



HAL
open science

LES EFFETS DE L'IRRADIATION DANS LES MINERAUX ET LEURS CONSEQUENCES EN GEOCHRONOLOGIE.

Anne-Magali Seydoux-Guillaume

► **To cite this version:**

Anne-Magali Seydoux-Guillaume. LES EFFETS DE L'IRRADIATION DANS LES MINERAUX ET LEURS CONSEQUENCES EN GEOCHRONOLOGIE.. Minéralogie. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2011. tel-00606544

HAL Id: tel-00606544

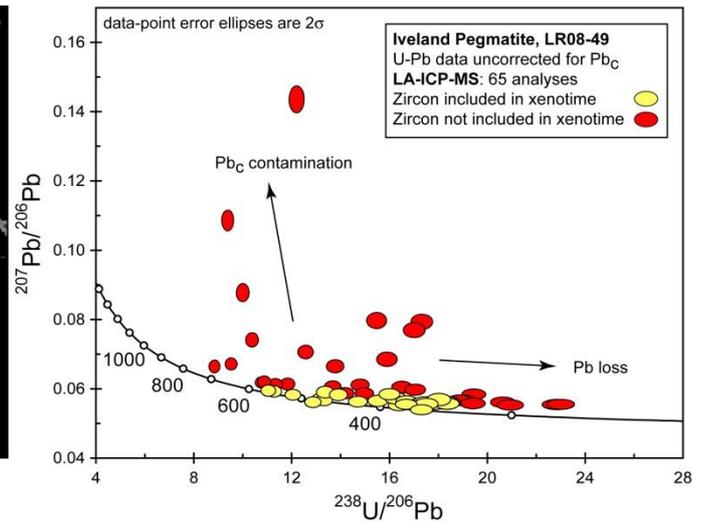
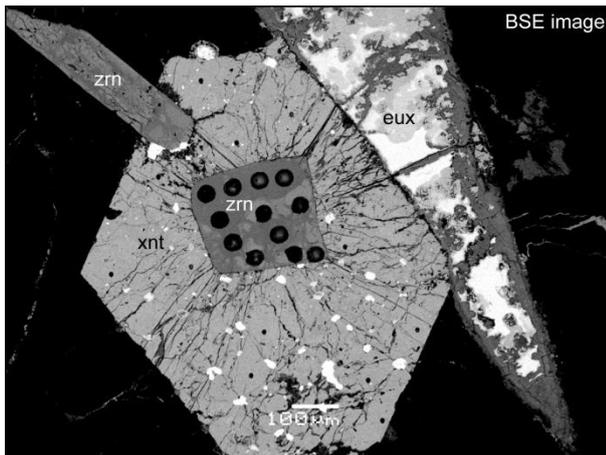
<https://theses.hal.science/tel-00606544v1>

Submitted on 7 Jul 2011

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

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

LES EFFETS DE L'IRRADIATION DANS LES MINERAUX ET LEURS CONSEQUENCES EN GEOCHRONOLOGIE.



Mémoire d'**Habilitation à Diriger des Recherches (HDR)** présenté par

Anne-Magali SEYDOUX-GUILLAUME

Docteur *Rerum Naturalium* de l'Université Technique de Berlin (Allemagne)

Chargée de Recherche (CR₁) au Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS)

Laboratoire Géosciences Environnement Toulouse (GET)

Soutenu le **14 Février 2011**

Jury constitué de:

Stéphanie Duchêne, Professeure de l'Université Paul Sabatier, UMR GET Toulouse (Directrice d'étude)

Michel Cuney, Directeur de Recherche CNRS, UMR G2R Nancy (Rapporteur)

Hugues Leroux, Professeur de l'Université de Lille1, UMR UMET Lille (Rapporteur)

Gérard Panczer, Professeur de l'Université Claude Bernard, UMR LPCML Lyon (Rapporteur)

Rodney C. Ewing, Professeur de l'Université du Michigan, Ann Arbor, USA (Examinateur)

Maurice Pagel, Professeur de l'Université Paris Sud 11, UMR IDES Orsay (Examinateur, Président du jury)



Couverture: Assemblage de minéraux radioactifs (zircons, xenotime et euxénite) d'une pegmatite de Norvège (Iveland) vus au Microscope Electronique à Balayage (gauche) et réponse géochronologique U-Pb visualisée dans un diagramme Terra-Wasserburg (droite); analyses obtenues par Ablation Laser couplée à l'ICP-MS dans des zircons de cette même roche. La perturbation du système chronométrique est directement liée aux effets couplés de l'irradiation et des fluides. D'après Duran et al. (2010)

TABLE DES MATIERES



| | |
|--|-----|
| Curriculum Vitae. | 6 |
| Préambule. | 14 |
| Introduction. | 18 |
| Contexte général. | 20 |
| Démarche scientifique. | 22 |
| Première partie: irradiation de minéraux par une source radioactive. | 26 |
| Petit état de l'art... | 28 |
| Les effets de l'irradiations dans les minéraux radioactifs: l'exemple de la monazite. | 32 |
| L'approche expérimentale: l'irradiation externe par bombardement ionique. | 37 |
| 1- L'amorphisation des monazites. | 39 |
| 2- Le recuit des monazites. | 42 |
| 3- Comparaisons avec la zirconolite. | 44 |
| Les dégâts collatéraux ou l'irradiation des minéraux hôtes. | 47 |
| Deuxième partie: comment les dégâts d'irradiation interfèrent sur certains processus? | 56 |
| Influence des dégâts d'irradiation sur les cinétiques de diffusion. | 58 |
| Quelles conséquences sur la dissolution? | 61 |
| Troisième partie: irradiation des minéraux par une source LASER Femtoseconde. | 70 |
| Démarche scientifique. | 72 |
| Les effets sur les structures de minéraux (du μm au nm). | 73 |
| 1- Rapide état de l'art. | 73 |
| 2- La monazite. | 76 |
| 3- Le quartz. | 82 |
| La génération de particules d'ablation femtosecondes. | 83 |
| Quatrième partie: questions en suspens – perspectives. | 88 |
| Textures d'irradiation – implications globales. | 91 |
| Les conséquences sur la réponse géochronologique U-Th-Pb. | 93 |
| Mécanismes d'altération – rôle des défauts – apport de l'expérimentation. | 96 |
| Contribution de l'irradiation expérimentale. | 98 |
| Remerciements. | 102 |
| Références. | 106 |
| Annexes. | 116 |
| Détail des articles et communications. | 118 |
| Copies d'articles. | 126 |

CURRICULUM VITAE



CURRICULUM VITAE

Anne-Magali SEYDOUX (épouse GUILLAUME)

GET-UMR 5563 CNRS-UPS-IRD
14, avenue Edouard Belin
31400 Toulouse
Mel: anne-magali.seydoux@get.obs-mip.fr
Tel: +33 5 61 33 25 97

Age: 37 ans
Nationalité: Française
Date de naissance: 20 Novembre 1973
Lieu de naissance: Grenoble (France)
Situation de famille: Mariée - 2 enfants (3 et 6 ans)

2003- **Chargée de Recherche** CNRS au **GET** (ex LMTG), Toulouse (CR₁ depuis 2007)
Section **CNU: 35** / Section du **Comité National de la Recherche Scientifique: 18**

Dr.Rer. Nat. de l'Université de Berlin (Technische Universität Berlin) - Allemagne

Parcours universitaire

- 2001-2003 **Post-doc** à l'Université de **Münster** (Allemagne).
Microstructure des minéraux utilisés pour les datations géochronologiques.
- 1998-2001 **Doctorat** au GeoForschungsZentrum(**GFZ**) **Potsdam**, Allemagne
Etude expérimentale de l'incorporation du Th dans les orthophosphates et de la remise à zéro des systèmes géochronologiques dans la monazite.

Thèmes de recherche

Mots clés: Dégâts d'irradiation - Minéraux radioactifs - Microscopie électronique à Transmission couplée au FIB – mécanismes de perturbation des âges (U-Th-Pb) – Dissolution/précipitation des minéraux.

- **Effets de l'irradiation sur les structures des minéraux** radioactifs (monazite, thorite, thorianite...) et leurs minéraux hôtes. Les conséquences en géochronologie.
- Micro-nano structures des **matrices (irradiées)** de type monazites envisagées pour le stockage des déchets radioactifs.
- Compréhension des **processus aux interfaces** des minéraux (altération, irradiation, transfert chimique...).
- **Effets du laser femtoseconde sur les micro-nano-structures des minéraux.** Implications pour les analyses in-situ en utilisant le couplage Ablation Laser/ICP-MS.

Responsabilités liées à l'activité de recherche

- **Membre élu au Conseil Scientifique** de l'Université Paul Sabatier
- **Responsable scientifique** du Service Microanalyses et Microscopies du LMTG (2 IE UPS + 1 Tech CNRS).
- **Expertises scientifiques** pour la Direction générale pour la recherche et l'innovation (DGRI)

Publications

- **16 publications internationales** (toutes de rang A)
Geology, Chemical Geology, European Journal of Mineralogy, Geochimica et Cosmochimica Acta, Journal of Nuclear Materials, American Mineralogist, Physics and Chemistry of Minerals, Journal of Physics and Chemistry of Solids, Journal of Analytical Atomic Spectrometry.

Communications et conférences

- **42 résumés** parus dans des actes de congrès internationaux (dont 2 sur invitation)
- **22 communications orales et 20 posters** dans des congrès
- **12 séminaires** (colloques nationaux, séminaires sur invitation dans des laboratoires)

PARCOURS UNIVERSITAIRE

1998-2001 Doctorat au GeoForschungsZentrum(GFZ) Potsdam, **Allemagne**

Directeurs: Wilhelm HEINRICH (GFZ) et Jean-Marc MONTEL (LMTG-UMR 5563, Université P. Sabatier, Toulouse).

Titre de la thèse: *Experimentelle Bestimmung zum Einbau von Th in Orthophosphaten und zum Resetting der geochronologischen Systeme in Monazit*

[*Etude expérimentale de l'incorporation du Th dans les orthophosphates et de la remise à zéro des systèmes géochronologiques dans la monazite.*]

Soutenance: **15 octobre 2001** – Université de **Berlin** (TU), Allemagne.

<http://opus.kobv.de/tuberlin/volltexte/2002/291/>

1997-98 DEA

Université Blaise Pascal, Clermont-ferrand.

Directeur: Jean-Marc MONTEL et Jean-Louis PAQUETTE (CNRS)

Sujet de recherche: Etude expérimentale de la remise à zéro des chronomètres U-Th-Pb dans la monazite.

1996-97 Maîtrise des Sciences de la Terre.

Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand.

Sujet de recherche (TER): Etude expérimentale de l'interdiffusion Sm/Nd dans la monazite.

Directeur: Jean-Marc MONTEL

1995-96 Licence des Sciences de la Terre.

Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand.

1993-95 Deug - Option Sciences de la Terre.

Université Jean Monnet – Saint-Etienne.

1992-93 Classe préparatoire aux grandes écoles: Biologie Mathématique Supérieur.

Lycée du Parc - Lyon.

1991-92 Terminale C - Lycée Jean Monnet - Saint-Etienne.

Baccalauréat série C

Académie de Lyon.

PARCOURS PROFESSIONNEL

Depuis 2007 Chargée de Recherche 1^{ère} classe au CNRS - **LMTG**, Toulouse

2003-2007 Chargée de Recherche 2^{ème} classe au CNRS - **LMTG**, Toulouse

2001-2003 **Post-doc** à l'Université de **Münster** (Allemagne).

Microstructure des minéraux utilisés pour les datations géochronologiques.

Collaborations: A. Deutsch, A. Putnis, U. Schärer, R. Wirth, T. Geisler.

ACTIVITES DE RECHERCHE

Mots clés: Dégâts d'irradiation - Minéraux radioactifs - Microscopie électronique à Transmission couplée au FIB – Mécanismes de perturbation des âges (U-Th-Pb) – Dissolution/précipitation des minéraux.

Activités principales:

- **Effets de l'irradiation sur les structures des minéraux** radioactifs (monazite, thorite, thorianite...) et leurs minéraux hôtes. Les conséquences en géochronologie.
- Micro–nano structures des **matrices (irradiées)** de type monazites envisagées pour le stockage des déchets radioactifs.

Activités annexes:

- Compréhension des **processus aux interfaces** des minéraux (altération, irradiation, transfert chimique...).
- **Effets du laser femtoseconde sur les micro-nano-structures des minéraux.** Implications pour les analyses in-situ en utilisant le couplage Ablation Laser/ICP-MS.

- **16 publications internationales (revues de Rang A)**
- **42 résumés parus dans des actes de congrès (dont 2 sur invitation)**
- **22 communications orales et 20 posters dans des congrès**
- **12 séminaires (colloques nationaux, séminaires sur invitation dans des laboratoires)**

Cinq publications les plus significatives

1. **Seydoux–Guillaume A.M.**, Freydier, R., Poitrasson F., d'Abzac F.X., Wirth R. and Datas L. (2010). Dominance of mechanical over thermally induced damage during femtosecond laser ablation of monazite. *European Journal of Mineralogy*, 22, 235-244.
2. **Seydoux–Guillaume A.M.**, Montel J.M., Wirth R., and Moine B. (2009). Radiation damages in diopside and calcite crystals from uranothorianite inclusions. *Chemical Geology*, 261, 318-332.
3. **Seydoux-Guillaume A.M.**, Wirth R., and Ingrin J. (2007). Contrasting response of ThSiO₄ and monazite to natural irradiation. *European Journal of Mineralogy*, 19, 7-14.
4. **Seydoux-Guillaume A.M.**, Goncalves P., Wirth R. and Deutsch A. (2003). TEM study of polyphasic and discordant monazites: site specific specimen preparation using the Focused Ion Beam technique. *Geology*, 31, 973-976.
5. **Seydoux-Guillaume A.M.**, Paquette J.L., Wiedenbeck M., Montel J.M. and Heinrich W. (2002). Experimental resetting of the U-Th-Pb system in monazite. *Chemical Geology*, 191, 165-181.

ACTIVITES D'ENCADREMENT

Doctorat:

- **François-Xavier d'Abzac** (2007-2010), Encadrante d'une thèse BDI (CNRS/Amplitude technologies); co-encadrée avec F. Poitrasson et R. Freyrier.

Sujet: "Etude des effets du laser femtoseconde sur les micro-nano-structures des minéraux. Implications pour les analyses in-situ en utilisant le couplage Ablation Laser/ICP-MS."

Master 2R:

- **Charley Duran** (M2R Sciences de la Terre, 2009-2010, co-encadré avec B. Bingen (NGU-Trondheim-Norvège), D. Guillaume, et Ph de Parseval; "*Signification des âges U-Th-Pb (Microsonde, LA-ICP-MS, SIMS) de minéraux accessoires radioactifs des pegmatites de la région d'Iveland-Evje, SE-Norvège; effets de l'irradiation et rôle des fluides.*"

Master 1:

- **Laura Renaudin** (M1 Sciences de la Terre, 2008-2009); co-encadrement D. Guillaume; "*Les minéraux radioactifs du sud-est de la Norvège*".

- **Sébastien Joncker** (M1 Sciences de la Terre, 2005-2006); co-encadrement J.M. Montel; "*Textures d'exsolutions des silicates de thorium dans la monazite.*"

ACTIVITES D'ENSEIGNEMENT

Enseignement:

Entre 2005 et 2007:

- 2h de cours et 2h de TD sur les déchets nucléaires (Niveau M1-Option Matériaux et déchets)
- 48 heures de TP en BGSTU 2^e année (TP pétrologie) par an.

Entre 2007 et 2010:

- 2h Cours + 2h TD sur les déchets nucléaires (Master 2 Pro Matériaux).
- 2h cours + 8h TD sur les déchets (Master 2R Hydrologie Hydrochimie Sol Environnement).

En 2008:

- 16h TP + 4h TD de pétrographie (Licence 1^{ère} année Sciences de la Terre).

Perspective pour le nouveau quadriennal (2011-2014):

Co-responsable avec S. Duchène d'un module (3 ECTS) de M2R "Comportement des systèmes chronométriques" [Méthodes de datation; Techniques d'analyse (appareillages); Perturbation des systèmes chronométriques (héritage et remise à zéro, dissolution - cristallisation, diffusion, altération, irradiation...)]

Diffusion de la culture scientifique:

- 2 heures d'animation sur le thème "*La radioactivité dans la nature*" pour des classes de 3^e et de seconde. [fête de la science 2006]

- 2009, une année avec le CNRS en Midi-Pyrénées. "*Les dessous de la Terre - Effets de la radioactivité sur les roches*". Page 41.

MANAGEMENT DE LA RECHERCHE

Responsabilités dans des projets de recherche:

Projet de recherche européen.

- Responsable d'un projet conjoint de recherche de type PHC PROCOPE 2005-2006 avec Richard Wirth (GFZ-Potsdam) sur l'étude des nano-structures des minéraux radioactifs.
- Responsable d'un projet conjoint de recherche de type PHC AURORA 2007-2008 avec Bernard Bingen (NGU-Norvège) sur l'étude minéraux radioactifs de Norvège.

Projet de recherche (demande nationale).

- Co-participante à une demande de PPF pour financer des gros équipements en microscopie électronique et fédérer de nombreux laboratoires allant des physiciens aux biologistes en passant par les sciences de la terre.
- Responsable d'un projet INSU (financé en 2009). *Les dégâts d'irradiation dans les minéraux radioactifs et non radioactifs: comparaison entre le cas naturel et les irradiations artificielles.*

Responsabilités d'intérêt collectif:

Responsabilités au sein du laboratoire.

- Responsable scientifique du Service Microanalyses et Microscopies du LMTG pour 2007-2011, comprenant 2 IE UPS et 1 Tech CNRS.
- Membre du comité de gestion TEMSCAN (Service commun de microscopie électronique de l'UFR P.C.A. de l'U.P.S.)
- Membre du groupe de travail pour la future plateforme de microcaractérisation (RTRA-STAE / CPER 2007-2013)
- PCR (Personne Compétente en Radioprotection) –sources non–scellées (non nommée)

Membre d'instances scientifiques ou administratives.

- Elue au conseil scientifique (CS) de l'université P. Sabatier de Toulouse
- Elue au titre du CS dans le Groupe d'avancement et de prime (GAP C) de l'UPS
- Elue au titre du CS dans la Commission vie et aménagement du campus
- Représentante du CS au SCUIO de l'UPS

Consultance/expertises:

Expertises scientifiques: une dizaine entre 2006 et 2010 pour diverses revues internationales (dans Lithos, Physics and Chemistry of Minerals, Chemical Geology, Canadian Mineralogist, European Journal of Mineralogy et American Mineralogist) et 1 review pour la NSF.

Expertises scientifiques pour la Direction générale pour la recherche et l'innovation (DGRI)
[Expertises scientifiques des dossiers PHC]

Collaborations principales (extérieures au LMTG).

Bernard Bingen (NGU Trondheim, Norvège), Jean-Marc Montel (Nancy), Richard Wirth (GFZ-Potsdam, Allemagne); Thorsten Geisler (Université de Münster, Allemagne); Emilie Janots (Grenoble), Xavier Deschanel (CEA-Marcoule), Václav Procházka (Prague, République Tchèque), Lutz Nasdala

(Université de Vienne, Autriche), Valérie Bosse et Jean-Louis Paquette (LMV-Clermont-Ferrand), Benoît Glorieux (ICMCB Bordeaux), Gérard Panczer (LPCML, Lyon), ...

PREAMBULE



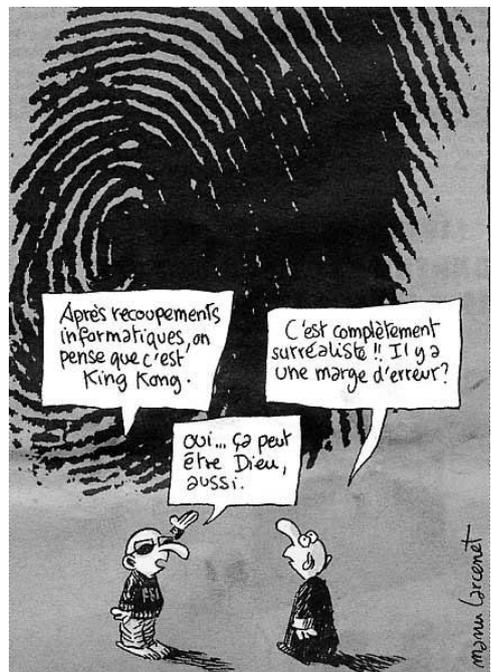
Préambule

Ce mémoire regroupe 12 articles publiés sur la période 2003-2010 ainsi que les résultats d'articles soumis fin 2010 et repris dans la thèse de FX d'Abzac (soutenance novembre 2010). Il détaille également des résultats présentés sous forme de communications dans des réunions scientifiques, le plus souvent internationales, mais pas encore synthétisés sous forme d'article.

En cherchant le côté positif dans ce travail de rédaction de l'habilitation (si, si il y en a un!), je me rend compte qu'il est finalement assez simple, *a posteriori*, de trouver un fil conducteur dans ma recherche depuis une dizaine d'années (avant le début de ma thèse). Même si j'ai évolué au niveau des techniques utilisées, le chemin suivi aura toujours été celui des minéraux accessoires, plus ou moins radioactifs, et de leur caractère unique pour la géochronologie. Toute petite déjà (1996), je me suis laissée aller aux plaisirs du soudage de capsules et du maniement des autoclaves et autres divers engins utilisés en expérimentation. Quel bonheur que d'essayer de nouvelles recettes de cuisine pour essayer de faire sortir le Pb de son cocon, ou de faire grossir des cristaux qui finalement...décidèrent de rester petit. C'est d'ailleurs grâce à ces objets nains que je me suis rapprochée d'une technique adaptée aux très petites tailles et que je me suis lentement laissée séduire par la microscopie électronique en transmission (MET), tout en essayant de m'appropriier le plus possible les gigantesques possibilités associées à cette technique, que je suis, à l'heure actuelle, encore bien loin de posséder! Et finalement, parce que le naturel revient toujours au galop, j'ai cessé de jouer aux apprentis sorciers et me suis rapprochée de ces objets magnifiques que la nature nous laisse découvrir chaque jour, les minéraux.

Finalement, pour fixer mon activité de recherche, je dirai qu'elle s'organise autour d'une problématique, **le rôle de l'irradiation dans les processus géologiques**, d'un outil, la **microscopie électronique en transmission**, et d'un objet, les **minéraux accessoires**.

INTRODUCTION



Contexte général

Lorsque j'ai été recrutée au CNRS en novembre 2003 au LMTG Toulouse (UMR 5563) j'avais acquis de solides compétences en expérimentation sur les minéraux accessoires, et dans l'étude des structures de ces minéraux (monazite principalement) à petite échelle (du micron au nanomètre). La plupart de ces minéraux étant essentiels pour l'obtention d'âges, j'ai toujours essayé de les étudier sans perdre de vue leur intérêt géochronologique. En particulier, quels sont les mécanismes qui "remettent à zéro" les systèmes chronométriques (diffusion, dissolution-précipitation, remplacement...)? Quel est le rôle des défauts cristallins dans la mobilité des éléments "chronomètres" (U, Th, Pb)?...C'est donc assez logiquement que j'ai orienté ma recherche vers l'étude des effets de l'irradiation dans les minéraux.

Parce que les désintégrations radioactives de l'uranium et du thorium contenus dans les minéraux radioactifs (monazite, urano-thorite, urano-thorianite, zircon, pyrochlore, euxénites...) ont des effets sur les structures de ceux-ci (auto-irradiation), ces radiations constituent donc l'un des paramètres qui contrôlent leurs comportements géochronologiques. D'autre part, les phases porteuses de la radioactivité irradient également les minéraux qui les entourent (minéraux hôtes); un exemple bien connu est celui du halo pléochroïque dans les biotites ou cordiérites (Figure 1) autour de l'inclusion radioactive (monazite ou zircon).

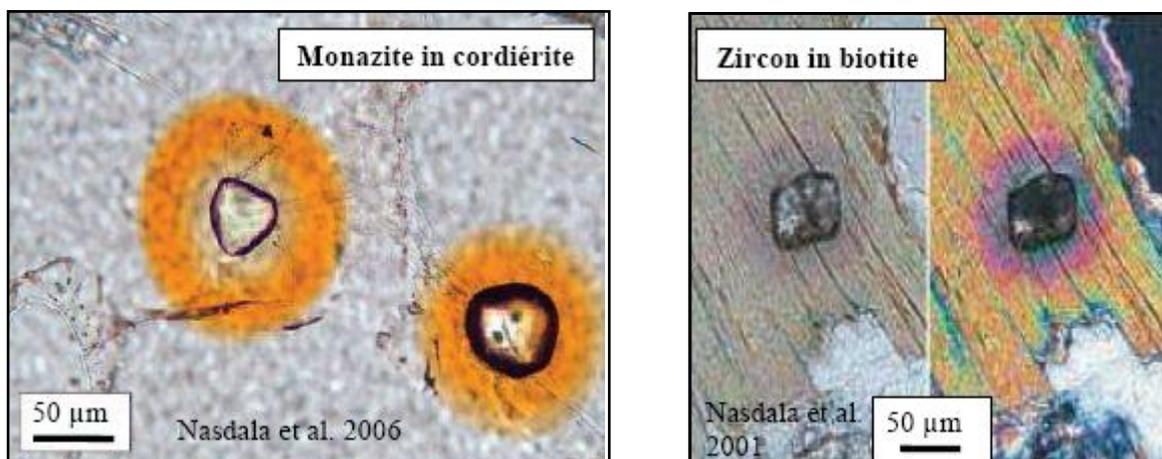


Figure 1. Images au microscope optique Gauche: halo pléochroïque orange dans une cordiérite autour de monazites (Nasdala et al., 2006). Droite: halo sombre dans une biotite autour d'un zircon (Nasdala et al., 2001). Notez la différence de taille des 2 halos due à une teneur plus élevée en Th dans la monazite et à l'émission de particules alpha très énergétiques (8.8 MeV) provenant de la désintégration de ^{212}Po (anneau externe $\approx 37 \mu\text{m}$).

L'intérêt de l'étude des effets de l'irradiation est vaste, et s'il est essentiel pour toutes les problématiques faisant appel à l'interprétation d'âges U-Th-Pb, de nombreuses études réalisées depuis une vingtaine d'année afin de résoudre les problèmes de stockage des déchets nucléaires ont permis de faire avancer considérablement les connaissances dans ce domaine.

A mon arrivée à Toulouse en 2003, le GDR NoMaDe (**N**ouvelles **M**atrices pour les **D**échets radioactifs) fonctionnait à plein régime, du fait des problématiques liées au stockage des déchets

nucléaires, ayant lieu grâce aux exigences de la Loi Bataille (1991). En effet, l'intérêt de l'étude des effets des irradiations avait augmenté ces vingt dernières années, stimulé par le problème du stockage des déchets radioactifs à vie longue et émetteurs alphas que sont les "Actinides mineurs" Am, Cm, Pu, Np. De nombreux programmes furent menés dans différents pays (USA, Australie, France, Japon) afin de proposer de nouvelles matrices spécifiques pour incorporer ces radioéléments par substitution dans la structure cristalline. L'idée étant qu'une matrice spécifique pour un élément (ou un groupe d'éléments) donné devrait avoir une plus grande durabilité chimique, par rapport aux matrices de type verre, par essence isotrope, et intégrant une grande diversité d'éléments aux propriétés physico-chimiques diverses. En France, 4 matrices (Figure 2) candidates au confinement des actinides mineurs furent retenues pour des études détaillées afin d'évaluer les faisabilités scientifiques et techniques: la monazite (phosphate de terres rares légères), le phosphate di-phosphate de thorium (PDT), la zirconolite (Titanate de zirconium et de Ca) et la britholite (apatite silicatée).

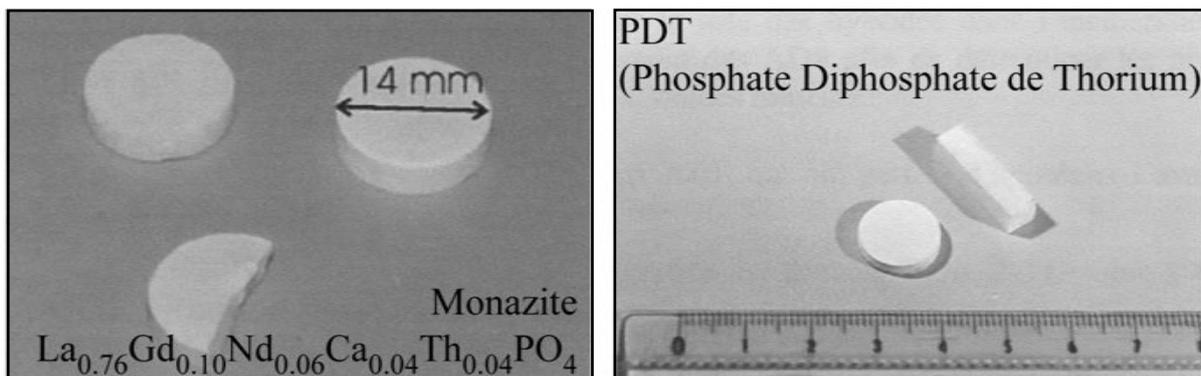


Figure 2: Photographies de 2 des matrices céramiques sélectionnées en France pour le conditionnement des actinides mineurs (Rapport du ministère de la recherche). Les synthèses ont été réalisées par frittage à haute température (1250°C).

Un des grands avantages de ce GDR fut le nombre de collaborations entre membres d'équipes universitaires, CNRS et CEA qu'il permit. Pour ma part, j'ai participé à quelques colloques spécifiques sur ces problématiques "déchets nucléaires" (e.g. ATALANTE), j'ai effectué des formations dans l'optique de faire des expériences en domaine "radioactif" (formations INSTN, avec en particulier le diplôme de PCR sources non scellées), j'ai prit part aux études spécifiques sur les matrices monazites, en apportant mes compétences à la fois sur ce minéral et sur mes techniques d'analyse par MET, et enfin j'ai bénéficié de collaborations avec des chercheurs du CEA (Marcoule).

En 2006, au terme de la loi, a eu lieu un débat public, qui a débouché sur une nouvelle loi (loi du 28 juin 2006 de programme relative à la gestion durable des matières et déchets radioactifs). Contrairement à ce que l'on pensait, ce débat public n'est pas allé dans le sens d'une poursuite des études du stockage des actinides mineurs dans les matrices céramique. La transmutation ayant été

préférée (la loi de 2006 demande à poursuivre ces études jusque vers 2015), les études en cours sur les matrices se sont arrêtées "brutalement". En particulier, les expériences de dopages aux actinides de courtes périodes (^{238}Pu et ^{239}Pu), réalisées à Atalante (CEA-Marcoule) et finalement terminées en 2006, auront été quasiment inexploitées; ces échantillons uniques restent "stockés" là bas sans savoir s'ils seront un jour étudiés, notamment pour ce qui concerne le suivi des effets de l'irradiation au cours du temps. Enfin, mes collaborateurs du CEA (Xavier Deschanel et Valérie Picot en particulier) ont dû changer de laboratoire début 2007 et travaillent maintenant à l'institut de chimie séparative (ICSM-UMR 5257) à Marcoule où ils exercent une toute autre activité de recherche. Il est de fait beaucoup plus compliqué de continuer à travailler sur les études que nous avons entamées (arrêt des financements, changement de sujets pour les chercheurs du CEA).

Démarche scientifique

En réfléchissant à ma façon de faire de la recherche aujourd'hui je me rend compte que ma démarche est assez semblable, quel que soit le sujet. En général ce qui m'intéresse dans le problème posé concerne le **processus d'interaction d'un minéral avec un phénomène perturbateur**. Que se passe-t-il lorsqu'un minéral interagit avec des "particules" liées à une **irradiation**, qu'elles soient émises lors de **désintégrations radioactives** (partie I) ou lors d'interaction avec un faisceau **laser** (partie III)? Comment réagit le minéral "irradié" (changement de structures à différentes échelles, modifications des propriétés intrinsèques du minéral)? A l'action de ces phénomènes perturbateurs (irradiation en particulier) va se rajouter ensuite l'**action des fluides** (partie II et perspectives). Ce qui m'intéressera dans ce cas sera à la fois de comparer l'efficacité des fluides en fonction de l'état de "cristallinité" du minéral et du type de fluide en présence, mais également de comprendre les **mécanismes d'interaction minéral-solution** (mécanisme de diffusion-réaction ou de dissolution-reprécipitation?). Au final ce sont toujours les **conséquences sur le potentiel chronométrique** de ce minéral qui guideront toutes les réflexions.

Lorsque l'on veut traiter ce genre de problème, on dispose d'approches variées, notamment en fonction du niveau d'échelle que l'on veut atteindre, et également de l'aspect de l'objet auquel on s'intéresse (position *in situ* dans une lame mince de roche par exemple). Dans mon cas je me suis essentiellement restreint à une échelle allant du micromètre (microscopie optique) au nanomètre (**microscopie électronique en transmission**), même si par la suite je veux essayer de transposer les résultats obtenus à petite échelle à l'échelle "géologique" (roche). Finalement, je ne saurais terminer cette introduction sans évoquer LA technique de préparation d'échantillon pour la microscopie électronique en transmission (MET) qui a révolutionné ce domaine d'étude et a permis d'obtenir des échantillons que l'on n'aurait pas imaginé obtenir avant: le **FIB** (Focused Ion Beam-sonde ionique focalisée).

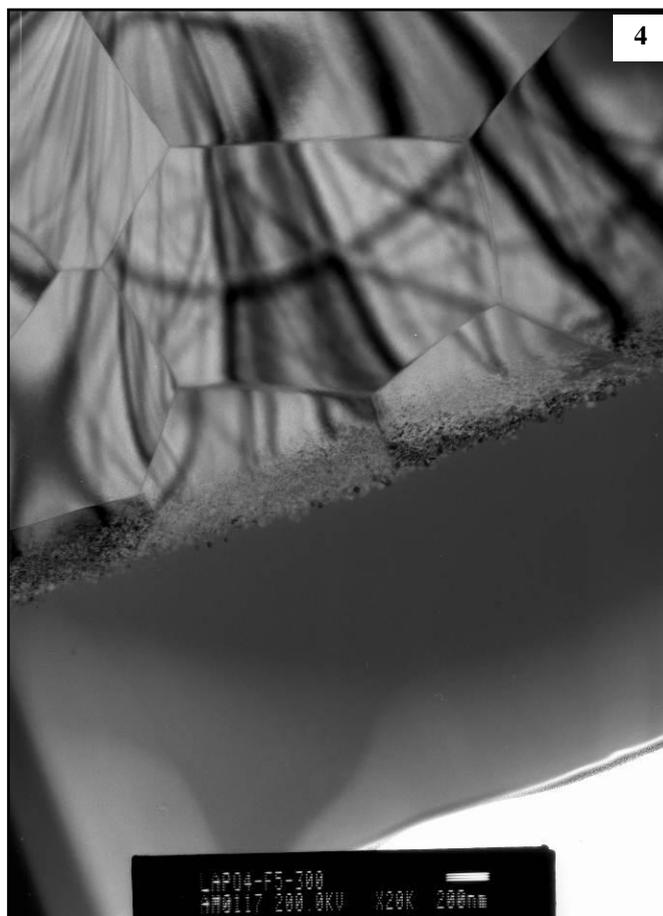
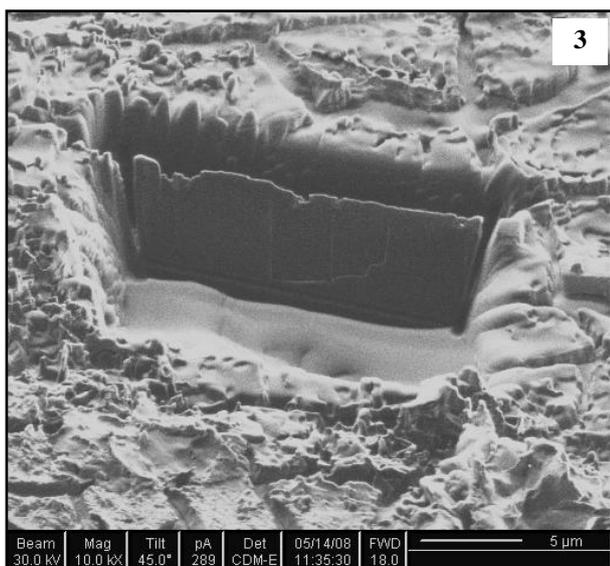
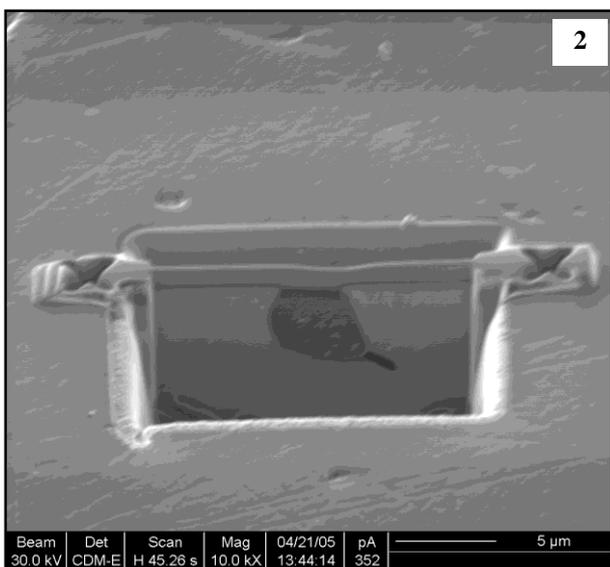
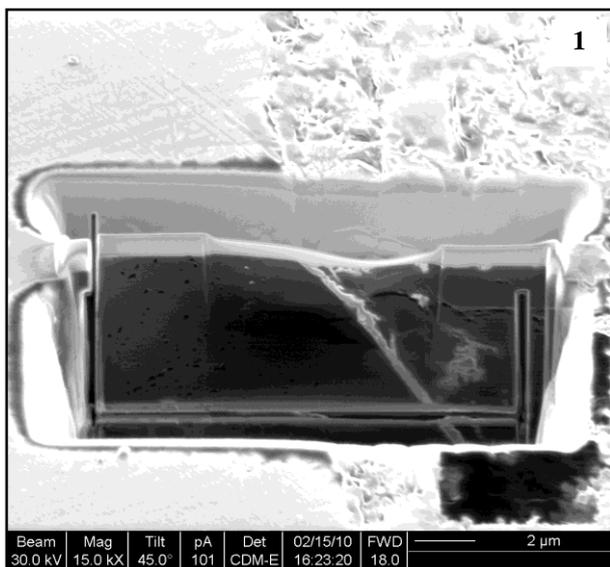


Figure 3: Différents exemples de découpes réalisées avec une sonde ionique focalisée (FIB-Focused Ion Beam). **1 à 3:** 3 images de coupes FIB en places dans l'échantillon et **4-** image MET en champ clair d'une partie d'une feuille FIB. **1)** Coupe effectuée à l'interface entre 2 cristaux de dureté différente (le cristal de droite, plus tendre, apparaît en dessous de la surface); notez la présence de porosité dans le cristal de gauche et le joint de grain (clair) de plusieurs centaines de nm d'épaisseur d'inclinaison "NW-SE". **2)** Coupe FIB réalisée à travers une petite inclusion (~2μm de large en surface). **3)** Coupe FIB effectuée transversalement à une surface d'altération dans un cristal de feldspath. **4)** Image en MET champ clair d'une partie de feuille FIB réalisée perpendiculairement à une surface d'irradiation (bombardement externe par un faisceau d'ions Au qui induit l'amorphisation d'une zone sous la surface d'environ 1.5 μm). Voir aussi Wirth (2004 et 2009).

Grâce à cette avancée technologique, il est possible de découper des feuilles (15x10x0.10 μm), à l'endroit exact que l'on a sélectionné (Figure 3), à cheval sur des joints de grains, directement

en lame mince, de réaliser des coupes transverses sur des interfaces d'altération, d'irradiation ou de diffusion, de découper dans des inclusions microniques...

Le but de ce mémoire n'est pas de faire une présentation exhaustive de toutes mes activités de recherche mais d'essayer de cibler celles qui à la fois me correspondent le mieux, celles qui me tiennent le plus à cœur, parmi les activités de recherche que j'ai menées depuis que je suis partie de Potsdam (thèse). Je présenterai donc dans une première partie une synthèse de mes travaux sur les effets de l'irradiation, liée à la radioactivité, intra-ou inter-minéraux, naturelle ou artificielle. Je donnerai ensuite des exemples d'études ciblées sur des processus (diffusion, altération) dont la cinétique peut être considérablement accrue par les effets de la radioactivité. Dans une troisième partie je détaillerai un exemple particulier d'effet d'irradiation, celle induite par un faisceau laser femtoseconde et je terminerai sur des perspectives à plus ou moins long terme, ciblées sur les interactions entre les minéraux radioactifs (ou minéraux irradiés) et les fluides et les conséquences sur le signal géochronologique.

PREMIERE PARTIE:

IRRADIATION DE MINERAUX PAR UNE

SOURCE RADIOACTIVE



Petit état de l'art...

Les interactions entre les rayonnements (α , β , γ , et reculs- α) et les solides (dans notre cas des minéraux) se répartissent dans 2 catégories: 1- les processus électroniques (transfert d'énergie aux électrons; ionisation et excitation électronique) et 2- les processus balistiques (transfert d'énergie aux atomes; collisions élastiques de type "boules de billard"). Considérant les rayonnements β ou γ , le transfert d'énergie sera dominé par des processus d'ionisation. Dans le cas des particules α , l'essentiel de l'énergie est perdu par ionisation le long du trajet de la particule (Figure 4c); qui subit tout de même assez de collisions pour produire une centaine de déplacements, essentiellement en fin de parcours (Figure 4b). Des atomes d'Hélium (par capture de 2 électrons) peuvent être accommodés dans le solide (en interstitiels ou dans des défauts), s'agréger pour former des bulles, ou être relargués à l'extérieur. Dans le cas où un taux élevé d'énergie serait absorbé via processus électronique celui-ci peut induire un échauffement du solide irradié. L'essentiel des processus balistiques responsables des déplacements atomiques, sera dû aux noyaux de recul- α (voir détails dans Weber et al., 1998).

Dans le cas des minéraux radioactifs, puisque ce sont ces "solides" qui nous intéressent ici, ils accumulent, dès leur formation, des dégâts d'irradiation principalement liés à la désintégration α des chaînes radioactives de l'uranium et du thorium. Lors d'une désintégration α , le noyau (père) libère son énergie en émettant une particule α alors que le noyau résultant (=noyau de recul fils) est repoussé dans la direction opposée. Dans cette désintégration s'opposent les particules α , de haute énergie (4-9 MeV), à grand pouvoir pénétrant (10-30 μm) mais peu destructrices (environ 100 déplacements/atome), aux noyaux de recul, moins énergétiques (100-400 keV), moins pénétrants (20-50 nm), mais plus destructeurs (800-2000 déplacements). A cela peuvent s'ajouter, plus rarement (=0.0005% des désintégrations de ^{238}U), des fissions de noyaux, de très hautes énergies (150-200 MeV), très destructrices (traces de 10-20 μm de long, 5-10 nm de diamètre, provoquant plusieurs dizaines de milliers de déplacements). L'essentiel des dégâts détruisant la structure cristalline du minéral, menant éventuellement à un état amorphe appelé état métamicté (voir synthèse d'Ewing, 1994), sera provoqué par ces trois types de rayonnements.

Dans l'ensemble de mes études je me suis focalisée sur les effets liés aux particules α et aux noyaux de recul associés. La figure 4 présente des simulations réalisées avec un logiciel assez simple d'utilisation (SRIM-Ziegler, 2006). Pour cet exemple j'ai considéré une cible de LaPO_4 (matrice monazite utilisée par la suite pour des expériences d'irradiation artificielles - voir plus loin). J'ai simulé 2 types d'irradiations: le bombardement d'une particule α de très haute énergie (8.8 MeV), produite lors de la désintégration du ^{212}Po (colonne de gauche sur la figure 4) et le bombardement du noyau de recul correspondant (colonne de droite-figure 4), soit le ^{208}Pb (de 166 keV). Ces

simulations traduisent parfaitement les résultats décrits ci-dessus: les particules α déposent 99.9% de leur énergie par ionisations (figure 4c), produisent quelques déplacements, surtout en fin de parcours (figure 4b) à des profondeurs d'implantations importantes (figures 4a et b - 30 μm de profondeur); le noyau de recul provoque un fort endommagement sur 40-50 nm d'épaisseur (figures 4d et e), avec une proportion de collisions (58%) légèrement supérieure à la quantité d'ionisations (figure 4f). Ces simulations sont très utiles lorsqu'on réalise des expériences d'irradiations externes (voir plus loin) et permettent de bien visualiser les comportements des 2 types de particules associées lors des désintégrations α dans les minéraux.

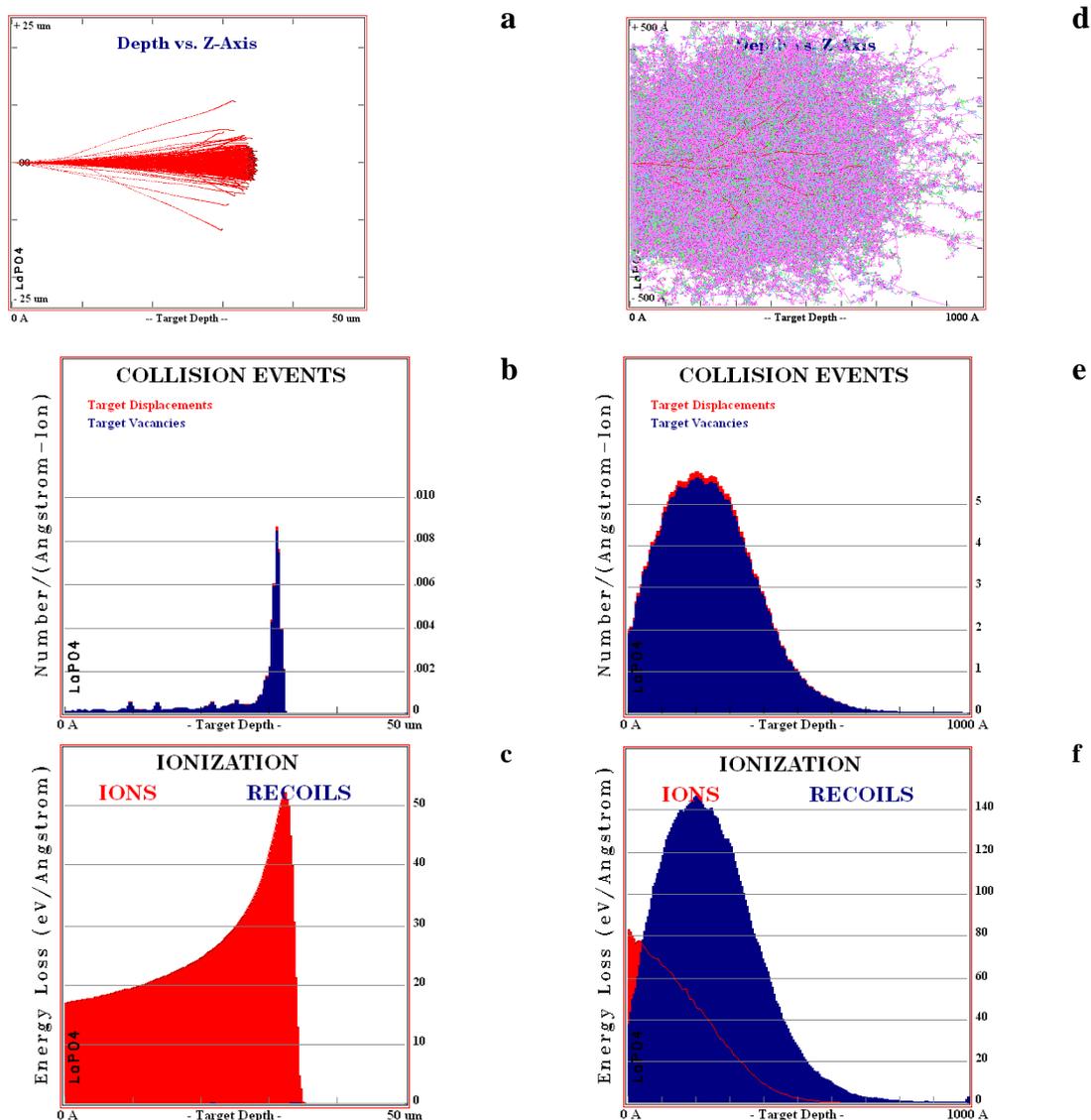


Figure 4: Simulations réalisées avec le logiciel SRIM (Ziegler, 2006) des effets d'une particule α de 8.8 MeV (a-c) et de son noyau de recul (d-f) associé (^{208}Pb -166keV) produits lors de la désintégration du ^{212}Po . Simulation réalisée dans une matrice de LaPO_4 . (a-d) Nombre de déplacements produits en profondeur, (b-e) distribution de lacunes créées et (c-f) perte d'énergie par ionisation.

Ce sont donc en majorité les interactions élastiques (collisions) qui sont responsables de la formation de défauts (défauts isolés, défauts de Frenkel, jusqu'à la cascade de collision) dans les matrices et en particulier, pour ce qui nous intéresse, les minéraux. Je ne détaillerai pas ici les

différents modèles existant (pour d'autres détails voir la revue d'Ewing et al., 2000), mais en gros il existe tout un tas de modèle d'amorphisation entre le modèle d'impact direct et le modèle par recouvrement de cascade. Le premier considère que chaque collision produit une zone amorphe (Figure 5-a), le deuxième nécessite un certain nombre de recouvrements de cascades pour aboutir à l'amorphisation (c'est-à-dire une zone totalement désordonnée); dans ce dernier cas il faut atteindre une concentration critique de défauts pour amorphiser la structure (courbe en sigmoïde figure 5b). Le zircon et la monazite s'amorphisent selon ce 2^e modèle, et dans le cas du zircon, minéral extrêmement bien étudié, ceci est très bien expliqué dans les études par modélisation atomistique de Trachenko et collaborateurs (e.g. Trachenko et al., 2001; Trachenko, 2004).

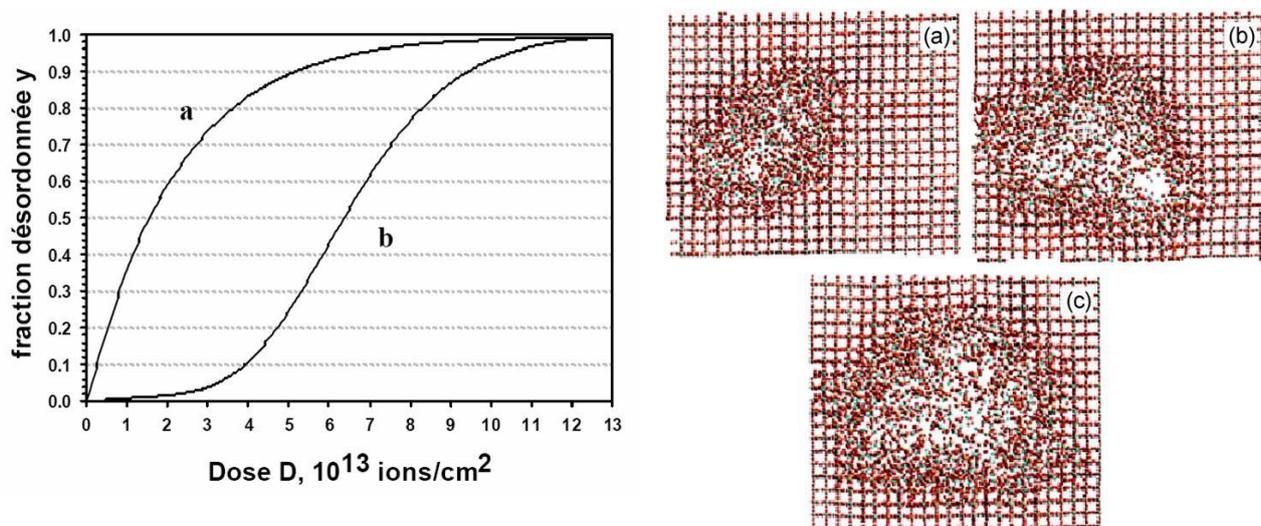


Figure 5: A gauche; courbe d'évolution du désordre avec le modèle d'impact direct (a) et par recouvrement de cascade (b) [extrait de la thèse de C. Sabathier, 2003]. A droite; images par simulation en dynamique moléculaire (a) d'une cascade simple dans un zircon, montrant un cœur "vide de matière" et une bordure densifiée, (b) le recouvrement de 2 cascade et (c) d'une 3^e cascade avec une interconnexion des zones où la matière est appauvrie (Geisler et al., 2003).

Dans le cas particulier du zircon, il a été montré que l'interconnexion des zones de faible densité à l'intérieur des cascades d'amorphisation créent des chemins où les cinétiques de transport des éléments (en particulier ceux qui intéressent le géochronologiste U-Pb) est considérablement accrue (Geisler et al., 2003; Geisler et al., 2007). C'est une des raisons pour lesquelles il est essentiel de bien connaître la réponse des minéraux, en particuliers des minéraux-chronomètres, à l'irradiation.

Chaque minéral soumis à un rayonnement d'origine naturel sur une longue période de temps se comporte comme une matrice bien spécifique. De nombreux minéraux deviendront amorphes, comme par exemple le zircon (Ewing et al., 2003), l'allanite (Headley et al., 1981; Janeczek et Eby, 1993), tandis que d'autres resteront cristallisés, par exemple la monazite (Ewing et Wang, 2002; Ewing et al., 2003; Meldrum et al., 1998; Seydoux-Guillaume et al., 2002a; 2004; 2007), l'apatite (Lindberg et Ingram, 1964; Ewing et Wang, 2002), l'uraninite ou la thorianite (Matzke et Turos, 1992; Matzke et Wang, 1996; Seydoux-Guillaume et al., 2009a).

Les effets de l'irradiation dans les minéraux radioactifs ont été étudiés en sciences de la terre pour différentes raisons. Tout d'abord, les minéraux riches en U et Th sont utilisés pour les datations U-Th-Pb. Il est, de ce fait, essentiel de comprendre les effets induits par l'irradiation sur leur capacité à retenir le plomb (ou U) (Davis et Krogh, 2000; Romer, 2003; Geisler et al., 2002; Geisler et al., 2003; Delattre et al., 2007; Nasdala et al., 2010b). Les effets de l'irradiation influencent également significativement les âges obtenus par traces de fission et en thermochronométrie basse température. Par exemple, il a récemment été montré que les reculs alpha jouaient un rôle dans la rétention de l'hélium et pouvaient perturber les âges (U-Th)/He ainsi obtenus (Flowers et al., 2009; Gautheron et al., 2009). Certains âges (U-Th)/He obtenus sur apatites ont été surestimés du fait de l'implantation d'hélium, provenant de minéraux uranifères ou thorifères à proximité (Spiegel et al., 2009). Deuxièmement, l'effet d'accumulation des dégâts d'irradiation sur le long terme (plusieurs Ma) est un paramètre clé pour évaluer la durabilité des céramiques qui pourraient être utilisés pour le stockage des déchets nucléaires (Ewing, 1975; Ewing et al., 1988; Ewing et al., 1995; Weber et al., 1998). Finalement, il est essentiel d'appréhender les effets d'irradiation dans les minéraux radioactifs (uranifères surtout) afin de mieux comprendre la formation des gisements de minerais (U et autres) et les transferts des éléments radioactifs (U) dans la géosphère (Petit, 1990; Petit et al., 1985; Allard et al., 2007).

La littérature extrêmement vaste concernant les dégâts d'irradiation dans les minéraux (voir la synthèse d'Ewing et al., 2000), se divise en général selon quatre approches différentes:

- 1. l'irradiation externe par faisceaux d'ions** (par exemple, Meldrum et al., 1998; Ewing et al., 2000; Tamain et al., 2008); dans une sous partie de ce chapitre j'aborderai ce que j'ai réalisé récemment sur les monazites et les zirconolites (en préparation pour être publié);
- 2. les simulations atomistique** (par exemple, Crocombette et Ghaleb, 2001; Trachenko et al., 2001; Trachenko, 2004);
- 3. la synthèse de cristaux dopés** avec des isotopes de courte période (par exemple, Begg et al., 2000; Burakov et al., 2002);
- 4. l'étude des minéraux naturellement radioactifs** dans certains contextes géologiques et par diverses méthodes analytiques, telles que IR (Zhanget Salje, 2001), EXAFS (Farges et Calas, 1991; Harfouche et al., 2005), Raman (Nasdala et al., 1995), RMN (Farman et al., 2003), RPE (Balan et al., 2005; Allard et al., 2007), MET (Black et al., 1984, Murakami et al., 1991), ou avec l'aide indirecte de méthodes géochimiques (Geisler et al., 2002; Romer, 2003); les minéraux les plus étudiés étant ceux utilisés en géochronologie U-Th-Pb ou ceux susceptibles d'être de bons candidats pour le stockage des déchets nucléaires. Je détaillerai ci-dessous la petite contribution que j'ai pu apporter concernant les monazites, en utilisant la microscopie électronique.

Finalement, après avoir présenté des résultats sur l'auto-irradiation (interne ou externe) de minéraux radioactifs, je m'intéresserai aux dégâts collatéraux afin d'estimer les répercussions de ces irradiations sur le minéral hôte puis la roche encaissante.

Les effets de l'irradiation dans les minéraux radioactifs: l'exemple de la monazite.

Comme dit précédemment, contrairement à son "concurrent" direct en géochronologie U-Pb, le zircon, la radioactivité naturelle semble n'avoir aucun effet sur la monazite; à l'heure actuelle il n'existe aucune occurrence de monazite décrite à l'état amorphe dans la nature. Malgré les fortes doses d'irradiation (teneurs élevées en Th et U) accumulées sur de longues durées, les structures de ces minéraux ne sont que faiblement détériorées (Black et al., 1984; Seydoux-Guillaume et al., 2002a). Classiquement, les images de microscopie électronique en transmission (images MET à haute résolution - figure 6) de zircons mettent en évidence des domaines amorphes plus ou moins connectés entre eux et englobés dans des restes cristallins ou des îlots de zircon nanocristallins dans une matrice amorphe (figure 6 droite), alors que la monazite ne présente absolument aucun domaine amorphe mais uniquement des domaines où le réseau est "tordu" (figure 6 gauche).

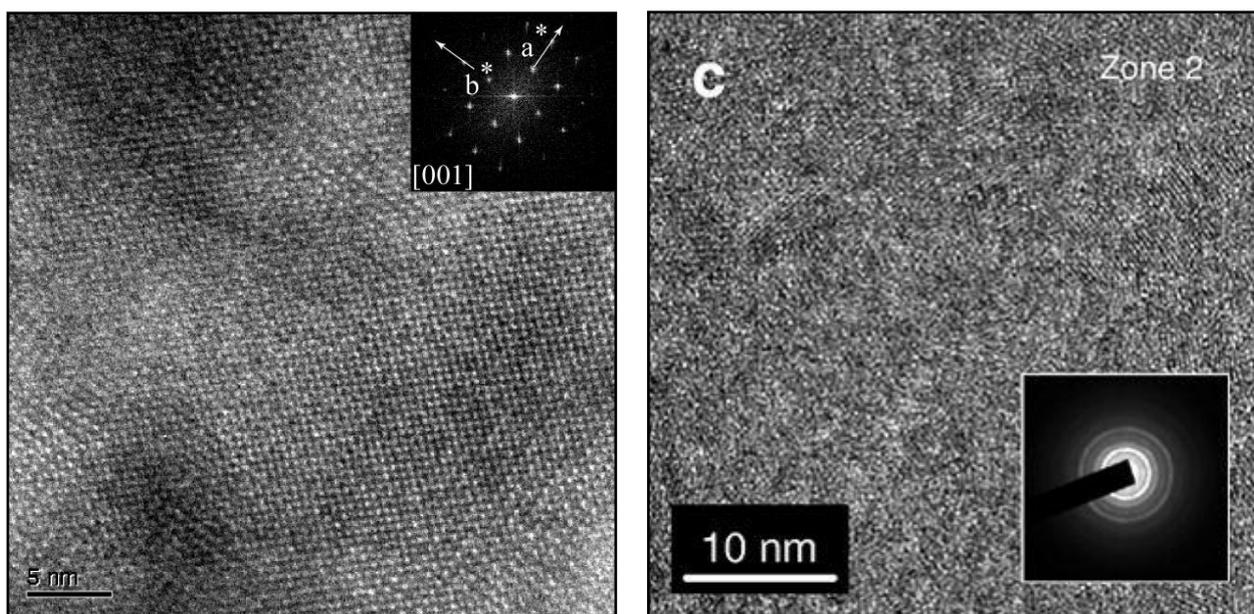


Figure 6: A gauche; image MET-HR dans la monazite Moacyr – Brésil (Seydoux-Guillaume et al., 2002) et le cliché de diffraction associé (encart) montrant un réseau cristallin légèrement "déformé" par endroit, dernier témoignage des effets d'irradiation. A droite; image MET-HR prise dans un zircon de Jack Hill - Australie (Utsunomiya et al., 2007) et le cliché de diffraction associé (encart) caractéristique d'un matériau polycristallin avec de l'amorphe; les nanocristaux de zircons sont englobés dans une matrice amorphe.

Il a été montré expérimentalement par de nombreuses études (e.g. Karioris et al., 1981; Meldrum et al., 1996) que la monazite (préalablement amorphisée artificiellement) re-cristallise à basse température (300°C, 20h) et qu'il n'est plus possible de l'amorphiser lorsqu'on chauffe simultanément à l'irradiation à des températures supérieures à 60°C (pour LaPO₄) ou 210°C (pour GdPO₄) alors qu'il faut chauffer au-delà de 700°C pour le zircon (Meldrum et al., 2000). La

monazite recristallise également très rapidement (<2minutes) sous un faisceau électronique (Meldrum et al., 1997; Seydoux-Guillaume et al., 2009b-partie suivante).

Après ma thèse, j'ai collecté un grand nombre d'échantillons de monazites (d'âge et de composition variés) afin de comparer leurs nano-structures pour voir si l'on observe une éventuelle gradation de défauts d'irradiation, jusqu'à peut être l'état amorphe!

Pour évaluer l'effet à long terme des radiations sur le réseau des monazites, j'ai focalisé mon attention (et le MET) sur les échantillons suivants:

1. **YS35 - 24 Ma**- provient d'un leucogranite à grenat et biotite de Chine (Schärer et al., 1994),
2. **Moacyr - 474 Ma** a été déjà beaucoup étudiée (Seydoux-Guillaume et al., 2002a et b) et provient d'une pegmatite brésilienne,
3. **Madagascar - 545 Ma**, provenant d'une apatite de Madagascar (Paquette et al., 1994),
4. **DIG19 - 1.9 Ga**, provenant d'un gneiss du Canada (Schärer et Deutsch, 1990).
5. **M13**- monazites polyphasées et discordantes (Goncalves, 2002), provenant de granulites de Ultra haute température de l'unité d'Andriaména (partie Centre-Nord - Madagascar). Ces monazites ont cristallisé à **2.5 Ga** en conditions de UHT (>1050°C). A 790 Ma elles ont été affectées par un deuxième épisode granulitique (~700-750°C) contemporain de la rétro-morphose hydratée des assemblages primaires de UHT. Puis à 500 Ma une circulation tardive de fluides a provoqué la cristallisation de surcroissances.
6. **Arendal - 915 Ma** (Seydoux-Guillaume et al., 2007; 2010b), provenant d'une pegmatite de la région d'Arendal (Norvège).

Les teneurs en radionucléides de ces monazites atteignent 15 wt.% ThO₂, 1 wt. % UO₂, et 1 wt. % PbO, avec des doses théoriques d'irradiation allant de 2×10^{18} à 2×10^{20} α/g, sachant que la monazite de "référence", c'est-à-dire Moacyr, a accumulé 2.7×10^{19} α/g.

Les résultats concernant les monazites 1 à 4 sont publiés dans Seydoux-Guillaume et al. (2004); la monazite 5 dans Seydoux-Guillaume et al., (2003) et la 6 dans Seydoux-Guillaume et al., (2007).

L'ensemble de ces études a montré que même des monazites extrêmement vieilles (2.5 Ga) n'ont pas conservé de zones plus endommagées par l'irradiation que celles décrites ci-dessus; aucun domaine amorphe n'a été observé. Les seuls défauts observés correspondent à des distorsions du réseau cristallin des monazites qui se traduisent au MET par l'apparition de contrastes de diffraction tachetés (figures 7 et 9A et C); plus le réseau est "déformé" plus ces tâches sont larges et en forte concentration (comparer figure 7a et d).

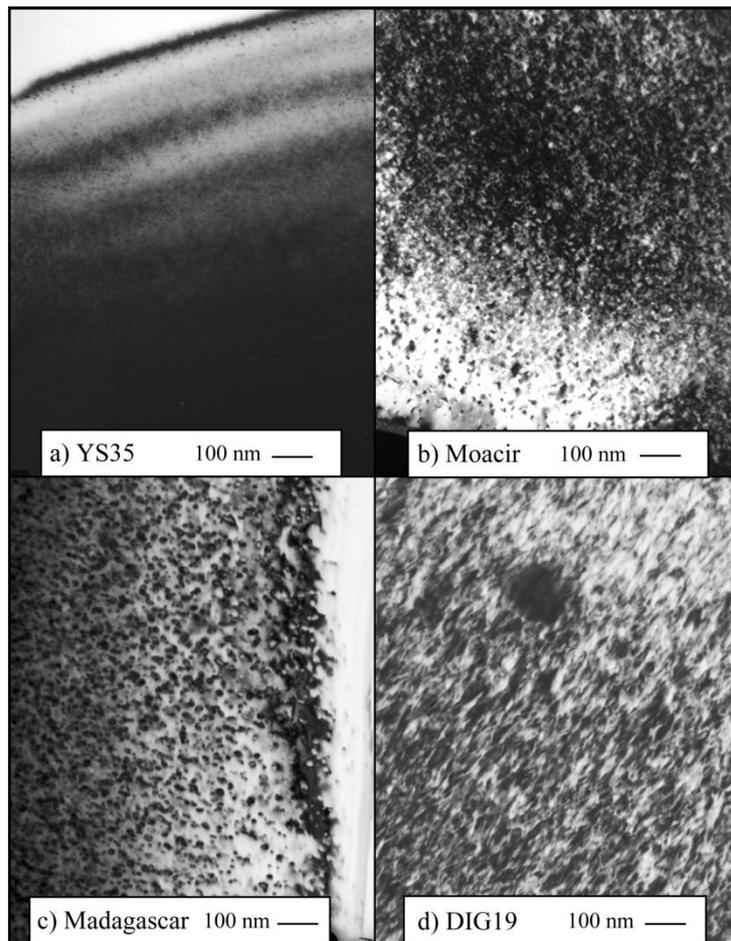


Figure 7: Images en mode champs clair de 4 monazites. a) monazite YS35 à 24 Ma. b) monazite Moacir à 474 Ma. c) monazite Madagascar à 545 Ma. d) monazite DIG19 à 1.9 Ga. (Seydoux-Guillaume et al., 2004)

Dans le cas de la monazite d'Arendal (Seydoux-Guillaume et al., 2007), monazite centimétrique (Figure 8) contenant beaucoup d'inclusions de silicate de thorium, le but était d'observer les effets de l'irradiation 1) internes à chaque minéral radioactif et 2) d'un minéral sur l'autre, en particulier pour voir si une monazite irradiée de toute part pouvait être amorphe. Le MET révèle 2 structures très différentes pour ces 2 minéraux (Figure 9). Malgré les fortes doses reçues par la monazite ($3 \times 10^{E19} \alpha$ -decay/g) à la fois par irradiation interne et externe (dues au silicate de Th), ce minéral reste parfaitement cristallisé (cliché de diffraction de la figure 9C); les seules "traces" de défauts d'irradiation correspondent aux contrastes de diffraction mouchetés visibles au MET (Figures 9A et C), très caractéristiques pour ce minéral (Figure 7; Seydoux-Guillaume et al., 2002a; 2004). Nos observations suggèrent qu'il existe une concentration maximum de défauts dans ce minéral qui ne peut être dépassée; il est extrêmement improbable que la monazite puisse être plus endommagée que cela. Le silicate de Th est au contraire complètement amorphe (cliché de diffraction figure 9B) avec une structure sphérique très insolite, faisant penser à un agrégat de bulle, de sphères (Figure 9B) de tailles variées (10 à 200 nm). Nous avons proposé que ce silicate de Th corresponde à un agrégat de sphères, texture très proche de celle d'un gel.

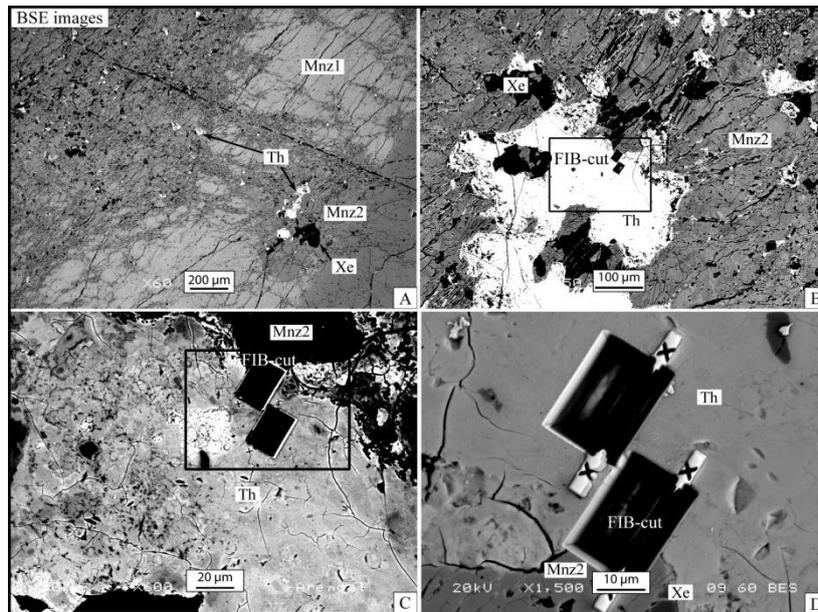


Figure 8: Photos en électrons rétrodiffusés (BSE) au MEB. **A:** Partie du monocristal de monazite (Mnz) avec ses nombreuses inclusions de silicate de Thorium (Th) ainsi que de xénotime (Xe). **B:** Détail de l'inclusion étudiée. **C:** Détail de l'inclusion de silicate de Th. **D:** Détail de la zone découpée avec le FIB. D'après Seydoux-Guillaume et al. (2007).

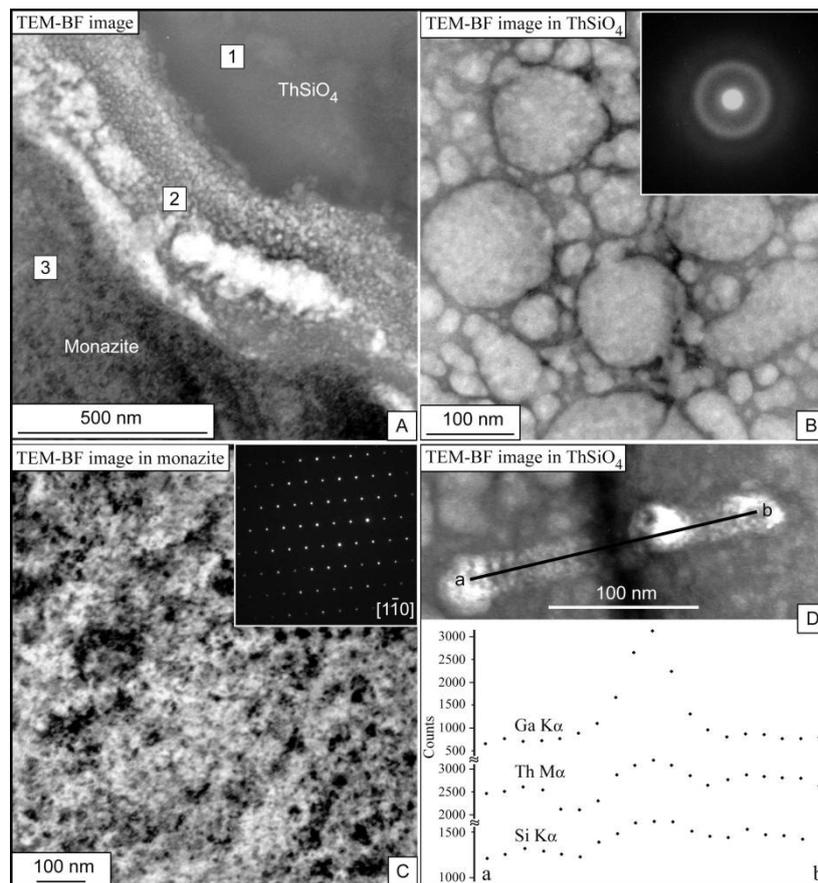


Figure 9: Photos en MET. **A:** Joint de grain (2) situé entre le silicate de Th (1) et la monazite (3). **B:** Photo en BF dans Th avec le cliché de diffraction correspondant montrant que ce cristal est complètement amorphe. **C:** Photo en BF dans la monazite. Le cliché de diffraction révèle ici un état de cristallisation parfaite de ce minéral. **D:** Profil chimique (signaux du Th, Si et Ga) réalisé au MET à cheval sur une des sphères du silicate de Th. D'après Seydoux-Guillaume et al. (2007).

Finalement, l'ensemble de ces résultats auront permis de confirmer que la monazite ne sera pas "naturellement" amorphe, même lorsqu'elle est irradiée de l'intérieur et de l'extérieur (Seydoux-

Guillaume et al. 2007), et qu'il existe un seuil maximum d'accumulation des défauts d'irradiation dû à un mécanisme de guérison beaucoup plus efficace que le mécanisme d'amorphisation. On sait que la température permet un recuit des défauts (voir avant la grande quantité d'études expérimentales sur le sujet) mais actuellement on ne sait pas si ce mécanisme est le seul. Il pourrait exister un autre processus de guérison (une sorte d'auto-réparation) par recuit alpha comme dans le cas de l'apatite (Soulet et al., 2001), ou indirectement par ionisation suivit d'un "recuit électronique"; la monazite se recuit extrêmement vite sous l'action d'un faisceau d'électron (voir partie expérimentale suivante).

Ensemble des publications se rapportant au sujet:

Seydoux-Guillaume A.M., Wirth R., and Ingrin J. (2007). Contrasting response of ThSiO₄ and monazite to natural irradiation. *Eur. J. Mineral.*, 7-14.

Seydoux-Guillaume A.M., Wirth R., Deutsch A. and Schärer U. (2004). Microstructure of 24 - 1928 Ma concordant monazites: implications for geochronology and nuclear waste deposits. *Geoch. Cosmochim. Acta*, 2517-2527.

Seydoux-Guillaume A.M., Goncalves P., Wirth R. and Deutsch A. (2003). TEM study of polyphasic and discordant monazites: site specific specimen preparation using the Focused Ion Beam technique. *Geology*, 973-976.

Seydoux-Guillaume AM, Montel JM, de Parseval P. Bingen B. and Janots E. (2010b). Coupled dissolution-precipitation in natural monazite: effect of irradiation damage or fluid mediation? *Geophysical Research Abstracts*, Vol. 12, EGU2010-13675. Poster

Keynote lecture: Goldschmidt 2005 - Moscow, Idaho - Nanometrical study of polyphasic and discordant monazites.

Seydoux-Guillaume A.-M., Montel J.-M. and Wirth R. (2005). TEM study of thorite inclusions in monazite: a different behaviour to natural irradiation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69 (10): A32-A32 Suppl. S MAY 2005. Poster.

Seydoux-Guillaume A. M., Goncalves P., Wirth R. and Deutsch A. (2004). Electron Microprobe and Transmission Electron Microscopic study of polyphasic discordant monazites: site specific specimen preparation by using the Focused Ion Beam technique AGUMontréal 2004. Conference.

Seydoux-Guillaume A.M. and Deutsch A. (2003). Preliminary results on thermal annealing of radiation damaged monazites by using in-situ X-Ray Diffraction technique. DMG 2003, Bochum (Germany). Poster.

Seydoux-Guillaume A.M., Goncalves P., Wirth R. and Deutsch A. (2003). TEM study of polyphasic discordant monazites: site specific specimen preparation by using the Focused Ion Beam technique. DMG 2003, Bochum (Germany). Conference.

Seydoux-Guillaume A.M., Goncalves P., Wirth R. and Deutsch A. (2003). Transmission Electron Microscopic study of polyphased discordant monazites prepared with the Focused Ion Beam Technique. EUG-EGS-AGU 2003. Conference.

L'approche expérimentale: l'irradiation externe par bombardement ionique.

A l'origine, j'ai utilisé une approche expérimentale par bombardement ionique externe via les collaborations avec les chercheurs du CEA dans le cadre du GDR NoMaDe. En effet (voir introduction), dans le cadre des recherches menées sur les nouvelles matrices pour les actinides mineurs, la matrice monazite-brabantite (LaCeCaThPO_4) a été étudiée par plusieurs équipes (CEA-Marcoule; LMTG-Toulouse; PROMES, Perpignan; CERI, Orléans) pour trouver un conditionnement spécifique de ces éléments. Dans un premier temps il a s'agit de démontrer la faisabilité technique de cette matrice, c'est-à-dire sa capacité à maintenir ses caractéristiques structurales et sa tenue à la lixiviation, tout en subissant des dégâts d'irradiation provoqués par les actinides. J'ai apporté ma petite contribution (Figure 10) tout d'abord pour caractériser à une échelle plus fine (nanomètre) les frittés synthétiques (Montel et al., 2006). En effet, de nombreux travaux en "inactif", c'est-à-dire en utilisant des éléments non radioactifs (tout étant relatif, l'élément non radioactif utilisé dans ce cas est le thorium!), furent nécessaires pour mettre au point la méthode de synthèse des frittés de type monazite-brabantite (e.g. Glorieux et al., 2009). La préparation des échantillons de MET par FIB a permis de conserver l'information aux joints de grains (Figure 10) et de faire des scans chimiques (Figure 10C) sur l'ensemble de l'échantillon (épaisseur constante de l'échantillon de FIB) et à cheval sur les joints de grains. Cette étude permet de caractériser la forme des grains: en général on a un équilibre textural (angles à 120°), mais on observe également des joints courbes (Figure 10A). Lorsque le frittage n'est pas optimal on observe parfaitement l'absence de contact entre les grains et la présence de pores (Figure 10B), dues aux grains qui sautent lors de la phase de polissage de la pastille. Du point de vue chimique les pastilles analysées ont montré une très grande homogénéité chimique à l'échelle nanométrique, même aux joints de grains (Figure 10C), en accord avec les résultats obtenus à la microsonde (Montel et al., 2006). Dans le cas de pastilles mieux frittées on observe de nombreuses dislocations (Figure 10D), probablement formées lors de la croissance des grains pendant la cuisson de la pastille, pour accommoder les tensions créées au contact entre les grains. Le MET complète les caractérisations préalablement faites à plus grande échelle de la texture et de la chimie de ces frittés, informations essentielles avant de passer à la synthèse de frittés en actif, synthèses finalisées (mais maintenant malheureusement bloquées - voir introduction) en 2006 (Deschanel et al., 2006) avec du plutonium 238 et 239, à ATALANTE (CEA-Marcoule).

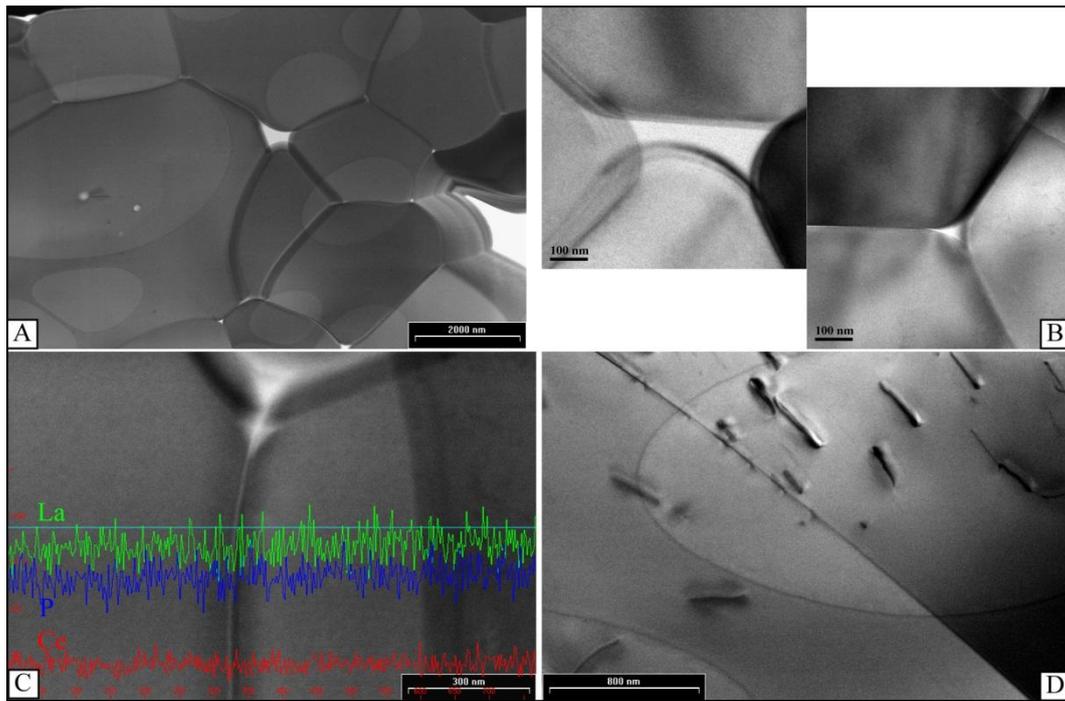


Figure 10: Images MET de frittés "sains" de monazites. **A-** Vue d'ensemble (mode STEM) d'un fritté LaCePO_4 . **B-** Détail de joints de grains du fritté vu en A. **C-** Scan chimique (STEM) de La, P et Ce dans ce même fritté. **D-** Dislocations dans un autre fritté de monazite (LaCeThCaPO_4) (d'après Montel et al., 2006).

A la fois du fait des nombreux problèmes rencontrés lors de ces expériences de synthèse (les expériences en actifs ont été stoppées pendant presque un an) et parce que les méthodes sont complémentaires (simulations sur des périodes de temps différentes, simulation des noyaux de recul et/ou des alphas, caractérisation en externe beaucoup plus souple), j'ai participé à des études expérimentales par irradiation externe de frittés de monazites LaPO_4 , et également de zirconolite $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ (autre matrice très étudiée pour les mêmes problématiques de stockage). L'or (Au) est utilisé pour simuler le noyau de recul et l'hélium, pour simuler l'effet des particules α (voir les simulations SRIM précédentes). Le but de ce genre d'expériences fut essentiellement d'étudier les mécanismes d'amorphisation (définir un modèle de création de désordre) et également de recuit. Il est possible de faire des analyses *in situ* (avec observations simultanées en MET) mais dans notre cas il s'agissait d'analyses *ex situ*, les premières, plus dédiées aux mesures des doses critiques d'amorphisation, ayant déjà déterminées (Meldrum et al., 1996; 1997). Dans le cas des études de MET *ex situ*, la préparation FIB est déterminante. Elle permet en effet l'analyse des couches superficielles ($< 2 \mu\text{m}$ lors d'implantations Au multi-énergies) irradiées (figure 11), sans création d'artéfact important (défauts induits par la préparation FIB très limités et apparaissant parfois sur les 100 premiers nanomètres; voir figure 16a).

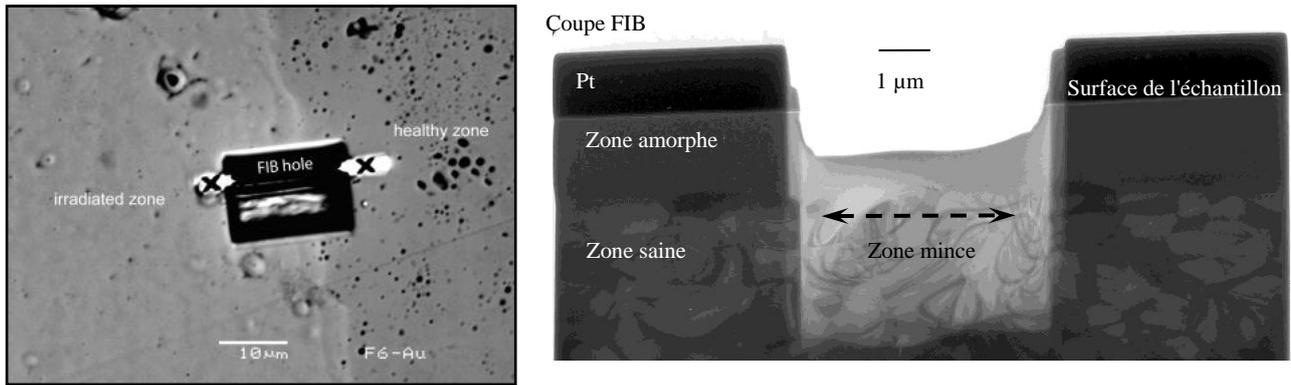


Figure 11: A gauche: Image MEB de la trace laissée par la découpe FIB à cheval sur l'interface zone saine-irradiée (fluence F6 - 2.3×10^{15} atom Au/cm²) dans un fritté de monazite. Notez la disparition de la porosité dans la zone irradiée, due à l'amorphisation, au gonflement et à la disparition des joints de grains. A droite: Image en BF-TEM d'une coupe FIB coupée transversalement dans un fritté irradié de monazite LaPO₄ (Au multi énergies 1; 3.5 et 7 MeV; fluence F5 - 7.2×10^{14} atom Au/cm²). La zone centrale plus mince a été cassée en surface lors de la préparation FIB. Notez l'absence de contrastes de Bragg ainsi que la disparition complète des joints de grains sur les 2 premiers μm, correspondant à la zone amorphe.

1- L'amorphisation des monazites

De précédentes études sur les réponses à l'irradiation de la monazite ont montré (1) que des cristaux de LaPO₄ dopés au ²³⁸Pu, ayant intégré une dose équivalente à 0.25 dpa étaient encore cristallins (Burakov et al., 2004), et que (2) des monazites devenaient amorphes après bombardement ionique de Kr⁺ et des doses correspondant à 2 dpa (Meldrum et al., 1997); ceci signifie que la monazite n'est pas spécialement résistante à l'irradiation mais par contre a une aptitude à se recuire à basse température (voir plus haut).

Les premiers résultats (analyses des densités, de la dureté, mesures DRX et Raman) réalisés sur les frittés de monazite irradiés à l'or sont rapportés dans Picot et al. (2008).

| Fluence (at./cm ²) | F1 | F2 | F3 | F4 | F5 | F6 |
|---|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| | 9.6×10^{12} | 1.7×10^{13} | 3.8×10^{13} | 9.6×10^{13} | 7.2×10^{14} | 2.3×10^{15} |
| Irradiation Au (1; 3.5; 7 MeV) | | | | | | |
| $F_{\text{amorph}} = (I_{0(120)} - I_{(120)}) / I_{0(120)}$ * | 0.21 | | 0.895 | 0.90 | 0.92 | 0.96 |
| Concentration max implantée (ppm) | 2 | 3 | 6 | 16 | 115 | 376 |
| $E_{\text{nucl}} \times 10^{20}$ (keV/cm ³) | 1 | 1.8 | 4 | 11 | 79 | 250 |
| $E_{\text{elec}} \times 10^{20}$ (keV/cm ³) | 2.8 | 5.1 | 11 | 29 | 220 | 700 |
| dpa | 0.03 | 0.05 | 0.11 | 0.28 | 2.11 | 6.7 |

Tableau 1 résumant les caractéristiques des irradiations externes réalisées au CSNSM Orsay d'après Picot et al., (2008). *: déterminé par diffraction des RX (Picot et al. 2008)

Au niveau d'irradiation le plus élevé (Fluence F6 - 6.7 dpa - Tableau 1) la monazite montre une expansion volumique de 8% (Figure 12, une diminution de la dureté de 59%, et une amorphisation de la structure (résultats des RX en incidence rasante). De plus, Picot et al. (2008) ont montré que la fraction amorphe et le gonflement macroscopique augmentent de la même manière avec une dose

d'irradiation croissante (figure 12); cette fraction amorphe (déterminée en faisant le rapport des intensités des réflexions (120) aux RX) est proche de 90% pour une dose de 4×10^{20} keV/cm³ (F3-0.11 dpa). Les analyses Raman de cette même étude (Picot et al., 2008) ont par contre été contestées (avec raison) dans une étude récente de Nasdala et al. (2010a). En effet, ces mesures traduisent une contribution majeure du cristal sain sous la zone amorphe et amènent une interprétation faussée (groupements PO₄ non affectés!). Nasdala et al. (2010a), par analyse Raman dans des coupes FIB irradiée, montrent qu'à la dose d'irradiation la plus importante les modes Raman cristallins des groupements PO₄ ont disparus. Ces résultats contradictoires montrent bien encore l'importance du couplage de différentes méthodes, et de maîtriser les limites de chacune d'elles pour ne pas aboutir à de mauvaises interprétations.

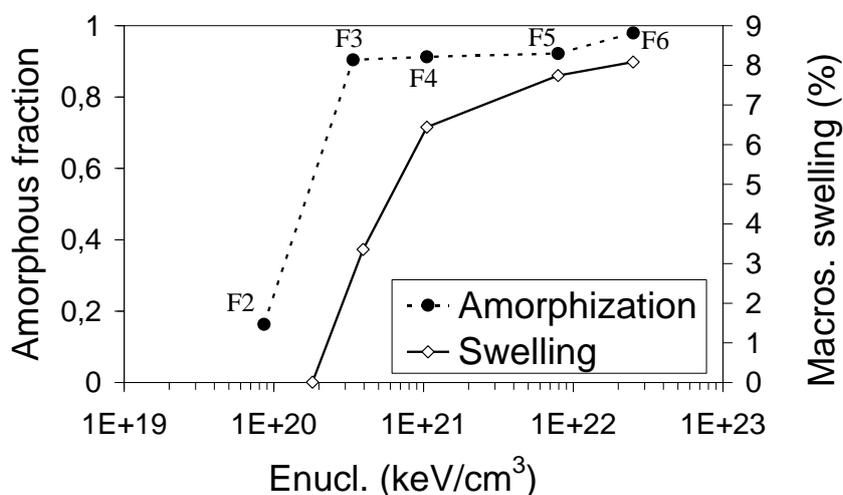


Figure 12: Fraction amorphe et gonflement macroscopique en fonction de l'énergie déposée par phénomènes nucléaires (E_{nucl}) dans une céramique de LaPO₄ (Picot et al. 2008).

Pour compléter les résultats de Picot et al. (2008), les dégâts d'irradiation résultant principalement des effets balistiques, j'ai réalisé des analyses MET/FIB sur ces mêmes frittés (LaPO₄ irradiés à l'or). Dans un premier temps je me suis limitée aux 3 fluences F2, F5 et F6 (cf tableau 1). Les observations MET (figures 13) faites sur les frittés irradiés à la fluence fluence F2 (0.05 dpa) montrent que la dose d'irradiation n'est pas suffisante pour amorphiser la monazite mais produit uniquement une désorientation légère (absence de mosaïcité visible sur les clichés de diffraction, pas d'amorphe, contrastes de diffraction mouchetés) du réseau (Figure 13a et b). Les analyses Raman obtenus par Nasdala et al. (2010a) sont en accord avec ces résultats de MET et confirment une diminution de l'ordre à faible distance induit par l'irradiation, c'est-à-dire une accumulation de défauts ponctuels et la présence de distorsions au niveau des tétraèdres PO₄.

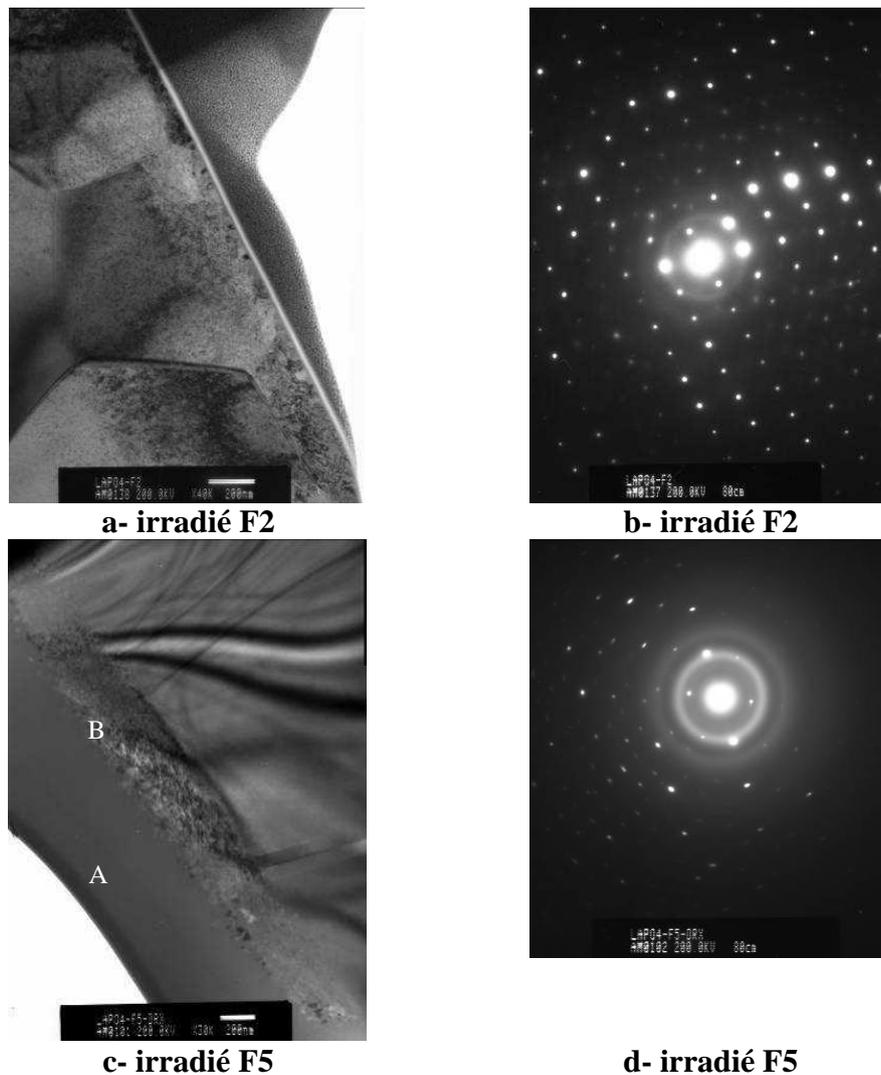


Figure 13. Images MET en champs clairs (a et c) et clichés de diffractions en aire sélectionnée (b et d) de frittés de monazites LaPO_4 irradiées (a) (b) à une fluence F2 de $1.8 \times 10^{20} \text{ keV/cm}^3$, et (c) (d) à F5 de $79 \times 10^{20} \text{ keV/cm}^3$. Dans le 1^{er} cas on observe uniquement des défauts (très semblables à ceux observés dans les monazites "naturelles") montrant une légère désorientation du réseau malgré tout sans mosaïcité dans la diffraction (tâches rondes). Dans le 2^e cas on a présence d'une zone amorphe (A- 1.6 μm) en plus d'une zone "intermédiaire" (B) d'endommagement faible (370 nm), présentant une légère mosaïcité (tâches de diffractions étirées).

Ces résultats sont très intéressants car ils montrent qu'il existe un stade précoce d'endommagement. De plus, pour la première fois, ces défauts caractéristiques (contrastes mouchetés), liés à l'irradiation, que l'on observe dans l'essentiel des monazites (naturelles) au MET (e.g. Black et al., 1984; Seydoux-Guillaume et al., 2002a; 2003; 2004; 2007) ont été reproduit expérimentalement. A plus fortes doses (F5 ou F6 – 2.11 et 6.7 dpa) le bombardement ionique induit la formation d'une zone amorphe (A-Figure 13c) de 1.6 μm d'épaisseur (taille identique à celle prévue par les simulations SRIM) avec disparition des joints de grains, et formation d'une zone d'endommagement intermédiaire (B) de 370 nm d'épaisseur, contenant des défauts semblables à ceux observés pour les faibles doses d'irradiation (F2) (défauts ponctuels liés à la désorientation du réseau). Ces résultats montrant l'amorphisation des monazites observée par MET pour des doses > 2 dpa sont également en accord avec ceux de Meldrum et al. (1997). Cependant, à ma connaissance, cette zone

intermédiaire (B) n'avait jamais été observée auparavant (probablement car l'essentiel des observations MET sont faites en haute résolution quasiment exclusivement!).

Au vu de ces résultats et afin de mieux contraindre le passage entre l'état cristallin et l'état amorphe, pour en particulier préciser le type d'amorphisation (impact direct ou par recouvrement?) nous avons réalisés d'autres irradiations (juin 2010) à plus faibles fluences entre F1 et F3; les coupes FIB destinées aux analyses MET seront préparées d'ici la fin de l'année 2010.

2- Le recuit des monazites.

Le réseau cristallin de la monazite étant connu pour se reconstruire à basse température (e.g. Karioris et al., 1981; Meldrum et al., 1996; 300°C, 20h), les échantillons irradiés (fluence F5) ont été recuits à 3 températures différentes: 120, 200 et 300°C.

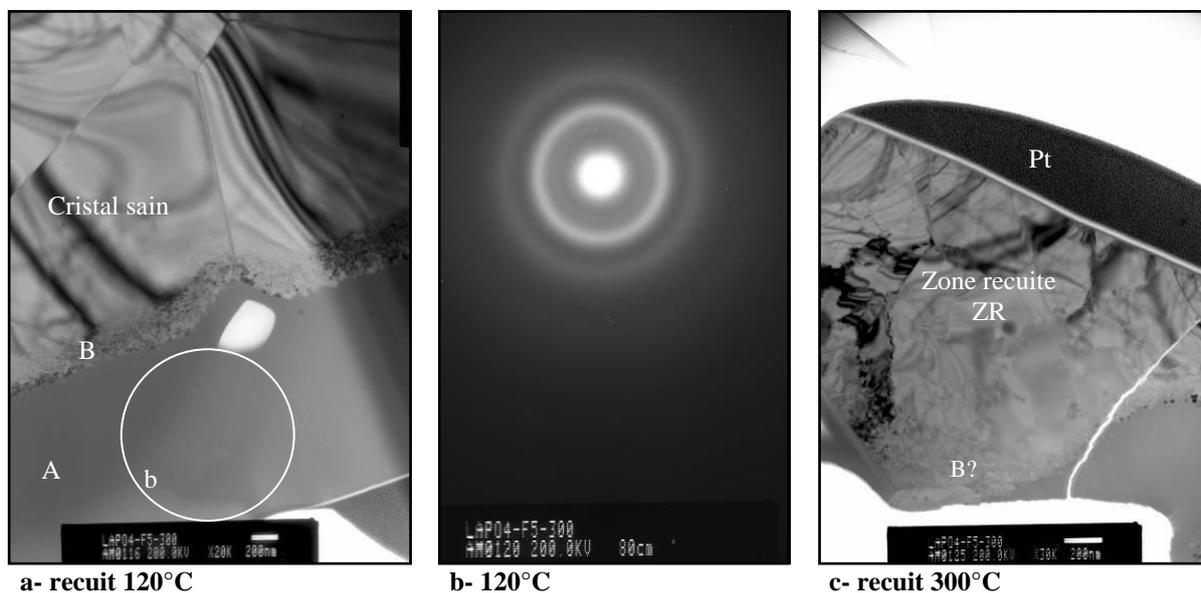


Figure 14. Images MET en champs clairs (a et c) et cliché de diffraction en aire sélectionnée (b) de frittés de monazites LaPO_4 irradiés (a) (b) à une fluence F5 de 79×10^{20} keV/cm^3 puis chauffée à 120°C (a et b) et 300°C (c). Dans le 1^{er} cas les zones amorphes et intermédiaires persistent, à 300°C la zone amorphe (A) a recuit (contrastes de Bragg visibles et gros grains) et la zone intermédiaire (B) semble persister (à vérifier car coupe FIB cassée).

Effectivement, en accord avec ces résultats, la monazite commence à recristalliser à partir de 300°C. Par contre, il semble que seule la zone amorphe recristallise; la zone d'endommagement intermédiaire (B sur la figure 14a) semble encore présente (difficile de conclure de manière certaine, étant donné que la coupe FIB a cassé lors de la préparation).

D'autres préparations et expériences seront menées afin de préciser (1) la température exacte de recuit (entre 200 et 300°C) et (2) si cette température est identique ou non selon le type de défauts observés. En effet, des études précédentes (Seydoux-Guillaume et al., 2002a) ont montré que les défauts de type "intermédiaires" (défauts classiques des monazites naturelles) étaient annihilés à plus

haute température ($>800^{\circ}\text{C}$). La monazite amorphe semble par contre se recristalliser à basse température (cf ci-dessus).

L'autre phénomène intéressant qui témoigne de la facilité de recuit de la monazite amorphe et observé préalablement par Meldrum et al. (1997) est son aptitude à recristalliser très rapidement (< 2 minutes) sous un faisceau électronique. La figure 15 montre une séquence enregistrée en moins de 5 minutes sous un faisceau d'électron (MET-Jeol 2010-LaB₆-200keV). Pour ces recuits "accidentels" je n'ai pas pris soin de noter le courant et j'ai donc prévu d'en refaire sur les nouvelles coupes FIB afin de préciser un peu mieux ces conditions de recuit. Pour information, Meldrum et al. (1997) avaient noté un courant de 0.3 A/cm^2 et observé une recristallisation totale de la zone amorphe en 6 minutes (MET 200 keV-LaB₆ également).

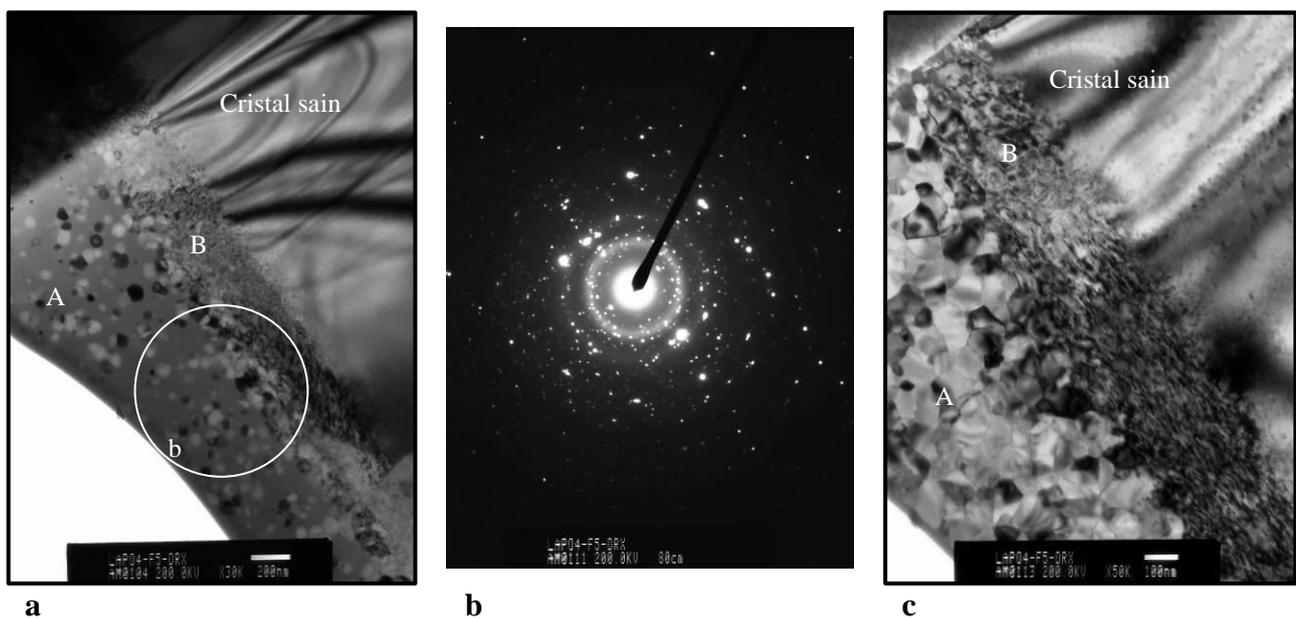


Figure 15. Images MET en champs clairs (a et c) et cliché de diffraction en aire sélectionnée témoignant de la présence d'amorphe (anneaux diffus) et de petits cristaux (b) de frittés de monazites LaPO₄ irradiées (a) (b) à une fluence F5 de $79 \times 10^{20} \text{ keV/cm}^3$. On peut suivre ici une séquence de recristallisation (durée totale d'environ 5 minutes) sous le faisceau électronique (MET 200 keV-LaB₆) de la zone amorphe (A). Notez que la zone contenant des défauts ponctuel (B) est toujours présente lorsque la zone amorphe a elle complètement recristallisé (c).

Le dernier point important sur ces recuits "accidentel" (sous le faisceau électronique) concerne la subsistance des défauts "intermédiaires" (B-liés à la forte concentration de défauts ponctuels dans la monazite); ceci renforce l'idée que l'annihilation de ces défauts nécessite une énergie beaucoup plus importante que celle nécessaire pour recristalliser de l'amorphe. Dans le premier cas il s'agit de "remettre" un réseau cristallin dans un état parfait, "détordre" le réseau, remettre les atomes à leur place, c'est à dire faire diffuser les atomes dans le cristal; phénomène extrêmement lent et demandant des températures très élevées (voir partie 2 sur la diffusion du Pb). Dans le 2^e cas il faut juste donner suffisamment d'énergie pour initier la cristallisation (nucléation) et faire des tout petits cristaux.

3- Comparaisons avec la zirconolite

Les zirconolites ont été beaucoup étudiées pour les mêmes raisons que les monazites (stockage des déchets nucléaires-polycristal SYNROC proposé dans les années 1980 par les américains, en France matrice à l'étude dans le cadre de la loi Bataille...). Pour résumer ce que l'on sait sur les réponses de ce minéral à l'irradiation (non exhaustif) on peut dire que

1. les échantillons naturels sont la plupart du temps complètement amorphes (e.g. Lumpkin et al., 1986; Lumpkin et Ewing, 1988).
2. les températures et doses critiques d'amorphisation dépendent de la masse et de l'énergie de l'ion incident (e.g. Wang et al., 1999); les températures varient de 437°C (1.5 MeV Xe⁺) à 381°C (1 MeV Kr⁺), températures de toutes façons supérieures à celles obtenues dans le cas des monazites; les doses critiques sont de 0.38 dpa (zirconolites dopées au ²³⁸Pu) et varient de 0.7 à 1.3 dpa lors d'irradiations externes (1.5 MeV Kr⁺).
3. la zirconolite passe par une phase de pyrochlore désordonné et cubique puis de structure fluorite désordonnée avant amorphisation (Wang et al., 2000).
4. des zirconolites dopées au ²⁴⁴Cm ou au ²³⁸Pu deviennent amorphes pour une dose de $4.6 \times 10^{18} \alpha/g$ et gonflent de 6% en volume au maximum d'irradiation (Clinard et al., 1984; Clinard, 1986; Deschanel et al., 2006).
5. un changement de coordinence du Ti (passage de 6 à 5) a été observé lors d'irradiation externe (2 MeV Kr⁺) dans la zirconolite amorphisée (Reid et al., 2010) et était déjà observé dans les zirconolites naturellement amorphes (Farges, 1997).

Des protocoles identiques (irradiation, analyses FIB/MET) ont été appliqués pour des frittés de zirconolites ($\text{Ca}_{0.8}\text{La}_{0.03}\text{Nd}_{0.1}\text{Ce}_{0.1}\text{Gd}_{0.03}\text{Zr}_{0.94}\text{Ti}_{1.86}\text{Al}_{0.14}\text{O}_7$) afin de comparer les comportements des 2 matrices vis-à-vis de l'irradiation. Pour les expériences de recuit, les échantillons ont été chauffés à des températures supérieures à la monazite (500, 800 et 1000°C).

Pour l'irradiation à la fluence F2 (0.05 dpa) on observe des résultats similaires à ceux obtenus pour la monazite irradiée à la même fluence: absence d'amorphisation, conservation des joints de grains et présence de défauts ponctuels sur environ 1.2 μm d'épaisseur, dont la concentration semble plus réduite que dans le cas des monazites (réseau moins déformé par l'irradiation).

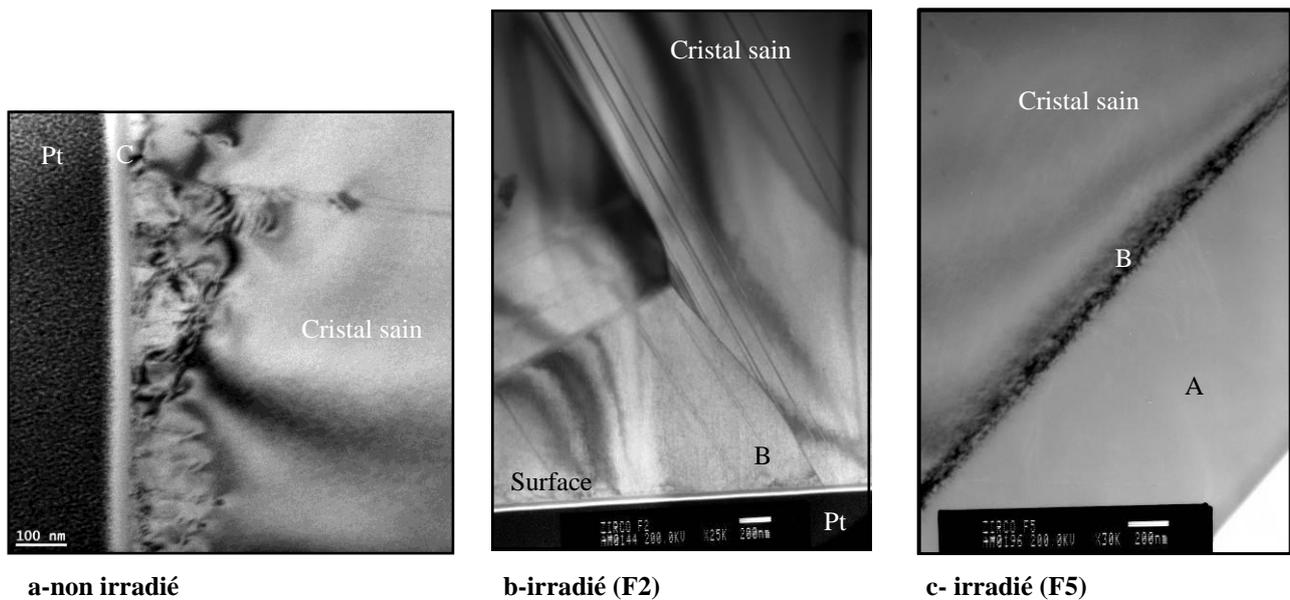


Figure 16. Images MET en champs clairs de frittés de zirconolites saine (a) et irradiées aux fluences F2 (b) et F5 (c)-cf tableau 1. Notez la présence de défauts liés à la préparation FIB sur une centaine de nm en dessous de la surface en partie dus au dépôt de Pt sur l'échantillon. Seul l'échantillon irradié à la fluence F5 est amorphisé (A); dans le cas de F2 on observe seulement une distorsion du réseau (B-contrastes tâchetés identiques à ceux de la monazite). C: carbone; Pt: platine

Pour l'irradiation à la fluence F5 (2.11 dpa) on observe également des résultats identiques à la monazite: présence d'une zone amorphe (1.8 μm d'épaisseur) sans joints de grains; zone intermédiaire avec forte concentration de défauts ponctuels (B) observés sur 200 nm d'épaisseur où le réseau est légèrement désorienté. Autre remarque intéressante: contrairement à la monazite, la zirconolite amorphe est très stable sous le faisceau électronique, ceci même après plusieurs heures d'observations.

Remarque commune à la monazite et la zirconolite: l'existence de la zone intermédiaire entre le cristal non irradié et la zone amorphe (zone B où le réseau est uniquement "tordu", du fait d'une grande concentration de défauts ponctuels) est certainement due au fait que l'énergie déposée dans cette zone n'est plus suffisante pour amorphiser le cristal mais toutefois assez importante pour déformer le réseau (donc au moins $> F2$). Si on regarde les diagrammes de simulation SRIM (exemple, Figure 4e), on doit se situer en fin de parcours des ions, (partie descendante de la courbe de Gauss).

Les expériences de recuits, effectués à des températures bien supérieures à celles des monazites, montrent qu'il faut atteindre des températures de l'ordre de 800°C avant de commencer à recristalliser la zirconolite amorphe (Figure 17). A 800°C la zone amorphe a commencé à recristalliser (contrastes de Bragg visibles en champ clair, apparition de tâches de diffraction dans le cliché d'amorphe) et ne le sera complètement qu'à 1000°C (formation de cristaux à l'équilibre textural-figure 17c). Les défauts "intermédiaires" (B sur les figures 16 et 17) restent stables jusqu'à 800°C (à 1000°C ils semblent avoir disparus); au bout d'une heure à 800°C ils sont encore visibles

(Figure 17b) ce qui est en accord avec les résultats obtenus sur monazites (Seydoux-Guillaume et al., 2002a) et renforce encore l'idée que ces défauts nécessitent beaucoup plus d'énergie que celle nécessaire à l'amorphe pour cristalliser.

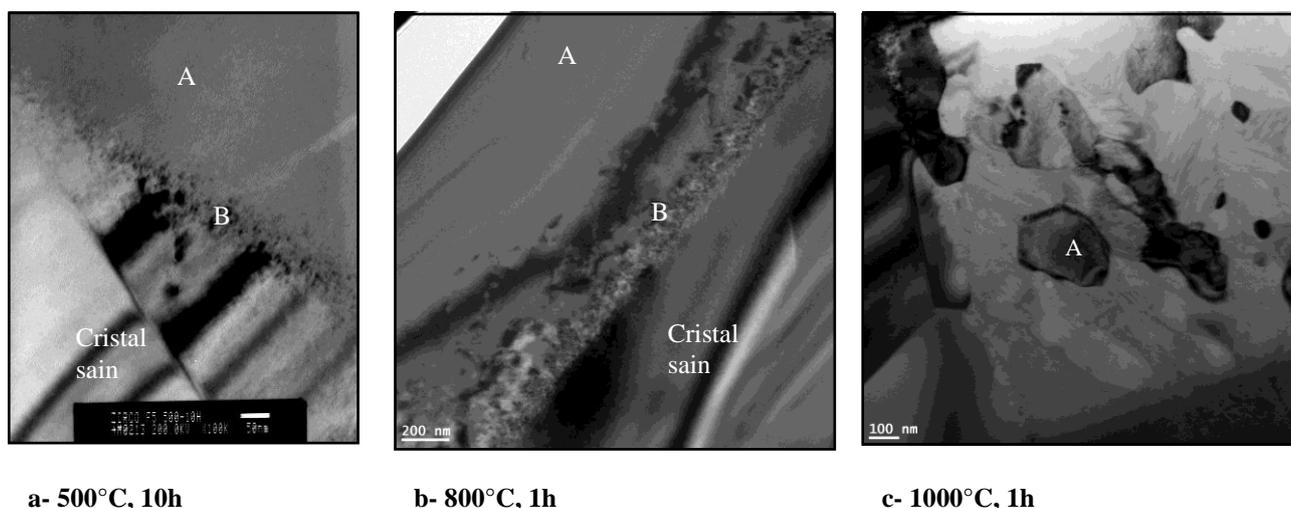


Figure 17. Images MET en champs clairs de frittés de zirconolites irradiées à la fluence F5 (cf tableau 1) puis recuits à 500°C, 10h (a), 800°C, 1h (b) et 1000°C, 1h (c). Notez la cristallisation de la zirconolite amorphe dès 800°C (contrastes de Bragg visibles) et se terminant à 1000°C; les défauts "intermédiaires" restent stables jusqu'à 800°C inclus. Rq: la zirconolite ne recristallise pas sous le faisceau électronique.

Les derniers résultats (caractérisations MET/FIB des frittés irradiés et recuits) sur ces expériences d'irradiation et de recuit de monazites et zirconolites sont récents; il reste encore à inclure les dernières expériences d'irradiation réalisées en juin 2010 afin de finaliser les études dans des publications.

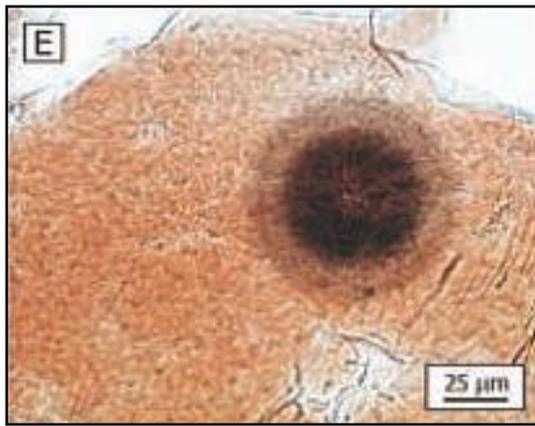
Ensemble des publications se rapportant au sujet:

- V. Picot, X. Deschanel, S. Peugeot, B. Glorieux, A.M. Seydoux-Guillaume, and R. Wirth (2008) Ion Beam Radiation Effects in Monazite. *J. Nucl. Mater.*, 381, 290–296.
- Montel J.M., Glorieux B., Seydoux-Guillaume A.M., and Wirth R. (2006). Synthesis and sintering of a monazite-brabantite solid solution ceramic for nuclear waste storage. *J. Phys. Chem. Solids*, 67, 2489-2500.
- Deschanel X., Magnin V., Peugeot S., Caraballo R., Seydoux-Guillaume A-M., Glorieux B., et Dacheux N. (2010) Radiation effects in monazite ceramics. E-MRS 2010 Symposium N, Strasbourg, June 2010. Poster.
- Seydoux-Guillaume AM, Deschanel X, Picot V, Glorieux B, and Peugeot S. (2009). FIB/TEM study of ion beam radiation effects in monazite (LaPO₄) ceramic. MAPT 2009, Edinburgh. Conference
- Picot V., Deschanel X., Peugeot S., Glorieux B., Seydoux-Guillaume A. M. Gold and Helium irradiation effects in Monazite LaPO₄, Proceedings, ATALANTE 2008, May 19-23, 2008, Montpellier, Fr. Poster.
- Glorieux B., Picot V., Deschanel X., Montel J.M., Delaunay F., Seydoux-Guillaume A.M., Peugeot S., Desgardins P. and Matecki M. Investigation of Monazite and Brabantite matrices in view of actinides conditioning. E-MRS 2006 Spring Meeting, Symposium N, Nice, June 2006. Poster.

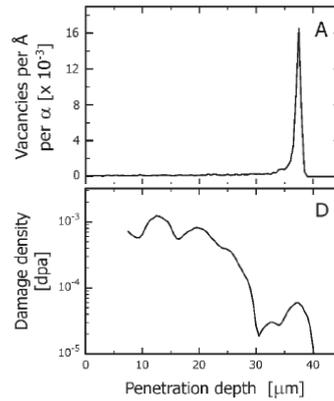
Les dégâts collatéraux ou l'irradiation des minéraux hôtes.

Jusqu'à présent, l'essentiel des études ont porté sur les minéraux porteurs de la radioactivité (par opposition aux minéraux hôtes-non radioactifs): zircon (Ewing et al., 2003), monazite (Ewing et al., 2002; Meldrum et al., 1998; Seydoux-Guillaume et al., 2002a; 2003; 2004, 2007), sphène (Lumpkin et al., 1991; Farges, 1997, Zhang et al, 2002), pyrochlore et zirconolite (Lumpkin et al., 1986; Lumpkin et Ewing, 1988; Farges et al., 1993; Farges, 1997), apatite (Ouchani et al 1997), et groupes de la thorite (Lumpkin et Chakoumakos, 1988; Farges et Calas, 1991; Seydoux-Guillaume et al., 2007). Cependant, dans les minéraux hôtes non-radioactifs, les dégâts d'irradiation n'ont été que rarement étudiés. Ils se traduisent la plupart du temps par la présence d'auréoles concentriques ou " halos pléochroïques", très connus par les pétrographes qui les utilisent pour déterminer la présence de minéraux radioactifs dans les roches plutoniques ou métamorphiques (Figure 1). De nombreuses études ont été réalisées sur les minéraux argileux (kaolinite, montmorillonite, smectite...) avec implications directe pour les problèmes de stockage des déchets radioactifs en domaine argileux (voir la synthèse dans Alard et Calas, 2009 et références citées). Les techniques d'analyses utilisées sont essentiellement de la spectroscopie (EXAFS, RPE, FTIR...) et les études ne s'intéressent pas non plus aux interfaces entre les minéraux radioactifs et non-radioactifs (puisque en général les échantillons sont sous forme de "poudres").

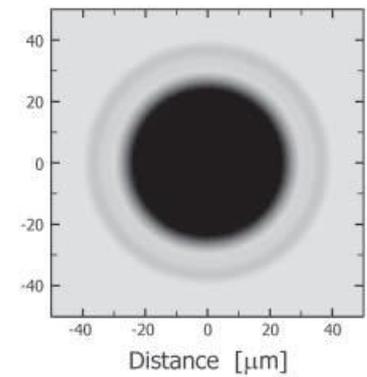
On sait depuis une centaine d'année (Mügge, 1907; Joly, 1907) que les halos pléochroïques autour des inclusions de minéraux radioactifs sont liés à la radioactivité. Depuis lors, des études sur ces halos ont été régulièrement publiées, en particulier entre les années soixante-dix et quatre-vingt-dix (Gentry, 1973; 1974; Owen, 1988; Odom et Rink, 1989; Meunier et al., 1990). Récemment, seuls deux articles traitent de ces radiohalos, dans la biotite (Nasdala et al., 2001) et dans les chlorite et cordiérite (Nasdala et al., 2006). Ces études ont montré que les radiohalos sont créés par les particules α et correspondent uniquement à des modifications des caractéristiques optiques du minéral hôte; les différentes énergies des particules α expliquent les différences de taille des halos (Figure 18 a-c). En outre, ces auteurs ont mis en évidence des dégâts importants (c'est-à-dire présence d'une zone amorphe) à l'interface, dans la cordiérite, uniquement à 10 nanomètres de l'inclusion radioactive (Figure 18d, f), et les ont attribués aux noyaux de recul. Au contraire, dans le halo pléochroïque lui-même la cordiérite est parfaitement cristallisée (Figure 18e).



a- LPA



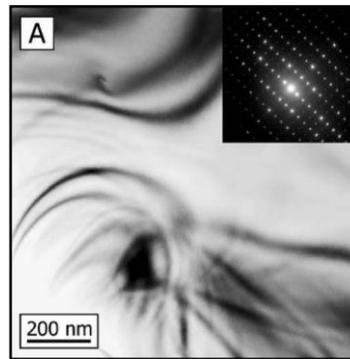
b- SRIM



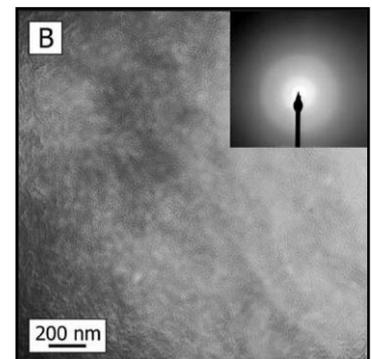
c- Représentation (MATLAB)



d- LPA



e- MET



f- MET

Figure 18: a- Halo autour d'une inclusion de monazite (8 μ m). Notez l'anneau externe correspondant à l'émission d'une particule α de 8.376 MeV (désintégration de ^{212}Po). b- calcul de la concentration de défauts (SRIM) dans le halo avec la distribution de lacunes produites par α de 8.376 MeV (A) et l'intégration de l'ensemble des défauts ponctuels formés dans le halo (D) avec sa représentation graphique dans MATLAB c- Observations MET effectuées dans le halo pléochroïque d- dans la partie jaune à 25 μ m de l'inclusion de monazite.e- le minéral hôte (cordiérite) est cristallin et à 10 nm de l'inclusion (f) il est amorphe. a-c (Nasdala et al., 2001)- d-e (Nasdala et al., 2006)

Dans deux articles assez récents publiés en 2003 et 2007 (Seydoux-Guillaume et al., 2003; 2007) nous avons déjà observé ce genre d'endommagement au voisinage de minéraux radioactifs grâce au couplage FIB-MET (Focused Ion Beam- Microscopie Electronique en Transmission). Dans la première étude, à l'interface monazite-quartz; dans ce cas, la zone amorphe mesurait ~ 150 nm de large. Dans le second papier, les observations MET montrent également l'absence de contact direct entre monazite et silicate de thorium (Figure 9A); on observe aux joints de grains une zone amorphe enrichie en Fer. Celle-ci s'est formée sans doute suite à l'amorphisation des joints de grains sous l'effet de l'irradiation produite par la désintégration α de U et Th. Il est envisageable que par la suite cette zone plus fragile ait pu favoriser la circulation de fluides (riches en Fer).

La quasi-totalité des radiohalos étudiés jusqu'à présent étaient identifiés du fait des modifications des caractéristiques optiques des minéraux entourant la source radioactive (voir ci-dessus). Dans le cas où la roche contient des minéraux très radioactifs (uraninite, thorianite, euxénite, thorite...), on peut observer de très larges (20-30 μ m) "couronnes réactionnelles" remplies

d'autres minéraux (Figure 19-dans le diopside-cpx). Dans certains cas le halo est quasiment inexistant (Figure 19, dans la calcite-Cc).

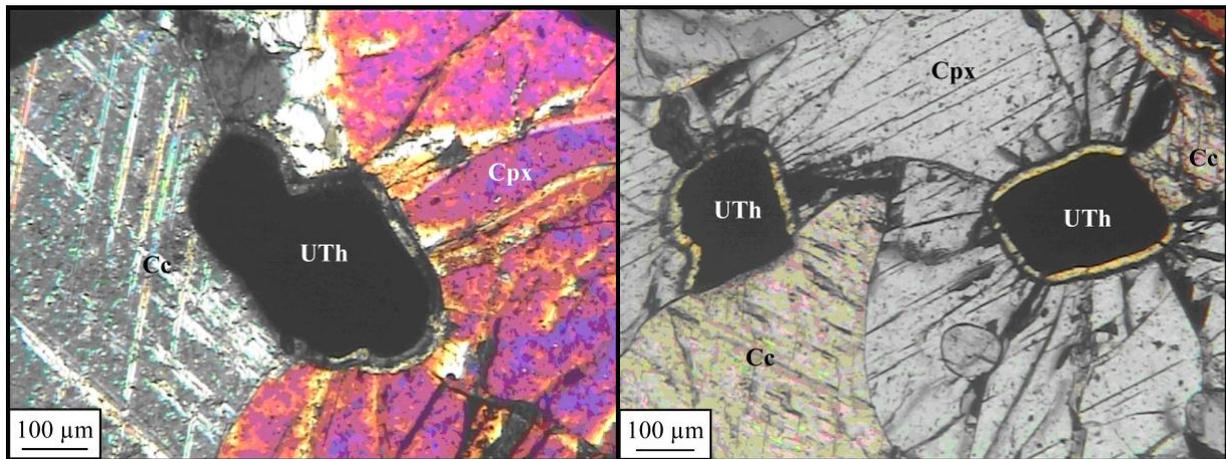


Figure 19: Image au microscope optique de 2 exemples de radiohalos dans les skarns de Tranomaro (Madagascar). Notez la présence de fractures radiales autour des cristaux d'uranothorianites (UTh) dans le diopside (Cpx), et la différence entre le halo du diopside (Cpx) et de la calcite (Cc). La couronne réactionnelle dans le Cpx est d'environ 25 µm de large. D'après Seydoux-Guillaume et al. (2009a).

En 2009, nous avons publié (Seydoux-Guillaume et al., 2009a) une étude très détaillée sur les effets de l'irradiation liée à la présence d'uranothorianite (UTh) sur des calcites (Cc) et des pyroxènes (Cpx) dans des skarns de Tranomaro (Madagascar). Cette étude avait l'intérêt d'allier (1) une approche de microscopiste (MO, MEB, FIB/MET) - caractérisation des minéraux en lame mince (figure 19) permettant une étude *in situ* et en contexte, caractérisations aux interfaces des différents assemblages, à (2) une approche de simulation (avec le logiciel SRIM) des effets des particules émises sur les différents minéraux. Contrairement aux études précédentes de la littérature, celle-ci ne concernait pas les phases argileuses et s'intéressait directement au contact, aux interfaces entre les différents protagonistes (couple minéral radioactif/minéral non radioactif).

Cette étude a fait apparaître des structures complexes à l'interface entre les minéraux radioactifs (Uranothorianite) et non radioactifs, minéraux hôtes, (calcite et diopside). La partie endommagée dans le diopside (CPX) a recristallisé en un mélange d'argile et de calcite secondaire pour former cette large couronne réactionnelle (Figures 19 et 20). Contrairement aux observations à l'échelle microscopique sur l'interface calcite (CC₁)/ Uranothorianite (UTh) (figures 19; 20B), les observations à l'échelle nanométrique montrent qu'il n'y a pas de contact direct entre ces 2 minéraux. De CC₁ à UTh (Figure 20D), il existe: (1) une large (~ 200-300 nm) zone amorphe (A), enrichie en U, Th et Ca, mais sans Si; (2) une "chaîne" (B) de petits (~ 20 nm) cristaux de ThO₂, et (3) une autre zone amorphe (C) qui, contrairement à la zone A, est enrichie en Si. La présence de minéraux hydratés (smectite) et de carbonates (calcite) dans la zone de réaction et dans les fissures, la présence d'inclusions riches en plomb dans la calcite secondaire, l'abondance d'inclusions fluides dans la calcite poreuse, la dissociation de U et Th dans la zone entre calcite/UTh, et la présence

d'une "chaîne" de ThO₂ le long de l'interface, sont de fortes indications de recristallisation par un fluide de basse température et sont directement liés aux transferts des éléments radioactifs dans l'environnement.

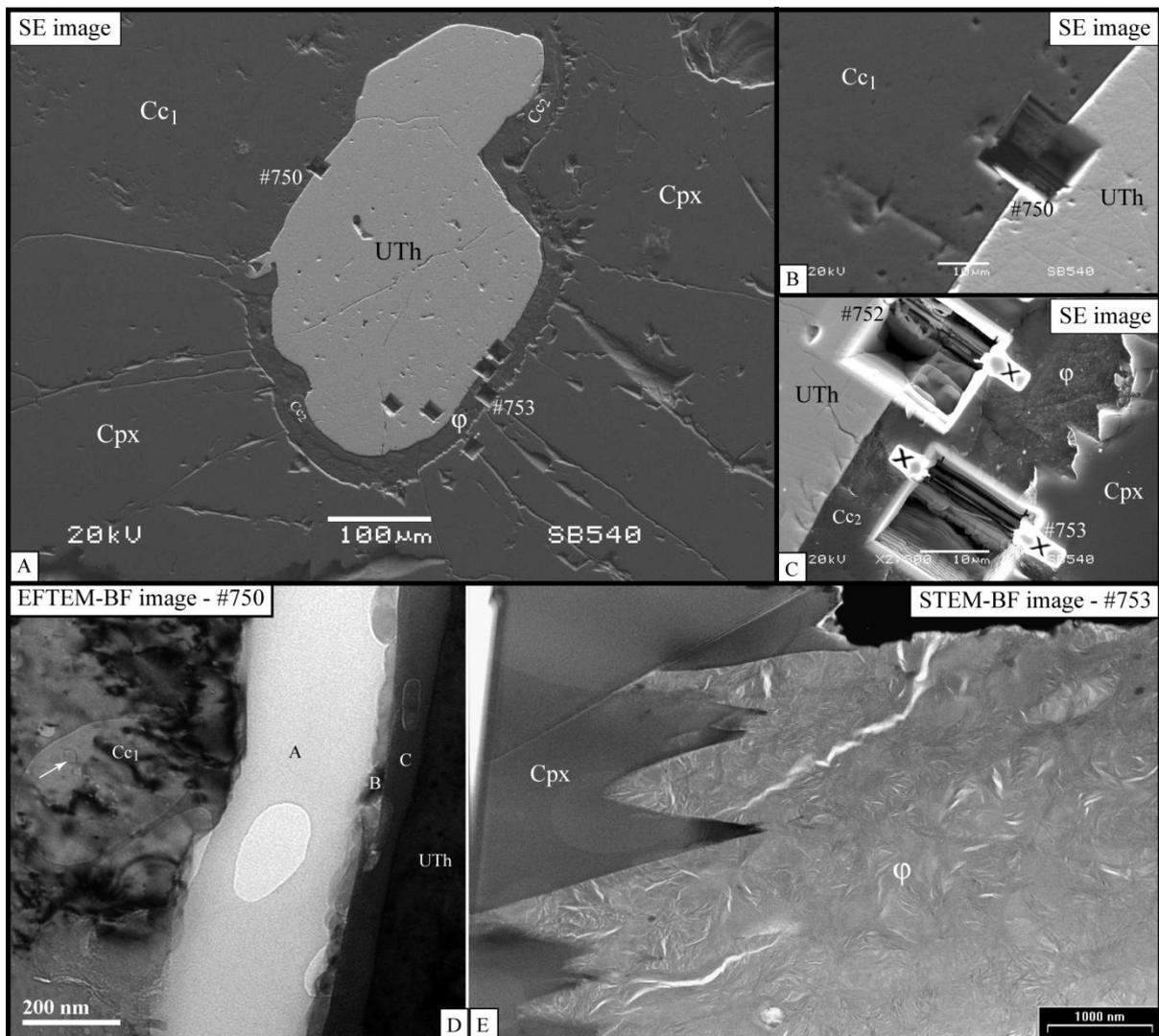


Figure 20: Images MEB de l'interface UTh / Cpx + Cc de la figure 2 (A-C). Images MET des joints de grain Cc₁-UTh et Cpx-φ. Notez la présence d'une zone amorphe (~200 nm) entre Cc₁ and UTh. D'après Seydoux-Guillaume et al.,(2009a)

Les simulations atomistiques effectuées avec le logiciel SRIM (Figure 21) ont nécessité certaines corrections (voir détails dans la figure 22) afin d'être adaptées aux cas naturels complexes où l'on simule l'ensemble des désintégrations des 3 chaînes de l'uranium et du thorium (²³⁸U, ²³⁵U et ²³²Th). Elles ont ensuite été utilisées pour calculer les effets des noyaux de recul et des particules α de ces 3 chaînes dans les divers minéraux mis en jeu (UTh, Cpx et Cc), et ont confirmé les observations réalisées par MET.

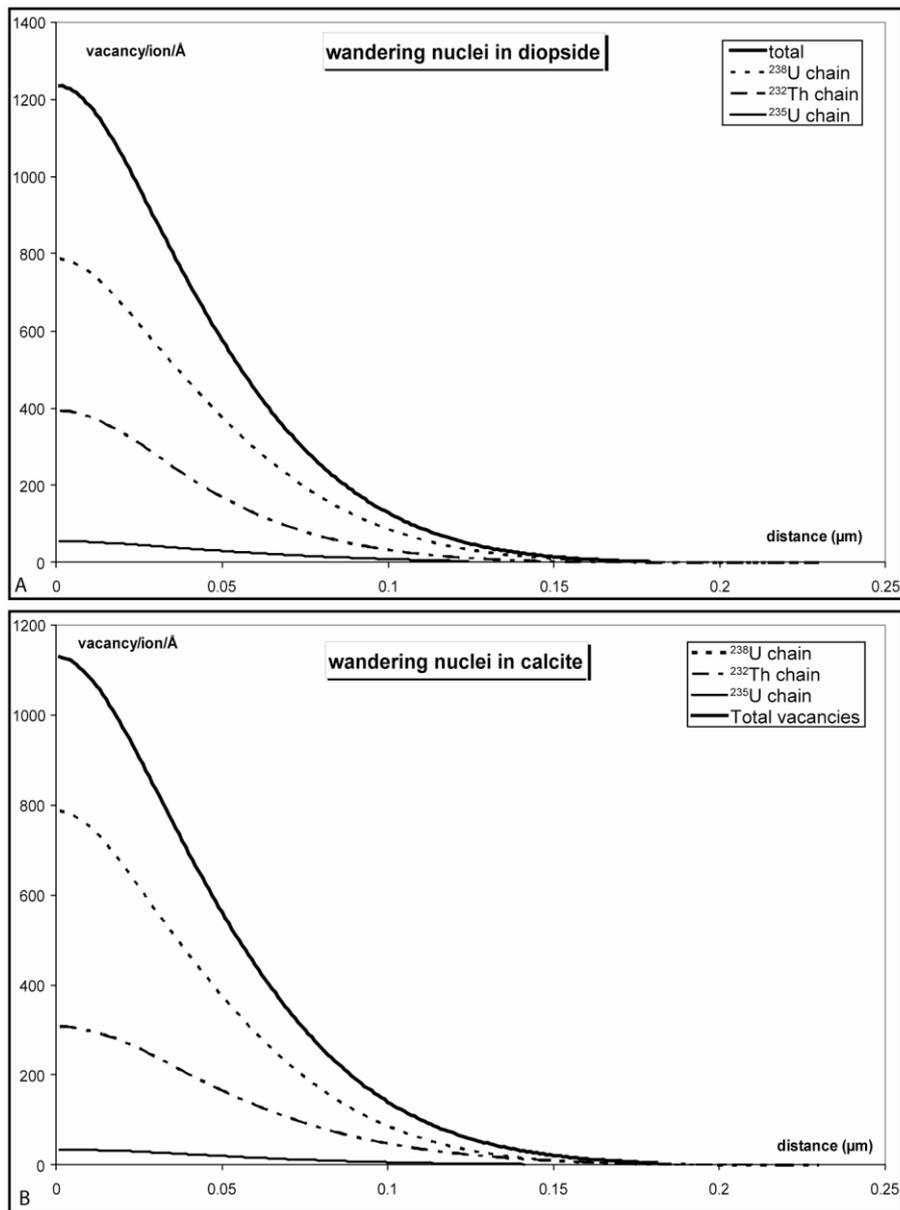


Figure 21: Courbe de distribution spatiale des lacunes créées dans le diopside (A) et la calcite (B) par les noyaux de reculs baladeurs. D'après Seydoux-Guillaume et al.,(2009a).

La zone réactionnelle de 30 µm environ correspondrait à une zone d'endommagements induits par les particules α . La couche totalement amorphe à l'interface Cc-UTH (~ 200 nm) aurait été formée par les noyaux de recul, en prenant en compte les "ions baladeurs" (Figure 22), ce qui a pour effet de multiplier par 3 la taille de la zone endommagée (Figure 21).

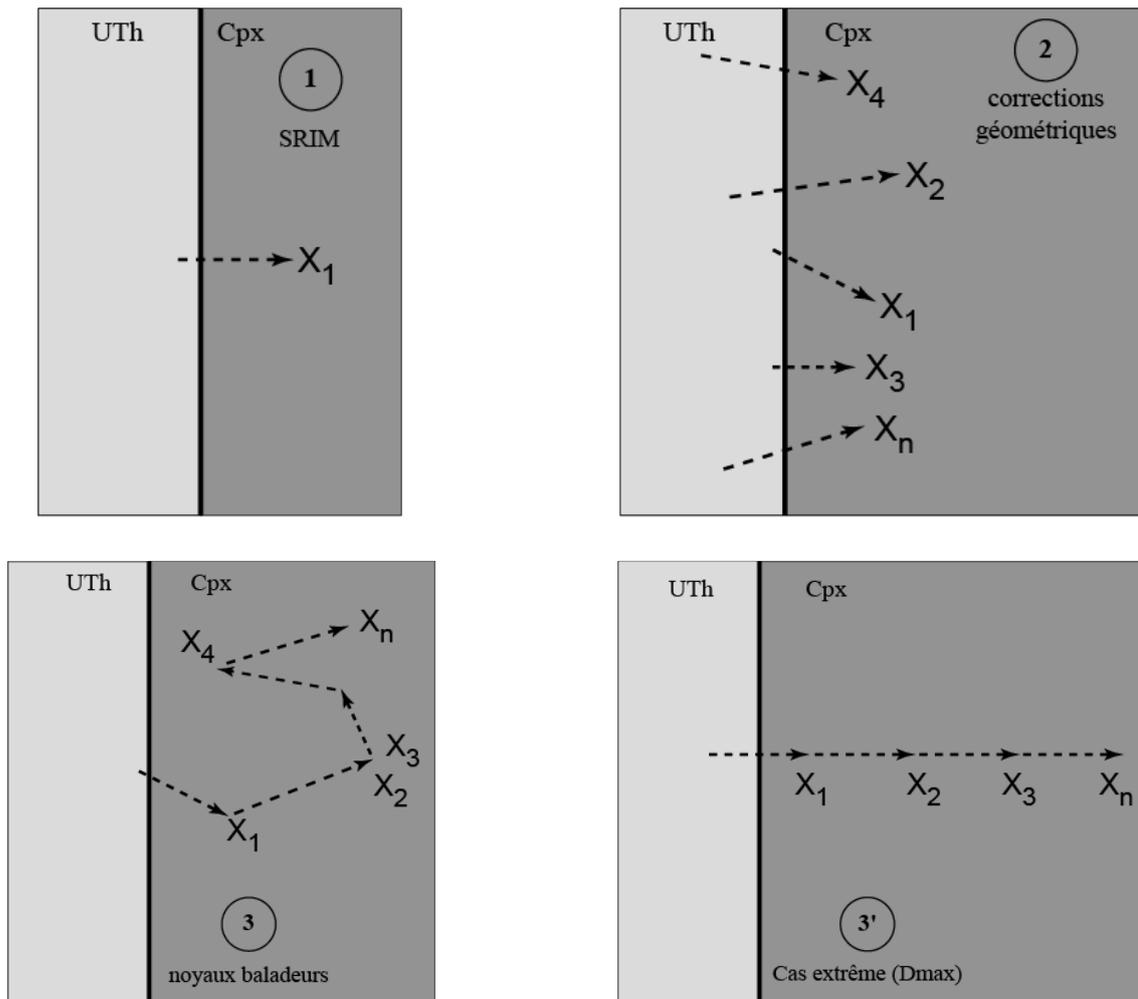


Figure 22: Représentations schématiques pour expliquer les différentes corrections effectuées pour les calculs avec le logiciel SRIM (voir Seydoux-Guillaume et al., 2009a). 1- Ce que simule réellement SRIM: l'émission d'1 particule dans 1 seule direction. 2- correction géométrique nécessaire: dans le cas naturel on a émission de particules selon des directions aléatoires et sur $\frac{1}{2}$ volume émetteur. 3- correction des noyaux baladeurs: succession des désintégrations dans une chaîne, par opposition à l'émission d'une seule particule (cas des irradiations artificielles créées par bombardement ionique). 4- le cas extrême: lorsque toutes les désintégrations de la chaîne se succèdent dans la même direction.

Cette étude a amené à se poser un certain nombre de questions et en particulier, quelques points ont besoin d'être explorés:

1. les conclusions de cette étude se fondent sur une étude détaillée des structures autour d'un seul grain d'uranothorianite; la représentativité de la zone étudiée peut être légitimement remise en question. De nombreuses caractéristiques observées autour de ce grain, telles que les fractures radiales, la présence d'une couronne réactionnelle le long du joint diopside-uranothorianite, et la présence d'une couche poreuse le long du joint calcite-uranothorianite, sont visibles dans l'ensemble de la lame mince ainsi que dans tous les échantillons de la même roche. Les observations à l'échelle nanométrique, comme la présence d'une zone amorphe le long du joint calcite-uranothorianite ou la présence de cristaux de ThO_2 , de forme et de taille régulières,

réalisées par couplages FIB/MET ne pouvant pas être facilement multipliés sur toute la lame mince, sont en accord avec les simulations et semblent être des caractéristiques générales de cet échantillon. Des observations similaires ont par ailleurs été signalées dans d'autres études (Nasdala et al., 2006; Seydoux-Guillaume et al., 2003; 2007; Seydoux-Guillaume, non publié). Il reste donc à confirmer avec d'autres échantillons que ces observations sont à caractère général dans les roches à minéraux radioactifs (voir dernière partie du mémoire; perspectives avec l'étude des échantillons de Norvège [campagnes réalisées grâce à un PHC AURORA 2007-2008 en collaboration avec B. Bingen, Trondheim, Norvège], collaboration avec V. Procházka, Prague, République Tchèque).

2. le modèle SRIM fourni plusieurs contraintes. Ce logiciel a l'avantage d'être le programme le plus sophistiqué disponible pour les non-spécialistes, cependant il présente quelques limites. Par exemple, il considère que tous les matériaux sont amorphes et isotropes; il néglige donc l'effet d'orientation des structures cristallines. C'est pour cette raison qu'il est essentiel de réaliser des expériences pour tester les effets de l'orientation, surtout dans le cas de minéraux très anisotropes comme le diopside, vérifier et s'il est besoin, améliorer les modèles. SRIM comporte également une base de donnée d'énergies de liaisons, dont l'utilisateur se sert pour les simulations; cependant, aucune donnée expérimentale n'est disponible sur la plupart des minéraux. C'est un 2^e point essentiel qu'il sera possible de déterminer grâce aux expériences d'irradiation. (voir perspectives)
3. la caractérisation des échantillons a montré qu'il était très difficile d'attribuer un effet à l'irradiation ou à l'altération ou aux deux. Notamment, les formes des courbes de distribution des défauts créés par les noyaux de recul (Figure 21) se terminent de façon progressive alors que les interfaces réactionnelles sont très nettes (Figure 20), contrairement aux interfaces observées sur les irradiations artificielles de frittés monazites (voir avant). Une comparaison directe avec des irradiations artificielles (uniquement) permettra de préciser le poids de ce processus dans le cas naturel et également de prendre en compte l'effet du débit de dose, très différent (élevé) dans les irradiations artificielles.

Les autres conséquences des dégâts d'irradiation doivent être encore évaluées. En effet, dans les roches, ces zones mal cristallisées ou amorphes (minéraux radioactifs, minéraux hôtes et joints de grains), pourraient être des zones de faiblesse pouvant devenir des lieux d'entrée/sortie et d'action des fluides géologiques. Le gonflement, induit par l'irradiation et l'amorphisation des

minéraux, semblerait être à l'origine des fractures (fractures radiales autour des inclusions radioactives), qui seraient une voie royale permettant aux fluides de pénétrer la roche et de favoriser l'altération (voir perspectives).

Ensemble des publications se rapportant au sujet:

Seydoux-Guillaume A.M., Montel J.M., Wirth R., and Moine B. (2009a). Radiation damages in diopside and calcite crystals from uranothorianite inclusions. *Chem. Geol.* 261, 318-332.

Seydoux-Guillaume A.M., Wirth R., and Ingrin J. (2007). Contrasting response of ThSiO_4 and monazite to natural irradiation. *Eur. J. Mineral.*, Vol. 19, 7-14.

Seydoux-Guillaume A.-M., Montel J.-M, and Wirth R. (2008). The use of FIB/TEM for the study of radiation damage in radioactive/non-radioactive mineral assemblages. EMC 2008 (Electron Microscopy Congress), Aachen. Poster

Seydoux-Guillaume A.M., Montel J.M., Moine B. and Wirth R. (2007) Radiation damages in calcite and diopside crystals surrounding thorianite, *Frontiers in Mineral Sciences*, 26-28 June 2007, Cambridge. Conference

Seydoux-Guillaume A.-M., Montel J.-M. and Wirth R. (2005). TEM study of thorite inclusions in monazite: a different behaviour to natural irradiation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69 (10): A32-A32 Suppl. S MAY 2005. Poster.

"Les dessous de la Terre - Effets de la radioactivité sur les roches". 2009, *une année avec le CNRS en Midi-Pyrénées*. Page 41.

DEUXIEME PARTIE:

COMMENT LES DEGATS D'IRRADIATION

INTERFERENT SUR CERTAINS PROCESSUS?



Dans cette partie je m'intéresserai au rôle des dégâts d'irradiation dans les changements des cinétiques de divers processus physiques essentiels pour l'interprétation des âges en géochronologie [(U-Th)/Pb mais également (U-Th)/He et traces de fission]. Le but n'étant pas de faire une revue bibliographique complète sur tout ce qui concerne cette problématique, j'ai choisi de focaliser cette partie sur 2 processus, diffusion et dissolution, 2 éléments, Pb et He et les minéraux les plus couramment utilisés en géochronologie (zircon, monazite et apatite).

Influence des dégâts d'irradiation sur les cinétiques de diffusion.

La diffusion est l'un des paramètres à prendre en compte lorsque l'on veut interpréter des âges, ceci quelle que soit la méthode. En U-Pb la perte de Pb ou d'U (ou d'un descendant des chaînes de l'U) par diffusion provoquant par la même l'ouverture du système isotopique aurait comme conséquence de fausser l'âge mesuré. Il en sera de même pour le système (U-Th)/He. Enfin, de la cicatrization des traces de fission résulteront des âges trop jeunes. De manière générale, la diffusion d'un élément dans un minéral donné va dépendre essentiellement de la température; les cinétiques de diffusion des éléments seront donc régis par les lois classiques de diffusion volumique (Loi de Fick, Cranck, 1975) et seront extrêmement lentes.

1. Dans le cas de la monazite, j'ai participé à 2 études, parties intégrantes de la thèse d'Emmanuel Gardès (encadrée par J.M. Montel et O. Jaoul - soutenue le 28 juin 2006), qui concernaient la diffusion du Pb dans ce minéral; la première considérait l'échange $Pb + Th \Leftrightarrow Nd$ (Gardès et al., 2006) et la 2^e l'échange $Pb \Leftrightarrow Ca$ (Gardès et al., 2007) dans une monazite synthétique $NdPO_4$. L'originalité de cette étude fut d'utiliser, en plus de la technique classique de mesure de diffusion (RBS), la mesure des coefficients de diffusion par MET avec préparation de l'échantillon par FIB. L'utilisation du couple FIB/MET permet à la fois de mesurer des profils de diffusion, dont les résultats sont parfaitement en accords avec ceux obtenus par RBS, et de visualiser les nanostructures au niveau de la zone de diffusion (Figure 23). Les résultats montrent qu'il y a co-diffusion de Th et Pb avec diffusion en sens inverse de Nd (Figure 23A) et que la cristallisation s'est faite de façon épitaxiale avec formation de quelques dislocations pour accommoder la structure cristalline (Figure 23A et B). Les coefficients de diffusion sont très faibles ce qui implique que la remise à zéro du système U-Th-Pb par diffusion ne peut être possible que pour des températures très élevées (>800°C) et des temps très longs (> âge de la terre). Dans les conditions crustales elle est en fait quasi-impossible (conclusion identique aux résultats issus de mesures de diffusion du Pb dans des monazites naturelles par SIMS; McFarlane et Harrison, 2006). Les résultats obtenus sur le couple Pb-Ca dans la 2^e étude sont totalement en accord avec cela.

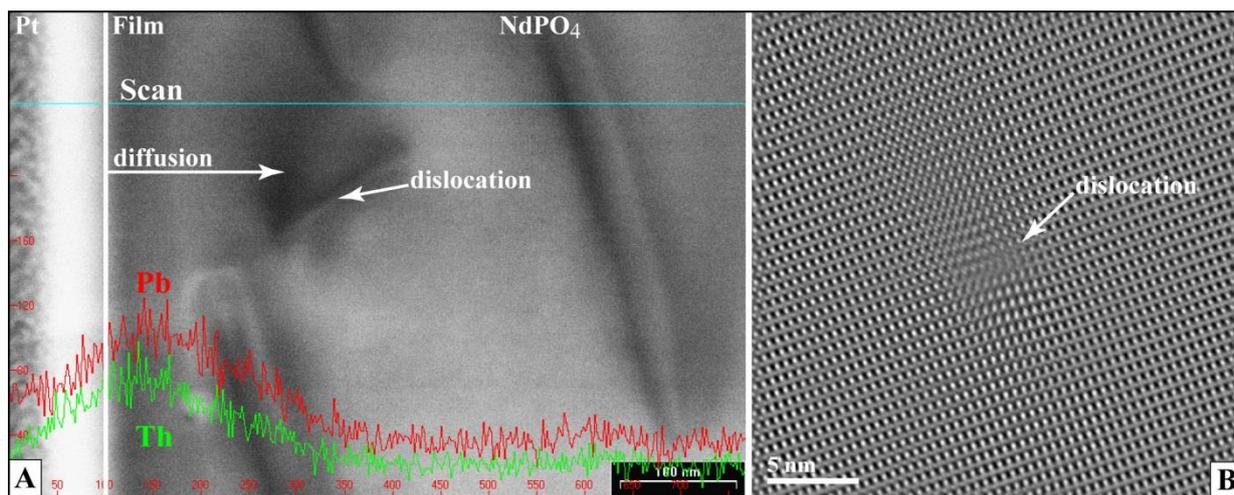


Figure 23: Photos MET d'une coupe FIB réalisée dans un monocristal de monazite NdPO₄ recouvert d'un film de NdPbThPO₄. **A:** Image MET en mode STEM. On observe après chauffage à 1400°C la diffusion de Pb et Th à l'intérieur de NdPO₄ (par diffusion Pb + Th ⇌ Nd). Notez la présence de dislocations, probablement formées lors de la cristallisation du film pour accommoder le réseau cristallin. **B:** Transformée de Fourier d'une image en haute résolution de la bordure du cristal montrant une cristallisation épitaxiale de NdPbThPO₄ sur NdPO₄ (parfaite correspondance des rangées atomiques avec simplement quelques dislocations, dont une est bien visible sur cette image).

La monazite n'étant pratiquement pas affectée par les dégâts d'irradiation (de U et Th), la diffusion ne sera pas un paramètre critique dans la remis à zéro (partielle ou totale) de ses chronomètres, contrairement à la dissolution (cf. Teufel et Heinrich, 1997; Seydoux-Guillaume et al., 2002b). Au contraire, pour son "concurrent" zircon, connu pour avoir un comportement à l'irradiation diamétralement opposé (voir avant), ce processus pourra avoir des conséquences importantes sur les comportements des chronomètres et donc sur l'ouverture des systèmes U-Pb. Les expériences pour mesurer des coefficients de diffusion du Pb dans les zircons furent très nombreuses et les résultats très disparates (10 ordres de grandeurs de différence selon les études qui s'étalent entre 1970 et 2001 – cf revue dans Cherniak et Watson, 2003). Certaines des ces différences sont directement liées à la réponse très particulière du zircon à l'irradiation (e.g. amorphisation, décomposition lors du recuit). En particulier les mesures réalisées par Cherniak et al. (1991), sur des zircons dans lequel le Pb avait été implanté par irradiation externe, ont données des valeurs de coefficients de diffusion très supérieures, du fait de la présence de dégâts d'irradiation dans le zircon. Contrairement à la monazite et aux zircons cristallins, il est donc fort possible d'avoir des pertes de Pb par diffusion dans le cas où les zircons ont accumulé suffisamment de dégâts d'irradiation, c'est-à-dire des zircons d'âge > 1Ga, de 100 ppm d'U, étant resté assez longtemps à basse température (<300°C) (Cherniak et Watson, 2003).

2. Si l'on s'intéresse maintenant au cas du système (U-Th)/He, c'est-à-dire à la diffusion de l'He dans des minéraux plus ou moins affectés par les dégâts d'irradiation, on distingue différents comportements selon le minéral. Dans l'apatite, minéral connu comme la monazite pour recuire ses défauts à très basse température, les cinétiques de diffusion sont variables. Pour des températures de

recuit supérieures à 300°C (Farley, 2000), un recuit des défauts d'irradiation a pour conséquence d'augmenter la diffusivité de l'He dans ce minéral. Au contraire, d'autres auteurs (Shuster et al., 2006; Farley, 2007; Gautheron et al., 2009) ont montré que la présence de défauts d'irradiation dans ce même minéral aura pour effet de piéger l'He; ceci aura pour conséquence d'en augmenter la rétention et de diminuer sa diffusivité. Ces phénomènes expliquent l'obtention d'âges (U-Th/He) trop vieux (Shuster et al., 2006) notamment par rapport aux âges obtenus sur traces de fission. Dans le cas où le minéral est très sensible à l'irradiation ou plutôt ne guérit pas ses défauts à basse température (e.g. zircon, sphène) plusieurs études montrent qu'à forte dose d'irradiation, dans le cas de zircons ou sphène amorphes ou partiellement amorphes, les défauts d'irradiation favorisent le transport de l'He par diffusion (Hurley, 1952), et la diffusivité de l'He augmente. Cependant dans le cas du zircon, (ou de phosphates à structure zircon comme par exemple le xénotime; Farley, 2007), plusieurs études ont montré la forte dépendance de la diffusivité de l'He avec la température et l'orientation cristallographique. En dessous de 380°C (et donc à fortiori en dessous de la température de fermeture ~180°C; Reiners et al., 2004), la diffusion de l'He est très anisotrope et beaucoup plus rapide selon l'axe c (Reich et al., 2007; Reiners et al., 2004). Au-delà de cette température, la diffusion de l'He redevient isotrope. Ces résultats peuvent avoir des conséquences importantes lors de l'interprétation géologique des âges. Enfin, il faudrait également prendre en compte les dégâts d'irradiation du zircon; ceux-ci en cassant les chaînes de l'axe c vont modifier cette continuité de canal de diffusion préférentiel responsable de l'anisotropie et encore perturber la diffusivité de l'He (Reich et al., 2007; Farley, 2007). Tous ces résultats remettent donc en cause les notions de température de fermeture (Dodson, 1973), l'état structural du minéral ayant énormément d'importance quant à la diffusivité de certains éléments. Cette notion est par ailleurs déjà bien remise en questions pour certains systèmes et minéraux (U-Pb; monazites et zircons), notamment parce qu'il existe des mécanismes beaucoup plus efficaces que la diffusion pour "ouvrir" les systèmes isotopiques (cf partie suivante: l'intervention des fluides).

3. Les traces de fission spontanées sont essentiellement liées à la fission de ^{238}U , dont la période de demi vie, bien que déjà énorme (1 million de fois plus grande que pour la désintégration α de ce même isotope), reste tout de même 4 à 6 ordres de grandeurs plus petite que celle du ^{232}Th ou du ^{235}U . Bien qu'ayant la même aptitude que l'apatite, à se "réparer" à basse température et donc un fort potentiel pour reconstruire l'histoire thermique de basse température (<100°C) des roches, peu d'études font appel aux mesures des traces de fission dans les monazites, contrairement aux apatites, minéral très classiquement utilisé (Revue dans Gleadow et al., 2002). Ceci peut s'expliquer (1) du fait de la grande quantité de Th pouvant compliquer considérablement les mesures des traces (U ou Th?) mais également (2) parce que la monazite contient quasiment tout le temps des

absorbants de neutrons, tels que le Gd, interdisant donc la création de fission induites artificiellement, et donc le calibrage des traces.

Dans le cas du zircon les dégâts d'irradiation jouent un rôle beaucoup plus important. Deux études récentes (Rahn et al., 2004 et Bernet, 2009) montrent des variations importantes entre les températures de fermetures obtenues en analysant des échantillons naturels, contenant des degrés divers d'endommagements liés à l'irradiation, et les températures obtenues sur des zircons "recuits" et donc sans défauts d'irradiation. Les températures de fermeture du modèle "sans défaut" sont toujours supérieures (jusqu'à 100°C de plus selon le modèle) à celles obtenues sur des zircons métamictes; ceci montre parfaitement le rôle des dégâts d'irradiation sur la diffusion et par conséquent sur les implications en thermochronologie BT.

Quelles conséquences sur la dissolution?

De manière surprenante, peu d'études se sont intéressées au rôle des fluides sur les mécanismes de cicatrisation des traces de fission et se restreignent à un modèle basé uniquement sur la diffusion (modèle thermique). La dissolution préférentielle des traces de fission est pourtant bien connue, puisque cette propriété est utilisée depuis longtemps pour les révéler.

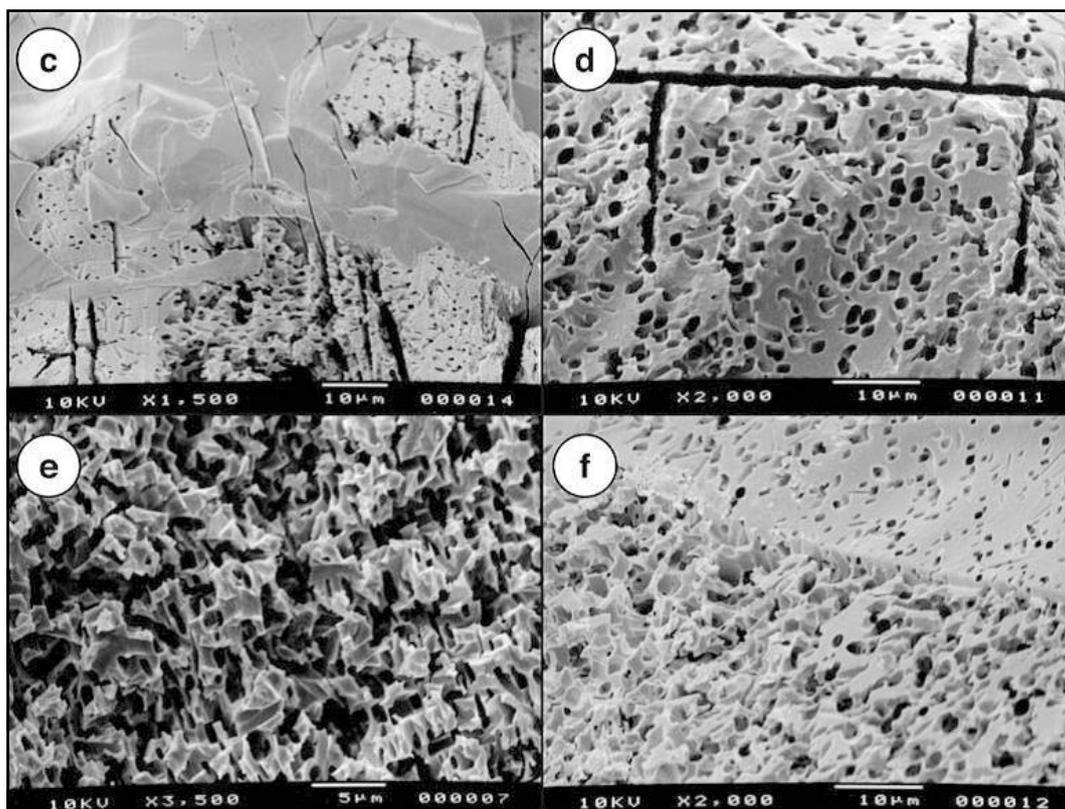


Figure 24: Photos MEB. Colombo-tantalites (Norvège) lessivées avec de l'HF et donnant des âges concordants. Les grandes fractures étaient à l'origine remplies avec du quartz ou du feldspath. Les petits ronds et cavités correspondent aux traces de fission révélées par le traitement à l'HF. Pour (c) qui contient moins de traces, la quantité d'U dans le lessivat était de 140-225 ppm alors qu'il était de 790-1270 ppm dans (e), où les traces sont très nombreuses. D'après Romer (2003)

L'étude de la cinétique de cicatrisation via des fluides des traces de fission dans l'apatite fait l'objet d'un projet, dont la responsable est Emilie Janots (LGCA-Grenoble), débuté en 2010 (voir perspectives).

De la même manière, les domaines endommagés par les reculs α dans des zircons sont préférentiellement dissous par de l'acide fluorhydrique (Davis et Krogh, 2000) avec lessivage préférentiel d' ^{234}U et de Pb radiogénique. Romer (2003) a également montré dans différents exemples (zircon, colombite, inclusions riches en U et Th dans des silicates) un lessivage préférentiel des zones endommagées par les reculs α (Figure 24) amenant à des discordances inverses et des anomalies dans les divers rapports isotopiques Pb/U. Il est donc très clair que les phénomènes d'altération vont avoir des conséquences importantes à la fois en géochronologie et pour toutes les problématiques de gisements (U et Th).

A l'heure actuelle, il existe une grande controverse lorsqu'il s'agit de définir le processus qui contrôle l'altération (voir les perspectives avec par exemple l'application aux feldspaths). Deux mécanismes principaux s'opposent: la dissolution-précipitation couplée d'interface (on parle aussi de remplacement-cf revue de Putnis, 2009) et la diffusion-réaction (appelée souvent lessivage ou "leaching"- voir revue de Schott et al., 2009). Ce dernier mécanisme correspond à une dissolution incongruente, c'est-à-dire un échange entre les H^+ du fluide et les cations du cristal (interdiffusion); ceci crée ce que l'on appelle couramment une "leached layer", composée donc essentiellement de silice. La dissolution-précipitation couplée (par opposition au même phénomène mais découplé aussi bien spatialement que temporellement) correspond quant à elle à un processus dynamique et d'interface; on a en même temps et au niveau d'une interface mobile (progressant vers l'intérieur du cristal dissout), la dissolution du cristal (rupture de liaisons et libération des éléments) accompagnée de la précipitation (nucléation + croissance) simultanée d'une nouvelle phase.

Lors de mon post doc à l'Université de Münster, j'ai participé à 2 études expérimentales sur l'altération de minéraux plus ou moins métamictes: zircons (Geisler et al., 2004) et pyrochlores-microlite cristallin and betafite amorphe - (Geisler et al., 2005) de degrés variables de métamictisation. Dans les 2 cas, le but était de déterminer le rôle des dégâts d'irradiation dans l'altération de ces minéraux. Les expériences (dans une solution de HCl-CaCl_2 à 175°C , 14 jours) menées sur le pyrochlore montraient que les microlites cristallins étaient partiellement (sur quelques microns) remplacés par un pyrochlore riche en Ca et appauvri en Na; l'interface très nette entre les 2 phases allant dans le sens d'altération par dissolution/précipitation. A l'opposé, la phase métamictite fut totalement transformée en diverses phases cristallines (rutile + anatase + oxydes de Nb-Ta et phase riche en REE et Y) organisées en bandes aux structures complexes; en 2005 Geisler et collaborateurs avaient interprété ces structures comme étant formées par un mécanisme de

diffusion-réaction. En 2007, Pöml et collaborateurs, grâce à d'autres expériences d'altération avec des solutions enrichies en ^{18}O , ont montré que toutes les phases néoformées ont cristallisé à partir de la solution; ils concluent que l'altération des pyrochlores cristallins et amorphes se passe via un mécanisme de dissolution/précipitation couplée avec précipitation de phases TiO_2 le long de l'interface mobile. Mais même si le mécanisme est identique le volume altéré est beaucoup plus important dans le cas d'une phase initialement métamicté.

Si on prend l'exemple du zircon, en 2004 j'ai observé en MET des zircons amorphes traités hydrothermalement (400°C , solution HCl), également analysés par d'autres méthodes (cathodoluminescence, Raman, SIMS). Toutes ces analyses ont permis d'expliquer la formation de structures périodiques (Liesegang) via un mécanisme de diffusion-réaction. (Geisler et al., 2004). Ces structures sont composées alternativement de bandes de polycristaux (50-200 nm) de zircons d'orientation identique (cliché de diffraction semblable à celui d'un mono-cristal - cf Figure 25A) avec un peu d'amorphe entre les grains, et des bandes de petits cristaux (20-50 nm) de zircons, de ZrO_2 monoclinique et de SiO_2 amorphe, cristaux orientés de manière aléatoire (voir Figure 4 dans Geisler et al., 2004); les analyses par SIMS montrent que ces dernières bandes sont enrichies en H^+ .

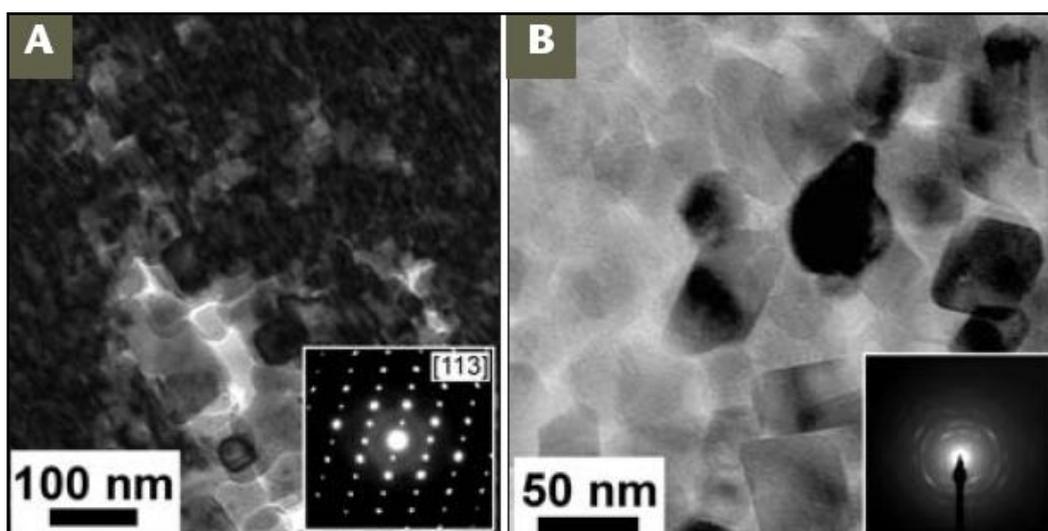


Figure 25: Photos MET (BF) de zircons amorphes (A- Geisler et al., 2004 ; B- Schmidt et al., 2006) altérés expérimentalement. Notez la présence de nano-cristallites orientés (A) ou sans orientation préférentielle (B), séparés par une nano-porosité ainsi que la présence de matière amorphe (cercles diffus en diffraction dans A). D'après Geisler et al. (2007).

Les résultats de cette étude et d'autres (Geisler et al., 2003a et b; Schmidt et al., 2006 – Figure 25B) ont été compilés dans un volume d'Elements (2007) pour expliquer les mécanisme de rééquilibrage des zircon en présence de fluides (Figure 26 A et B), et en particulier dans ce cas, lorsque le zircon est amorphe (Figure 26A). Les auteurs expliquent que la diffusion de l'hydrogène (H^+) dans les zones amorphes du zircon catalyse le processus de "recristallisation". Ce mécanisme induit la baisse importante (18%) du volume molaire de la zone qui recristallise, ce qui résulte en la

formation de nano-pores et de fractures (Figure 25A); cette porosité entre les petits cristallites permet un transport plus efficace des éléments entre le front de réaction et le fluide (Figure 26A). Les zones recristallisées sont en général enrichies en éléments (souvent "non -formula", ex: Ca, Al, Fe, Pb; voir aussi Horie et al. (2006) et Nasdala et al. (2009)) provenant du fluide (ce processus est donc très dépendant de la composition du fluide) et leur concentration diminue lorsque l'on s'éloigne du front de recristallisation, ce qui témoigne d'un mécanisme de diffusion. A côté de ces incorporations, des pertes d'éléments constitutifs du zircon (Zr, Si, Hf, REE, U, Pb*) transportés dans le fluide sont également observées. Ceci aura pour conséquence que ces zircons amorphes (contenant plus de 30% d'amorphe, c'est-à-dire au-delà du premier seuil de percolation) puis recristallisés via un fluide, ne retiendront que partiellement l'information isotopique d'origine et donneront des âges discordants. L'ensemble de ces résultats traduit parfaitement le rôle essentiel joué par les dégâts d'irradiation lors des processus d'altération ainsi que les implications sur le signal géochronologique.

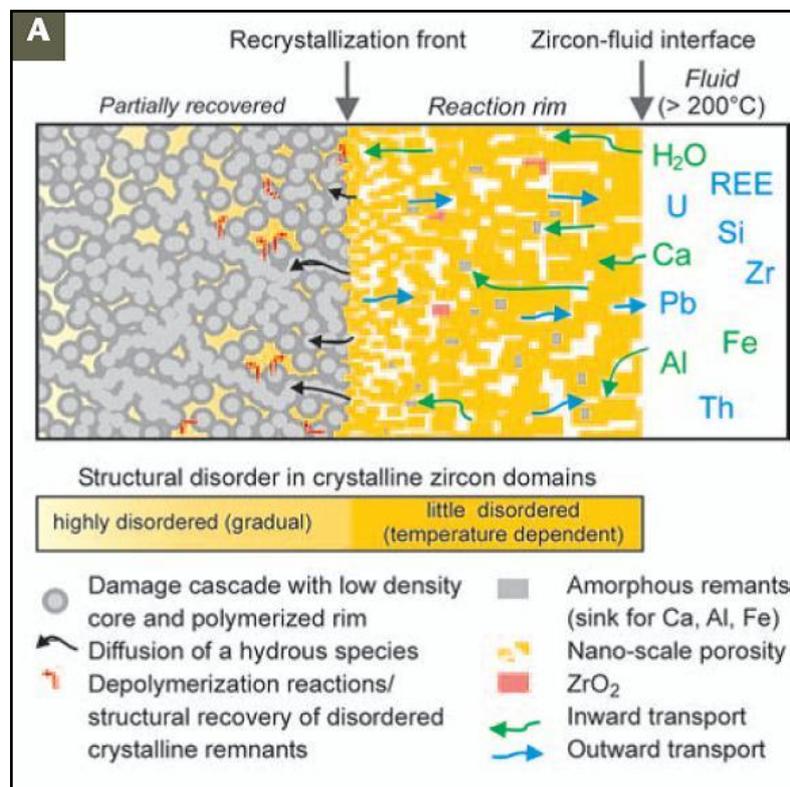


Figure 26A: Schéma pour expliquer un des mécanismes susceptible de jouer un rôle dans le rééquilibrage du zircon en présence d'un fluide. A- Diffusion-réaction pour des températures > 200°C. D'après Geisler et al. (2007).

A contrario, Geisler et al. (2007) ont montré, en s'appuyant sur plusieurs études, que dans le cas de zircons cristallins le mécanisme de rééquilibrage en présence de fluide était de la dissolution-précipitation (Figure 26B; voir aussi la revue de Putnis, 2009). Dans ce cas là les observations faites dans la plupart des études montrent la présence de micro-pores (par opposition aux nano-pores du mécanisme précédent) et de phases néoformées (silicates ou phosphates, thorite ou xénotime par

exemple) incluses dans des zircons secondaires, appauvris en éléments de faible concentration (eg. Th). Je ne m'attarderai pas sur ce processus, détaillé de manière schématique dans la figure 26B et très bien expliqué dans la revue de Putnis (2009); je m'intéresserai également à ce processus dans les perspectives de ce mémoire (en particulier avec la collaboration en cours avec Emilie Janots du LGCA, Grenoble).

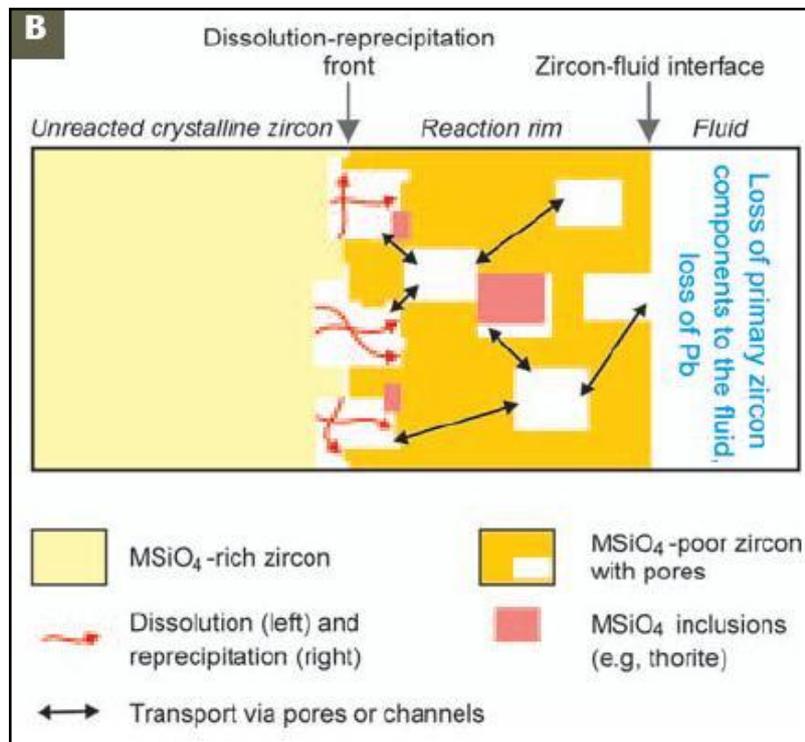


Figure 26B: Schémas pour expliquer le 2^e mécanisme susceptible de jouer un rôle dans le rééquilibrage du zircon en présence d'un fluide. B- Dissolution-précipitation. D'après Geisler et al. (2007).

Pour finir la comparaison entre ce processus et le précédent du point de vue géochronologique, Geisler et al. (2007) concluent que la dissolution-précipitation de zircon devrait aboutir, au contraire, au rééquilibrage total des systèmes isotopiques et donner des âges concordants (le zircon secondaire n'incorporerait que très peu d'élément de faible concentration, comme en particulier le Pb radiogénique ou commun). Je discuterai ces problématiques dans la dernière partie, en montrant des résultats récents effectués sur des monazites (Seydoux-Guillaume et al., 2010b; Figure 27), où le mécanisme semblerait correspondre à de la dissolution-précipitation mais où l'analyse des monazites secondaires (pourtant appauvries en Th et Y) montrent pourtant des perturbations isotopiques (notamment l'incorporation de Pb; voir Figure 27B).

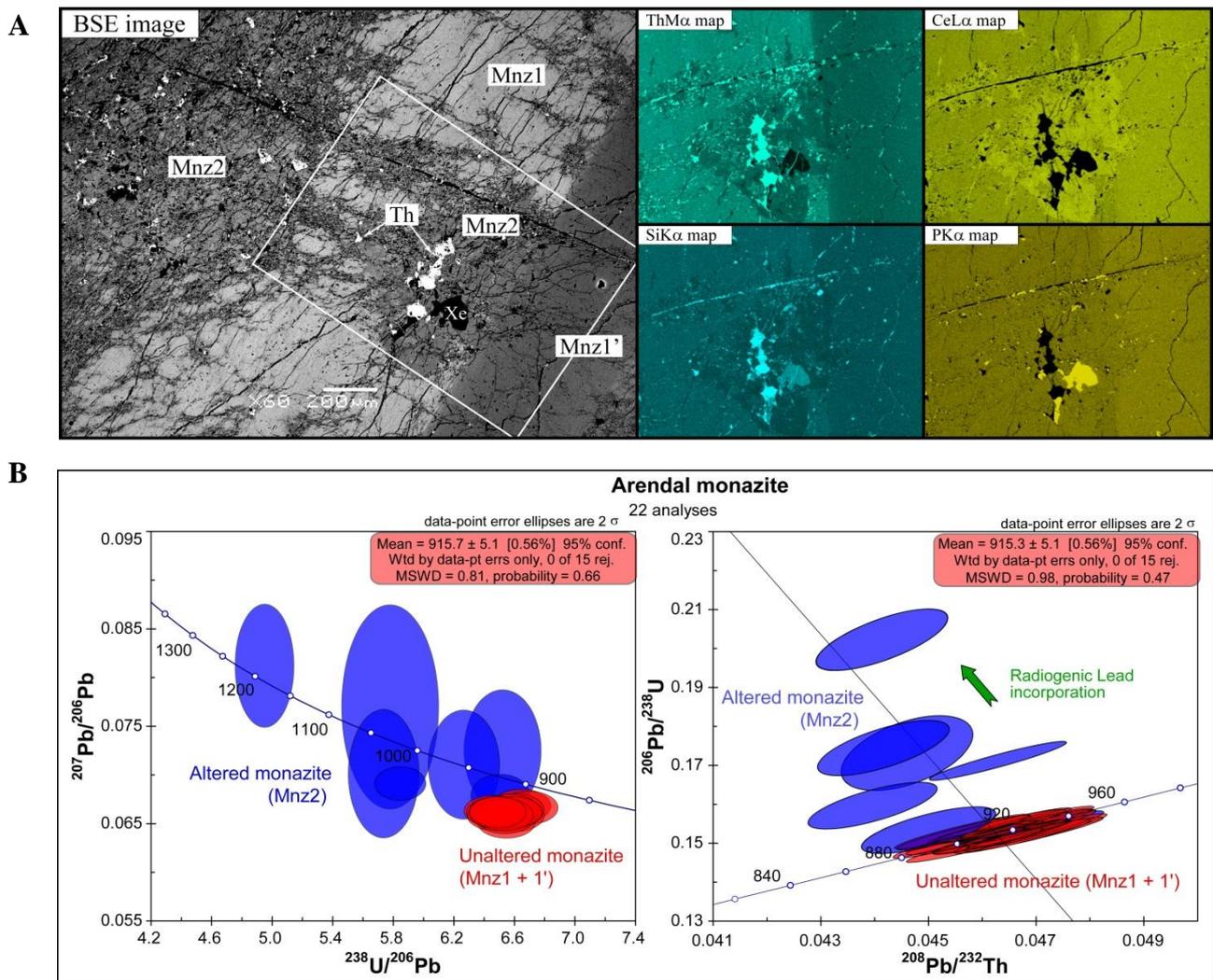


Figure 27:A- Morceau d'un gros cristal (cm) de monazite de Norvège (Arendal) vu au MEB (BSE) et cartographies élémentaires (Th, Ce, Ph et Si) au MEB. La monazite primaire (Mnz1) a été partiellement remplacée par une monazite secondaire (Mnz2) appauvrie en Th et Y, qui contient également des inclusions secondaires de thorite (Th) et de xénotime (Xe). Modifié d'après Seydoux-Guillaume et al. (2007). B- Diagrammes concordia Terra Wasserburg (à gauche) et Th/Pb (à droite) réalisés à partir des données LA-ICP-MS à Clermont-Ferrand (collaboration V. Bosse et JL Paquette) sur la même monazite d'Arendal et dans les différentes zones. Notez la concordance de la monazite parente (Mnz1) "non altérée", et la position "au dessus" de la monazite secondaire altérée (Mnz2) dans le diagramme de Terra Wasserburg; d'après le signal (bien visible sur la concordia Th/Pb), la monazite 2 pourrait avoir incorporé du Pb radiogénique (position au dessus de la concordia). D'après Seydoux-Guillaume et al. (2010b).

De manière assez similaire, en 2003, j'avais également expliqué, grâce à la préparation FIB couplée au MET (Seydoux-Guillaume et al., 2003), des mesures aberrantes obtenues par datations U-Th-Pb à la microsonde électronique, c'est-à-dire donnant des âges étalés entre 2.5 Ga et 790 Ma et sans signification géologique (Figure 28; Goncalves, 2002). La première idée avait été de tester une hypothèse de perte partielle de Pb en comparant au MET les structures des différents domaines. Une vieille monazite, ayant subi plus d'auto-irradiation plus récente, devait avoir un réseau plus détérioré. Une perte de Pb par diffusion le long des défauts aurait été envisageable et aurait pu expliquer l'hypothèse de perte partielle de Pb et donc cette variation d'âges. Cependant aucune différence structurelle significative n'a été observée entre les différents domaines des monazites (voir partie 1 de ce mémoire).

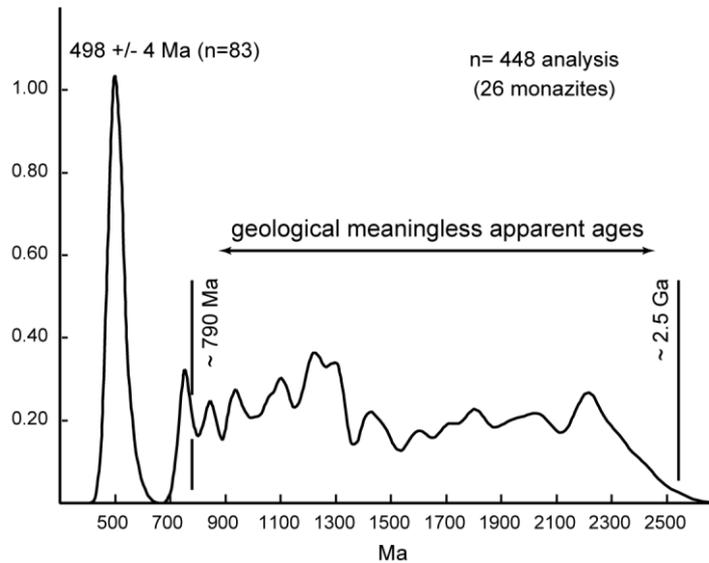


Figure 28: Histogramme cumulé représentant l'ensemble des âges U-Th-Pb obtenus dans 26 monazites de localisation différentes. Notez l'étalement des âges sans signification géologique entre les 2 épisodes connus à 790 Ma et 2.5 Ga. D'après Goncalves (2002).

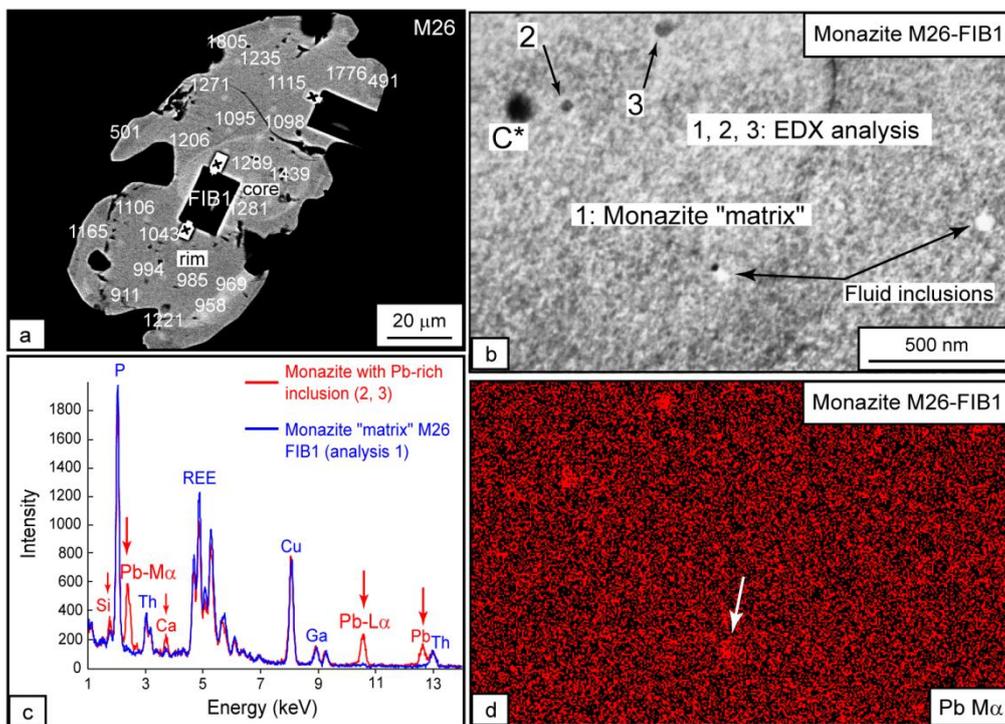


Figure 29: **a:** Photo BSE de la monazite M26. FIB1 est extraite de la région recouvrant à la fois le cœur et la bordure. **b:** Photo MET en champ clair d'une région de FIB1 dans le cœur de M26. Notez les inclusions sombres 2 et 3 ainsi que les inclusions fluides. La zone sombre C* correspond à de la contamination par le Gallium déposé lors de la préparation de l'échantillon. La présence de contrastes tachetés est due à la détérioration du réseau par auto-irradiation de la monazite (Seydoux-Guillaume et al., 2002a). **c:** Comparaison entre une analyse EDX caractéristique des inclusions 2 et 3 observées en **b** et de l'analyse de la matrice monazite 1. Grâce à l'épaisseur constante de l'échantillon de MET préparé avec la FIB, les volumes analysés sont les mêmes et la comparaison directe des spectres est possible (bruit de fond constant). Les inclusions sont très enrichies en Pb et plus légèrement en Ca et Si par rapport à la matrice monazite. Cu et Ga sont des artefacts dus à la préparation. **d:** Cartographie EDX du Pb-M α de **b**. Il est noté que les inclusions 2 et 3 ainsi que l'inclusion fluide (flèche) sont très enrichies en Pb par rapport au reste de la monazite. D'après Seydoux-Guillaume et al. (2003).

Par contre, un très grand nombre de petites inclusions (~ 50 nm) très riches en Pb (Figure 29b, c et d) ont été observées dans les domaines montrant un étalement des âges microsonde (Figure 29). Les zones de la monazite (Figure 29a) où les variations d'âges U-Th-Pb ont été mis en évidence, correspondraient à d'anciennes monazites de 2.5 Ga dissoutes lors d'un épisode connu à 790 Ma. En recristallisant ces monazites réincorporent le Pb radiogénique de la monazite parente [l'hypothèse que la monazite incorpore du Pb radiogénique est encore à tester; j'ai prévu de faire de la nano-SIMS afin de tester l'origine de ce Pb, Pb commun ou radiogénique?]. Les datations microsonde U-Th-Pb des domaines contenant ces inclusions riches en Pb donneront par conséquent, et cela malgré la haute résolution spatiale (~ 4 μm^3), des âges trop vieux, résultant d'un mélange de différents domaines, et sans signification géologique.

L'ensemble de ces résultats démontre également l'importance capitale de l'observation à différentes échelles et de la combinaison de différentes méthodes pour déchiffrer les secrets des minéraux.

Ensemble des publications se rapportant au sujet:

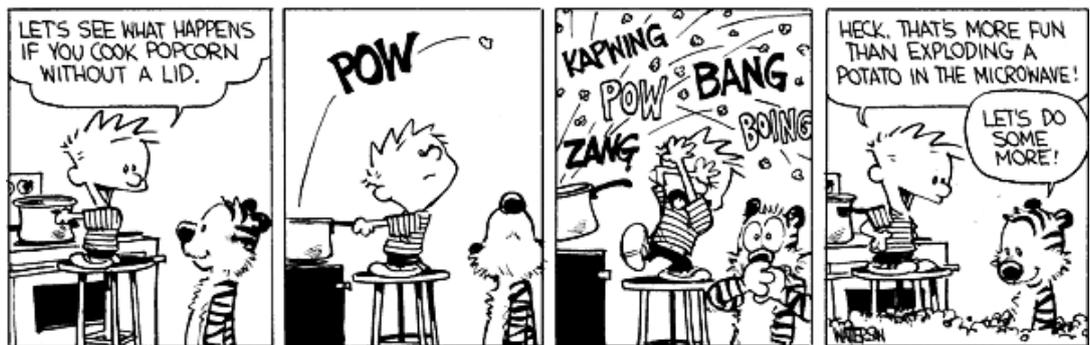
- Seydoux-Guillaume A.M., Wirth R., and Ingrin J. (2007). Contrasting response of ThSiO_4 and monazite to natural irradiation. *Eur. J. Mineral.*, 19, 7-14.
- Gardès E., Montel J.-M., Seydoux-Guillaume A.M., and Wirth R. (2007). Pb diffusion in monazite: New constraints from the experimental study of $\text{Pb}^{2+} \leftrightarrow \text{Ca}^{2+}$ interdiffusion. *Geoch. et Cosmochim. Acta*, 71, 4036-4043.
- Gardès E., Jaoul O., Montel J.-M., Seydoux-Guillaume A.-M., Wirth R. (2006) Pb diffusion in monazite: An experimental study of the $\text{Pb}^{2+} + \text{Th}^{4+} \leftrightarrow 2 \text{Nd}^{3+}$ interdiffusion. *Geoch. Cosmochim. Acta*, 70, 2325-2336.
- Geisler T., Seydoux-Guillaume A.-M., Poeml P., Golla-Schindler U., Berndt J., Wirth R., Pollok K., Janssen A., and Putnis A. (2005) Experimental hydrothermal alteration of crystalline and radiation-damaged pyrochlore. *J. Nucl. Mater.*, 344, 17-23.
- Geisler T., Seydoux-Guillaume A.M., Wiedenbeck M., Wirth R., Berndt J., Zhang M., Mihailova B., Putnis A., Salje E.K.H. and Schlüter J. (2004). Periodic precipitation pattern formation in hydrothermal treated metamict zircon. *Am. Mineral.*, Vol. 89, 1341-1347.
- Seydoux-Guillaume A.M., Goncalves P., Wirth R. and Deutsch A. (2003). TEM study of polyphasic and discordant monazites: site specific specimen preparation using the Focused Ion Beam technique. *Geology*, Vol. 31, 973-976.
- Seydoux-Guillaume AM, Montel JM, de Parseval P. Bingen B. and Janots E. (2010b). Coupled dissolution-precipitation in natural monazite: effect of irradiation damage or fluid mediation? *Geophysical Research Abstracts*, Vol. 12, EGU2010-13675. *Poster*
- Gardès E., Jaoul O., Montel J.-M., Seydoux-Guillaume A.-M., Wirth R. (2005). Experimental study of Pb diffusion in monazite by $\text{Pb}^{2+} + \text{Th}^{4+} \leftrightarrow 2 \text{Nd}^{3+}$ exchange. *Geophysical Research Abstracts*, Vol. 7, 01258, EGU2005. *Conference*.

- Geisler T., Putnis A., Golla-Schindler A., Seydoux-Guillaume A.M. and Janssen A. (2004). Hydrothermal stability of crystalline and radiation-damaged pyrochlore. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68 (11): A111-A111 Suppl. S JUN 2004. *Conference*.
- Seydoux-Guillaume A. M., Goncalves P., Wirth R. and Deutsch A. (2004). Electron Microprobe and Transmission Electron Microscopic study of polyphasic discordant monazites: site specific specimen preparation by using the Focused Ion Beam technique AGUMontréal 2004. *Conference*.
- Seydoux-Guillaume A.M., Goncalves P., Wirth R. and Deutsch A. (2003). Transmission Electron Microscopic study of polyphasic discordant monazites prepared with the Focused Ion Beam Technique. EUG-EGS-AGU 2003. *Conference*.
- Seydoux-Guillaume A.M., Goncalves P., Wirth R. and Deutsch A. (2003). TEM study of polyphasic discordant monazites: site specific specimen preparation by using the Focused Ion Beam technique. DMG 2003, Bochum (Germany). *Conference*.

TROISIEME PARTIE:

IRRADIATION DE MINERAUX PAR UNE

SOURCE LASER FEMTO-SECONDE



Démarche scientifique

Depuis 2004, le service commun ICP-MS de l'OMP (Toulouse) est doté d'un laser femtoseconde (≈ 60 fs) sensé améliorer les analyses *in situ* en couplage avec l'ICP-MS (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer). Ce type de lasers produit une ablation quasiment athermique de la matière (Le Harzic et al., 2002), liée au fait que l'impulsion est beaucoup plus rapide (10^{-15} s) que le temps nécessaire à diffuser la chaleur ($\sim 10^{-12}$ s), au contraire des lasers à impulsions nanoseconde (10^{-9} s) classiquement utilisés en LA-ICP-MS. En 2003, l'étude menée par Poitrasson et collaborateurs sur des standards de verre, monazite et zircon, qui comparaient pour la première fois un système d'ablation laser femtoseconde et nanoseconde couplés à une ICP-MS, ont permis d'obtenir des résultats très prometteurs, avec en particulier des intensités 8 fois supérieures pour l' ^{238}U et des rapports isotopique $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ constant sur de plus longues durées d'ablation (Figure 30). Poitrasson et al. (2003) ont également montré que le laser femtoseconde donne des résultats plus justes et plus précis et qu'il permet à la technique LA-ICP-MS d'être moins dépendante de la matrice que l'ablation nanoseconde en terme de calibrage.

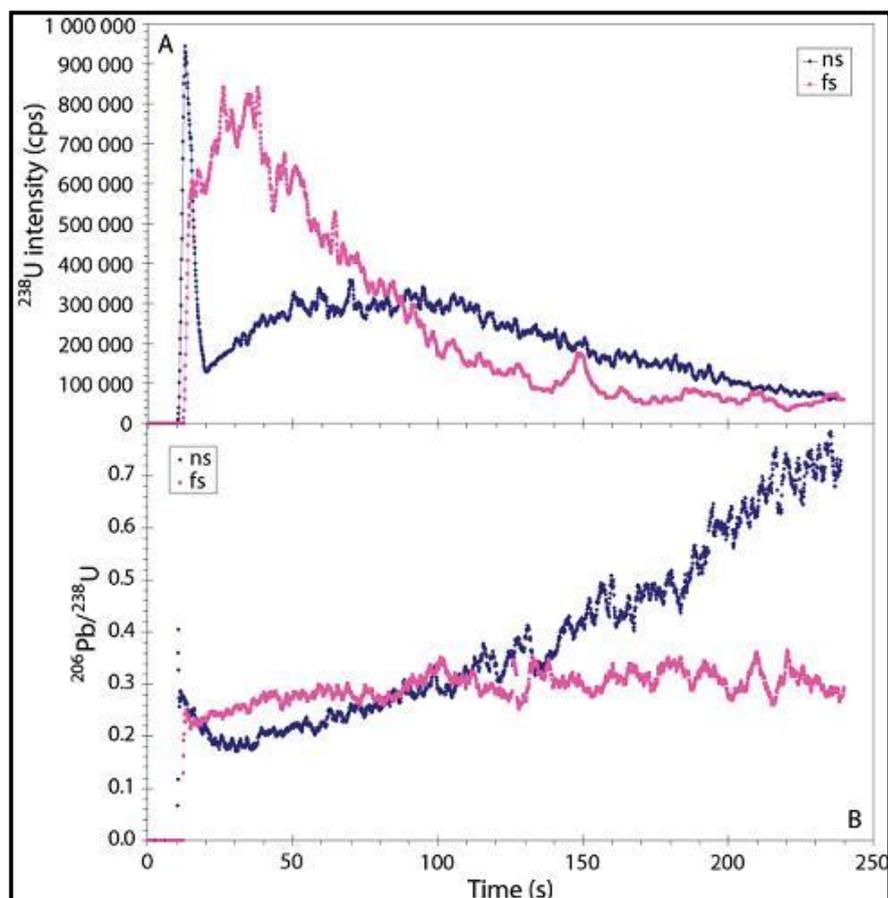


Figure 30: Signaux comparés (intensités d' ^{238}U et rapports $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$) obtenus par LA-ICP-MS au cours de l'ablation ponctuelle prolongée d'un verre standard NIST 610. Lors de l'ablation nanoseconde, on observe l'augmentation caractéristique du rapport $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ liée aux artefacts se produisant pendant l'ablation. Au contraire, l'ablation avec un laser à impulsions femtoseconde, dans les mêmes conditions expérimentales, donne un rapport $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ beaucoup plus stable au cours du temps et des intensités (cps) 8 fois supérieures. D'après Poitrasson et al. (2003)

En 2005, suite à de nombreuses discussions avec Franck Poitrasson et Rémi Freydier du LMTG, j'ai décidé de regarder de plus près les effets de l'irradiation laser femtoseconde sur les minéraux ablatés, en particulier la monazite; ce sujet jamais abordé dans les minéraux, m'intéressait d'une part parce que je voulais savoir si réellement il n'y avait pas d'effet thermique, ou d'autres perturbations structurales du minéral irradié, et d'autre part par rapport aux conséquences en géochronologie par LA-ICP-MS.

Dans un deuxième temps, Franck et Rémi, déterminés à observer les particules produites lors de l'ablation, j'ai proposé de les caractériser par MET. Etant donné le "succès" de ces récupérations (je ne présenterai pas de photos ici car leur intérêt est extrêmement limité...étant donné que nous n'avons pas réussi à récupérer des particules d'ablation!) et également notre marge de manœuvre (= temps d'investissement) limité, j'ai fait une demande pour obtenir un financement de thèse (BDI), qui a été acceptée. En octobre 2007 FX d'Abzac a donc débuté sa thèse grâce à un co-financement CNRS- Amplitude Technologies; thèse que j'ai co-encadrée avec Rémi Freydier et Franck Poitrasson. Le but de la thèse fut à la fois de mieux comprendre et contraindre les paramètres d'ablations (énergie, durée d'impulsion, longueur d'onde) afin d'optimiser au maximum le système (partie que je ne détaillerai pas dans ce mémoire; voir thèse de FX d'Abzac), mais également d'évaluer les effets sur les matrices ablatées, et enfin de collecter les particules d'ablation pour étudier leur morphologies et compositions dans le but de mieux comprendre les phénomènes post ablation (voir détail ci-dessous). L'étude des particules est d'un intérêt fondamental, puisque ce sont elles qui seront, après ablation, ionisées dans l'ICP, puis analysées par spectrométrie de masse; leur étude peut permettre de comprendre et prévenir tous les problèmes éventuels de fractionnement chimiques et isotopiques, véritable bête noire des géochimistes!

Les effets sur les structures des minéraux (du μm au nm)

1- Rapide état de l'art

Dans un article de revue de 2007 sur l'ablation laser femtoseconde couplée à l'ICP-MS, Fernandez et collaborateurs présentèrent une comparaison des effets produits par une impulsion laser nanoseconde et femtoseconde (Figure 31) et suggérèrent l'absence totale de dommage dans le cas d'une ablation femtoseconde: ni effet thermique, ni effet mécanique (Figure 31b). Or, de nombreuses études démontrèrent la présence de défauts induits par l'ablation femtoseconde dans des matrices diverses (le plus souvent des études sur des matériaux utilisés en microélectronique). Les seules études recensées (sauf erreur de ma part) sur des minéraux sont celles de Gorelik et al. (2003), où le laser femto est focalisé sous la surface d'un quartz, Ma et al. (2007), qui mesurent en Raman des transformations de phases (rutile en anatase) induites par ablation laser femtoseconde, et enfin Kösler et al. (2005), qui montrent des effets thermiques sur du zircon mais avec de l'ablation nanoseconde.

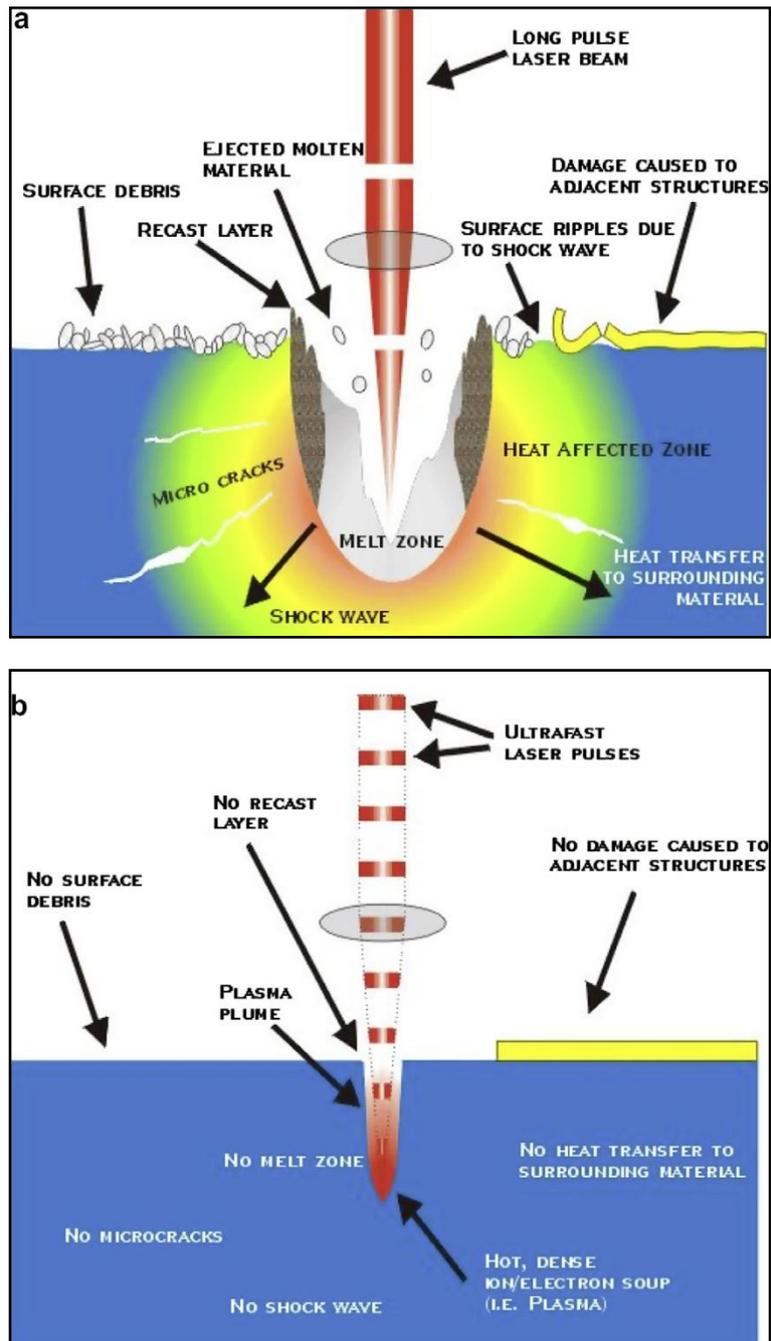
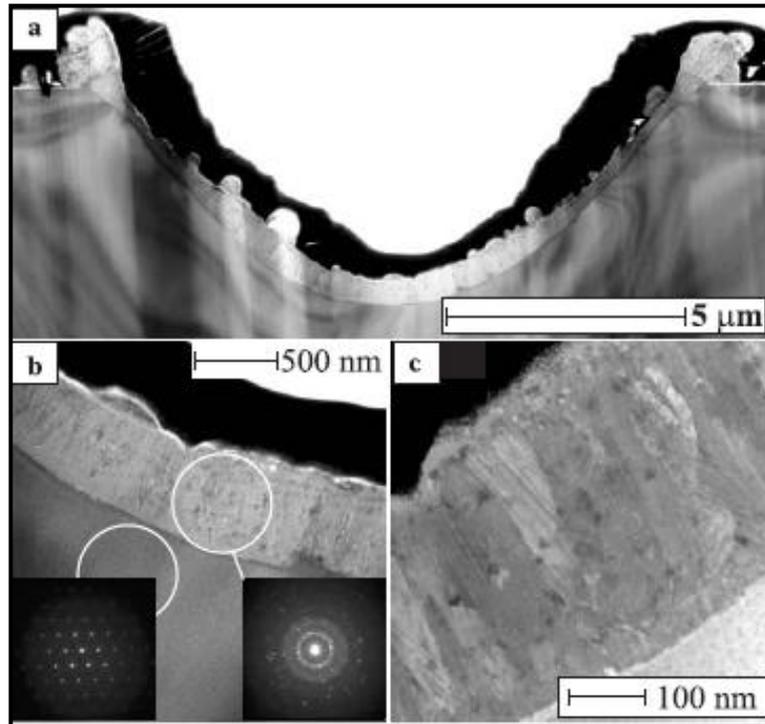


Figure 31. Schéma comparant les effets d'une ablation laser nanoseconde (a) et femtoseconde (b). D'après Fernández et al., (2007). Notez l'absence d'effet lors d'une irradiation laser femto contrairement à l'ablation nano!!!

Pour éviter les énumérations, car les études montrant des dommages liés à l'ablation fs sont nombreuses (voir dans Seydoux-Guillaume et al., 2010a pour plus de détails, ainsi que dans la thèse de FX d'Abzac), je me limiterai simplement à un exemple réalisé sur du Phosphore d'indium (InP) ablaté à 130 fs, 800 nm et $2\text{J}/\text{cm}^2$ (Borowiec et al., 2004). Cette étude présente l'intérêt de comparer les dommages créés par un laser nanoseconde et un laser femtoseconde, et de caractériser les défauts induits par FIB/MET, méthode que j'ai également utilisée pour mettre en évidence d'éventuels dommages dans mes échantillons.

A- 8 ns, 2J/cm²



B- 130 fs, 2J/cm²

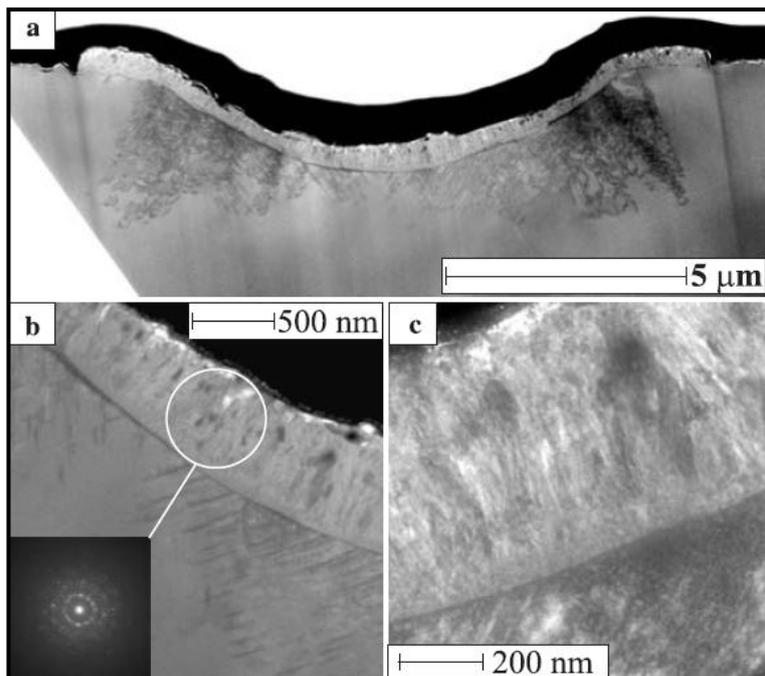


Figure 32. ImagesMET (BF) de coupes transverses (FIB) réalisées A- dans un cratère d'ablation nanoseconde (1μJ, 8 ns) et B- femtoseconde (1μJ, 130 fs). Dans les 2 cas notez la présence d'une couche re-solidifiée constituée par du InP polycristallin (anneaux de diffraction) avec des particules riches en In (inclusions noires, images b et c) et un peu de matière amorphe (anneaux diffus). Par contre seule l'ablation femtoseconde induit un réseau très dense de dislocations ainsi que des macles (B-a et b) s'étendant sur plusieurs microns de profondeur. D'après Borowiec et al. (2004).

Borowiec et collaborateurs (2004) observent une grande concentration de défauts induits par le laser femto, constitués d'un dense réseau de dislocations et de macles jusqu'à quelques microns de profondeur (Figure 32B); ces dommages témoignent (ainsi que de nombreuses autres études-voir références citées dans Seydoux-Guillaume et al., 2010) de l'effet de pression (effet mécanique) important du laser femtoseconde. En nano, seule une couche re-solidifiée (500 nm), également

visible en femto, est présente en surface du cratère (Figure 32 A et B). De part ses effets, il est donc essentiel d'étudier la réponse à l'ablation femtoseconde des minéraux utilisés pour des analyses couplées à l'ICP-MS. En effet, si d'importants effets mécaniques existent, ils pourraient produire des plus grosses particules qui, du fait de leur taille, ne seraient pas complètement ionisées dans l'ICP (Kuhn et al., 2004) et induiraient des fractionnements chimiques et isotopiques (Figure 33 - Horn et al., 2007).

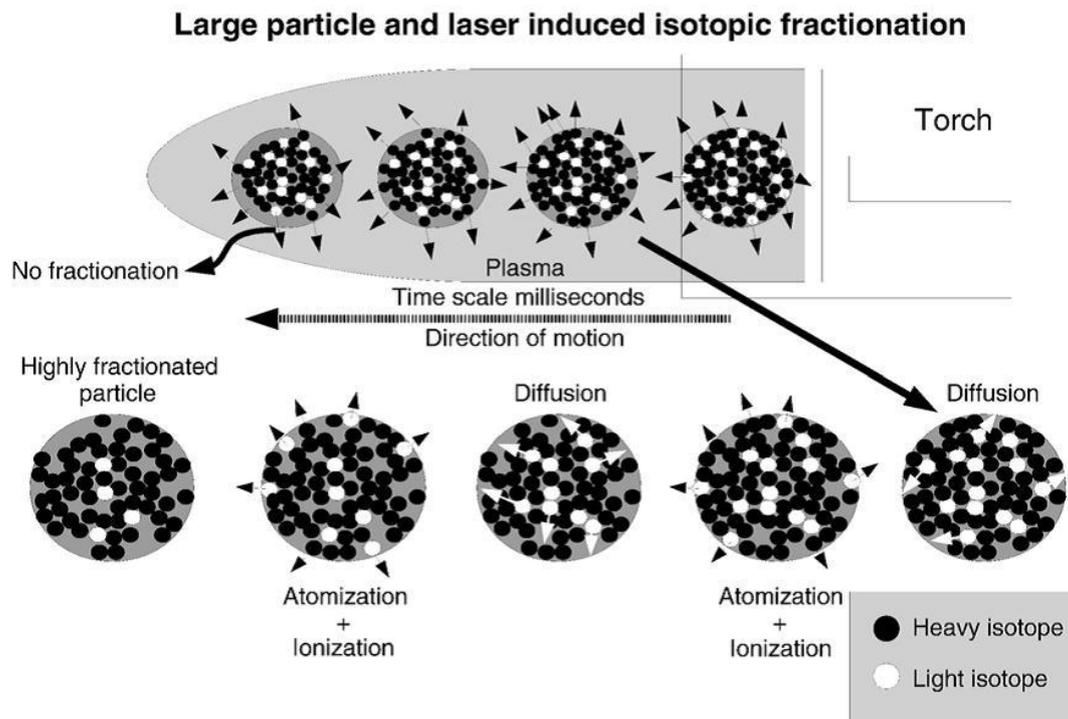


Figure 33: Schéma illustrant le fractionnement lorsque de grosses particules arrivent dans l'ICP. Un fractionnement isotopique peut se produire (ligne du bas) si les particules s'homogénéisent de manière isotopique par diffusion à haute température. D'après Horn et von Blanckenburg (2007).

Enfin, l'étude de ce genre d'effets mécaniques peut également être intéressante lorsque l'on s'intéresse aux transformations de très haute pression; Langenhorst et collaborateurs avaient par exemple, en 1999, utilisé un laser (nanoseconde) pour reproduire les défauts générés par des chocs dans des olivines (pressions de 60 GPa). Dans la suite de cette partie je détaillerai 3 études focalisées sur les effets de notre laser femtoseconde sur 2 minéraux: la monazite (très utilisée en géochronologie et à priori plus simple que le zircon, au comportement complexe - voir avant) et le quartz (essentiel dans l'étude des inclusions fluides).

2- La monazite

Les 2 études réalisées sur la monazite remplissaient des conditions expérimentales différentes. La 1^{ère} étude (Seydoux-Guillaume et al., 2010a), qui constitua l'étude préliminaire à l'origine de la thèse de FX d'Abzac, s'intéressait uniquement à l'effet du laser sur le cristal ablaté (monazite de Moacyr – Brésil, particulièrement bien caractérisée par Seydoux-Guillaume et al., (2002a, b et c) et (2004), en particulier pour ce qui concerne ces propriétés structurales, notamment

son comportement vis-à-vis de l'irradiation). Le but fut de caractériser, via des techniques de microscopie électronique (MEB et MET/FIB), les effets d'une ablation femtoseconde (laser IR à 800 nm, 60 fs, 5 Hz, 85 $\mu\text{J}/\text{impulsion}$, soit une fluence $\sim 12\text{J}/\text{cm}^2$, objectif Cassegrain x15) dans la monazite (Moacyr) et d'étudier les évolutions structurales en fonction du nombre de tirs (de 1 à 300 tirs). Au MEB, des bulles ou cavités apparaissent dès les premiers tirs (Figure 34A-E). Des fractures sont induites au-delà de 50 tirs (Figure 34F) et peuvent former des cassures conchoïdales vers 150 tirs (Figures 34G-H), ce qui traduit des contraintes extrêmement fortes près des bords des cratères.

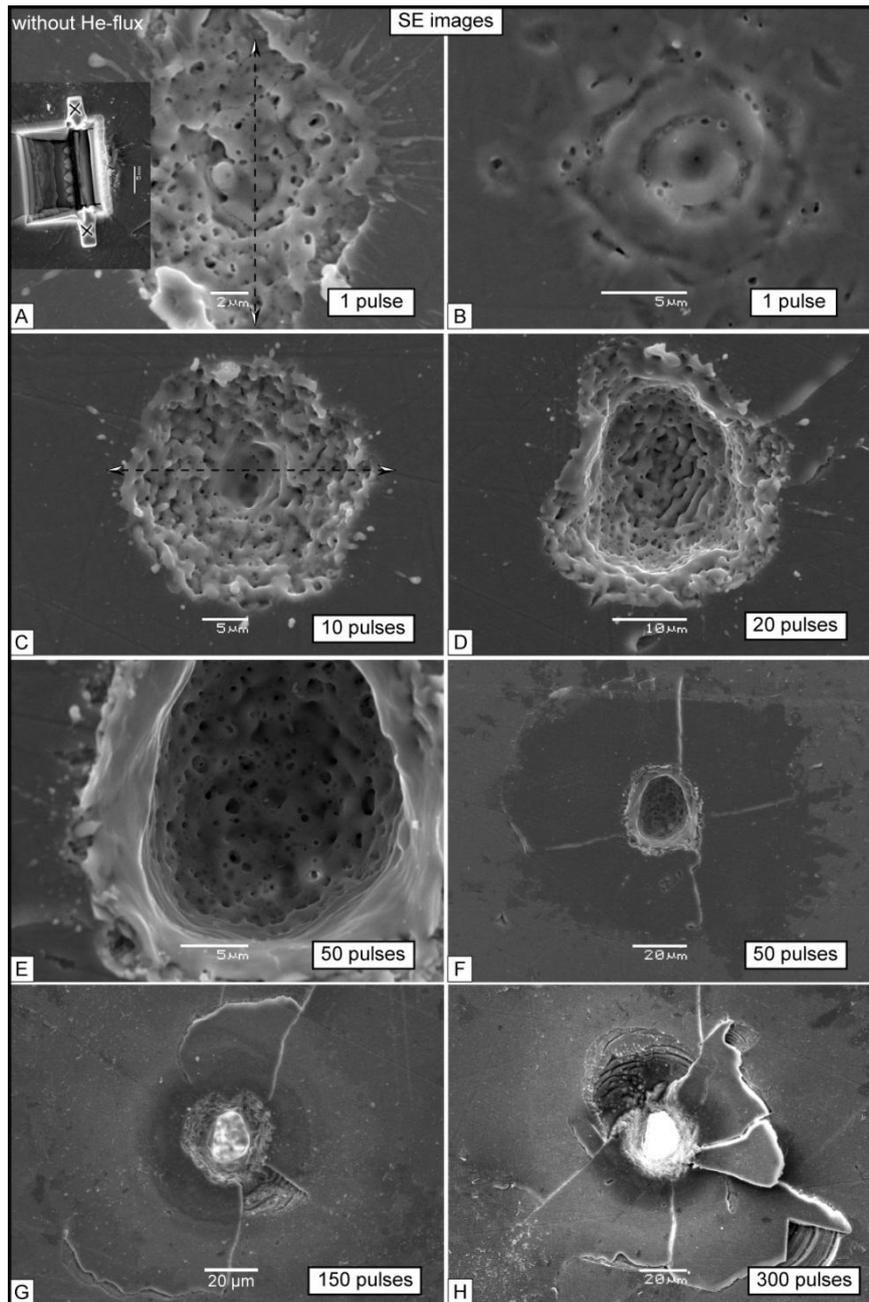


Figure 34: Photos MEB des cratères produits par le laser femtoseconde IR (85 $\mu\text{J}/\text{impulsion}$) avec différentes durées d'impulsion: 1 (A sans flux d'hélium et B avec flux), 10 (C), 20 (D), 50 (E et F), 150 (G) et 300 tirs (H). L'encart de la photo A montre la trace d'une coupe FIB réalisée perpendiculairement dans le cratère d'ablation. Notez l'évolution des structures dans le fond des cratères (anneaux d'Airy, rides, bulles-cavités). D'après

Seydoux-Guillaume et al., 2010a.

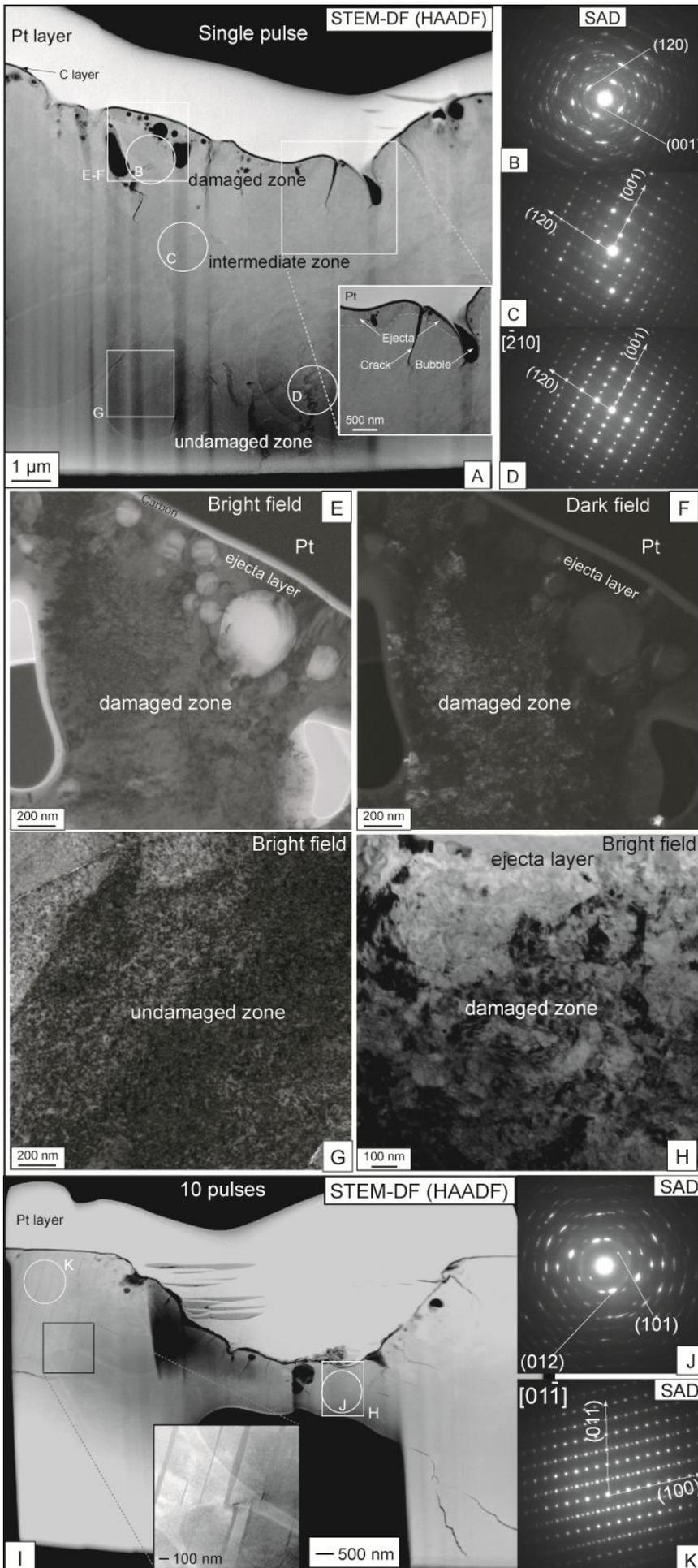


Figure 35: Observations MET effectuées dans 2 coupes FIB préparées transversalement dans 2 cratères d'ablation femtoseconde (A-G: 1 tir et H-K: 10 tirs). A-Scanning TEM (STEM) d'une partie de la coupe FIB montrant 4 zones différentes: un niveau de matériel resolidifié (i), une zone très endommagée avec le cliché de diffraction correspondant (B) caractéristique de présence de mosaïcité dans le cristal (ii), une zone intermédiaire avec des contrastes diffus en STEM et le cliché de diffraction correspondant (C) (iii), et une zone non perturbée avec les contrastes classiques d'une monazite naturelle (voir aussi G) avec ses défauts d'irradiation (D) (iv). E-F : Images MET en champs clair et sombre respectivement d'une partie de la zone intensément détériorée. H-K: Cratère-10 tirs. On observe les même type de transformations que pour 1 tir (cavités, fractures, mosaïcité (J), monazite recristallisée (H) en sub surface) mais certaines sont plus importantes, notamment les fractures (jusqu'à 8 μm de profondeur), et la présence de macles induites I et K). D'après Seydoux-Guillaume et al., 2010a.

Après le 1er tir (Figure 35 A) le réseau cristallin de la monazite est sous "tension" (réseau "déformé" par les contraintes liées aux fortes pressions de l'onde de choc du plasma) sur plus d'1 μm de profondeur, ce qui se traduit par un cristal en mosaïque au MET (tâches de diffraction étirées – Figure 35B). En dessous de cette zone le réseau cristallin de la monazite est encore légèrement sous tension (jusqu'à 6 μm de profondeur – figure 35 A et C). Des fractures apparaissent dès le 1^{er} tir: elles sont formées près de la surface et se propagent dans le cristal jusqu'à une profondeur d'environ 2 μm . Leur nombre augmente de manière significative après 10 tirs (Figure 35 I) et se propagent jusqu'à 8 μm de profondeur. L'augmentation de ces défauts structuraux (cristal mosaïque, mâcles– Figure 35 I) ainsi que la fracturation montrent qu'un effet cumulatif existe (effet d'incubation; Yong et al., 1988). L'énergie mise en jeu lors de l'ablation n'est pas exclusivement utilisée pour ablater le minéral; une partie sert à créer ces défauts. Cette 1^{ère} étude a montré l'étendue des défauts induits par une ablation femtoseconde, leurs origine principalement liée aux effets mécaniques, générés par l'onde de choc créée par l'expansion du panache (Panchatsharam et al., 2009 – Figure 36).

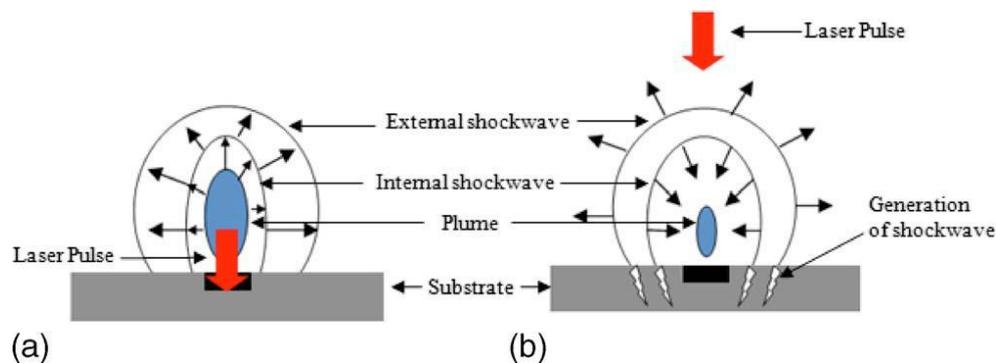


Figure 36. Dessin représentant les ondes de choc créées a) juste après la 1ère impulsion femtoseconde – la pression de recul du panache vapeur induit une onde de choc interne; l'expansion du panache crée ensuite une onde de choc externe; et b) juste avant l'arrivée de la 2e impulsion. D'après Panchatsharam et al. (2009).

L'étude par modélisation de l'ablation du silicium à 500 fs (monte carlo et dynamique moléculaire) réalisée par Lorazo et collaborateurs (2003; Figure 37 a-c) a montré qu'1 ps après le tir, un liquide très chaud ($\sim 8000\text{K}$) et de haute pression ($\sim 10\text{GPa}$) est formé à la surface par échauffement isochore (Figure 37a). Puis la pression est retombée grâce à une rapide expansion adiabatique et mécanique (Figure 37b), ce qui cause l'éjection du matériel (=phénomènes d'explosion; voir aussi Perez et Lewis, 2003) avec création possible de "vides" ou cavitations (Figure 37b). Ce mécanisme explique la couche de surface ($\sim 200\text{nm}$ d'épaisseur pour 1 tir) que l'on observe dans nos études. Celle-ci est un mélange de cavités et de cristaux de monazite re-solidifiée; qui sous effet thermique a "guéri" ses défauts liés à l'irradiation naturelle (figure 35 E et F); cette couche témoigne seule d'un effet thermique, limité en femtoseconde.

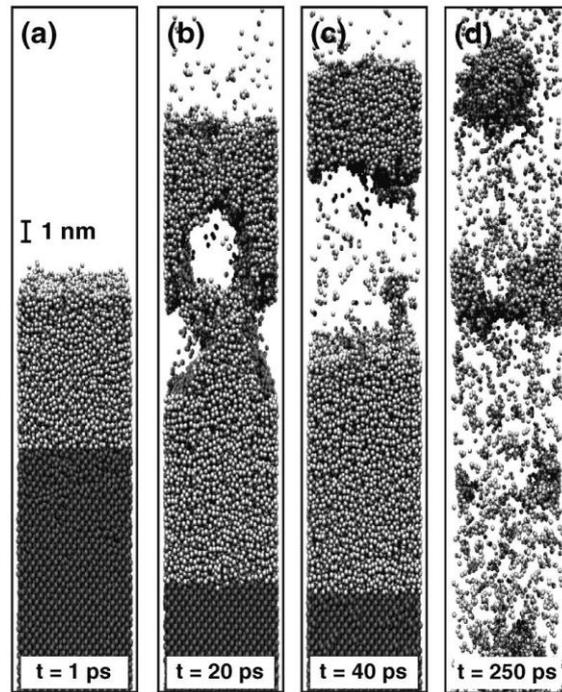


Figure 37. Instantanés montrant l'éjection de matériel fondu après 2 tirs à 266 nm: (a) –(c) 500 fs à une fluence de 0:375 J/cm²; (d) 50 ps à une fluence de 0:55 J/cm²; chaque impulsion débute à t = 0. Gris foncé: Si cristallin; gris clair: (métal) Si liquide. D'après Lorazo et al. (2003).

La 2^e étude sur les dommages induits dans la monazite, fait partie intégrante de la thèse de FX d'Abzac et fut beaucoup plus poussée. Elle s'intéresse à la fois aux effets du laser sur le cristal de Moacyr ablaté (avec des conditions un peu différentes de la 1^{ère} en ce qui concerne les paramètres d'ablation: 0.8 mJ/impulsion, fluence ~ 40J/cm², utilisation d'une lentille de 50 mm) mais également à l'étude des particules générées par l'ablation femtoseconde d'échantillons variés; phosphate, silicate, oxyde, métal (D'Abzac et al., soumis à JAAS en 2010 – voir aussi partie suivante sur la génération de particules). Une coupe FIB a été réalisée dans un cratère après 3 tirs (Figure 38) et les structures post ablation ont été observées au MET (Figure 39).

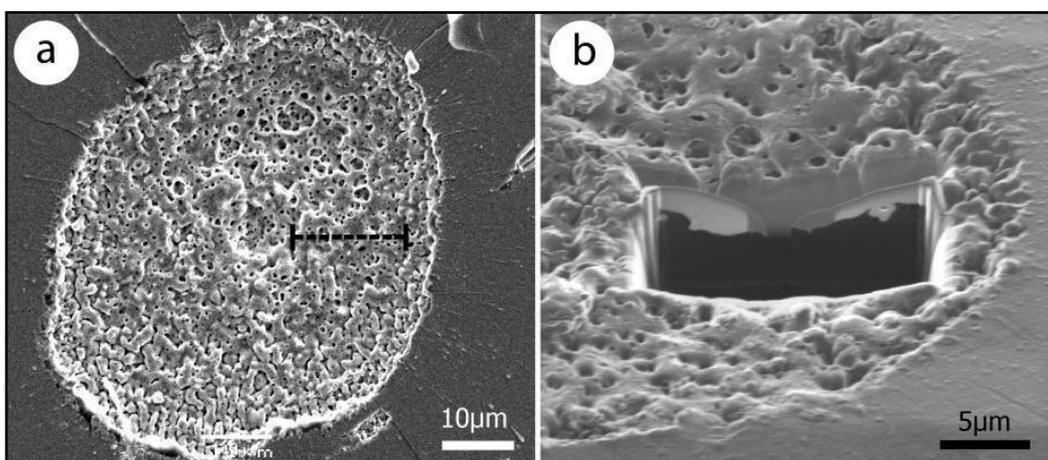


Figure 38. Images MEB de cratère d'ablation femtoseconde (0.8 mJ/impulsion, 60 fs, 3 tirs). A- Cratère de 50 µm de diamètre et localisation de la coupe FIB. B- Coupe FIB en place dans l'échantillon. Notez la présence de fractures radiales autour du cratère, des traces d'éjectas sur la surface (A) ainsi que la structure très poreuse et avec des rides dans la couche de surface (B). D'après d'Abzac et al. (2010).

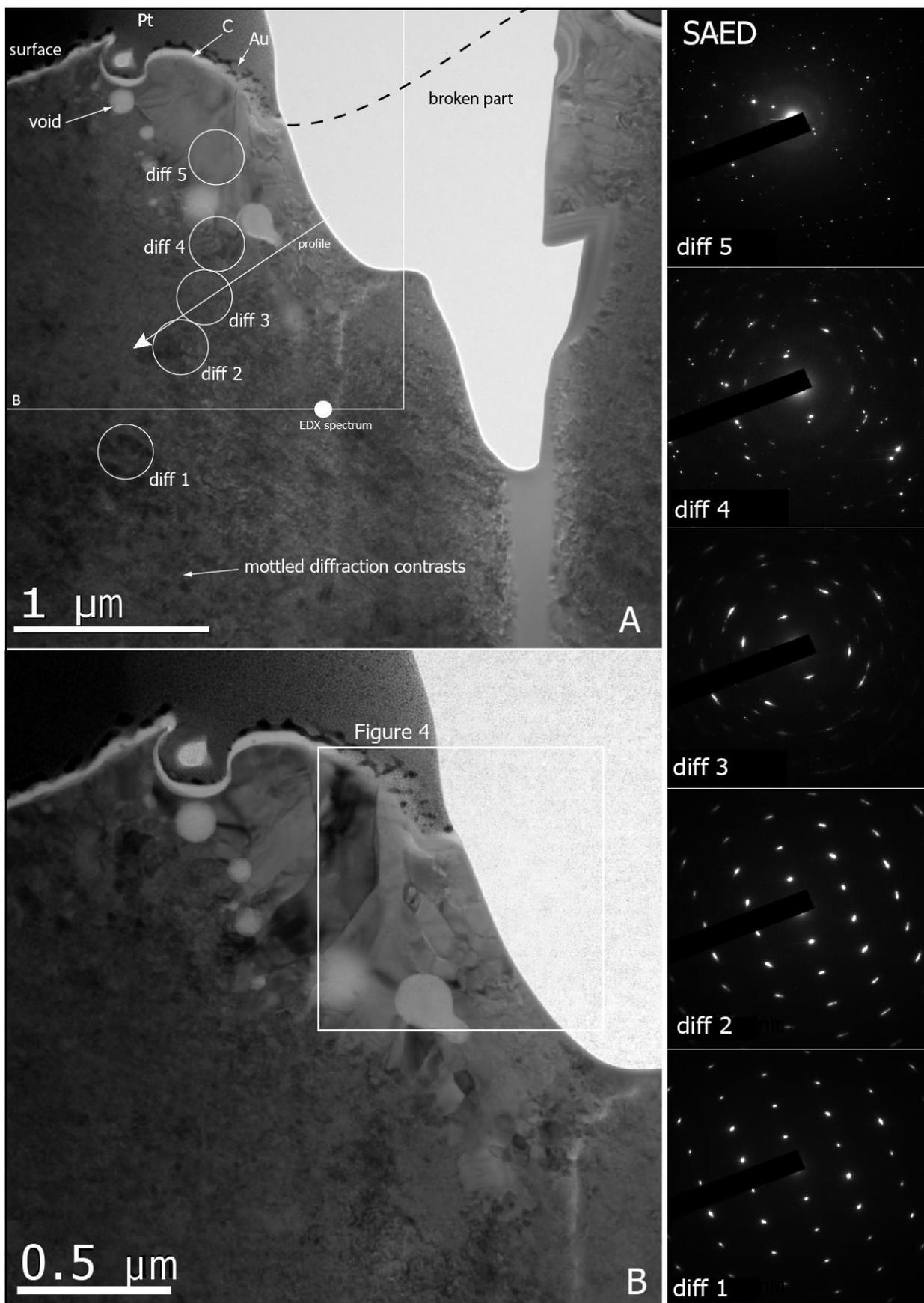


Figure 39. Images MET (BF à gauche et SAED à droite) d'une coupe (FIB) préparée dans le cratère de la figure 38. Notez l'évolution de la diffraction en allant vers l'intérieur du cristal avec la présence de mosaïcité (tâches de diffraction étirées: diff2 à 4) jusqu'à environ 1 μm de profondeur. Près de la surface la monazite est complètement transformée: disparition des contrastes tachetés caractéristiques de la monazite (voir chapitre 1) et recristallisation se manifestant par la présence de nano cristaux d'orientations variées (B). D'après D'Abzac et al. (2010).

Les résultats sont très semblables à ceux de Seydoux-Guillaume et al. (2010a) mais les effets légèrement plus étendus (fluence supérieure pour la 2^e étude). La zone affectée "thermiquement" est plus épaisse (~650nm), les nano-cristaux de monazite sont plus gros (jusqu'à 500nm). La présence de bulles semble limitée à l'interface entre la zone recristallisée (correspondant à la partie "fondue") et la zone uniquement affectée par l'onde de choc du panache, où le réseau est sous tension (présence de mosaïcité dans la diffraction – cf Figure 39 diff3). L'effet mécanique semble avoir perturbé la monazite jusqu'à une profondeur de 2 µm environ (très légèrement visible sur la diff1). D'après l'analyse EDX au MET aucune modification chimique n'a été observée mais nous envisageons d'autres méthodes (nano-SIMS par exemple) afin de tester une éventuelle perte préférentielle d'éléments dans la zone fondue de surface; en effet c'est bien cette couche resolidifiée qui correspond le mieux à la matière ablatée et par la suite envoyée vers l'ICP-MS; une vaporisation préférentielle pourrait entraîner au final un fractionnement chimique et isotopique.

3- Le quartz

Cette étude a été réalisée dans le cadre de la thèse de C. Courtieu (LMTG-soutenance prévue en novembre 2010) encadrée par D. Guillaume et concernant le développement de l'analyse des inclusions fluides par fs-LA-ICP-MS. Etant donné que le quartz est le minéral le plus souvent utilisé pour ce genre d'étude, nous avons étudié de manière poussée les performances d'ablation de notre laser et en même temps je me suis intéressée aux dommages induits sur le quartz en profondeur. J'ai procédé de la même manière, en réalisant une coupe FIB dans le fond d'un cratère après ablation par 10 tirs (le quartz est beaucoup plus dur que la monazite!) à 0.1 mJ/impulsion (fluence d'environ 80 J/cm²). Les observations au MET montrent que l'échantillon est très perturbé (Figure 40-A et B).

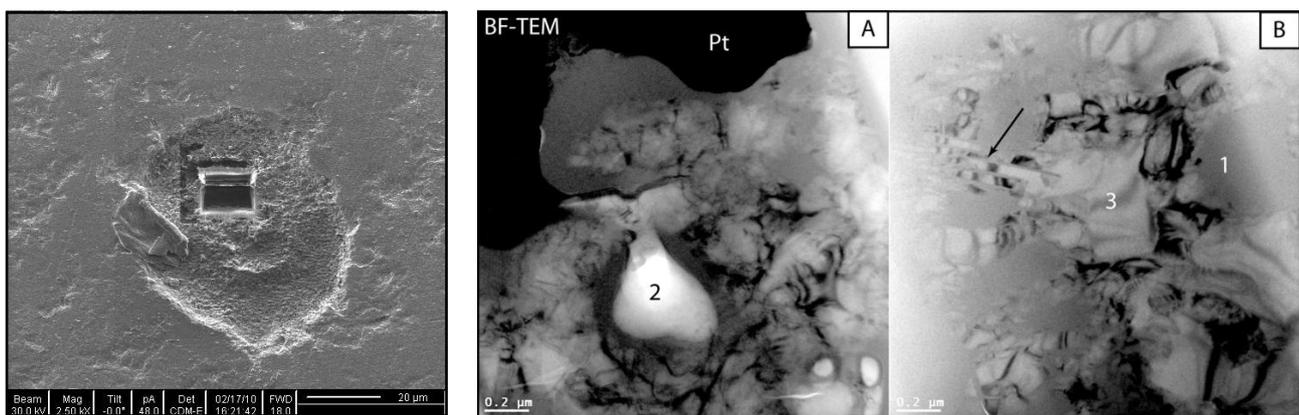


Figure 40. Images MEB (à gauche) de cratère d'ablation femtoseconde (0.1 mJ/impulsion, 60 fs, 10 tirs) dans du quartz. Cratère de 40 µm de diamètre avec trace de la découpe FIB. A et B- Images MET (BF) dans cette même coupe FIB. Notez la présence de cavités ou bulles (A-2) dans l'échantillon ainsi que la présence de restes cristallins (B-3) mélangés à une "matrice" amorphe (B-1). La présence de figures de déformations planaires (PDF-flèche figure B) traduit des transformations à très haute pression dues à l'onde de choc du laser femtoseconde. D'après Courtieu et al. (soumis à EJM)

Contrairement à la monazite, l'ensemble de l'échantillon (profond d'environ 10 µm) est perturbé. Il est constitué de fragments de quartz cristallins (contrastes de Bragg visibles) englobés dans une matrice amorphe (pas de contrastes de Bragg; teinte grise homogène). La présence de bulles (Figure 40-A2), comme précédemment, ainsi que des figures de déformation planaire (PDF-flèche Figure 40-B), traduisent les effets mécaniques de très haute pression; à titre de comparaison, ce type de défauts furent décrits en 1994 dans des quartz choqués à 26 GPa par Langenhorst. Contrairement aux études précédentes, il n'apparaît pas de limite nette entre les zones endommagées ou pas. L'ensemble de l'échantillon est affecté ce qui suggère que l'énergie d'impulsion s'est propagée en profondeur dans le cristal du fait de la faible absorption de cette longueur d'onde (IR) dans le quartz.

Considérant les implications de ces études vis-à-vis des problématiques liées au LA-ICP-MS (e.g. le fractionnement chimique ou isotopique), on peut émettre 2 remarques:

- cette intense fracturation peut induire la formation de grosses particules (µmétriques) qui ne seront pas totalement ionisées lors du passage dans la torche à plasma de l'ICP-MS; il pourrait en découler des fractionnements chimiques et/ou isotopiques (Figure 33; Horn et Blanckenburg, 2007).

- La 2^e impulsion laser abatera un matériel différent du matériel initial, contenant beaucoup de défauts structuraux en profondeur et constitué en surface d'une couche nanométrique (200 à 650 nm selon les paramètres d'ablation et les matrices utilisés) ayant subi une fusion/recristallisation (avec d'éventuelles modifications chimiques et isotopiques à petite échelle). L'ablation de cet échantillon transformé pourrait être à l'origine de problèmes analytiques parfois observés.

La génération de particules d'ablation femtosecondes

L'étude des mécanismes de génération de particules en régime femtoseconde constituait une partie fondamentale de la thèse de FX d'Abzac et visait à faire le lien avec les modèles théoriques existants en se basant sur une approche analytique (via des analyses MET et des mesures avec un compteur de particule). L'intérêt fut également d'étudier les particules produites dans divers échantillons, afin d'obtenir à la fois une grande variabilité de matrices et des échantillons plus classiquement utilisés en géosciences: monazite (Moacyr) pour les phosphates, zircon 91500, comme silicate, spinelle (Mg, Fe)Al₂O₄ pour les oxydes, un alliage métallique (Cu, Al, Zn, Sn) et quartz, NIST610 et silicium, représentant 3 matrices différentes avec du Si (cristal, verre amorphe et métal). Les particules générées par ablation laser (1mJ/pulse, 60fs, 5Hz) ont été collectées à l'aide du piège à particules inventé par FX d'Abzac (Figure 41), puis observées au MET. Je ne présenterai pas ici les mesures (densités et distributions en taille) réalisées à l'aide d'un impacteur (voir thèse de FX d'Abzac) mais uniquement les résultats de MET, auxquels j'ai le plus contribué.

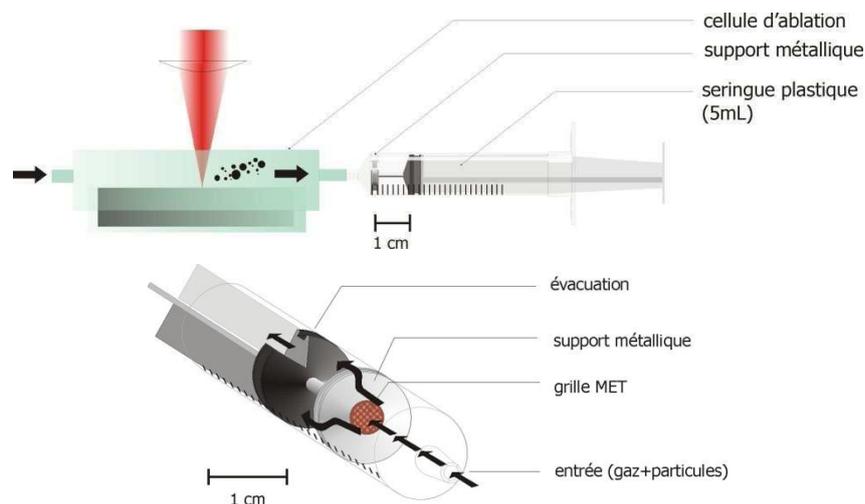


Figure 41. Schémas explicatifs du montage réalisé par FX d'Abzac pendant sa thèse pour piéger les particules d'ablation. Le matériel ablaté est évacué via un gaz porteur (He) vers une seringue en plastique modifiée, à l'intérieur de laquelle les particules seront impactées sur une grille de MET fixée sur un support métallique. D'après FX d'Abzac (2010)

Quels que soient les échantillons ablatés, deux populations de particules sont mises en évidence (Figures 42 et 43):

- a) des particules sphériques (billes) de tailles très variables (10 nm à 1.2µm de diamètre) – Figures 42a et 43a;
- b) des agglomérats plus ou moins complexes, à morphologies différentes formés de particules d'environ 10nm de diamètre - Figures 42 et 43b;

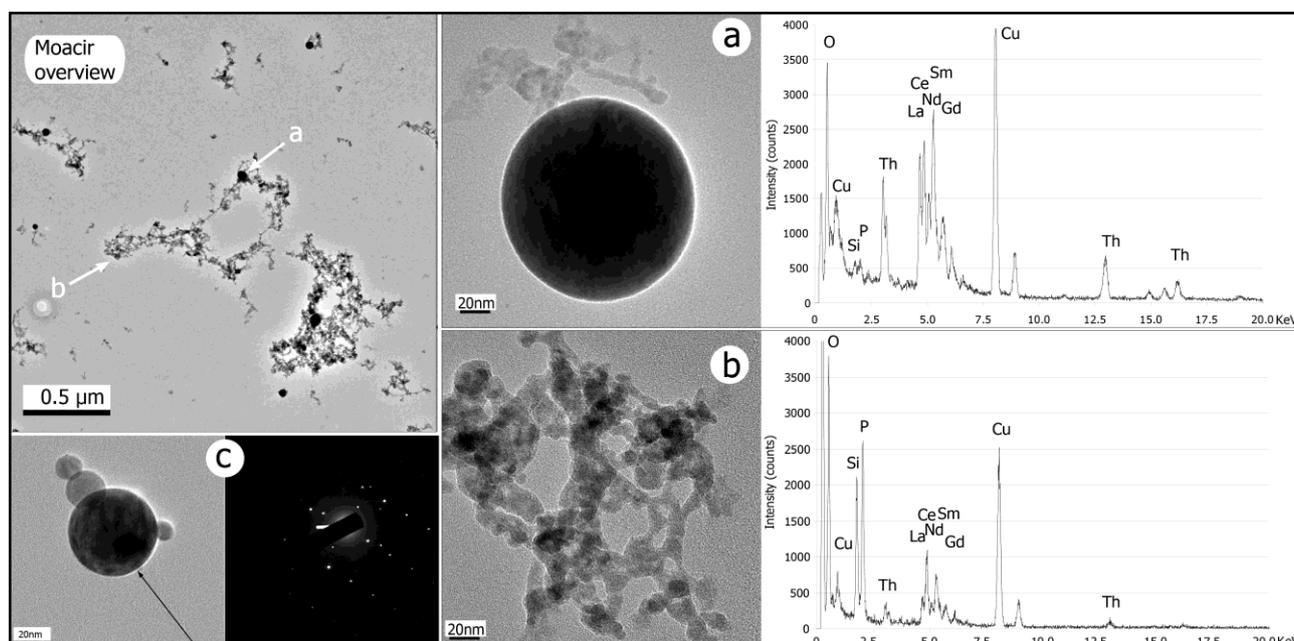


Figure 42. Images MET (BF) et spectres EDX associés des deux types de particules formées après ablation femtoseconde de la monazite de Moacyr. A) billes et b) agglomérats. D'après d'Abzac et al., 2010.

Les distributions en tailles mesurées avec un compteur de particules sont monomodales et similaires, avec un pic plus ou moins large et centré entre 50 et 150nm, selon les échantillons (voir thèse FX d'Abzac).

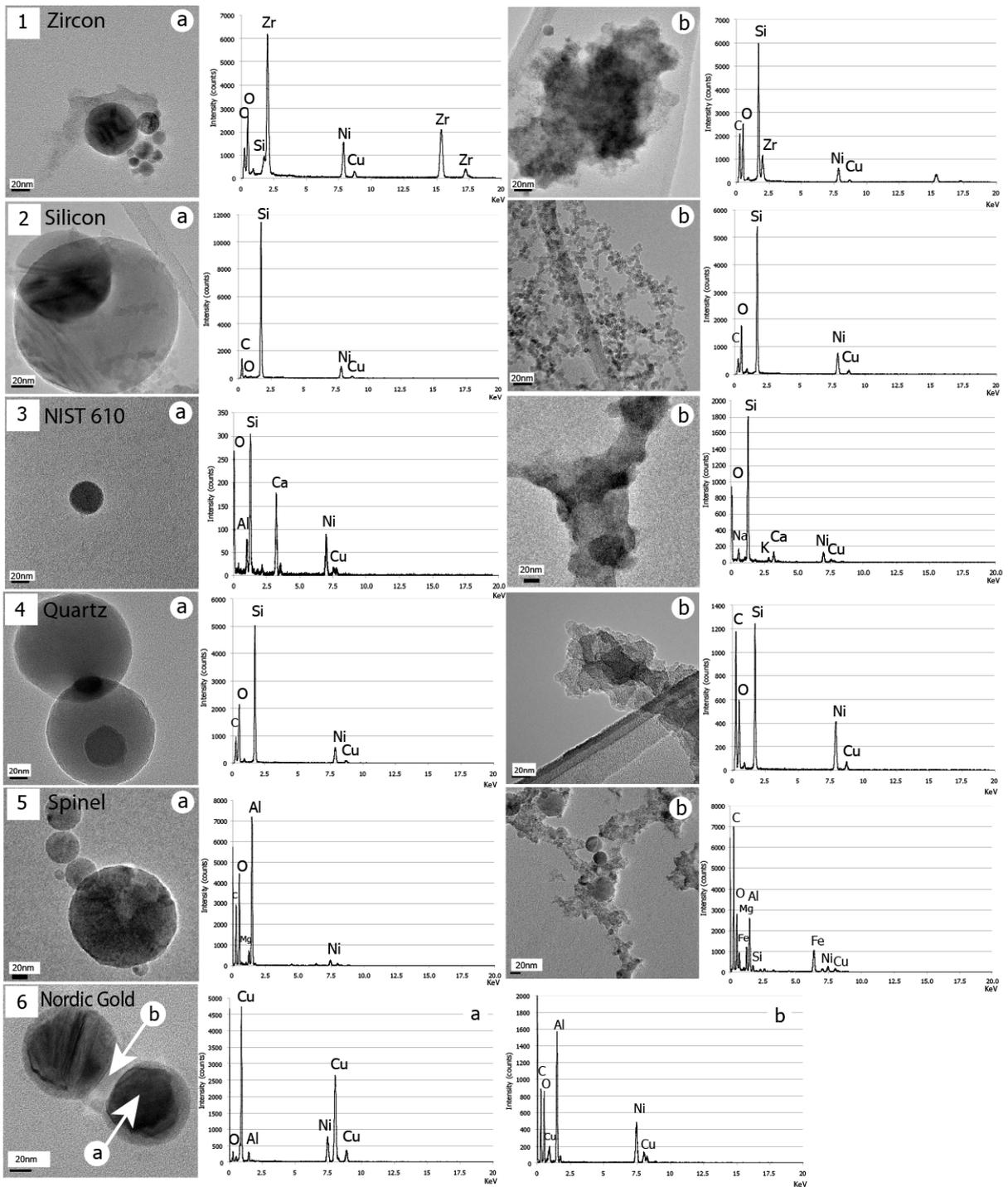


Figure 43. Images MET (BF) et spectres EDX associés de différents échantillons ablatés. Zircon (1), Silicium (2), NIST 610 (3), Quartz (4), Spinel (5) et pièce de 10 centimes - Nordic gold (6). D'après FX d'Abzac (2010)

Au MET, par contre, un comptage révèle une deuxième population de plus grosses billes centrée vers 800 nm (en très faible quantité et uniquement observée dans le cas de Moacyr) en plus de l'autre population centrée vers 200 nm. Du point de vu chimie, les 2 types de particules ont des compositions différentes entre elles et également par rapport à l'échantillon initial (voir spectres EDX Figures 42 et 43). Les plus grosse billes (500 nm à 1.2 μm) ont une composition proche de l'échantillon initial, et correspondraient plutôt à de la matière fondue éjectée (Hergenröder, 2006),

correspondant à la zone de surface observée par MET (Figure 39), où la composition était identique à l'échantillon de départ également.

L'interprétation (thèse de FX d'Abzac et article soumis à JAAS en 2010) émise pour expliquer la formation des différents types de particules s'appuie principalement sur les études théoriques d'Hergenröder (2006). Les agglomérats sont probablement générés par condensation, coalescence et agglomération de matière lors de l'expansion du plasma (Hergenröder, 2006). A l'inverse, la fraction principale de billes a une composition chimique complémentaire de celle des agglomérats, vis-à-vis de l'échantillon initial, et y sont souvent accolées (Figure 42 et 43-5b). L'interprétation donnée pour ces billes s'appuie sur des études rapportant des températures élevées sur de longues plages de temps (5000 K après $10\mu\text{s}$ –Barthélémy, 2004). Ces conditions pourraient être favorables à des processus de condensation/coalescence beaucoup plus longs que ceux généralement considérés par les modèles ($\sim 1\mu\text{s}$). Les billes, contenant des éléments très réfractaires (haute température d'ébullition) ou très concentrées (saturation rapide dans le plasma) pourraient se former par condensation précoce lors de l'expansion du plasma. Le fractionnement chimique observé dans ces 2 types de particules serait du coup lié, non pas à l'impulsion du laser mais à la composition initiale de l'échantillon (Figure 44).

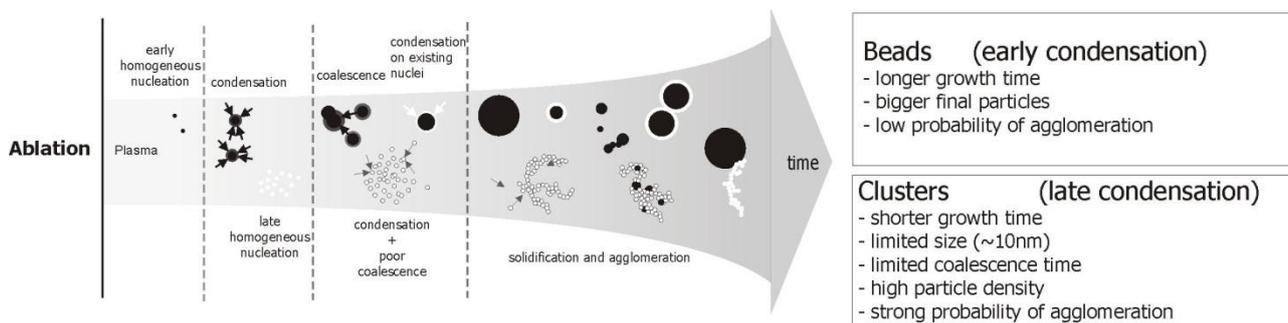


Figure 44. Représentation schématique pour expliquer la formation des particules lors d'ablation femtoseconde. D'après d'Abzac (2010).

L'ensemble des analyses réalisées dans ces différentes études, où le MET a joué un rôle essentiel, a permis de mieux cerner les mécanismes d'interaction laser/matière et les processus impliqués dans la génération des particules.

Ensemble des publications se rapportant au sujet:

D'Abzac F.-X. (2010). Effets d'une impulsion laser Infra-Rouge femtoseconde sur les micro-nano-structures des minéraux. Implications pour les analyses in situ par LA-ICP-MS. Thèse de l'université de Toulouse 3 Paul Sabatier.

D'Abzac, F. X., Seydoux-Guillaume, A. M., Chmeleff, J., Datas, L. and Poitrasson, F. Transmission Electron Microscopy study of sample damage and particles produced by Infra Red femtosecond laser ablation. submitted to Journal of Analytical Atomic Spectrometry.

- D'Abzac, F. X., Seydoux-Guillaume, A. M., Chmeleff, J., Datas, L. and Poitrasson, F. A study of Near Infra Red femtosecond laser induced particles using Transmission Electron Microscopy and Low Pressure Impaction: Implications for LA-ICP-MS analysis of natural monazite. submitted to Analytical Chemistry.
- Courtieu, C., D'Abzac, F.X., Chmeleff, J., Guillaume, D. and Seydoux-Guillaume, A.M. Performances of Infra Red femtosecond laser ablation on natural and synthetic quartz. submitted to European Journal of Mineralogy.
- D'Abzac F.X., Freydier, R., Poitrasson F., and Seydoux-Guillaume A.M. (2010). Near Infra Red femtosecond Laser Ablation: the influence of energy and pulse width on ICP-MS signal of natural Monazite. *J. Anal. At.Spectrom.*, 25, 681 - 689.
- Seydoux-Guillaume A.M., Freydier, R., Poitrasson F., d'Abzac F.X., Wirth R. and Datas L. (2010a). Dominance of mechanical over thermally induced damage during femtosecond laser ablation of monazite. *Eur. J. Mineral*, 22, 235-244.
- D'Abzac F.X., Seydoux-Guillaume A.M., Chmeleff J., Datas L. and Poitrasson F. (2010). Transmission Electron Microscopy study of sample damage and particles produced by Infra Red femtosecond laser ablation. Workshop on LA-ICP-MS, Kiel [Juillet 2010]. *Conférence*
- Courtieu C., d'Abzac F.X., Guillaume D. and Seydoux-Guillaume A.M. (2010) A study on Infrared – Femtosecond – Laser Ablation of quartz. EMPG 2010 Toulouse (Avril 2010). *Conference*
- D'Abzac F.X., Seydoux-Guillaume A.M., Poitrasson F., Freydier R., and Datas L. (2009). Study of Infra Red femtosecond laser induced aerosols using Transmission Electron Microscopy and Low Pressure Impactor: implications for LA-ICP-MS measurements. /EOS Trans. AGU, 90 (52), Fall Meet. Suppl., Abstract V31E-2013. *Poster*
- Courtieu C., d'Abzac F.X., Seydoux-Guillaume A.M., and Guillaume D. (2009). Ablation performances in natural and synthetic quartz using an Infra Red femtosecond laser system. /EOS Trans. AGU, 90 (52), Fall Meet. Suppl., Abstract V31E-2012. *Poster*
- D'Abzac F.X., Seydoux-Guillaume A.M., Poitrasson F., Freydier R., and Datas L. (2009). First Transmission Electron Microscope analyses of nano-sized particles produced by IR femtosecond Laser Ablation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* Volume 73, Issue 13, Supplement 1, June 2009, Pages A255-A317. *Conference*
- Seydoux-Guillaume, A.M., Poitrasson, F., Freydier, R., Wirth R., and d'Abzac, F.X. (2008). Femtosecond- laser ablation induced damage in monazite. 9th European Workshop on Laser Ablation in Elemental and Isotopic Analysis, Pragues 2008. *Conference*.
- D'Abzac, F.X., Seydoux-Guillaume, A.M., Poitrasson, F. and Freydier, R. (2008). Influence of NIR femtosecond laser ablation on ICP-MS signal, and micro-nano-structures of monazite and glass samples. 9th European Workshop on Laser Ablation in Elemental and Isotopic Analysis, Pragues 2008. *Conference*
- Seydoux-Guillaume A.M., Freydier R., Poitrasson F., and Wirth R. (2006). Effects of femtosecond laser ablation on monazite micro- and nano-structure. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70 (18): A574-A574 Suppl. S AUG-SEP 2006. *Poster*.

QUATRIEME PARTIE: QUESTIONS EN SUSPENS – PERSPECTIVES



Comme la plupart du temps en recherche, l'inspiration vient de l'observation des phénomènes naturels. Les perspectives de mes travaux se basent beaucoup sur les résultats extraits de l'étude traitant des effets de l'irradiation de minéraux radioactifs sur leurs minéraux hôtes (Seydoux-Guillaume et al., 2009a). Les questions (sorte de Brainstorming non exhaustif) qui en découlent sont les suivantes:

- Comment se comportent les principaux minéraux constitutifs des roches lorsqu'ils sont en contact de minéraux radioactifs?
- Quelle est la composition (minéralogie et chimique) des phases néoformées dans ces couronnes réactionnelles?
- Quels sont les effets (irradiation + fluides) sur les âges obtenus (U-Th-Pb notamment)? Obtient-on des âges fiables? Quel processus minéralogique est enregistré par la datation?
- Quels sont les rôles joués par les fluides présents? (ouverture des fractures, transfert des éléments, cristallisations de phases néoformées) et quelle est la part de chaque phénomène (irradiation vs fluides)?
- Quels sont les rôles respectifs des particules alpha, des noyaux de reculs dans les phénomènes observés?
- A-t-on les mêmes effets dans le cas de minéraux thorifères et des minéraux uranifères?
- Peut-on quantifier les effets mécaniques (gonflement et fracturation) liés aux irradiations?
- Quelle est la portée des fracturations liées aux irradiations (réseau de fractures, distance de propagation des fractures)?
- Quels sont les rôles des interfaces et des fractures dans les transferts des éléments (U, Th, Pb en particulier)?
- Finalement, comment ces minéraux radioactifs, via l'irradiation, peuvent influencer sur la résistance globale de la roche et donc sur la percolation de fluides et la mobilisation et le transfert des éléments?

Je vais essayer de présenter ces perspectives de recherche sous la forme de 4 grands points, tous plus ou moins interdépendants: point 1 - quelles sont les textures liées aux effets de l'irradiation et quelles conséquences ont-elles sur la roche. Ce point implique donc que, pour interpréter correctement le signal géochronologique (U-Th-Pb surtout), on s'intéresse aux rôles joués par l'irradiation et par les fluides en présence – point 2; il implique également des études expérimentales sur la dissolution des minéraux contenant des défauts (jusqu'à l'amorphisation complète) – point 3; et que l'on s'intéresse à la "structure" amorphe (et aux structures intermédiaires d'endommagement), via des expériences d'irradiation artificielles – point 4. Ce dernier point aidera également à mieux contraindre le point 2 (couplage irradiation/fluides).

Textures d'irradiations – implications globales.

L'étude sur les dégâts collatéraux décrite dans la première partie de ce mémoire amène à se poser de nombreuses questions. Le but des recherches futures décrites dans ces perspectives sera d'y répondre. Une des premières choses à faire sera d'évaluer la représentativité des premiers résultats de Seydoux-Guillaume et al. (2009a). Comment être sûrs que nos observations ne sont pas marginales par rapport à ce que l'on observe dans la nature? Il est vrai que les échantillons de l'étude de 2009 (skarns à uranothorianites) sont très particuliers. Le but est donc à présent de généraliser ce genre d'étude à d'autres assemblages (minéral radioactif/minéral non radioactif) dans d'autres types de contextes géologiques. A ce jour 3 projets sont lancés (financement INSU 2009 et GUTEC 2010) ou programmés (financement INSU 2011 demandé pour le 2^e). Le premier en Norvège (pegmatites du SE-région Iveland, Evje, Kragerø) en collaboration avec Bernard Bingen (NGU Trondheim) qui a déjà fait l'objet de deux stages que j'ai encadré (M1 de Laura Renaudin en 2009 et M2R de Charley Duran en 2010); le second à Madagascar (Syénites d'Ifasina) en collaboration avec Valérie Bosse (PI) et Damien Guillaume; le troisième en république Tchèque (granites du massif Bohémien/zone Moldanubienne) en collaboration avec Vacláv Procházka. Le but sera de décrire le maximum d'assemblages (minéral radioactif/minéral non radioactif) afin (1) d'identifier les paramètres importants liés aux effets de l'irradiation (U vs Th, taille de l'inclusion radioactive, paramètre temps, gonflement, effet de la structure cristallographique...), (2) d'identifier la réponse à l'irradiation de chaque minéral hôte (fracturation, halo vs couronne...) – voir figure 45- et (3) de mieux contraindre le rôle joué par les fluides et l'importance relative de chaque phénomène dans les transformations structurales et chimiques que l'on observera (via des techniques essentiellement de microscopies optique et électronique).

Concernant les deux premiers points, considérons par exemple le zircon, minéral extrêmement bien étudié, on sait que les modifications structurales résultant des dommages créés par l'irradiation aboutissent à un gonflement total en volume de 18%. Cette augmentation de volume dans le minéral sera "stoppée" à l'interface du zircon avec son minéral hôte et résultera en une forte contrainte en compression sur l'interface. Si cette contrainte devient supérieure à la contrainte de rupture du minéral hôte il en résultera la formation de fractures, qui se propageront plus ou moins selon le minéral hôte (sur la figure 45 notez l'important réseau de fractures anisotropes liées au gonflement du zircon lorsqu'il est inclus dans un plagioclase ou dans un xénotime, et l'absence de fractures lorsque le zircon est inclus dans une biotite, probablement liée à "l'évacuation" de la pression dans les clivages de la biotite). En collaboration avec des chercheurs de Nancy (du G2R; Jean-Marc Montel en particulier) nous proposons de développer un modèle mécanique de fracturation par gonflement du minéral-hôte et par variation de volume dû aux réactions métamorphiques ou rétro-morphiques dans l'auréole. En partant de modèles de gonflement existant

(Gillet et al., 1984, Lee and Tromp, 1995), nous en explorerons les conséquences pour une large gamme de paires de minéraux radioactif/minéraux hôtes, et nous chercherons à complexifier le modèle pour se rapprocher des conditions géologiques (anisotropie-voir figure 45B et D l'anisotropie de fracturation du zircon - gonflement accompagné de modification des caractéristiques mécaniques, rôle de la pression de confinement).

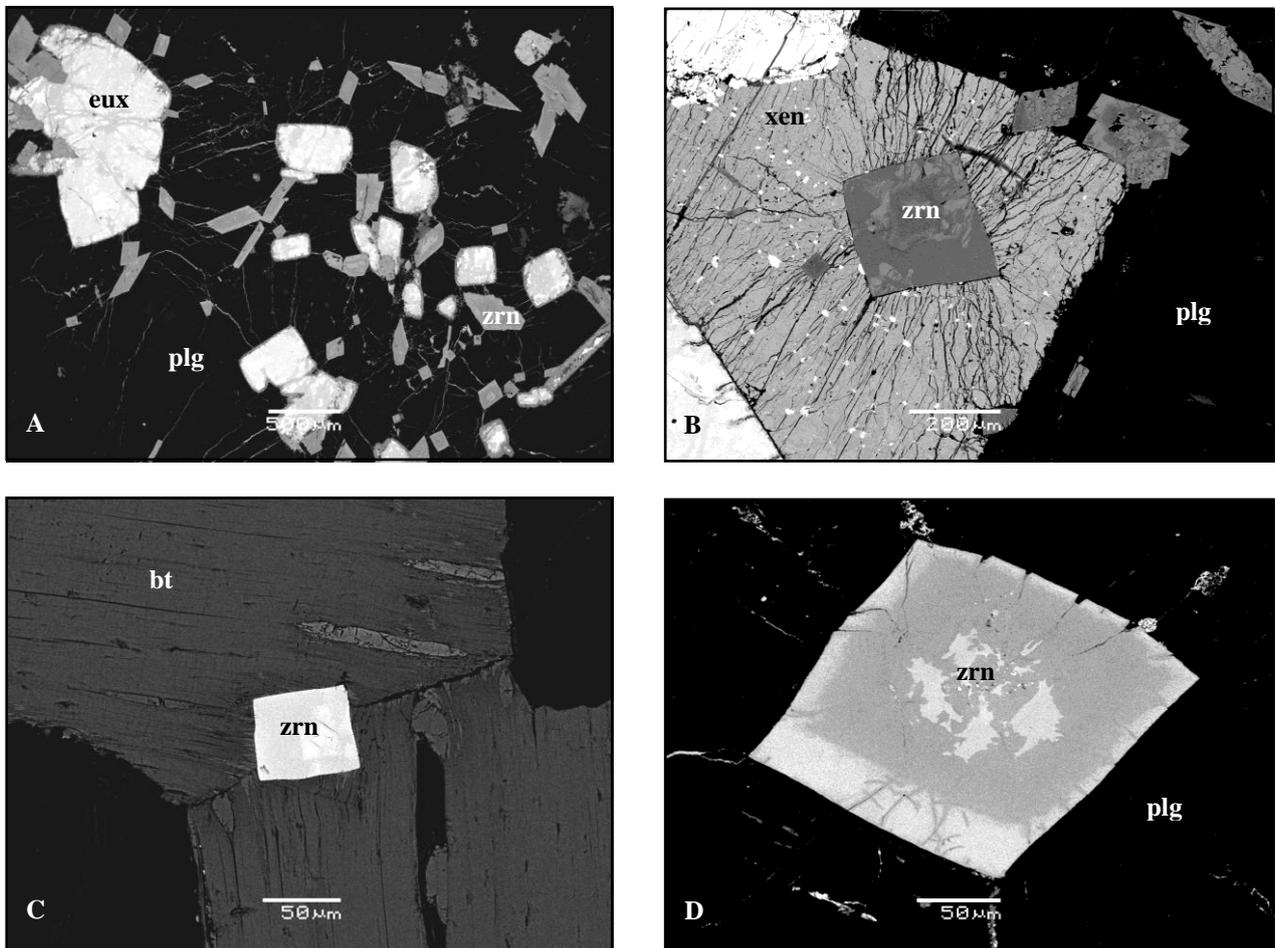


Figure 45: Images MEB (BSE) de différents assemblages de minéraux radioactifs/non radioactifs dans des pegmatites de Norvège (Iveland). A- assemblage de zircons (zrn) et euxénites (eux) dans une matrice de plagioclases (plg), connectés entre eux par un réseau de fracture développé; B- zircon inclus dans du xénotime; C- zircon dans de la biotite (bt); D- zircon dans du plagioclase. D'après Duran et al. (2010).

Par rapport au 3^e point, on peut penser que les fluides et en particulier leurs compositions et températures doivent avoir un rôle essentiel à jouer dans les transformations observées. En effet, si l'on compare des cordiérites entourant les monazites de la figure 18d (1^{ère} partie; Nasdala et al., 2006) à celles de la figure 46 on constate qu'elles ont eu un comportement très différent, pouvant être attribué aux fluides présents dans la roche. Dans ce 2^e cas (Figure 46) la réponse géochronologique risquerait d'être alors différente et perturbée.

L'étude de Seydoux-Guillaume et al. (2009a) a montré qu'il est essentiel de coupler des études en microscopie à différentes échelles (MO, MEB, MET), en particulier nous nous attarderons particulièrement sur les études des interfaces entre minéraux, puisque c'est à ce niveau que

les processus sont les plus importants (irradiation et fluides). Les liens étroits entre défauts structuraux, en particulier les dommages créés par l'irradiation, seront explorés dans le cadre d'autres collaborations (notamment avec Emilie Janots – LGCA; Jacques Schott – LMTG) et détaillés dans ci-dessous. De plus, l'estimation de la part de chaque phénomène (irradiation vs fluides) nécessite de réaliser des expériences d'irradiation afin de s'affranchir de l'effet des fluides naturels, en particulier; ceci sera détaillé dans le 4^e point de cette partie.

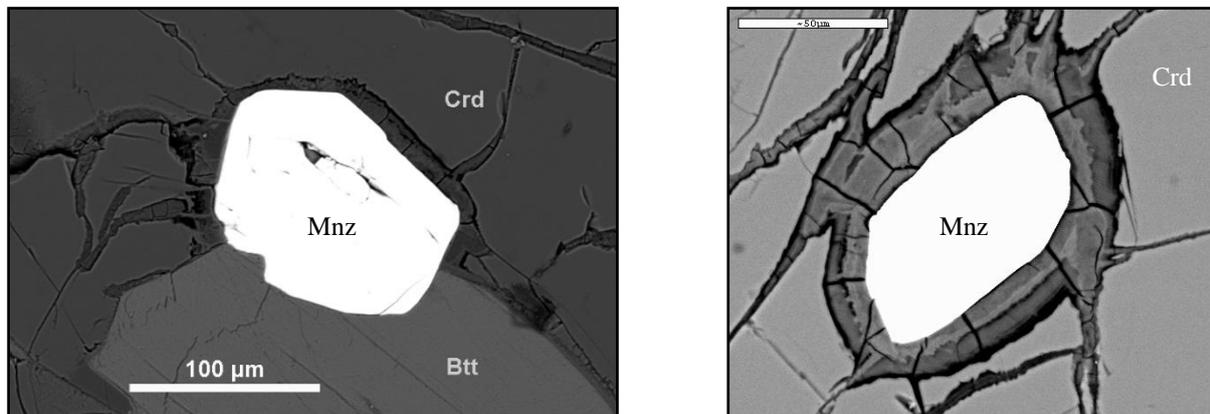


Figure 46: Images MEB de monazites (5 wt% ThO₂ et 0.6 wt% UO₂) incluses respectivement dans de la cordiérite et de la biotite (à gauche) et dans de la cordiérite (à droite). Notez l'intense fracturation ainsi que la présence d'une épaisse couronne réactionnelle contenant une phase argileuse autour des monazites dans la cordiérite, et l'absence de couronne et de fractures dans la biotite. [images de V. Procházka; soumis à EJM]

Les conséquences sur la réponse géochronologique U-Th-Pb.

Le but ici sera de sonder le signal géochronologique (via l'analyse *in situ* par microsonde électronique, LA-ICP-MS et SIMS de divers minéraux radioactifs) en réponse à l'irradiation et aux fluides. Il est pour cela essentiel de corréliser les textures observées en lame mince aux âges obtenus par ces différentes méthodes. Un premier exemple, portant sur les textures d'altération de diverses monazites, présenté à l'EUG 2010 (Seydoux-Guillaume et al., 2010b), traduit bien cette problématique. Quelles que soient leurs provenances et leurs âges, ces monazites présentent toutes le même genre de textures (Figures 27 et 47a): une monazite riche en Th non altérée (Mnz1) est remplacée partiellement par une monazite appauvrie en Th (Mnz2), associée à une phase très riche en Th (thorite ou thorianite). Les analyses LA-ICP-MS dans les différentes zones montrent parfaitement que les monazites altérées ont recristallisé en incorporant du Pb commun probablement introduit par une phase fluide (Figures 27 et 47). Le mécanisme responsable de ces textures et encore mal contraint (dissolution/précipitation vs diffusion réaction; cf partie 2 du mémoire) et le rôle exact de chaque paramètre (irradiation vs fluide) reste également encore assez vague. L'irradiation fragilise le réseau de la monazite, permettant l'accès aux fluides, facilitant la dissolution de Mnz1 et son remplacement par l'assemblage Mnz2 + Thorite. La fracturation observée autour des inclusions très radioactives de thorites sont probablement postérieurs et permettent aux fluides de percoler plus facilement dans la roche et amener et/ou extraire des éléments?

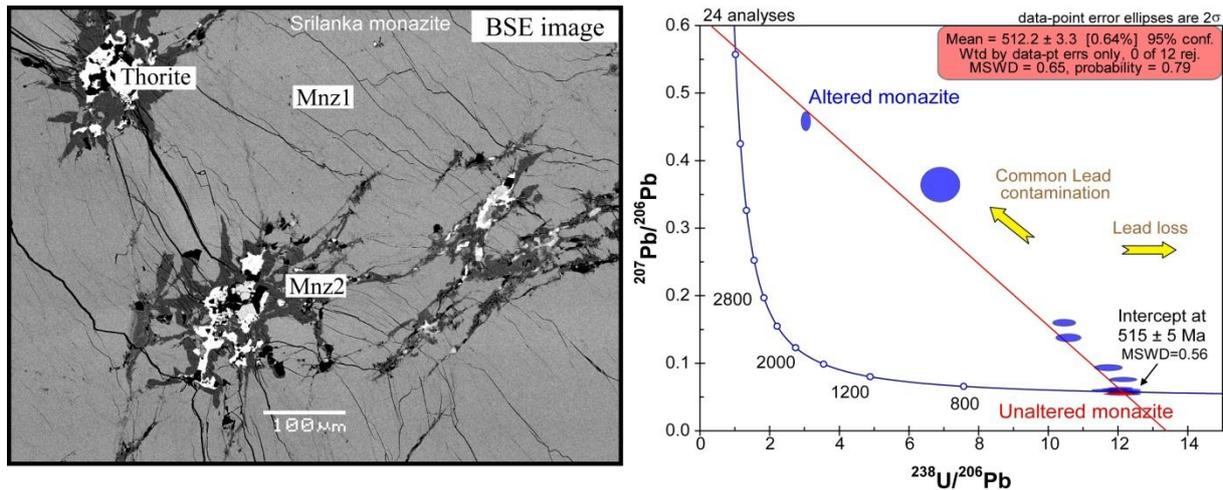


Figure 47: Images MEB (à gauche) d'un monocristal de monazite montrant des textures d'altération: Mnz1 (riche en Th) est partiellement dissoute et Mnz2 (appauvrie en Th) cristallise avec une phase riche en Th (Thorite en blanc sur l'image MEB-BSE). Diagramme Concordia Terra-Wasserburg (à droite) montrant les analyses *in situ* réalisées en LA-ICP-MS (LMV, Clermont-Ferrand) dans les différentes zones de monazites (Mnz1 en rouge, Mnz2 en bleu). Les analyses montrent une perturbation des âges (discordants) dans les zones altérées (Mnz2) par incorporation de Pb commun. D'après Seydoux-Guillaume et al. (2010b).

La signature isotopique du Pb pourrait également apporter des informations sur les processus mis en jeu; l'interprétation sera différente selon que ce Pb est d'origine radiogénique ou non (c'est à dire Pb commun amené par le fluide d'altération). Sur les 2 exemples présentés dans ce mémoire sur les monazites (Figures 27 et 47 – diagrammes concordia) on constate déjà que le signal géochronologique est différent alors que les textures d'altération semblent identiques.

D'autres objets d'études sont également envisagés qui nécessitent que l'on s'intéresse de plus près au Pb. J'envisage, en plus de l'outil LA-ICP-MS (collaborations V. Bosse et JL Paquette du LMV Clermont-Ferrand), de caractériser ces échantillons avec la nano-SIMS (contact avec T. Delhaye à Rennes), en particulier les monazites décrites précédemment (Figure 27 et 47), celles étudiées par Seydoux-Guillaume et al., 2003 (avec la mise en évidence de nanodomains riches en Pb dans la monazite), et enfin des monazites de Madagascar (Ifasina) montrant des domaines extrêmement riches en Pb (jusqu'à 18% de PbO). Ces études isotopiques seront couplées aux études de microscopie (cf Seydoux-Guillaume et al., 2003) afin de préciser la répartition du Pb et son intégration dans la structure cristalline (Pb sous forme d'inclusions ou dans la structure?).

En dehors des monazites je m'intéresse également à d'autres minéraux accessoires à U-Th. Suite à 2 stages de master (1 puis 2R) sur les minéraux radioactifs du SE de la Norvège et les résultats très prometteurs. J'envisage de (re)demande un financement de thèse sur les effets couplés de l'irradiation et des fluides dans la mobilité de certains éléments (U, Th, Pb notamment) qui s'appuiera sur les échantillons de Norvège (collaboration avec B. Bingen). Les premiers résultats (qui seront présentés en 2011 à la Goldschmidt) effectués par LA-ICP-MS sur des zircons (figure de page de garde) et des euxénites (Figure 48) montrent des très fortes perturbations des

systèmes U-Th-Pb dans les domaines altérés. Les mécanismes (dissolution/précipitation ou diffusion réaction) ainsi que le rôle de l'irradiation, c'est-à-dire de la présence de dommages créés par les désintégrations de U et Th, dans l'altération doit être encore étudié en détails (connexion avec le point 1).

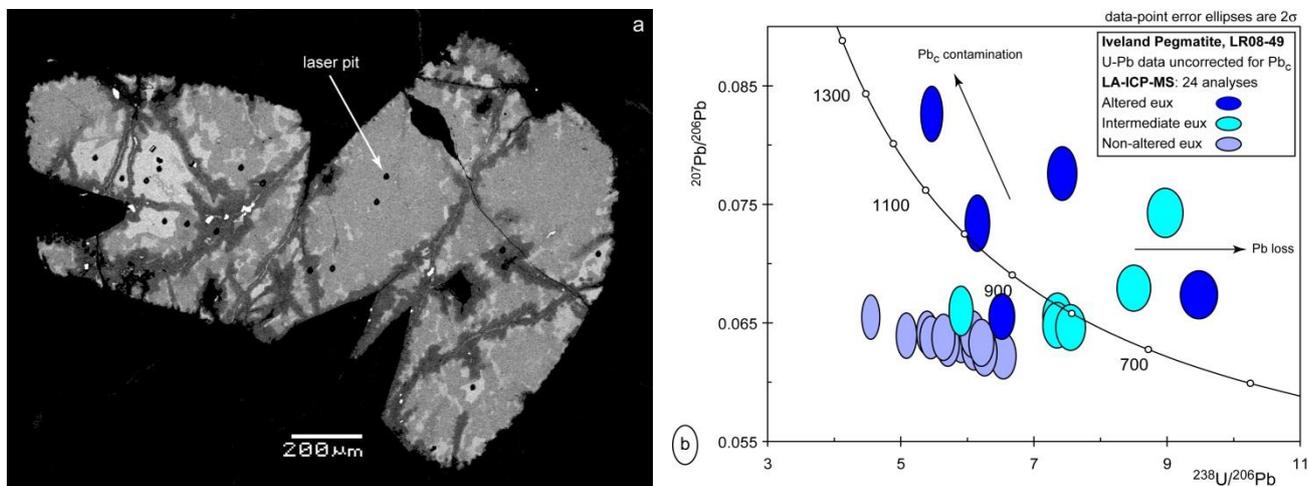


Figure 48: a. Image BSE d'une euxénite (LR08-49) de Norvège (Iveland) présentant des zones altérées (gris foncé en BSE) par des fluides enrichis en Ca (enrichi dans ces zones); les points noirs correspondent aux cratères d'ablation laser (5 µm de diamètre); b. Diagramme concordia inverse (Terra Wasserburg) montrant les valeurs obtenues dans les différentes zones de l'euxénite. Notez la perturbation du signal dans les zones altérées. Les analyses dans le cas des euxénites saines témoignent soit d'une perte préférentielle d'U, soit d'un problème de calibrage lié à l'absence de standard adéquat. D'après Duran C. (Master 2R 2010).

Cette étude sur les euxénites me permet de faire une petite incursion au pays de l'ablation laser. Les analyses réalisées à Clermont-Ferrand sur le laser nanoseconde se sont révélées très prometteuses sur ces minéraux (signaux très stables dans les zones saines). Cependant les points d'analyses se situent en dessous de la concordia dans un diagramme de Terra Wasserburg, ce qui ne permet pas de conclure quant à l'âge de ces minéraux. A priori il est assez envisageable que le problème soit dû à l'absence de standard correct (nous avons utilisé un standard monazite, n'ayant aucun standard d'euxénite à disposition). A l'avenir il est envisagé de 1) développer un standard d'euxénite et 2) de tester l'effet de matrice, en théorie quasiment absent en femtoseconde (voir chapitre 3 du mémoire), afin de comparer les résultats des mesures obtenues en ablation nano et femtoseconde.

Mécanismes d'altération – rôle des défauts – apport de l'expérimentation.

Comme discuté en 2^e partie, il y a un véritable intérêt et besoin à comprendre les processus mis en jeu lors de l'altération, que cela soit en présence de défauts ou non. Mais dans tous les cas, il est nécessaire de réaliser des études expérimentales afin de préciser les mécanismes: diffusion-réaction (leaching) ou dissolution-précipitation (remplacement). Dans les 2 projets détaillés ci-dessous, le but est à chaque fois de comprendre les processus mis en jeu lors de l'interaction entre la phase minérale et la phase fluide. Le 1^{er} projet porté par Emilie Janots (LGCA-Grenoble – financement INSU obtenu en 2010 essentiellement pour l'achat d'équipement et demande de suivi pour 2011) s'intéresse au rôle des défauts structuraux lors de l'altération de minéraux accessoires (monazite et apatite) avec les implications en géochronologie; le second, en collaboration avec Jacques Schott, s'intéresse à la formation des couches d'altération des silicates, appelées souvent "leached layers", avec comme exemple les feldspaths.

- *Etude expérimentale de la recristallisation des défauts structuraux dans deux chronomètres phosphatés, la monazite et l'apatite* - De récentes études ont démontré que ces deux phosphates recristallisent via des processus couplés de dissolution et précipitation. Ce projet vise à comprendre comment les défauts structuraux (fractures et dégâts d'irradiation, en particulier) facilitent la percolation de fluide et les processus de dissolution-précipitation. La démarche envisagée combinera des expériences hydrothermales à basse température sur apatite ($T < 110^{\circ}\text{C}$) et haute température sur monazite ($T > 500^{\circ}\text{C}$). Les résultats attendus permettront de mieux comprendre la perturbation des âges apatite et monazite, due à l'altération en présence de fluides.

- *Caractérisation à l'échelle nanométrique des interfaces réactionnelles lors de la dissolution des silicates – influence des défauts d'irradiation* - La réactivité en solution des minéraux silicatés – notamment, feldspaths, pyroxènes, pyroxénoïdes, orthosilicates... - est d'une grande importance pour l'environnement car elle a un fort impact sur les cycles géochimiques de nombreux éléments, à commencer par celui du carbone. Ceci explique que de nombreuses études expérimentales et théoriques aient été (et sont toujours) consacrées à la compréhension et à la modélisation de l'altération des silicates à la surface de la Terre. Il est généralement admis que la dissolution des silicates, notamment des feldspaths, est contrôlée par des réactions d'échange entre les protons et les métaux constitutifs du solide non essentiels pour le maintien de la structure (Al, Fe, Ca, Mg...) qui aboutissent à la formation, à la surface du solide, de couches altérées («leached layers») appauvries en cations et enrichies en silice. Le mécanisme de formation et l'existence même de ces couches altérées font l'objet d'un vif débat. Une partie de la communauté scientifique penche pour un mécanisme de dissolution stoechiométrique suivie de la précipitation de silice amorphe générant

une interface abrupte entre la couche de silice et le cristal non altéré; une autre partie invoque une substitution par H^+ des cations les plus mobiles dans une structure silicatée modifiée, avec le développement de profils de diffusion de H^+ et des cations échangés dans l'interface réactionnelle. Il faut souligner que ces deux mécanismes impliquent des lois différentes pour les cinétiques de réaction, notamment en fonction de l'affinité chimique de la réaction (Schott et al., 2009).

Nous proposons d'étudier en détail ce mécanisme lors de l'altération des plagioclases en couplant à la fois le signal géochimique et les observations minéralogiques de l'échelle micro (MEB) à nanométrique (FIB/MET). Des premiers essais réalisés sur des labradorites et bytownites semblent prometteurs (Figure 49), mais montrent bien la difficulté de caractérisation physique et chimique de cette interface très fine, expliquant que la controverse persiste encore actuellement.

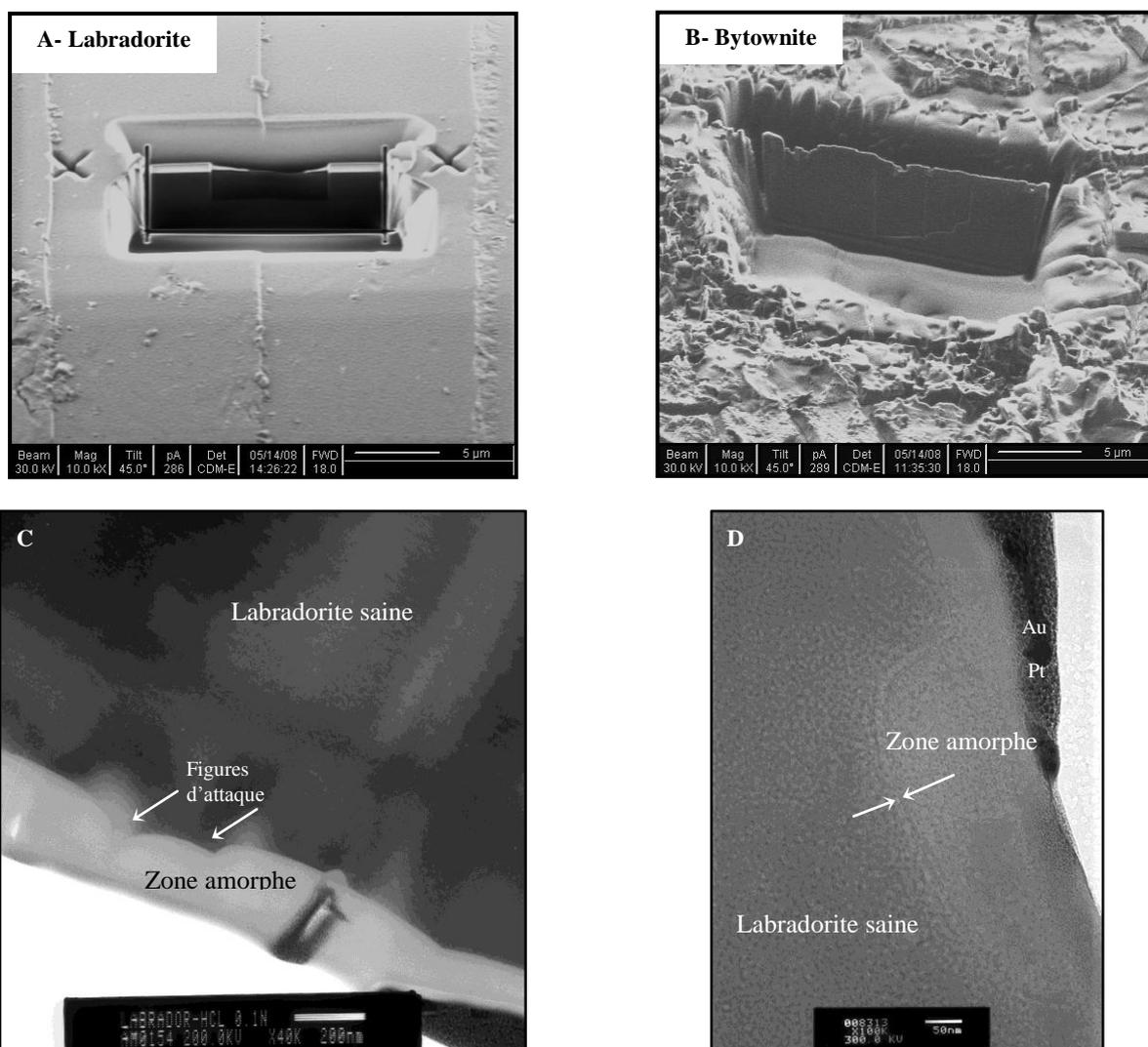


Figure 49. A et B-Coupes FIB (feuilles en place dans les échantillons) réalisées perpendiculairement à la surface d'un cristal de labradorite altéré (A) et d'un cristal de bytownite altéré (B). [solution HCl – 0.1N, 15 jours]. On observe très clairement que la bytownite a été affectée de manière plus significative par l'altération que la labradorite (surface très dentelée). C- Images MET [Jeol 2010] en champ clair à gauche [x 40 000] dans la labradorite. L'absence de contrastes de diffraction dans la zone claire traduit l'état amorphe de cette couche (~90 nm). Notez les figures d'attaque qui «rentrent» dans le cristal (flèches). D- Images MET en champ clair [Jeol 3010 – collaboration Alain Baronnet] dans la labradorite. On observe une figure d'attaque où on observe clairement la zone de leaching (~6 nm d'épaisseur) localisée entre les 2 flèches.

Contribution de l'irradiation expérimentale.

Les expériences d'irradiation artificielle ont été utilisées pour la poursuite de deux études particulières:(1) pour contraindre les données obtenues suite au travail réalisé en 2009 (cf 1^{ère} partie, page 38) et(2) afin de compléter les données sur l'amorphisation et le recuit des monazites (page 28).

1- En 2009 j'ai déposé un projet INSU dont l'un des axes comprenait une partie expérimentale. Il s'agissait d'irradier artificiellement des minéraux, dans un premier temps les minéraux hôte de l'étude de 2009 (diopsides monocristallins et polycristallins). En avril 2010 j'ai pu réaliser, avec la collaboration de Laëticia Vincent (avant au CSNSM Orsay, maintenant à l'institut d'électronique fondamentale-Orsay), des irradiations à l'accélérateur IRMA (CSNSM Orsay) sur (1) des monocristaux de diopside naturels (Ingrin et al., 1991)-(Figure 50a), (2) des polycristaux de diopsides $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ frittés par frittage flash (collaboration Michal Bystricky - Figure 50b) et (3) la lame mince de roche SB540 (Seydoux-Guillaume et al., 2009a) contenant les assemblages UTh + Cpx + Cc (Figure 50c).

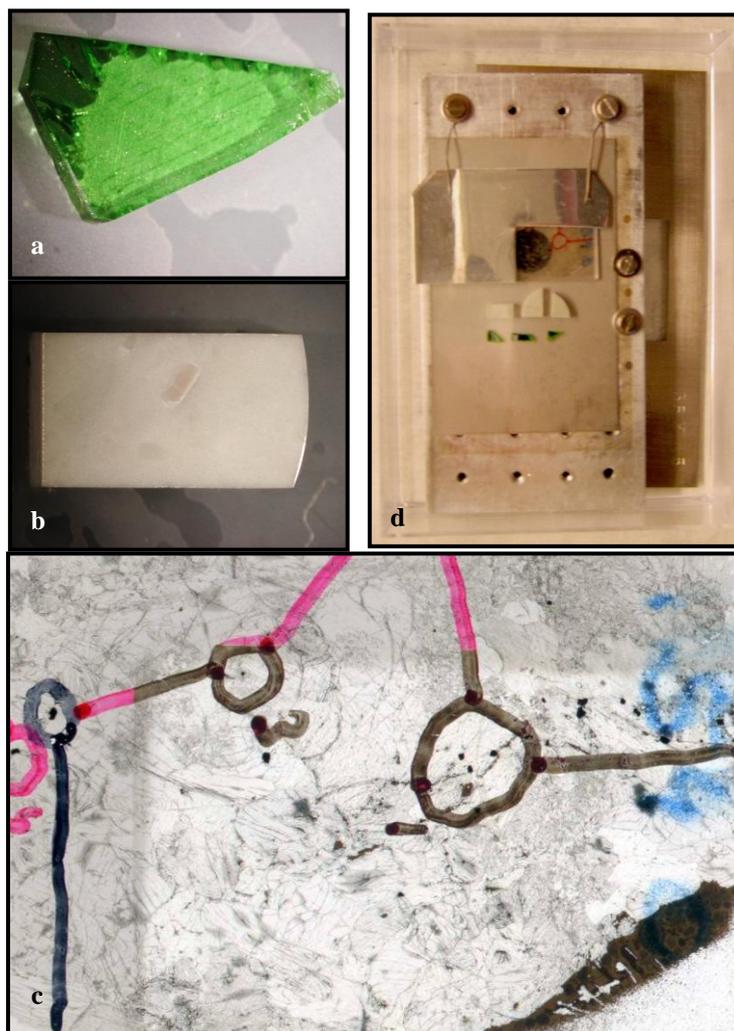


Figure 50: Photo des 3 échantillons irradiés à IRMA et montage prêt à être irradié (d). a- monocristal de diopside (4 mm à la base), b- polycristal de diopside fritté (7 x 4 mm²) et c- morceau de la lame mince SB540; la zone irradiée correspond au rectangle plus clair (la métallisation de carbone a brûlé lors de l'irradiation).

A part la lame mince, irradiée à la fluence maximale, les frittés et monocristaux de diopside ont été irradiés à 3 fluences (4.2×10^{15} , 8.8×10^{16} et 2.9×10^{16} at/cm²), avec des ions $^{131}\text{Xe}^+$ et une énergie incidente de 300 keV. Le but étant d'obtenir une zone irradiées suffisamment épaisse pour être observée au MET (d'après SRIM d'environ 200 nm) mais pas non plus disproportionnée pour correspondre à des doses réalistes. Les coupes FIB seront préparées en novembre 2010 (à Marseille) afin d'observer les dommages balistiques au MET début 2011. L'observation des effets sur les polycristaux permettra de voir les effets d'orientation et également des joints de grains; les monocristaux permettront d'affiner les paramètres physiques (énergies de liaison, anisotropie) utiles pour les simulations atomistiques. Les observations permettront également de confronter les résultats aux simulations SRIM et aux observations des échantillons naturels (Seydoux-Guillaume et al., 2009a) afin d'estimer le rôle des fluides dans la formation des structures observées (couronne réactionnelle, fracturation...). Enfin, les irradiations plus exotiques réalisées sur la lame mince permettront de comparer les effets entre le diopside et la calcite et également entre les différentes compositions de diopsides. A plus long terme, j'envisage également faire des expériences d'altérations en comparant les cinétiques d'altération des phases irradiées et des phases saines (connexion avec la partie précédente sur l'altération expérimentale).

2-En parallèle, je continue les études d'irradiation de monazites et zirconolites. Très récemment (octobre 2010) j'ai établi une collaboration par l'intermédiaire de Xavier Deschanel (CEA Marcoule) avec David Simeone (CEA Saclay) qui travaille sur les structures irradiées (SiC et Zircon en particulier), et nous voulons mener des études poussées sur l'étude de la structure amorphe en utilisant le MET. La connaissance de la structure amorphe est essentielle pour comprendre les mécanismes d'amorphisation sous irradiation. Depuis quelques années, en particulier du fait de l'amélioration des techniques associées aux MET (MET filtrés en énergie, caméra CCD) il est possible d'extraire des fonctions de distribution de paires (PDF) à partir de clichés de diffraction électroniques (voir par exemple Ishimaru et al., 2005 et Ishimaru, 2006). Ceci permettrait de déterminer les structures à l'échelle locale des amorphes, c'est-à-dire les ordres à courte distance des matériaux amorphes, et de voir en particulier les modifications de ces ordres lorsque les concentrations de défauts d'irradiation varient.



REMERCIEMENTS

L'idiome



Arrivés là on se dit que c'est dans la poche, que le plus dur est fait! Et bien non. Parce que si jamais on a le malheur d'oublier ne serait-ce qu'une personne...vlan; c'est foutu! Donc avant de passer aux remerciements...je m'excuse par avance pour ceux que je vais oublier!!!

Merci à Jean-Marc, toujours présent, soutien indéfectible depuis 14 ans!

Bernard B., merci pour ton cœur Enorme et...tes expressions belges ("quelle affaire!").

Richard, bien sûr, mon mentor en microscopie ("jetzt ist die Kuh vom Eis").

Xavier, qui continue à bosser avec moi sur les matrices, malgré tout. Merci aussi pour les nouvelles collaborations!

Merci aux chercheurs que j'ai pu croiser, d'ici ou d'ailleurs, dont certains sont devenus des ami(e)s: Jean-Louis (peut être que tu louperas pas ton avion cette fois!), Lutz, Wilhelm, Thorsten (son enthousiasme et son naturel font du bien), Alex, Andrew et Christine, Emilie (même si...ok j'avais dit que je le dirai plus), Simon, Vaclav, Le Gonc, Laëticia, Valérie, Gérard (tu crois qu'on va arriver à les écrire ces papiers?), Jean, Benoît..

Merci aux étudiants en particulier Manu, Laura et Charley (ma cabane au Canada) et FX bien sûr (purée, t'as mis la barre super haute pour les suivants!).

Merci à Jacques, pour m'avoir accepté dans le club des interactions minéral-solution...peut être un peu tard!

Merci à Jannick pour les discussions de microscopistes; ça va me manquer!

Merci à Alain, avec qui ça a toujours été un véritable plaisir de faire du MET...ça va manquer!

Et merci aux autres microscopistes: Damien J., Hugues et Patrick.

J'avais toujours dit qu'un jour je lui dirai...merci à toi Daniel (V.); ce sont tes cours de thermo (à Clermont) qui m'ont donné envie d'aller vers l'expé.

Merci aux laseristes (Rémi; Jérôme et Franck et son optimisme débordant).

Le service du TEMSCAN, Lucien en particulier, sans qui le microscope ne serait rien.

Le service du CP2M (FIB de Massilia), Christian particulièrement, qui découpe mes échantillons comme personne!

Comme je suis dans les services, je vais remercier ceux de mon labo: MEB-Microsonde (Philippe, Sophie et Thierry) et LA-ICP-MS (Rémi puis Jérôme, Fred et Aurélie).

Merci à Bernard M. pour Madagascar et l'insolite exotisme de ses minéraux!

Merci à Markus (vive les 73, la Hefeweissen, les matchs de hand du TFH et autres; dépêche toi de finir pour qu'on fasse la soutenance en même temps!).

Merci aux toulousain's locaux; collègues, ami(e)s et camarades de lattes: Maud, Michel(s) (de et G.), Christophe, Yves, Philippe O., Fab, JF, Ludo, Val, Sonia, Steph, Christine, François ("Vincent Paul et les autres..."), Gleb ("Mais tu t'en fous du plan, écris!"), Micha, Christine J., Richard C., Dimitri; etc...là c'est sûr, j'en ai oubliés!).

Merci à l'ANR de ne m'avoir jamais financée; va le bazar (croissant) pour monter et gérer les projets, je suis bien contente de n'avoir à m'occuper que des petits financements INSU et GUTEC (que je remercie au passage). Du coup merci aussi au PPF molécules et grains, aux PHC PROCOPE et AURORA, aux BQR.

Merci au soutien de base qui, si minime soit-il, permet quand même de faire de la (bonne) recherche fondamentale!

Merci aux copines (Van, Nath, Lo) et à l'école Mat Ricardie sans qui tout serait différent!

Et merci à leurs yeux qui brillent, leurs rires qui font tout oublier!

Et merci à toi.

A ton étoile.

REFERENCES



B. Watterson



C. Binet



D. Roques & A. Dormal



M. Larcenet



J.Y. Ferri & M. Larcenet



A. Franquin

- Allard, T., and Calas, G. (2009). Radiation effects on clay mineral properties. *Applied Clay Science*, 43, 143-149.
- Allard, T., Ildefonse, P., and Calas, G. (2007). Reconstruction of past uranium migration in a sedimentary deposit (Coutras, France): implications for a radwaste repository. *Chemical Geology* 239, 50-63.
- Balan, E., Allard, T., Fritsch, E., Sélo, M., Falguères, C., Chabaux, F., Pierret, M.P., and Calas, G. (2005). Formation and evolution of lateritic profiles in the middle Amazon basin: Insights from radiation-induced defects in kaolinite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, 2193-2204.
- Barthélémy, O. (2004). Caractérisation d'un plasma d'aluminium créé par interaction Laser-matière à bas flux sous environnement atmosphérique. Thèse de l'université de Montréal, 150pp.
- Begg, B., Hess, N.J., Weber, W.J., Conradson, S.D., Scheiger, M.J., and Ewing, R.C. (2000). XAS and XRD study of annealed ^{238}Pu and ^{239}Pu substituted zircons ($\text{Zr}_{0.92}\text{Pu}_{0.08}\text{SiO}_4$). *Journal of Nuclear Materials* 278, 121-224.
- Bernet, M. (2009). A field-based estimate of the zircon fission-track closure temperature. *Chemical Geology*, 259, 181-189.
- Black, L.P., Fitzgerald, J.D., and Harley, S.L. (1984). Pb isotopic composition, colour, and microstructure of monazites from a polymetamorphic rock in Antarctica. *Contribution to Mineralogy and Petrology* 85, 141-148.
- Borowiec, A., Couillard, M., Botton, G.A., and Haugen, H.K. (2004). Sub-surface damage in indium phosphide caused by micromachining of grooves with femtosecond and nanosecond laser pulses. *Applied Physics* A79, 1887-1890.
- Burakov, B.E., Hanchar, J.M., Garbusov, V.M., and Zirlin, V.A. (2002). Synthesis and investigation of Pu doped single crystal zircon ZrPuSiO_4 . *Radiochimica acta* 90, 95-97.
- Burakov, B.E., Yagovkina, M.A., Garbuzov, V.M., Kitsay, A.A., and Zirlin, V.A. (2004). Self-irradiation of monazite ceramics: Contrasting behavior of PuPO_4 and $(\text{La,Pu})\text{PO}_4$ doped with ^{238}Pu . *Scientific basis for nuclear waste management XXVIII*, 824, 219-224.
- Cherniak, D.J., Lanford, W.A., and Ryerson, F.J. (1991). Lead diffusion in apatite and zircon using ion-implantation and Rutherford backscattering techniques. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55, 1663-1673.
- Cherniak, D.J., and Watson, E.B. (2003). Diffusion in zircon. In *Reviews in mineralogy and Geochemistry*, 53, 113-143.
- Clinard, F.W., Rohr, D.L., and Roof, R.B. (1984). Structural damage in a self-irradiated zirconolite-based ceramic. *Nuclear Instruments and Methods* B1, 581-586.
- Clinard, F.W. (1986). Review of self-irradiation effects in Pu-substituted zirconolite. *Ceramics Bulletin*, 65, 1181-1187.
- Courtieu, C., D'Abzac, F.X., Chmeleff, J., Guillaume, D. and Seydoux-Guillaume, A.M. (2010). Performances of Infra Red femtosecond laser ablation on natural and synthetic quartz. *Soumis à European Journal of Mineralogy*.
- Cranck, (1975). *The mathematics of diffusion*, second ed. Oxford University Press.
- Crocombette, J.P., and Ghaleb, D. (2001). Molecular dynamics modeling of irradiation damage in pure and uranium doped zircon. *Journal of Nuclear Materials* 295, 167-178.
- D'Abzac F.-X. (2010). Effets d'une impulsion laser Infra-Rouge femtoseconde sur les micro-nano-structures des minéraux. Implications pour les analyses in situ par LA-ICP-MS. Thèse de l'université de Toulouse 3 Paul Sabatier.

- D'Abzac, F. X., Seydoux-Guillaume, A. M., Chmeleff, J., Datas, L. and Poitrasson, F. (2010). Transmission Electron Microscopy study of sample damage and particles produced by Infra Red femtosecond laser ablation. *Soumis à Journal of Analytical Atomic Spectrometry*.
- Davis, D.W., and Krogh, T.E. (2000). Preferential dissolution of ^{234}U and radiogenic Pb from α -recoil-damaged lattice sites in zircon: implications for thermal histories and Pb isotopic fractionation in the near surface environment. *Chemical Geology* 172, 41-58.
- Delattre, S., Utsunomiya, S., Ewing, R.C., Boeglin, J.L., Braun, J.J., Balan, E., and Calas, G. (2007). Dissolution of radiation-damaged zircon in lateritic soils. *American Mineralogist*, 92, 1978-1989.
- Deschanel, X., Picot, V., Glorieux, B., Jorion, F., Peugeot, S., Roudil, D., Jegou, C., Broudic, V., Cachia, J.N., Advocat, T., Den Auwer, C., Fillet, C., Coutures, J.P., Hennig, C., and Scheinost, A. (2006). Plutonium incorporation in phosphate and titanate ceramics for minor actinide containment. *Journal of Nuclear Materials*, 352, 233-240.
- Dodson, M.H. (1973). Closure temperature in cooling geochronological and petrological systems. *Contribution in Mineralogy and Petrology*, 40, 257– 259.
- Eby, R.K., Ewing, R.C., and Birtcher, R.C. (1992). The amorphization of complex silicates by ion-beam irradiation. *Journal of Material Research*, 7, 3080-3102.
- Ewing, R.C. (1975). The crystal chemistry of complex niobium and tantalum oxides IV. The metamict state: discussion. *American Mineralogist* 60, 728–733.
- Ewing, R.C. (1994). The metamict state: 1993-the centennial. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B91*, 22-29.
- Ewing, R.C., Chakoumakos, B.C., Lumpkin, G.R., Murakami, T., Gregor, R.B., and Lytle, F.W. (1988). Metamict minerals: natural analogues for radiation damage effects in ceramic nuclear waste forms. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B32*, 487-497.
- Ewing, R.C., Weber, W.J., and Clinard, F.W.Jr. (1995). Radiation effects in nuclear waste forms. *Progress in Nuclear Energy* 29, 63-127.
- Ewing, R.C., Meldrum, A., Wang, L.M., and Wang, S.X. (2000). Radiation-induced amorphisation. In: Redfern, S.A.T., Carpenter, M.A., Ribbe, P.H. (eds.), *Transformation Processes in Minerals. Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, Mineralogical Society of America 39, 319-361.
- Ewing, R.C., and Wang, L.M. (2002). Phosphates as Nuclear Waste Forms. In: Kohn, M.J., Rakovan, J., Hughes, J.M., Ribbe, P.H. (eds.), *Phosphates: Geochemical, Geobiological and Materials importance. Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, Mineralogical Society of America 48, 673-699.
- Ewing, R.C., Meldrum, A., Wang, L.M., Weber W.J., and Corrales, L.R. (2003). Radiation damage in zircon. In: Hanchar, J.M., Hoskin, P.W.O. (eds), *Zircon. Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, Mineralogical Society of America 53, 387-425.
- Farges, F. (1997). Coordination of Ti^{4+} in silicate glasses: A high-resolution XANES spectroscopy study at the Ti K edge. *American Mineralogist*, 82, 36-43.
- Farges, F., and Calas, G. (1991). Structural analysis of irradiation damage in zircon and thorite. An X-ray absorption spectroscopic study. *American Mineralogist* 76, 60-73.
- Farges, F., Ewing, R.C., and Brown, G.E. (1993). The structure of aperiodic, metamict $(\text{Ca,Th})\text{ZrTi}_2\text{O}_7$ (zirconolite): An EXAFS study of the Zr, Th and U sites. *Journal of Material Research* 8, 1983-1995.
- Farley, K.A. (2000). Helium diffusion from apatite: General behavior as illustrated by Durango fluorapatite. *Journal of Geophysical Research*, 105, 2903–2914.
- Farley, K.A. (2007). He diffusion systematics in minerals: evidence from synthetic monazite and zircon structure phosphates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71, 4015-4024.

- Farnan, I., Balan, E., Pickard, C.J., and Mauri, F. (2003). The effect of radiation damage on local structure in the crystalline fraction of ZrSiO₄: Investigating the Si-29 NMR response to pressure in zircon and reidite. *American Mineralogist* 88, 1663-1667.
- Fernandez, B., Claverie, F., Pecheyran, C., and Donard, O.F.X. (2007). Direct analysis of solid samples by fs-LA-ICP-MS. *Trends in Analytical Chemistry*, 26, 951-966.
- Flowers, R., Ketcham, RA, Shuster, D. and Farley, KA.(2009). Apatite (U-Th)/He thermochronology using a radiation damage accumulation and annealing model. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73,2347-2365.
- Gardés, E., Jaoul, O., Montel, J.-M., Seydoux-Guillaume, A.-M., and Wirth, R. (2006) Pb diffusion in monazite: An experimental study of the $Pb^{2+}+Th^{4+} \leftrightarrow 2Nd^{3+}$ interdiffusion. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70, 2325-2336.
- Gardès, E., Montel, J.-M., Seydoux-Guillaume, A.M., and Wirth, R. (2007). Pb diffusion in monazite: New constraints from the experimental study of $Pb^{2+} \leftrightarrow Ca^{2+}$ interdiffusion. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71, 4036-4043.
- Gautheron, C., Tassan-Got, L, Barbarand, J. and Pagel, M. (2009).Effect of alpha-damage annealing on apatite (U-Th)/He thermochronology. *Chemical Geology*, 266, 157-170.
- Geisler, T., Pidgeon, R.T., van Bronswijk, and W., Kurtz (2002). Transport of uranium, thorium, and lead in metamict zircon under low-temperature hydrothermal conditions. *Chemical Geology* 191, 141-154.
- Geisler, T., Pidgeon, R.T., W., Kurtz, van Bronswijk, and Schleicher, H. (2003). Experimental hydrothermal alteration of partially metamict zircon. *American Mineralogist* 88, 1496-1513.
- Geisler, T., Seydoux-Guillaume, A.M., Wiedenbeck, M., Wirth, R., Berndt, J., Zhang, M., Mihailova, B., Putnis, A., Salje, E.K.H., and Schlüter, J. (2004). Periodic precipitation pattern formation in hydrothermal treated metamict zircon. *American Mineralogist* 89, 1341-1347.
- Geisler, T., Seydoux-Guillaume, A.-M., Pöml, P., Golla-Schindler, U., Berndt, J., Wirth, R., Pollok, K., Janssen, A., and Putnis, A.(2005).Experimental hydrothermal alteration of crystalline and radiation-damaged pyrochlore. *Journal of Nuclear Materials* 344, 17-23.
- Geisler, T., Schaltegger, U, and Tomaschek, F. (2007). Re-equilibration of zircon in aqueous fluids and melts. *Elements*, 3, 43-50.
- Gentry, R.V. (1973). Radioactive halos. *Annual review in Nuclear Science* 23, 347-362.
- Gentry, R.V. (1974).Radiohalos in a radiochronological and cosmological perspective. *Science* 184,62-66.
- Gillet, P., Ingrin, J., and Chopin, C. (1984). Coesite in subducted continental crust : P-T history deduced from an elastic model. *Earth and Planetary Science Letters*, 70, 426-436.
- Gleadow, A.J.W, Belton, D.X., Kohn, B.P., and Brown, R.W. (2002).Fission track dating of phosphate minerals and the thermochronology of apatite.In *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, Mineralogical Society of America 48, 579-630.
- Glorieux, B., Montel, J.M., and Matecki, M. (2009).Synthesis and sintering of a monazite-brabantite solid solution ceramics using metaphosphate.*Journal of the European ceramic society*, 29, 1679-1686.
- Goncalves, P. (2002). Pétrologie et géochronologie des granulites de ultra-hautes températures de l'unité basique d'Andriamena (Centre-Nord Madagascar): Apport de la géochronologie *in situ* U-Th-Pb à l'interprétation des trajets P-T [thèse de doctorat]: Clermont-Ferrand, France, Université Blaise-Pascal, 319 p.
- Gorelik, T., Will, M., Nolte, S., Tuennermann, A., and Glatzel, U. (2003). Transmission electron microscopy studies of femtosecond laser induced modifications in quartz. *Applied Physics A76*, 309–311.

- Harfouche, M., Farges, F., Crocombette, J.-P., and Flank, A.-M. (2005). XAFS and molecular dynamics study of the structural environment around actinides and network formers in natural minerals analogues of ceramics for nuclear waste storage. *Physica Scripta T115*, 928-930.
- Headley, T.J., Ewing, R.C., and Haaker, R.F. (1981). Amorphous structure of metamict minerals observed by TEM. *Nature* 293, 449-450.
- Hergenröder, R. (2006). Laser-generated aerosols in laser ablation for inductively coupled plasma spectrometry. *Spectrochimica Acta B61*, 284-300
- Horie, K., Hidaka, H., and Gauthier-Lafaye, F. (2006). Elemental distribution in zircon: alteration and radiation-damage effects. *Physics and Chemistry of the Earth*, 31, 587-592.
- Horn, I., and von Blanckenburg, F. (2007). Investigation on elemental and isotopic fractionation during 196 nm femtosecond laser ablation multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochimica Acta B62*, 410-422.
- Hurley, P.M. (1952). Alpha ionization damage as a cause of low He ratios, *Trans. Am. Geophys. Union* 33, 174-183.
- Ingrin, J., Doukhan, N., and Doukhan, J.C. (1991). High-temperature deformation of diopside single-crystal. 2. Transmission Electron Microscopy investigation of the defect microstructures. *Journal of Geophysical Research-Solid Earth and Planets*, 96, 14287-14297.
- Ishimaru, M., Bae, I-T, Hirata, A., Hirotsu, Y., Valdez, J.A., and Sickafus, K.E. (2005). Volume swelling of amorphous SiC during ion-beam irradiation. *Physical review B*, 72, 024116-1-024116-7.
- Ishimaru, M. (2006). Electron beam radial distribution analysis of irradiation-induced amorphous SiC. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 250, 309-314.
- Janeczek, J., and Eby, R.K. (1993). Annealing of radiation damage in allanite and gadolinite. *Physics and Chemistry of Minerals* 19, 343-356.
- Joly, J. (1907). Pleochroic Halos. *Philosophical Magazine* 13, 381-383.
- Karioris, F.G., Appaji, G.K., and Cartz, L. (1981). Heavy ion bombardment of monoclinic ThSiO₄, ThO₂ and monazite. *Radiation Effects Letters*, 58, 1-3.
- Kösler, J., Wiedenbeck, M., Wirth, R., Hovorka, J., Sylvester, P., and Mikova, J. (2005). Chemical and phase composition of particles produced by laser ablation of silicate glass and zircon – implications for elemental fractionation during ICP-MS analysis. *Journal of Analytical and Atomic Spectrometry*, 20, 402-409.
- Kuhn, H.-R., Guillong, M., and Günther, D. (2004). Size-related vaporisation and ionisation of laser-induced glass particles in the inductively coupled plasma. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 378, 1069-1074.
- Langenhorst, F., Boustie, M., Migault, A., and Romain, J.P. (1999). Laser shock experiments with nanoseconds pulses: a new tool for the reproduction of shock defects in olivine. *Earth and Planetary Science Letters*, 173, 333-342.
- Lee, J.K.W., and Tromp, J. (1995). Self-induced fracture generation in zircon. *Journal of Geophysical Research*, 100, 17753-17770.
- Le Harzic, R., Huot, N., Audouard, E., Jonin, C., Laporte, P., Valette, S., Fraczkiewicz, A., and Fortunier, R. (2002). Comparison of heat-affected zones due to nanosecond and femtosecond laser pulses using transmission electronic microscopy. *Applied Physic Letters*, 80, 3886-3888.
- Linberg, M.L., and Ingram, B. (1964). Rare-earth silicatian apatite from the Adirondack Mountains, New-York. *US Geological Survey Professional Paper* 501-B, B64-B65.
- Lorazo, P., Lewis, L.J., and Meunier, M. (2003). Short-pulse laser ablation of solids: from phase explosion to fragmentation. *Physical Reviews Letters*, 91, 225502-1-225502-4.

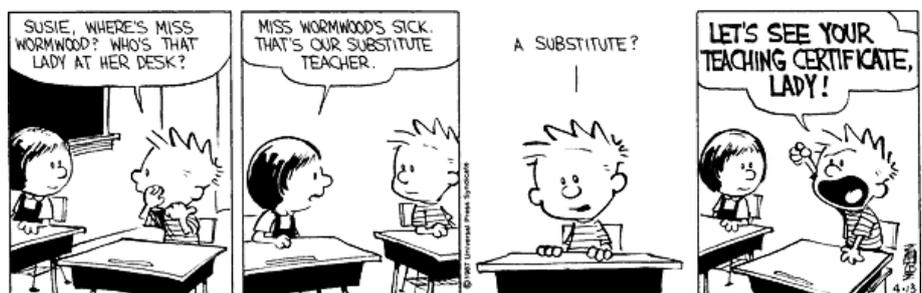
- Lumpkin, G.R., Ewing, R.C., Chakoumakos, B.C., Gregor, R.B., Lytle F.W., Forlty, E.M., Clinard, F.W. Jr., Boatner, L.A., and Abraham, M.M. (1986). Alpha-recoil damage in zirconolite ($\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$). *Journal of Material Research* 1, 564-576.
- Lumpkin, G.R., and Chakoumakos, B.C. (1988). Chemistry and radiation effects of thorite-group minerals from the Harding pegmatite, Taos County, New Mexico. *American Mineralogist* 73, 1405-1419.
- Lumpkin, G.R., and Ewing, R.C. (1988). Alpha decay damage in minerals of the pyrochlore group. *Physics and Chemistry of Minerals* 16, 2-20.
- Lumpkin, G.R., Eby, R.K., and Ewing, R.C. (1991). Alpha-recoil damage in titanite (CaTiSiO_5): direct observation and annealing study using high resolution transmission electron microscopy. *Journal of Material Research* 6, 560-564.
- Ma, H.L., Guo, G.L., Yang, J.Y., Guo, Y., and Ma, N.H. (2007). Femtosecond laser irradiation-induced phase transformation on titanium dioxide crystal surface. *Nuclear Instruments and Methods in Physical Research B*, 264, 61-65.
- Matzke, H.j., and Turos, A. (1992). Ion implantation studies of UO_2 and UN. *Journal of Nuclear Materials* 188, 285-292.
- Matzke, H.j., and Wang, L.M. (1996). High-resolution transmission electron microscopy of ion irradiated uranium oxide. *Journal of Nuclear Materials* 231, 155-158.
- McFarlane, C.R.M., and Harrison, M. T. (2006). Pb-diffusion in monazite: constraints from a high-T contact aureole setting. *Earth and Planetary Science Letters*, 250, 376-384.
- Meldrum, A., Wang, L.M., and Ewing, R.C. (1996). Ion beam-induced amorphization of monazite. *Nuclear Instruments and Methods B* 116, 220-224.
- Meldrum, A., Boatner, L.A., Wang, L.M., and Ewing, R.C. (1997). Displacive irradiation effects in the monazite- and zircon- structure orthophosphates. *Physical Review B* 56, 13805-13814.
- Meldrum, A., Boatner, L.A., Weber, W.J., and Ewing, R.C. (1998). Radiation damage in zircon and monazite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62, 2509-2520.
- Meldrum, A., Boatner, L.A., and Ewing, R.C. (2000). A comparison of radiation effects in crystalline ABO_4 -type phosphates and silicates. *Mineralogical Magazine*, 64, 183-192.
- Meunier, J.D., Sellier, E., and Pagel, M. (1990). Radiation damage rims in quartz from uranium bearing sandstones. *Journal of Sedimentary Petrology* 60, 53-58.
- Montel, J.M., Glorieux, B., Seydoux-Guillaume, A.M., and Wirth, R. (2006). Synthesis and sintering of a monazite-brabantite solid solution ceramic for nuclear waste storage. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 67, 2489-2500.
- Mügge, O. (1907). Radioaktivität als Ursache der pleochroitischen Höfe. *Zentralblatt Mineralogie Geologie* 71, 529-532.
- Murakami, T., Chakoumakos, B.C., Ewing, R.C., Lumpkin, G.R., and Weber, W.J. (1991). Alpha-decay event damage in zircon. *American Mineralogist* 76, 1510-1532.
- Nasdala, L., Imer, G., Wolf, D. (1995). The degree of metamictization in zircons a raman spectroscopic study. *European Journal of Mineralogy* 7, 471-478.
- Nasdala, L., Wenzel, M., Andrut, M., Wirth, R., and Blaum, P. (2001). The nature of radiohaloes in biotite : experimental studies and modeling. *American Mineralogist* 86, 498-512.
- Nasdala, L., Wildner, M., Wirth, R., Groshopf, N., Pal, D.C., and Möller, A. (2006). Alpha particle haloes in chlorite and cordierite. *Mineralogy and Petrology* 86, 1-27.
- Nasdala, L., Kronz, A., Wirth, R., Vaczi, T., Perez-Soba, C., Willner, A., Kennedy, A.K. (2009). The phenomenon of deficient electron microprobe totals in radiation-damaged and altered zircon. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73, 1637-1650.

- Nasdala, L., Grötzschel, R., Probst, S., and Bleisteiner, B. (2010a). Irradiation damage in monazite-(Ce): an example to establish the limits of Raman confocality and depth resolution. *The Canadian Mineralogist*, 48, 351-359.
- Nasdala, L., Hanchar, JM, Rhede, D., Kennedy, AK and Váczi, T. (2010b). Retention of uranium in complexly altered zircon: an example from Bancroft, Ontario. *Chemical Geology*, 269, 290-300.
- Odom, A.L., and Rink, W.L. (1989). Giant radiation-induced colored halos in quartz solution to a riddle. *Science* 246, 107-109.
- Ouchani, S., Dran, J.C., and Chaumont, J.(1997). Evidence of ionization annealing upon helium-ion irradiation of pre-damaged fluorapatite. *Nuclear Instruments and Methods, Physical Research B132*, 447-451.
- Owen, M.R. (1988). Radiation damage halos in quartz. *Geology* 16, 529-532.
- Panchatsharam, S., Tan, B., and Venkatakrishnan, K. (2009). Femtosecond laser-induced shockwave formation on ablated silicon surface. *Journal of Applied Physics*, 105, 093103.
- Paquette J. L., Nedelec A., Moine B. and Rakotondrazafi M. (1994) U-Pb, Single Zircon Pb-Evaporation, and Sm/Nd Isotopic Study of a granulite domain in SE Madagascar. *Journal of Geology*, 102, 523-538.
- Perez, D. and Lewis, L.J. (2003). Molecular-dynamics study of ablation of solids under femtosecond laser pulses. *Physical Review B67*, 184102.
- Petit, J.C. (1990). Migration of radionuclides in the geosphere: what can we learn from natural analogues? *Radiochimica Acta* 51, 181-188.
- Petit, J.C., Langevin, Y., and Dran, J.C (1985). Radiation-enhanced release of uranium from accessory minerals in crystalline rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 49, 871-876.
- Picot, V., Deschanel, X., Peugeot, S., Glorieux, B., Seydoux-Guillaume, A.M., and Wirth R. (2008). Ion Beam Radiation Effects in Monazite. *Journal of Nuclear Materials*, 381, 290-296.
- Poitrasson, F., Mao, X.L., Mao, S.S., Freydier, R., and Russo, R.E. (2003). Comparison of ultraviolet femtosecond and nanosecond laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry analysis in glass, monazite, and zircon. *Analytical Chemistry*, 75, 6184-6190.
- Pöml, P., Menneken, M., Stephan, T., Niedermeier, D.R.D., Geisler, T., and Putnis, A. (2007). Mechanism of hydrothermal alteration of natural self-irradiated and synthetic crystalline titanate-based pyrochlore. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71, 3311-3322.
- Putnis, A. (2009). Mineral replacement reactions. In *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, Mineralogical Society of America 70, 87-124.
- Rahn, M.K., Brandon, M.T., Batt, G.E., and Garver, J.I. (2004). A zero-damage model for fission track annealing in zircon. *American Mineralogist* 89, 473-484.
- Reich, M., Ewing, R.C., Ehlers, T.A., and Becker, U. (2007). Low-temperature anisotropic diffusion of helium in zircon: implications for zircon (U-Th)/He thermochronometry, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71, 3119-3130.
- Reid, D.P., Stennett, M.C., Ravel, B., Woicik, J.C., Peng, N., Maddrell, E.R., Hyatt, N.C. (2010). The structure of ion beam amorphised zirconolite studied by grazing angle X-ray absorption spectroscopy. *Nuclear Instruments and Methods B268*, 1847-1852.
- Reiners, P.W., Spell, T.L., Nicolescu, S., and Zanetti, K.A. (2004). Zircon (U-Th)/He thermochronometry: He diffusion and comparison with ⁴⁰Ar/³⁹Ar dating. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68, 1857-1887.
- Romer, R. (2003). Alpha-recoil in U-Pb geochronology: effective sample size matters. *Contribution to Mineralogy and Petrology* 145, 481-491.

- Sabathier, C. (2003). Effets de l'irradiation dans une pérovskite: utilisation de cette matrice pour un confinement des actinides. Thèse de l'université de Paris-Sud (Orsay), 183 p.
- Schärer U. and Deutsch A. (1990) Isotope systematics and shock-wave metamorphism:II. U-Pb and Rb-Sr in naturally shocked rocks; the Haughton Impact Structure, Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54, 3435-3447.
- Schärer U., Zhang L. S. and Tapponnier P. (1994) Duration of strike-slip movements in large shear zones: the Red River belt, China. *Earth and Planetary Science Letters*, 126, 379-397.
- Schmidt, C., Rickers, K., Wirth, R., Nasdala, L. and Hanchar, J.M. (2006). Low-temperature Zr mobility: an in situ synchrotron-radiation XRF study of the effect of radiation damage in zircon on the element release in H₂O+HCl±SiO₂ fluids. *American Mineralogist*, 91, 1211-1215.
- Schott, J., Pokrovsky, O.S., and Oelkers, E. (2009).The link between mineral dissolution/precipitation kinetics and solution chemistry.In *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, Mineralogical Society of America 70, 207-258.
- Seydoux-Guillaume, A.M., Wirth, R., Nasdala, L., Gottschalk, M., Montel, J.M., and Heinrich W. (2002a).An XRD, TEM and Raman study of experimentally annealed natural monazite. *Physics and Chemistry of Minerals*, 29, 240-253.
- Seydoux-Guillaume A.M., Paquette J.L., Wiedenbeck M., Montel J.M. and Heinrich W. (2002b).Experimental resetting of the U-Th-Pb system in monazite. *Chemical Geology*, 191, 165-181.
- Seydoux-Guillaume A.M., Wirth R., Heinrich W. and Montel J.M. (2002c).Experimental determination of the Th partitioning between monazite and xenotime using Analytical Electron Microscopy and X-ray Diffraction Rietveld analysis. *European Journal of Mineralogy*, 14, 869-878.
- Seydoux-Guillaume, A.M., Goncalves, P., Wirth, R., and Deutsch, A. (2003). TEM study of polyphasic and discordant monazites: site specific specimen preparation using the Focused Ion Beam technique. *Geology* 31, 973-976.
- Seydoux-Guillaume A.M., Wirth R., Deutsch A. and Schärer U. (2004). Microstructure of 24 - 1928 Ma concordant monazites: implications for geochronology and nuclear waste deposits. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68, 2517-2527.
- Seydoux-Guillaume, A.M., Wirth, R., and Ingrin, J. (2007).Contrasting response of ThSiO₄ and monazite to natural irradiation. *European Journal of Mineralogy* 19, 7-14.
- Seydoux-Guillaume A.M., Montel J.M., Wirth R., and Moine B. (2009a). Radiation damages in diopside and calcite crystals from uranothorianite inclusions. *Chemical Geology*, 261, 318-332.
- Seydoux-Guillaume AM, Deschanel X, Picot V, Glorieux B, and Peugeot S. (2009b). FIB/TEM study of ion beam radiation effects in monazite (LaPO₄) ceramic.MAPT 2009, Edinburgh. Conference
- Seydoux-Guillaume A.M., Freydier, R., Poitrasson F., d'Abzac F.X., Wirth R. and Datas L. (2010a). Dominance of mechanical over thermally induced damage during femtosecond laser ablation of monazite. *European Journal of Mineralogy*, 22, 235-244.
- Seydoux-Guillaume AM, Montel JM, de Parseval P. Bingen B. and Janots E. (2010b). Coupled dissolution-precipitation in natural monazite: effect of irradiation damage or fluid mediation? *Geophysical Research Abstracts*, Vol. 12, EGU2010-13675.
- Shuster, D.L., Flowers, R.M. and Farley, K.A. (2006).The influence of natural radiation damage on helium diffusion kinetics in apatite. *Earth and Planetary Science Letters*, 249, 148-161.
- Soulet, S., Carpena, J., Chaumont, J., Kaitasov, O., Ruault, M.O., and Krupa, J.C. (2001). Simulation of the alpha-annealing effect in apatitic structures by He-ion irradiation: influence of the silicate/phosphate ratio and the OH/F. substitution. *Nuclear Instruments and Methods in Physical Research B184*, 383-390.

- Spiegel, C., Kohn, B., Belton, D., Berner, Z., and Gleadow, A. (2009). Apatite (U-Th-Sm)/He thermochronology of rapidly cooled samples: the effect of He implantation. *Earth and Planetary Science Letters*, 285, 105-114.
- Tamain, C., Garrido, F., Thomé, L., Dacheux, N., and Özgümüş, A. (2008). Structural behavior of b-thorium phosphate diphosphate (b-TPD) irradiated with ion beams. *Journal of Nuclear Materials* 373, 378-386.
- Teufel, S., and Heinrich, W. (1997). Partial resetting of the U–Pb isotope system in monazite through hydrothermal experiments: an SEM and U–Pb isotope study. *Chemical Geology*, 137, 273–281.
- Trachenko, K.O. (2004). Understanding resistance to amorphization by radiation damage. *Journal of Physics: Condensed Matter* 16, 1491-1515
- Trachenko, K.O., Dove, M.T., and Salje, E.K.H.(2001). Atomistics modeling of radiation damage in zircon *Journal of Physics: Condensed Matter* 13, 947-952.
- Utsunomiya, S., Valley, J.W., Cavosie, A.J., Wilde, S.A., and Ewing, R.C. (2007). Radiation damage and alteration of zircon from a 3.3 Ga porphyritic granite from the Jack Hills, Western Australia. *Chemical Geology*, 236, 92-111.
- Wang, S.X., Wang, L.M., Ewing, R.C., Was, G.S., Lumpkin, G.R. (1999). Ion irradiation-induced phase transformation of pyrochlore and zirconolite. *Nuclear Instruments and Methods B148*, 704-709.
- Wang, S.X., Lumpkin, G.R., Wang, L.M., and Ewing, R.C. (2000). Ion irradiation-induced amorphization of six zirconolite compositions. *Transformation of pyrochlore and zirconolite. Nuclear Instruments and Methods B166*, 293-298.
- Weber, W.J., Ewing, R.C., Catlow, C.R.A., Diaz de la Rubia T., Hobbs, L.W., Kinoshita, C., Matzke, H.J., Motta, A.T., Nastasi, M., Salje, E.H.K., Vance, E.R., and Zinkle, S.J. (1998). Radiation effects in crystalline ceramics for the immobilization of high-level nuclear waste and plutonium. *Journal of Material Research* 13, 1434-1484.
- Wirth, R.(2004). Focused Ion Beam (FIB): A novel technology for advanced application of micro- and nanoanalysis in geosciences and applied mineralogy. *European Journal of Mineralogy* 16, 863–876.
- Wirth, R. (2009). Focused Ion Beam (FIB) combined with SEM and TEM: advanced analytical tools for studies of chemical composition, microstructure and crystal structure in geomaterials on a nanometer scale. *Chemical Geology*, 261, 217-229.
- Yong, J.E.E., Becker, M.F., and Walser, R.M. (1988). Laser-induced damage on single-crystal metal surfaces. *Journal of Optical Society of America B* 5, 648-659.
- Zhang, M., and Salje, E.K.H.(2001). Infrared spectroscopic analysis of zircon: radiation damage and the metamict state. *Journal of physics: condensed matter* 13, 3057-3071.
- Zhang, M., Salje, E.K.H., Bismayer, U., Groat, L.A., and Malcherek, T. (2002). Metamictization and recrystallization of titanite: an infrared spectroscopic study. *American Mineralogist* 87, 882-890.
- Ziegler, J.F.(2006). SRIM: The stopping and range of ions in matter. Instruction manual.

ANNEXES



**DETAILS DES ARTICLES PARUS ET
COMMUNICATIONS**

Articles soumis en 2010 (revues à comité de lecture et de rang A):

- Procházka V., **Seydoux-Guillaume A.M.**, Trojek T., Goliáš V., Korbelová Z., Matějka D., et Novotná P. Secondary phases associated with radioactive minerals in plutonic and metamorphic rocks of northern Moldanubian area, Bohemian massif. Soumis à *European Journal of Mineralogy*.
- D'Abzac, F. X., **Seydoux-Guillaume, A. M.**, Chmeleff, J., Datas, L. and Poitrasson, F. Transmission Electron Microscopy study of sample damage and particles produced by Infra Red femtosecond laser ablation. Soumis à *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*.
- D'Abzac, F. X., **Seydoux-Guillaume, A. M.**, Chmeleff, J., Datas, L. and Poitrasson, F. A study of Near Infra Red femtosecond laser induced particles using Transmission Electron Microscopy and Low Pressure Impaction: Implications for LA-ICP-MS analysis of natural monazite. Soumis à *Analytical Chemistry*.
- Courtieu, C., D'Abzac, F.X., Chmeleff, J., Guillaume, D. and **Seydoux-Guillaume, A.M.** Performances of Infra Red femtosecond laser ablation on natural and synthetic quartz. Soumis à *European Journal of Mineralogy*.

Détail des articles parus (revues à comité de lecture et de rang A):

2010

1. d'Abzac F.X., Freydier, R., Poitrasson F., and **Seydoux-Guillaume A.M.** (2010). Near Infra Red femtosecond Laser Ablation: the influence of energy and pulse width on ICP-MS signal of natural Monazite. *J. Anal. At. Spectrom.*, 25, 681 - 689.
2. **Seydoux-Guillaume A.M.**, Freydier, R., Poitrasson F., d'Abzac F.X., Wirth R. and Datas L. (2010). Dominance of mechanical over thermally induced damage during femtosecond laser ablation of monazite. *Eur. J. Mineral.*, 22, 235-244.

2009

3. **Seydoux-Guillaume A.M.**, Montel J.M., Wirth R., and Moine B. (2009). Radiation damages in diopside and calcite crystals from uranothorianite inclusions. *Chem. Geol.* 261, 318-332.

2008

4. V. Picot, X. Deschanel, S. Peugot, B. Glorieux, **A.M. Seydoux-Guillaume**, and R. Wirth (2008) Ion Beam Radiation Effects in Monazite. *J. Nucl. Mater.*, 381, 290-296.

2007

5. **Seydoux-Guillaume A.M.**, Wirth R., and Ingrin J. (2007). Contrasting response of ThSiO₄ and monazite to natural irradiation. *Eur. J. Mineral.*, Vol. 19, 7-14.
6. Gardès E., Montel J.-M., **Seydoux-Guillaume A.M.**, and Wirth R. (2007). Pb diffusion in monazite: New constraints from the experimental study of Pb²⁺ ↔ Ca²⁺ interdiffusion. *Geoch. et Cosmochim. Acta*, 71, 4036-4043.

2006

7. Montel J.M., Glorieux B., **Seydoux-Guillaume A.M.**, and Wirth R. (2006). Synthesis and sintering of a monazite-brabantite solid solution ceramic for nuclear waste storage. *J. Phys. Chem. Solids*, 67, 2489-2500.

8. Gardés E., Jaoul O., Montel J.-M., **Seydoux-Guillaume A.-M.**, Wirth R. (2006) Pb diffusion in monazite: An experimental study of the $\text{Pb}^{2+} + \text{Th}^{4+} \leftrightarrow 2 \text{Nd}^{3+}$ interdiffusion. *Geoch. Cosmochim. Acta*, 70, 2325-2336.

2005

9. Geisler T., **Seydoux-Guillaume A.-M.**, Poeml P., Golla-Schindler U., Berndt J., Wirth R., Pollok K., Janssen A., and Putnis A. (2005) Experimental hydrothermal alteration of crystalline and radiation-damaged pyrochlore. *J. Nucl. Mater.*, 344, 17-23.

2004

10. Geisler T., **Seydoux-Guillaume A.M.**, Wiedenbeck M., Wirth R., Berndt J., Zhang M., Mihailova B., Putnis A., Salje E.K.H. and Schlüter J. (2004). Periodic precipitation pattern formation in hydrothermal treated metamict zircon. *Am. Mineral.*, Vol. 89, 1341-1347.
11. **Seydoux-Guillaume A.M.**, Wirth R., Deutsch A. and Schärer U.(2004).Microstructure of 24 - 1928 Ma concordant monazites: implications for geochronology and nuclear waste deposits. *Geoch. Cosmochim. Acta*, Vol. 68, 2517-2527.

2003

12. **Seydoux-Guillaume A.M.**, Goncalves P., Wirth R. and Deutsch A.(2003).TEM study of polyphasic and discordant monazites: site specific specimen preparation using the Focused Ion Beam technique. *Geology*, Vol. 31, 973-976.

2002

13. Nasdala, L., Lengauer, C.L., Hanchar, J.M., Kronz, A., Wirth R., Blanc, P., Kennedy, A.K., **Seydoux-Guillaume A.M.** (2002).Annealing radiation damage and the recovery of cathodoluminescence.*Chem. Geol.*,191, 121-140.
14. **Seydoux-Guillaume A.M.**, Paquette J.L., Wiedenbeck M., Montel J.M. and Heinrich W. (2002a).Experimental resetting of the U-Th-Pb system in monazite. *Chem. Geol.*, 191, 165-181.
15. **Seydoux-Guillaume A.M.**, Wirth R., Heinrich W. and Montel J.M. (2002b). Experimental determination of the Th partitioning between monazite and xenotime using Analytical Electron Microscopy and X-ray Diffraction Rietveld analysis. *Eur. J. Mineral.*, Vol. 14, 869 -- 878.
16. **Seydoux-Guillaume A.M.**, Wirth R., Nasdala L., Gottschalk M., Montel J.M. and Heinrich W. (2002c).An XRD, TEM and Raman study of experimentally annealed natural monazite. *Phys. Chem. Minerals*, Vol. 29, 240-253.

Conférences invitées (congrès internationaux)

1. Conférence invitée: Goldschmidt 2006 – Melbourne, Australie.
Radiation damages in calcite and diopside crystals surrounding thorianite.
2. Keynote lecture: Goldschmidt 2005 - Moscow, Idaho
Nanometrical study of polyphasic and discordant monazites.

Actes de congrès internationaux à comité de lecture

1. Duran, C., **Seydoux-Guillaume, AM.**, Bingen, B., De Parseval, P., and Ingrin, J. (2010). Fluid-mediated re-equilibration and self-irradiation of euxenite-zircon assemblage in pegmatites, South Norway. IMA 2010, Budapest [Août 2010]. *Poster*

2. D'Abzac F.X., **Seydoux-Guillaume A.M.**, Chmeleff J., Datas L. and Poitrasson F. (2010). Transmission Electron Microscopy study of sample damage and particles produced by Infra Red femtosecond laser ablation. Workshop on LA-ICP-MS, Kiel [Juillet 2010]. *Conférence*
3. Deschanel X., Magnin V., Peugeot S., Caraballo R., **Seydoux-Guillaume A.M.**, Glorieux B., et Dacheux N. (2010) Radiation effects in monazite ceramics. E-MRS 2010 Symposium N, Strasbourg, June 2010. *Poster*.
4. **Seydoux-Guillaume AM**, Montel JM, de Parseval P. Bingen B. and Janots E. (2010). Coupled dissolution-precipitation in natural monazite: effect of irradiation damage or fluid mediation? Geophysical Research Abstracts, Vol. 12, EGU2010-13675. *Poster*
5. Courtieu C., d'Abzac F.X., Guillaume D. and **Seydoux-Guillaume A.M.** (2010) A study on Infrared – Femtosecond – Laser Ablation of quartz. EMPG 2010 Toulouse (Avril 2010). *Conférence*
6. D'Abzac F.X., **Seydoux-Guillaume A.M.**, Poitrasson F., Freydier R., and Datas L. (2009). Study of Infra Red femtosecond laser induced aerosols using Transmission Electron Microscopy and Low Pressure Impactor: implications for LA-ICP-MS measurements. /EOS Trans. AGU, 90 (52), Fall Meet. Suppl., Abstract V31E-2013. *Poster*
7. Courtieu C., d'Abzac F.X., **Seydoux-Guillaume A.M.**, and Guillaume D. (2009). Ablation performances in natural and synthetic quartz using an Infra Red femtosecond laser system. /EOS Trans. AGU, 90 (52), Fall Meet. Suppl., Abstract V31E-2012. *Poster*
8. **Seydoux-Guillaume AM**, Deschanel X, Picot V, Glorieux B, and Peugeot S. (2009). FIB/TEM study of ion beam radiation effects in monazite (LaPO₄) ceramic. MAPT 2009, Edinburgh. *Conférence*
9. D'Abzac F.X., **Seydoux-Guillaume A.M.**, Poitrasson F., Freydier R., and Datas L. (2009). First Transmission Electron Microscope analyses of nano-sized particles produced by IR femtosecond Laser Ablation. Geochimica et Cosmochimica Acta Volume 73, Issue 13, Supplement 1, June 2009, Pages A255-A317. *Conférence*
10. **Seydoux-Guillaume A.-M.**, Montel J.-M, and Wirth R. (2008). The use of FIB/TEM for the study of radiation damage in radioactive/non-radioactive mineral assemblages. EMC 2008 (Electron Microscopy Congress), Aachen. *Poster*
11. Picot V., Deschanel X., Peugeot S., Glorieux B., **Seydoux-Guillaume A. M.** Gold and Helium irradiation effects in Monazite LaPO₄, Proceedings, ATALANTE 2008, May 19-23, 2008, Montpellier, Fr. *Poster*.
12. **Seydoux-Guillaume, A.M.**, Poitrasson, F., Freydier, R., Wirth R., and d'Abzac, F.X. (2008). Femtosecond- laser ablation induced damage in monazite. 9th European Workshop on Laser Ablation in Elemental and Isotopic Analysis, Pragues 2008. *Conférence*.
13. D'Abzac, F.X., **Seydoux-Guillaume, A.M.**, Poitrasson, F. and Freydier, R. (2008). Influence of NIR femtosecond laser ablation on ICP-MS signal, and micro-nano-structures of monazite and glass samples. 9th European Workshop on Laser Ablation in Elemental and Isotopic Analysis, Pragues 2008. *Conférence*
14. **Seydoux-Guillaume A.M.**, Montel J.M., Moine B. and Wirth R. (2007) Radiation damages in calcite and diopside crystals surrounding thorianite, Frontiers in Mineral Sciences, 26-28 June 2007, Cambridge. *Conférence*
15. J.M. Montel J.M., Razafymahatratra D., De Parseval Ph. , **Seydoux-Guillaume A.M.** and Ralison B. (2007). The giant monazites occurrences in Manangotry (Madagascar). Geophysical Research Abstracts, Vol. 9, 06132, EGU2007. *Poster*.

16. Gardès E., Montel J.-M., **Seydoux-Guillaume A.M.**, and Wirth R. (2007). Pb diffusion in monazite: New constraints from the experimental study of $Pb^{2+} \Leftrightarrow Ca^{2+}$ interdiffusion. Geophysical Research Abstracts, Vol. 9, 06922, EGU2007. *Conference*.
17. **Seydoux-Guillaume A.M.**, Freydier R., Poitrasson F., and Wirth R. (2006). Effects of femtosecond laser ablation on monazite micro- and nano-structure. Geochimica et Cosmochimica Acta, 70 (18): A574-A574 Suppl. S AUG-SEP 2006. *Poster*.
18. Monnin C., Cividini D., and **Seydoux-Guillaume A.M.**(2006). A thermodynamic and mineralogical study of the (Ba,Sr)SO₄ solid solution: Application to the calculation of the saturation state of the world's ocean with respect to substituted barites. Geochimica et Cosmochimica Acta, 70 (18): A426-A426 Suppl. S AUG-SEP 2006. *Conference*.
19. Glorieux B., Picot V., Deschanel X., Montel J.M., Delaunay F., **Seydoux-Guillaume A.M.**, Peugeot S., Desgardins P. and Matecki M. Investigation of Monazite and Brabantite matrices in view of actinides conditioning. E-MRS 2006 Spring Meeting, Symposium N, Nice, June 1 2006.*Poster*.
20. **Seydoux-Guillaume A.-M.**, Montel J.-M. and Wirth R. (2005). TEM study of thorite inclusions in monazite: a different behaviour to natural irradiation. Geochimica et Cosmochimica Acta 69 (10): A32-A32 Suppl. S MAY 2005.*Poster*.
21. Panczer G., **Seydoux-Guillaume A.M.**; Ollier, Montel J.M., Champagnon B. (2005). Photoluminescence as a tool to probe nuclear waste storage matrixes. Geophysical Research Abstracts, Vol. 7, 04851, EGU2005.*Poster*.
22. Gardés E., Jaoul O., Montel J.-M., **Seydoux-Guillaume A.-M.**, Wirth R. (2005). Experimental study of Pb diffusion in monazite by $Pb^{2+} + Th^{4+} \Leftrightarrow 2 Nd^{3+}$ exchange. Geophysical Research Abstracts, Vol. 7, 01258, EGU2005. *Conference*.
23. Geisler T., Putnis A., Golla-Schindler A., **Seydoux-Guillaume A.M.** and Janssen A. (2004). Hydrothermal stability of crystalline and radiation-damaged pyrochlore. Geochimica et Cosmochimica Acta 68 (11): A111-A111 Suppl. S JUN 2004. *Conference*.
24. **Seydoux-Guillaume A. M.**, Goncalves P., Wirth R. and Deutsch A. (2004). Electron Microprobe and Transmission Electron Microscopic study of polyphasic discordant monazites: site specific specimen preparation by using the Focused Ion Beam technique AGUMontréal 2004.*Conference*.
25. **Seydoux-Guillaume A.-M.**, Deutsch A. and Wirth R. (2003). Al-rich orthopyroxenes in impact melt coatings of gneiss bombs from Popigai, Russia – New ATEM data. Third international conference on large meteorite impacts. Nördlingen (Germany).*Poster*.
26. **Seydoux-Guillaume A.M.**and Deutsch A. (2003). Preliminary results on thermal annealing of radiation damaged monazites by using in-situ X-Ray Diffraction technique. DMG 2003, Bochum (Germany).*Poster*.
27. **Seydoux-Guillaume A.M.**, Goncalves P., Wirth R. and Deutsch A. (2003). TEM study of polyphasic discordant monazites: site specific specimen preparation by using the Focused Ion Beam technique. DMG 2003, Bochum (Germany).*Conference*.
28. Panczer G.,**Seydoux-Guillaume A.M.**, Montel J.M. and Champagnon B. (2003). Tracing irradiation-induced defect state of monazite by photoluminescence of rare earth elements. EUG-EGS-AGU 2003.*Poster*.
29. **Seydoux-Guillaume A.M.**, Goncalves P., Wirth R. and Deutsch A. (2003). Transmission Electron Microscopic study of polyphased discordant monazites prepared with the Focused Ion Beam Technique. EUG-EGS-AGU 2003.*Conference*.

30. **Seydoux-Guillaume A.M.**, Wirth R., Deutsch A. and Schärer U. (2002). On the importance of the microstructure for understanding U-Pb ages of dating minerals. Goldschmidt conference 2002, Journal of the conference abstract, Vol. 66, N° S1, p. A699. *Conference*.
31. **Seydoux-Guillaume A.M.**, Wirth R., Deutsch A. and Schärer U. (2002). On the microstructure of monazite: implications for its ability to immobilise nuclear waste. IMA, Edinburgh 2002, programme with abstracts, p. 294. *Conference*.
32. **Seydoux-Guillaume A.M.**, Paquette J.L., Wiedenbeck M., Montel J.M. and Heinrich W. (2001). Experimental resetting of the U-Th-Pb system in monazite. DMG 2001 - Potsdam. Berichte der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft, Beihefte zum European Journal of Mineralogy, 13, 2001, N°1. *Conference*.
33. Nasdala L., Hanchar J.M., Kronz A. and **Seydoux-Guillaume A.M.** (2001). The influence of radiation damage on the cathodoluminescence of minerals. DMG 2001 - Potsdam. Berichte der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft, Beihefte zum European Journal of Mineralogy, 13, 2001, N°1. *Poster*.
34. **Seydoux-Guillaume A.M.**, Paquette J.L., Montel J.M. and Heinrich W. (2001). Experimental resetting of the U-Th-Pb system in monazite. EUG XI, Journal of conference abstracts, 6. *Conference*.
35. **Seydoux-Guillaume A.M.**, Wirth R., Montel J.M. and Heinrich W. (2001). An XRD and TEM study of an experimentally annealed monazite. EUG XI, Journal of conference abstracts, 6. *Poster*.
36. **Seydoux A.M.**, Wirth R., Montel J.M. and Heinrich W. (2000). Why is monazite rarely metamict? An experimental and HR-TEM study of its annealing. DMG 2000 - Heidelberg, Berichte der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft, Beihefte zum European Journal of Mineralogy, 12, 2000, N°1, 2000. *Conference*.
37. **Seydoux A.M.**, Wirth R. and Heinrich W. (2000). Th partitioning between monazite and xenotime: experimental determination. EMPG IX, Journal of conference abstracts, 5, N°1, p.93. *Poster*.
38. **Seydoux A.M.**, Montel J.M., Paquette J.L. and Marinho M. (1999). Experimental study of the resetting of the U-Th-Pb geochronological system of monazite. EUG X, Terra Nova 10, Abstract Supplement 1, p.800. *Conference*.
39. Montel J.M. and **Seydoux A.M.** (1998). Sm-Nd inter-diffusion in monazite, 1998, EMPG VII, Terra Abstract Supplement 1 to Terra Nova v.10 p.42. *Poster*.
40. **Seydoux A.M.** and Montel J.M. (1997). Experimental determination of the Thorite-Huttonite phase transition. EUG IX, Terra Nova 9, Abstract Supplement 1, p.421. *Poster*.

COPIES D'ARTICLES

- 1- Seydoux-Guillaume A.M., Paquette J.L., Wiedenbeck M., Montel J.M. and Heinrich W. (2002). Experimental resetting of the U-Th-Pb system in monazite. *Chemical Geology*, 191, 165-181.
- 2- Seydoux-Guillaume A.M., Goncalves P., Wirth R. and Deutsch A. (2003). TEM study of polyphasic and discordant monazites: site specific specimen preparation using the Focused Ion Beam technique. *Geology*, 31, 973-976.
- 3- Seydoux-Guillaume A.M., Wirth R., and Ingrin J. (2007). Contrasting response of ThSiO₄ and monazite to natural irradiation. *European Journal of Mineralogy*, 19, 7-14.
- 4- Seydoux-Guillaume A.M., Montel J.M., Wirth R., and Moine B. (2009). Radiation damages in diopside and calcite crystals from uranothorianite inclusions. *Chemical Geology*, 261, 318-332.
- 5- Seydoux-Guillaume A.M., Freydier, R., Poitrasson F., d'Abzac F.X., Wirth R. and Datas L. (2010). Dominance of mechanical over thermally induced damage during femtosecond laser ablation of monazite. *European Journal of Mineralogy*, 22, 235-244.

