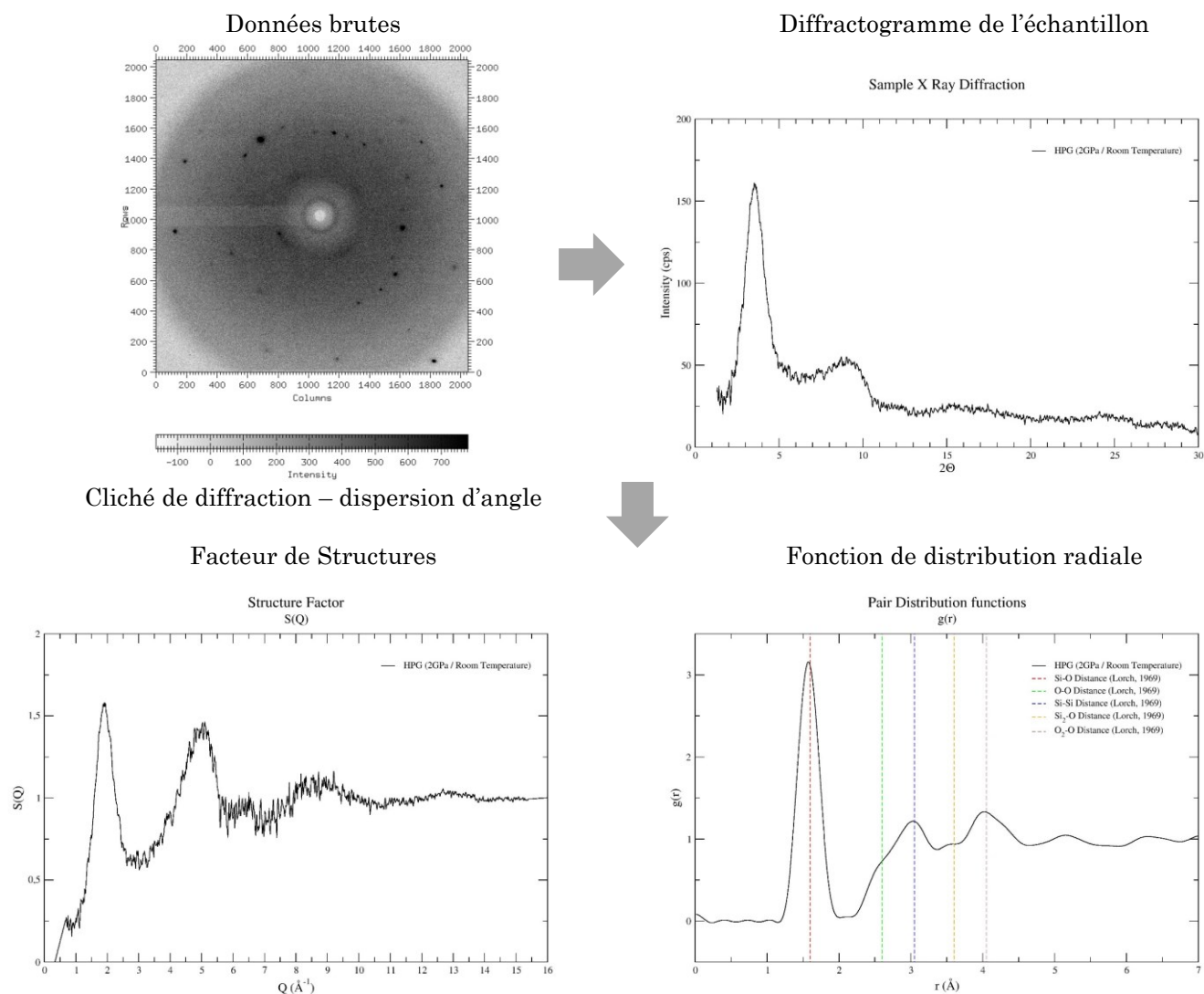


Figure 3-1 : Représentation des étapes du traitement de données de diffraction de rayon X.

3.1.2 DE LA DONNÉE BRUTE AU SPECTRE INTÉGRÉ

La différence principale entre les deux types de données brutes acquises lors des mesures de diffraction X est la façon d'extraire la donnée pour obtenir le signal de l'échantillon diffracté. Une fois le signal obtenu, il est traité de manière identique avec le même formalisme.

3.1.2.1 Diffraction en dispersion d'angle

Nous avons utilisé la technique de dispersion d'angle lors de deux sessions synchrotrons (Chapitre 2 - partie 2.3.1) pour l'étude de l'incorporation du xénon dans les silicates liquides (Chapitre 4).

3.1.2.1.1 De la plaque image au diffractogramme

Pour une meilleure présentation du traitement, toutes les données présentées dans les figures de ce chapitre sont celles de l'échantillon haplogranitique témoin de référence (P3), à température ambiante et à pression de 3.5GPa.

Calibration du détecteur

Nous obtenons le diffractogramme par l'intégration du cliché à l'aide des paramètres géométriques du montage (la distance détecteur-échantillon) et ceux de la ligne (la longueur d'onde, les caractéristiques du détecteur) sur laquelle nous réalisons l'acquisition des données. Pour obtenir les paramètres de géométrie, c'est-à-dire la distance détecteur-échantillon, nous réalisons, à chaque début de session synchrotron et à chaque modification du montage, une calibration à l'aide d'une poudre de CeO_2 (Figure 3-2).

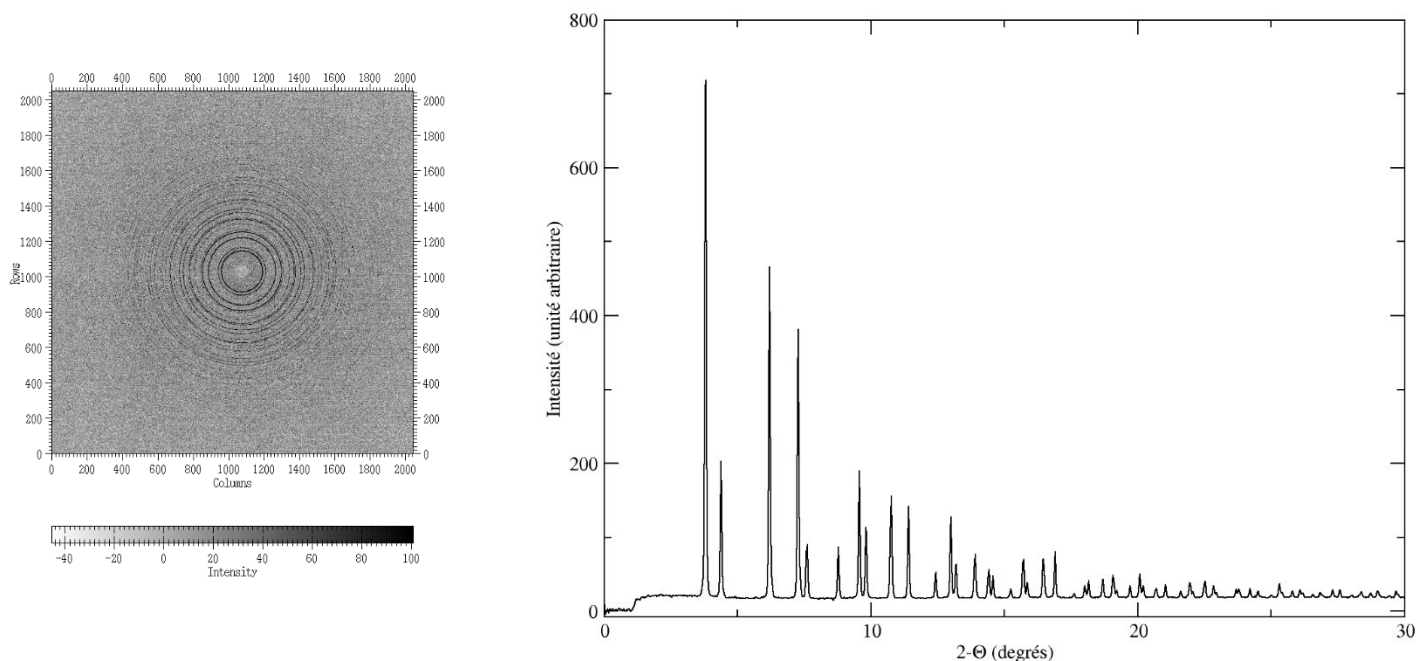
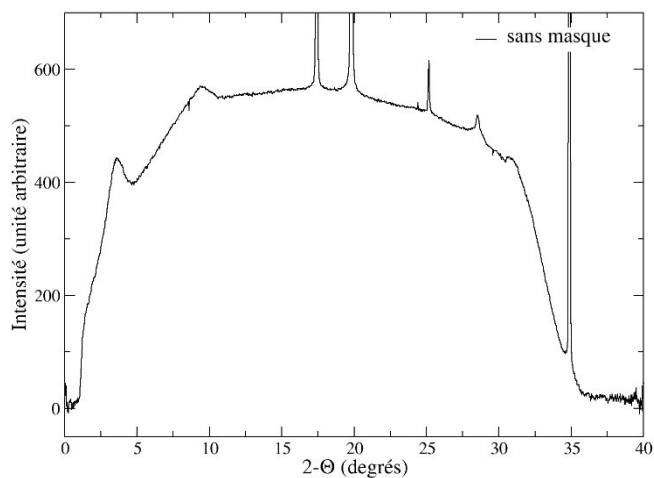
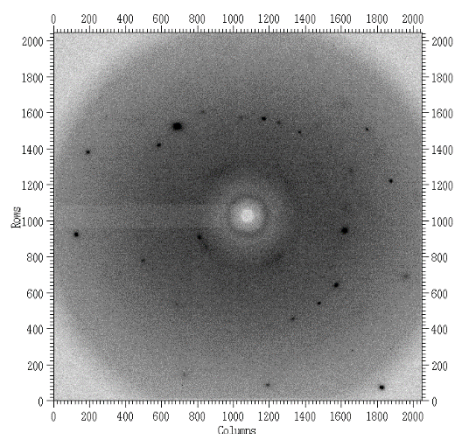


Figure 3-2 : Cliché et diffractogramme du calibrant de l'expérience à Petra III.

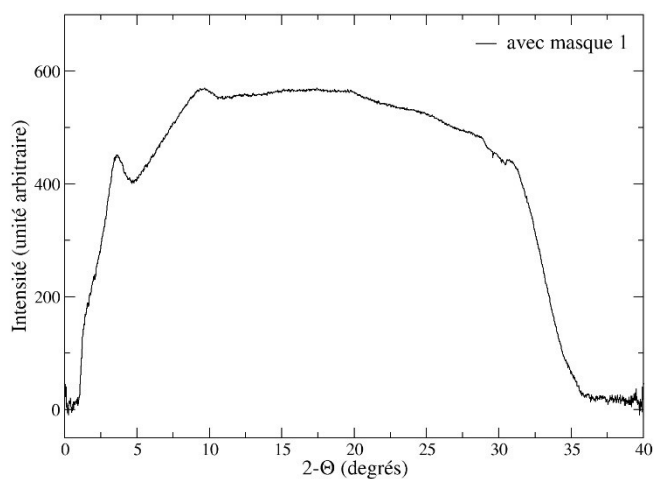
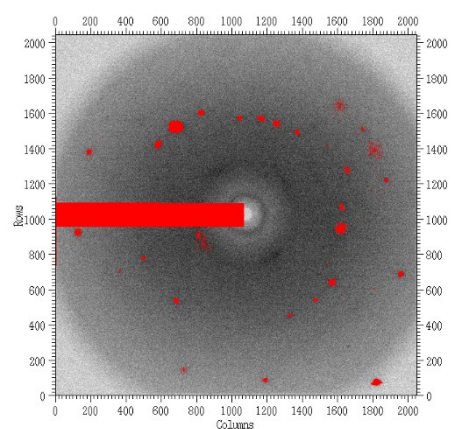
Nettoyage du cliché

Le cliché obtenu peut présenter de nombreux signaux parasites tels que les pics de diffractions des diamants, la géométrie des cellules (Figure 3-3-a). Il est possible de masquer les pics parasites (Figure 3-3-b). L'ouverture limitée des sièges en carbure de tungstène de la cellule ($\sim 80^\circ$) implique une coupure de signal à partir d'un angle ($1/2$ ouverture des sièges). Un masque peut permettre une coupure nette à cet angle (Figure 3-3-c).

a- sans masque



b- masque 1 : pics des diamants et beam stop



c- masque 2 : géométrie de la cellule

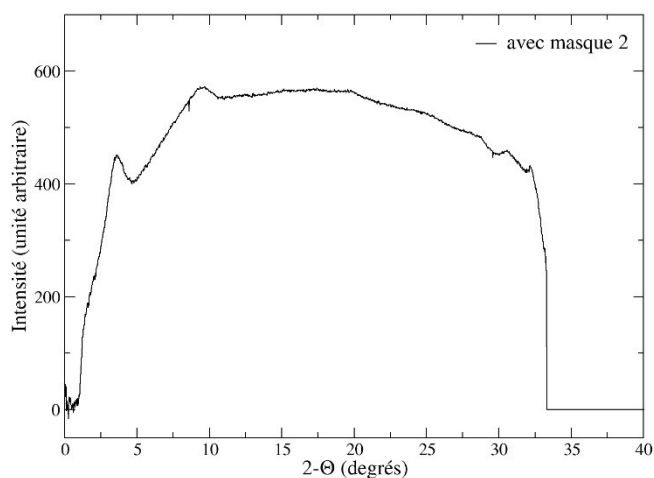
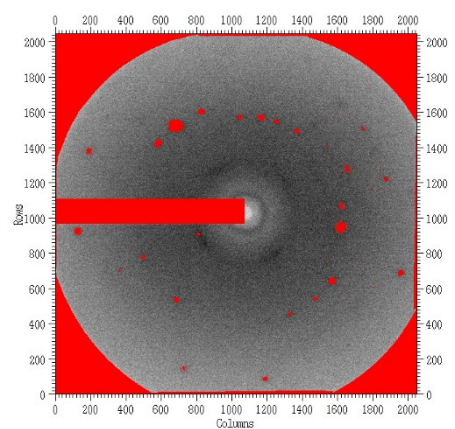


Figure 3-3 : Clichés de diffractions des rayons x et les différents masques et leurs spectres intégrés :
a- Sans modification.
b- Corrections des pics de diffraction des diamants et masque du beam stop.
c- Correction de la géométrie de la cellule.

A l'aide de masques sur le cliché, nous pouvons obtenir un signal propre qui représente le signal de l'échantillon et de son environnement.

3.1.2.1.2 Préparation du diffractogramme

La plaque image ainsi traitée est intégrée pour obtenir les diffractogrammes à l'aide d'un logiciel, ici Fit2D© (Hammersley et al. 1996). Le diffractogramme obtenu présente des artefacts ainsi que différentes contributions.

Coupure signal

Malgré la présence des masques lors des intégrations, le diffractogramme présente des artefacts au niveau de ses extrémités. Aux petits angles, la jonction entre le faisceau direct et le signal diffracté provoque un saut d'intensité. De même, au niveau de la terminaison, le signal est atténué (Figure 3-4). Il y a deux cas possibles : soit le masque permet une coupure nette, soit l'atténuation est lente sur une gamme d'angles importants. Le masque introduit également des artefacts de plus faibles amplitudes comme par exemple le saut d'intensité autour de $29^\circ 2\theta$ (Figure 3-4).

Lors du traitement, cette coupure terminale jouera un rôle important, il faut donc couper le signal avant cette diminution.

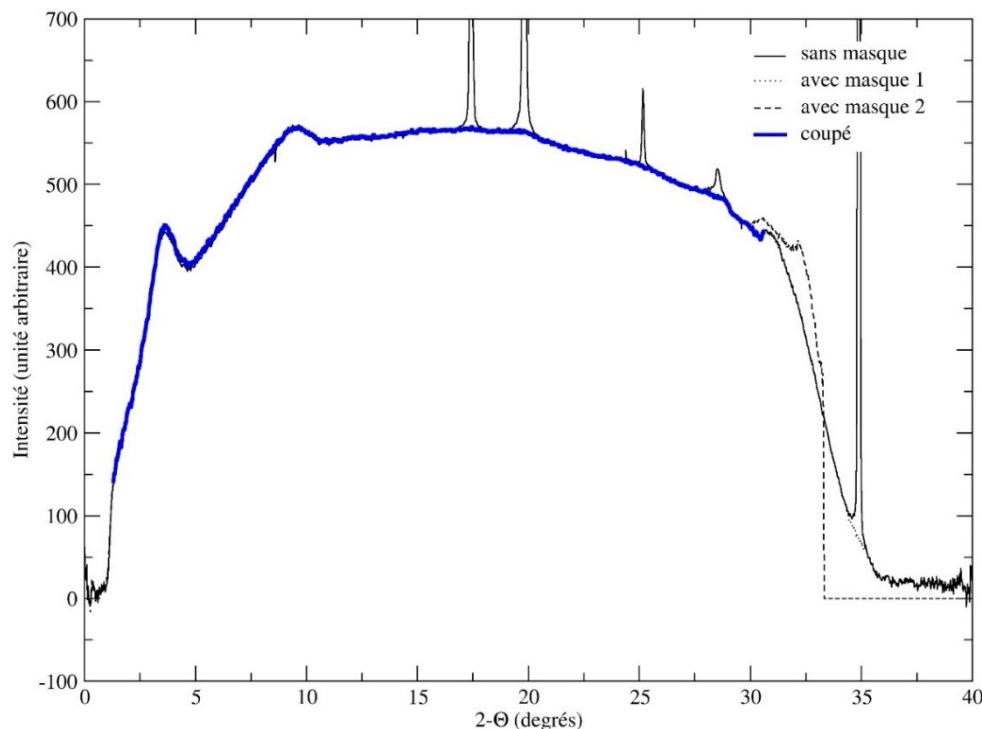


Figure 3-4 : Diffractogramme extrait après coupure.

Nous obtenons des diffractogrammes coupés dont la gamme d'angle se situe entre 1.3° et $29.3^\circ \pm 0.8$ (Figure 3-4). L'angle de terminaison dépend de l'expérience et de la cellule utilisée.

Contribution de l'environnement

Le signal obtenu est la somme de signaux issus de différentes contributions (Figure 3-5). En effet, le signal mesuré $I_m(Q)$ est la somme du signal de l'échantillon et celui de l'environnement. Cet environnement, assimilable à un bruit de fond, est dû au signal de diffraction inélastique (Compton) de l'échantillon et des diamants.

Le signal mesuré peut être traduit par l'équation (Eggert et al. 2002) :

$$I_{ech}(Q) = I_m(Q) + aI_{bkgd}(Q) \quad (\text{E - 3-1})$$

Où :

- I_m est le signal mesuré,
- I_{ech} le signal de l'échantillon,
- I_{bkgd} le signal de l'environnement,
- a est une constante.

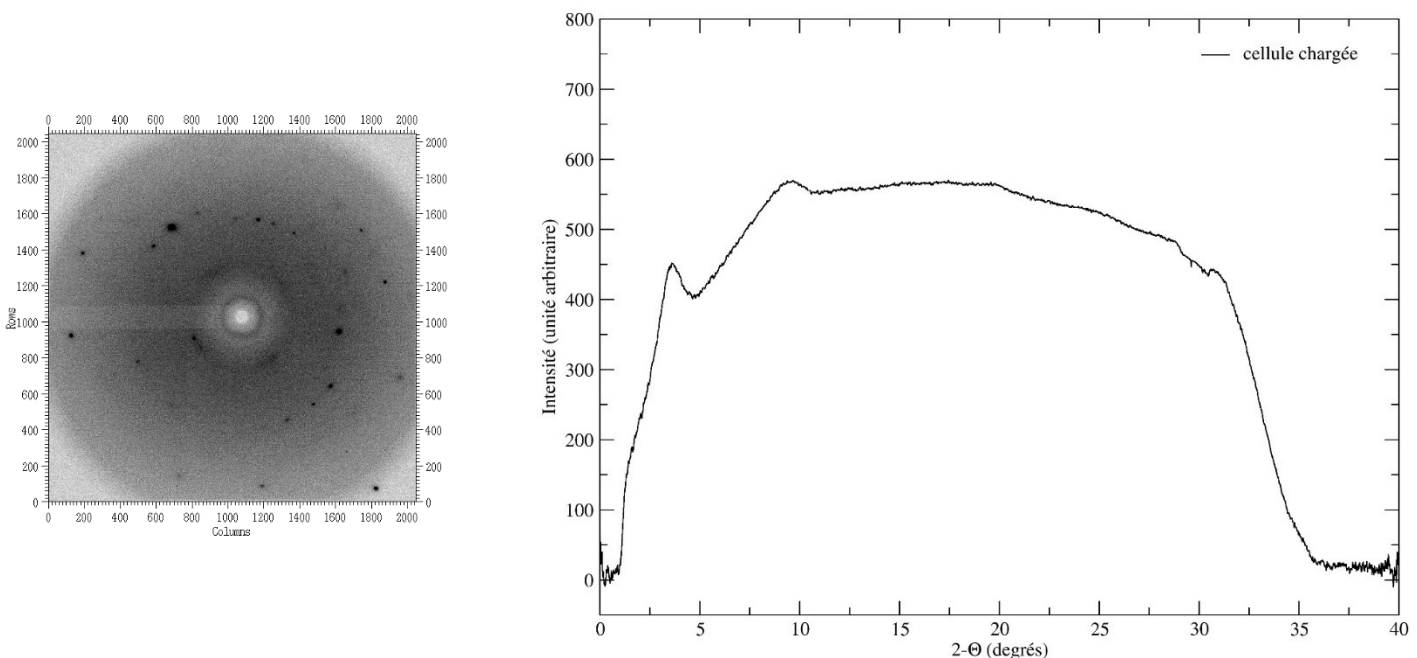


Figure 3-5 : Cliché non modifié et diffractogramme propre du signal mesuré.

Le signal de l'échantillon peut être obtenu par la soustraction du signal de l'environnement à celui mesuré. Dans ce but, nous avons pris une série de clichés de diffraction de rayon X des cellules à vide dans les mêmes conditions que celles des expériences (Figure 3-6).

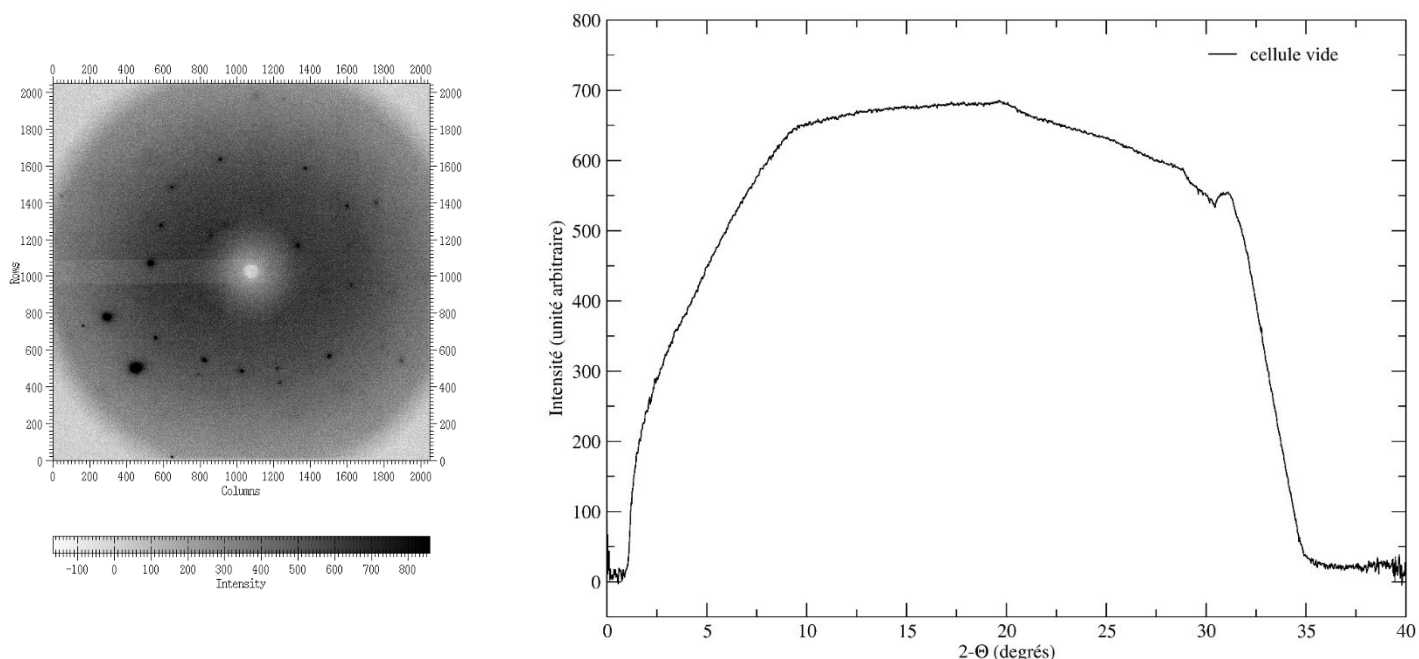
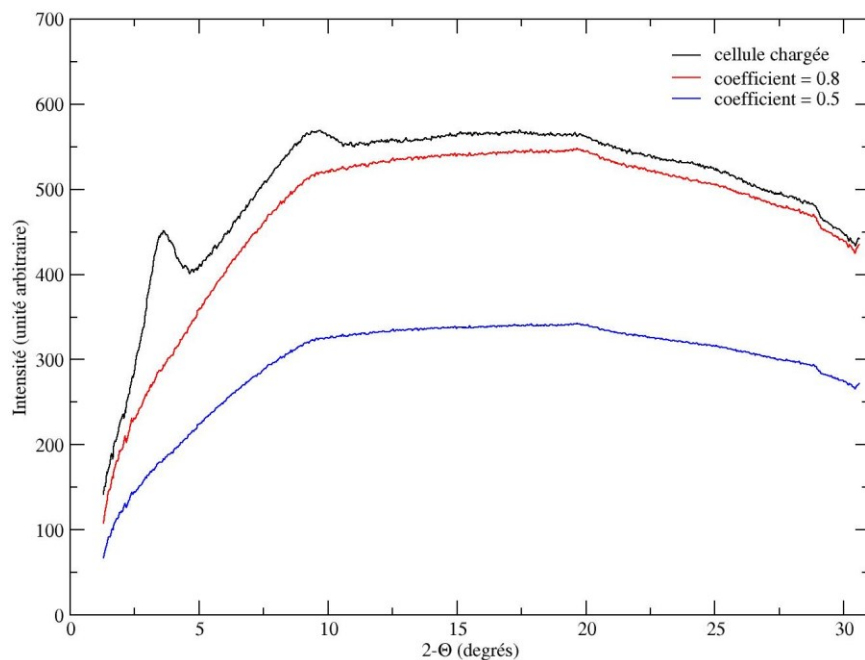


Figure 3-6 : Cliché non modifié et diffractogramme propre correspondant à l'environnement (cellule vide).

Les clichés obtenus présentent, les uns par rapport aux autres, des variations d'intensité, souvent dues à la quantité de matière analysée. Par conséquent, la constante a varie d'un diffractogramme à un autre. Nous déterminons la valeur de la constante a pour chacun des clichés de façon empirique.

Cet ajustement du signal du bruit de fond est très important. Un coefficient trop faible donnera un signal où la composante de l'environnement sera encore présente (Figure 3-7-a et b – cas bleu avec un coefficient de 0.5). Dans ce cas, la fonction de distribution radiale obtenue sera convoluée par des artefacts (Figure 3-7-c). Le coefficient est choisi pour qu'à forts angles, au delà de $32^\circ 2\Theta$, la différence entre les deux signaux soit proche de 0 (Figure 3-7 – cas rouge avec un coefficient de 0.8).

a-



b-

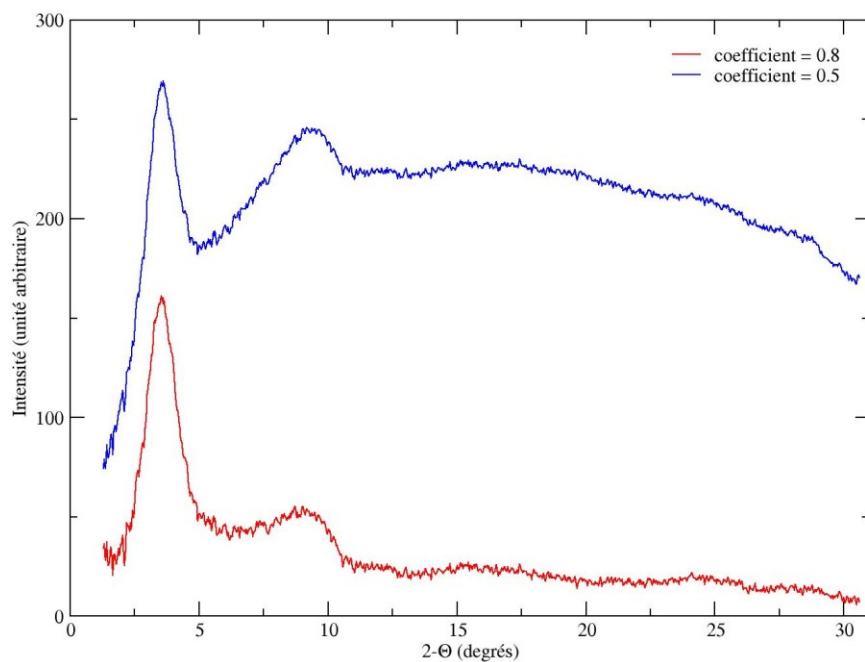


Figure 3-7 : Étude des coefficients pour le bruit de fond :

a- diffractogrammes de la cellule chargée et de l'environnement.

b- diffractogrammes soustraits.

En rouge $b=1$, supérieur au diffractogramme de la cellule chargée.

En bleu, $b=0.5$, très inférieur au diffractogramme de la cellule chargée.

c-

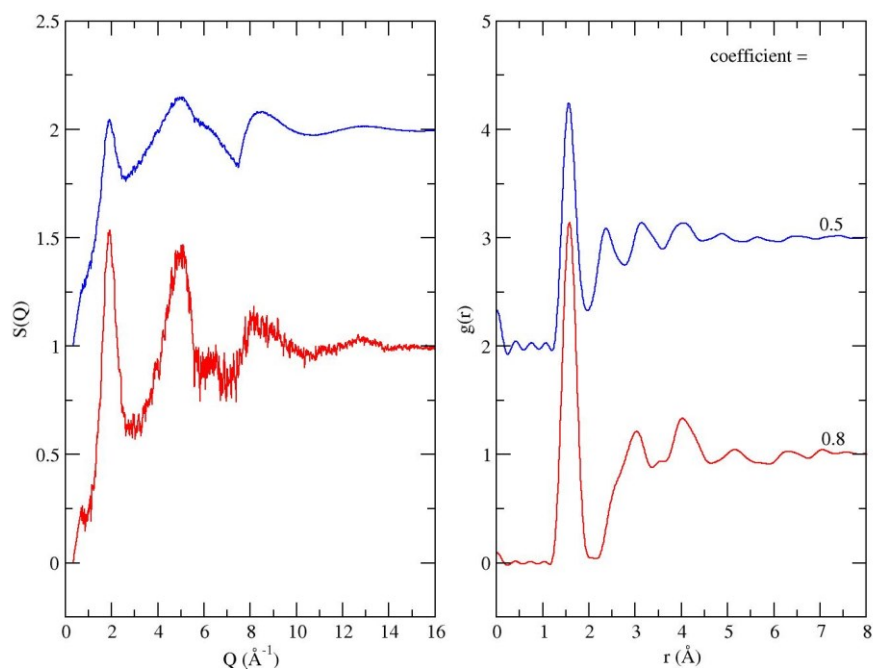


Figure 3-7: Étude des coefficients pour le bruit de fond :

c- Fonctions de structures (partie 3.1.3).

En rouge $b=1$, supérieur au diffractogramme de la cellule chargée.

En bleu, $b=0.5$, très inférieur au diffractogramme de la cellule chargée.

Le spectre de diffraction ainsi obtenu est la donnée de base utilisée pour le traitement du signal et pour obtenir les fonctions de structure.

3.1.2.2 Par dispersion d'énergie

Les principes de cette méthode et les différents formalismes associés sont présentés dans de nombreux articles (Egami 1978; Nishikawa & Iijima 1984; Hosokawa et al. 1991; Yamada et al. 2011). Nous avons appliqué le formalisme et la démarche utilisés sur la ligne de faisceau 16BM-B HPCAT à l'aide de leur logiciel EDXD développé.

Pour une meilleure présentation du traitement, toutes les données présentées en figures sont celles de l'analyse du basalte d'arc de référence à 1600°C et 4.9GPa (Basalte d'arc + 2pds% d'H₂O).

L'acquisition des données par dispersions d'angles permet d'obtenir une série de spectres présentant l'intensité mesurée en fonction de l'énergie. Cette série est prise à différents angles 2θ (Figure 3-8 et Tableau 3-1).

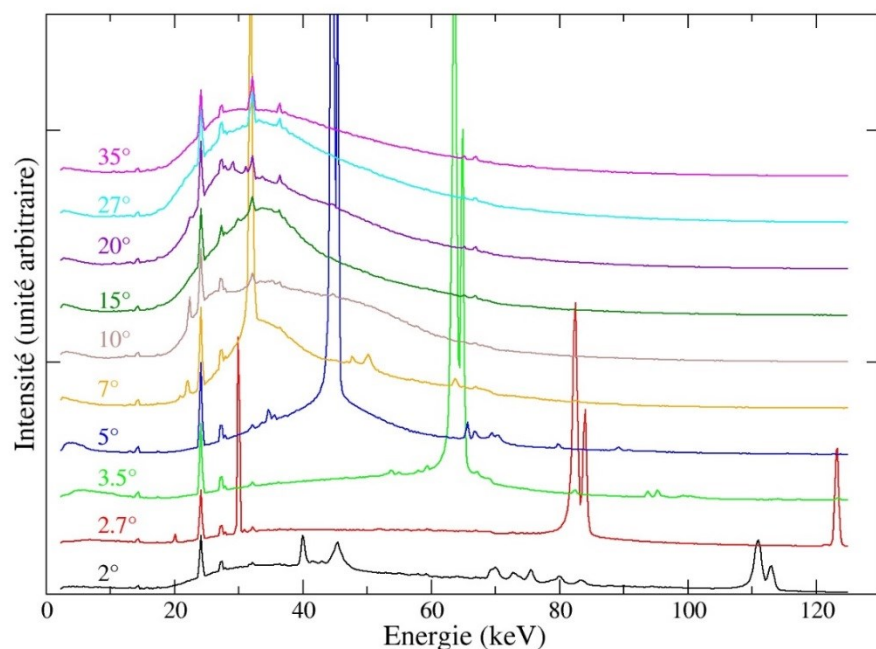


Figure 3-8 : Série des spectres de diffractions des rayons x par dispersions d'angles.

20	Temps d'acquisition (s)
2	900
2.7	900
3.5	1000
5	900
7	900
10	1000
15	1000
20	1100
27	1200
35	1400

Tableau 3-1 : Conditions des spectres.

Les spectres de diffractions bruts présentent des pics de diffraction parasites (Figure 3-8 et Figure 3-9). Ces pics sont issus de la diffraction de l'environnement et du milieu transmetteur de pression. Ces pics sont nettoyés manuellement. Pour cela, nous avons effectué un nettoyage en 3 étapes : (1) les pics ont été effacés du spectre ; (2) à l'aide d'un polynôme du 4^{ème} ordre, nous avons interpolé les sections manquantes ; et (3) nous avons rassemblé les parties du spectre non touchées avec ces sections interpolées (Figure 3-9).

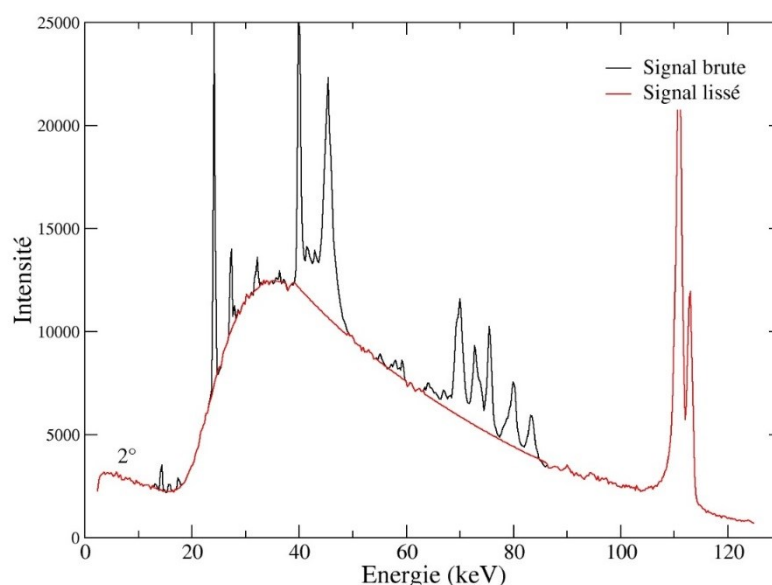


Figure 3-9 : Signal brute et le spectre lissé après nettoyage – cas du spectre à 2°.

La fonction de structure $S(q)$ obtenue par le logiciel est introduite dans notre formalisme de traitement de données pour effectuer la normalisation et obtenir la fonction de distribution de paires.

3.1.3 FORMALISME DU TRAITEMENT DU SIGNAL COHÉRENT DE DIFFRACTION

Il existe différents types de formalismes pour décrire le traitement des données de diffraction sur les liquides et amorphes (e.g. Eggert et al., 2002; Fischer et al., 2006).

On définit :

- Le vecteur d'onde q $q = f(2\theta)$ (E - 3-2) :

$$q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \quad (\text{E - 3-2})$$

Où :

- θ est l'angle de diffraction,
- λ est la longueur d'onde du faisceau.

- Et le facteur de structure $S(q)$ (E - 3-3) pour les liquides polyatomiques comme :

$$S(q) = \frac{\alpha I_{ech}(q)}{Z^2 f(q)^2} \quad (\text{E - 3-3})$$

Où :

- $I_{ech}(q)$ est le signal de l'échantillon en fonction du vecteur d'ondes,
- Z est le nombre atomique moyen.
- $f(q)$ est le facteur de forme effectif,
- α est le facteur de normalisation.

Le nombre atomique moyen est donné par la somme des numéros atomiques Z_i des atomes i présents proportionnels à leurs concentrations χ_i (E - 3-4).

$$Z = \sum_i \chi_i Z_i \quad (\text{E - 3-4})$$

Où :

- Z est le nombre atomique moyen,
- χ_i est la proportion de l'élément i ,
- Z_i est le nombre atomique de l'élément.

Le facteur effectif de forme (E - 3-5) est la somme des facteurs de forme $f_i(q)$ (Hajdu 1972; Hubbell et al. 1975) de tous les atomes i présents :

$$f(q) = \frac{\sum_i \chi_i f_i(q)}{Z} \quad (\text{E} - 3-5)$$

Où :

- Z est le nombre atomique moyen,
- χ_i est la proportion de l'élément i ,
- f_i est le facteur de forme de l'élément.

Le facteur de structure doit être normalisé par rapport au facteur de forme des atomes présents dans le liquide. Pour cela, nous utilisons la normalisation de Krogh Moe Norman (Norman 1957; Krogh-Moe 1956) (E - 3-6).

$$\alpha = \frac{-2\pi n + \int_0^{q_{max}} \left(\frac{\sum I_{incoh}(q)}{Z^2 f^2(q)} + S_{\infty} \right) q^2 dq}{\int_0^{q_{max}} \left(\frac{\sum I_{coh}(q)}{Z^2 f^2(q)} + S_{\infty} \right) q^2 dq} \quad (\text{E} - 3-6)$$

Où :

- q_{max} est le vecteur d'onde expérimental maximal,
- n est la densité atomique définie par $n = \frac{\rho N_a}{M}$, avec N_a le nombre d'Avogadro, ρ la densité massique et M la masse molaire de l'échantillon,
- S_{∞} la valeur du facteur de structure à l'infini
- I_{incoh} et I_{coh} les signaux incohérents et cohérents de l'échantillon.

Les données sont parfois très bruitées. À partir de $10\text{\AA}^{-1}$, les oscillations provoquées par les bruits de fond entraînent des artefacts sur la fonction de structure $S(q)$. Par conséquent, lors des transformées de Fourier, la fonction de distributions de paires présente des oscillations très fortes. Pour diminuer ces effets de terminaisons, nous introduisons un facteur correctif dans le calcul. Il existe plusieurs types de facteurs correctifs (Skinner et al. 2013; Eggert et al. 2002). Pour notre part, nous introduisons le facteur correctif dans l'équation du facteur de structure (E - 3-7).

$$M(q) = e^{(-3q - q_{max})/q_{min}} \quad (\text{E} - 3-7)$$

Où :

- q_{min} est le vecteur d'onde à partir duquel s'applique la correction.

En utilisant le théorème de l'intégrale de Fourier sur $S(q)$, nous obtenons la fonction de distributions (E - 3-8) et la fonction de distribution de paires $g(r)$ (E - 3-9) :

$$F(r) = 4\pi[n(r) - n_0] = \frac{2}{\pi} \int_0^{q_{max}} q(S(q) - S_{\infty}) \sin(qr) dq \quad (\text{E} - 3-8)$$

$$g(r) = 1 + \frac{1}{4\pi r n_0} \int_0^{q_{max}} q(S(q) - S_\infty) \sin(qr) dq \quad (\text{E - 3-9})$$

Où :

- $n(r)$ est la densité en tout point,
- n_0 est la densité initiale,
- Q_{max} est le vecteur maximal,
- S_∞ la valeur du facteur de structure à l'infini,
- r est la distance en Å.

Une procédure itérative permet de calculer les fonctions et de soustraire le bruit à grande longueur d'onde apparaissant, lors des transformées de Fourier sur la fonction de distribution $F(r)$.

La procédure prend en compte plusieurs types d'erreurs tels que l'erreur d'échelle du bruit de fond, celle du facteur de forme moléculaire et dans le facteur de normalisation. On définit r_{min} (E - 3-10) qui est la distance interatomique minimale entre deux atomes. Par conséquent sur cette distance, $g(r) = 0$ et les oscillations sont provoquées par les erreurs présentées ci-dessus.

Les différentes contributions peuvent être extraites de la fonction $F(r)$:

$$r < r_{min} \text{ alors } g(r) = 0 \text{ donc } F(r) = -4\pi r n_0 \quad (\text{E - 3-10})$$

Il est possible de définir l'erreur de $F(r)$, $\Delta F(r)$ (E - 3-11) :

$$\Delta F(r) = F(r) + 4\pi r n_0 \quad (\text{E - 3-11})$$

Cette erreur est alors soustraite au facteur de structure (E - 3-13). Nous recalculons un nouveau facteur de distribution de paires ainsi qu'une nouvelle fonction de distribution (E - 3-14) et (E - 3-12). Il est possible d'itérer cette démarche plusieurs fois.

Il est possible de résumer le procédé en trois équations :

$$F_i(r) = \frac{2}{\pi} \int_0^{Q_{max}} Q(S(q) - S_\infty) \sin(qr) dq \quad (\text{E - 3-12})$$

$$\Delta F_i(r) = F_i(r) + 4\pi r n_0 \quad (\text{E - 3-13})$$

$$S_{i+1}(q) = S_i(q) \left[1 - \frac{1}{Q S_\infty} \int_0^{r_{min}} \Delta F_i(r) \sin(qr) dr \right] \quad (\text{E - 3-14})$$

La convergence de cette technique est très rapide, de l'ordre de cinq itérations (Figure 3-10). Pour une meilleure précision, nous choisissons d'arrêter la procédure à la vingtième itération.

Cette procédure est également utilisée pour déterminer la densité atomique.

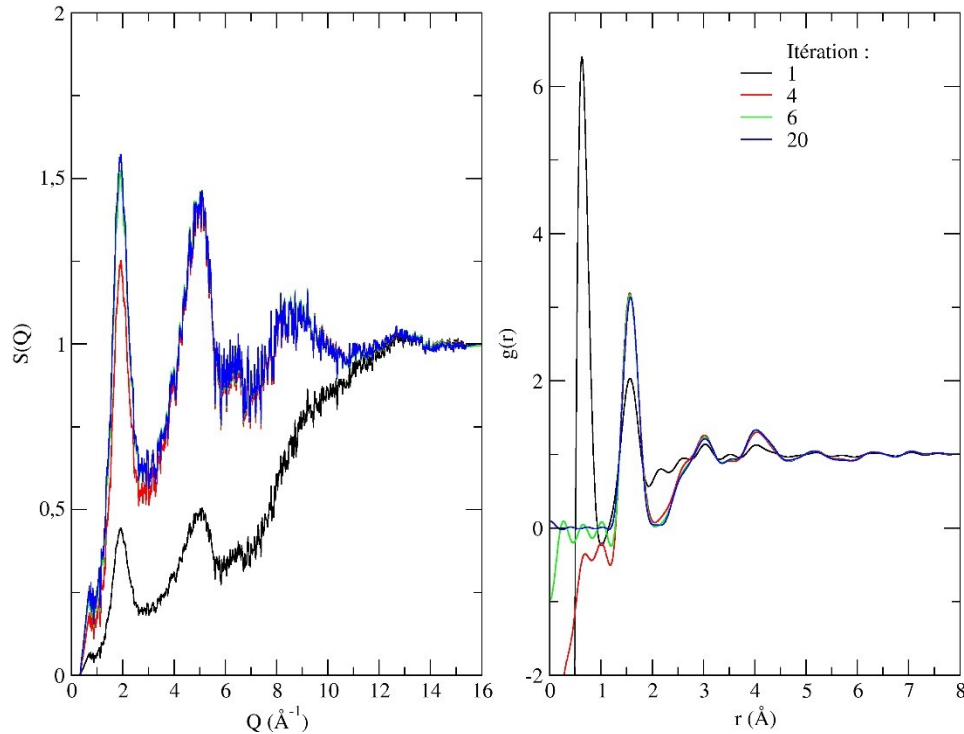


Figure 3-10 : Fonction de structure $S(q)$ et Fonction de distribution de paires $g(r)$ à différentes itérations (Échantillon : HPG à 3.5GPa).

3.1.4 INFORMATIONS STRUCTURALES OBTENUES

3.1.4.1 La fonction de distribution de paires : Ordre à courte distance

La fonction de distribution de paires $g(r)$ calculée décrit l'ordre à faible distance des amorphes et liquides. C'est un cas particulier de la fonction de corrélation de paires dépendante du temps $G(r,t)$ qui donne le nombre moyen d'atomes dans un volume dv au temps t situé à une distance r d'un atome d'origine à l'instant $t = 0$. $g(r)$ est appelé également fonction de corrélation de paires atome-atome statique ou instantanée. Pour simplifier, cette fonction donne la probabilité qu'un atome se trouve à une distance r d'un autre. Elle donne de nombreuses informations telles que la distance et le nombre de coordination.

Dans les liquides, $g(r)$ tends vers 1 dans toutes les directions de l'espace. Cependant l'ordre local provoque des oscillations de la fonction aux faibles distances. Les premiers pics correspondent aux distances moyennes des premiers et seconds voisins. Leurs nombres ainsi que les fluctuations de distances influencent l'aire et la largeur des pics (Figure 3-11).

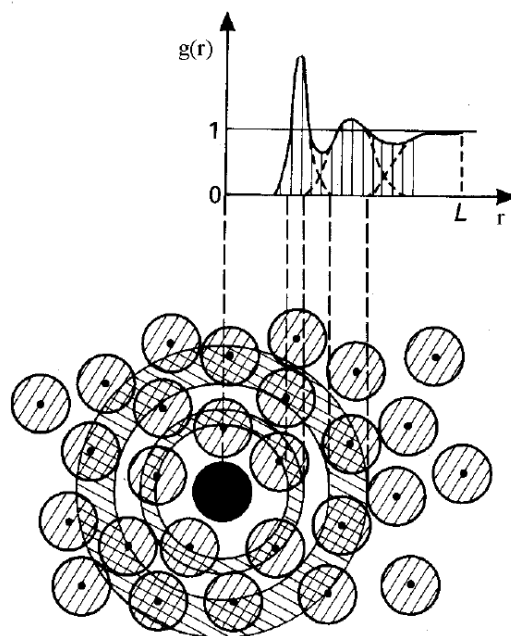


Figure 3-11 : Fonction de distribution de paires (Selon Sanloup, communication personnelle).

Les atomes situés à égale distance forment une sphère de coordination. Le nombre d'atomes de la première sphère de coordination est appelé nombre de coordination (coordination).

La fonction de distribution de paires $g(r)$ expérimentale permet donc d'obtenir les informations sur les liaisons atomiques, leurs distances ainsi que le nombre de coordination de l'élément. La fonction de paires $g(r)$ n'est pas dépendante de modèles structuraux. Cependant pour identifier la nature des liaisons, il est nécessaire d'effectuer la comparaison avec les modèles numériques ou des $g(r)$ expérimentales préexistants.

Dans le cas de l'étude de l'haplogranite, nous avons utilisé les liaisons identifiées pour le SiO_2 (e.g. Lorch, 1969) ainsi que pour des compositions semblables type rhyolite (e.g. Vuilleumier et al., 2009) (Figure 3-12). En effet, notre composition, avec une teneur en silice supérieure à 70%pds (Chapitre 2, partie 2.1.1), l'ordre au premier ordre du verre et des liquides étudiés est celle du composé SiO_2 .

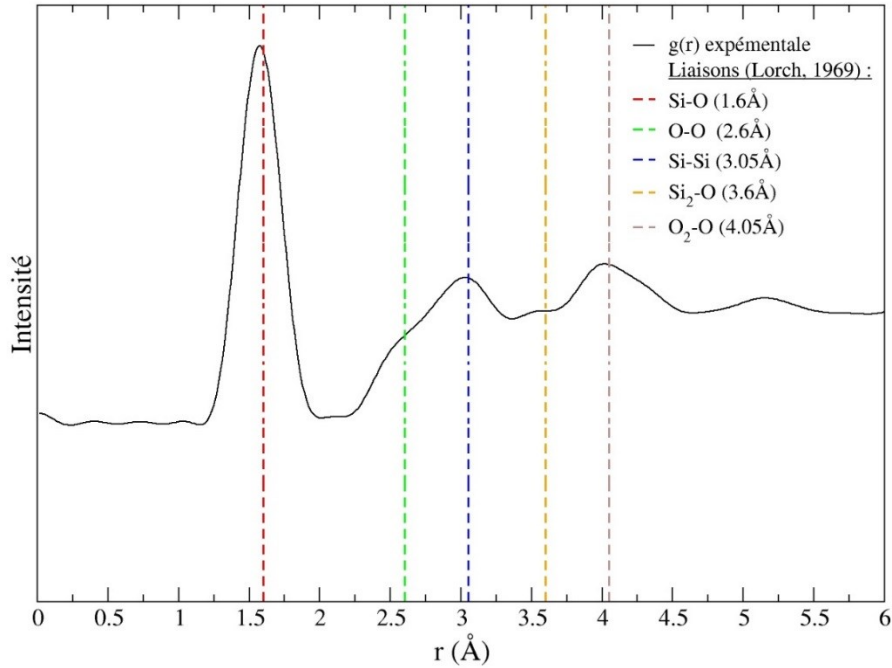


Figure 3-12 : Comparaison de la fonction de distribution de paires d'un haplogranite témoin et la structure de SiO₂ (Lorch 1969).

3.1.4.2 Estimation du nombre de coordination

La fonction de distribution de paires $g(r)$ peut être considérée comme la somme de gaussiennes où chaque gaussienne représente la contribution de chaque liaison ion-ion possible. Pour évaluer le nombre de coordination des éléments à faible distance dont le xénon, nous simulons la gaussienne expérimentale en sommant chaque contribution obtenue par l'équation (E - 3-15) :

$$g(r) = \frac{1}{nS_{\infty}} \sum_i \frac{A_i}{\sigma_i \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(r - d_i)^2}{2\sigma_i^2}\right) \quad (\text{E} - 3-15)$$

Où:

- i est la liaison ion-ion considérée,
- d_i est la distance interatomique de la liaison,
- r est la distance considérée,
- S_{∞} la valeur du facteur de structure à l'infini,
- n est la densité
- σ_i exprime le degré de désordre structural caractéristique aux liquides d'équation (E - 3-16) (Hosemann & Bagchi 1962),
- A_i est une contrainte appliquée d'équation (E - 3-17).

$$\sigma_i = k\sqrt{d_i} \quad (\text{E - 3-16})$$

Où:

- k est un paramètre ajustable typiquement entre 0.08 et 0.15 contrôlant l'étalement de la gaussienne.

$$A_i = \frac{CN_i}{\int \frac{4\pi r^2}{\sigma_i \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(r - d_i)^2}{2\sigma_i^2}\right) dr} \quad (\text{E - 3-17})$$

Où :

- CN_i est le nombre de coordination de la liaison ion-ion i considérée.

Dans notre étude, la fonction de distribution de paires $g(r)$ expérimentale de l'haplogranite est la somme des contributions des liaisons Si-O, Al-O, O-O, Si-Si, Na-O, K-O (Figure 3-13) et Xe-O lorsque l'HPG est enrichi.

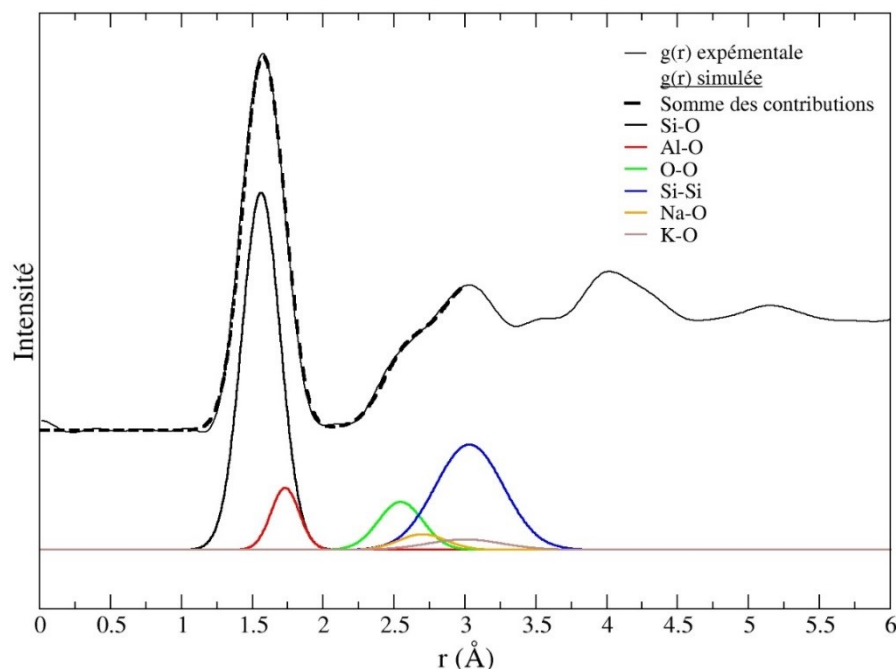


Figure 3-13 : Fonction de distribution de paires expérimentale d'un haplogranite témoin et sa fonction de distribution de paires simulée et les différentes contributions des liaisons.

Dans le but d'évaluer le nombre de coordination du xénon, nous avons considéré les contributions entre 1.6 et 2.5 Å. En effet, en terme de distance, la première liaison est la liaison Si-O à 1.6 Å. Les contributions à plus grandes distances, c'est-à-dire supérieures à 2.5 Å, représentent moins de 5% de la contribution sur le pic Xe-O. La simulation de la gaussienne est validée par la comparaison entre la $g(r)$ expérimentale et la $g(r)$ simulée entre 1 et 3 Å à l'aide de la méthode des moindres carrés (Bevington & Robinson 2003). La simulation est considérée comme acceptée lorsque le moindre carré est sous la valeur 0.3

3.2 ANALYSE DES DONNÉES QUANTITATIVES OBTENUES PAR MICROSONDE NUCLÉAIRE

3.2.1 TRAITEMENT DES DONNÉES BRUTES

Les analyses par faisceaux d'ions sont obtenues à la microsonde nucléaire. Les données sont des données quantitatives se présentant sous la forme de cartographies élémentaires pour chaque système de détection utilisé (PIXE, RBS, ERDA). Chaque pixel correspond à un point d'analyse par le faisceau de quelques micromètres de surface. On utilise plusieurs méthodes de détection simultanées. Ceci permet d'obtenir des informations à la fois sur les éléments majeurs et les éléments présents à l'état de traces. À l'aide des différentes cartographies élémentaires choisies (Figure 3-14), il est possible de vérifier l'homogénéité chimique de la zone d'étude pour distinguer les différentes phases ou détecter la présence d'impuretés et d'inclusions (Figure 3-15).

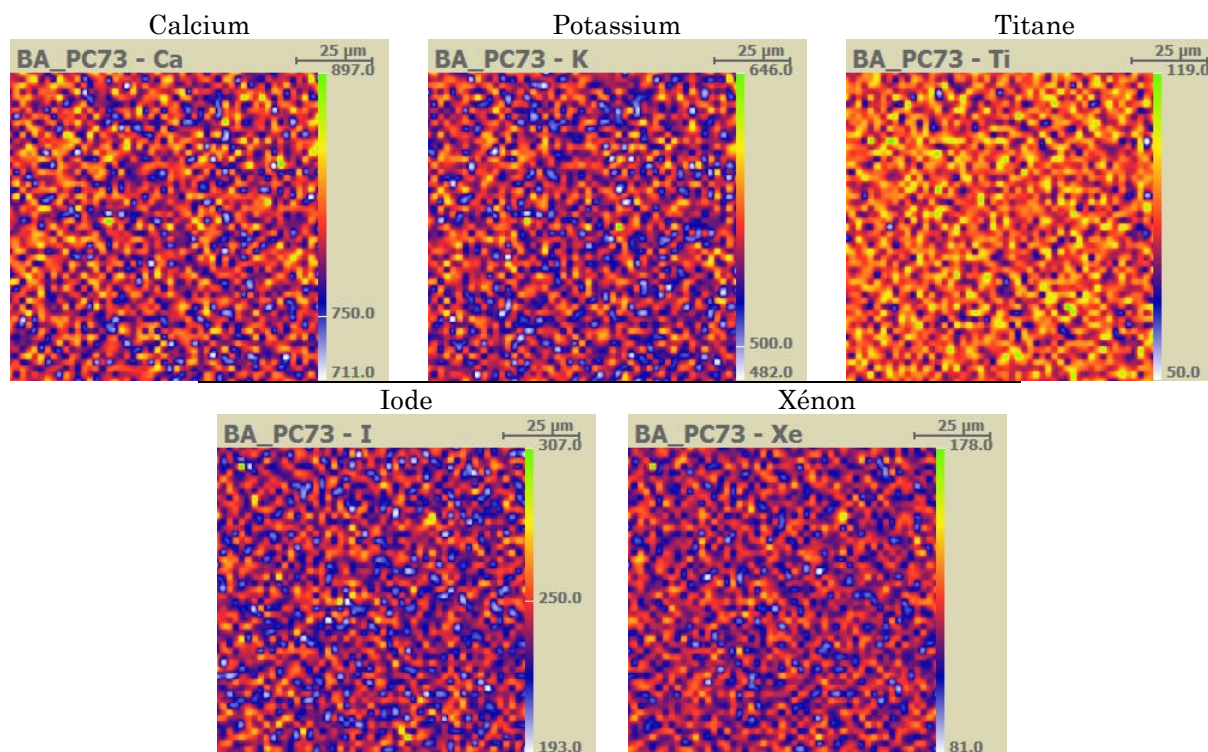


Figure 3-14 : Cartographies élémentaires (Ca, K, Ti, I et Xe) extraites des données PIXE de l'échantillon BA-PC73 (Basalte d'arc + I + Xe + 2%pds H₂O - Annexe 1- p. 215) : cas d'un échantillon homogène.

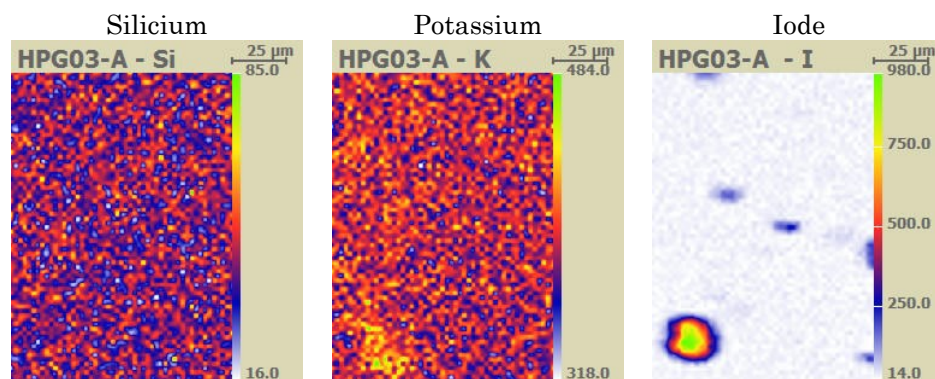


Figure 3-15 : Cartographies élémentaires (Si, K, et I) extraites des données PIXE de l'échantillon HPG03 (HPG + I + 5%pdsH₂O - Annexe 1 – p. 214) : cas d'un échantillon avec inclusions.

Le logiciel Rismin (Daudin et al. 2003) permet de traiter les cartographies. Il permet d'isoler des zones d'intérêt, par exemple correspondant à une phase dans le cas d'échantillons hétérogènes (Figure 3-16). Ces zones peuvent être ensuite reconnues et comparées avec les images MEB. Chacune des cartographies découpées ou non donne des spectres globaux correspondant à la somme des signaux de chaque pixel. Les spectres des différents signaux sont alors extraits, mis sous le bon format et utilisés pour la quantification par d'autres logiciels de traitement.

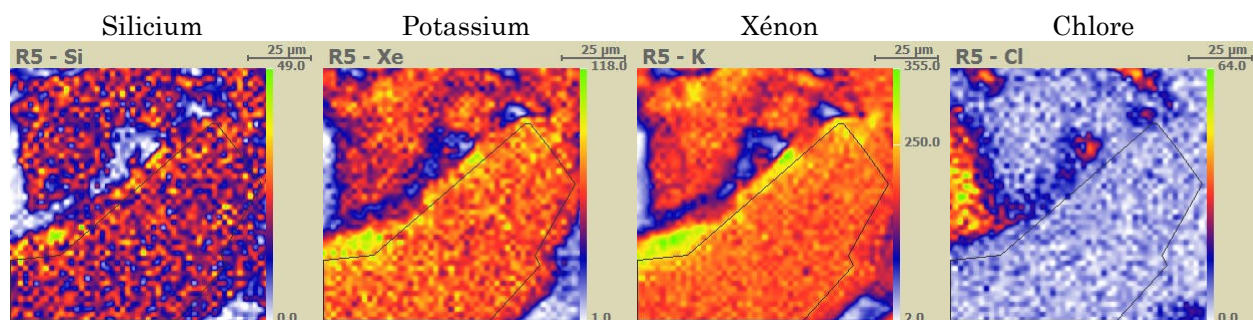


Figure 3-16 : Cartographies élémentaires (Si, K, Xe, Cl) extraites des données PIXE de l'échantillon R5 (HPG + Xe + 5%pds H₂O/ expérience synchrotron - Annexe 1 - p. 216) : cas d'un échantillon homogène dans une résine (vue par le chlore). La zone extraite est localisée par le trait noir.

3.2.2 ANALYSES DES DONNÉES PIXE

3.2.2.1 Calcul des concentrations

3.2.2.1.1 Théorie

La méthode PIXE permet d'obtenir une valeur absolue quantitative de la concentration des éléments étudiés. Cette méthode analytique quantitative repose sur la relation entre différents paramètres représentée par l'équation (E - 3-18).

$$I_z = \Omega * Q * C_z * \epsilon_z * M_z * T_z \quad (\text{E} - 3-18)$$

Où :

- I_z est l'intensité mesurée du rayonnement,
- Ω l'angle solide en stéradian, c'est à dire l'angle solide entre l'échantillon et la surface active du détecteur,
- C_z la concentration de l'élément de numéro atomique Z ,
- Q la charge mesurée,
- ϵ l'efficacité de détection,
- M_z l'intensité théorique par unité de concentration, par stéradian et μC
- et T_z la transmission des filtres interposés entre la cible et le détecteur.

Cette relation permet de calculer la concentration en éléments traces (C_z) à l'aide des paramètres de l'expérience (T_z , ϵ , Ω) les paramètres intrinsèques à l'échantillon (Z , M_z) et les paramètres de l'analyse (I_z , Q). A l'aide des paramètres, le logiciel GUPIXWIN (Maxwell et al. 1989; Maxwell et al. 1995) calcule un spectre théorique à l'aide des bases de données. Ce spectre est calculé puis comparé au spectre expérimental. La procédure d'ajustement calculé/expérimental se base principalement sur la méthode des moindres carrés non linéaire où la valeur de χ^2 (degré de liberté) (E - 3-19) doit être la plus faible possible (Bevington & Robinson 2003). Une fois les spectres ajustés, la relation permet d'obtenir la concentration à l'aide de l'aire sous le pic, c'est-à-dire la raie.

$$\chi^2 = \sum_j (Y_j - M_j)^2 * W_j \quad (\text{E} - 3-19)$$

Où :

- W_j est le poids de chaque canal du spectre,
- Y_j le spectre expérimental
- et M_j le spectre calculé.

3.2.2.1.2 Calcul du spectre théorique : les calibrations

Le calcul du spectre théorique est réalisé en plusieurs étapes avec le paramétrage de l'expérience, le calcul de l'angle solide et la validation de ce paramétrage. Cette procédure est répétée à chaque expérience afin de tenir compte des variations des conditions expérimentales.

Il est nécessaire de calibrer en énergie le spectre expérimental. Nous utilisons un standard FeS_2 . En effet, ce standard présente deux couples de raies intenses (les raies K du soufre et les K du fer) (Figure 3-17).

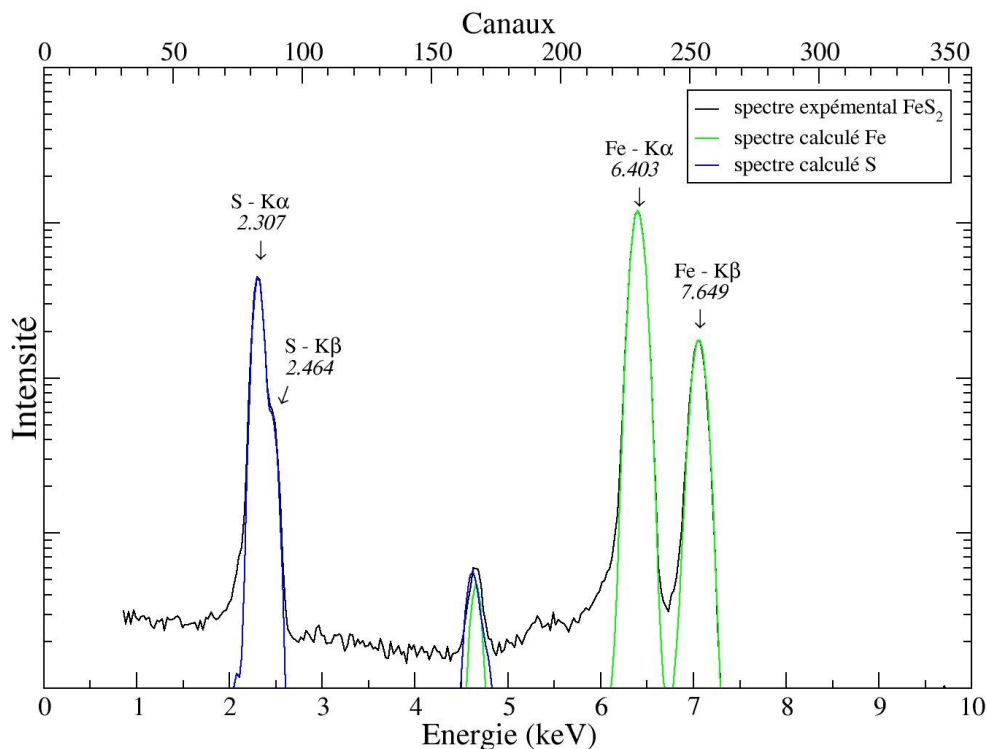


Figure 3-17 : Spectre PIXE expérimental du calibrant FeS₂ et les spectres calculés des éléments et sa calibration Canaux/ Énergie.

L'angle solide Ω correspond théoriquement à $\Omega = S/d^2$ où S est la surface du détecteur et d la distance cible/détecteur. Le logiciel GUPIXWIN exprime cet angle par un paramètre H. H est donc calibré à l'aide de standards de compositions connues (NIST610 du National Bureau of Standard - Pearce et al., 1997 ; V1 et V2 - Mosbah et al., 1995) (Tableau 3-2). L'utilisation de différents standards permet de valider l'angle obtenu. Afin de vérifier la procédure de dépouillement des verres de compositions connues sont analysés à chaque session (EtC – un verre albitique enrichi en halogènes -Bureau et al., 2000 ; Ke12 - un verre pantellerique riche en chlore - Metrich and Rutherford, 1992) (Tableau 3-2). On utilise les teneurs en chlore et iode de ces échantillons.

Compositions %poids des oxydes		KE12 ¹	EtC ²	V1 ³	V2 ³	NIST610 ⁴
	SiO ₂	70.02	66.2	72.66	72.73	72
	TiO ₂	0.28				
	Al ₂ O ₃	7.73	17.8	13.57	12.88	2
	FeO	8.57				
	MnO	0.29				
	CaO	0.35				12
	Na ₂ O	4.14				
	K ₂ O	7.15	11.5	13.77	14.39	14
	H ₂ O		3.4			
	Total	98.53	98.9	100	100	100
Éléments Trace (ppm)						
9	F	4400				
17	Cl	3270	3200			
22	Ti			524		
24	Cr				492	
25	Mn					485
26	Fe			875		458
28	Ni				555	458.7
30	Zn			595		
31	Ga				481	
33	As			958		
35	Br		2500			
37	Rb				2150	425.7
38	Sr			1057		515.5
41	Nb				990	
53	I		960			
82	Pb					426
90	Th					457.2
92	U					461.5

Tableau 3-2 : Composition en éléments majeurs et traces des standards internes (1) Metrich and Rutherford, 1992 ; (2) Bureau et al., 2000 ; (3) Mosbah et al., 1995 et (4) Pearce et al., 1997.

3.2.2.1.3 Calcul des erreurs

Le calcul des erreurs se réalise en moyennant les erreurs statistiques, les erreurs d'ajustement et celles liées à la machine et à la charge. Ces dernières erreurs ne sont pas prises en compte dans le logiciel. L'erreur de la charge est considérée lors du calcul préalable de la charge effective à l'aide du temps mort (rapport entre la durée de la mesure et celle réellement mesurée). L'erreur machine $e_{machine}$ est considérée comme équivalente à 10% de la valeur calculée. Les deux autres types d'erreurs sont calculés dans le logiciel GUPIXWIN. En effet, le logiciel estime les erreurs associées aux

paramètres physiques $e_{statistique}$ de la base de données. L'erreur d'ajustement $e_{ajustement}$ est réalisée sur la statistique de la surface des pics. Une fois moyennée, l'erreur globale $e_{globale}$ (E - 3-20) permet de calculer la variation de la mesure.

$$e_{globale} = \sqrt{e_{statistique}^2 + e_{ajustement}^2 + e_{machine}^2} \quad (\text{E - 3-20})$$

Le logiciel permet également de calculer une limite de détection. Cette limite est principalement liée au bruit de fond présent dans le spectre. Celui-ci est associé au rayonnement de freinage des particules incidentes, des électrons secondaires et des rayons gamma. La hauteur du bruit de fond est utilisée pour calculer une limite de détection typiquement de l'ordre de la dizaine de ppm. Elle est variable en fonction des éléments analysés.

3.2.2.2 Choix des raies et interaction

Dans notre configuration, avec un faisceau incident de protons de 3MeV, la technique PIXE permet d'analyser les éléments dont les raies x sont dans une gamme entre 0 et 20keV (Tableau 3-3). Les raies L de l'iode et du xénon sont dans la gamme d'énergie accessible.

Éléments		K α_1	K α_2	K β_1	L α_1	L α_2	L β_1	L β_2	L γ
53	I	28.612	28.317	32.294	3.937	3.926	4.22	4.507	4.8
54	Xe	29.779	29.458	33.624	4.109	-	-	-	-

Tableau 3-3 : Énergies caractéristiques des raies d'émission X de l'iode et du xénon en keV (Thompson et al. 2009).

Les échantillons que nous étudions sont de deux natures : un verre synthétique (HPG) contenant peu d'élément et un verre naturel (basalte) (Chapitre 2, partie 2.1).

Dans le cas de la composition haplogranitique avec 5 éléments (Na, K, Si, Al, I et/ou Xe), l'interaction principale est au niveau des raies L de l'iode et du xénon. La résolution en énergie des raies est suffisamment fine pour permettre la quantification des trois éléments sans juxtaposition (Figure 3-18).

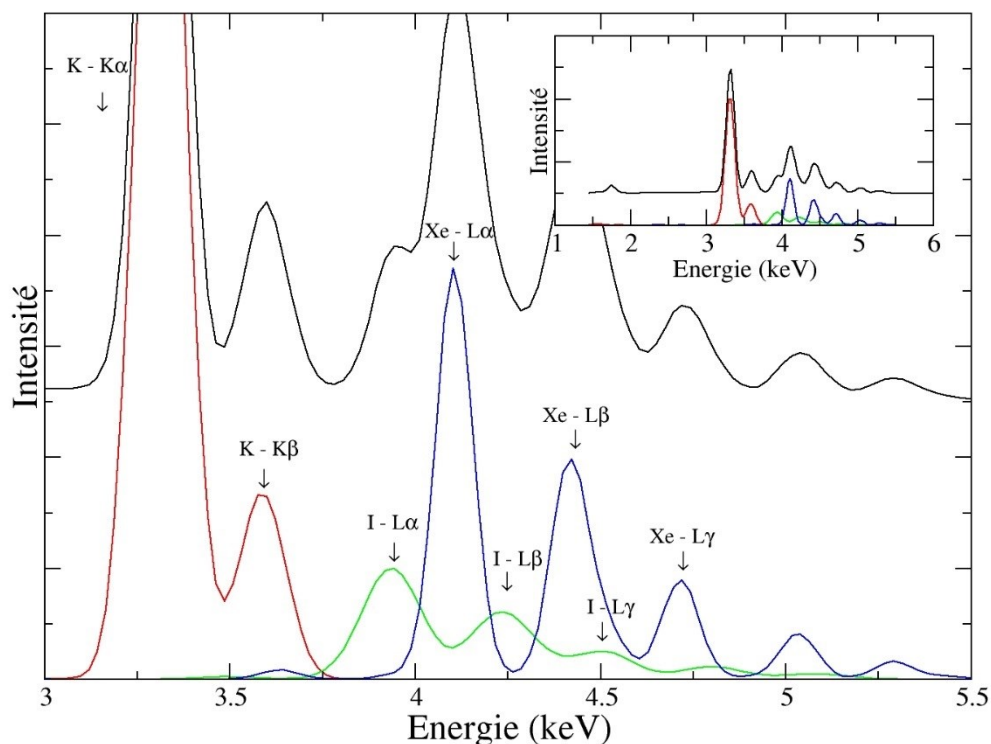


Figure 3-18 : Spectre PIXE expérimental d'un HPG enrichi en iode et xénon (HPGXeI - Annexe 1- p. 215) et les contributions des éléments modélisés (en noir le spectre expérimental, le potassium en rouge, l'iode en vert et le xénon en bleu).

Dans les cas des basaltes riches en éléments majeurs (Na, Si, Al, K, Ca, Fe, Mg, Ti, Mn, I et/ou Xe), il y a interaction avec les raies $K\alpha$ du titane et du calcium (Figure 3-19). La raie $L\alpha$ du xénon est entièrement masquée par la raie $K\beta$ du calcium. Sa raie $L\beta$ est également absorbée par la raie $K\alpha$ du titane. Il faudrait utiliser la raie $L\gamma$ du xénon mais l'intensité de cette raie est trop faible pour être utilisée seule. C'est pourquoi la teneur en Xe est obtenue de la combinaison des raies $L\beta$ et $L\gamma$.

Dans le cas de l'iode, le calcium et le titane se juxtaposent également sur son signal. Seule la raie $L\beta$ peut être isolée. Elle sera considérée comme la raie à utiliser pour les intégrations.

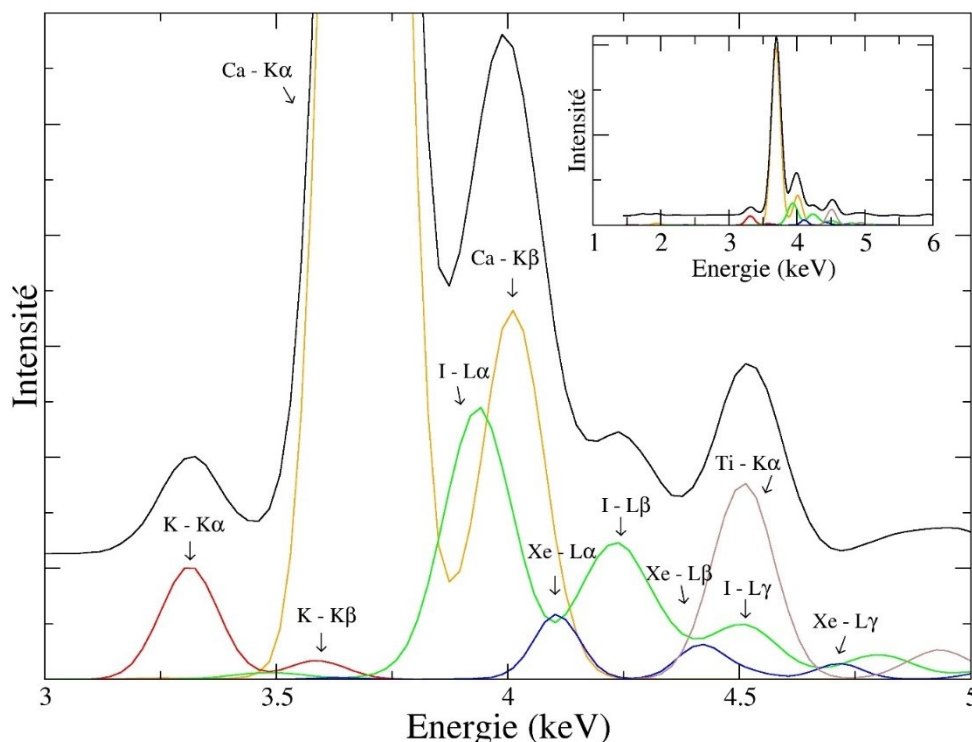


Figure 3-19 : Spectre PIXE expérimental d'un basalte enrichi en iode et xénon (BA-PC73 - Annexe 1- p. 215) et les contributions des éléments modélisés (en noir le spectre expérimental, le potassium en rouge, le calcium en orange, l'iode en vert, le xénon en bleu et le titane en marron).

En résumé en fonction de la matrice, nous devons choisir des raies spécifiques. Pour une homogénéisation des données, tous les calculs de cette thèse ont reposé sur les choix suivants :

- Les calculs de concentrations sur l'iode se basent sur l'interpolation de la raie L β .
- Ceux pour le xénon se basent sur l'addition des deux raies L β et L γ .

Enfin, pour une meilleure statistique, les mesures sont parfois doublées voir triplées. Dans ce cas, les analyses sont moyennées ainsi que leurs erreurs.

3.2.2.3 Mesure de la teneur en Xe : comparaison des techniques

La microsonde électronique est adaptée pour les éléments majeurs et non pour les éléments traces en ppm ou certains éléments comme les halogènes. Néanmoins, cette technique est employée pour les mesures de certains gaz rares comme l'argon ou le xénon (Sanloup et al. 2011; Schmidt & Keppler 2002).

Il est possible de comparer les teneurs en xénon obtenues par microsonde électronique et par PIXE (Figure 3-20). Les échantillons présentés ici sont tous les échantillons enrichis en xénon (composition dans l'Annexe 1 - p. 213). L'ensemble des points s'alignent sur une droite proche de la droite de relation 1 :1. Les données obtenues par

microsonde électronique sont plus précises pour les fortes teneurs et légèrement surestimées par rapport aux données obtenues par PIXE.

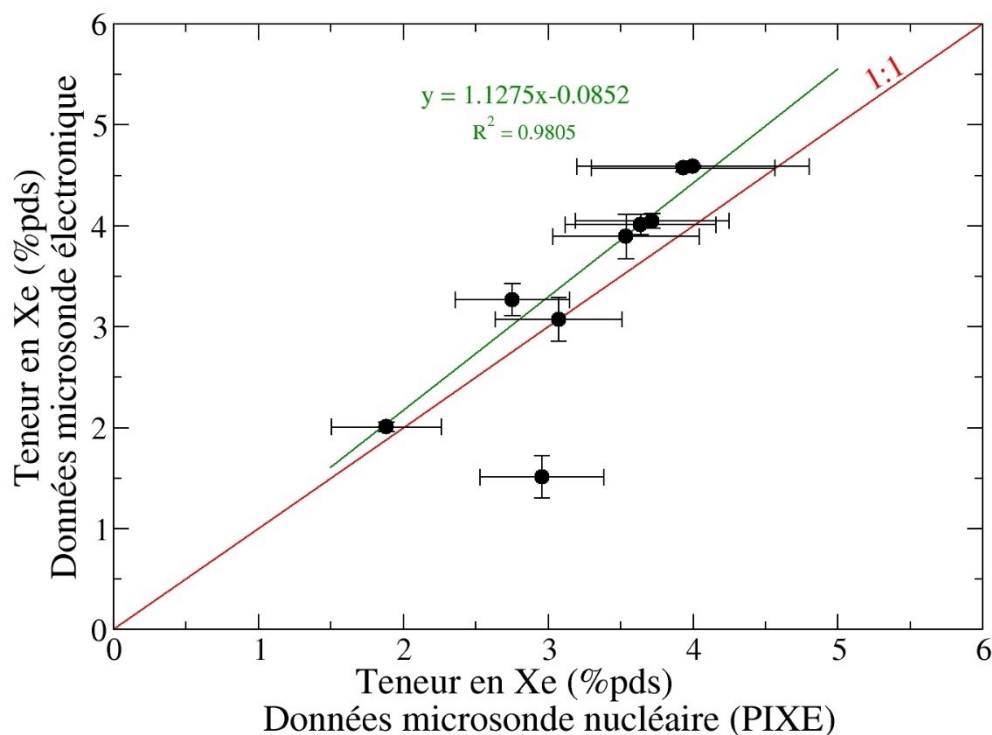


Figure 3-20 : Comparaison entre les données PIXE et les données microsonde électronique avec la courbe de tendance (vert) et la relation 1 :1 (rouge). L'échantillon P5 de coordonnées (3 ; 1.5) est le seul à ne pas être sur la droite de tendance.

Dans le cas de l'échantillon P5, un échantillon de CED qui malgré le polissage présente une surface irrégulière (Figure 3-21), il y a désaccord entre les deux méthodes. Une surface dite « miroir » est nécessaire pour avoir une bonne analyse à l'aide de la microsonde électronique. Ce qui permet de supposer que la mesure par microsonde électronique est biaisée par ce problème de surface.

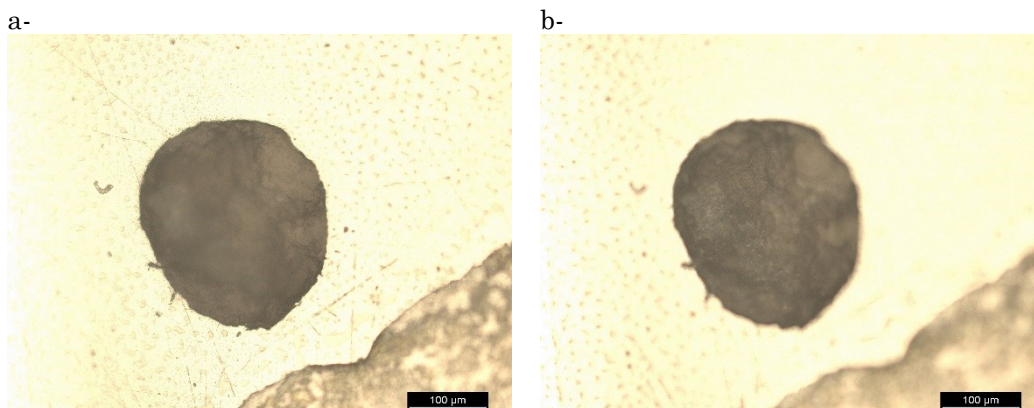


Figure 3-21 : Photographie de l'échantillon P5 (Annexe 1- p. 216) à la loupe binoculaire focalisé à la surface de l'échantillon (a) et en profondeur (b).

3.2.3 ANALYSES DES DONNÉES ERDA

3.2.3.1 Principe du traitement

La mesure de la teneur en H est réalisée par ERDA. Nous utilisons le détecteur de particules chargées pour détecter les protons éjectés de l'échantillon par un faisceau incident d' He^{4+} dans une configuration tiltée (angle de 15° entre le faisceau incident et l'échantillon). Les protons éjectés sortent de l'échantillon face au détecteur. Dans cette position, les détecteurs PIXE, RBS et ERDA enregistrent les différents signaux (Figure 3-22).

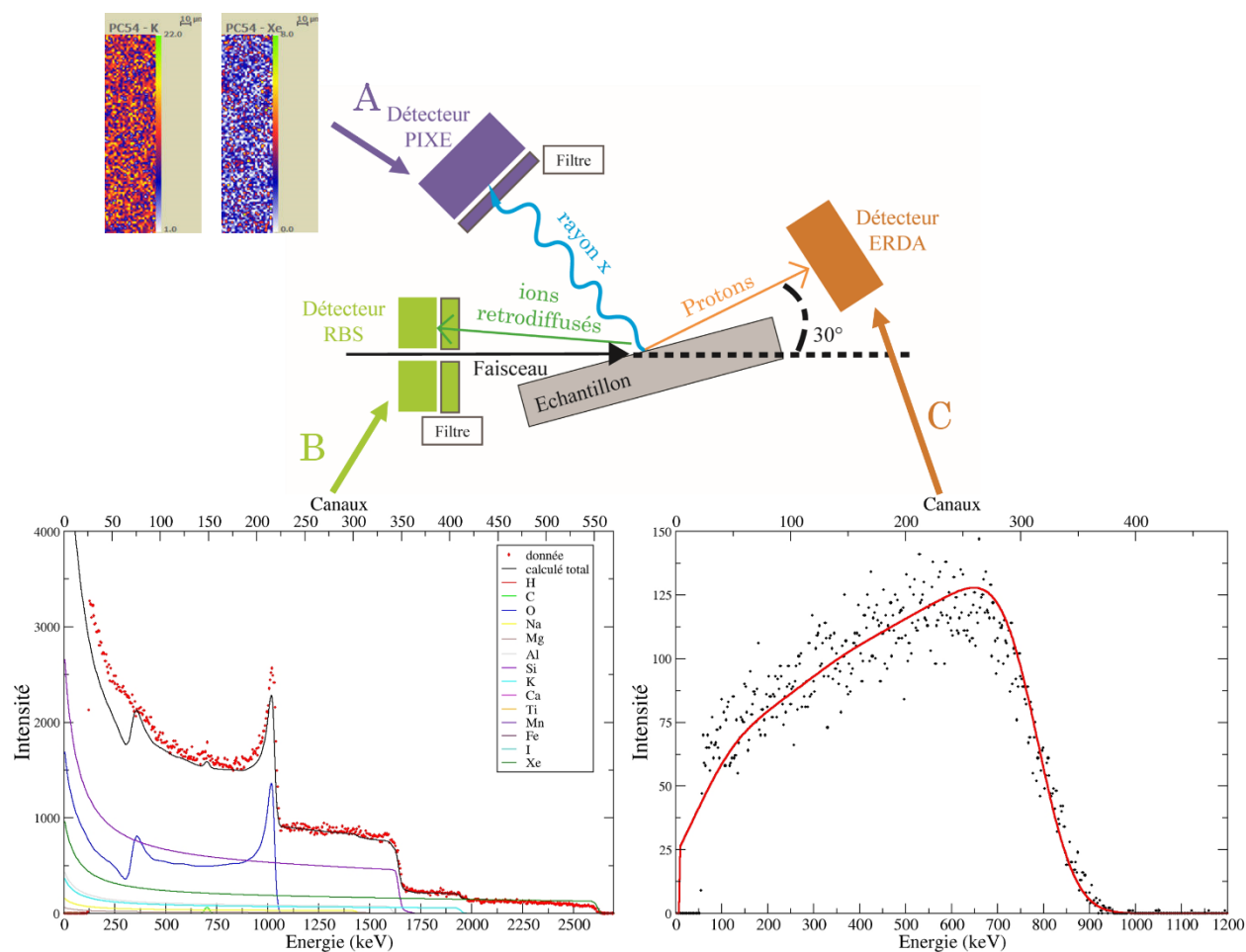


Figure 3-22 : Détections et données obtenues lors des analyses ERDA (cas de l'échantillon HPG+Xe - PC54 - Annexe 1- p. 213).

- a- La détection des rayons X et leurs analyses en cartographies donnent les informations sur l'homogénéité de l'échantillon.
- b- La détection RBS et le traitement des spectres permettent d'obtenir le nombre de particules incidentes et également des informations sur l'homogénéité de l'échantillon.
- c- Le détecteur de particules dit détecteur ERDA permet d'obtenir le nombre de charge détectées, ici d'hydrogène, qui par traitement donnera la quantité d'hydrogène présent dans l'échantillon.

Dans le cas du détecteur PIXE, celui-ci n'est pas dans les conditions optimales (type de particules, orientation) pour réaliser une analyse quantitative précise. Les données acquises permettent de vérifier l'homogénéité de la matrice et de détecter d'éventuelles inclusions. Le détecteur de particules chargées (dit détecteur ERDA) mesure directement la quantité d'hydrogène H. En effet, le nombre d'atomes d'H détectés sur la surface de l'angle solide dépend de la mesure directe liée à l'angle solide Ω_{ERDA} , la section efficace tabulée σ , le nombre d'atomes incidents N_i assimilable à la charge q_e et le nombre d'atomes d'hydrogène dans l'échantillon N_H (E - 3-21). Le détecteur de charge et par conséquent N_i sont obtenus de manière indirecte à l'aide du spectre RBS (Figure 3-23). En effet, le spectre RBS $N_{\Omega_{RBS}}$ est également lié à ce nombre d'atomes incidents N_i et à la charge ainsi qu'au nombre d'atomes présents N_{at} , les sections efficaces σ et l'angle solide RBS Ω_{RBS} (E - 3-22). Bien que N_i varie selon la mesure et le temps de mesure, il est identique pour les deux détecteurs. De plus, il est proportionnel aux nombre d'éléments détectés sur le détecteur au niveau de l'angle solide ($N_i = \frac{N_{\Omega}}{\Omega}$).

$$N_{\Omega_{ERDA}} = f(N_i \sigma \Omega_{ERDA} N_H) \quad (\text{E} - 3-21)$$

$$N_{\Omega_{RBS}} = f(N_i \sigma \Omega_{RBS} N_{at}) \quad (\text{E} - 3-22)$$

Nous utilisons le logiciel SIMNRA pour traiter les spectres préparés avec RISMIN (Mayer 1999). Ce logiciel permet de simuler des spectres expérimentaux RBS et ERDA à partir de la base de données des sections efficaces de chaque élément présent et pour une géométrie donnée. Le principe de la méthode repose sur la comparaison du spectre simulé et du spectre expérimental. Par itérations et modifications d'un paramètre (calcul de la charge pour le spectre RBS et mesure de la teneur en H pour le spectre ERDA), le spectre calculé est ajusté.

La calibration de la géométrie, c'est-à-dire la valeur des deux angles solides Ω_{RBS} et Ω_{ERDA} , est obtenue par l'analyse de standards à chaque expérience. Ω_{RBS} de l'expérience est la moyenne des angles solide Ω_{RBS} d'une série de standards : Al_2O_3 , CaCO_3 , FeS_2 , SiO_2 , SnBi , Zr et le kapton HN polyimide (©Dupont Corp). Ces analyses sont obtenues en position normale sur une durée de 15 min chacune. Dans cette configuration et avec des compositions connues, seul le paramètre Ω_{RBS} est inconnu (E - 3-23). Ainsi, chaque standard passé en configuration normale permet d'obtenir son propre $N_{\Omega_{RBS}}$ et donc Ω_{RBS} . Un standard est également utilisé pour obtenir les paramètres de calibrations en énergie des différents spectres. Une fois fixés, ces paramètres sont injectés à l'identiques pour les spectres ERDA et RBS.

$$\Omega_{RBS} = \frac{N_{\Omega_{RBS}}}{N_i} = \frac{N_{\Omega_{RBS}}}{\frac{Q_{eff}}{q_e}} = \frac{N_{\Omega_{RBS}}}{Q_{eff}} \times q_e \quad (\text{E - 3-23})$$

Où :

- Q_{eff} est la charge effective,
- q_e est la charge de la particule,
- $N_{\Omega_{RBS}}$ est le nombre d'atomes mesuré par le détecteur RBS au niveau de l'angle solide,
- et N_i le nombre d'atomes incidents.

Pour déterminer l'angle solide Ω_{ERDA} , le kapton est ensuite mesurée en position tiltée (Wang 2004). En effet, celui-ci possède une composition stœchiométrique $C_{22}H_{10}O_5N_2$. La concentration d'hydrogène est fixe et connue. Le paramètre modifié dans le logiciel est $N_{\Omega_{ERDA}}$ qui permettra d'obtenir Ω_{ERDA} (E - 3-24).

$$\Omega_{ERDA} = \frac{N_{\Omega_{ERDA}}}{N_i} = \frac{N_{\Omega_{ERDA}}}{\frac{N_{\Omega_{RBS}}}{\Omega_{RBS}}} = \frac{N_{\Omega_{ERDA}}}{N_{\Omega_{RBS}}} \times \Omega_{RBS} \quad (\text{E - 3-24})$$

Où :

- $N_{\Omega_{ERDA}}$ est le nombre d'atomes mesuré par le détecteur ERDA au niveau de l'angle solide.

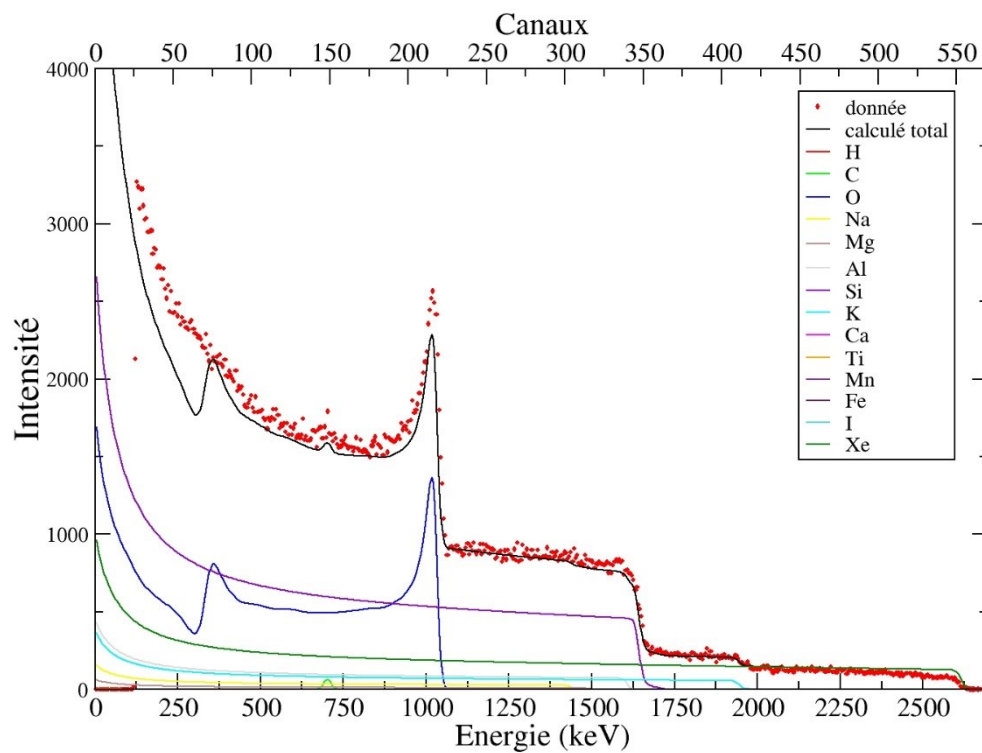
Les spectres RBS permettent de calculer $N_{\Omega_{RBS}}$. A partir de cette valeur, il est possible de calculer $N_{\Omega_{ERDA}}$ (E - 3-25).

$$N_{\Omega_{ERDA}} = N_{\Omega_{RBS}} \times \frac{\Omega_{ERDA}}{\Omega_{RBS}} \quad (\text{E - 3-25})$$

L'ajustement de la courbe simulée ne se base que sur la modification de la proportion atomique en hydrogène N_H .

Le spectre ERDA est un spectre en énergie. Il est possible d'identifier l'hydrogène structural de la pollution de surface (Figure 3-24). En effet, l'énergie des protons éjectés tend à décroître lorsqu'ils proviennent d'une profondeur plus importante de l'échantillon. Alors que les hydrogènes localisés à la surface de l'échantillon (hydratation de la surface) ont une énergie plus importante. Le signal à hautes énergies (donc au niveau des canaux élevés) correspond aux hydrogènes de surface. Alors que celui à basse énergie correspond aux hydrogènes présents dans la structure.

a-



b-

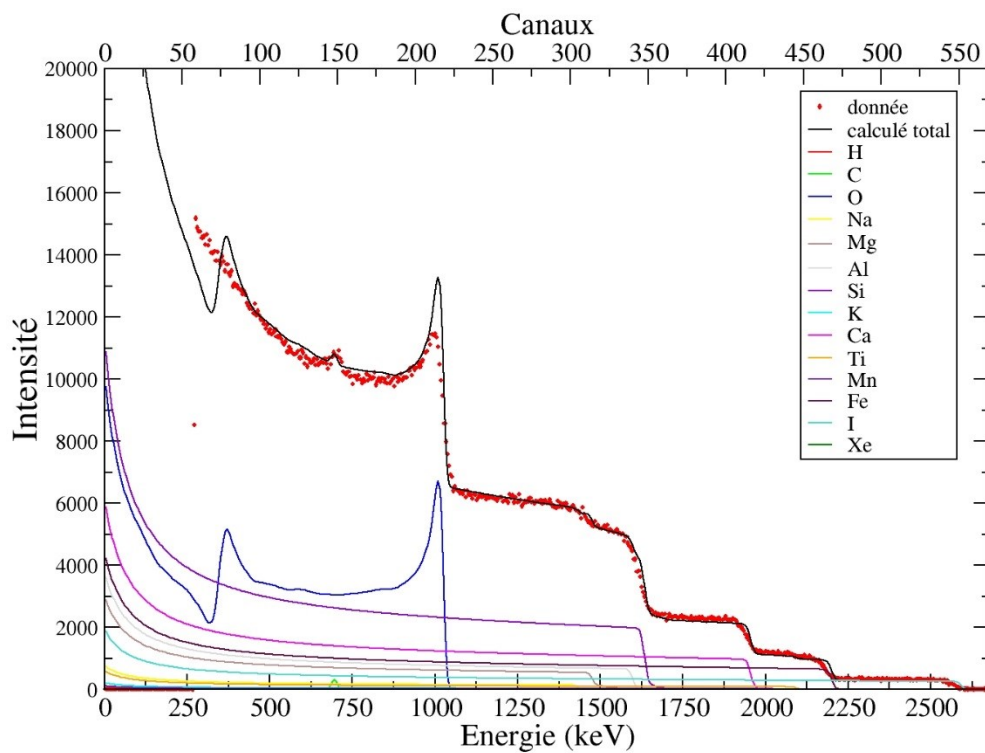
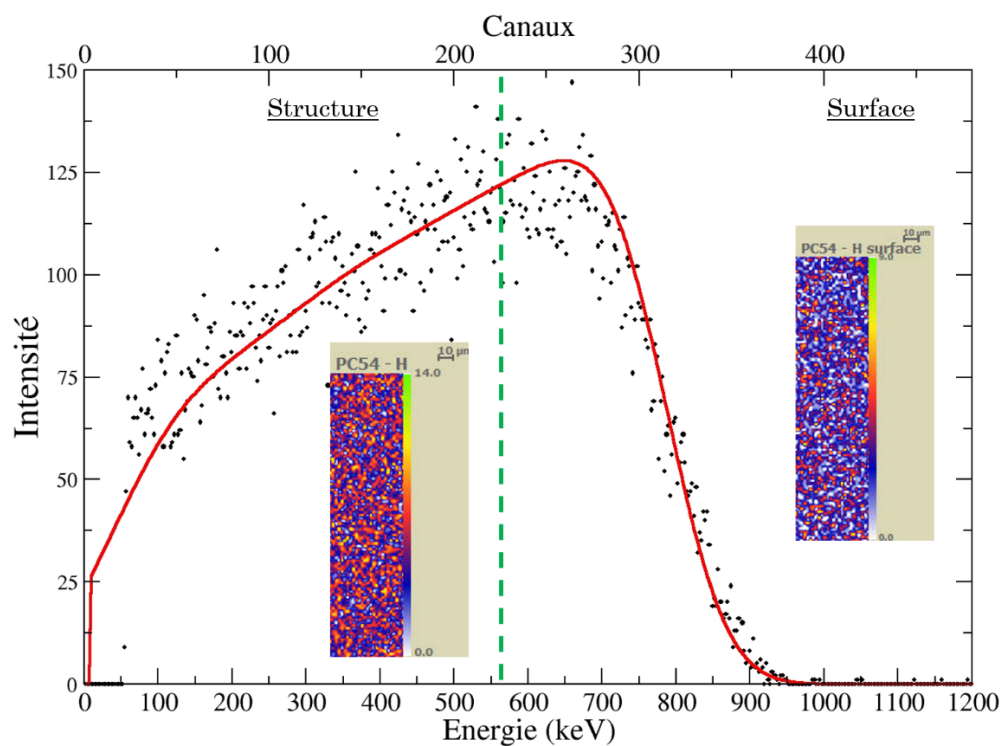


Figure 3-23 : Spectres RBS caractéristiques des échantillons analysés et leurs simulations :

- a- Cas d'un échantillon hydraté (HPG+Xe –PC54 - Annexe 1- p. 213).
- b- Cas d'un échantillon peu hydraté (Basalte d'arc – BA-PC89 - Annexe 1- p. 214).

a-



b-

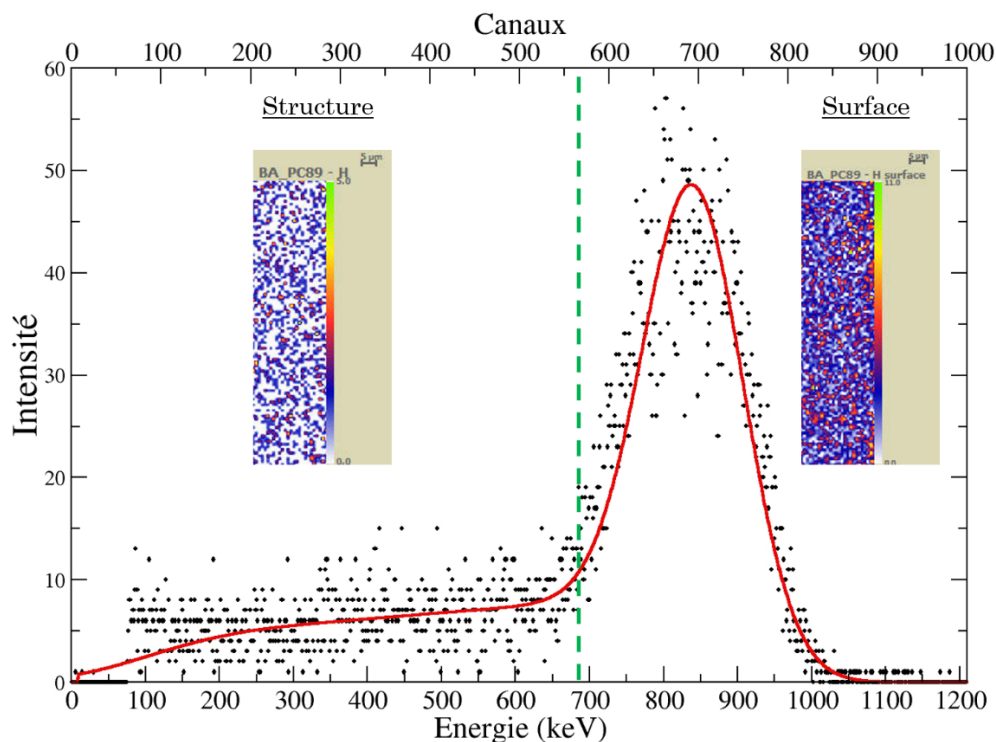


Figure 3-24 : Spectres ERDA caractéristiques des échantillons analysés (Figure 3-23) et l'identification des zones des hydrogènes de surface et la partie des hydrogènes structuraux/

- a- Cas d'un échantillon hydraté (HPG+Xe –PC54 / 7.16% pds d'H₂O - Annexe 1- p. 213).
- b- Cas d'un échantillon peu hydraté (Basalte d'arc – BA-PC89 / 1273 ppm d'H₂O - Annexe 1- p. 214).

3.2.3.2 Calcul des erreurs

Les sources d'incertitude sur la mesure de l'hydrogène par la technique ERDA sont liées à la calibration de l'expérience ainsi que le décomptage statistique (Raepsaet et al. 2008). Les incertitudes des sections efficaces et celles du pouvoir d'arrêt ne sont pas prises en compte. L'erreur du décomptage statistique $e_{statistique}$ est calculée à partir de la valeur de l'intégrale du spectre expérimental i_{ERDA} pris en compte lors de l'ajustement par l'équation (E - 3-26) :

$$e_{statistique} = 1 / \sqrt{i_{ERDA}} \quad (\text{E - 3-26})$$

Les incertitudes basées sur l'expérience sont liées à la calibration en énergie du spectre ERDA, à l'angle solide du RBS, et à l'estimation de l'angle de tilt. Sur l'installation de la microsonde du laboratoire Pierre Süe, cette dernière est estimée à 0.03. L'erreur de l'angle solide est calculée à partir de la moyenne des angles et de leurs écarts types grâce à l'équation (E - 3-27) :

$$e_{\Omega_{RBS}} = 2 * \text{ecart type } \Omega_{RBS} / \text{moyenne } \Omega_{RBS} \quad (\text{E - 3-27})$$

Enfin, l'erreur de calibration de l'énergie du spectre ERDA est obtenue à l'aide de la valeur d'intégration du spectre par l'équation (E - 3-28) :

$$e_{E_{calibration}} = 2 / N_{canaux} \quad (\text{E - 3-28})$$

L'erreur globale correspond à l'équation (E - 3-29) :

$$e_{globale} = \sqrt{e_{statistique}^2 + e_{tilt}^2 + e_{\Omega_{RBS}}^2 + e_{E_{calibration}}^2} \quad (\text{E - 3-29})$$

3.2.3.3 Les limites de détections

Dans le cadre de cette étude, les échantillons étaient enrichis en eau et dépassés le pourcent poids en H₂O. Néanmoins la technique ERDA permet d'atteindre une limite de détection de l'ordre de 10ppm pour le dosage de 1H dans les solides de faibles densités. Dans le cadre des échantillons géologiques, la limite de 56 ppm H₂O sur une olivine déshydratée de San Carlos a pu être atteinte (Withers et al. 2012).

Chapitre 4. INCORPORATION DU XÉNON DANS LES MAGMAS À HAUTE PRESSION

4.1 INTRODUCTION

Le xénon possède un comportement atypique comparé aux autres gaz rares en formant des oxydes et en s'incorporant dans la structure de la silice à hautes pressions (Chapitre 1 – partie 1.2.3 - p. 36). Les coefficients de partage du xénon entre un liquide et une olivine (Heber et al. 2007) montrent que, lors de la fusion du manteau, le liquide produit s'enrichira en xénon. Le liquide silicaté pourrait donc être un réservoir piège pour le xénon et également un vecteur de transport. Afin de comprendre le comportement du xénon dans un magma, il faut étudier son incorporation dans la structure du liquide.

Des simulations moléculaires dynamiques basées sur le rayon effectif du xénon proposent que celui-ci peut s'entourer d'un groupement d'atomes d'oxygène lors d'une compression (Zhang et al. 2009). Nous pouvons nous poser la question du type de liaison entre le xénon et ces atomes d'oxygène dans les magmas. En réalisant des liaisons covalentes avec un groupement d'oxygène, le xénon pourrait s'incorporer dans la structure d'un liquide silicaté et la modifier.

Notre étude vise à observer la modification de la structure d'un magma enrichi en xénon et d'identifier une liaison Xe-O. Dans ce but, nous utilisons des analyses *in situ* pour observer, en condition pression et température, la structure de produits enrichis en xénon et d'un témoin non enrichi (pour des informations sur les produits de départ, voir le Chapitre 2 – partie 2.1 - p. 64). Après la caractérisation *in situ*, les échantillons ont été analysés avec les caractérisations *ex situ* dans le but : (1) d'observer les textures et d'analyser la nature des minéraux présents et (2) d'analyser le xénon présents dans les échantillons et d'isoler les phases contenant le xénon. Cette étude est présentée dans l'Annexe 4 (p. 225).

Pour l'étude présentée ci-dessous, nous avons acquis 33 diffractogrammes de silicates amorphes obtenus lors de la session à PETRA III (Chapitre 2 - partie 2.3 p. 81 / Annexe 2 - p. 217). L'ensemble des diffractogrammes et des fonctions de structures obtenus est présenté dans l'Annexe 3 (p. 219) correspondant aux cinq expériences traitées (Expérience P3 - p. 220 / Expérience P5 - p. 221 / Expérience P6 - p. 222 / Expérience P7 - p. 223 / Expérience P11 - p. 224). Ceux-ci ont été traités selon le protocole développé dans le Chapitre 3 (partie 3.1 - p. 107). Une nouvelle contribution a pu être observée sur la structure. Nous l'avons attribuée à la liaison Xe-O. Cette liaison a été caractérisée par sa distance et le nombre de coordination. Le nombre de coordinence a été calculé pour chaque diffractogramme présentant la contribution. Le chapitre ci-dessous présente les résultats de notre étude et ses implications. Il est sous le format d'une pré-soumission en anglais.

4.2 BONDING OF XENON TO OXYGEN IN MAGMAS AT THE DEPTH

Bonding of Xenon to Oxygen in magmas at depth

Clémence Leroy¹, Chrystèle Sanloup², Hélène Bureau¹, Burkhard C. Schmidt³, Zuzana Konôpková⁴ and Caroline Raepsaet⁵

¹ Sorbonne Universités, UPMC Univ Paris 06, CNRS, Institut de Minéralogie, Physique de la Matière Condensée et Cosmologie, 75005, Paris, France

² Sorbonne Universités, UPMC Univ Paris 06, CNRS, Institut des Sciences de la Terre de Paris, 75005 Paris, France

³ Goettingen University, Geowissenschaftliches Zentrum, 37077 Goettingen, Germany

⁴ DESY Photon Science, Notkestr. 85, 22607 Hamburg, Germany

⁵ NIMBE, CEA, CNRS, Université Paris-Saclay, CEA Saclay 91191 Gif-sur-Yvette France

Xenon (Xe) is atypical among noble gases with a strong deficiency in the Earth and Mars atmospheres both in elemental abundance^{1,2} and in light isotopes^{3,4}. Xe isotopes are nonetheless important markers of planetary and atmosphere formation^{2,5,6}, they may also be used to track underground nuclear tests⁷. To understand Xe atypical behaviour, the mainstream approach has been to study the relative stability of noble gases in melts relative to the major silicate minerals by measuring partition coefficients. The results⁸ span 4 orders of magnitude for Ar, and 7 for Xe, mostly due to different interpretations of where the noble gas was incorporated, i.e. exclusively in bubble-free crystal zones or including sub-surface and small bubbles as reflecting gas release upon quenching from high P - T conditions. This highlights the extreme difficulty to probe the behaviour of volatile elements by analyzing samples recovered at ambient conditions, either natural or synthetic. Here, we report the structure of compressed Xe-doped silicate melts by in situ x-ray synchrotron diffraction. In addition to the usual interatomic distances, a contribution at 2.04 ± 0.05 Å is observed. This contribution is interpreted as the Xe-O bond, with a coordination number of about 12 consistent with Xe insertion in voids of the melt structure. It is observed only at high temperatures ($T > 573$ K) for P ranging between 0.2 GPa

and 5 GPa, and it is not preserved upon quenching back to room T . The formation of Xe-O bonds in magmas at conditions of their formation and ascent reveals a mechanism that could strongly fractionate Xe isotopes.

Degassing of the early Earth could have massively contributed to the formation of the terrestrial atmosphere within the first 100 Myr⁵. However, recent Monte Carlo simulations pointed out that given the uncertainties on Xe isotopic compositions, such a catastrophic early degassing event could not be evidenced unambiguously, and that the potential chemistry of Xe at depth must be solved first⁹. Despite its generally inert nature, Xe has been shown to react with crystalline planetary materials¹⁰⁻¹⁴ under the high pressure (P)-temperature (T) conditions relevant of planetary interiors. Magmas being the most efficient degassing agents, the next natural step was to determine Xe reactivity in silicate melts at depth.

We collected in situ high energy X-ray diffraction data in resistive heating diamond anvil cells at the extreme conditions beamline P02.2 at the PetraIII (DESY, Hamburg). The hydrous haplogranite (HPG) glass composition was chosen as a continental crust melt analogue, relevant for the subduction zones context for which there are evidences of Xe recycling at depth¹⁵. This composition has a glass transition temperature low enough¹⁶ to be achieved with a resistive heating furnace, and its high silica content (70 at%) implies that the melt is highly polymerized with consequent high noble gases solubility¹⁷. The starting glass was doped in water and Xe by high P - T synthesis using a piston-cylinder apparatus (see Supp. Info.). Both Xe-doped and plain hydrous samples were investigated by in situ x-ray diffraction. The intensity data are converted into the structure factor $S(q)$ (Fig. 1a), where q is the scattering vector, using the Ashcroft-Langreth formalism¹⁸. The radial distribution function $g(r)$ (Fig. 1b), i.e. the sum of all ion-ion contributions in real space, is obtained by Fourier transforming of $S(q)$. Whereas no changes were observed for the plain composition upon heating, an additional contribution is visible at 2.04 ± 0.03 Å above 573 K for the Xe-doped samples, and vanishes upon quenching. We attribute this new peak to the

Xe-O interatomic distance, consistently with previous calculations that predicted a Xe-O bond length of 1.99 Å to 2.29 Å in Xe-doped SiO₂ crystalline phases^{19,20}. Although no Xe-O contribution is distinct on ambient T data, whether before or after heating, a shoulder is still present on $g(r)$ around 2.00 Å as for the plain samples (Fig.1b), indicating a poorer ordering of Xe atoms. The second main difference between plain and Xe-doped HPG is the stronger intensity of the first sharp diffraction peak on $S(q)$ in the latter, which indicates an increase of the intermediate range order²¹. In order to estimate the Xe-O coordination number, the experimental $g(r)$ were simulated against a sum of gaussians where each gaussian is an ion-ion partial distribution function (see Supp. Info.). Ion-ion contributions at distances larger than 2.5 Å such as K-O and Si-Si are considered negligible below the Xe-O contribution (less than 5% of the peak height), and therefore only Si-O, Al-O and Xe-O contributions were modeled as separate gaussians, along with a common contribution for Na-O and O-O both circa 2.5 Å, and with signal at larger distances fitted as a single large contribution. The HPG-7wt%H₂O composition was slightly contaminated by MgO during the doping stages (1.5 wt% MgO, cf Supp. Table 2), in which case the Mg-O contribution was also modeled. The fitted Xe-O coordination number is 12 (Fig.2); due to the combined uncertainties on density and chemical estimation of the Xe content, the error bar is ± 2 .

Xe oxides have been synthesized at ambient P and cryogenic T by UV photochemistry: XeO₃, XeO₄, Xe peroxides (XeO₆⁴⁻ ion), and lately XeO₂²². On the high P side, Xe oxides have been predicted to be stable above 75 GPa^{23,24}, including a XeO₃ phase in which Xe is surrounded by 12 oxygens in a anticuboctahedral geometry²³. The high coordination number found here is not consistent with Xe substitution to Si as proposed for quartz in the deep crust^{10,19}. Instead, it is consistent with the insertion of Xe in cristobalite-like cages, i.e. 6-membered silicate rings as the centre of those is surrounded by 12 oxygen atoms. Cristobalite is a structural analogue of SiO₂ melt²⁵, it is the highest T polymorph of silica at low P . The void at the centre can accommodate large cations²⁶, such as sodium or calcium. Crystalline cristobalite contains only six-membered rings whereas amorphous silica is characterized by a

broader distribution spread between four and eight-membered rings²⁷. The presence of Xe could therefore stabilize the 6-membered-rings of the melt network, hence explaining the observed increase in intermediate range order in the presence of Xe. The stronger intensity of the first sharp diffraction peak can indeed be interpreted as a narrowed distribution of ring sizes, with 6-membered rings being more prominent compared to the broader distribution present in the plain HPG melt. Noble gases enter the melt ring structure, and as a consequence are more soluble in highly polymerized siliceous melts¹⁷. X-ray absorption spectroscopy (EXAFS) data recorded on vitreous silica at room P - T conditions at the krypton K-absorption edge²⁸ had been interpreted as Kr being surrounded by a shell of oxygen atoms. Although a similar coordination number of 12 could only be indicated rather than formerly resolved, EXAFS oscillations were a clear indication that Kr solubility is accommodated by specific sites and not by a broad distribution of voids, as found here for Xe solubility. In the case of Kr, the oxygen atoms lie at a significantly greater distance of 3.45 Å compared to the Xe-O distance of 2.04 ± 0.03 Å found in the compressed silicate melts, consistent with Kr being a neutral species in vitreous silica. In the case of Xe, charge balance considerations indicate a +4 oxidation state following the reduction of Si¹⁰ and the correlation between Xe and Si atomic contents with a slope of -1 in olivine¹¹. A similar valence of 4 for Xe has been reported for polymeric XeO₂²², slightly higher than 4 in Xe-doped fibrous silica²⁰.

Our measured solubility of Xe at 3.5 GPa in molten HPG is in good agreement with solubility measurements of Xe and Ar in HPG and tholeiitic melts²⁹, whereby Ar and Xe have similar mass fractions in both melts (Fig. 3). The experimental solubility values are however at odd with molecular dynamic calculations³⁰, being a factor of 3 higher for Ar at 3.5 GPa and over a factor of 10 higher for Xe in HPG melt. For basaltic melt, experimental and theoretical values are in much better agreement for Ar at least in this P -range, but still differ by a factor of 8 for Xe. We propose that such a strong discrepancy is related to the chemical interaction between Xe and neighbouring O atoms that is not considered in theoretical calculations but likely

enhances Xe solubility in silicate melts. Indeed, considering a neutral Xe atom implies a larger atomic radius than an oxidized Xe atom, hence the much lower abundance of sites large enough to accommodate neutral Xe atoms that does not match experimentally measured solubilities.

Xe oxidation could occur in magmas generated at subduction zones, following fluid and Xe release from the subducted plate, either upon mantle melting and/or in the deep continental crust. Geochemical tracing of Xe recycling through subduction zones¹⁵, and report of mass-fractionated Xe in Archean rocks³¹ suggest that Xe could have been progressively trapped at depth during that era. Recycling of volatile elements from the surface to the mantle through subduction of oceanic lithosphere is indeed documented in the Archean³². The formation of Xe-O bonds in melting zones at depth unavoidably fractionated Xe isotopes, an effect that now has to be quantified. Retention of Xe in silicate melts provides a storage mechanism in deep crustal or mantle magmas, and by consequence in their crystallization products.

Although seemingly counter-intuitive, it is easier to evidence the Xe-O bond in melts than in crystals using X-ray diffraction. In situ high *P-T* EXAFS could also be used but would first require accurate structural models in order to interpret the EXAFS signal. Instead, X-ray diffraction data are not model dependent. They are however not chemically-selective and all ion-ion contributions must be solved, which could be done in this study due to the chemical simplicity of the chosen magma composition with only 5 atoms (Si, Al, Na, K, and O), and Si making 70 at% of the cations. This study paves the way for a more systematic study of Xe chemical environment in planetary materials, extended to crystalline phases. Complementary protocols have been recently applied to investigate noble gases storage sites at grain junctions³³. Understanding the chemical environment of noble gases in planetary materials seems the most efficient path to solve the fundamental geochemistry of heavy noble gases.

Methods summary

We used symmetric resistive-heating diamond-anvil cells (DAC) equipped with 80°-opening Boehler Almax seats to access a wider q -range up to $16 \text{ \AA}^{-1}$ and reduce the diamond Compton contribution. High energy X-ray monochromatic beam (60 keV) was focused down to $4 \text{ }\mu\text{m} \times 6 \text{ }\mu\text{m}$ and heating was achieved by an internal resistive Molybdenum-wire heater, and an external heater set at 200°C around the DAC. The starting glass sample (Supplementary Tables 1 and 2) was loaded in a $200 \text{ }\mu\text{m}$ diameter hole drilled in a rhenium gasket, along with a ruby sphere and a platinum chip for P calibration. Temperature was read by a type-K thermocouple localized as close as possible to the sample chamber. At each P - T point (Supplementary Figure 1), 120 times 1 s diffraction patterns were recorded on a Perkin-Elmer 2D detector, and summed. For each run, X-ray diffraction patterns were collected at room conditions on an empty gasket inserted in the DAC. Obtained patterns were then subtracted from the sample diffraction patterns to isolate the signal scattered from the melt.

Acknowledgements The research leading to these results has received funding from the European Community's Seventh Framework Programme (FP7/2007-2013) under grant agreements no. 312284 and 259649 (European Research Council starting grant to C.S.), and from French state funds managed by the ANR within the Investissements d'Avenir programme under reference ANR-11-IDEX-0004-02 (cluster of Excellence MATISSE led by Sorbonne Universités). We acknowledge M. Fialin for assistance with the electron microprobe analysis, and H. Khodja and S. Surblé for assistance with the nuclear microprobe analyses. Portions of this research were carried out at the light source PETRA III at DESY, a member of the Helmholtz Association (HGF).

Competing Interests The authors declare that they have no competing financial interests.

Author Contributions C.S. and H.B. devised the project, C.L., C.S. and H.B. wrote the paper with input from B.C.S. and Z.K., C.L., C.S., H.B., B.C.S. and Z.K.

participated in synchrotron x-ray data acquisition, C.L., H.B., and C.R. participated in PIXE and ERDA data acquisition.

1. Anders, E. & Owen, T. Mars and Earth: Origin and abundance of volatiles. *Science* **198**, 453–465 (1977).
2. Ozima, M. & Podosek, F. A. Formation age of Earth from $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ and $^{244}\text{Pu}/^{238}\text{U}$ systematics and the missing Xe. *J. Geophys. Res.* **104**, 25493–25499 (1999).
3. Krummenacher, D., Merrihue, C. M., Pepin, R. O. & Reynolds, J. H. Meteoritic krypton and barium versus the general isotopic anomalies in xenon. *Geochim. Cosmochim. Acta* **26**, 231–249 (1962).
4. Swindle, T. D., Caffee, M. W. & Hohenberg, C. M. Xenon and other noble gases in shergottites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **50**, 1001–1015 (1986).
5. Staudacher, T. & Allègre, C. J. Terrestrial xenology. *Earth Planet. Sci. Lett.* **60**, 389–405 (1982).
6. Pepin, R. O. Atmospheres on the terrestrial planets: Clues to origin and evolution. *Earth Planet. Sci. Lett.* **252**, 1–14 (2006).
7. Hourdin, F. & Issartel, J.-P. Sub-surface nuclear tests monitoring through the CTBT xenon network. *Geophys. Res. Lett.* **27**, 2245–2248 (2000).
8. Heber, V. S., Brooker, R. A., Kelley, S. P. & Wood, B. J. Crystal-melt partitioning of noble gases (helium, neon, argon, krypton, and xenon) for olivine and clinopyroxene. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 1041–1061 (2007).
9. Boehnke, P., Caffee, M. W. & Harrison, T. M. Xenon isotopes in the MORB source, not distinctive of early global degassing. *Geophys. Res. Lett.* **42**, 4367–4374 (2015).
10. Sanloup, C. *et al.* Retention of xenon in quartz and Earth’s missing xenon. *Science* **310**, 1174–1177 (2005).
11. Sanloup, C., Schmidt, B. C., Gudfinnsson, G., Dewaele, A. & Mezouar, M. Xenon and argon: a contrasting behavior in olivine at depth. *Geochim. Cosmochim. Acta* **75**, 6271–6284 (2011).
12. Sanloup, C., Bonev, S. A., Hochlaf, M. & Maynard-Casely, H. E. Reactivity of xenon with ice at planetary conditions. *Phys. Rev. Lett.* **110**, 265501 (2013).

13. Zhu, L., Liu, H., Pickard, C. ., Zou, G. & Ma, Y. Reactions of xenon with iron and nickel are predicted in the Earth's inner core. *Nat. Chem.* **6**, 645–649 (2014).
14. Seoung, D. *et al.* Irreversible xenon insertion into a small-pore zeolite at moderate pressures and temperatures. *Nat. Chem.* **6**, 835–839 (2014).
15. Holland, G. & Ballentine, C. J. Seawater subduction controls the heavy noble gas composition of the mantle. *Nature* **441**, 186–191 (2006).
16. Dingwell, D. B. The glass transition in hydrous granitic melts. *Phys. Earth Planet. Int.* **107**, 1–8 (1998).
17. Carroll, M. & Stolper, E. Noble gas solubilities in silicate melts and glasses: New experimental results for argon and the relationship between solubility and ionic porosity. *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 5039–5051 (1993).
18. Ashcroft, N.W. & Langreth, D. Structure of binary liquid mixtures. I. *Phys. Rev.* **156**, 685–692 (1966).
19. Probert, M. I. J. An ab initio study of xenon retention in α -quartz. *J. Phys.:Condens. Matter* **22**, 025501 (2010).
20. Kalinowski, J., Rasanen, M. & Gerber, R. B. Chemically-bound xenon in fibrous silica. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 11658–11661 (2014).
21. Salmon, P. S. Real space manifestation of the first sharp diffraction peak in the structure factor of liquid and glassy materials. *Proc. Math. Phys. Sci.* **445**, 351–365 (1994).
22. Brock, D. S. & Schrobilgen, G. J. Synthesis of the missing oxide of xenon, XeO₂, and its implications for Earth's missing xenon. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 6265–6269 (2011).
23. Zhu, Q. *et al.* Stability of xenon oxides at high pressures. *Nat. Chem.* **5**, 61–65 (2013).
24. Hermann, A. & Schwerdtfeger, P. Xenon suboxides stable under pressure. *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 4336–4342 (2014).
25. Wright, A. C. Crystalline-like ordering in melt-quenched network glasses? *J. Non-Cryst. Solids* **401**, 4–26 (2014).

26. Palmer, D. C. Stuffed derivatives of the silica polymorphs. In Heaney, P. J., Prewitt, C. T. & Gibbs, G. V. (eds.) *Silica: Physical Behavior, Geochemistry and Materials Applications; Rev. Mineral.*, vol. 29, 83–122 (Mineralogical Society of America, 1994).
27. Huang, P. Y. *et al.* Direct imaging of a two-dimensional silica glass on graphene. *Geochim. Cosmochim. Acta* **140**, 509–520 (2012).
28. Wulf, R. *et al.* Structural environment of krypton dissolved in vitreous silica. *Amer. Min.* **84**, 1461–1463 (1999).
29. Schmidt, B. C. & Keppler, H. Experimental evidence for high noble gas solubilities in silicate melts under mantle pressures. *Earth Planet. Sci. Lett.* **195**, 277–290 (2002).
30. Guillot, B. & Sator, N. Noble gases in high-pressure silicate liquids: A computer simulation study. *Geochim. Cosmochim. Acta* **80**, 51–69 (2012).
31. Pujol, M., Marty, B. & Burgess, R. Chondritic-like xenon trapped in Archean rocks: A possible signature of the ancient atmosphere. *Earth Planet. Sci. Lett.* **308**, 298–306 (2011).
32. Cabral, R. A. *et al.* Anomalous sulphur isotopes in plume lavas reveal deep mantle storage of archaean crust. *Nature* **285**, 490–493 (2013).
33. Burnard, P. G. *et al.* The role of grain boundaries in the storage and transport of noble gases in the mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* **430**, 260–270 (2015).

Figure**Figure 1: Structure of molten haplogranite at high pressures.**

a, structure factor, $S(q)$, of the plain sample (dotted lines) and of Xe-doped sample (full lines). **b**, corresponding radial distribution functions, $g(r)$. The asterisk denotes the additional contribution observed for Xe-doped samples, and attributed to the Xe-O bond.

Figure 2: Determination of the Xe-O coordination number.

The fit (solid black line) to the data is the sum of the underlying gaussians; only Si-O, Al-O, and Xe-O contributions were modeled as separate gaussians, along with a common contribution for Na-O and O-O both circa 2.5 Å, and with signal at larger distances fitted as a single large contribution including K-O and Si-Si at 3.1 Å; the grey gaussian is the Mg-O contribution due to slight contamination (1.5 wt.%, see Supplementary Information).

Figure 3: Solubility of Xe and Ar in silicate melts as a function of pressure.

Experimental data for Xe (filled black circles: in tholeiitic melt²⁹, filled red circles: in haplogranitic melt, this work), for Ar (empty black circles: in tholeiitic melt²⁹, empty red circles: in haplogranitic melt²⁸) are compared to theoretical calculations³⁰ (diamonds: black for tholeiitic melt, red for haplogranitic melt, filled symbols for Xe, empty symbols for Ar).

Figure 1:

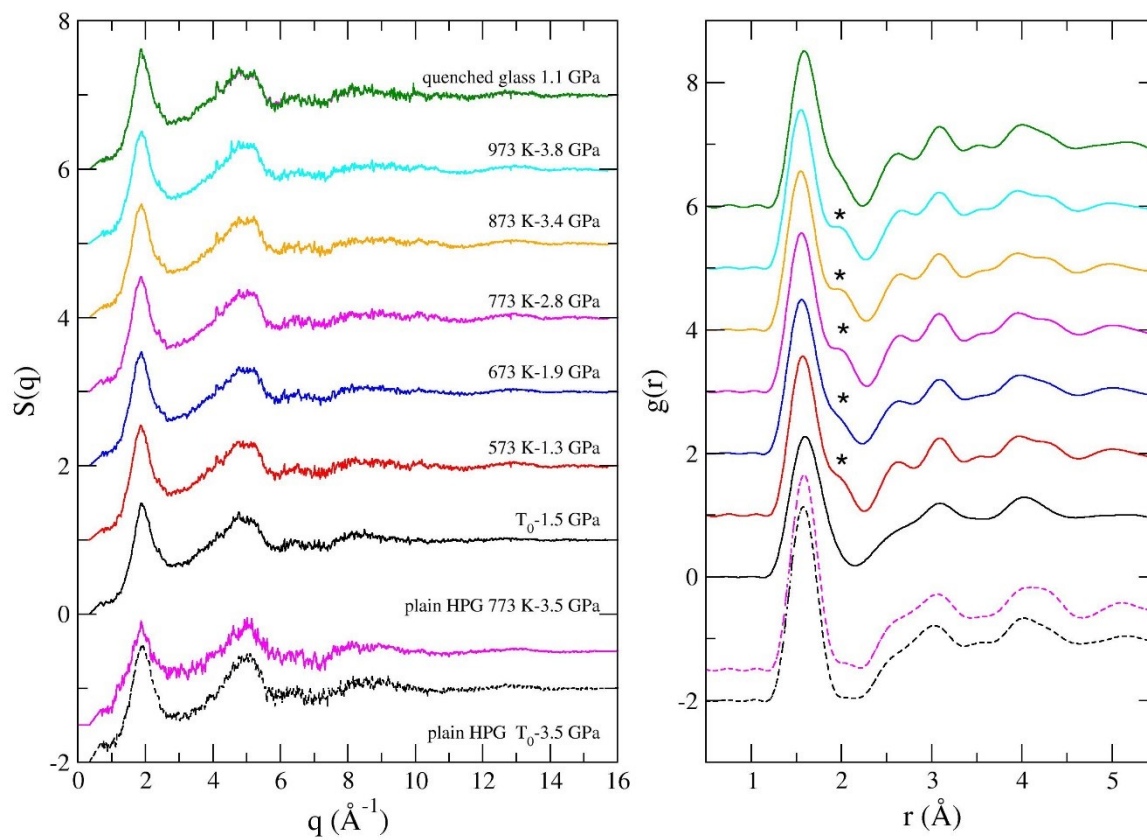


Figure 2:

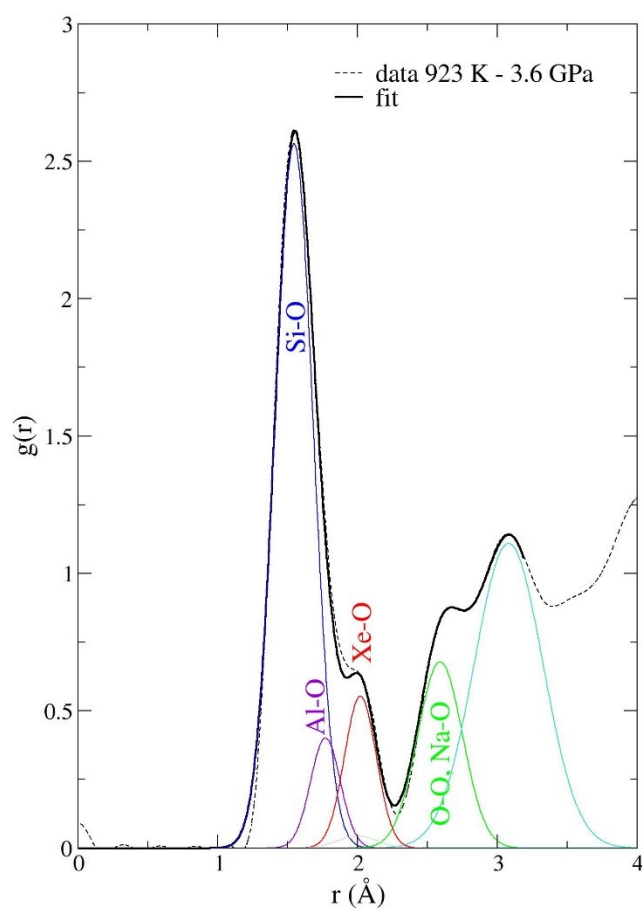
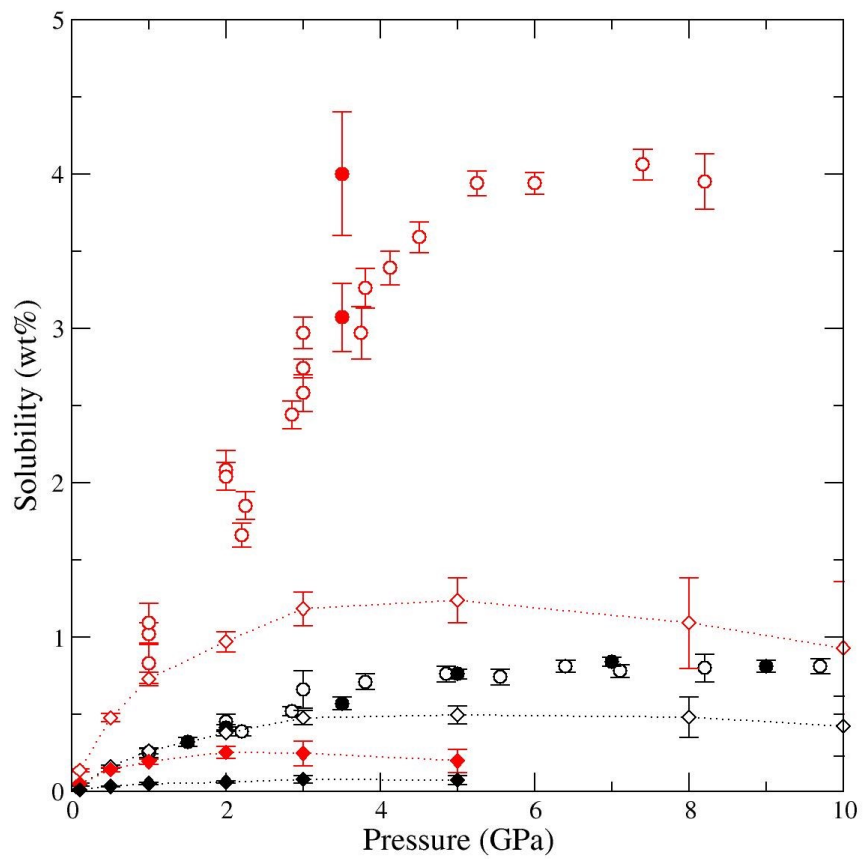


Figure 3:



Supplementary information

Starting composition. The starting haplogranitic (HPG) glass composition was prepared by mixing reagent grade oxides (Al_2O_3 , SiO_2) and carbonates (Na_2CO_3 , K_2CO_3) powders. Powders were ground and decarbonated by slow ramp heating from room temperature to 1473 K within 8 hours in a platinum crucible, further fused at 1873 K in an atmospheric furnace for one hour, and quenched in water. The obtained glass was crushed into a powder, and remelted twice at 1873 K to ensure homogeneity. Hydration was done by high P - T synthesis at 2 GPa and 1673 K using a piston-cylinder apparatus with a half-inch talc pyrex assembly, a graphite heater, and dried MgO powder packed around the Pt capsule. Two hydration levels were targeted, 5 wt% and 7 wt%. For that purpose, the glass was encapsulated along with the approximate amount of distilled water in a platinum capsule weld shut at both ends. Xenon doping was done subsequently by gas-loading¹ another platinum capsule partially filled with the recovered hydrous HPG glasses, and brought to 3.5 GPa and 1873 K for one hour, followed by rapid T quenching and decompression at room T . The major part of the capsule material was used for x-ray diffraction experiments, and a few glass pieces were spared for chemical analysis (electron microprobe for major elements and xenon, ERDA for water, and PIXE for xenon).

X-ray diffraction experiments. Data were collected for five different loadings, three on the HPG-3wt%Xe-7wt%H₂O composition (runs P5, P6 and P11, cf Supplementary Table 1), one on the HPG-4wt%Xe-5wt%H₂O composition (run P7), and one on the undoped HPG-7wt%H₂O composition (run P3). The P - T paths followed during the experiments for each run are plotted on Figure S1. Recrystallization occurred above the glass transition T in runs P7 and P11, while the others remained in the amorphous state, and were quenched as glasses. Pressure was measured from the fluorescence of a ruby² sphere at ambient T , and from the unit cell volume of platinum³ at high T . Diffraction patterns were integrated using the Fit2D software⁴.

Determination of Xe-O coordination number. The experimental $g(r)$ was simulated against a sum of gaussians (where each gaussian corresponds to a particular ion-ion partial distribution function) with the following equation:

$$g(r) = \frac{1}{nS_\infty} \sum_i \frac{A_i}{\sigma_i \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(r - d_i)^2}{2\sigma_i^2}\right) \quad (1)$$

where $n = \frac{\rho N_a}{M}$, M the mean atomic molar mass, and ρ the density taken from⁵.

$$A_i = \frac{CN_i}{\int \frac{4\pi r^2}{\sigma_i \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(r - d_i)^2}{2\sigma_i^2}\right) dr} \quad (2)$$

where CN_i is the coordination number of the i^{th} ion-ion contribution, d_i the corresponding interatomic distance, and σ_i a parameter depending on structural disorder⁶, $\sigma_i = k\sqrt{d_i}$. k is an adjustable parameter (typically 0.08-0.12). Ion-ion contributions further than 2.5 Å are considered negligible below the Xe-O contribution (less than 5% of the peak height), and therefore only Si-O, Al-O, and Xe-O contributions were modeled as separate gaussians, along with a single common contribution for Na-O and O-O both circa 2.5 Å, and with signal at larger distances fitted as a single large contribution. The HPG-7wt%H₂O composition was slightly contaminated upon retrieving the hydrated glass from the first platinum capsule by the MgO P -medium packed around the capsule (1.5 wt% MgO, cf Supp. Table 2), in which case the Mg-O contribution was also modeled.

Chemical analyses. Starting glasses and one sample (P5) were analyzed for major elements using a CAMECA SX-FIVE electron microprobe analyzer (EMPA) at Camparis (UPMC, Paris), using the following operating conditions: 15 keV, 4 nA, defocused beam of 15 µm diameter. EMPA was also used to quantify xenon using the following specific operating conditions: 15 kV, 100 nA, defocused beam of 15µm diameter.

Hydrogen (i.e. water) and xenon contents were analyzed with the nuclear microprobe of LEEL/LIMBE, CEA Saclay, France using ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis) and PIXE (Particle Induced X rays Emission) respectively. For ERDA^{7, 10} we used a $4 \times 16 \mu\text{m}^2$ incident beam of ^4He at 3 MeV, mapped on selected areas (up to $200 \times 200 \mu\text{m}$). For PIXE^{8, 9}, we used a $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ incident beam of protons at 2 MeV mapped on selected areas (up to $200 \times 200 \mu\text{m}$), and the Xe L X-ray line at 4.1 keV. Xenon contents obtained by EMPA (Table S2) and PIXE (Figure S2) compare well, with data points aligned on the 1:1 correlation line (Figure S3) except for one sample (P5) that we attribute to the sample geometry as the sample surface could not mirror polished, being embedded in the epoxy while still in the rhenium gasket chamber. The PIXE measurements indicate that the sample Xe content did not change during the course of the X-ray diffraction experiment.

Run	Starting Composition	Quench products
P3	HPG + 7wt% H ₂ O	Glass
P5	HPG + Xe + 7wt% H ₂ O	Glass
P6	HPG + Xe + 7wt% H ₂ O	Glass
P7	HPG + Xe + 5wt% H ₂ O	Crystals
P11	HPG + Xe + 7wt% H ₂ O	Crystals

Table S1: Summary of diamond-anvil cell runs.

Oxide	Plain glass	Xe-dopped glasses		Recovered sample
SiO ₂	73.8 (0.6)	69.3 (0.7)	71.3 (0.7)	67.9 (0.9)
Al ₂ O ₃	12.2 (0.3)	11.1 (0.3)	11.7 (0.2)	10.8 (0.3)
Na ₂ O	4.7 (0.1)	3.6 (0.1)	4.6 (0.1)	3.2 (0.5)
K ₂ O	4.2 (0.2)	3.7 (0.2)	4.1 (0.2)	3.9 (0.1)
MgO	-	1.5 (0.1)	-	1.6 (0.1)
Xe	-	3.1 (0.2)	4.6 (0.1)	1.5 (0.2)
Xe*	-	3.01 (0.4)	4.0 (0.8)	2.9 (0.4)
H ₂ O	5.9 (1.7)	7.2 (2.0)	5.1 (1.4)	7.2 (2.0)
Total	100.8	99.5	100.8	97.5

Table S2: Chemical composition in wt% obtained from EMPA except * from PIXE and ** from ERDA. One standard deviations are given in parentheses.

1. Montana, A., Guo, Q., Boettcher, S., White, B. S. & Brearley, M. Xe and Ar in high-pressure silicate liquids. *Am. Mineral.* 78, 1135–1142 (1993).
2. Mao, H. K., Xu, J. & Bell, P. M. Calibration of the ruby pressure gauge to 800 kbar under quasi-hydrostatic conditions. *J. Geophys. Res.* 91, 4673–4676 (1986).
3. Fei, Y., van Orman, J., Li, J., Westrenen, W., Sanloup, C., Minarik, W., Hirose, K., Komabayashi, T., Walter, M. & Funakoshi, K. Experimentally determined postspinel transformation boundary in Mg_2SiO_4 using MgO as an internal pressure standard and its geophysical implications. *J. Geophys. Res.* 109, B02305 (2004).
4. Hammersley, A. P., Svensson, S. O., Hanfland, M., Fitch, A. N. & Hausermann, D. Twodimensional detector software: From real detector to idealised image or two-theta scan. *High Press. Res.* 14, 235–248 (1996).
5. Malfait, W. J., Seifert, R., Petitgirard, S., Perrillat, J.-P. & Mezouar, M., Ota, T. & Nakamura, E., Lerch, P. & Sanchez-Valle, C. Supervolcano eruptions driven by melt buoyancy in large silicic magma chambers. *Nat. Geoscience* 7, 122–125 (2014).
6. Hosemann, R. & Bagchi, S. N. *Direct Analysis of Diffraction by Matter* (North-Holland, Amsterdam, 1962).
7. Raepsaet, C., Bureau, H., Khodja, H. & Carraro, A. μ -Erda developments in order to improve the water content determination in hydrous and nominally anhydrous mantle phases. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* 266, 1333–1337 (2008).
8. Bureau, H., Foy, E., Raepsaet, C., Somogyi, A., Munsch, P., Simon, G. & Kubsky, S. Bromine cycle in subduction zones through in situ Br monitoring in diamond anvil cells. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 3839–3850 (2010).
9. Bureau, H., Keppler, H. & Métrich, N. Volcanic degassing of bromine and iodine: Experimental fluid/melt partitioning data and applications to stratospheric chemistry. *Earth Planet. Sci. Lett.* 5612, 1–10 (2000).
10. Bureau, H., Raepsaet, C., Khodja, H., Carraro, A., Aubaud, C. & Kubsky, S. Determination of hydrogen content in geological samples using elastic recoil detection analysis (ERDA). *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 3311–3322 (2009).

Figure:

Figure S1: Experimental P - T conditions.

Circles: HPG-3wt%Xe-7wt%H₂O composition (white: P6, purple: P11, grey: P5); diamonds: HPG-4wt%Xe-5wt%H₂O composition (run P7), dark squares: plain hydrous HPG (P3). Small symbols: P was not measured but obtained from our calibration.

Figure S2: PIXE spectra of glasses and theoretical spectrum.

Red line: starting glass (3.00 wt% Xe), green line: glass recovered from XRD run P5 (2.96 wt% Xe).

Figure S3: Comparison of Xe contents obtained using EPMA versus PIXE.

Analyses for starting glasses and glasses recovered after XRD experiments.

Figure S1:

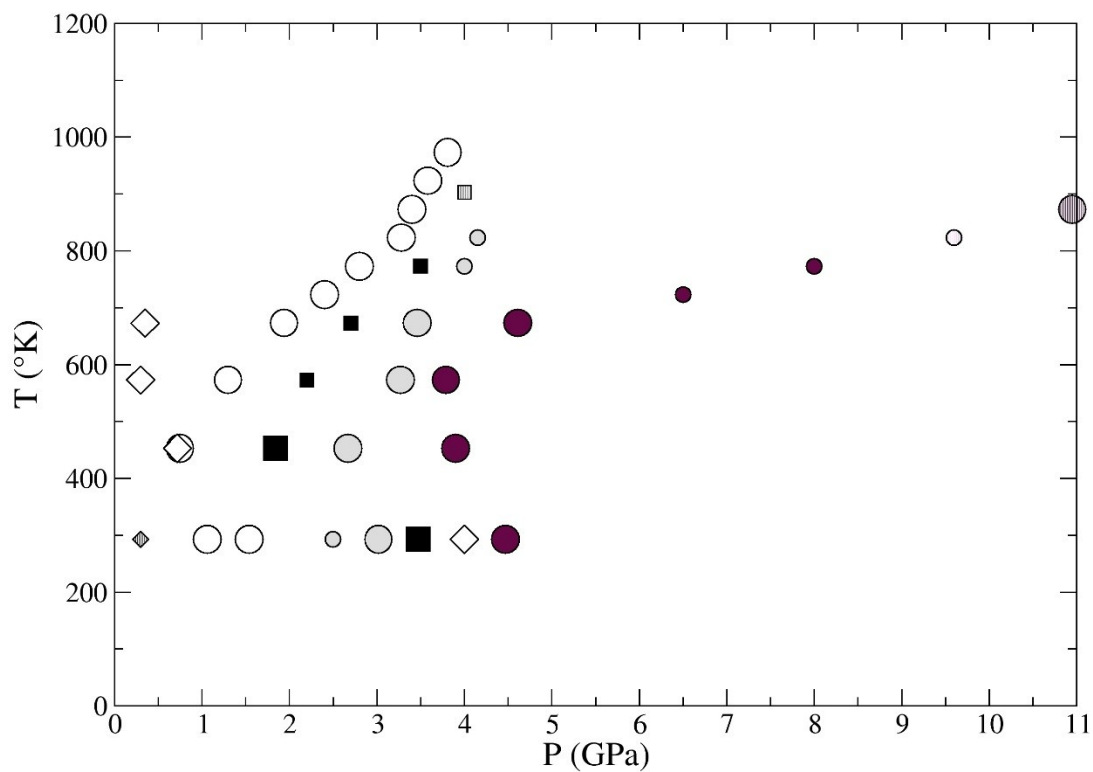


Figure S2:

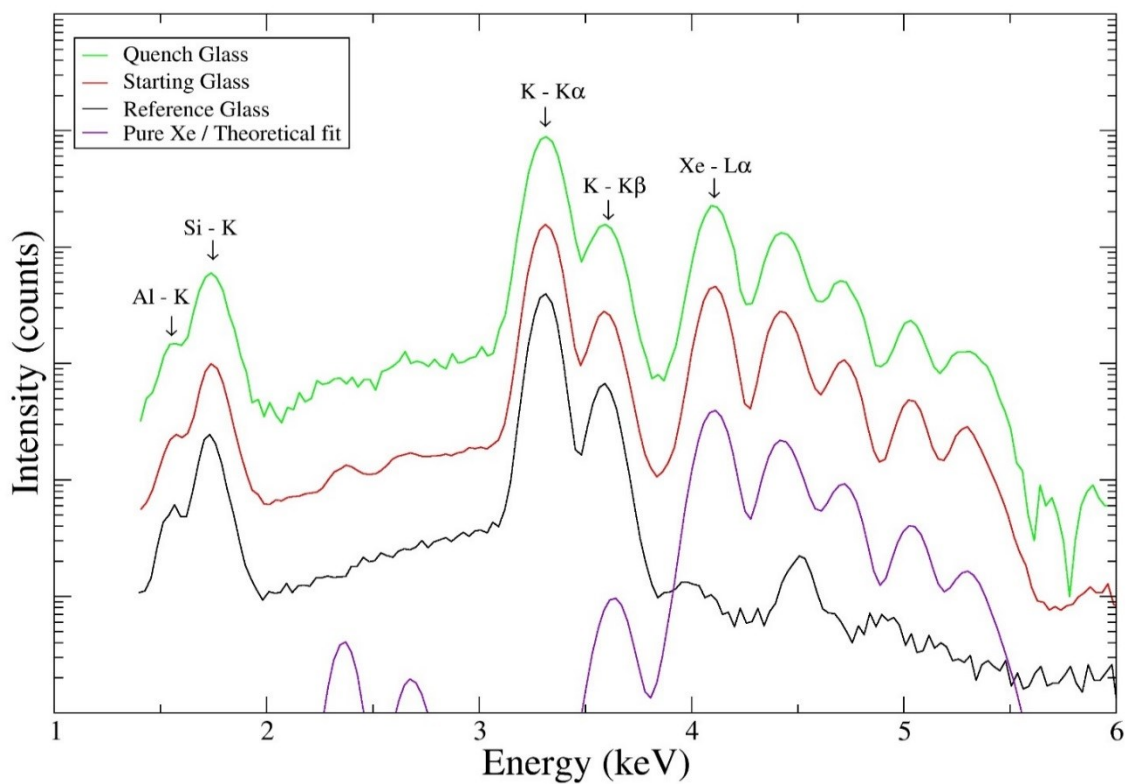
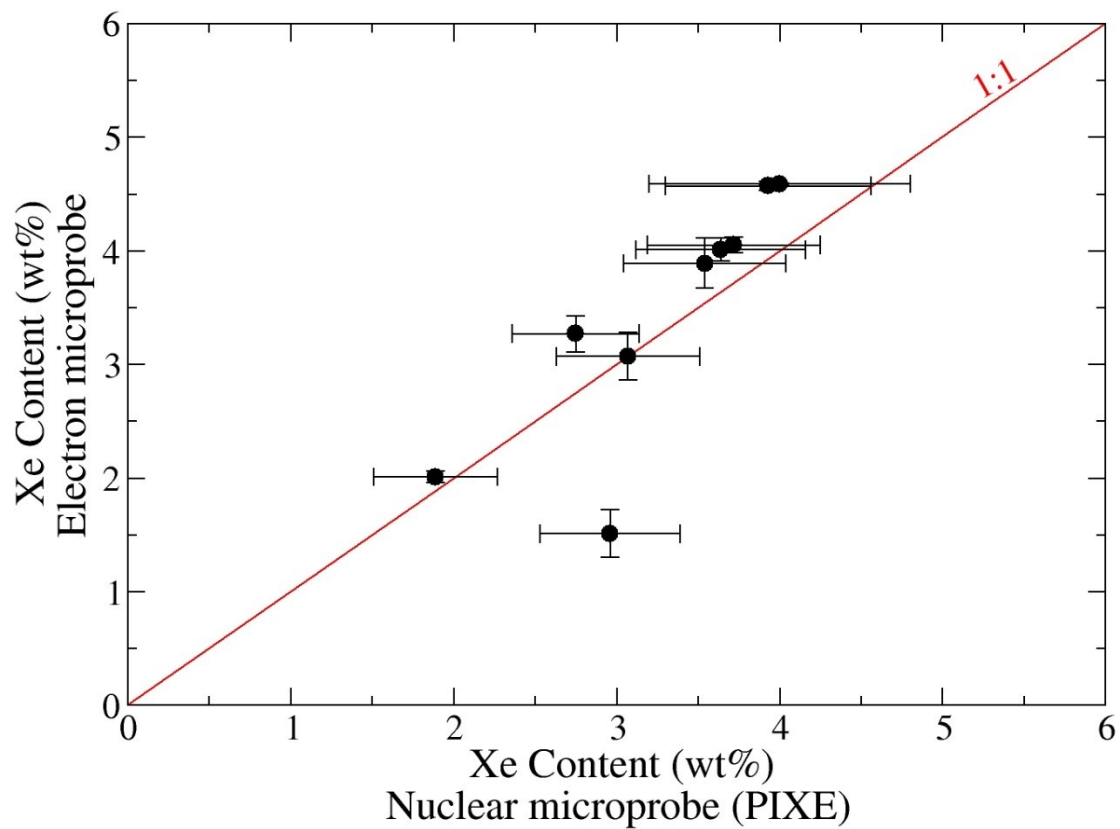


Figure S3:



Chapitre 5. L'IODE DANS LES MAGMAS

5.1 ÉTUDE DE LA SOLUBILITÉ DE L'IODE DANS LES SILICATES LIQUIDES

5.1.1 INTRODUCTION

L'iode est un élément halogène lourd principalement concentré dans les réservoirs de surface (Chapitre 1- Partie 1.2.4), et serait très peu abondant dans les réservoirs mantéliques. Cependant des analyses d'inclusions fluides dans des diamants du manteau supérieur ont montré que l'iode était présent dans le manteau (>150km) (e.g. Burgess et al., 2002). Ce qui implique un cycle profond. Lors des processus magmatique, l'iode, élément hydrophile (Bureau et al. 2015) et non lithophile, est relâché dans l'atmosphère par dégazage. Dans les zones de subduction, les magmas peuvent s'enrichir par l'apport des serpentines, des sédiments marins et des fluides marins (Pyle et Mather, 2009; Fehn, 2012), qui peut être très important. Bien que les roches magmatiques et les verres volcaniques présente des teneurs très faibles du ppb au ppm (e.g. Déruelle et al., 1992; Muramatsu et Wedepohl, 1998), nous pouvons nous demander quelle est la solubilité de l'iode des magmas et donc quelles sont les capacités de piégeage de l'iode au cours des processus magmatiques.

Notre étude vise à quantifier les valeurs de solubilité de l'iode dans des magmas de deux compositions haplogranite et basaltique. Dans ce but, nous avons réalisé 8 expériences d'enrichissement à différentes conditions de pressions et températures (Chapitre 2 - Partie 2.2 - p. 67). Nous avons choisi une composition de basalte d'arc (Annexe 1 - p. 214). Les compositions chimiques des produits de nos expériences ont été mesurées par microsonde électronique et microsonde nucléaire, des outils présentés dans le Chapitre 2 (Partie 2.4 - p. 92). Les données sont traitées selon le protocole développé décrit dans le Chapitre 3 (Partie 3.2 - p. 124).

Cette étude est présentée sous la forme d'un article écrit en anglais.

5.1.2 IODINE SOLUBILITY IN MAGMAS

Iodine Solubility in Magmas

C. Leroy¹, H. Bureau^{*,1}, C. Sanloup², C. Raepsaet³, H. Khodja³, R. Champallier⁴

¹ *Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie (IMPMC), Sorbonne Universités – UPMC Univ. Paris 06, CNRS UMR 7590, Muséum National d'Histoire Naturelle, IRD UR 206, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05, France*

² *Institut des Sciences de la Terre de Paris, Sorbonne Universités, UPMC Univ Paris 06, CNRS,*

75005 Paris, France

³ *LEEL, NIMBE, CEA, CNRS, Université Paris-Saclay, CEA Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France*

⁴ *ISTO CNRS/INSU, BRGM, UMR 7327, Université d'Orléans, 1A Rue de la Férellerie, 45071 Orléans, France*

For submission to *Geochimica et Cosmochimica Acta*

*Corresponding author. *E-mail address:* helene.bureau@impmc.upmc.fr ; *Tel.:* +33 1 44274807

Abstract

We have determined the solubility of iodine in silicate melts in the presence of water. In alkali basalt IAB, relevant for volcanic Arcs, iodine solubility is ranging from 0.48 ± 0.07 wt.% I at 0.2 GPa, 1300°C to 1.42 ± 0.23 wt.% I at 2 GPa, 1400°C. Experiments performed at 4 GPa, 1600°C show that iodine solubility is higher than 2.97 ± 0.58 wt.% I. In haplogranite melt HPG, representative for crustal melts but also used as a proxy for subduction related magmas, iodine solubility is ranging from 0.45 ± 0.07 to 0.47 ± 0.05 wt.% I at 0.4 GPa, 1300°C. These high concentrations are comparable to the solubility of chlorine and bromine in melts, but further experiments would be necessary to determine if the solubility mechanisms are similar for the three halogen elements. The results confirm that iodine is potentially significantly concentrated in magmas from subduction zones context, as iodine, released from I-enriched serpentinites, is mobilized in percolating fluids that fertilize the mantle source of arc-magmas. We suggest that iodine flux to the atmosphere from arc-related volcanism is possibly underestimated. Iodine may also be more abundant than previously thought in the deep Earth, as it may have been stored at depth in deep melt layers such as at boundaries between Earth's reservoirs. This comes up the questions of the real iodine abundance of iodine in the bulk silicate Earth and of the understanding of the early history of iodine for the Earth.

Keywords iodine, subduction zones, silicate melt, solubility, experimental petrology, PIXE

1. Introduction

Halogen elements (F, Cl, Br, I) are defined as minor volatile elements, playing a key role in igneous processes such as magma histories from genesis to eruption, mantle metasomatism or ore-forming processes (see Pyle and Mather, 2009; Aiuppa, 2009). Because they are the most abundant, significantly present in volcanic rocks and significantly degassed during volcanic eruptions, fluorine and chlorine behaviors are well constrained in the shallow reservoirs of the Earth (Atmosphere, crust, lithosphere) since a long time (see Pyle and Mather, 2009 and references therein). However, still about ten years ago, very little was known about the other stable heavy halogen elements bromine and iodine. Probably because those elements are much less abundant in volcanic and mantellic samples than fluorine and chlorine. An increasing attention has been recently focused on bromine and iodine, since it has been discovered that both elements strongly impact atmosphere and stratosphere chemistries by a series of destruction chain reaction of the stratospheric ozone (i.e. Solomon et al., 1994; McElroy et al., 1999) and because volcanic activity play a real role in global ozone destruction processes (see McCormick et al., 1995; Bobrowski et al., 2003; Gerlach, 2004). Experimental studies have demonstrated that heavy halogen bromine and iodine may significantly degas from hydrous silicic magmas, much more than Cl and F (Bureau et al., 2000). Br and I may be efficiently recycled in subduction zones because of a strong affinity for water (Bureau et al., 2010; 2015). It is the reason why bromine and iodine are excellent tracers for elemental deep cycling within the whole Earth (Bureau et al., 2010; 2015; Kendrick et al., 2012, 2014). From the recent studies devoted to understand heavy halogen elements behaviors in magmatic contexts, and from the abundances of these elements in volcanic and upper mantle rocks, halogen elements can be divided in two families: (1) F on one side, which exhibits a lithophile character, having strong affinities for silicates (McDonough and Sun, 1995). Similarly to hydroxyl, F acts in silicate melts as a network-modifying ion, increasing silicate melts depolymerisation and therefore affecting its structure (Manning, 1980; Mysen and Virgo, 1985). F affects aluminosilicate melts viscosity

(Baasner et al., 2013ab) and a recent study comparing F and Cl solution mechanisms in aluminosilicate glasses illustrates the very singular behavior of F compared to Cl (Dalou and Mysen, 2015) (2) Cl, Br and I on the other side. The effect of Cl on melt viscosities is less pronounced than the effect of F or of water (Baasner et al., 2013b). Although they are present in low amount in silicate melts, Cl, Br and I exhibit similar behaviors in volcanic contexts: they are definitively more volatiles than F, they show increasing hydrophilic properties with their ionic sizes (Bureau et al., 2000), they are not lithophiles, but they can be present in low amounts in silicate melts (a few wt.% maximum for Cl and Br). When the behavior of Cl (see the review after Pyle and Mather, 2009) and Br (Bureau et al., 2000, 2010, Bureau and Métrich, 2003, Cochain et al., 2015) have been studied in magma contexts, very few is known about iodine assimilation and speciation in silicate melts.

Iodine is the heaviest stable halogen element, having the largest ionic radius, and for this reason it is much less frequently incorporated in minerals than Cl and Br (McDonough and sun, 1995; Déruelle et al., 1992; Muramatsu and Wedepohl, 1998), whereas it shares many characteristics with them. Iodine is very little abundant in the Earth's crust (Muramatsu and Wedepohl, 1998) and in magmatic rocks and volcanic glasses where it is found at the level of ppb (Shinonaga et al., 1994; Muramatsu and Wedepohl, 1998; Schilling et al., 1980; Déruelle et al., 1992; Jambon et al., 1995; Kendrick et al., 2012; 2014; 2015). Iodine is more concentrated in sediments than in other geologic materials (Muramatsu and Wedepohl, 1998). Iodine tends to stay in aqueous solutions more than Cl and Br, and it is a biophilic element, mostly enriched in marine organic matter and fluids associated (Elderfield and Truesdale, 1980). This is the reason why volcanic rocks from arc-magmas are most enriched with respect to iodine compared to the other volcanic contexts. This is illustrated by the study of the natural stable isotope ^{129}I in fluids which is used to trace crustal and volcanic fluids in subduction contexts (see the review after Fehn, 2012). From these studies, it has been suggested that most of the iodine present in volcanic fluids is derived from marine sediments. For example, traces of iodine species have been recently detected in volcanic fumaroles from Momotombo volcano,

Nicaragua (Frische et al., 2006) together with bromine and chlorine species. These authors show that iodine is recycled in fore-arc magmas. Serpentinites are also efficient traps for iodine that originates from subducted slabs (John et al., 2011; Kendrick et al., 2014). Iodine is found at depth (>150 km) in fluid inclusions trapped in upper mantle fibrous and coated diamond (Johnson et al., 2000, Burgess et al., 2002). Therefore, because it is recycled at depth in the mantle wedge close to the subducted slabs, iodine may be potentially concentrated in magmas, more especially in magmas related to subduction zones. In two previous studies, partition coefficients of iodine between hydrous melts and aqueous fluids have demonstrated the strong ability of iodine to early degas together with water during volcanic eruptions (Bureau et al., 2000; 2015). These studies have been performed using magma proxies (synthetic hydrous silicic melts) and applied to subduction zones in order to propose an order of magnitude of the potential iodine out fluxes in the atmosphere. It was proposed that the iodine fluxes from the interior of the Earth to the external reservoirs is probably underestimated and may have a significant effect on the ozone destruction processes (Bureau et al., 2000; 2015). This uncertainty about the determination of iodine outgassing fluxes is due to the lack of constraints about two parameters: (1) the storage capacity of magmas with respect to iodine, and more especially the iodine solubility in melts relevant for the subduction-related volcanism; (2) the knowledge of the real abundance of iodine in the bulk silicate Earth (see Bureau et al., 2015 for a discussion).

Indeed another important aspect of the study of iodine geochemical behavior is that it may help to constrain the early history of the Earth. Mass balance calculations based on the iodine contents of MORBs (Mid Ocean Ridge Basalts) are used to predict the total amount of iodine in the bulk silicate Earth (McDonough and Sun, 1995), they show a strong depletion of the BSE with respect to this element compared to solar compositions (i.e. CI chondrites). If this model is correct, there are three possibilities to explain the iodine depletion of the Earth: (1) iodine has been lost during a strong degassing event of the magma ocean during the Hadean eon (Bureau et al., 2015); (2) iodine is massively stored in the core (Jephcoat et al., 2012; Armytage et al., 2013) or

it is stored in hidden deep mantle reservoir(s) at depth, both last hypothesis would imply that the iodine abundance of the BSE proposed by McDonough and Sun (1995) is wrong. It would also imply that CI-chondrites may not be the ideal materials to explain the volatile element contents of the Earth.

In this study we have determined the solubility of iodine for two magma compositions: an alkali basalt relevant for volcanic Arcs and a haplogranite melt relevant for crustal melts and also used as a proxy for subduction zone magmas. In the light of these results we compare the solubility of iodine with those of bromine and chlorine in melts. These results confirm that iodine is potentially significantly concentrated in magmas from subduction zones context where it can be massively outgassed with water from arc-related volcanism. From the results we suggest that iodine may be more abundant than previously thought in the deep Earth, possibly stored in hidden deep melt reservoirs.

2. Methods

2.1. Experimental methods

We have used two starting compositions, a natural Island Arc Basalt (IAB, basaltic sample STV301, from St Vincent volcano, Pichavant et al., 2002) and a synthetic haplogranite (HPG, Bureau and Keppler, 1999). The IAB from St Vincent has been shown to represent primitive hydrous and high-magnesia melts ($\text{MgO} > 10$ wt%, (Pichavant & Macdonald 2007; Pichavant et al. 2002), its fractional crystallization products the low-MgO high alumina basalt typical of magmatic arcs relevant for the subduction zones context. The hydrous haplogranite (HPG) is a composition more relevant for continental crust melts (e.g. Schmidt et al., 1997), but it is frequently used as a proxy for subduction zones magmas (e.g. Bureau et al., 2007; 2010; 2015). The starting compositions are presented in Table 1.

The IAB powder was obtained by crushing the natural lava. The HPG glass was prepared from a mixture of pure oxides and carbonate powders (SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2CO_3 ,

K₂CO₃). The powder was dehydrated and degassed from carbon by a slow ramp heating from room temperature to 1200°C during 8 hours. Both powders were melted in an atmospheric furnace for one hour at 1600°C, quenched in water, crushed and melted again before being finally crushed to a fine homogeneous powder.

To limit iron loss during experiments performed with the basaltic composition, we have doped a few of the Pt capsules with respect to iron before the high pressure and high temperature runs. The IAB powder was loaded in open Pt capsules and melted in an atmospheric furnace for the same temperature and duration than for the experiments. The Pt capsules were cleaned in fluorhydric acid before being loaded and sealed for an experiment. HPG and IAB powders were loaded in Pt capsules together with distilled water: 4 and 5.5 wt.% H₂O for HPG and from about 0.1 to 4 wt.% H₂O for IAB. Iodine was added as a salt of NaI at 3wt.%. Experiments were performed in a piston-cylinder apparatus (UPMC, Paris) for pressure and temperature conditions of 2-4 GPa and 1400-1600°C, and in an internally heated pressure vessel pressurized with an Ar-H₂ gas mixture (ISTO, Orléans) for pressure and temperature conditions of 0.2-0.4 GPa and 1300°C. The samples were quenched as glasses thanks to a turning-off the power supplies before a slow decompression. Experimental conditions are summarized in Table 2.

2.2. Analytical Methods

The quenched glassy samples were mirror polished for scanning electron microscopy, electron microprobe and ion beam analysis. We used a Zeiss Ultra 55 field emission scanning electron microscope (IMPMC) with a working distance between 3 and 7.5mm and a voltage of 15keV to observe free-crystal glasses texture. Major elements were analyzed using a Cameca SX FIVE electron microprobe at CAMPARIS facility (UPMC). Acceleration voltage was set to 15 keV, current to 4nA and beam was focused to 15 µm diameter at the surface of the sample. Counting times were 10 s per element both on the sample and for the background. We used three internal standards (EtC, Bureau et al., 2000 ; KE12, Metrich and Rutherford, 1992). About 10 to 30

analysis were performed for each sample. Major elements compositions are presented in Table 3.

Particle induced X-ray emission (PIXE), Rutherford backscattering spectrometry (RBS) and Elastic Recoil Detection Analysis (ERDA) were performed at the nuclear microprobe of CEA Saclay SIS2M / LEEL (Khodja et al., 2001). Samples were analyzed by PIXE for iodine. The $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ proton beam of 2 MeV, 600 pA was scanned on large areas (250×250 to $50 \times 50 \mu\text{m}^2$) during one to a few hours, corresponding to deposited charges ranging from 0.6 to $2.4 \mu\text{C}$. X-Ray fluorescence was detected by using a HPGe X-ray detector. Simultaneous RBS (Rutherford Back Scattering) analyses were made to check the major element compositions of the glasses, and to detect the positions of the fluid inclusions trapped in the glass. Maps were processed using the RISMIN software (Daudin et al., 2003) in order to select the areas of interest (e.g. bubble-free glass areas). Concentrations were obtained using the GUPIX software (Campbell et al., 2005) as described in Bureau et al. (2000, 2010). The spectrum energy was determined using FeS_2 and data analysis were calibrated with the measurement of a NIST Silicate Glass Certified Reference Material SRM 610 (e.g. Rocholl et al., 1997). In order to quantify iodine we have used the La and the $\text{L}\beta$ rays respectively at 3.94 and 4.22 KeV. Therefore we used the Sb content (405 ± 10 ppm) of the NIST610 reference glass (Rocholl et al., 1997) which La ray is closed to iodine La ray at 3.44 KeV to calibrate the solid angle for PIXE detection with HPGe X-ray detector. The quantification process was checked using well-known reference glasses such as KE12 ($\text{Cl}=3270 \pm 110$ ppm Métrich and Rutherford), EtC ($\text{I}=962 \pm 39$ ppm, $\text{Br} = 2492 \pm 39$ ppm, $\text{Cl} = 3423 \pm 39$ ppm, Bureau et al., 2000).

For HPG glasses, we use both La and the $\text{L}\beta$ rays to quantify iodine content, both giving similar concentrations (Table 3). But for IAB glasses, we had to use only the $\text{L}\beta$ rays because of interferences between the iodine La ray at 3.94 KeV and the Calcium $\text{Ca-K}\beta$ ray at 3.69 KeV (Figure 1).

Samples were analyzed by ERDA for water. ERDA is based on the detection of protons at a grazing angle of 15° resulting in a ^4He $4 \times 16 \mu\text{m}^2$ incident beam of 3 MeV after they have been ejected from the samples through elastic collisions. PIXE and

RBS measurements allow chemical characterization of the sample with respect to major and trace elements. RBS measurements were performed using an annular detector positioned at 170° with respect to the incident beam direction, in order to monitor the electrostatic charge delivered to the sample. This method is used to quantify water in geologic materials; details about the procedure are described in (Raepsaet et al., 2008; Bureau et al., 2009, Withers et al. 2012). Water concentrations are reported in Table 3.

3. Results

All the samples have been quenched as glasses. Results show that they are all chemically homogeneous with respect to major elements, water and iodine that testifies for chemical equilibrium. For the HPG samples synthesized at 0.4 GPa, we observe large iodine-rich bubbles (Figure 2). The bubbles were not taken into account during the PIXE data process. They are due to the fact that at these pressure conditions, the water solubility in HPG melts is lower than the initial amount of water loaded in the capsule (> 5 wt.% at 0.2 GPa, 800°C , Holtz et al., 1992). Bubbles were not observed for IAB samples because we used a lower initial water contents (2 wt.%) than the solubility of water at high pressure (up to 8 wt% H_2O at 0.4GPa, Sisson and Grove 1993).

Iodine contents of the two series of glasses are ranging from 0.45 ± 0.07 to 0.47 ± 0.05 wt.% I in HPG, and from 0.48 ± 0.07 to 2.97 ± 0.58 ppm wt. I for IAB. Except for the runs performed at 4 GPa (see below), all of the iodine present in the system is not dissolved in the silicate melt, because iodine is added at the level of 2.54 wt.% I (3 wt.% NaI) as a starting material. These concentrations are much higher than the usual iodine contents measured in basaltic volcanic glasses, usually at the order of magnitude of a few ppb to a few hundred of ppb (i.e. Schilling et al., 1980; Déruelle et al., 1992; Kendrick et al., 2012; 2014; 2015). We observe a positive trend of the iodine contents that increase with pressure (Figure 3) similarly to the solubility of chlorine (Webster, 1997) and bromine (Bureau and Métrich, 2003) in hydrated melts in the

absence of aqueous brines and/or hydrosaline fluids (see Webster and Mandeville 2007 for a review). However because the amount of iodine dissolved in the basaltic melt at 4 GPa (i.e. 2.97 ± 0.58 and 2.67 ± 0.58) is equal to the initial total amount of iodine loaded in the system (about 1.54 wt.%) the melts are not saturated with respect to iodine at these high pressures and iodine solubility is probably higher than 2.97 wt.%. At low pressure, iodine solubility values are close for HPG (0.46 ± 0.06 and 0.47 ± 0.09 wt.%, at 0.4 GPa) and for IAB (0.48 ± 0.07 wt.%, at 0.2 GPa) suggesting that the solubility is similar for these two compositions. Figure 4 shows that there is no relationship between the water content and the iodine content of the melt for IAB composition. The iron content of the samples is variable due to Fe loss in the Pt capsules (1.05 to 8.51 wt.% FeO). Even experiments performed at high pressures (2 and 4 GPa) and temperatures (1400-1600°C) with Pt capsules enriched in iron before the run were not successful to avoid partial iron loss from the silicate melt (see samples BA-PC88 and Ba-PC89, respectively at 1.75 and 5.77 wt. FeO when sample BA-C7 synthesized at 0.2 GPa 1300°C exhibits the right FeO content at 8.51 wt.%). Figure 5 shows that there is no apparent effect of the iron content on the iodine solubility in basaltic melts.

4. Discussion

4.1. Iodine incorporation in hydrous melts: comparison with chlorine and bromine

Solubility expresses the ability of a solute to dissolve in a solvent; it is given by the maximum concentration of the solute in a solvent at equilibrium (see Shinohara, 2009). In this study we have determined the solubility of iodine in melts up to 0.2 GPa in the presence of water but not at water saturation and with an excess of NaI salt. We avoid the phase equilibrium processes possibly implying silicate melts – hydrosaline fluids and aqueous vapors that may significantly change halogen elements solubility such as for Cl (see Webster and Mandeville 2007). We observe no

relationship between iodine solubility and the water content of the melt for our experiments (Figure 4), this implies that both hydroxyl and iodine ions would not be associated when incorporated in melts, whereas they are strongly associated in aqueous fluids (Bureau et al., 2000; 2015). I and OH may compete for the same sites in the liquid silicate network such as suggested for Br and hydroxyl (Bureau and Métrich, 2003). It is also possible that the presence of water would affect the solubility of iodine in melts as proposed for Cl by Dalou and Mysen (2015). They show that Cl solubility decreases when the water content increases, the solubility being also dependent of the ratio $(Al/(Al+Si))$. Systematic experiments would be necessary to determine a potential effect of water contents on iodine solubility in melts.

At pressures lower than 0.4 GPa, the report of the solubilities of Cl (Webster, 1997), Br (Bureau and Métrich, 2003) and I in HPG (Figure 6) shows a very slight increases for both Br and I having similar solubility when Cl solubility is more variable (up to 0.9 wt.%). It also shows that the solubility of I in HPG is similar to the solubility in IAB, which validates the use of HPG composition in experimental studies as a good proxy for subduction-related magmas (Bureau and Keppler, 1999; Bureau et al., 2007, 2010, 2015).

We present the solubility values for iodine chlorine and bromine in silicate melts of different melt compositions in Figure 7 by reporting halogen elements (Cl, Br, I) solubility versus the molar ratio A/CNK (molar $Al_2O_3/(CaO+Na_2O+K_2O)$). This typical diagram used to describe Cl behaviour in melts and to show that Cl solubility is dependant of the bulk composition of the melt for silicic melts. Indeed the solubility range for Cl is variable for HPG with the highest solubility values (0.69 and 0.89 wt.% Cl, Webster, 1997) corresponding to a peraluminous HPG composition (SiO_2 75.1, Al_2O_3 15.5, Na_2O 4.6, K_2O 3.9 wt.%), and the lowest Cl solubility range for the aluminous composition (SiO_2 74.5, Al_2O_3 11.3, Na_2O 6.35, K_2O 6.9 wt.%). Figure 7 shows that when Br solubility is also dependant of the bulk composition (Bureau and Métrich, 2003) it is not so obvious for I. Indeed the Na_2O content of the HPG (4.1 wt.%) is about twice the Na_2O content of the IAB (2.6-2.88 wt.%), but iodine solubility is similar in HPG at 0.4 GPa and in IAB at 0.2GPa, when one would have expect a higher

solubility in HPG if it behaves like bromine. Similarly, for bromine solubility it is proposed that the solubility of Br is higher for low SiO₂ contents corresponding to depolymerised melts (Bureau and Métrich, 2003). In the present case, iodine solubility is similar in HPG at 0.4 GPa and in IAB at 0.2 GPa when one would have expected a much higher solubility in IAB. More experimental data would be necessary to know if (1) the mechanism of incorporation of iodine in melts is slightly different than for the other hydrophilic halogen elements Br and Cl; or if (2) mechanisms are similar but here the pressure effect (increases of I solubility in HPG at 0.4 GPa) and the compositional effect (increases of I solubility in IAB at 0.2 GPa) have cancelled each other in a sort of competition process.

There are very few knowledge about the speciation of halogen elements in silicate glasses (Dalou and Mysen, 2015) or melts (Cochain et al., 2015). In a recent study of bromine speciation in hydrous melts at high pressure, Cochain et al. (2015) proposed that Br anions form NaBr complexes in the hydrous melts under pressure, they also suggest that BrOH complexes may also form. Another study of Cl speciation in Ca-bearing glasses indicates that Cl would be coordinated to the network-modifying cations, alkali and alkaline-earth elements (Evans et al., 2008). In any case it is very unlikely that Cl (see Dalou and Mysen, 2015) or Br (Cochain et al., 2015) would have interactions with Si⁴⁺ or Al³⁺. Assuming similar incorporation processes for the three halogen elements and following the previous studies, we could expect that at high pressure in basaltic melts iodine would be surrounded by Na atoms, forming NaI and possibly IOH complexes. This shows that further experimental investigations are necessary to understand the incorporation mechanisms of iodine in silicate melts at pressure and temperature.

The report of solubility values for basaltic systems obtained at 0.2 GPa from the study after Webster et al. (1999) in Figure 6 shows that the solubility of Cl is different than for silicic melts, it is much larger at low pressure than the solubility of iodine (0.48±0.07 wt.%) and exhibits a larger range of values from 0.2 to 2.94 wt.%. The comparison is difficult because these experiments have been performed for various amount of water in the system, possibly in the presence of hydrosaline melts

(Métrich and Rutherford, 1991; Webster et al., 1999, Webster and Mandeville 2007; Shinohara 2009). But we may suggest that if Cl exhibits a higher solubility in melts at low pressures (0.2 GPa), this is possibly due to its small ionic radius (0.181 nm) compared to Br (0.196 nm) and I (0.22 nm). For high pressure melts (4 GPa), iodine solubility is similar in the order of magnitude to solubility of Cl at low pressure, as it reaches 1.42 ± 0.23 wt.% at 2 GPa more than 2.97 ± 0.58 wt.% at 4 GPa.

More experiments, performed for various chemical compositions and for various water concentrations would be necessary in order to define the solubility rules for iodine and to know whether these solubility rules are rigorously similar than those for Br and Cl, or not.

From the present results we can conclude that the solubility of iodine in silicate melts may reach a few weight percents, more especially at high pressure in basaltic liquids.

4.2. Implications for natural systems

It has been proposed that iodine is mobilized from marine sediments during the early stages of subduction and immediately released in brines from the fore-arc areas (ex. Muramatsu et al., 2001). On another side, volcanic gases from subduction zone volcanoes are also enriched with respect to I as for example the Central American volcanic arc (Witt et al., 2008; Snyder and Fehn, 2002; Frische et al., 2006). This means that the magmas must have been enriched relative to I before eruption and volcanic degassing, and that all of the I from the marine sediments was not immediately released in fore-arc brines, but mobilized in fluids from slab dehydration that have fertilized the mantle. Iodine mobility in subduction zones is promoted by the dehydration of serpentinites during subduction, because serpentines have the ability to significantly incorporate iodine. John et al. (2001) report that the I/Cl (and Br/Cl) ratios found in serpentinitized peridotite veins are similar to ratios documented in basaltic to andesitic volcanoes from the Central American arcs. They conclude that halogen elements, including iodine, found in the arc volcanic material may be highly

influenced by the fluid release of deserpentinizing slab mantle, a conclusion also supported by the analysis of iodine in backarc basin basalts (Kendrick et al., 2012; 2014). Our solubility data show that all iodine released from serpentinites may incorporate the magmas, iodine being incompatible, it will very unlikely be stored in mantle minerals. Because iodine degassing with water is a very early and total process (Bureau et al., 2015), we may underestimate the iodine budget of arc volcanism.

Déruelle et al., (1992) proposed that because iodine is enriched in the crust and supposed to be depleted in the mantle (Muramatsu and Wedepohl, 1998), the overall iodine cycle must be similar to that of noble gases, as these elements are released before they can be introduced in the upper mantle (Staudacher and Allègre, 1988). Others suggest that subduction zones would act as a filter forbidding iodine to be recycled at depth, because the Cl/I ratio of OIB (Ocean Island Basalts) glasses is similar to the ratio of MORBs (Kendrick et al., 2015). But this is in contradiction with (1) the high halogen concentrations in the deserpentinized harzburgites, residues from serpentine breakdown, that are returned to the deep mantle (John et al., 2011); (2) the presence of iodine-rich fluid inclusions in mantellic diamonds (Johnson et al., 2000; Burgess et al., 2002).

The ability of iodine to concentrate in high pressure melts makes also possible its transport to depth in silicate melts such as for example melts at the top of subducting slabs (Abers, 2005) and also a deep storage in melts layers believed to be stable at the lithosphere/aesthenosphere boundaries (Mierdel and Keppler, 2007; Crépeisson et al., 2014). It is also not excluded that iodine may be a little compatible in the hydrous high pressure mineral phases carrying water in the downgoing slabs, such as phases A, B, superhydrous B, egg, ... (Ohtani, 2005).

Another reason could be that, due to its high solubility in silicate melts, iodine would have been significantly stored at depths since the early stages of the history of the Earth, possibly in deep stagnant melts recognized to exist from geophysical investigations. There are at the top of the transition zone TZ at 410 km depth (see Song et al., 2004, Toffelmier et Tyburczy, 2007) or at 350 km depth (Tauzin et al.,

2010), where a transition zone filter would be capable to retain incompatible elements such as I, and would maintain depleted the upper mantle (Bercovici and Karato, 2003). A storage would be also possible below the TZ at 660 km depths (Schmandt et al. 2014), or/and at the core mantle boundary CMB (Williams and Garnero, 1996; Labrosse et al., 2007). A last option would be a potential storage in the core (Jephcoat et al., 2012; Armytage et al., 2013) with possible continuous iodine exchanges between the external core and the coexisting melt at the CMB. In any case the iodine budget of the bulk silicate Earth is unknown and it has been strongly underestimated.

Finally if iodine has been originally abundant in the early Earth, either from primary abundances or from late additions (i.e. late veneer, see Albarède, 2009, Marty; 2012 and references therein), whereas it is now extremely depleted in the upper mantle, the likelihood of a hidden deep storage deserves to be envisaged. This may have occurred possibly in combination with a strong I degassing event from the Hadean magma ocean (Bureau et al., 2015).

Conclusions

We have shown that the solubility of iodine in melts of haplogranite and basaltic compositions may reach a few weight percent at high pressures (up to 4 GPa). In the limited dataset presented in the study, we observe no real relationships between iodine contents of the glasses (i.e. quenched silicate melts) either with iron, water and alkalis contents. Further experiments are necessary in order to define if iodine behaves in melts similarly to bromine and chlorine or not. Experiments are also necessary to understand the incorporation mechanisms of iodine in silicate melts at pressures and temperatures relevant for the Earth interior.

The very high iodine solubility in silicate melts for such a less abundant element in the mantle addresses the question of iodine releases during volcanism related to subduction zone because it is well known that iodine is enriched in subducted organic sediments, sea water and serpentinites and very mobile in fluids fertilizing the mantle source of arc-volcanoes. Therefore the fluxes of iodine to the

atmosphere through this volcanism, and consequently the iodine output in the external reservoirs may be significantly underestimated.

Another consequence of the new knowledge of iodine solubility in high pressure melts concerns its abundance in the bulk silicate Earth BSE. Iodine is strongly depleted such as bromine and chlorine in the BSE, it is the most incompatible stable halogen element. If deep melt layers are stable at depths: lithosphere/asthenosphere boundary, upper/lower mantle boundary, core/mantle boundary, these melts may be significant iodine repositories. This has to be taken into account for the calculation of the iodine abundance in the Earth's mantle and to understand the iodine history of the Earth.

Acknowledgements

The authors thank the staff from the nuclear microprobe LEEL CEA Saclay and the staff from ISTO Orléans for their help during the course of this research. We acknowledge Gaëlle Prouteau for having provided the natural basaltic sample. We acknowledge Michel Fialin for assistance with the electron microprobe analysis and Imène Estève for assistance with the scanning electron microscopy. The SEM facility of IMPMC which is supported by Région Ile de France Grant SESAME 2006 NOI-07-593/R, INSU-CNRS, INP-CNRS, UPMC, and by the French National Research Agency (ANR) Grant ANR-07-BLAN-0124-01. The research leading to these results has received funding from the European Community's Seventh Framework Programme (FP7/2007-2013) under grant agreements no. 312284 and 259649 (European Research Council starting grant to C.S.), and from French state funds managed by the ANR within the Investissements d'Avenir programme under reference ANR-11-IDEX-0004-02.

References

- Abers, G.A. (2005) Seismic low-velocity layer at the top of subducting slabs: observations, predictions, and systematics. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* 149, 7-29
- Aiuppa, A., Baker, D. R., and Webster, J. D., (2009) Halogens in volcanic systems. *Chem. Geol.* **263**, 1-18.
- Albarède F. (2009) Volatile accretion history of the terrestrial planets and dynamic implications, *Nature*, vol. 461, no 7268, p. 1227-1233.
- Armytage, R.M.G., Jephcoat A.P., Bouhifd, M.A., Porcelli, D. (2013) Metal-silicate partitioning of iodine at high pressures and temperatures: implications for the Earth's core and ^{129}Xe budgets. *Earth and Planet. Sci. Let.* 373, 140-149.
- Baasner, A., Schmidt, B.C., Webb, S.L. (2013a). The effect of chlorine, fluorine and water on the viscosity of aluminosilicate melts. *Chem. Geol.* 357, 134-149.
- Baasner, A., Schmidt, B.C., Webb, S.L. (2013b). Compositional dependence of the rheology of halogen (F, Cl) bearing aluminosilicate melts. *Chem. Geol.* 346, 172-183.
- Bercovici, D., and Karato, S. (2003). Whole-mantle convection and the transition-zone water filter. *Nature* 425, 39–44.
- Bobrowski N., Hönninger G., Galle, B., Platt U. (2003). Detection of bromine monoxide in a volcanic plume, *Nature* 423, 273-276.
- Bureau, H. and Keppler H. (1999). Complete miscibility between silicate melts and hydrous fluids in the upper mantle: experimental evidence and geochemical implications. *Earth and Planetary Science Letters*, **165**, 187-196.
- Bureau, H., Keppler, H., Métrich, N., (2000). Volcanic degassing of bromine and iodine: experimental fluid/melt partitioning data and applications to stratospheric chemistry *Earth and Planet. Sci. Let.* **183**, 51-60.
- Bureau, H., and Métrich, N., (2003). An Experimental Study of Bromine Behavior in Water-Saturated Silicic Melts, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol **67/9**, 1689-1697.
- Bureau H., Ménez B., Malavergne V., Somogyi A., Simionovici A., Massare D., Khodja H., Daudin L., Gallien J.-P., Shaw C., Bonnin-Mosbah M., (2007). In situ mapping of high-pressure fluids using hydrothermal diamond anvil cells. *High Pressure Research* Vol. **27**, N°2, 1-13.

- Bureau, H., Raepsaet, C., Khodja, H., Carraro, A., Aubaud, C., (2009) Determination of hydrogen content in geological samples using Elastic Recoil Detection Analysis (ERDA). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **73**, 3311-3322.
- Bureau, H., Foy, E., Raepsaet, C., Somogyi, A., Munsch, P., Simon, G., Kubsky, S., (2010). Bromine cycle in subduction zones through in situ br monitoring in diamond anvil cells *Geochim. Cosmochim. Acta*, **74**, 3839-3850.
- Bureau, H., Auzende, A.-L., Marocchi, M., Raepsaet, C., Munsch, P., Testemale, D., Mézouar, M., Kubsky, S., Carrière, M., Ricolleau, A., Fiquet, G. (2015) The Volcanic degassing of Iodine, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **173**, 114-125.
- Burgess R., Layzelle E., Turner G. and Harris J. W. (2002) Constraints on the age and halogen composition of mantle fluids in Siberian coated diamonds. *Earth and Planet Sci. Lett.* **197**, 193–203.
- Campbell, J.L., Maxwell, J.A., Teesdale, W.J., (2005). The guelph-pixe software package-II. *Nucl. Instrum. Methods B*, **95** 407-421.
- Cochain, B., Sanloup, C., De Grouchy, C., Crepisson, C., Bureau, H., Leroy, C., Drewitt, J., Kantor, I., Irifune, T. (2015) Bromine speciation in hydrous silicate melts at high pressure. *Chemical geology* **404**, 18-26.
- Crépisson, C., Blanchard, M., Bureau, H., Sanloup, C., Withers, A.C., Khodja, H., Surblé, S., Raepsaet, C., Béneut, K., Leroy, C., Giura, P., Balan, E., (2014). Clumped fluoride-hydroxyl defects in forsterite: Implications for the upper-mantle, *Earth and Planet. Sci. Let.*, **390**, 287-295.
- Dalou, C., and Mysen, B.O. (2015). The effect of H₂O on F and Cl solubility and solution mechanism in aluminosilicate melts at high pressure and high temperature. *Amer. Mine.* **100**, 633-643.
- Daudin, L., Khodja, H., Gallien, J.P., (2003). Development of "position–charge–time" tagged spectrometry for ion beam microanalysis, *Nuclear Nucl. Inst. And Meth.* **B 210**, 153-158.
- Déruelle, B., Dreibus, G., Jambon, A., (1992). Iodine abundances in oceanic basalts: implications for Earth's dynamics. *Earth and Planet. Sci. Let.* **108**, 217-227.
- Elderfield, H., and Truesdale, V.W., (1980). On the biophilic nature of iodine in seawater. *Earth and Planetary Science Letters*, **50**: 105-114.
- Evans, K.A., Mavrogenes, J.A., O'Neill, H.S., Keller, N.S., Jang, L.Y. (2008) Apreliminary investigation of chlorine XANES in silicate glasses. *Geochem. Geophys. Geosyst.* **9**, doi:10.1029/2008GC002157.

- Fehn U., (2012). Tracing crustal fluids: Applications of Natural ^{129}I and ^{36}Cl . *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* **40**:45–67.
- Frische M., Gaofalo K. Hansteen T.H., Borchers R., (2006). Fluxes and origin of halogenated organic trace gases from Momotombo volcano (Nicaragua). *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, V **7-5**, doi:10.1029/2005GC001162.
- Gerlach, T.M., (2004). Volcanic sources of tropospheric ozone-depleting trace gases *Geochem. Geophys. Geosyst.* **5**(9). Doi: 10.1029/2004GC000747.
- Holtz, F., Behrens, H., Dingwell, D.B., Taylor, R. (1992) Water solubility in aluminosilicate melts of haplogranite composition at 2 kbars. *Chemical Geology*, **96**, 289-302.
- Jambon, A., Déruelle, B., Dreibus, G., Pineau F., (1995). Chlorine and bromine abundance in MORB: the contrasting behavior of the Mid-Atlantic Ridge and East Pacific Rise and implications for chlorine geodynamic cycle. *Earth and Planet. Sci. Lett.* **126**, 101-117.
- Jephcoat, A.P., Bouhifd, M.A., Porcelli, D., (2012). *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **2008** **366**, 4295-4314.
- John, T., Scambelluri, M., Frische, M., Barnes, J.D., Bach, W., (2011). Dehydration of subducting serpentinite: Implications for halogen mobility in subduction zones and the deep halogen cycle *Earth and Planet. Sci. Lett.* **308**, 65-76.
- Johnson, L.H., Burgess, R., Turner, G., Milledge, H.J., Harris, J.W., (2000). Noble gas and halogen geochemistry of mantle fluids: comparison of African and Canadian diamonds. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **64**, 717-732.
- Kendrick, M.A., Woodhead, J.D., Kamenetsky, V.S., (2012). Tracking halogens through the subduction cycle, *Geology*, **40**, 1075-1078.
- Kendrick, M.A., Arculus, K.J., Danyushevsky L.V., Kamenetsky, V.S., Woodhead J.D., Honda M. (2014) Subduction-related halogens (Cl, Br and I) and H₂O in magmatic glasses from Southwest Pacific backarc basins. *Earth and Planetary Science Letters*, **400**, 165-176.
- Kendrick, M.A., Jackson, M.G., Hauri, E.H., Phillips (2015). The halogen (F, Cl, Br, I) and H₂O systematics of Samoan lavas: Assimilated-seawater, EM2 and high-³He/⁴He components. *Earth and Planet. Sci. Lett.* **410**, 197-209.
- Khodja, H., Berthoumieux, E., Daudin, L., Gallien, J.P. (2001). The Pierre Süe Laboratory nuclear microprobe as a multi-disciplinary analysis tool, *Nucl. Inst. and Meth. B* **181**, 83-86

- Labrosse, S., Hernlund, J.W., Coltice, N. (2007), A crystallizing dense magma ocean at the base of the Earth's mantle. *Nature* 450, 866- 869.
- Manning, D.A.C., Hamilton, D.L., Henderson, C.M.B., Dempsey, M.J. (1980) The probable occurrence of interstitial Al in F-bearing and F-free aluminosilicate melts. *Contrib Mineral Petrol* 75 : 257-262.
- Martin, R.S., Mather, T.A., Pyle, D.M., (2007). Volcanic emissions and the early Earth atmosphere. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **71**, 3673-3685.
- Marty, B., (2012). The origins and concentrations of water, carbon, nitrogen and noble gases on Earth. *Earth and Planet. Sci. Let.* **313-314**, 56-66.
- McCormick M. P., Thomason L. W. and Trepte C. R. (1995) Atmospheric effects of the Mt Pinatubo eruption. *Nature* 373, 399-404.
- McDonough, W.F., Sun, S.S., 1995. The composition of the Earth. *Chem. Geol.* 120, 223-253.
- McElroy, M.B., Salawitch, R.J., Wofsy, S.C., Logan, J.A., (1986). Reduction of antarctic ozone due to synergistic interactions of chlorine and bromine, *Nature* **321** 759-762.
- Métrich N. et Rutherford M. J. (1992) Experimental study of chlorine behavior in hydrous silicic melts. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56, 607-616.
- Muramatsu, Y., and Wedepohl, K.H., (1998). The distribution of iodine in the Earth's crust, *Chemical Geology*, **147**, 201-216.
- Muramatsu, Y., Fehn, U., Yoshida, S. (2001) Recycling of iodine in fore-arc areas: evidence from the iodine brines in Chiba, Japan. *Earth and Planet. Sci. Let.* 192, 583-593.
- Mysen, B.O., and Virgo, D. (1985) Structure and properties of fluorine-bearing aluminosilicate melts : the system Na₂O-Al₂O₃-SiO₂-F at 1 atm. *Contrib. Mineral. Petrol.* 91, 205-220.
- Ohtani, E., (2005). Water in the mantle, *Elements*, **1**, 25-30.
- Pichavant M. and Macdonald R. (2007) Crystallization of primitive basaltic magmas at crustal pressures and genesis of the calc-alkaline igneous suite: Experimental evidence from St Vincent, Lesser Antilles arc. *Contrib. to Mineral. Petrol.* 154, 535–558.
- Pichavant M., Mysen B. O. and Macdonald R. (2002) Source and H₂O content of high-MgO magmas in island arc settings: An experimental study of a primitive calc-

- alkaline basalt from St. Vincent, Lesser Antilles arc. *Geochim. Cosmochim. Acta* **66**, 2193–2209.
- Pyle, D.M., Mather, T.A., (2009). Halogens in igneous processes and their fluxes to the atmosphere and oceans from volcanic activity: a review. *Chem. Geol.*, **263**, 110-121.
- Raepsaet, C., Bureau, H., Khodja, H., Aubaud, C., Carraro, A., 2008. μ -ERDA developments in order to improve the water content determination in hydrous and nominally anhydrous mantle phases. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms*, **266**: 1333-1337.
- Rocholl, A.B.E., Simon, K. Jochum, K.P., Gehann, R., Kramar, U., Luecke, W., Molzahn, M., Pernicka, E., Seufert, M., Spettel, B., Stummeier, J. (1997). Chemical Characterization of NIST Silicate Glass Certified Reference Material SRM 610 by ICP-MS, TIMS, LIMS, SSMS, INAA, AAS and PIXE. *Geostandards Newsletters*, **21-1**, 101-114.
- Schilling, B.G., Bergeron, M.B., Evans, R., (1980). Halogens in the mantle beneath the North Atlantic. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **297**, 147-178.
- Shinohara, H., (2009). A missing link between volcanic degassing and experimental studies on chloride partitioning. *Chemical Geology*, **263**, 51-59.
- Schmandt, B., S. D., Jacobsen, T. W., Becker, Z. X., Liu, K. G., Dueker, 2014. Dehydration melting at the top of the lower mantle. *Science*, **344**, 1265-1268.
- Schmidt, B.C., Holtz, F., Scaillet, B., Pichavant, M. (1997). The influence of H₂O-H₂ fluids and redox conditions on melting temperatures in the haplogranite system. *Contrib. Mineral. Petrol.* **126**, 386-400.
- Sisson T. W. and Grove T. L. (1993) Temperatures and H₂O contents of low-MgO high-alumina basalts. *Contrib. to Mineral. Petrol.* **113**, 167-184.
- Solomon, S., Garcia, R.R., Ravishankara A.R., (1994). On the role of iodine in ozone depletion. *Journal of Geophysical research*, **99**, 20491-20499.
- Song, T.R.A., Helmberger, D.V., Grand, S.P. (2004). Low-velocity zone atop the 410-km seismic discontinuity in the northwestern United States. *Nature* **427**, 530-533.
- Snyder, G.T., and Fehn, U., (2002). Origin of iodine in volcanic fluids: ¹²⁹I results in the Central American volcanic arc. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **66**, 3827-3938.
- Staudacher T. and Allègre C.J. (1988) Recycling of oceanic crust and sediments: the noble gas subduction barrier, *Earth Planet. Sci. Lett.* **89**, 173-183.

- Tauzin, B., Debayle, E., Wittlinger, G. (2010). Seismic evidence for a global low-velocity layer within the Earth's upper mantle. *Nature Geoscience* 3, 718-721.
- Toffelmier, D.A., and Tyburczy, J.A. (2007). Electromagnetic detection of a 410-km-deep melt layer in the southwestern United States. *Nature*, 447, 991-994.
- Webster, J.D., 1997. Chloride solubility in felsic melts and the role of chloride in magmatic degassing, *Journal of Petrology*, 38, 1793-1807.
- Webster J. D., Kinzler R. J. et Mathez E. A. (1999) Chloride and water solubility in basalt and andesite melts and implications for magmatic degassing. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, 729-738.
- Webster J. D. et Mandeville C. W. (2007) Fluid Immiscibility in Volcanic Environments. *Rev. Mineral. Geochemistry* 65, 313-362.
- Williams, Q., and Garnero, E. J., (1996). Seismic evidence for partial melt at the base of the Earth's mantle. *Science* 273, 1528–1530.
- Withers, A.C., Bureau H., Raepsaet, C., Hirschmann, M.M., 2012. Calibration of infrared spectroscopy by elastic recoil detection analysis of H in synthetic olivine. *Chem. Geol.* 334, 92-98.
- Witt, M.L., Mather, T.A., Pyle, D.M., Aiuppa, A., Bagnato, E., Tsanev, V.I., (2008). Mercury and halogen emissions from Massaya and Telica volcanoes, Nicaragua. *Journal of Geophysical Research*, **113**, B06203.

Table 1 : Starting compositions

Oxydes (pds%)	HPG ¹	IAB STV301²
Si ₂ O	73.65	47.01
Ti ₂ O		1.07
Al ₂ O ₃	11.77	15.28
FeO _t		8.79
MnO		0.16
MgO		12.5
CaO		10.95
Na ₂ O	4.66	2.23
K ₂ O	4.26	0.47
Total	94.34	98.47
H ₂ O	5.02	nd

(1) Bureau and Keppler, 1999 ; (2) Pichavant et al., 2002

Table 2: Experimental conditions

Sample	P ($\pm 50\%$)	T ($\pm 50^\circ\text{C}$)	Time (min)	Starting material	Experiment description
HPGI-03	0.4	1300	240	HPG + NaI + H ₂ O	Internally heated pressure vessel (ISTO)
HPGI-05	0.4	1300	240	HPG + NaI + H ₂ O	Internally heated pressure vessel (ISTO)
BA-C7	0.2	1300	240	STV301 + NaI + H ₂ O	internally heated pressure vessel (ISTO)
BA-PC82	4	1600	60	STV301 + NaI + H ₂ O	Piston cylinder (IMPMC)
BA-PC83	4	1600	60	STV301 + NaI + H ₂ O	Piston cylinder (IMPMC)
BA-PC87	2	1400	60	STV301 + NaI + H ₂ O	Piston cylinder (IMPMC)
BA-PC88	2	1400	60	STV301 + NaI	Piston cylinder (IMPMC) - Fe-doped capsule
BA-PC89	2	1400	60	STV301 + NaI	Piston cylinder (IMPMC) - Fe-doped capsule

Table 3: Major elements (EMPA), iodine (PIXE) and water (ERDA) composition of the samples in wt.%.

Sample	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	I (La)	I (L8)	H ₂ O	Total
HPGI-03	75.17 (0.54)		12.10 (0.22)					4.11 (0.11)	4.04 (0.14)	0.47 (0.09)	0.47 (0.05)	4.04 (1.14)	99.92
HPGI-05	74.43 (0.55)		11.91 (0.31)					4.10 (0.18)	3.93 (0.19)	0.46 (0.06)	0.45 (0.07)	5.48 (1.82)	100.29
BA - C7	45.72 (0.43)	1.12 (0.04)	14.91 (0.18)	8.51 (0.30)	0.17 (0.05)	11.85 (0.12)	10.65 (0.16)	2.60 (0.08)	0.32 (0.04)		0.48 (0.07) 2.97**	3.97 (1.12)	100.30
BA-PC82	46.91 (0.51)	1.37 (0.07)	15.16 (0.27)	0.95 (0.09)	0.16 (0.05)	11.58 (0.15)	10.58 (0.18)	2.98 (0.08)	0.50 (0.03)		* (0.58) 2.67**	3.82 (0.50)	96.98
BA-PC83	47.86 (0.45)	1.47 (0.09)	15.63 (0.28)	1.20 (0.07)	0.15 (0.07)	11.79 (0.15)	10.82 (0.22)	2.87 (0.08)	0.49 (0.04)		* (0.58)	1.64 (0.22)	96.59
BA-PC87	49.83 (0.55)	1.36 (0.10)	16.34 (0.23)	1.05 (0.06)	0.12 (0.05)	12.40 (0.12)	11.42 (0.28)	2.82 (0.08)	0.40 (0.03)		1.42 (0.23)	2.33 (0.31)	99.49
BA-PC88*,**	50.83 (0.49)	1.29 (0.11)	16.54 (0.17)	1.75 (0.08)	0.15 (0.07)	12.89 (0.12)	11.43 (0.17)	2.66 (0.08)	0.45 (0.03)		0.66 (0.13)	0.66 (0.09)	99.31
BA-PC89*	48.51 (0.45)	1.25 (0.07)	16.04 (0.20)	5.77 (0.16)	0.17 (0.05)	12.23 (0.12)	11.09 (0.25)	2.88 (0.10)	0.36 (0.03)		1.02 (0.17)	0.13 (0.02)	99.45

* Fe-doped Pt capsules, **water leak during the run. *** not at iodine saturation

Figures Captions

Figure 1: A. PIXE spectrum for HPGI-03 sample, B for BA-PC82 sample. X-Rays are labelled. The dark line represents the experimental spectrum, lines of dots and dashes are corresponding to the theoretical fits for potassium K, calcium Ca and iodine I X-Rays (see legends).

Figure 2: Sample HPG03-03. A. optical photograph, the orange color of the bubbles is typical for oxidized iodine. The dark square is corresponding to the area analyzed by PIXE. B. corresponding Potassium K and iodine I elemental PIXE maps of 100 μm 140 μm . A bubble free area (in dark) is selected for the determination of the dissolved amount of iodine in the glass.

Figure 3: Iodine content in wt.% versus Pressure (GPa) conditions. Legend: the dark squares are corresponding to basaltic bulk composition IAB, the white squares are corresponding to the HPG bulk composition.

Figure 4: H₂O content in wt.% versus Iodine content in wt.%. Same legend than in figure3.

Figure 5: Iodine content in wt.% versus FeO content in wt.%. Same legend than in figure3.

Figure 6: Halogen element (I, Br, Cl) solubility in wt.% versus pressure GPa for HPG melts. Data for I (open squares) are from this study, data for Br (open triangle) are from Bureau and Métrich (2003) data for Cl (open diamonds) are from Webster (1997). Iodine solubility for IAB (dark squares) is also reported.

Figure 7: Halogen elements (I, Br, Cl) solubility in wt.% versus the molar ratio $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{CaO}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$ A/CNK for experiments performed at 0.2 GPa for bromine, 0.2 GPa for chlorine and 0.2, 0.4, 2 GPa for iodine . Data for I, with pressure as labels are from this study: white squares for HPG, dark squares for IAB. Data for Br are from Bureau and Métrich (2003): white triangle for HPG, dark triangle for albite, white reverse triangle rhyolite, dark reverse triangle pantellerite. Data for Cl are from Webster (1997): dark diamonds.

Figure 1

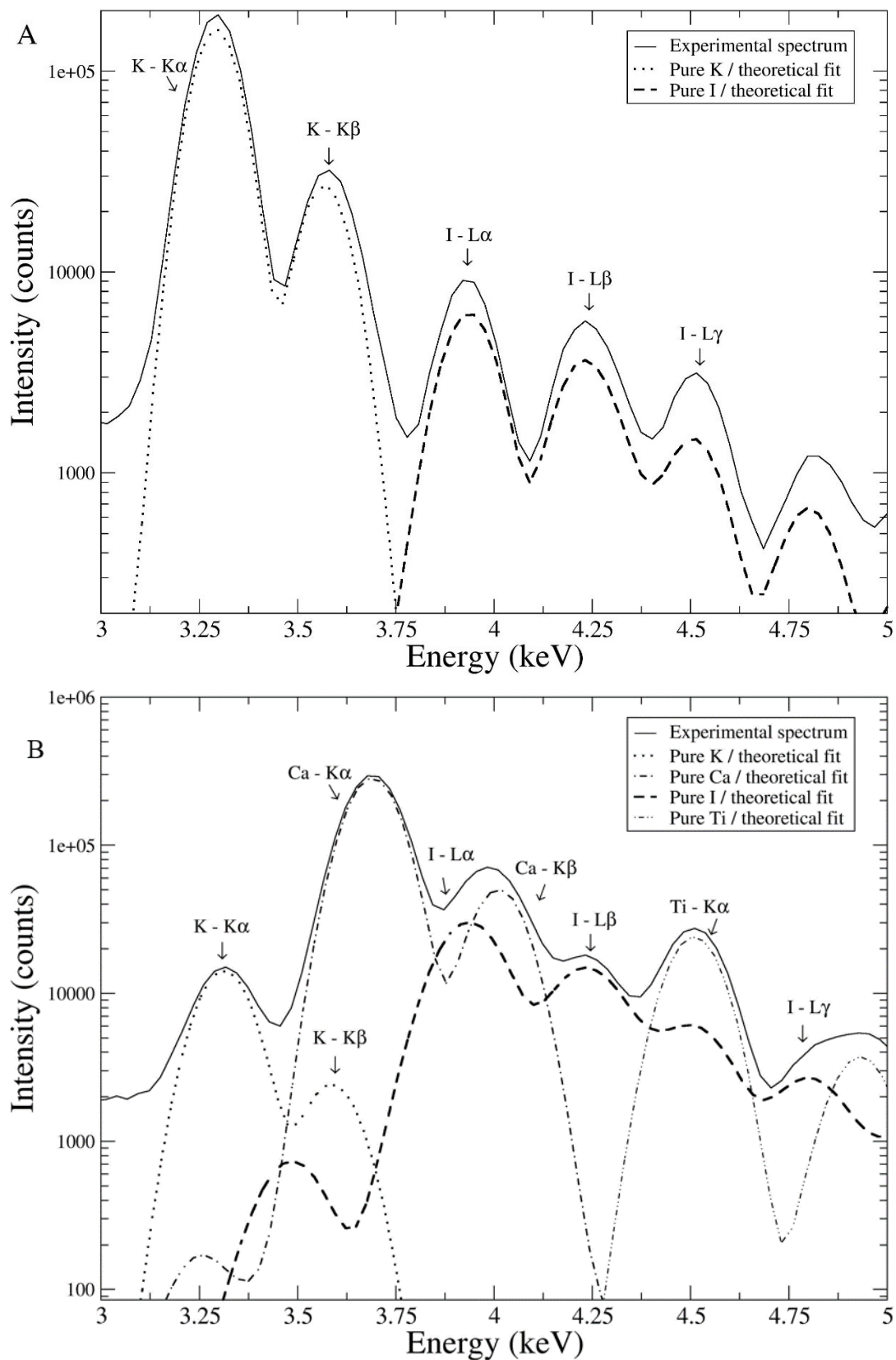


Figure 2

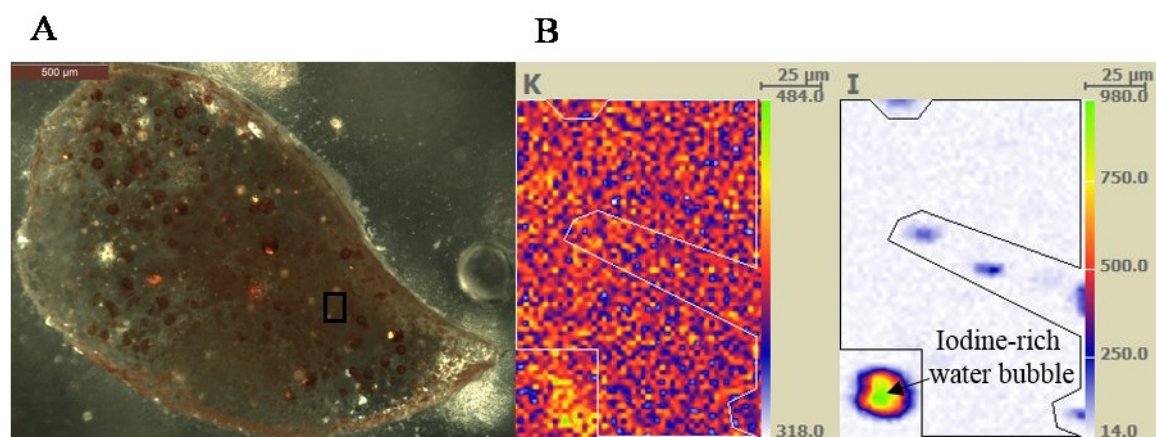


Figure 3

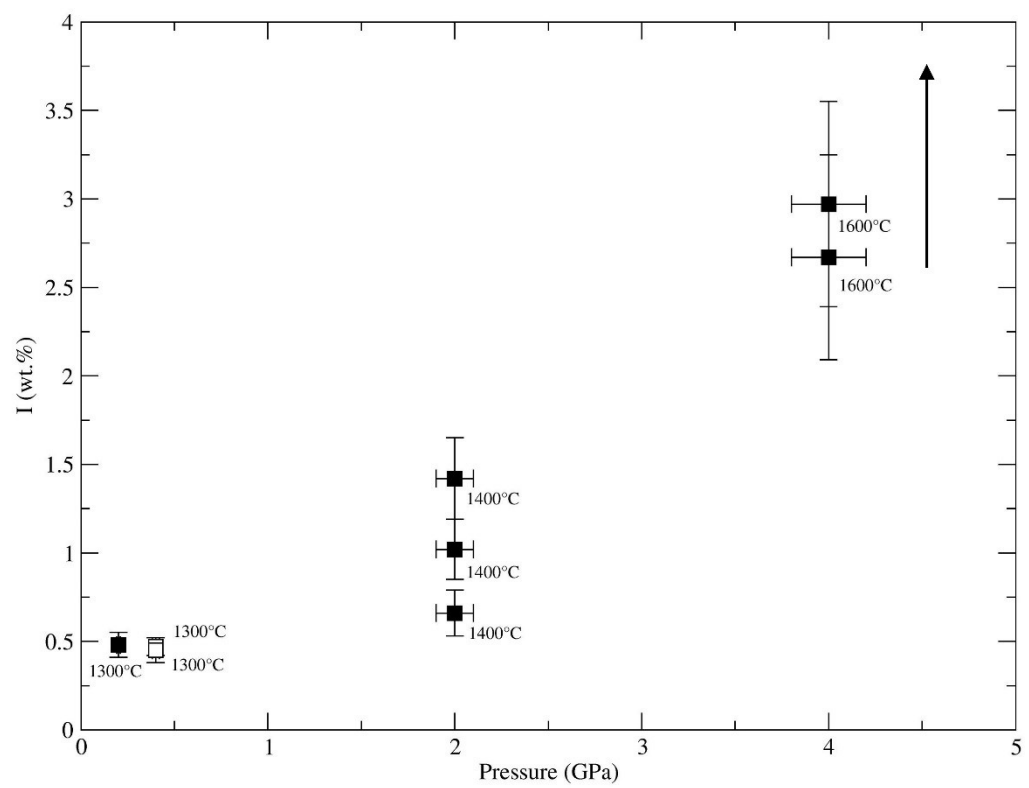


Figure 4

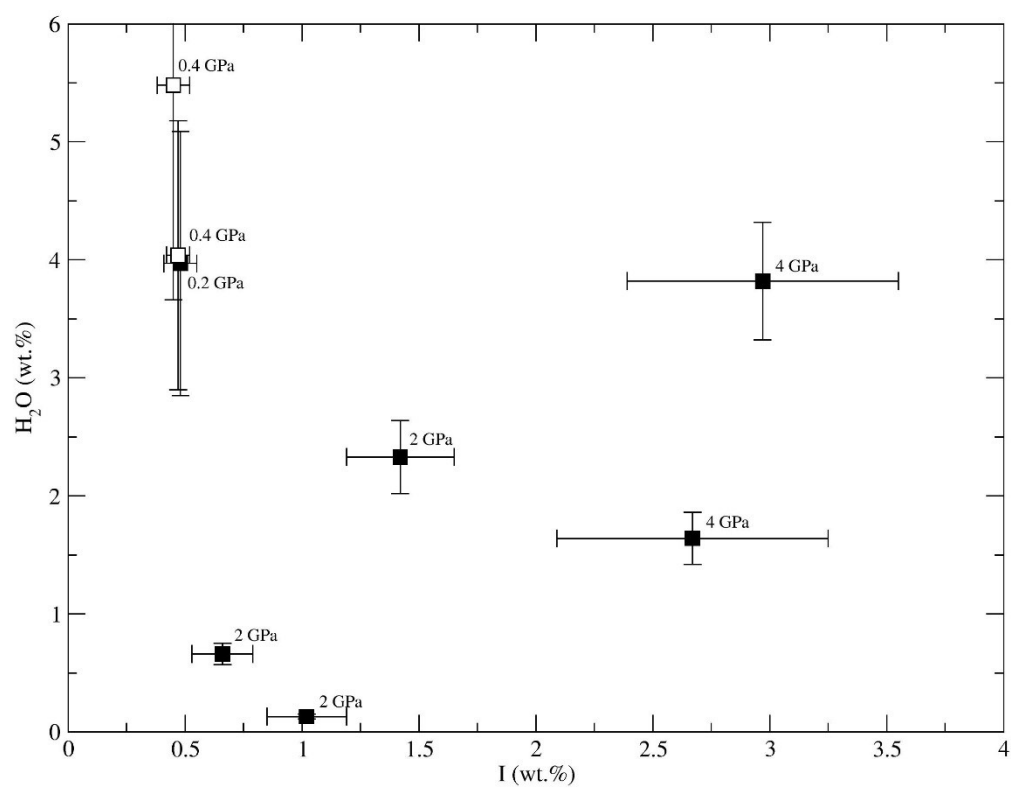


Figure 5

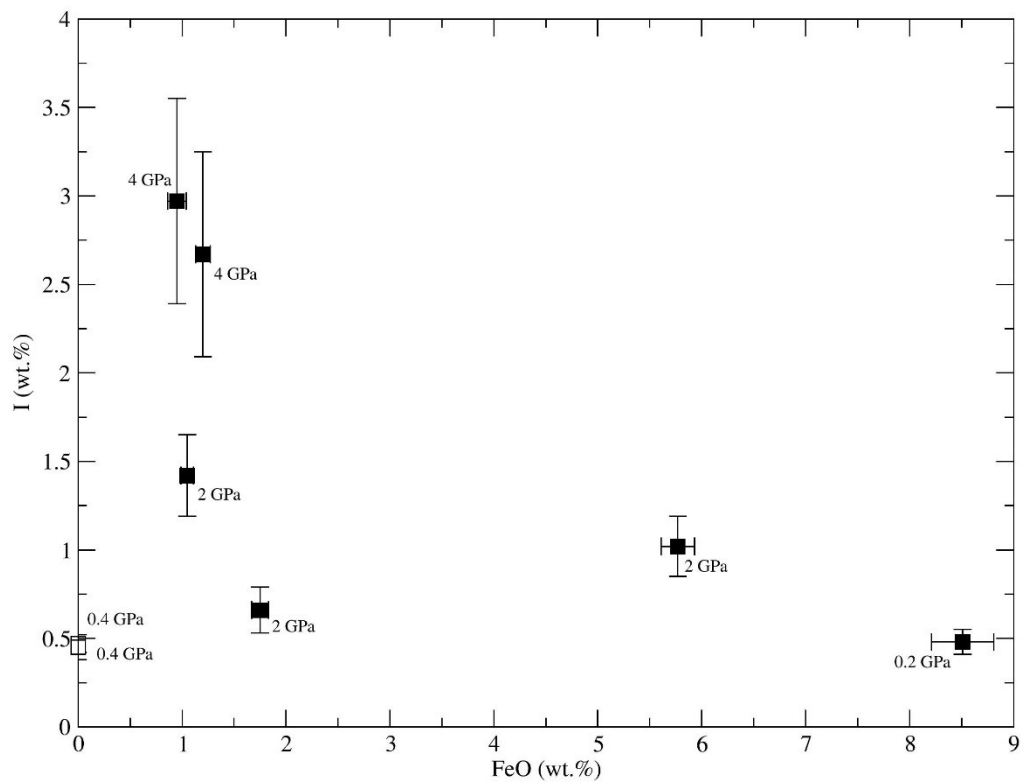


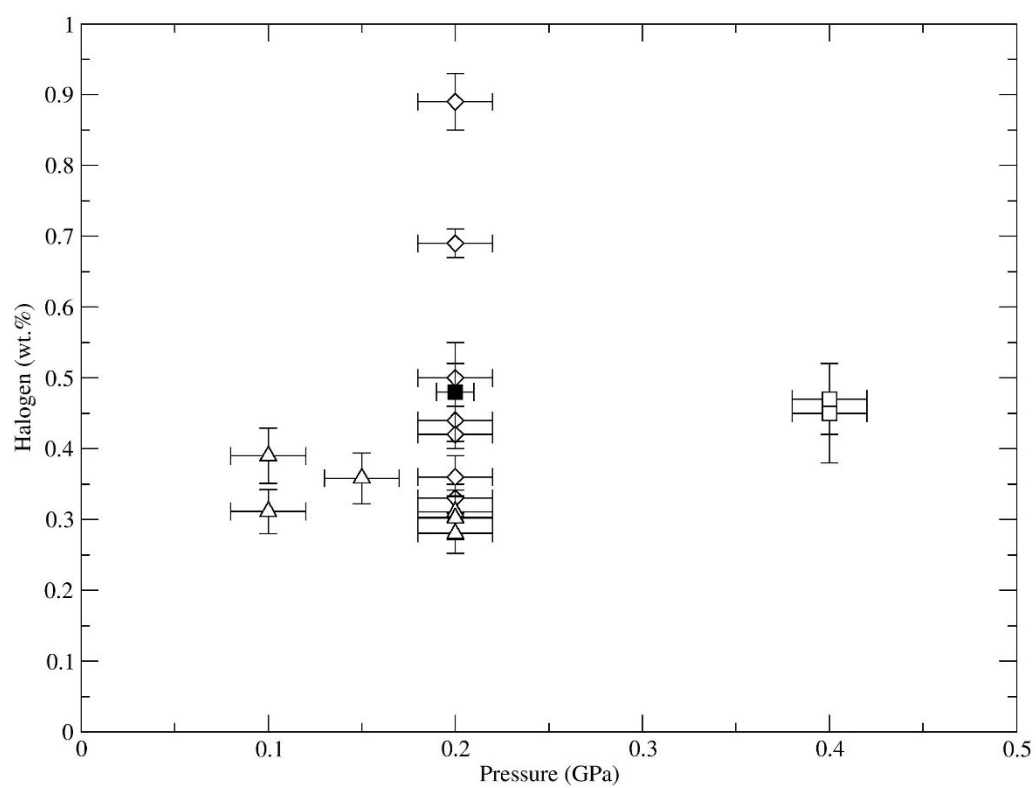
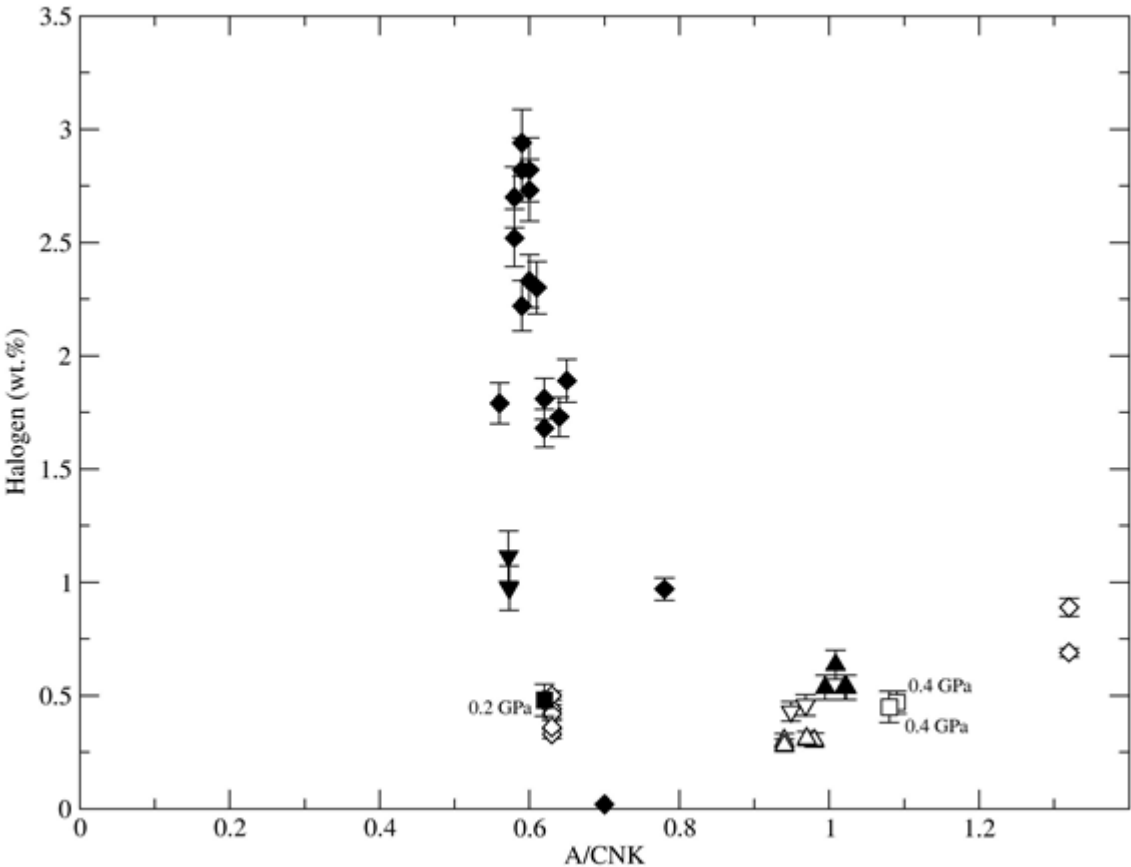
Figure 6

Figure 7



5.2 INCORPORATION DE L'IODE DANS LES MAGMAS À HAUTE PRESSION

L'étude précédente montre que la solubilité de l'iode est élevée dans les magmas basaltiques à haute pression. Nous pouvons nous demander si l'iode s'incorpore à la structure du liquide en réalisant des liaisons covalentes comme le xénon. En effet, l'iode se combine avec l'oxygène, l'hydrogène et l'azote dans l'atmosphère (Selte et Kjekshus, 1970; Wu et al., 2011; Saiz-Lopez et al., 2012 et ses références). Il pourrait donc s'incorporer à la structure du silicate liquide.

Pour observer cette incorporation, nous avons réalisé la même démarche que pour le xénon, c'est-à-dire observer la modification de la structure d'un silicate liquide enrichi en iode. Dans ce but nous avons utilisé deux compositions de départ : l'échantillon BA-PC82 enrichi en iode à 2.97%pds et l'échantillon BA-PC84, l'échantillon témoin (Chapitre 2– partie 2.1 p. 64 et Annexe 1 p. 212). Nous avons réalisé les expériences (Tableau 5-1) en presse Paris-Édimbourg sur la ligne de faisceau synchrotron 16-BM-B, HPCAT au synchrotron APS (Chapitre 2– partie 2.2.3 p. 78 et 2.3 p. 81).

	APSR5	APRS13	APSR23	APSR26
	Enrichis en I	Enrichis en I	Témoin	Témoin
Produit de départ	BA-PC83	BA-PC83	BA-PC84	BA-PC84
Température (°C)	1600	1600	1600	1600
Pression (GPa)	1.5	4.7	4	4.9
Teneurs en I (%pds)	1.07	2.23	ø	ø

Tableau 5-1 : Récapitulatif des expériences sur l'incorporation de l'iode dans les magmas d'arc. Les compositions chimiques sont dans l'Annexe 1 (p. 216) sauf pour l'APSR26 qui a été perdu à l'ouverture de l'assemblage.

Après traitement des données brutes (Chapitre 3 – p. 107), nous avons obtenu le facteur de structure $S(q)$ et la fonction de distribution de paires $g(r)$ (Figure 5-1).

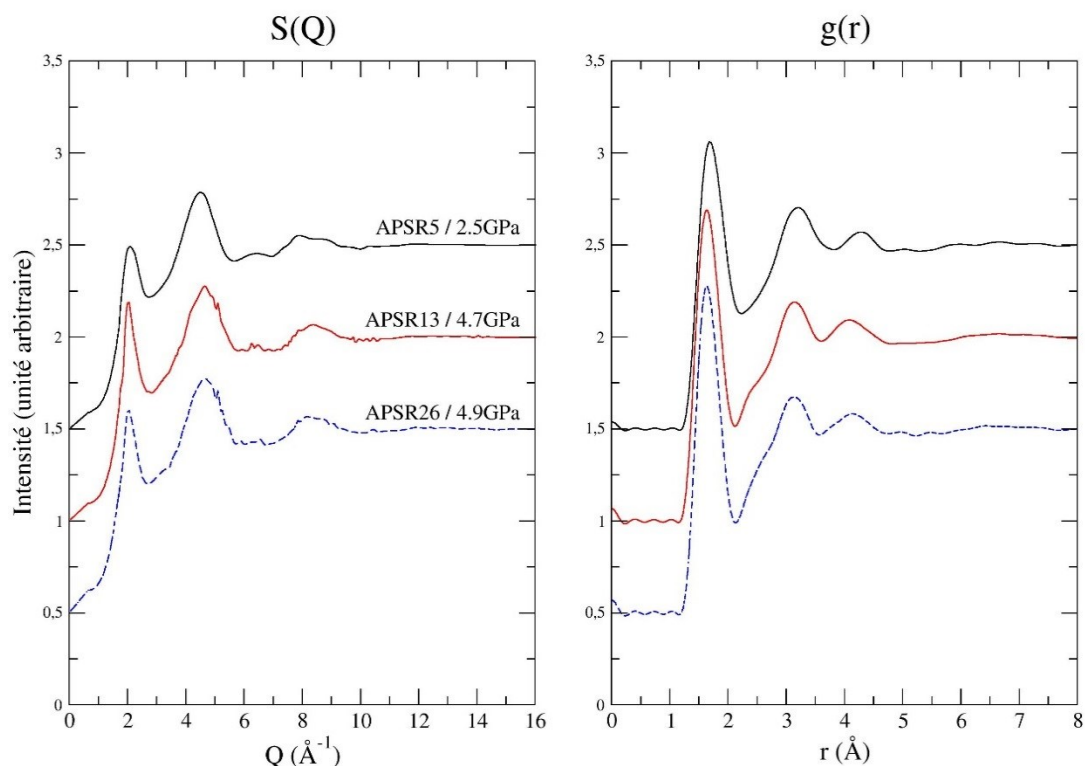


Figure 5-1 : Fonction de structures du basalte témoin (trait en pointillé) et du basalte enrichi (trait plein).

Il est possible de faire une étude comparative entre les spectres APSR5, APSR13 et APSR26. L'expérience APSR5 présente une fonction de distribution de paires différente de celle d'APSR13. Le premier pic est décalé et le creux autour de 2 Å est masqué. Cette différence peut être attribuée à une pollution de MgO provenant de l'assemblage (MgO= 25.14%pds au lieu de 12%pds). La liaison Mg-O ayant une distance de 2Å (Guillot & Sator 2007a), son signal contribue au déplacement du premier pic, correspondant à la contribution Si-O, Al-O, Mg-O et Fe²⁺-O. Ce qui peut masquer le pic à 2.2Å visible sur la g(r) de l'expérience APSR13.

Les données de l'expérience APSR13 et APSR26, respectivement avec et sans iode, ne montrent pas de différences flagrantes. La structure du liquide silicaté enrichi en iode ne montre pas de modification.

On peut supposer la perte de l'iode lors de l'expérience. Or les produits trempés (Annexe 1 - p. 216) montrent que les échantillons APSR5 et APSR13 ont respectivement une teneur en iode de 1.07 et 2.23%pds. L'iode était donc présent dans le liquide lors de la mesure *in situ*. Dans le cas de l'échantillon APSR5, la teneur en iode de l'ordre de 1%pds est insuffisante pour voir la liaison I-X.

Il est probable que le signal de l'iode est caché par la contribution de les liaisons MgO et CaO respectivement à 2 et 2.38 Å (Guillot & Sator 2007a). Cette hypothèse est d'autant plus forte si on considère que la liaison I-O possède un faible nombre de coordination.

Il est probable que le comportement de l'iode est proche de celui du brome et du chlore. Dans les liquides silicatés à hautes pressions ($>2\text{GPa}$), le brome est entouré de cations de Na (Cochain et al. 2015). L'iode étant un élément très réactif, on peut supposer une combinaison semblable avec un cation.

Avec les données présentées ici, nous ne pouvons pas statuer sur le type d'incorporation de l'iode dans les magmas.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Le travail de thèse, présenté au cours de ce manuscrit, avait pour objectif de contraindre le comportement de l'iode et du xénon dans des magmas à haute pression. Nous voulions ainsi comprendre leurs fractionnements au cours des processus magmatiques qui régissent à la fois des processus anciens lors de la formation de la Terre et les cycles géochimiques actuels.

Nous avons porté notre choix sur une étude simultanée de l'iode et du xénon, car ces deux éléments ont été associés dans le passé. En effet, la désintégration de l' ^{129}I en ^{129}Xe est utilisée pour dater les premiers matériaux du système solaire ainsi que pour contraindre l'histoire de la première atmosphère terrestre. L'atmosphère primitive est principalement formée par le dégazage de l'océan magmatique au cours de sa cristallisation. De plus, le fractionnement chimique de l'iode et du xénon est utilisé pour expliquer les anomalies isotopiques du xénon et le déficit du « xénon manquant ». Enfin, le cycle géochimique actuel de l'iode et du xénon est très peu connu en profondeur.

Le comportement de l'iode et du xénon dans des magmas a été étudié, ici, de deux façons : la détermination de leurs solubilités respectives dans les liquides silicatés, et la façon dont ils s'incorporent dans ces liquides silicatés. Les principaux apports de ce travail de thèse sont la détermination de la solubilité de l'iode et du xénon dans les magmas et la mise en évidence de l'existence de la liaison covalente Xe-O dans les magmas.

Un magma est un liquide principalement silicaté qui possède un arrangement atomique à petite échelle ($<10\text{\AA}$). Le réseau périodique du liquide est un arrangement des tétraèdres SiO_4^{4-} sous forme d'anneaux. L'incorporation de l'iode et du xénon dans un magma est étudiée à travers la modification de la structure du liquide lorsque celui-ci est enrichi en ces éléments. Nous avons caractérisé ces modifications à l'aide des mesures de diffraction des rayons X. En effet, le traitement des diffractogrammes étudiés nous permet d'obtenir des fonctions de structures dont la fonction de distribution de paires $g(r)$. Cette fonction présente des pics qui correspondent aux premiers et seconds voisins d'un atome. Il est ainsi possible d'identifier les liaisons ainsi que leurs distances et le nombre de coordination.

Ces caractérisations ont été réalisées *in situ* à hautes pressions et températures avec des analyses de diffraction X en rayonnement synchrotron. Ces analyses *in situ* permettent d'obtenir des données dans les conditions d'équilibre des silicates liquides. Elles ont été réalisées dans des cellules à enclumes de diamant et dans des presses Paris-Édimbourg.

Nous avons réalisé trois sessions synchrotrons résumées dans le Chapitre 2, Partie 2.3.2. La première session nous a permis d'affiner notre protocole, en particulier la nécessité de travailler avec une énergie élevée (60keV) pour obtenir un vecteur d'onde suffisant permettant la détection de contributions pour des liaisons de l'ordre de $2\text{\AA}$, masquées par le pic de la liaison Si-O à basses énergies. Les deux autres sessions ont

permis d'acquérir des données sur l'incorporation du xénon et de l'iode respectivement dans les silicates liquides haplogranitiques et basaltiques.

Dans le cas du xénon, nous avons réalisé l'étude sur une composition haplogranitique (HPG), analogue synthétique pour les magmas de la croûte continentale, et pour les magmas en général. L'étude a démontré que celui-ci se lie de façon covalente aux oxygènes des anneaux de tétraèdres. La liaison Xe-O est caractérisée à 2.04 ± 0.05 Å avec un nombre de coordination de 12. Ce nombre correspond à l'insertion du xénon dans les vides créés par les anneaux de six tétraèdres. La distance interatomique correspond à celle prédite dans les phases cristallines de SiO₂ dopées en xénon.

Les données préliminaires sur l'incorporation de l'iode dans les magmas basaltiques ne nous permettent pas de statuer sur le type d'incorporation. L'absence de nouveau pic assimilable à une liaison entre l'iode et un autre atome peut être expliquée par le fait que ce nouveau pic est caché par d'autres contributions (Mg-O, Ca-O) autour de 2 Å. Elle peut également être attribuée au fait que l'iode se comporte comme les autres éléments halogènes Br et Cl avec des liaisons cationiques. L'une des perspectives de ce travail sera de poursuivre l'étude de l'incorporation de l'iode soit en reprenant l'étude avec une composition plus simple soit en changeant de technique en réalisant des mesures par EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure). Cette méthode a permis l'étude de l'incorporation du brome dans les silicates liquides (e.g. Cochain et al., 2015).

L'étude de la solubilité de l'iode et du xénon est obtenue expérimentalement. Pour cela nous avons effectué des expériences de dopage à l'aide d'une presse piston-cylindre et d'un autoclave à chauffage interne à différentes conditions de pression et de température. Les produits ainsi synthétisés ont été analysés par microsonde électronique pour obtenir la composition du verre trempé. Les teneurs en iode, xénon et en eau sont obtenues par microsonde nucléaire en utilisant les techniques PIXE (Particle Induced X-ray Emission, pour I et Xe) et ERDA (Elastic Recoil Detection analysis pour H). Plusieurs échantillons produits pour cette étude ont servi de produit de départ pour les études *in situ*.

Comme il existe peu de données sur la solubilité de l'iode, nous avons principalement orienté notre étude sur cet élément. Nous avons choisi comme produits de départ un basalte d'arc, riche en MgO pouvant servir d'analogue à l'océan magmatique et comme référence pour les zones de subduction actuelles ainsi que l'haplogranite. Les teneurs observées sont plus élevées que celles que nous pouvions attendre connaissant la très faible abondance de cet élément dans les roches silicatées. En effet, les teneurs observées dans les roches et dans les gaz échappés lors du volcanisme sont de l'ordre du ppb ou du ppm. Nos expériences ont démontré qu'un verre basaltique pouvait contenir entre 0.4 et 3 %pds d'iode. Sachant que pour les valeurs maximales nous n'étions pas à la saturation ; ces teneurs ne correspondent pas à la solubilité mais représentent des valeurs minimales. Les valeurs obtenues sont du même ordre de

grandeur que les solubilités du chlore et du brome. Elles confirment également que les magmas peuvent s'enrichir en iode de façon significative.

Pour l'étude de la solubilité du xénon nous avons réalisé deux synthèses de compositions basaltiques (basalte d'arc et MORB, Annexe 1 – p. 213 et 215) pour connaître la solubilité du xénon dans les basaltes à hautes pressions. Les teneurs obtenues à 4GPa et 1600°C pour la composition HPG, basalte d'arc et MORB sont en accord avec les données de la bibliographie (e.i. Schmidt et Keppler, 2002 et Chapitre 1 – Partie 1.2.3 - p. 36). Les valeurs pour le basalte d'arc et le MORB, respectivement à 0.27%pds $\pm$ 0.10 et 0.4%pds $\pm$ 0.21, sont, toutes deux, inférieures à celle de l'HPG (4%pds $\pm$ 0.80), liquide pour lequel la solubilité est la plus élevée. Plus un liquide est riche en silice, plus ce liquide est polymérisé. Il se formerait un nombre de cages plus important et le xénon pourrait s'incorporer plus facilement dans l'HPG. Les modèles théoriques sur les solubilités des gaz rares dans les liquides magmatiques considèrent que le xénon est un gaz inerte (Guillot & Sator 2012). Or, la liaison covalente démontre que le xénon n'est pas un gaz inerte. Les modèles doivent donc être révisés en considérant les mécanismes de solubilité du xénon dans les magmas, dépendants de cette liaison.

Dans le cas du cycle de l'iode actuel, les données obtenues permettent de proposer des hypothèses sur son cycle profond. Nous pouvons supposer que l'iode est stocké en profondeur dans des liquides présents à la base de la lithosphère, zone de transition et à la base du manteau. Ces zones sont donc à considérer comme des réservoirs potentiels importants. Dans le cas d'un magmatisme de surface, au niveau des zones de subduction, il existe de nombreuses sources potentielles d'iodes : les sédiments marins subductés, les serpentines fertilisées des plans subductés et les fluides marins percolants. À partir de ces sources, l'iode peut migrer et enrichir la source mantellique ce qui se traduit par de fortes teneurs d'iode dans les magmas d'arcs. Lors du dégazage de ces magmas, il est probable que le flux d'iode vers l'atmosphère soit plus important que ce qui est considéré à l'heure actuelle. L'iode est un élément qui détruit la couche d'ozone. Il est donc important de considérer cet apport.

Au cours de la formation de la Terre, à l'époque de l'océan magmatique, celui-ci a incorporé les éléments volatils. Nous avons démontré que l'iode a une forte solubilité dans les magmas. L'océan magmatique profond a donc pu être un piège important pour l'iode à cette époque. Il est possible que l'enrichissement en iode sur Terre soit plus important que prévu et que le budget initial en iode dans la Terre Silicatée soit sous-estimé. Il est proposé qu'au cours de la cristallisation de l'océan magmatique, une partie de l'iode ait été dégazé avec de l'eau, une autre possibilité est qu'il soit resté piégé dans l'océan de magma résiduel. L'iode, à très hautes pressions, est également sidérophile. La quantité d'iode stockée dans le noyau peut être également non négligeable.

Si l'iode reste piégé en profondeur, par la désintégration de l' ^{129}I , le ^{129}Xe peut être également piégé dans ces réservoirs. Ce qui pourrait expliquer l'anomalie du ^{129}Xe . Le

xénon dans les magmas s'incorpore par une liaison covalente en se plaçant dans les cages des anneaux de tétraèdres. La liaison covalente introduit un fractionnement isotopique qu'il faudrait étudier. Le xénon possède peut être un comportement compatible vis-à-vis des phases silicatées. Lors de la cristallisation de l'océan magmatique, il peut donc se retrouver incorporé dans les phases minérales solides. Le « xénon manquant » pourrait donc être expliqué par le stockage en profondeur du xénon dans ces phases.

En conclusion, iode et xénon peuvent à la fois avoir été perdus ou stockés profondément.

Pour aller plus loin, une étude sur le stockage de xénon dans des produits de cristallisation de l'océan magmatique permettrait de mieux contraindre le phénomène « xénon manquant », ce qui passe par la détermination de coefficients de partage solide-liquide. Nous pouvons également proposer une étude sur le dégazage du xénon, analogue à celle faite pour l'iode (Bureau et al. 2015), qui permettrait de connaître le comportement du xénon vis-à-vis du magma et du fluide aqueux au cours du dégazage. Une telle étude sur le comportement d'un élément en temps réel au cours du dégazage se baserait sur la détermination des coefficients de partage des éléments entre une phase silicatée liquide analogue aux magmas et une phase aqueuse à différentes conditions de pression et de température. Le fractionnement entre l'iode et le xénon pourrait se produire suite au dégazage et à la cristallisation de l'océan magmatique. Il faudrait donc revoir les modèles sur les dégazages précoces de la Terre et de Mars avec ces nouvelles contraintes et considérer l'hypothèse d'un fractionnement consécutif au dégazage par perte du xénon dans l'espace alors que l'iode resterait piégé dans l'hydrosphère.

ANNEXES

Annexe 1 LES COMPOSITIONS DES ÉCHANTILLONS ET LES CONDITIONS DE LEURS SYNTHÈSES

L'annexe suivante présente l'ensemble des synthèses effectuées lors de cette étude. Les échantillons sont classés en cinq groupes :

- les échantillons témoins,
- les échantillons enrichis en xénon,
- les échantillons enrichis en iode
- les échantillons enrichis en iode et xénon.
- les échantillons trempés à la suite des analyses aux synchrotrons.

Le dernier groupe concerne uniquement les échantillons qui sont restés vitreux lors de la trempe.

Chaque échantillon présente les paramètres de synthèses qui sont les conditions de pression, de température et de durée ainsi que l'appareil utilisé (A : autoclave à chauffage interne ; PC : piston cylindre). La composition chimique est donnée en %pds d'oxydes. Les données sont issues des analyses à la microsonde électronique et à la microsonde nucléaire avec la technique PIXE (*) et la technique ERDA (**). L'erreur des analyses se trouve entre parenthèse.

ÉCHANTILLONS TÉMOINS

Échantillons				
N° Échantillon	BA - F	BA-C4	BA-PC84	HPG-HPG1
N° Expérience	-	A	PC84	A
Composition	STV301	STV301	STV301	HPG
Éléments	ø	ø	ø	ø
Température (°C)	1600	1300	1600	1300
Pression (GPa)	0	0.2	4	0.4
Durée (h)	1h	4h	1h	4h
Compositions %pds				
SiO ₂	48.28 (0.42)	47.74 (0.30)	50.35 (0.39)	73.84 (0.64)
TiO ₂	1.15 (0.05)	1.08 (0.04)	1.19 (0.09)	
Al ₂ O ₃	15.50 (0.26)	15.40 (0.30)	16.48 (0.25)	12.20 (0.26)
FeO	8.92 (0.28)	8.71 (0.23)	0.86 (0.05)	
MnO	0.14 (0.04)	0.16 (0.04)	0.16 (0.05)	
MgO	12.36 (0.12)	12.38 (0.23)	12.61 (0.13)	
CaO	11.12 (0.17)	11.19 (0.22)	11.56 (0.16)	
Na ₂ O	2.30 (0.07)	2.28 (0.10)	2.39 (0.06)	4.68 (0.12)
K ₂ O	0.46 (0.07)	0.50 (0.06)	0.53 (0.03)	4.23 (0.18)
H ₂ O**		1.39 (0.39)	1.66 (0.22)	5.96 (1.68)
Total	100.23	100.83	97.79	100.9

ÉCHANTILLONS ENRICHIS EN XÉNON

Échantillons								
N° Échantillon	HPGXe - HPG02	HPGXe - C11	HPGXe - C16	HPGXe - C17	HPGXe - C6	HPGXe - PC54	BM - Xe	BA - Xe
N° Piston	PC27	PC29	PC30	PC45	PC45	PC53	PC71	PC71
Composition	HPG	HPG	HPG	HPG	HPG	HPG	MORB	STV301
Éléments	Xe	Xe	Xe	Xe	Xe	Xe	Xe	Xe
Température (°C)	1400	1600	1600	1400	1400	1400	1600	1600
Pression (GPa)	4	4	4	4	4	4	4	4
Durée (h)	1h	1h	1h	4h	4h	4h	1h	1h
Compositions (%pds)								
SiO ₂	71.33 (0.66)	72.03 (0.67)	69.78 (0.67)	69.91 (0.63)	69.57 (0.44)	69.26 (0.71)	55.74 (0.67)	51.41 (0.67)
TiO ₂							2.65 (0.07)	1.20 (0.06)
Al ₂ O ₃	11.66 (0.22)	11.86 (0.27)	13.07 (0.45)	11.67 (0.13)	11.41 (0.20)	11.06 (0.25)	14.78 (0.28)	16.91 (0.27)
FeO							1.02 (0.26)	0.29 (0.09)
MnO							0.22 (0.04)	0.15 (0.04)
MgO			1.84 (0.48)			1.51 (0.04)	7.47 (0.13)	13.34 (0.12)
CaO							11.98 (0.23)	12.07 (0.17)
Na ₂ O	4.61 (0.07)	4.44 (0.12)	4.73 (0.16)	4.23 (0.11)	4.26 (0.13)	3.57 (0.11)	2.93 (0.10)	2.48 (0.06)
K ₂ O	4.13 (0.17)	4.06 (0.12)	4.01 (0.12)	3.95 (0.13)	3.89 (0.24)	3.74 (0.17)	0.33 (0.05)	0.57 (0.05)
Xe	4.00 (0.80)	3.54 (0.50)	2.75 (0.39)	1.89 (0.38)	3.72 (0.53)	3.07 (0.44)	0.40 (0.21)	0.27 (0.10)
H ₂ O**	5.06 (1.42)	4.66 (1.31)	4.11 (1.16)	7.75 (1.02)	7.74 (1.02)	7.16 (2.01)	1.89 (0.53)	1.26 (0.36)
Total	100.79	100.29	100.39	99.36	100.59	99.45	99.41	99.96

ÉCHANTILLONS ENRICHIS EN IODE

Échantillons								
N° Échantillon	HPGI-HPGI	HPGI-HPG03	BA-C7	BA-PC82	BA-PC83	BA-PC87	BA-PC88	BA-PC89
N° Piston	A	A	GV75	PC82	PC83	PC87	PC88	PC89
Composition	HPG	HPG	STV301	STV301	STV301	STV301	STV301	STV301
Éléments	I	I	I	I	I	I	I	I
Température (°C)	1300	1300	1300	1600	1600	1400	1400	1400
Pression (GPa)	0.4	0.4	0.4	4	4	2	2	2
Durée (h)	4h	4h	4h	1h	1h	1h	1h	1h
Compositions en oxydes (%pds)								
SiO ₂	75.17 (0.54)	74.43 (0.55)	45.72 (0.43)	46.91 (0.51)	47.86 (0.45)	49.83 (0.55)	50.83 (0.49)	48.51 (0.45)
TiO ₂			1.13 (0.04)	1.37 (0.07)	1.47 (0.09)	1.36 (0.10)	1.29 (0.11)	1.25 (0.07)
Al ₂ O ₃	12.10 (0.22)	11.91 (0.31)	14.94 (0.18)	15.16 (0.27)	15.63 (0.28)	16.34 (0.23)	16.54 (0.17)	16.04 (0.20)
FeO			8.51 (0.30)	0.95 (0.09)	1.20 (0.07)	1.05 (0.06)	1.75 (0.08)	5.77 (0.16)
MnO			0.17 (0.05)	0.16 (0.05)	0.15 (0.07)	0.12 (0.05)	0.15 (0.07)	0.17 (0.05)
MgO			11.85 (0.12)	11.58 (0.15)	11.79 (0.15)	12.40 (0.12)	12.89 (0.12)	12.23 (0.12)
CaO			10.65 (0.16)	10.58 (0.18)	10.82 (0.22)	11.42 (0.28)	11.43 (0.17)	11.09 (0.25)
Na ₂ O	4.11 (0.11)	4.10 (0.18)	2.60 (0.08)	2.98 (0.08)	2.87 (0.08)	2.82 (0.08)	2.66 (0.08)	2.88 (0.10)
K ₂ O	4.04 (0.14)	3.93 (0.19)	0.32 (0.04)	0.50 (0.03)	0.49 (0.04)	0.40 (0.03)	0.45 (0.03)	0.36 (0.03)
I*	0.47 (0.05)	0.45 (0.07)	0.48 (0.07)	2.97 (0.58)	2.67 (0.58)	1.42 (0.23)	0.66 (0.13)	1.02 (0.17)
H ₂ O**	4.04 (1.14)	5.48 (1.82)	3.97 (1.12)	3.82 (0.50)	0.24 (0.03)	2.33 (0.31)	0.66 (0.09)	0.13 (0.02)
Total	99.92	100.29	100.34	97.00	95.20	99.5	99.31	99.44

ÉCHANTILLONS ENRICHIS EN XÉNON ET EN IODE

Échantillons			
N° Échantillon	BM - I+Xe	BA - I+Xe	HPGXeI-HPG04
N° Piston	PC73	PC73	PC29
Composition	MORB	STV301	HPG
Éléments	I + Xe	I + Xe	I + Xe
Température (°C)	1600	1600	1600
Pression (GPa)	4	4	4
Durée (h)	1h	1h	1h
Compositions en oxydes (%pds)			
SiO ₂	54.77 (0.35)	50.04 (0.48)	71.48 (0.50)
TiO ₂	2.81 (0.06)	1.41 (0.04)	
Al ₂ O ₃	14.43 (0.19)	16.35 (0.28)	11.75 (0.20)
FeO	0.34 (0.10)	0.15 (0.08)	
MnO	0.17 (0.06)	0.09 (0.07)	
MgO	7.36 (0.08)	12.32 (0.13)	
CaO	12.07 (0.12)	11.65 (0.19)	
Na ₂ O	3.35 (0.12)	2.79 (0.09)	4.35 (0.15)
K ₂ O	0.27 (0.05)	0.48 (0.04)	3.81 (0.13)
I*	2.00 (0.21)	1.81 (0.19)	1.33 (0.15)
Xe	0.33 (0.19)	0.19 (0.16)	3.64 (0.52)
H ₂ O**	1.46 (0.41)	1.48 (0.42)	4.37 (1.23)
Total	99.36	98.75	100.73

ÉCHANTILLONS VITREUX ANALYSÉS OBTENUS LORS DES ANALYSES *IN SITU* AU SYNCHROTRON

Échantillons						
N° Échantillon	R4	R5	P5	APSR5	APSR13	APS23
Session synchrotron	ESRF	ESRF	PETRA III	APS	APS	APS
Composition	HPG + 5%pdsH ₂ O + I	HPG + 5%pdsH ₂ O + Xe	HPG + 7%pdsH ₂ O + Xe	STV301 + 3%NaI + 2%H ₂ O	STV301 + 3%NaI + 2%H ₂ O	STV301 + 2%H ₂ O
Produit de départ	HPGI-HPG03	HPGXe-HPG02	HPGXe-PC54	BA-PC83	BA-PC83	BA-PC84
Éléments	I	Xe	Xe	I	I	ø
Température maximale (°C)	910	700	550	1600	1600	1600
Pression (GPa)	0.3	4.2	3	1.5	4.7	4
Compositions en oxydes (%pds)						
SiO ₂	74.55 (0.49)	69.24 (0.66)	67.92 (0.81)	41.19 (0.41)	45.91 (0.53)	50.26 (0.48)
TiO ₂				1.18 (0.07)	1.30 (0.08)	1.13 (0.09)
Al ₂ O ₃	12.37 (0.24)	11.42 (0.24)	10.76 (0.27)	15.23 (0.22)	15.02 (0.15)	16.45 (0.21)
FeO				0.62 (0.05)	0.77 (0.06)	0.65 (0.04)
MnO				0.11 (0.05)	0.14 (0.06)	0.15 (0.06)
MgO			1.56 (0.08)	25.14 (0.25)	12.05 (0.14)	12.81 (0.15)
CaO				11.67 (0.15)	10.70 (0.22)	11.45 (0.25)
Na ₂ O	3.86 (0.08)	3.84 (0.17)	3.24 (0.55)	1.96 (0.07)	2.65 (0.08)	2.45 (0.06)
K ₂ O	3.92 (0.13)	4.01 (0.12)	3.92 (0.13)	0.26 (0.03)	0.44 (0.02)	0.54 (0.04)
I*	0.42 (0.04)			1.07 (0.24)	2.23 (0.13)	
Xe		3.93 (0.63)	2.96 (0.43)			
H ₂ O**	4.07 (0.54)	6.11 (0.81)	7.20 (2.00)	0.94 (0.12)	1.70 (0.22)	2.01 (0.27)
Total	99.18	98.57	97.55	99.37	92.82	97.83

Annexe 2 RÉCAPITULATIF DES EXPÉRIENCES *IN SITU*

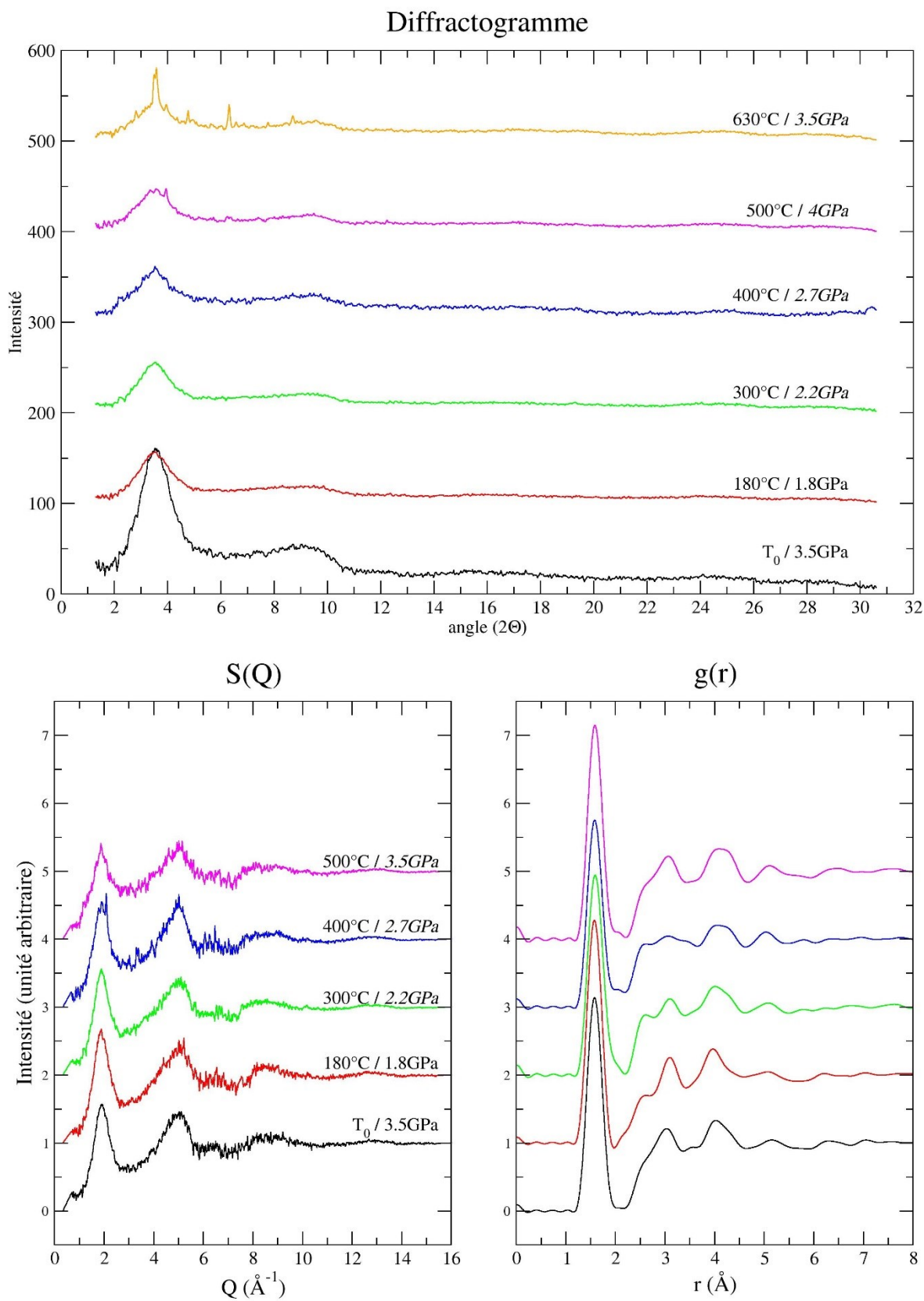
Le tableau suivant présente l'ensemble des expériences *in situ* réalisées au synchrotron lors des trois sessions effectuées. Il présente les informations de la session, du synchrotron utilisé, de la composition du matériel de départ ainsi que des conditions expérimentales et du produit analysé.

DATE	Synchrotron	N°	Composition	Pression de départ (GPa)	Température maximum	Produit analysé <i>in situ</i>
02/2013	ESRF	R1	HPG + I + 5wt% H ₂ O	0.15	680	liquide
02/2013	ESRF	R2	HPG + 5wt% H ₂ O	3	1020	liquide / cristaux
02/2013	ESRF	R3	HPG + 5wt% H ₂ O	2.5	965	cristaux / liquide
02/2013	ESRF	R4	HPG + I + 5wt% H ₂ O	0.3	908	liquide
02/2013	ESRF	R5	HPG + Xe + 5wt% H ₂ O	4.2	700	cristaux / liquide
02/2013	ESRF	R6	HPG + Xe + 5wt% H ₂ O	0.05	900	liquide
02/2013	ESRF	R7	HPG + Xe + 5wt% H ₂ O	n.d.	910	cristaux
02/2013	ESRF	R8	HPG + Xe + 5wt% H ₂ O	4,2	400	cristaux
02/2013	ESRF	R9	HPG + Xe + 5wt% H ₂ O	n.d.	1100	cristaux
02/2013	ESRF	R10	HPG + 5wt% H ₂ O	5,4	-	-
02/2013	ESRF	R11	HPG + Xe + 5wt% H ₂ O	4,88	920	cristaux
02/2013	ESRF	R12	HPG + Xe + 5wt% H ₂ O	7	900	cristaux
02/2013	ESRF	R13	HPG + Xe + 5wt% H ₂ O	1,88	1115	cristaux / liquide
11/2013	PETRA III	P1	HPG + 7wt% H ₂ O	1.65	700	liquide
11/2013	PETRA III	P2	HPG + Xe + 7wt% H ₂ O	5 puis 3	1100	liquide
11/2013	PETRA III	P3	HPG + 7wt% H ₂ O	2	600	liquide / cristaux
11/2013	PETRA III	P4	HPG + 7wt% H ₂ O	1.2	950	liquide
11/2013	PETRA III	P5	HPG + Xe + 7wt% H ₂ O	3	600	liquide
11/2013	PETRA III	P6	HPG + Xe + 7wt% H ₂ O	2	700	liquide
11/2013	PETRA III	P7	HPG + Xe + 5wt% H ₂ O	4	400	liquide
11/2013	PETRA III	P11	HPG + Xe + 7wt% H ₂ O	7	500	liquide / cristaux
02/2015	APS	APSR5	BA + I + 5wt% H ₂ O	2.5	1600	liquide
02/2015	APS	APSR13	BA + I + 5wt% H ₂ O	4.7	1600	liquide
02/2015	APS	APSR23	BA + 5wt% H ₂ O	3.1	1600	liquide
02/2015	APS	APSR26	BA + 5wt% H ₂ O	4.9	1600	liquide

Annexe 3 LES DONNÉES DE DIFFRACTION AUX RAYONS X

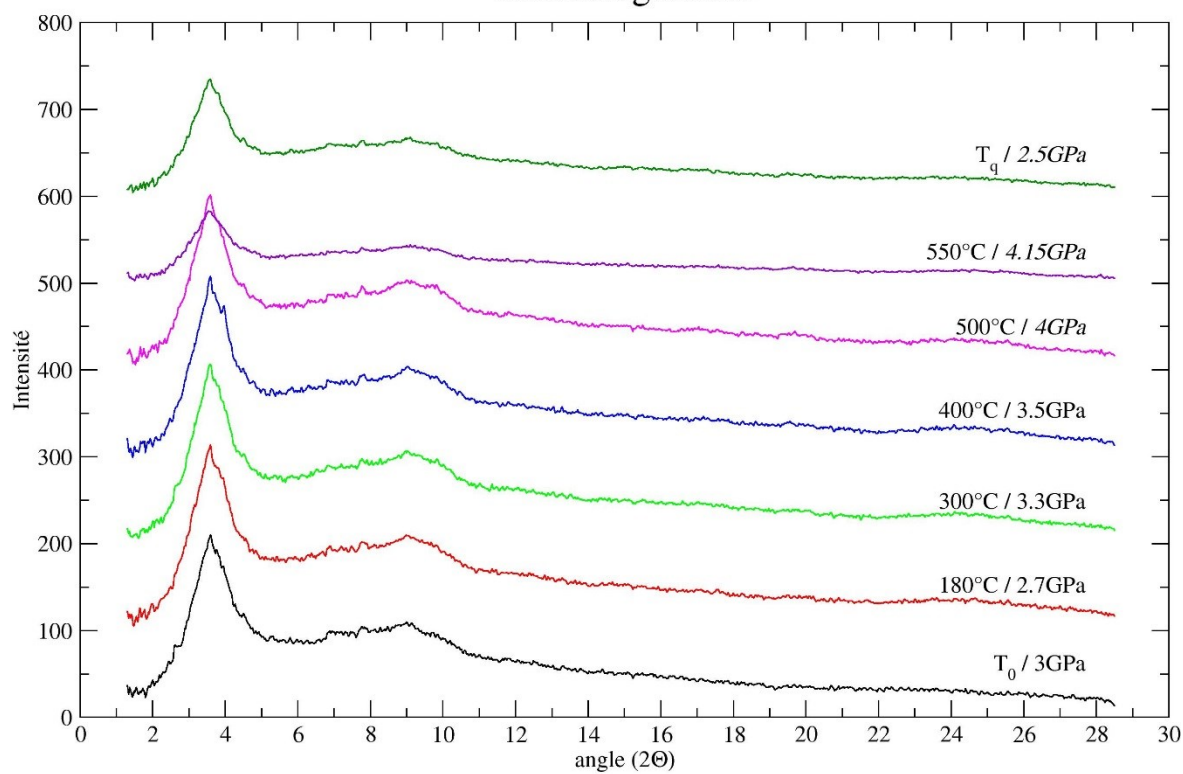
Cette annexe présente les données brutes utilisées dans l'étude sur l'incorporation du xénon dans un magma à hautes pressions (Chapitre 4 p.139). Chaque expérience, dont les données ont été analysables pour l'étude des amorphes, est caractérisée par les diffractogrammes obtenus (diagramme supérieur), le facteur de structure $S(q)$ en bas à gauche et la fonction de distribution de paires $g(r)$ en bas à droite. Les conditions de chaque spectre sont notées sur les diagrammes. Les pressions obliques sont celles obtenues après expérimentation.

EXPÉRIENCE P3

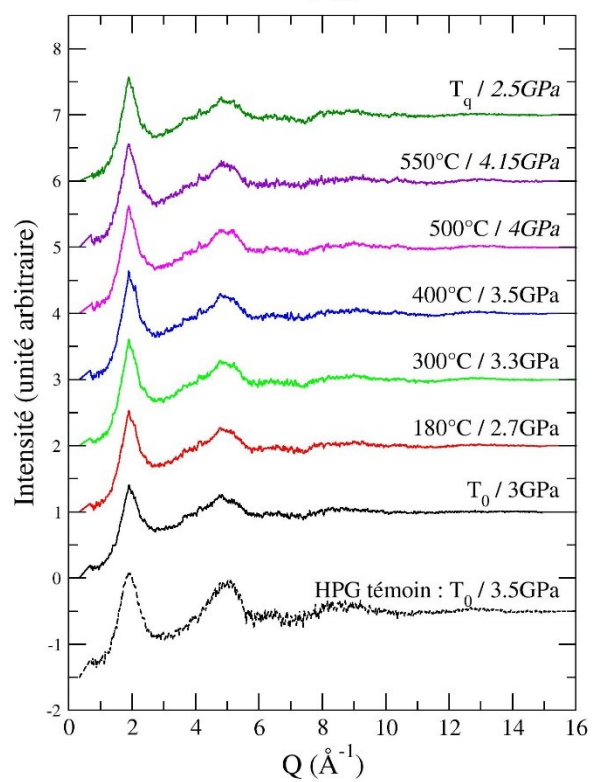


EXPÉRIENCE P5

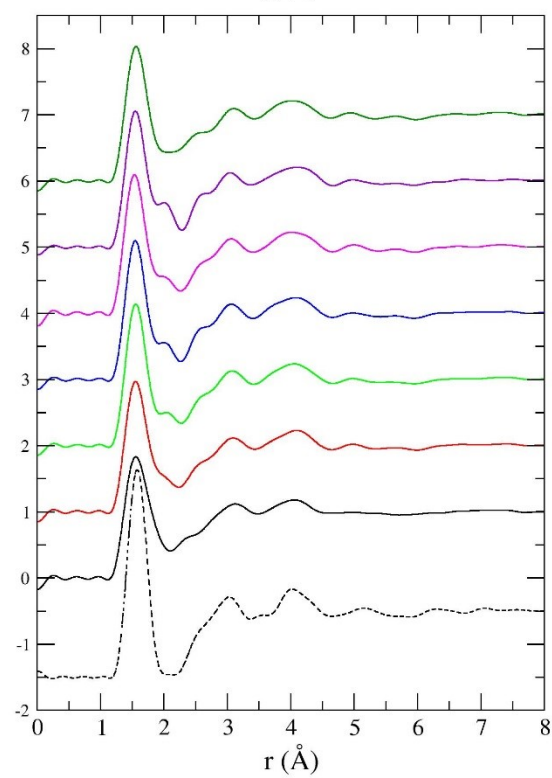
Diffractogramme



S(Q)

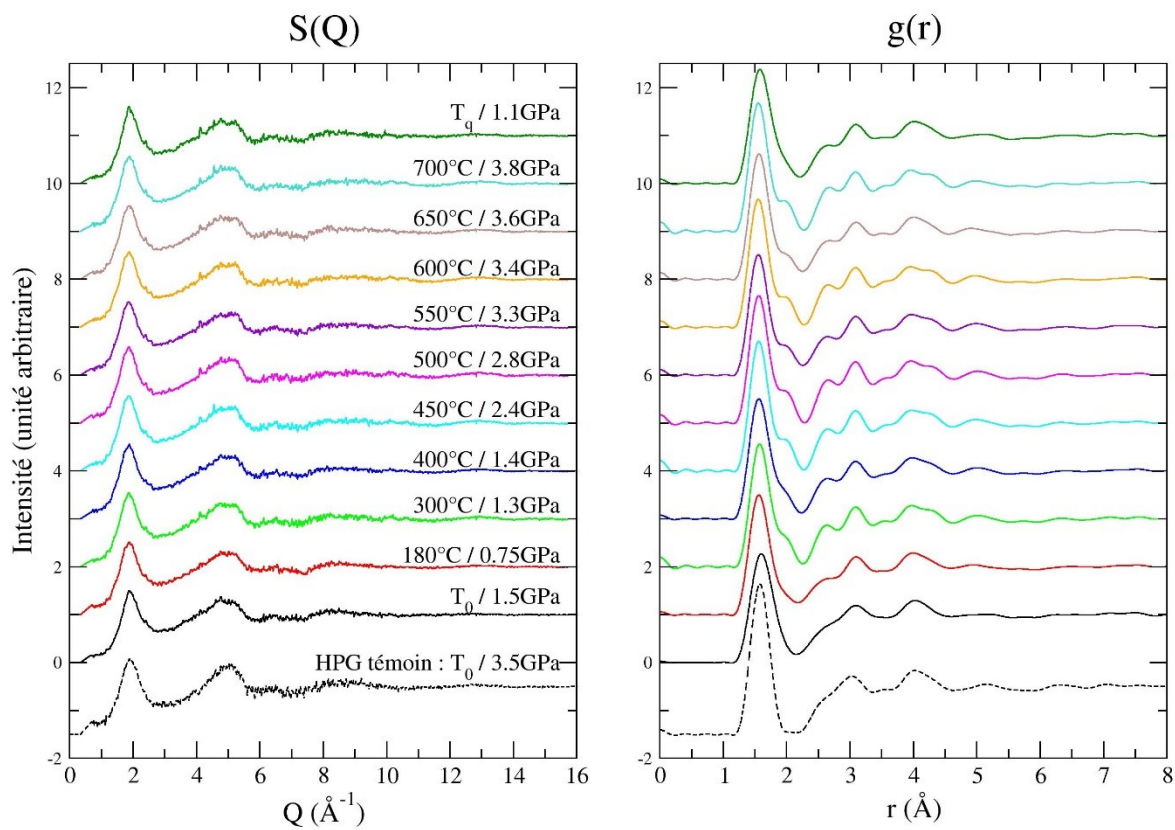
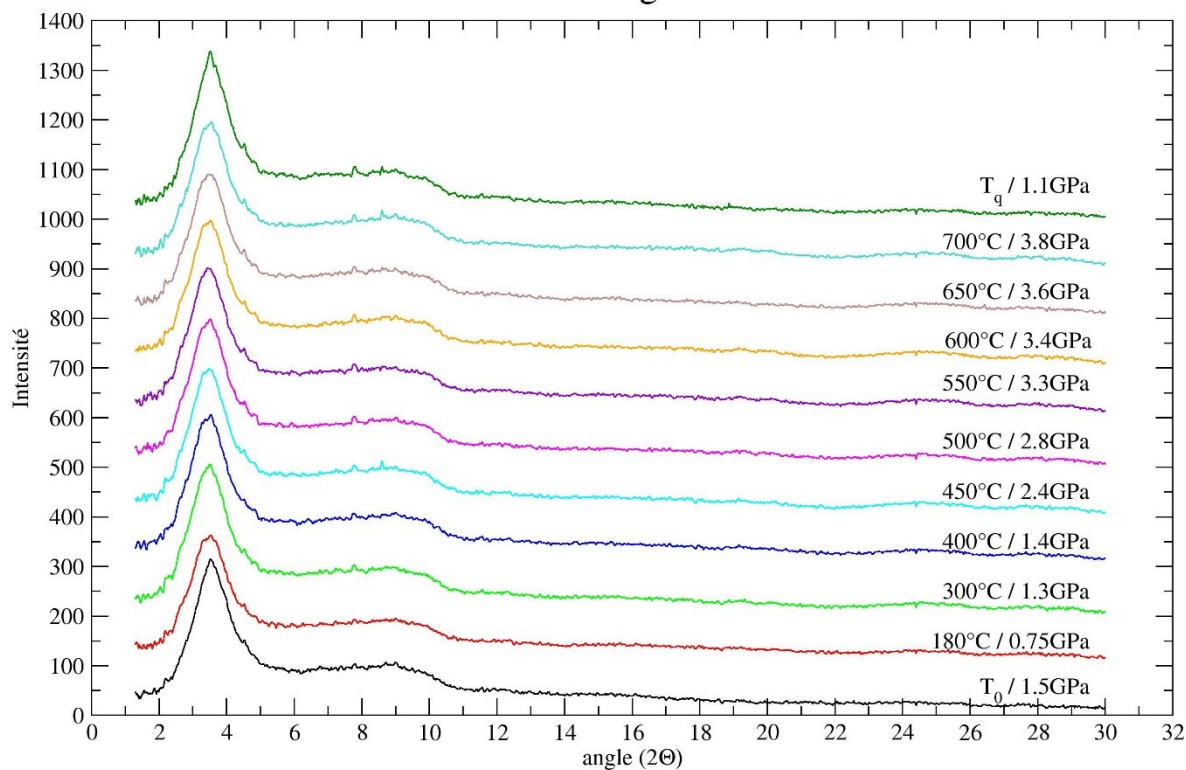


g(r)



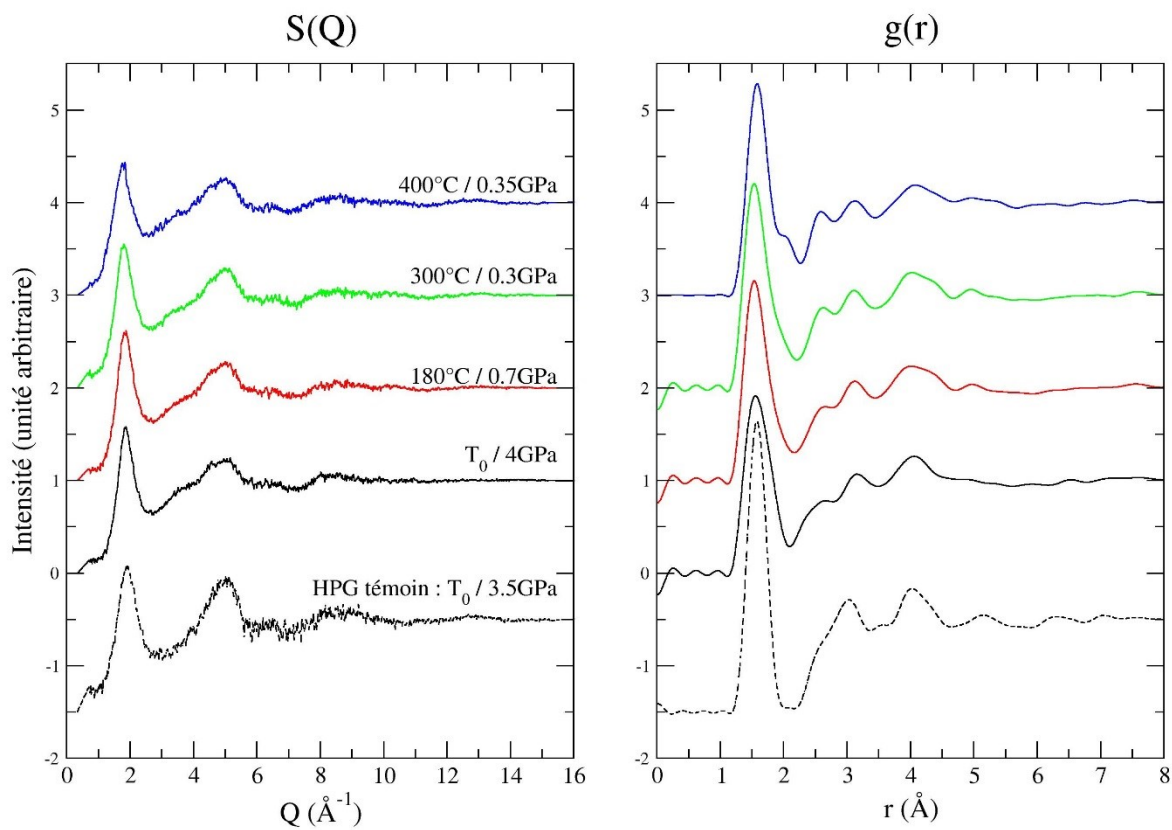
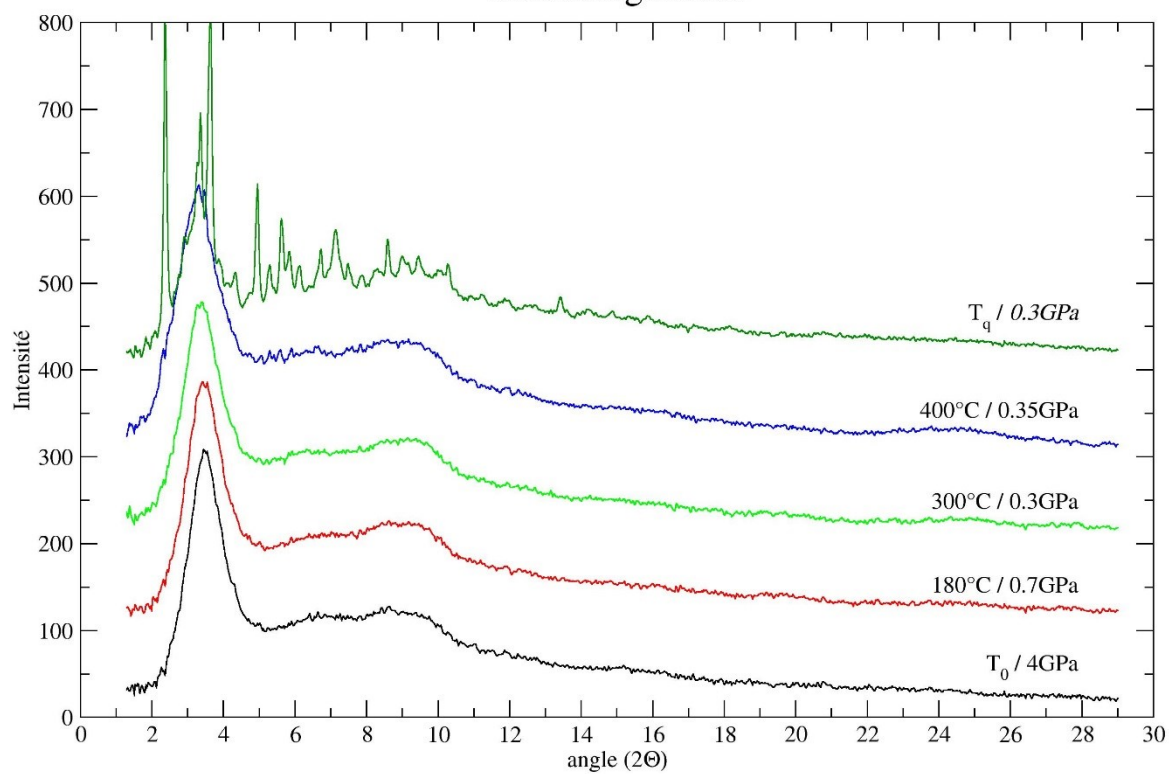
EXPÉRIENCE P6

Diffractogramme



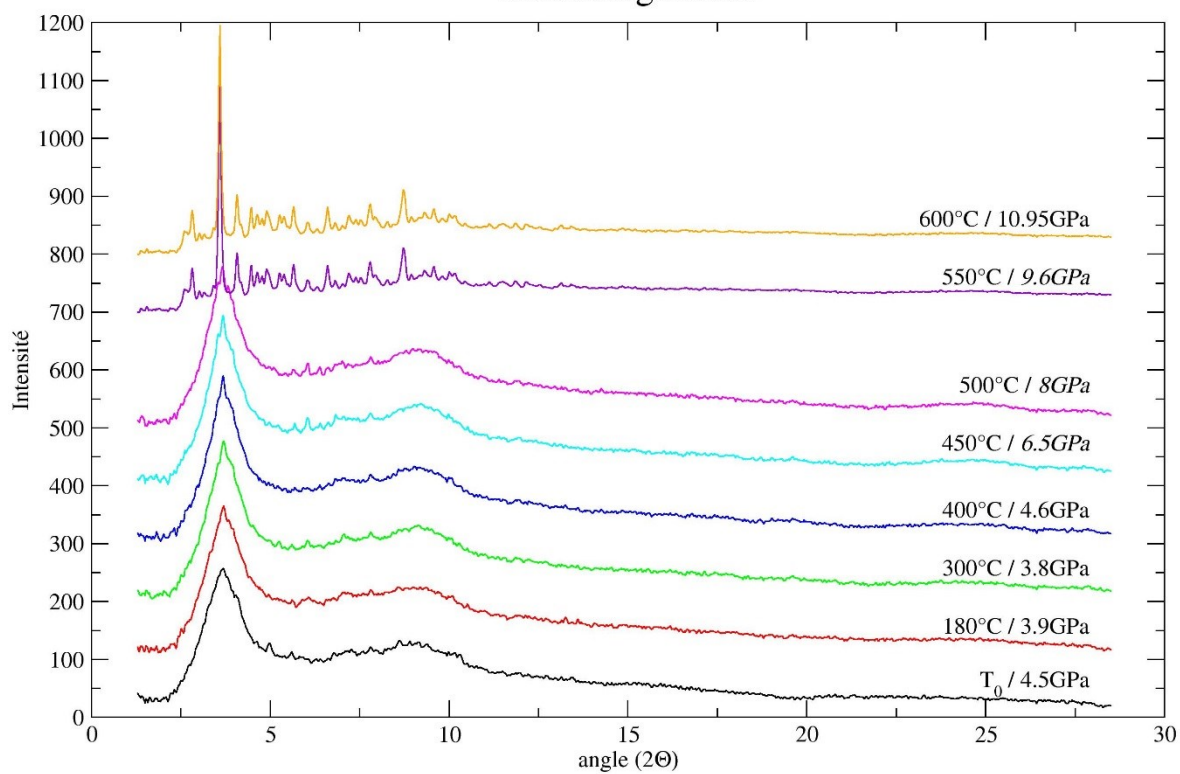
EXPÉRIENCE P7

Diffractogramme

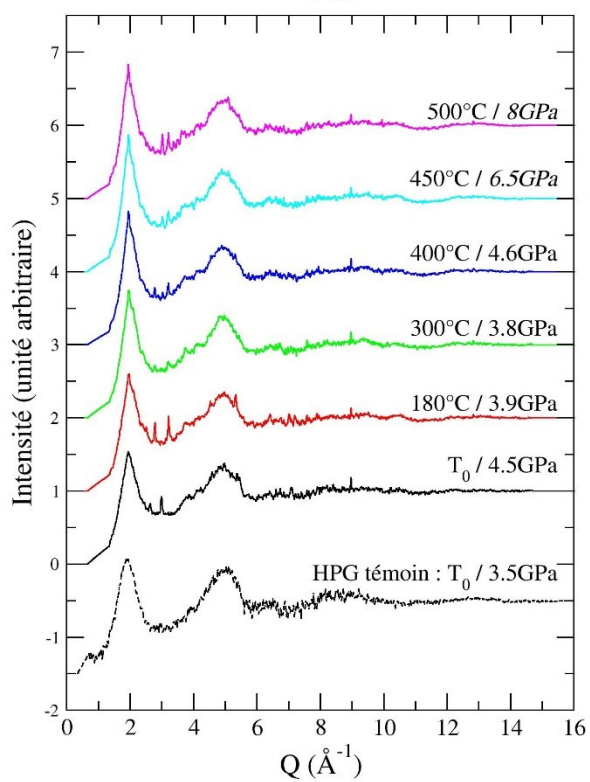


EXPÉRIENCE P11

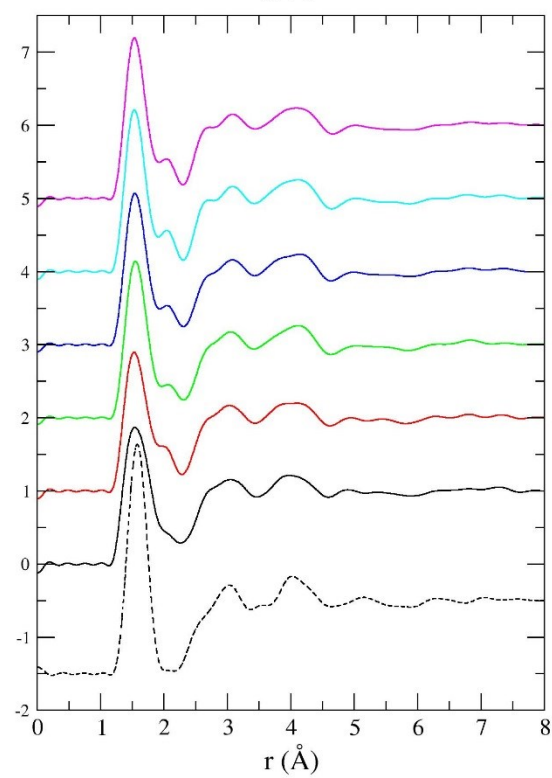
Diffractogramme



S(Q)



g(r)



Annexe 4 OBSERVATIONS *EX SITU* DES ÉCHANTILLONS TREMPÉS APRÈS LES EXPÉRIENCES AU SYNCHROTRON

Les échantillons trempés après les analyses *in situ* ont été observés pour les caractériser. L'annexe 4 présente les différents échantillons et leurs textures associées et un résumé de l'étude sur l'analyse du xénon dans ces échantillons.

LES ASPECTS

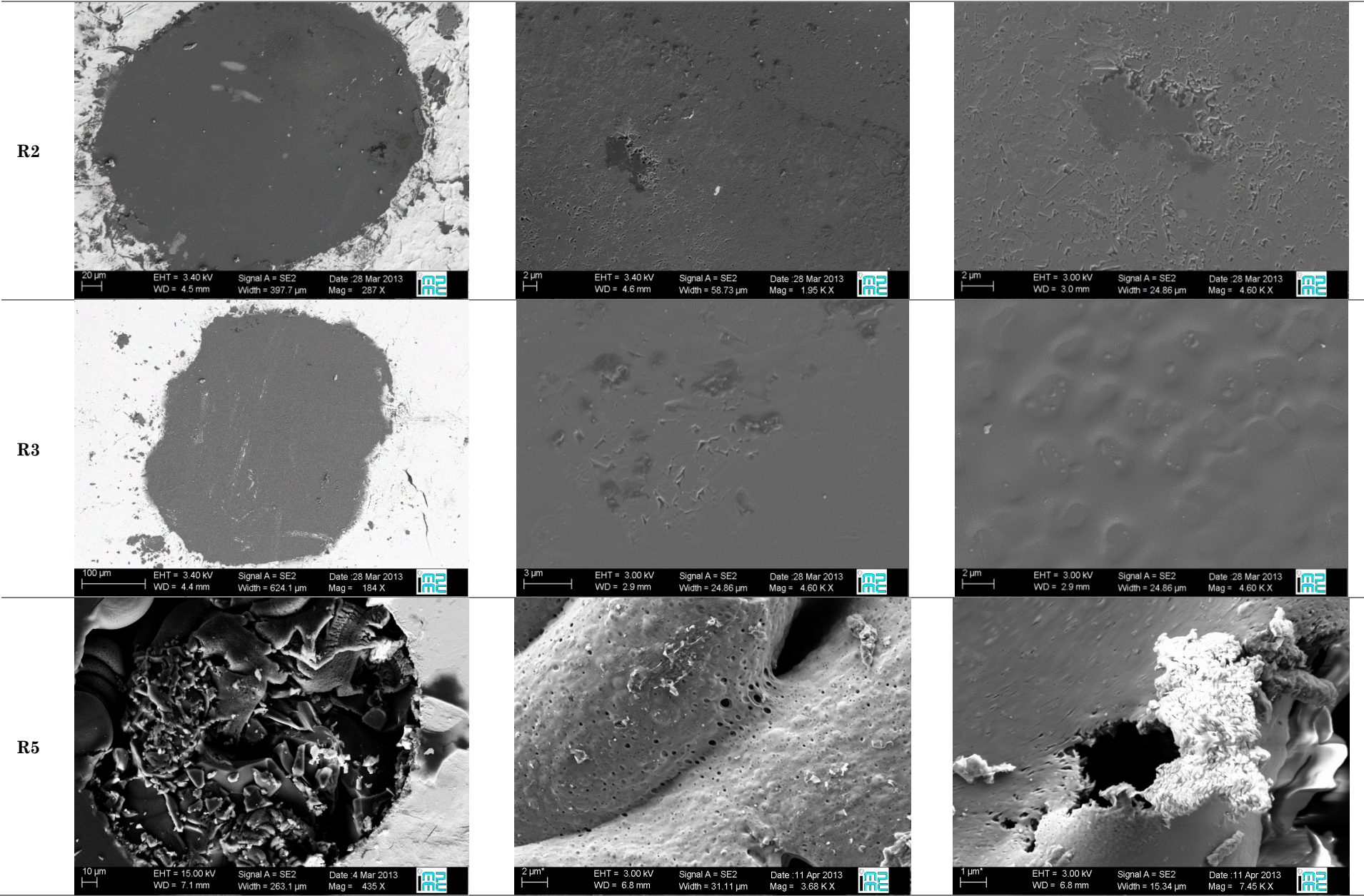
Dans un premier temps, nous avons étudié les différentes textures : avec les échantillons vitreux, les échantillons cristallisés lors de l'expérience, à la trempe et le mélange des trois phases. Ces derniers échantillons présentent un verre, des cristaux de différentes natures et une phase fluide provoquant des bulles à la trempe.

Les phases sont nanométriques et peuvent avoir des tailles inférieures à 0.5µm. Les échantillons ayant cristallisés lors de l'expérience présentent plusieurs phases minérales en feuillets et cubiques. On peut voir des phases automorphes sur plusieurs échantillons. L'expérience P3, cristallisant à la fin de l'expérience, montre une texture où les cristaux se forment dans des géodes avec une phase fluide.

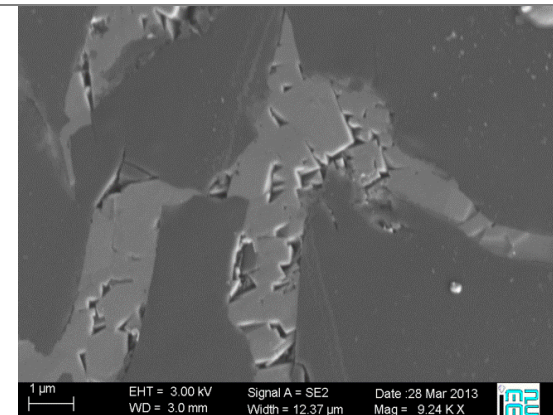
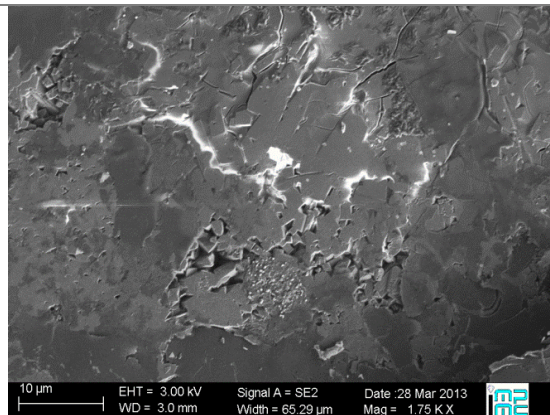
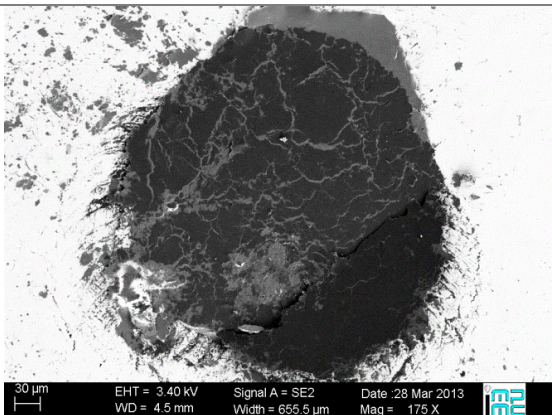
Les échantillons ayant cristallisés lors de la trempe présentent souvent des textures symplectiques imbriquant des feldspaths alcalins.

Le diagramme de phases de l'haplogranite présente 14 phases possibles en fonction des conditions (e.g. Tuttle & Bowen 1958). Les diffractogrammes pris lors des expériences présentant des cristaux ont été analysés et montrent des paragenèses correspondant aux assemblages décrits par Johannes & Holtz (1996).

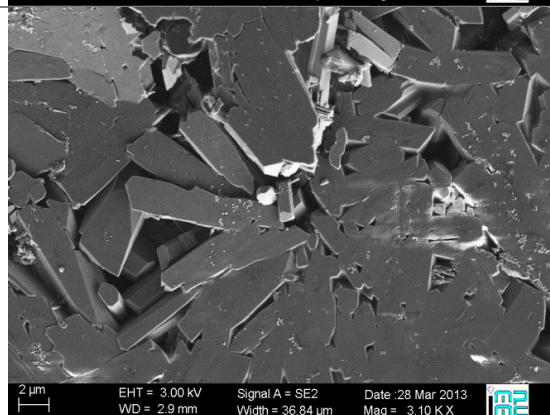
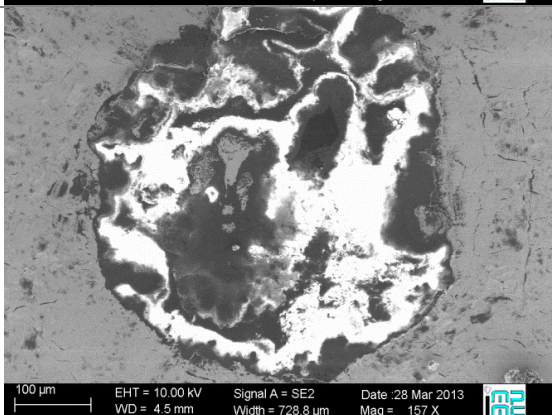
Le tableau suivant présente les différentes textures des échantillons. Il possède trois colonnes : la première présente l'aspect général, les deux suivantes sont des zooms sur les différentes textures. Il montre, sous la forme d'un catalogue exhaustif, la forte variabilité des textures observées.



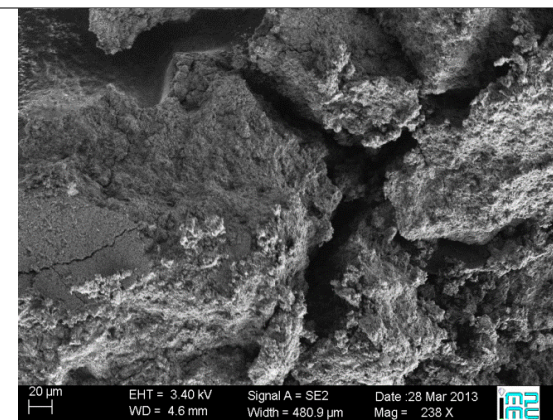
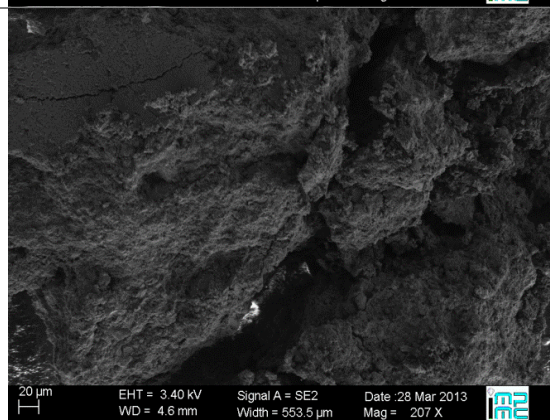
R6

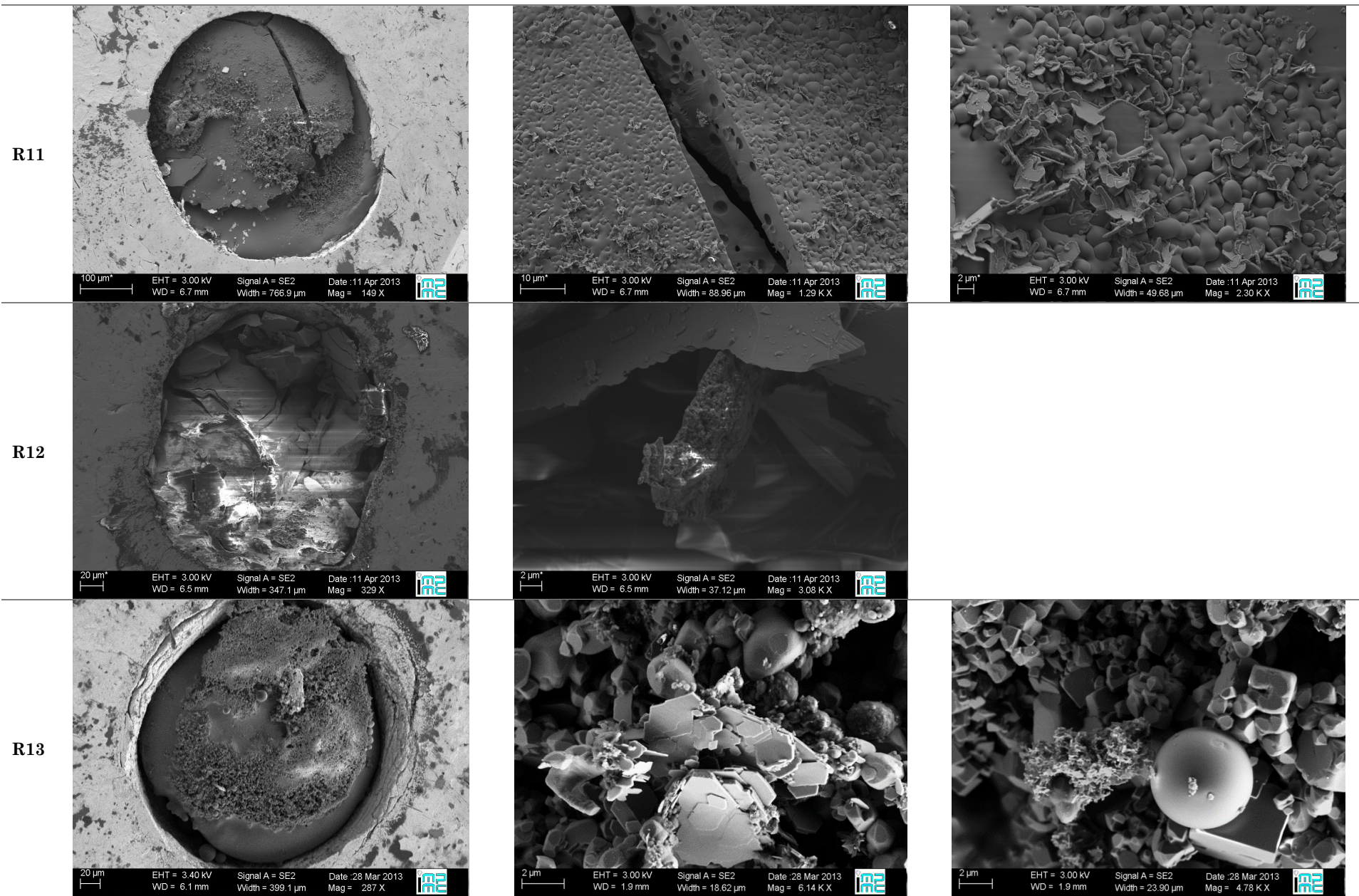


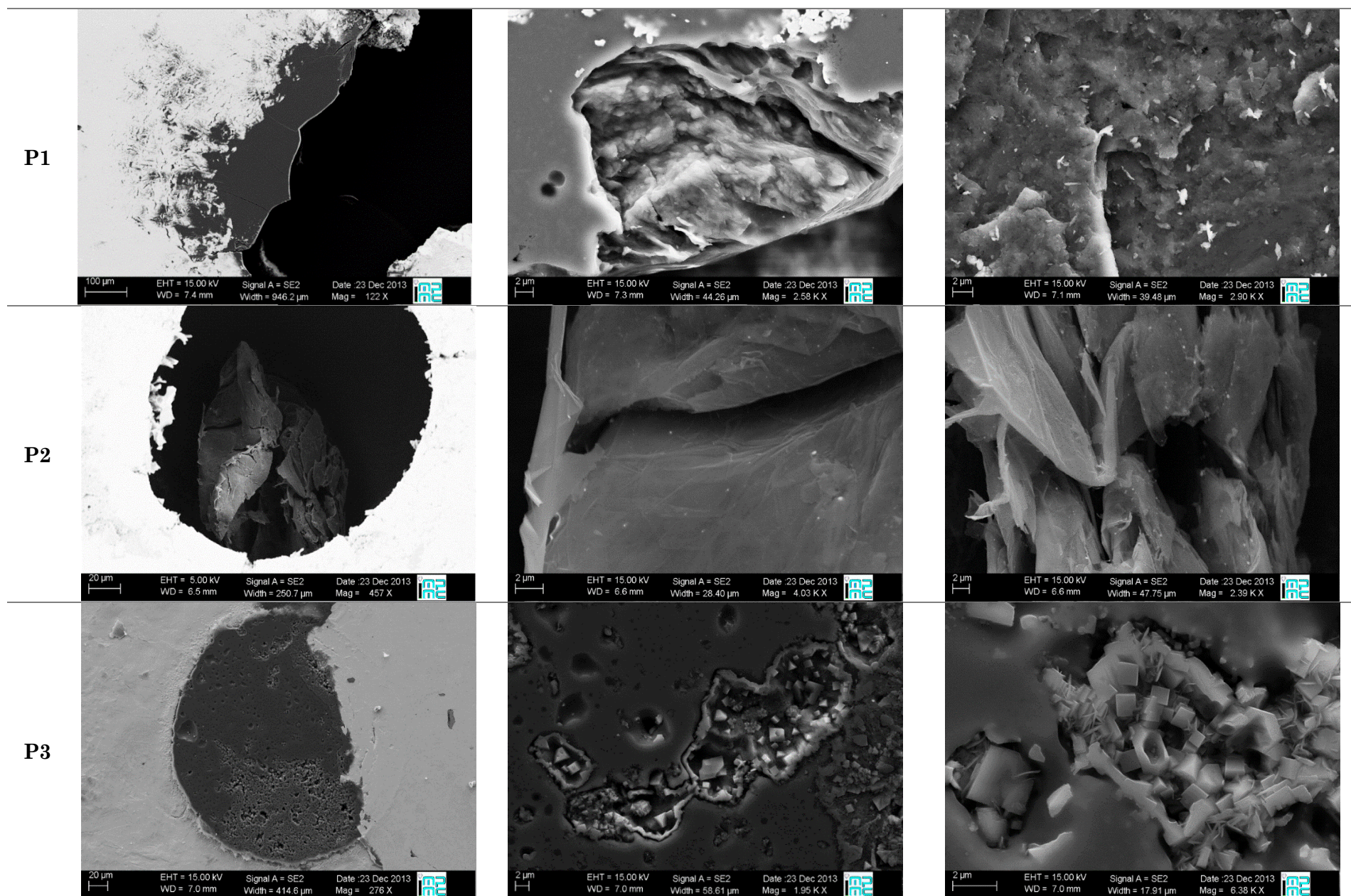
R7

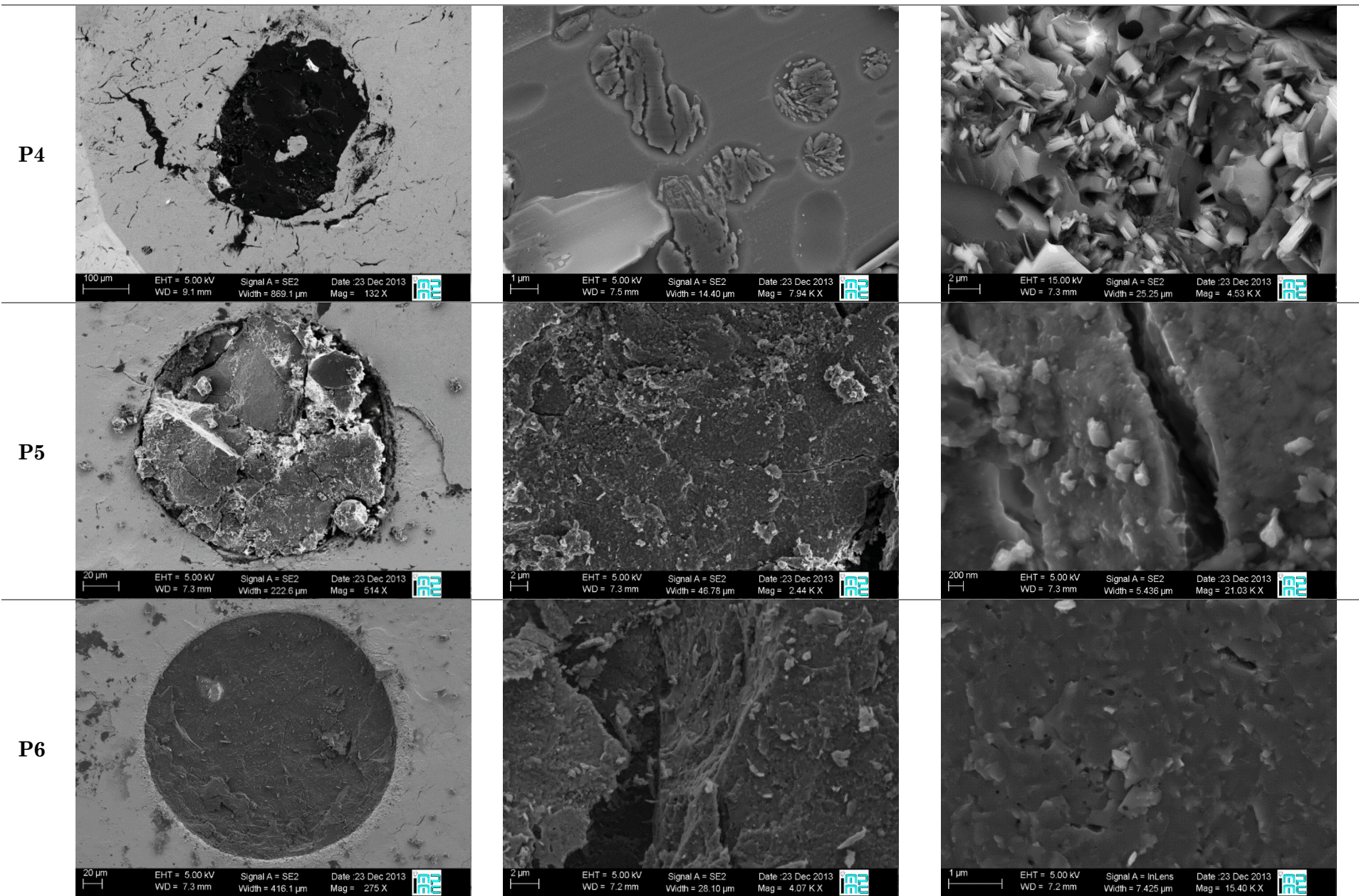


R8



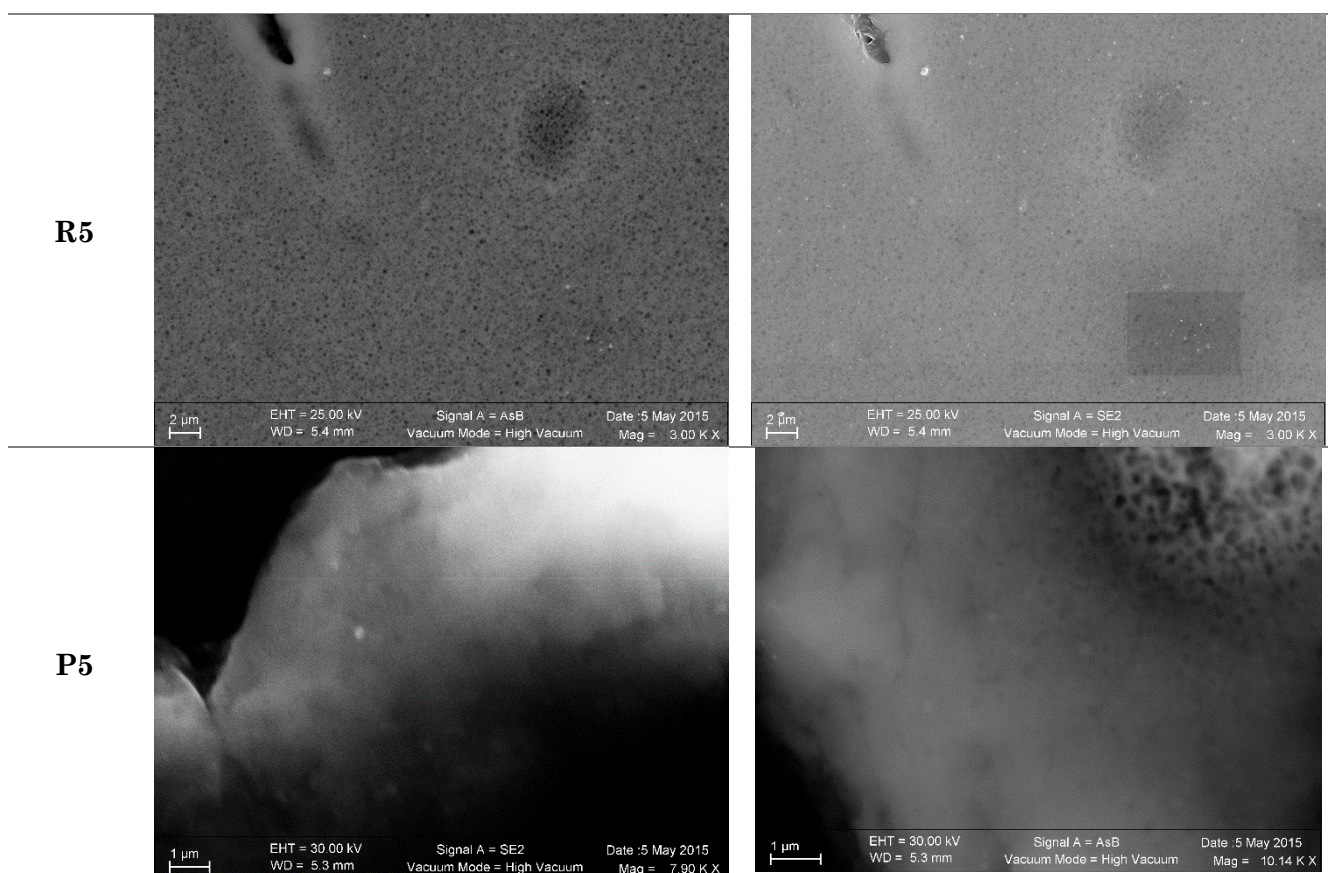






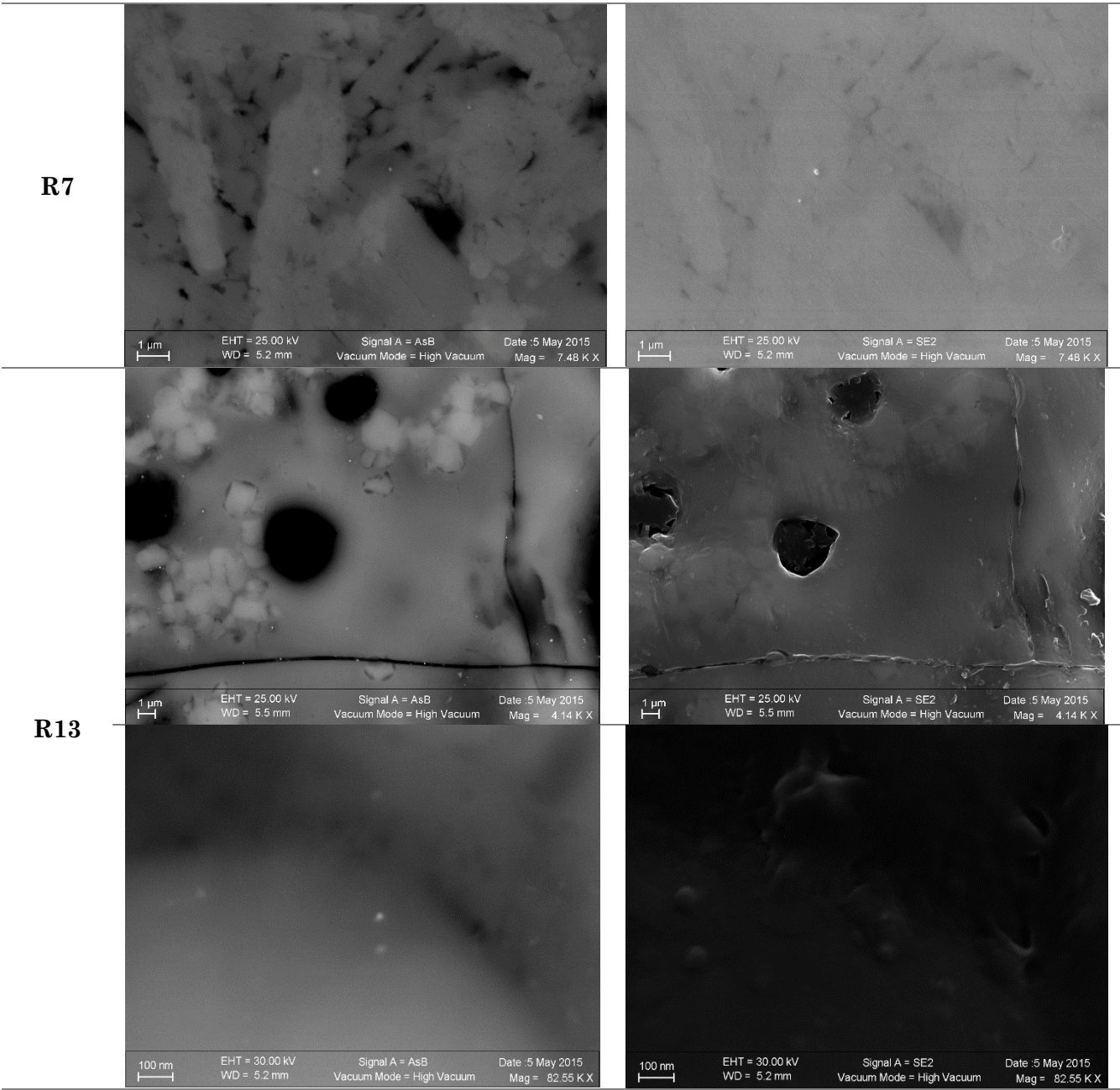
À LA RECHERCHE DU XÉNON DANS LES ÉCHANTILLONS TREMPÉS

Les échantillons vitreux que nous avons pu analyser ont de fortes teneurs en xénon (R5 : 3.9%pds et P5 : 3%pds). A l'échelle nanométrique, ils présentent des textures de verres avec de nombreuses bulles inférieures à $0.1\mu\text{m}$. On peut supposer que le xénon est localisé dans ces bulles sous forme gazeuse. Pour l'échantillon P5, les bulles ont été mises en évidence par l'impact du faisceau de la microsonde électronique.



Dans le cas des échantillons cristallisés, nous les avons étudiés à l'aide du MEB, la microsonde électronique et la microsonde nucléaire. La texture avec des phases nanométriques ne permettait pas d'obtenir des données exploitables.

Nous avons pu observer les pics du xénon sur les spectres EDS. Ces signaux sont observables sur des faibles durées de temps. Le xénon se présenterait sous forme de bulles nanométriques aussi bien dans les cristaux et dans la phase vitreuse. Ces bulles sous le faisceau explosent et le xénon s'échappe de l'échantillon. La figure suivante présente les points d'impacts du faisceau où nous avons observés les signaux du xénon.



BIBLIOGRAPHIE

- Abe, Y., 1997. Thermal and chemical evolution of the terrestrial magma ocean. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 100(1-4), p.27-39.
- Abe, Y. & Matsui, T., 1986. Early evolution of the Earth: Accretion, atmosphere formation, and thermal history. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 91(6), p.291-302.
- Aiuppa, A., 2009. Degassing of halogens from basaltic volcanism: Insights from volcanic gas observations. *Chemical Geology*, 263(1-4), p.99-109.
- Aiuppa, A., Baker, D.R. & Webster, J.D., 2009. Halogens in volcanic systems. *Chemical Geology*, 263(1-4), p.1-18.
- Albarède, F., 2009. Volatile accretion history of the terrestrial planets and dynamic implications. *Nature*, 461(7268), p.1227-33.
- Allègre, C.J., Staudacher, T. & Sarda, P., 1986. Rare gas systematics: formation of the atmosphere, evolution and structure of the Earth's mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 81, p.127-150.
- Anders, E. & Owen, T., 1977. Mars and Earth: Origin and abundance of volatiles. *Science*, 198(4316), p.453-465.
- Armytage, R.M.G. et al., 2013. Metal-silicate partitioning of iodine at high pressures and temperatures: Implications for the Earth's core and ^{129}Xe budgets. *Earth and Planetary Science Letters*, 373, p.140-149.
- Avice, G. & Marty, B., 2014. The iodine – plutonium – xenon age of the Moon – Earth system revisited. *Phil.Trans. R. Soc. A.*, 372, p.1-16.
- Ballentine, C.J., 2002. Tiny tracers tell tall tales. *Science (New York, N.Y.)*, 296(5571), p.1247-8.
- Besson, J.M. et al., 1992. A large volume pressure cell for high temperatures. *International Journal of High Pressure Research*, 8(5-6), p.625-630.
- Bevington, P. & Robinson, K.D., 2003. *Data reduction and error analysis*, New York: McGraw-Hill Higher Education.
- Bouhifd, M.A. et al., 2013. Helium in Earth's early core. *Nature Geoscience*, 6(11), p.982-986.
- Boulard, E., 2011. *Stabilité de phases carbonatées en conditions mantelliques : implications pour le cycle géodynamique du carbone*. Institut de Physique du Globe de Paris.

- Bouvier, A. et al., 2007. Pb–Pb dating constraints on the accretion and cooling history of chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(6), p.1583-1604.
- Bowring, S.A., Williams, I.S. & Compston, W., 1989. 3.96 Ga gneisses from the Slave province, Northwest Territories, Canada. *Geology*, 17(11), p.971-975.
- Boyet, M. & Carlson, R.W., 2005. ^{142}Nd Evidence for Early ($>4.53\text{Ga}$) Global Differentiation of the Silicate Earth. *Science*, 309(July), p.576-581.
- Brazzle, R.H. et al., 1999. Verification and interpretation of the I-Xe chronometer. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(5), p.739-760.
- Brock, D.S. & Schrobilgen, G.J., 2011. Synthesis of the missing oxide of xenon, XeO_2 , and its implications for Earth's missing xenon. *Journal of the American Chemical Society*, 133, p.6265-6269.
- Bureau, H. et al., 1998. A melt and fluid inclusion study of the gas phase at Piton de la Fournaise volcano (Réunion Island). *Chemical Geology*, 147(1-2), p.115-130.
- Bureau, H. et al., 2010. Bromine cycle in subduction zones through in situ Br monitoring in diamond anvil cells. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(13), p.3839-3850.
- Bureau, H. et al., 2009. Determination of hydrogen content in geological samples using elastic recoil detection analysis (ERDA). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73, p.3311-3322.
- Bureau, H. et al., 2015. Modern and past volcanic degassing of iodine. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 173, p.114-125.
- Bureau, H. & Keppler, H., 1999. Complete miscibility between silicate melts and hydrous fluids in the upper mantle: experimental evidence and geochemical implications. *Earth and Planetary Science Letters*, 165, p.187-196.
- Bureau, H., Keppler, H. & Métrich, N., 2000. Volcanic degassing of bromine and iodine: Experimental fluid/melt partitioning data and applications to stratospheric chemistry. *Earth and Planetary Science Letters*, 5612, p.1-10.
- Bureau, H. & Métrich, N., 2003. An experimental study of bromine behaviour in water-saturated silicic melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(9), p.1689-1697.
- Burgess, R. et al., 2002. Constraints on the age and halogen composition of mantle fluids in Siberian coated diamonds. *Earth and Planetary Science Letters*, 197, p.193-203.

- Burnard, P., 2004. Diffusive fractionation of noble gases and helium isotopes during mantle melting. *Earth and Planetary Science Letters*, 220(3-4), p.287-295.
- Caffee, M.W. et al., 1999. Primordial noble gases from Earth's mantle: identification of a primitive volatile component. *Science (New York, N.Y.)*, 285(5436), p.2115-2118.
- Cameron, A., 1983. Origin of the atmospheres of the terrestrial planets. *Icarus*, 56, p.195-201.
- Caro, G., Bourdon, B. & Birck, J., 2003. $^{146}\text{Sm} - ^{142}\text{Nd}$ evidence from Isua metamorphosed sediments for early differentiation of the Earth's mantle. *Nature*, 423(May).
- Cartwright, J.A., 2015. Noble gas chemistry of planetary materials. *EMU notes in Mineralogy*, 15(Chapter 6), p.165-212.
- Chechev, V.P. & Sergeev, V.O., 2004. Estimating the decay and radiation characteristics of ^{129}I . *Measurement Techniques*, 47(4), p.58-61.
- Cochain, B. et al., 2015. Bromine speciation in hydrous silicate melts at high pressure. *Chemical Geology*, 404, p.18-26.
- Coltice, N., Marty, B. & Yokochi, R., 2009. Xenon isotope constraints on the thermal evolution of the early Earth. *Chemical Geology*, 266(1-2), p.4-9.
- Condie, K.C., 2011. Earth's Atmosphere, Hydrosphere, and Biosphere. *Earth as an Evolving Planetary System*, p.199-259.
- Coote (posthumously), G. et al., 1999. Twenty years of proton microprobe research in biominerals: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 158(1-4), p.1-5.
- Crépisson, C., Blanchard, M., et al., 2014. Clumped fluoride-hydroxyl defects in forsterite: Implications for the upper-mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 390, p.287-295.
- Crépisson, C., Morard, G., et al., 2014. Magmas trapped at the continental lithosphere–asthenosphere boundary. *Earth and Planetary Science Letters*, 393, p.105-112.
- Crisp, J.A., 1984. Rates of magma emplacement and volcanic output. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 20(3-4), p.177-211.
- Dalou, C. et al., 2012. Experimental determination of F and Cl partitioning between ilmenite and basaltic melt. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 163(4),

p.591-609.

Dalou, C., 2011. *Fluorine and Chlorine fractionation in the sub-arc mantle: An experimental investigation.*

Dasgupta, R., 2013. Ingassing, Storage, and Outgassing of Terrestrial Carbon through Geologic Time. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 75(1), p.183-229.

Daudin, L., Khodja, H. & Gallien, J.-P., 2003. Development of « position-charge-time » tagged spectrometry for ion beam microanalysis. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 210, p.153-158.

Dauphas, N. & Marty, B., 2002. Inference on the nature and the mass of Earth's late veneer from noble metals and gases. *Journal of Geophysical Research*, 107(E12), p.5129.

Day, D.E. & Rindone, G.E., 1962. Properties of Soda Aluminosilicate Glasses : III Coordination of Aluminum Ions. *Journal of The American Ceramic Society*, 96(December), p.579-581.

Demortier, G., 1995. Analysis of light elements with a nuclear microprobe — A review. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 104(1-4), p.244-254.

Déruelle, B., Dreibus, G. & Jambon, A., 1992. Iodine abundances in oceanic basalts: implications for Earth dynamics. *Earth and Planetary Science Letters*, 108(4), p.217-227.

Dewaele, A. & Sanloup, C., 2005. *L'intérieur de la Terre et des Planètes* Belin. Belin Sup Sciences, éd.,

Dingwell, D.B. & Hess, K.-U., 1998. Melt viscosities in the system Na-Fe-Si-O-F-Cl : Contrasting effects of F and Cl in alkaline melts. *American Mineralogist*, 83, p.1016-1021.

Dingwell, D.B., Knoche, R. & Webb, S.L., 1993. The effect of F on the density of haplogranite melt. *American Mineralogist*, 78, p.325-330.

Dingwell, D.B., Scarfe, C.M. & Cronin, D.J., 1985. The effect of fluorine on viscosities in the system Na₂O-Al₂O₃-SiO₂: implications for phonolites, trachytes and rhyolites. *American Mineralogist*, 70(1966), p.80-87.

Dreibus, G., Spettel, B. & Waenke, H., 1979. Halogens in meteorites and their primordial abundances. *Physics and Chemistry of The Earth*, 11, p.33-38.

- Egami, T., 1978. Structural relaxation in amorphous Fe₄₀Ni₄₀P₁₄B₆ studied by energy dispersive X-ray diffraction. *Journal of Materials Science*, 13, p.2587-2599.
- Eggert, J. et al., 2002. Quantitative structure factor and density measurements of high-pressure fluids in diamond anvil cells by x-ray diffraction: Argon and water. *Physical Review B*, 65(17), p.174105.
- Elkins-Tanton, L.T., 2012. Magma Oceans in the Inner Solar System. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 40(1), p.113-139.
- Fehn, U., 2012. Tracing Crustal Fluids: Applications of Natural ¹²⁹I and ³⁶Cl. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 40(1), p.45-67.
- Fei, Y. et al., 2004. A critical evaluation of pressure scales at high temperatures by in situ X-ray diffraction measurements. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 143-144, p.515-526.
- Fei, Y., 1996. Crystal chemistry of FeO at high pressure and temperature. In M. D. Dyar, C. McCammon, & M. C. Shaefer, éd. *Mineral Spectroscopy: a tribute to Roger G. Burns*. The Geochemical Society, p. 243-254.
- Fischer, H.E., Barnes, A.C. & Salmon, P.S., 2006. Neutron and x-ray diffraction studies of liquids and glasses. *Reports on Progress in Physics*, 69(1), p.233-299.
- Fitoussi, C. & Bourdon, B., 2012. Silicon isotope evidence against an enstatite chondrite Earth. *Science (New York, N.Y.)*, 335(6075), p.1477-80.
- Frost, D.J. & McCammon, C. a., 2008. The Redox State of Earth's Mantle. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 36(1), p.389-420.
- Fuge, R. & Johnson, C.C., 1986. The geochemistry of iodine - a review. *Environmental Geochemistry and Health*, 8(2), p.31-54.
- Funamori, N. et al., 1996. Thermoelastic properties of MgSiO₃ perovskite determined by in situ X ray observations up to 30GPa and 2000K. *Journal of Geophysical Research*, 101(B4), p.8257-8269.
- Gaillard, F., Scaillet, B. & Arndt, N.T., 2011. Atmospheric oxygenation caused by a change in volcanic degassing pressure. *Nature*, 478, p.229-232.
- Galeener, F.L., 1982a. Planar rings in glasses. *Solid State Communications*, 44(7), p.1037-1040.
- Galeener, F.L., 1982b. Planar rings in vitreous silica. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 49, p.53-62.

- Genda, H. & Abe, Y., 2005. Enhanced atmospheric loss on protoplanets at the giant impact phase in the presence of oceans. *Nature*, 433(7028), p.842-844.
- Genda, H. & Abe, Y., 2003. Survival of a proto-atmosphere through the stage of giant impacts: the mechanical aspects. *Icarus*, 164(1), p.149-162.
- Gilmour, J.D. et al., 2006. The I-Xe chronometer and the early solar system. *Meteoritics & Planetary Science*, 41(1), p.19-31.
- Giordano, D. et al., 2004. The combined effects of water and fluorine on the viscosity of silicic magmas. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(24), p.5159-5168.
- Grimberg, A. et al., 2006. Solar wind neon from Genesis: implications for the lunar noble gas record. *Science (New York, N.Y.)*, 314(5802), p.1133-1135.
- Guillot, B. & Sator, N., 2007a. A computer simulation study of natural silicate melts. Part I: Low pressure properties. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(5), p.1249-1265.
- Guillot, B. & Sator, N., 2007b. A computer simulation study of natural silicate melts. Part II: High pressure properties. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(18), p.4538-4556.
- Guillot, B. & Sator, N., 2012. Noble gases in high-pressure silicate liquids: A computer simulation study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 80(Paris 6), p.51-69.
- Hajdu, F., 1972. Revised parameters of the analytic fits for coherent and incoherent scattered X-ray intensities of the first 36 atoms. *Acta Crystallographica Section A*, 28(3), p.250-252.
- Hammersley, a. P. et al., 1996. Two-dimensional detector software: From real detector to idealised image or two-theta scan. *High Pressure Research*, 14(4-6), p.235-248.
- Harper Jr, C.L. & Jacobsen, S.B., 1996. Noble Gases and Earth's Accretion. *Science (New York, N.Y.)*, 273(5283), p.1814-1818.
- Hart, S.R. & Zindler, A., 1986. In search of a bulk-earth composition. *Chemical Geology*, 57, p.247-267.
- Heath, E. et al., 1998. Magmagenesis at Soufriere volcano, St. Vincent, Lesser Antilles arc. *Journal of Petrology*, 39(10), p.1721-1764.
- Heber, V.S. et al., 2007. Crystal-melt partitioning of noble gases (helium, neon, argon, krypton, and xenon) for olivine and clinopyroxene. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(4), p.1041-1061.

- Hevey, P.J. & Sanders, I.S., 2006. A model for planetesimal meltdown by ^{26}Al and its implications for meteorite parent bodies. *Meteoritics & Planetary Science*, 41(1), p.95-106.
- Hirschmann, M.M., 2010. Partial melt in the oceanic low velocity zone. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 179(1-2), p.60-71.
- Hofmann, A.W., 1988. Chemical differentiation of the Earth: the relationship between mantle, continental crust, and oceanic crust. *Earth and Planetary Science Letters*, 90(3), p.297-314.
- Hohenberg, C.M. & Pravdivtseva, O. V., 2008. I-Xe dating: From adolescence to maturity. *Chemie der Erde - Geochemistry*, 68(4), p.339-351.
- Holtz, F. et al., 1995. H₂O solubility in haplogranitic melts: Compositional, pressure, and temperature dependence. *American Mineralogist*, 80, p.94-108.
- Holtz, F. et al., 1992. Water solubility in aluminosilicate melts of haplogranite composition at 2 kbar. *Chemical Geology*, 96(3-4), p.289-302.
- Hosemann, R. & Bagchi, S.N., 1962. *Direct Analysis of diffraction by matter* North Holl., Amsterdam.
- Hosokawa, S., Matsuoka, T. & Tamura, K., 1991. X-ray diffraction measurements for expanded liquid mercury in the metallic region. *Journal of physics: Condensed matter*, 3, p.4443-4457.
- Huang, P.Y. et al., 2012. Direct imaging of a two-dimensional silica glass on graphene. *Nano Letters*, 12(2), p.1081-1086.
- Hubbell, J.H. et al., 1975. Atomic Form Factors, Incoherent Scattering Functions, and Photon Scattering Cross Sections. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 4(3), p.471-538.
- Igarashi, G., 1995. Primitive Xenon in the Earth. In K. A. Farley, éd. *Volatiles in the Earth and Solar System*. p. 341.
- Jakobsson, S., 2012. Oxygen fugacity control in piston-cylinder experiments. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 164, p.397-406.
- Jakobsson, S., Blundy, J. & Moore, G., 2014. Oxygen fugacity control in piston-cylinder experiments: A re-evaluation. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 167(6), p.1-4.
- Jamieson, J.C., Lawson, A.W. & Nachtrieb, N.D., 1959. New device for obtaining X-ray diffraction patterns from substances exposed to high pressure. *Review of*

- Scientific Instruments*, 30(11), p.1016-1019.
- Javoy, M. et al., 2010. The chemical composition of the Earth: Enstatite chondrite models. *Earth and Planetary Science Letters*, 293(3-4), p.259-268.
- Jébrak, M., Marcoux, E. & Laithier, M., 2008. *Géologie des ressources minérales* Quebec: Mi.,
- Jephcoat, A.P., Bouhifd, M.A. & Porcelli, D., 2000. Metal-silicate element partitioning at ultrahigh pressures: He to I Understanding and quantifying your crystal populations. *Goldschmidt Conference Abstracts*, p.427.
- Jephcoat, A.P., Bouhifd, M.A. & Porcelli, D., 2008. Partitioning experiments in the laser-heated diamond anvil cell: volatile content in the Earth's core. *Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences*, 366(1883), p.4295-314.
- Johannes, W. & Holtz, F., 1996. Petrogenesis and Experimental Petrology of Granitic Rocks Springer-Verlag, éd. *Mineralogical Magazine*, 61(404), p.335.
- Johansson, S. a. E. & Johansson, T.B., 1976. Analytical application of particle induced X-ray emission. *Nuclear Instruments and Methods*, 137(3), p.473-516.
- Kalinowski, J., Räsänen, M. & Gerber, R.B., 2014. Chemically-bound xenon in fibrous silica. *Physical chemistry chemical physics: PCCP*, 16(23), p.11658-61.
- Kasting, J.F., 1993. Earth's Early Atmosphere. *Science*, 259(5097), p.920-926.
- Kendrick, M.A. et al., 2013. Subduction zone fluxes of halogens and noble gases in seafloor and forearc serpentinites. *Earth and Planetary Science Letters*, 365, p.86-96.
- Khodja, H. et al., 2001. The Pierre Süe Laboratory nuclear microprobe as a multi-disciplinary analysis tool. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 181, p.83-86.
- King, S. V., 1967. Ring Configurations in a Random Network Model of Vitreous Silica. *Nature*, 213(5081), p.1112-1113.
- Kleine, T. et al., 2002. Rapid accretion and early core formation on asteroids and the terrestrial planets from Hf – W chronometry. *Nature*, 418, p.952-955.
- Kono, Y. et al., 2010. P-V-T relation of MgO derived by simultaneous elastic wave velocity and in situ X-ray measurements: A new pressure scale for the mantle transition region. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 183(1-2), p.196-211.

- Kono, Y. et al., 2014. Toward comprehensive studies of liquids at high pressures and high temperatures: Combined structure, elastic wave velocity, and viscosity measurements in the Paris-Edinburgh cell. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 228, p.269-280.
- Kramers, J.D., 2003. Volatile element abundance patterns and an early liquid water ocean on Earth. *Precambrian Research*, 126(3-4), p.379-394.
- Krogh-Moe, J., 1956. A method for converting experimental X-ray intensities to an absolute scale. *Acta Crystallographica*, 9(11), p.951-953.
- Kshudiram, S., 2008. *The Earth 's Atmosphere: Its Physics and Dynamics* Springer.,
- Kump, L.R., 2008. The rise of atmospheric oxygen. *Nature*, 451(7176), p.277-8.
- Kump, L.R. & Barley, M.E., 2007. Increased subaerial volcanism and the rise of atmospheric oxygen 2.5 billion years ago. *Nature*, 448(7157), p.1033-6.
- Labrosse, S., Hernlund, J.W. & Coltice, N., 2007. A crystallizing dense magma ocean at the base of the Earth's mantle. *Nature*, 450, p.866-869.
- Lai, C.-H., 2012. Computational study of $\text{Xe}(\text{OH})_4$, $\text{XeO}(\text{OH})_3(-)$, and $\text{XeO}_2(\text{OH})_2(2-)$. *The journal of physical chemistry. A*, 116(42), p.10397-402.
- Lammer, H. et al., 2008. Atmospheric Escape and Evolution of Terrestrial Planets and Satellites. *Space Science Reviews*, 139(1-4), p.399-436.
- Lawson, A.W. & Tang, T.-Y., 1950. A diamond bomb for obtaining powder pictures at high pressures. *Review of Scientific Instruments*, 21(9), p.815.
- Lee, K.K.M. & Steinle-Neumann, G., 2006. High-pressure alloying of iron and xenon: « Missing » Xe in the Earth's core? *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 111(2), p.1-7.
- Lorch, E., 1969. Neutron diffraction by germania, silica and radiation-damaged silica glasses. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 2(2), p.229-237.
- Le Losq, C., 2012. *Role des éléments alcalins et de l'eau sur les propriétés et la structure des aluminosilicates fondus et vitreux : implications volcanologiques*. Université Paris 7 - Denis Diderot.
- Luth, W.C., Jahns, R.H. & Tuttle, O.F., 1964. The Granite system of 4 to 10 kilobars. *Journal of Geophysical Research*, 69, p.759-773.
- Lyubetskaya, T. & Korenaga, J., 2007. Chemical composition of Earth's primitive mantle and its variance: 1. Method and results. *Journal of Geophysical Research*,

- 112(B3), p.B03211.
- Mao, H., Xu, J. & Bell, P.M., 1986. Calibration of the ruby pressure gauge to 800 kbar under quasi-hydrostatic conditions. *Journal of Geophysical Research*, 91(B5), p.4673-4676.
- Marrocchi, Y. et al., 2005. Low-pressure adsorption of Ar, Kr, and Xe on carbonaceous materials (kerogen and carbon blacks), ferrihydrite, and montmorillonite: Implications for the trapping of noble gases onto meteoritic matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(9), p.2419-2430.
- Marty, B., 2012. The origins and concentrations of water, carbon, nitrogen and noble gases on Earth. *Earth and Planetary Science Letters*, 313-314, p.56-66.
- Marty, B. & Meibom, A., 2007. Noble gas signature of the Late Heavy Bombardment in the Earth's atmosphere. *EEarth*, 2, p.43-49.
- Maxwell, J.A., Campbell, J.L. & Teesdale, W.J., 1989. The guelph pixe software package. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, B43, p.218-230.
- Maxwell, J.A., Teesdale, W.J. & Campbell, J.L., 1995. The Guelph PIXE software package II. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 95, p.407-421.
- Mayer, M., 1999. SIMNRA, a simulation program for the analysis of NRA, RBS and ERDA. *AIP Conference Proceedings*, 475, p.541-544.
- McBirney, A.R., 2007. *Igneous petrology* Jones and .,
- McDonough, W.F. & Sun, S., 1995. The composition of the Earth. *Chemical Geology*, 120, p.223-253.
- McMillan, P.F., 2005. Pressing on: the legacy of Percy W. Bridgman. *Nature materials*, 4(10), p.715-718.
- Meade, C., Hemley, R.J. & Mao, H.K., 1992. High-Pressure X-Ray Diffraction of SiO₂ Glass. *Physical Review Letters*, 69(9), p.1387-1391.
- Metrich, N. & Rutherford, M.J., 1992. Experimental study of chlorine behavior in hydrous silicic melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56, p.607-616.
- Mierdel, K. et al., 2007. Water solubility in aluminous orthopyroxene and the origin of Earth's asthenosphere. *Science (New York, N.Y.)*, 315(5810), p.364-368.
- Montana, A. et al., 1993. Xe and Ar in high-pressure silicate liquids. *American*

- Mineralogist*, 78, p.1135-1142.
- Morbidelli, A. et al., 2012. Building Terrestrial Planets. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 40(1), p.251-275.
- Mosbah, M. et al., 1995. Micro PIXE and micro SXRF : comparison of the two methods and application to glass inclusions from Vulcan0 (Eolian Islands - Italy). *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 104, p.481-488.
- Munsch, P. et al., 2015. The use of ^{13}C diamond as pressure and temperature sensor for diamond-anvil-cell experiments. *European Journal of Mineralogy*, 27(3), p.365-375.
- Muramatsu, Y. & Wedepohl, K.H., 1998. The distribution of iodine in the earth's crust. *Chemical Geology*, 147(3-4), p.201-216.
- Musselwhite, D.S. & Drake, M.J., 2000. Early Outgassing of Mars: Implications from Experimentally Determined Solubility of Iodine in Silicate Magmas. *Icarus*, 148(1), p.160-175.
- Musselwhite, D.S., Drake, M.J. & Swindle, T.D., 1991. Early outgassing to Mars supported by differential water solubility of iodine and xenon. *Nature*, 352, p.697-699.
- Musselwhite, D.S., Drake, M.J. & Swindle, T.D., 1994. Modeling of Iodine-Xenon systematics during early outgassing of the Earth using experimentally determined silicate melt solubilities and mineral/melt partition coefficients. *Meteoritical Society*, 39(4), p.507-508.
- Mysen, B.O., 1990. Role of Al in depolymerized, peralkaline aluminosilicate melts in the systems $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, and $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. *American Mineralogist*, 75(1-2), p.120-134.
- Mysen, B.O. et al., 2014. Speciation of and D/H partitioning between fluids and melts in silicate-D-O-H-C-N systems determined in-situ at upper mantle temperatures, pressures, and redox conditions. *American Mineralogist*, 99(4), p.578-588.
- Mysen, B.O., 2014. Water-melt interaction in hydrous magmatic systems at high temperature and pressure. *Progress in Earth and Planetary Science*, 1(1), p.4.
- Mysen, B.O. & Cody, G.D., 2004. Solubility and solution mechanism of H_2O in alkali silicate melts and glasses at high pressure and temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(24), p.5113-5126.
- Mysen, B.O. & Richet, P., 2005. Chapter 16 - Volatiles II Noble Gases and Halogens. In Elsevier, éd. *Silicate glasses and melts: properties and structure*. p. 544.

- NASA, 1976. *U.S. Standard Atmosphere, 1976* National O. U. S. A. Force, éd., Washington, D.C.
- NCRP, 1983. Iodine-129: Evaluation of Releases From Nuclear Power Generation. *Journal of Chemical Information and Modeling*, 53.
- Nishikawa, K. & Iijima, T., 1984. Corrections for Intensity Data in Energy-dispersive X-Ray Diffractometry of Liquids. Application to Carbon Tetrachloride. *The Chemical Society of Japan*, 57(7), p.1750-1759.
- Nishio-Hamane, D. et al., 2010. No reactions observed in Xe-Fe system even at Earth core pressures. *Geophysical Research Letters*, 37(L04302), p.1-4.
- Norman, N., 1957. The Fourier transform method for normalizing intensities. *Acta Crystallographica Section A*, 10(5), p.370-373.
- Ohtani, E., 2005. Water in the Mantle. *Elements*, 1(1), p.25-30.
- Okuchi, T., 1997. Hydrogen Partitioning into Molten Iron at High Pressure: Implications for Earth's Core. *Science*, 278(5344), p.1781-1784.
- Ozima, M. & Podosek, F.A., 1999. Formation age of Earth from $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ and $^{244}\text{Pu}/^{238}\text{U}$ systematics and the missing Xe of in the crust. *Journal of Geophysical Research*, 104(B11), p.25,493-25,499.
- Palme, H. & O'Neill, H.S.C., 2003. Cosmochemical Estimates of Mantle Composition. *Treatise on Geochemistry*, 2, p.1-38.
- Papakondylis, A., 2013. Xenon oxides, sulfides, and oxysulfides. A theoretical ab initio investigation. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1015, p.15-20.
- Pasquarello, A. & Car, R., 1998. Identification of Raman Defect Lines as Signatures of Ring Structures in Vitreous Silica. *Physical Review Letters*, 80(23), p.5145-5147.
- Peacock, S. a, 1990. Fluid processes in subduction zones. *Science (New York, N.Y.)*, 248(4953), p.329-337.
- Pearce, N.J.G. et al., 1997. A compilation of new and published major and trace element data for NIST SRM 610 and NIST SRM 612 glass reference materials. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 21(1), p.115-144.
- Pepin, R.O., 2006. Atmospheres on the terrestrial planets: Clues to origin and evolution. *Earth and Planetary Science Letters*, 252(1-2), p.1-14.
- Pepin, R.O., 1991. On the origin and early evolution of terrestrial planet atmospheres

- and meteoritic volatiles. *Icarus*, 92(1), p.2-79.
- Pepin, R.O. & Porcelli, D., 2006. Xenon isotope systematics, giant impacts, and mantle degassing on the early Earth. *Earth and Planetary Science Letters*, 250(3-4), p.470-485.
- Pichavant, M. & Macdonald, R., 2007. Crystallization of primitive basaltic magmas at crustal pressures and genesis of the calc-alkaline igneous suite: Experimental evidence from St Vincent, Lesser Antilles arc. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 154(5), p.535-558.
- Pichavant, M., Mysen, B.O. & Macdonald, R., 2002. Source and H₂O content of high-MgO magmas in island arc settings: An experimental study of a primitive calc-alkaline basalt from St. Vincent, Lesser Antilles arc. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(12), p.2193-2209.
- Plank, T. & Langmuir, C.H., 1998. The chemical composition of subducting sediment and its consequences for the crust and mantle. *Chemical Geology*, 145(3-4), p.325-394.
- Podosek, F. a et al., 2000. Solar gases in the Earth by solar wind irradiation. *J. Conf. Abstr.*, 5(2), p.804.
- Porcelli, D., Woolum, D. & Cassen, P., 2001. Deep earth rare gases: Initial inventories, capture from the solar nebula, and losses during moon formation. *Earth and Planetary Science Letters*, 193(1-2), p.237-251.
- Pravdivtseva, O. V, Meshik, A.P. & Hohenberg, C.M., 2006. New I-Xe data for chondrules from the L4 BjurBöle meteorite. *69th Annual Meteoritical Society Meeting*, 118, p.5009.
- Probert, M.I.J., 2010. An ab initio study of xenon retention in α -quartz. *Journal of physics: Condensed matter*, 22(2), p.1-10.
- Prouteau, G. & Scaillet, B., 2012. Experimental Constraints on Sulphur Behaviour in Subduction Zones: Implications for TTG and Adakite Production and the Global Sulphur Cycle since the Archean. *Journal of Petrology*, 54(1), p.183-213.
- Pujol, M., Marty, B. & Burgess, R., 2011. Chondritic-like xenon trapped in Archean rocks: A possible signature of the ancient atmosphere. *Earth and Planetary Science Letters*, 308(3-4), p.298-306.
- Pyle, D.M. & Mather, T. a., 2009. Halogens in igneous processes and their fluxes to the atmosphere and oceans from volcanic activity: A review. *Chemical Geology*, 263(1-4), p.110-121.

- Raepsaet, C. et al., 2008. μ -Erda developments in order to improve the water content determination in hydrous and nominally anhydrous mantle phases. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 266(8), p.1333-1337.
- Raquin, A. & Moreira, M., 2009. Atmospheric $^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ in the mantle: Implications for the nature of the terrestrial parent bodies. *Earth and Planetary Science Letters*, 287(3-4), p.551-558.
- Richet, P., 1990. GeO_2 vs SiO_2 : Glass transitions and thermodynamic properties of polymorphs. *Physics and Chemistry of Minerals*, 17(1), p.79-88.
- Roberge, M. et al., 2015. Is the transition zone a deep reservoir for fluorine? *Earth and Planetary Science Letters*, 429, p.25-32.
- Ryan, C.G. & Griffin, W.L., 1993. The nuclear microprobe as a tool in geology and mineral exploration. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 77(1-4), p.381-398.
- Saiz-Lopez, A. et al., 2012. Atmospheric chemistry of iodine. *Chemical reviews*, 112(3), p.1773-804.
- Sakamaki, T. et al., 2012. Structure of jadeite melt at high pressures up to 4.9 GPa. *Journal of Applied Physics*, 111(11).
- Sanloup, C. et al., 2005. Retention of xenon in quartz and Earth's missing xenon. *Science*, 310, p.1174-1177.
- Sanloup, C. et al., 2011. Xenon and Argon: A contrasting behavior in olivine at depth. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(21), p.6271-6284.
- Sanloup, C., Hemley, R.J. & Mao, H., 2002. Evidence for xenon silicates at high pressure and temperature. *Geophysical Research Letters*, 29(18), p.1883.
- Scaillet, B. et al., 1992. Improvements of the Shaw membrane technique for measurement pressures control of f H_2 at high temperatures and pressures. , 77, p.647-655.
- Schmidt, B.C. & Keppler, H., 2002. Experimental evidence for high noble gas solubilities in silicate melts under mantle pressures. *Earth and Planetary Science Letters*, 195(3-4), p.277-290.
- Selte, K. & Kjekshus, A., 1970. Iodine Oxides Part III. The crystal Structure of I_2O_5 . *Acta Chemica Scandinavica*, 24, p.1912-1924.
- Sharp, Z.D. & Draper, D.S., 2013. The chlorine abundance of Earth: Implications for

- a habitable planet. *Earth and Planetary Science Letters*, 369-370, p.71-77.
- Shaw, G.H., 2008. Earth's atmosphere – Hadean to early Proterozoic. *Chemie der Erde - Geochemistry*, 68(3), p.235-264.
- Shcheka, S.S. & Keppler, H., 2012. The origin of the terrestrial noble-gas signature. *Nature*, 490(7421), p.531-4.
- Skinner, L.B. et al., 2013. A time resolved high energy X-ray diffraction study of cooling liquid SiO₂. *Physical chemistry chemical physics: PCCP*, 15(22), p.8566-72.
- Smyth, J.R. & Jacobsen, S.D., 2006. Nominally Anhydrous Minerals and Earth's Deep Water Cycle. *Geophysical Monograph*.
- Snyder, G.T. & Fehn, U., 2002. Origin of iodine in volcanic fluids: I-129 results from the Central American Volcanic Arc. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(21), p.3827-3838.
- Song, T.-R.A., Helmberger, D. V & Grand, S.P., 2004. Low-velocity zone atop the 410-km seismic discontinuity in the northwestern United States. *Nature*, 427(6974), p.530-533.
- Spice, H. et al., 2015. Viscosity of liquid fayalite up to 9GPa. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 148, p.219-227.
- Staudacher, T. & Allègre, C.J., 1982. Terrestrial xenology. *Earth and Planetary Science Letters*, 60(3), p.389-406.
- Stecher, O., 1998. Fluorine geochemistry in volcanic rock series: Examples from Iceland and Jan Mayen. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(18), p.3117-3130.
- Stevenson, D.J., 1990. Fluid dynamics of core formation. In H. E. Newson & J. H. Jones, éd. *Origin of the Earth*. Oxford, p. 231-249.
- Stixrude, L. et al., 2009. Thermodynamics of silicate liquids in the deep Earth. *Earth and Planetary Science Letters*, 278(3-4), p.226-232.
- Stixrude, L. & Bukowinski, M.S., 1990. A novel topological compression mechanism in a covalent liquid. *Science (New York, N.Y.)*, 250(4980), p.541-543.
- Sumino, H. et al., 2010. Seawater-derived noble gases and halogens preserved in exhumed mantle wedge peridotite. *Earth and Planetary Science Letters*, 294(1-2), p.163-172.
- Terasaki, H. et al., 2008. Percolative core formation in planetesimals. *Earth and*

- Planetary Science Letters*, 273(1-2), p.132-137.
- Thompson, A. et al., 2009. *X-Ray data booklet* U. of California, éd.,
- Tolstikhin, I.N. & O'Nions, R.K., 1994. The Earth's missing xenon: A combination of early degassing and of rare gas loss from the atmosphere. *Chemical geology*, 115, p.1-6.
- Toplis, M.J., Dingwell, D.B. & Lenci, T., 1997. Peraluminous viscosity maxima in Na₂O-Al₂O₃-SiO₂ liquids: The role of triclusters in tectosilicate melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(13), p.2605-2612.
- Tuttle, O.F. & Bowen, N.L., 1958. *Origin of granit in light of experimental studies un the system NaAlSi₃O₈-KAlSi₃O₈-SiO₂-HO₂* Geologic S.,
- Vignerresse, J.L., 2009. Evaluation of the chemical reactivity of the fluid phase through hard-soft acid-base concepts in magmatic intrusions with applications to ore generation. *Chemical Geology*, 263(1-4), p.69-81.
- Vuilleumier, R., Sator, N. & Guillot, B., 2009. Computer modeling of natural silicate melts: What can we learn from ab initio simulations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(20), p.6313-6339.
- Walter, M.J. et al., 2004. Experimental constraints on crystallization differentiation in a deep magma ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(20), p.4267-4284.
- Walter, M.J. & Trønnes, R.G., 2004. Early Earth differentiation. *Earth and Planetary Science Letters*, 225(3-4), p.253-269.
- Wang, Y.Q., 2004. Hydrogen standards in elastic recoil detection analysis. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 219-220(1-4), p.115-124.
- Wänke, H. & Dreibus, G., 1988. Chemical Composition and Accretion History of Terrestrial Planets. *Philosophical transactions A Royal Society Publishing*, 325(1587), p.545-557.
- Watson, E. et al., 2002. Mapping the thermal structure of solid-media pressure assemblies. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 142(6), p.640-652.
- Weck, G., Dewaele, A. & Loubeyre, P., 2010. Oxygen/noble gas binary phase diagrams at 296 K and high pressures. *Physical Review B*, 82(1), p.014112.
- Weston, B., Burgess, R. & Ballentine, C.J., 2015. Disequilibrium degassing model determination of the ³He concentration and ³He/²²Ne of the MORB and OIB mantle sources. *Earth and Planetary Science Letters*, 410, p.128-139.

- Wetherill, G.W., 1990. Formation of the earth. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 18, p.205-256.
- Withers, A.C. et al., 2012. Calibration of infrared spectroscopy by elastic recoil detection analysis of H in synthetic olivine. *Chemical Geology*, 334, p.92-98.
- Wood, B.J., Walter, M.J. & Wade, J., 2006. Accretion of the Earth and segregation of its core. *Nature*, 441(7095), p.825-33.
- Wright, A.C., 1988. Neutron and X-ray Amorphography. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 106(106), p.1-16.
- Wu, Z. et al., 2011. First-principles calculations of the structural and dynamic properties, and the equation of state of crystalline iodine oxides I₂O₄, I₂O₅, and I₂O₆. *The Journal of chemical physics*, 134(20), p.204501. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21639450> [Consulté le novembre 17, 2014].
- Yamada, A. et al., 2011. High-pressure x-ray diffraction studies on the structure of liquid silicate using a Paris-Edinburgh type large volume press. *The Review of scientific instruments*, 82(1), p.015103.
- Yardley, B.W.D., 2005. 100th Anniversary Special Paper: Metal concentrations in crustal fluids and their relationship to ore formation. *Economic Geology*, 100(4), p.613-632.
- Yin, Q. et al., 2002. A short timescale for terrestrial planet formation from Hf-W chronometry of meteorites. *Nature*, 418(6901), p.949-952.
- Yokochi, R. & Marty, B., 2005. Geochemical constraints on mantle dynamics in the Hadean. *Earth and Planetary Science Letters*, 238(1-2), p.17-30.
- Zhang, L., Van Orman, J. & Lacks, D.J., 2009. Effective radii of noble gas atoms in silicates from first-principles molecular simulation. *American Mineralogist*, 94(4), p.600-608.
- Zhu, L. et al., 2014. Reactions of xenon with iron and nickel are predicted in the Earth's inner core. *Nature chemistry*, 6(7), p.644-648.
- Zhu, Q. et al., 2013. Stability of xenon oxides at high pressures. *Nature chemistry*, 5(1), p.61-65.