

## **Etude du cycle profond des éléments halogènes et de l'eau : le rôle de la zone de transition**

Directeur de thèse : Hélène Bureau

Co-directeur de thèse : Guillaume Fiquet

Equipe de Minéralogie

### Résumé du sujet :

L'objectif de ce travail consiste à apporter des contraintes sur le cycle profond des éléments volatils H, Cl et Br en caractérisant les équilibres de phases dans lesquels ces éléments sont potentiellement impliqués dans la zone de transition (ZT), et le rôle éventuel qu'ils pourraient jouer sur la chimie des réservoirs mantelliques.

La traversée de la zone de transition par les plans subductés est pressentie comme étant le siège d'un recyclage intense de matière en route pour le manteau inférieur, faisant peut être intervenir une phase « fluide » (voir Bercovici & Karato, Nature 2003). Il est proposé d'explorer ces transferts de matière entre minéraux et fluides par une approche expérimentale, focalisée sur les éléments volatils H (H<sub>2</sub>O), Cl, Br et quelques éléments traces (U, Th...). Il s'agira de déterminer expérimentalement la capacité de stockage en éléments halogènes « hydrophiles » Cl, Br des minéraux stables dans la zone de transition (wadsleyite, ringwoodite) en présence d'eau, ainsi que le rôle possible de ces éléments halogènes sur les partages en éléments traces (U, Th...) entre les assemblages minéralogiques (olivine, wadsleyite, ringwoodite) et une éventuelle phase « fluide » : silicate hydraté supercritique, éventuellement stable dans les conditions de pression et de température de la ZT. Les expériences seront réalisées dans des cellules à enclumes de diamants hydrothermales dans la gamme 13 – 20 GPa, 900 – 1500°C. Les transferts élémentaires seront déterminés *in situ* en pression et température (par FTIR et Fluorescence X sur anode tournante à l'IMPMC, par SXRF sur les synchrotrons SOLEIL et ESRF). Les assemblages trempés seront préparés à l'IMPMC par FIB et caractérisés et *ex situ* par MET à l'IMPMC et par PIXE et ERDA (microsonde nucléaire, CEA Saclay).

Les coefficients de partage des éléments ciblés seront déterminés pour les équilibres de phases étudiés. Nous pourrons ainsi apporter des contraintes sur les équilibres de phases dans la zone de transition et proposer les premiers bilans de transferts d'éléments volatils dans le manteau terrestre.

## *Annexe scientifique au sujet de thèse proposé*

Le cycle profond des éléments volatils est encore bien mal contraint. Il existe une littérature abondante sur le cycle géodynamique de l'eau mais le cycle profond des éléments halogènes est à ce jour bien peu connu. Les seuls témoins profonds de l'existence d'un recyclage profond des éléments halogènes étant les inclusions piégées dans les diamants naturels (voir par ex. Izraeli et al., 2001). La **zone de transition** (ZT) est une enveloppe qui sépare le manteau supérieur du manteau inférieur. Elle a été ainsi définie parce qu'elle correspond à des discontinuités sismiques associées à des transitions de phases polymorphes de l'olivine: olivine – wadsleyite à 410 km et ringwoodite - perovskite à 660 km de profondeur. Wadsleyite et ringwoodite peuvent contenir quelques pourcents poids d'eau (e.g. Bolfan-Casanova et al., 2006), jusqu'à 2.8%. On ne sait rien de la capacité de stockage en éléments halogènes de ces minéraux. Il est proposé que l'intersection de la Zone de Transition avec les plans subductés soit le siège d'un recyclage intense par le biais d'échanges élémentaires (voir Ohtani, 2005). De plus une hypothèse, s'appuyant sur la mise en évidence de couches de faibles vitesses de propagations d'ondes sismiques au sommet de la zone de transition (e.g. Song et al., 2004) propose qu'une fine couche de silicate liquide hydraté y soit en équilibre avec les assemblages minéralogiques. En combinant ces données sismiques avec la géochimie du manteau, Bercovici et Karato (2003) ont vu dans cette zone de faible vitesse, un système réconciliant sismologues et géochimistes dans une vision commune du manteau. Une mince couche de fluide résulterait donc de la déstabilisation locale de la wadsleyite en olivine plus un « fluide ». Cette mousse constituée de silicate liquide hydraté et d'olivine constituerait une sorte de tampon chimique entre les deux manteaux générant les différences compositionnelles observées entre ces deux réservoirs chimiques. Elle maintiendrait ainsi l'état « appauvri » du manteau supérieur en retenant les éléments traces incompatibles (incluant LILE, U, Th), le manteau inférieur étant enrichi par du recyclage. Ainsi elle jouerait un rôle fondamental sur la répartition chimique élémentaire dans le manteau. **Les coefficients de partage des éléments incompatibles U, Th, K entre olivine, wadsleyite, ringwoodite et liquide silicaté n'ont pas encore été mesurés aux conditions de la zone de transition**, les données de la littérature pour l'olivine ont été compilées et modélisées par Bédard (2005) pour éléments majeurs et traces, toujours à des pressions bien inférieures à celles de la zone de transition. Ces coefficients ont été mesurés pour l'eau dans l'olivine (Grant et al., 2007), la wadsleyite et la ringwoodite (Demouchy et al., 2005). Ces derniers auteurs ont observé que dans leurs expériences, aux conditions de la zone de transition, wadsleyite et ringwoodite coexistent avec un melt hydraté. **Nulle donnée expérimentale à ce jour n'a confirmé la probabilité de l'équilibre olivine – liquide silicaté supercritique « hydraté » dans les conditions de pression et de température du sommet de la zone de transition.** Dans une étude précédente, nous avons mesuré in situ les coefficients de partage du brome entre silicate liquide et fluide aqueux dans les premières conditions d'enfouissement de la croûte océanique (jusqu'à 2 GPa). Nos résultats montrent une affinité croissante de cet élément halogène pour la phase silicatée hydratée au cours de l'enfouissement, suggérant un recyclage profond de cet élément et non son lessivage du plan plongeant avec le départ de fluides aqueux au cours des premières déshydratations (Bureau et al., 2010). Le Brome peut être considéré comme un analogue du chlore, contrairement à ce dernier, il peut être caractérisé in situ en pression et température par fluorescence X dans des cellules à enclumes de diamants. On connaît bien mal le cycle profond des éléments halogènes Cl, Br et I (voir la revue de Pyle et Mather, 2009). Les mesures de coefficients de partages réalisées à ce jour essentiellement pour le chlore, entre fluides aqueux et silicates liquides, sont limitées aux conditions de pression et de température de la croûte, peu de données existent pour le brome et l'iode (Bureau et al., 2000). Tous ces travaux montrent la préférence des halogènes pour la phase fluide aqueuse avec la décompression. **Les coefficients de partage des halogènes entre fluides mantelliques et minéraux sont inconnus. De même que Wadsleyite et ringwoodite ont une grande affinité pour l'eau, ces minéraux**

**pourraient constituer un réservoir mantellique au moins pour le chlore, peut être le brome, dans la zone de transition. Les solubilités du Cl et du Br sont inconnues dans la wadsleyite et la ringwoodite.** Une Wadsleyite hydratée est suffisamment distordue pour pouvoir accepter du chlore dans son réseau, de même pour la ringwoodite. Le rayon ionique du chlore (Cl<sup>-</sup>) est de 0.181 nm, un peu plus grand que celui de l'oxygène (0.14 nm) lui-même similaire à celui des groupements hydroxyles OH<sup>-</sup>, le rayon ionique du brome (Br<sup>-</sup>) étant de 0.196 nm, finalement assez proche de celui d'OH<sup>-</sup>. Si chlore et brome sont présents dans le plan plongeant, comme les données expérimentales de basse pression et l'étude des diamants naturels le suggèrent, ils peuvent être transférés dans la zone de faible vitesse, constituée d'olivine et de fluide supercritique. Il est fort probable que le chlore soit alors préférentiellement concentré dans le fluide supercritique. Il pourrait affecter les partages des éléments traces entre fluide et minéral comme cela est le cas pour les fluides lithosphériques (Keppler, 1996 ; Bureau et al., 2007). **Les équilibres minéraux-silicates hydratés supercritiques, n'ont encore jamais été étudiés expérimentalement *in situ* dans les conditions de pression (13-20 GPa) et de température (>900°C) de la zone de transition. Les coefficients de partage des éléments traces (U, Th, K, Rb, Sr) et halogènes (Br, Cl) entre ces fluides supercritiques et les assemblages minéralogiques olivine, wadsleyite, ringwoodite sont inconnus.** Les déterminer et les quantifier par l'approche *in situ* seront les objectifs scientifiques de cette thèse. Pour cela le/la doctorant(e) bénéficiera de la plateforme expérimentale de l'IMPMC (CED, chauffage laser, Raman, FTIR, FIB, MEB, TEM, générateur de rayons X à anode tournante...) de l'UPMC (microsondes électroniques), de l'expertise de notre équipe sur les réservoirs Terrestres profonds (ex : Badro et al., 2003 ; Fiquet et al., 2008 ; Auzende et al., 2008), combinée aux nouvelles générations de CED équipées d'enclumes « intelligentes » (Gondé et al., 2009), ainsi que des collaborations pérennes que nous avons avec les synchrotrons SOLEIL, ESRF et le CEA de Saclay (microsonde nucléaire du SIS2M).

## Références bibliographiques

- A.L. Auzende, J. Badro, F.J. Ryerson, P.K. Weber, S.J. Fallon, A. Addad, J. Siebert, G. Fiquet, 2008, *Earth and Planetary Science Letters*, 269, 164-174.
- J. Badro, G. Fiquet, F. Guyot, J.P. Rueff, V.V. Struzhkin, G. Vanko, G. Monaco, 2003, *Science* 300, 789-791.
- J.H. Bédard, 2005, *Lithos*, 83, 394-419.
- D. Bercovici et S-I. Karato, 2003, *Nature* 425, 39-44.
- N. Bolfan-Casanova, C.A. McCammon, S.J. Mackwell, 2006, AGU Geophysical Monograph, ed. S.D. Jacobsen and Suzan Van Der Lee, 57-68.
- H. Bureau, H. Keppler, N. Métrich (2000) *Earth and Planetary Science Letters*, 183, 51-60.
- H. Bureau, B. Ménez, V. Malavergne, A. Somogyi, A. Simionovici, D. Massare, H. Khodja, L. Daudin, J.-P. Gallien, C. Shaw, M. Bonnin-Mosbah, (2007) *High Pressure Research* Vol. 27, N°2, 1-13.
- H. Bureau, E. Foy, C. Raepsaet, A. Somogyi, P. Munsch, G. Simon, S. Kubsky (2009) *Geochimica et Cosmochimica Acta*, sous presse.
- S. Demouchy, E. Deloule, D.J. Frost, H. Keppler, 2005, *American Mineralogist*, 90, 1084-1091.
- G. Fiquet, F. Guyot, J. Badro, 2008, *Elements*, 4, 177-182.
- C. Gondé, H. Bureau, S. Kubsky, S. Henry, G. Simon, J. Meijer, M. Burchard (2009) *Reviews of Scientific Instruments*, 81, 023902. doi:10.1063/1.3274812.
- K.J. Grant, S. C. Kohn, R.A. Brooker, 2007, *Earth and Planetary Sciences Letters*, 260, 227-241.
- E.S. Izraeli, J.W. Harris, O. Navon (2001) *Earth and Planet Sci Let* 187, 323-332.
- H. Keppler, 1996, *Nature* 380, 237-240.
- E. Ohtani, 2005, *Elements*, 1, 25-30.
- D.M. Pyle and T.A. Mather, 2009, *Chemical Geology*, 263, 110-121.
- T.R. A; Song, D.V. Helmberger, S.P. Grand, 2004, *Nature* 427, 530-533.