



HAL
open science

Implications de la chimie du xénon sur les contextes planétaire et nucléaire

Igor Rzeplinski

► **To cite this version:**

Igor Rzeplinski. Implications de la chimie du xénon sur les contextes planétaire et nucléaire. Géochimie. Sorbonne Université, 2022. Français. NNT : 2022SORUS268 . tel-03851228v2

HAL Id: tel-03851228

<https://theses.hal.science/tel-03851228v2>

Submitted on 14 Nov 2022

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.

Sorbonne Université

ED 398 : géosciences, ressources naturelles et environnement

*Institut de minéralogie, de physique des matériaux et de cosmochimie
(IMPMC)*

UMR 7590 - SU/CNRS/MNHN/IRD

*Laboratoire de Physique des 2 infinis (LP2i)
UMR 5797 - CNRS/IN2P3/Université de Bordeaux*

Implications de la chimie du xénon sur les contextes planétaire et nucléaire

Par Igor RZEPLINSKI

Thèse de doctorat en géosciences

Dirigée par Chrystèle SANLOUP et co-encadrée par Denis HORLAIT

Présentée et soutenue publiquement le 27/09/2022

devant le jury composé de :

M. Etienne BALAN	Professeur SU, IMPMC	Président du jury
Mme Maud BOYET	DR CNRS, LMV	Rapportrice
M. Sean RAYMOND	CR CNRS, LAB	Rapporteur
M. Guillaume AVICE	CR CNRS, IPGP	Examineur
M. Thierry WISS	Expert Sr., JRC Karlsruhe	Examineur
M. Denis HORLAIT	CR CNRS, LP2i	Co-encadrant de thèse
Mme Chrystèle SANLOUP	Professeure SU, IMPMC	Directrice de thèse



Sauf mention contraire ponctuelle, ce travail est sous licence
<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>

A ma famille.

Remerciements

Mes premiers remerciements vont à ma directrice de thèse, Chrystèle SANLOUP. Je la remercie pour le temps qu'elle a passé en démonstrations, explications, conseils et corrections. Sa disponibilité et son intérêt ont été les principaux moteurs de ma thèse, de ma motivation. Je lui suis reconnaissant pour la confiance qu'elle m'a accordé en me laissant une grande liberté dans l'organisation et le rythme du travail tout en orientant pertinemment les expériences.

Ensuite, mon co-encadrant, Denis HORLAIT, ne mérite pas moins d'éloges quand à son intérêt pour le projet, son enthousiasme, sa sollicitude et sa bonne humeur. Là aussi, sa présence tout au long du projet a fortement contribué à ma motivation. Les semaines que j'ai passé au LP2i ont été de bons moments.

De même, j'ai apprécié la présence de Loïc LABROUSSE, directeur de l'ED398 pendant ma thèse. Il a toujours été attentif, disponible et accueillant. Merci à Eric GILABERT pour sa bonne humeur et les discussions très intéressantes et prolifiques sur la spectrométrie de masse et l'analyse des données.

Je remercie Maud BOYET, Sean RAYMOND, Guillaume AVICE, Etienne BALAN et Thierry WISS d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse. Je les remercie également pour leurs commentaires constructifs et leurs corrections.

I would like to warmly thank my PhD colleague, Qi CHEN, with whom I spent night shifts in synchrotrons for his experiments and Chrystèle's ones. It has been the opportunity to share about our different cultures and discuss about perspectives. I really enjoyed these moments. I would like to thank him also for the time he spent to help me with some experiments he had more experienced than me. I would like to thank Tobias GRÜTZNER as well, for his good mood and conversations we had, especially during the COVID restricted period, when it became actually quite rare to talk to someone for real!

Cette thèse a aussi été l'occasion de découvrir l'enseignement à la plateforme de chimie générale de l'UFR de chimie. J'adresse mes remerciements à Marie JARDAT et Sylvie BARBOUX pour leur enthousiasme et leur considération des CME, Khalil, Patrick et Floricia pour leur bonne humeur et leur aide pendant les TPs.

Durant cette thèse, j'ai également pu m'essayer à la vulgarisation scientifique. D'abord à la fête de la science de Sorbonne Université au stand Mars Insight. Je remercie à cet égard Daniele ANTONANGELI, le plus fin connaisseur du sujet, pour m'avoir montré comment intéresser les plus jeunes, Cécile DUFLLOT, notre chargée de communication, pour m'avoir permis de m'inclure dans la préparation du stand, Baptiste, Silvia, Eglantine et les personnes rencontrées lors de cet événement pour ces moments de convivialité. Ensuite, je remercie Maxime LE ROY et Ariane LACOTTE de l'association TRACES de m'avoir invité à organiser et animer l'activité « Jeunes Reporters Scientifiques ». J'en profite pour saluer mes collègues doctorants du MNHN, Tommy, Samantha, Marceau et Laurane, que j'ai appris à mieux connaître à cette occasion. J'ai passé un bon moment avec eux.

Je remercie les directeurs de l'institut de minéralogie, de physique des matériaux et de cosmochimie (IMPMC) UMR 7590 - Sorbonne Université/CNRS/MNHN/IRD, Guillaume FIQUET

et A. Marco SAITTA, pour m'avoir permis de travailler en présentiel dès que cela a été possible malgré le contexte difficile des deux premières vagues de la Covid-19. Dans le même esprit, je remercie le directeur du Laboratoire de Physique des 2 infinis de Bordeaux (LP2i), Fabrice PIQUEMAL pour m'avoir autorisé à venir sur le site de Bordeaux-Gradignan dans une période très floue.

Merci à Laurent CORMIER pour sa disponibilité lors du prêt de matériel et d'équipement, les machines polisseuses, les fours haute température et ses conseils avisés. Je remercie également Fériel SKOURI-PANET pour son temps passé à m'accompagner dans des achats de fournitures, m'enseigner des techniques de dépôt biologiques sous certains aspects très applicables à notre champs d'étude. Je remercie également Imène ESTÈVE pour son expertise et ses explications sur la microscopie en général et les techniques de dépôt. Enfin je souhaite remercier Omar BOUDOMA pour sa sympathie et son travail en MEB et EDX.

Merci à mon frère Théophile pour le temps qu'il a passé à discuter avec moi de traitement de données, d'analyse et de codage. Cela m'a ouvert quelques pistes et souvent fait gagner du temps. Je remercie également ma femme pour le temps passé à m'aider à écrire les codes dont j'avais besoin pendant cette thèse. Même si peu ont abouti à des résultats présentables, j'ai beaucoup appris à ces occasions.

Enfin, je termine ces remerciements avec les rencontres les plus éloignées qui m'ont fait parvenir à la réalisation de cette thèse. D'abord, je remercie Denis GREDY pour avoir cru en moi dans mon année de terminale. Il a su éveiller en moi la curiosité par son intérêt, son enthousiasme et son charisme. C'est en grande partie grâce à lui que j'ai amorcé ma formation supérieure en chimie. Je remercie mes parents. Merci à ma mère Marianne pour m'avoir inculqué la valeur du travail et à mon père Stéphane pour avoir suscité en moi dès tout petit la curiosité pour les sciences et les techniques. Pour terminer, je remercie ma femme, Noëllie, qui a toujours cru en moi et m'a toujours motivé à suivre la meilleure voie. Sans toi, je n'aurai jamais accompli toutes ces choses.

Table des matières

Remerciements	iii
Introduction générale	vii
Liste des abréviations	xi
1 Du xénon sur la paillasse	1
1.1 La famille du xénon	1
1.2 Réactivité chimique d'un gaz monoatomique	2
1.2.1 Prédispositions atomistiques	2
1.2.2 Composés de xénon	2
1.3 Causes d'altération du combustible nucléaire	6
1.3.1 Le xénon au cœur du réacteur nucléaire, altérateur de structure	7
1.3.2 Les mécanismes de migration du xénon dans le dioxyde d'uranium et analogues	8
1.3.3 Composés mixtes cérine-silice	9
1.4 Le xénon renonce à la noblesse	11
2 Un traceur géochimique déroutant	13
2.1 Notions de fractionnement isotopique	13
2.2 Utilisation des gaz nobles comme traceurs géologiques	15
2.2.1 L'inertie chimique propice aux bilans de matière	15
2.2.2 Le xénon comme géochronomètre	16
2.3 Le paradoxe du xénon	17
2.3.1 Déficit élémentaire	18
2.3.2 Fractionnement isotopique déviant	19
2.3.3 Chronologie du fractionnement isotopique	23
2.4 Formation planétaire	25
2.4.1 Nébuleuse proto-solaire	25
2.4.2 Disque proto-planétaire	25
2.4.3 Accrétion de la poussière jusqu'aux planètes	26
2.5 Explications proposées pour résoudre le paradoxe du xénon	36
2.5.1 Hypothèses réfutées	37
2.5.2 Echappement atmosphérique	39
2.5.3 Incorporation dans les silicates	44
2.6 Conclusion	46
3 Doper les matériaux en xénon et les caractériser	49
3.1 Compositions minérales utilisées	49
3.1.1 Sanidines	49
3.1.2 Péridotite San Carlos	50
3.1.3 Poudres synthétiques	52
3.2 Synthétiser sous haute pression et température	53
3.2.1 Imposer l'environnement chimique	54
3.2.2 Imposer les conditions physiques	57

3.3	Observation et caractérisation des échantillons	61
3.3.1	Microscope électronique à balayage	61
3.3.2	Microsonde de Castaing	62
3.3.3	Analyses en spectrométrie de masse au LP2i	63
3.3.4	Analyse Raman	67
4	Fractionnement expérimental du xénon	71
4.1	Micro-analyse et microscopie électronique	71
4.1.1	Intégrité minérale conservée	71
4.1.2	Texture des échantillons	73
4.2	Mesure du fractionnement isotopique du xénon	73
4.2.1	Xénon incorporé fractionné isotopiquement	75
4.2.2	Rampe de température et relargage du xénon	79
4.3	Concentration élémentaire en xénon	80
4.4	Conclusion	80
5	La solution chimique au paradoxe du xénon	83
	Article publié	83
6	Matériaux dopés en xénon	97
6.1	Introduction	97
6.2	Occurrence de zones riches en xénon à partir de minéraux naturels	99
6.3	Tentatives de reproduction des zones riches en xénon	102
6.3.1	Sanidine dopée en phosphore	102
6.3.2	Sanidine synthétique	106
6.4	Transfert aux matériaux d'intérêt nucléaire	111
6.5	Discussion	114
6.5.1	Les alcalins xénonphobes	114
6.5.2	Décalages Raman	114
6.6	Conclusion	115
	Conclusion générale	117
	Bibliographie	119
	Annexes	I
A	Minéraux, matériaux synthétiques et artificiels	III
A.1	Détail des analyses à la microsonde de Castaing	III
A.2	Images macroscopiques des minéraux	XV
A.3	Préparation des mélanges	XVI
A.4	Analyses réalisées dans le contexte géologique	XIX
A.5	Tracés des fractionnements isotopiques	XIX
A.6	Caractérisation des échantillons	XXVI
B	Récapitulatif des synthèses	XLI
C	Equipements	XLV
C.1	Préparation des échantillons pour la microscopie électronique	XLV
C.2	Détecteurs MEB	XLVII
C.3	Conditions et standards pour la microsonde de Castaing	XLVIII
C.4	Données et protocoles pour la spectrométrie de masse	L
D	Géologie, données chimiques, physiques et cosmologiques	LIII
E	Code de théorie cinétique des gaz	LXV

Introduction générale

Le xénon (Xe) est le gaz noble stable au plus haut numéro atomique avec $Z = 54$. Il est présent en traces dans l'atmosphère terrestre (Ozima et Podosek, 2001 ; 87 ppb). Sa classification découle de sa configuration électronique avec une couche externe complètement remplie à l'instar des autres gaz nobles, hélium (He), néon (Ne), argon (Ar), krypton (Kr) et radon (Rn). Cette configuration électronique particulière confère à ces éléments une inertie chimique, n'ayant nul besoin de partager un ou plusieurs électrons avec un autre atome pour augmenter leur stabilité. Ces gaz devraient donc subsister à l'état monoatomique. Néanmoins, des réactions chimiques impliquant les gaz nobles ont été observées. A température ambiante, le fluor (F) permet d'oxyder Kr et Xe (Bartlett, 1962 ; Howard et Andrews, 1974). N'étant pas le seul à être capable de réactions chimiques, le Xe fait tout de même figure d'exception parmi les gaz nobles. Son nuage électronique le plus étendu et sa polarisabilité la plus élevée parmi les gaz nobles (CCCBDB Database, 2022b) permettent au Xe d'entrer dans la composition de solides à pression et température ambiante (Britvin *et al.*, 2015 ; *e.g.* pérovskite $\text{KCa}(\text{XeNaO}_6)$). Aussi, il présente la plus grande variété de composés dont des oxydes à l'ambiante (Templeton *et al.*, 1963 ; XeO_3) et à haute pression (Dewaele *et al.*, 2016 ; Xe_2O_5 , Xe_3O_2).

En géochimie, à l'instar des autres gaz nobles, le Xe est utilisé comme traceur géochimique (Ozima et Podosek, 2001) et comme géochronomètre relatif absolu avec l'isotope ^{129}Xe , témoin du rapport initial d'isotopes de l'iode (couple ^{129}I - ^{127}I). L'utilisation actuelle des isotopes du Xe dans ces applications présuppose son inertie chimique. En effet, dans les géosciences, les 5 gaz nobles stables ont toujours été considérés comme inerte. Cependant, le Xe est un cas particulier puisqu'il est impliqué dans le paradoxe du Xe. Ce paradoxe concerne son abondance élémentaire trop faible et son fractionnement isotopique dans les atmosphères terrestre et martienne. En effet, comparé aux chondrites carbonées, considérées comme la source principale du Kr et du Xe terrestre et martien, la quantité totale de Xe est 24 fois plus faible qu'attendu (Anders et Owen, 1977). Krummenacher *et al.* (1962) constatent quant à eux que la composition isotopique du Xe des atmosphères terrestre et martienne est fractionnée par rapport aux chondrites. Qui plus est, l'écart des planètes à la signature isotopique des chondrites est du même ordre dans les deux cas, 35 et 42 ‰ par unité de masse atomique (u), pour la Terre et Mars, respectivement, au lieu de 10 pour les chondrites carbonées, normalisé au vent solaire (VS). De plus, l'analyse d'inclusions fluides dans des échantillons datés d'environ -3,6 milliards d'années (Ga) à nos jours montrent que la signature isotopique du Xe de l'atmosphère a évolué depuis au moins -3,6 Ga jusqu'à atteindre la valeur actuellement observée depuis environ 2,2 Ga (Avicé *et al.*, 2018 ; Ardoin *et al.*, 2022).

Pour expliquer ces données paradoxales, l'hypothèse de l'échappement hydrodynamique a été proposée par Zahnle et Kasting (1986) puis affinée par Hunten *et al.* (1987). Cette hypothèse consiste en l'échappement spécifique du Xe par entraînement du vent de dihydrogène (H_2), un flux continu et massif d' H_2 surpassant la vitesse de libération v_{lib} , 11 $\text{km}\cdot\text{s}^{-1}$ pour la Terre, 5 $\text{km}\cdot\text{s}^{-1}$ pour Mars. Selon les derniers développements de ce modèle, la spécificité de l'échappement au Xe serait expliquée par une section efficace de collision plus importante entre H_2 et Xe^+ qu'avec tout autre gaz noble (Zahnle *et al.*, 2019). Parmi les gaz nobles, l'énergie de première ionisation du Xe est effectivement la plus faible. Elle nécessite 12,13 électronvolt (eV) contre 14,00 pour le Kr et encore davantage pour les gaz nobles stables les plus légers. Les rayonnements ultra-violet extrêmes (EUV) auraient fourni l'énergie nécessaire à l'ionisation du Xe. En effet, l'irradiation lumineuse du jeune Soleil est présumée environ 50 fois plus élevée à 100 millions

d'années (Ma) après la formation de celui-ci qu'aujourd'hui (Guinan et Ribas, 2004). Cette théorie permettrait d'expliquer à la fois le manque d'abondance de Xe sur Terre et sur Mars ainsi que son fractionnement isotopique déviant de la signature chondritique. Néanmoins, la synchronicité sur 2 Ga de ces deux phénomènes n'est pas clairement établie et le lien de causalité reste vague. De plus, le fondement de cette théorie, la section efficace de collision de Xe^+ par rapport à Xe, n'a pas été démontrée expérimentalement.

En complément, la théorie de la « brume organique » a également été proposée comme source du fractionnement isotopique du Xe par interaction de Xe^+ avec des hydrocarbures légers en haute atmosphère (Hébrard et Marty, 2014).

Cependant, à ce jour, ces théories n'expliquent pas totalement la spécificité au seul Xe d'un mécanisme de fractionnement isotopique.

Une autre hypothèse, soulevé pour la première fois par Podosek *et al.* (1980) est la rétention du Xe dans la Terre profonde. Comme Pepin (1991) le souligne, la taille de Mars exclue les pressions de plus de quelques dizaines de gigapascal (GPa). En effet, la pression interne maximale de Mars a depuis été estimée à 40 GPa (Fei et Bertka, 2005). Les premières preuves expérimentales corroborant cette théorie sont produites par Sanloup *et al.* (2002) avec l'observation d'une nouvelle phase Xe-silice (SiO_2) à $P = 2,14$ GPa et $1\,500 \leq T \leq 1\,750$ °C. Puis, sur la base de résultats de diffraction des rayons X, Sanloup *et al.* (2005) proposent l'existence de la substitution Xe_i dans les silicates à 4,3 GPa et à température ambiante (T_a). Ces résultats prouvent que le Xe est capable de former des liaisons chimiques dans un environnement silicaté à pression modérée. De plus, Crépisson *et al.* (2018a ; 2019) montrent que l'incorporation du Xe dans les silicates induit son oxydation *via* des mécanismes substitutifs. Un tel comportement dans les silicates tétraédriques, spécifique au Xe, pourrait expliquer son manque d'abondance élémentaire d'une part et son fractionnement isotopique par effet cinétique isotopique conjugué à une perte massive des espèces volatiles dans les premières dizaines de Ma d'existence du système solaire. Comme le soulignent Ozima et Podosek dès 1999, la perte massive du Xe est survenue dans les 100 Ma suivant la formation de la Terre. En atteste l'abondance des isotopes ^{129}Xe et ^{136}Xe , impliqués dans les géochronomètres de l'iode (I) (^{129}I - ^{127}I) et du système plutonium (Pu)-uranium (U) (^{244}Pu - ^{238}U).

Cependant, aucune preuve expérimentale du fractionnement isotopique du Xe comme conséquence de son incorporation chimique aux silicates n'existait avant le travail présenté ici.

Dans ce projet de thèse, nous cherchons à démontrer et à quantifier le fractionnement isotopique du Xe lors de son incorporation dans les silicates. Accessoirement, il s'agit aussi de déterminer un éventuel fractionnement élémentaire entre le Xe et les autres gaz nobles, ici le Kr. Pour ce faire, nous chargeons de le feldspath (Fd , $(\text{Na},\text{K})\text{AlSi}_3\text{O}_8$) et de l'olivine (Ol , $(\text{Mg},\text{Fe})_2\text{SiO}_4$) naturelles, constituants majeurs de la croûte continentale et du manteau supérieur (Bonin et Moyen, 2011), avec des mélanges de gaz enrichis en Xe et en Kr. Ces échantillons sont chauffés de 800 à 1 400 °C sous 3,5 GPa pour reproduire les conditions lithosphériques profondes.

En parallèle du contexte géologique, l'incorporation du Xe aux matériaux silicatés est mis en parallèle des problèmes posés par l'apparition de bulles dans les céramiques nucléaires. En effet, dans le combustible nucléaire, le Xe est un produit de fission (PF) majeur de ^{235}U avec un taux de production autour de 15 pourcent molaire ($\text{n}\%$) (International Atomic Energy Agency - Nuclear Data Section, 2006). La concentration en Xe en fin d'irradiation est de l'ordre de 10^{-5} mol.g $^{-1}$ dans le combustible classique. Pour un temps de fonctionnement croissant, l'émission de ce gaz de fission altère la structure des pastilles de combustible de dioxyde d'uranium (bulles, fracturation des pastilles). Ainsi le Xe participe significativement à la détérioration mécanique des pastilles, ainsi qu'à la baisse du rendement énergétique du combustible (baisse de conductivité thermique). Enfin le Xe (ainsi que I et Kr gazeux), par les évolutions qu'ils induisent, contraignent les limites de sûreté d'exploitation. De fait, ils amoindrissent le taux de combustion maximal des combustibles (Guillet *et al.*, 2008).

Notre travail est ainsi motivé par un second objectif. Celui-ci consiste à produire des phases silicatées à haute capacité en Xe et étudier préliminairement la compatibilité de ces silicates avec

cérine (CeO_2), analogue non radioactif de dioxyde d'uranium (UO_2).

Le présent manuscrit est divisé comme suit :

- Le 1^{er} Chapitre dresse l'état de l'art des solides comprenant du Xe à l'ambiante ou à haute pression. Bien qu'ils ne puissent exister en milieu naturel du fait de la faible abondance relative en Xe, ces solides témoignent de la réactivité du Xe, *a fortiori* sous pression.
- Dans le Chapitre 2, nous détaillons les différents aspects du paradoxe du Xe et les hypothèses proposées comme solutions à ce paradoxe.
- Les réactifs et les méthodes utilisées dans ce travail sont décrites dans le Chapitre 3. Nous commençons avec la description des minéraux naturels et synthétiques et poursuivons avec les techniques de caractérisation, microscopie électronique à balayage (MEB), analyse à la microsonde de Castaing, spectrométrie de masse et microspectrophotométrie Raman.
- Le 4^{ème} Chapitre est l'objet des résultats constituant la base de notre scénario géochimique. Y sont notamment exposés les analyses à la microsonde de Castaing des minéraux de départ et des produits de synthèse, les images MEB de ces mêmes produits et le fractionnement isotopique du Xe résultant de la fusion complète de fragments, mesurés par spectrométrie de masse.
- Le Chapitre 5 introduit brièvement l'article paru sur la base des résultats du Chapitre 4.
- Dans le Chapitre 6, nous présentons les phases riches en Xe obtenues dans ce travail. Cette présentation est appuyée par des images MEB, des analyses à la microsonde de Castaing et des spectres Raman. Il expose également les résultats obtenus dans le contexte nucléaire qui consistent principalement en la réaction à 1 100 °C sous 3,5 GPa de $\text{CeO}_2 + \text{SiO}_2 + \text{Xe}$ et en la caractérisation des phases produites.

Liste des abréviations

$\delta(X)$ Déviation, en ‰ par unité de masse atomique, d'une composition isotopique de référence de l'élément chimique X (détails p.67).

Ab L'albite est un feldspath alcalin de formule $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$. Cette composition minéralogique sert de référence pour définir le pôle pur sodium des plagioclases.

AsB Anglicisme usuellement utilisé : *Angle-selective Backscattered, AsB*. Le détecteur d'électron rétro-diffusés sélectif en angle est un détecteur utilisé en microscopie électronique. Le contraste de l'image est déterminé par le numéro atomique moyen des zones analysées.

CI Les chondrites de type Ivuna ou type I sont considérées comme contributrices majeures du Kr et du Xe terrestre et martien.

CM Chondrites carbonées dont la météorite de référence est Mighei.

CNTP Conditions normales de température et de pression, 0°C et 101 325 pascal (Pa). Ces conditions normalisées rendent comparables entre elles des données thermodynamiques.

DRX La diffraction des rayons X est une technique vouée à la caractérisation des solides cristallisés. Cette technique exploite les interférences des ondes électromagnétiques réfléchies par des plans d'atomes successifs dans la matière. La position angulaire des interférences constructives sur le diffractogramme permettent de calculer la distance entre les plans d'atomes d'une même famille par l'intermédiaire de la loi de Bragg. Cette loi relie la distance interplanaire avec la longueur d'onde utilisée et l'angle de l'interférence constructive sur le diffractogramme.

EC Anglicisme usuellement utilisé : *enstatite chondrite, EC*. Les chondrites à enstatite constituent une famille de météorites dans lesquelles l'enstatite, un minéral, est présent en abondance. L'étendue de leur contribution aux inventaires géochimiques planétaires est actuellement débattue.

EDX Anglicisme usuellement utilisé : *energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDX*. Spectrophotométrie des rayons X dispersive en énergie. Dispositif couplé au microscope électronique permettant une identification et dans certains cas une quantification chimique de l'objet imagé.

EPMA Anglicisme usuellement utilisé : *electronic probe micro-analysis, EPMA*. Analyse à la microsonde de Castaing. Technique d'analyse élémentaire du nom de son inventeur.

EUV Anglicisme usuellement utilisé : *extreme ultra-violet, EUV*. Rayonnement ultra-violet extrême, domaine de longueur d'onde comprise entre la longueur d'onde des rayons X et $\lambda = 91,2 \text{ nm}$.

gaz noble Les gaz nobles constituent un groupe d'éléments classés dans la dix-huitième colonne du tableau périodique des éléments.

- laser** Anglicisme usuellement utilisé : *light amplification by stimulated emission of radiation*, *LASER*. Amplification de la lumière par émission stimulée de radiation.
- MEB** Microscopie électronique à balayage, technique d'imagerie microscopique utilisant un faisceau d'électrons.
- OI** L'olivine est un orthosilicate de formule $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$.
- Or** L'orthose est un feldspath alcalin de formule KAlSi_3O_8 . Sa formule sert de référence pour définir le pôle pur potassique de la famille des feldspaths.
- PF** Un produit de fission est un des noyaux fils obtenus après la fission d'un atome. Par exemple, dans la réaction $\text{U} + \text{n} \rightarrow \text{Xe} + \text{Sr} + 2\text{n}$, le xénon et le strontium sont des produits de fission.
- phase Q** Q pour « Quintessence ». Résidu résistant à l'attaque acide dans les chondrites carbonnées (détails p.19).
- Qz** Le quartz, SiO_2 , est un minéral abondant sur Terre dans la croûte continentale.
- SE2** Anglicisme usuellement utilisé : *Secondary Electron*, *SE2*. Le détecteur d'électrons secondaires produit une image en microscopie électronique dont le contraste est fonction du relief de la zone analysée.
- u** L'unité de masse atomique est utilisée pour définir la masse des éléments et de leurs isotopes. Elle est définie comme la masse d'un douzième de l'atome de ^{12}C , soit $1,660538921 \times 10^{-27}$ kg dans le système international d'unités.
- ua** L'unité astronomique est utilisée pour mesurer des distances dans le système solaire et dans l'univers. Une unité astronomique vaut précisément 149 597 870 700 m. Cette distance correspond à la distance Terre-Soleil.
- U-Xe** Initialement Ur-Xe, l'U-Xe est une composition isotopique théorique du Xe primordial planétaire de la Terre à la fin de l'accrétion (Pepin, 1991). « Ur » est un mot allemand que l'on pourrait traduire par « indigène » (Dauphas et Morbidelli, 2014). L'auteur regrette la disparition du « r » de « Ur » car la lettre « U » peut-être confondue avec le symbole chimique de l'uranium (U), noyau père des isotopes fissionnés du Xe ($^{131-136}\text{Xe}$). Cette composition n'a jamais été observé dans des objets réels.
- VS** Le vent solaire est un flux de particules émis par le soleil. Nous nous intéressons dans ce travail aux atomes et ions de GN émis. La composition du VS peut être indirectement déterminée par l'analyse des particules implantées sur les surfaces d'objets qui n'en sont pas protégés. La surface de la Lune ou des satellites artificiels en sont des exemples.

Chapitre 1

Du xénon sur la pailleasse

Le Xe est généralement considéré comme un gaz tout à fait inerte, car à l’instar des autres gaz nobles sa couche de valence électronique est saturée. Il est ainsi inerte à l’état monoatomique dans les conditions normales de température et de pression (CNTP) et en l’absence d’espèces particulièrement oxydantes (comme F_2 par exemple). Cependant, parmi les gaz nobles, c’est tout de même l’élément le plus réactif. Sa chimie à pression ambiante, modérée ou extrême mène à des composés surprenants. Gazeux, aqueux et solides, ces corps composés très divers font l’objet de ce chapitre.

La première et la deuxième section de ce chapitre sont dédiées à la description du groupe d’éléments auquel appartient le Xe. La troisième section traite de la réactivité et des composés exotiques du Xe. Enfin, la quatrième partie introduit les problèmes liés au Xe dans les réacteurs nucléaires et la compréhension que nous en avons actuellement.

1.1 La famille du xénon, des éléments comblés

Le Xe a été isolé pour la première fois par distillation fractionnée de l’air à la fin du XIX^e siècle (Ramsay et Travers, 1898). Tout comme les autres éléments stables de la série des gaz nobles, il fut nommé par son découvreur selon une étymologie grecque (voir Tableau 1.1).

Gaz noble	numéro atomique	configuration électronique	nom	étymologie grecque
He	2	$1s^2$	hélium	ἥλιος, soleil
Ne	10	$[He]2s^22p^6$	néon	νεος, nouveau
Ar	18	$[Ne]3s^23p^6$	argon	αργος, paresseux
Kr	36	$[Ar]4s^23d^{10}4p^6$	krypton	κρυπτος, caché
Xe	54	$[Kr]5s^24d^{10}5p^6$	xénon	ξενος, étranger
Rn	86	$[Xe]6s^24f^{14}5d^{10}6p^6$	radon	–

TABLEAU 1.1 – Généralités sur les gaz nobles.

Les gaz nobles sont les éléments de la dix-huitième colonne du tableau périodique des éléments. Toutefois, le sixième élément de cette colonne, le Rn, est également un gaz noble mais celui-ci ne possède pas d’isotope stable ; l’isotope prédominant, le ^{222}Rn , a un temps de demie-vie d’environ quatre jours. De même, le septième élément de la dix-huitième colonne, l’oganesson (Og), n’a jamais été observé à l’état naturel et a seulement été créé artificiellement (Oganessian *et al.*, 2006). Par simplification, le terme « gaz nobles » exclut Rn et Og dans ce manuscrit.

Les gaz nobles sont singuliers par leur configuration électronique. A la différence de tous les autres éléments de la classification, leur couche électronique externe (Tableau 1.1) est complètement remplie leur conférant ainsi une inertie chimique dans les CNTP. Dans ces conditions, ces gaz subsistent à l’état monoatomique. Ainsi, He, Ne, Ar, Kr et Xe sont qualifiés de gaz « nobles » par analogie avec les métaux nobles. En effet les métaux nobles ne sont, eux non plus, pas oxydés par l’eau ou l’air dans les CNTP.

Cependant, certains réactifs des plus oxydants permettent la création de liaisons chimiques avec les gaz nobles. Certaines réactions aboutissent même à la création de liaisons chimiques entre éléments de la série des gaz et des métaux nobles. C'est le cas par exemple de l'hexafluoroplatinate (V) de Xe ($\text{Xe}^+[\text{PtF}_6]^-$) synthétisé par Bartlett (1962). Ce composé peut être obtenu à température et pression ambiantes. Les gaz nobles peuvent également former des composés stœchiométriques. Dong *et al.* (2017) ont par exemple synthétisé le composé Na_2He , pour une pression de 116 GPa. Cette réactivité exotique est le sujet du prochain paragraphe.

1.2 Réactivité chimique d'un gaz monoatomique

1.2.1 Prédispositions atomistiques

Energie d'ionisation

Au sein d'une colonne du tableau périodique, l'énergie d'ionisation décroît avec la taille du nuage électronique. Ceci est dû à l'écrantage du noyau pour les électrons des couches externes par les électrons des couches internes (Sevin *et al.*, 2012). Ainsi, les électrons externes du Xe sont moins fortement liés au noyau que les électrons externes des autres gaz nobles. Ceci est illustré par son énergie de première ionisation la plus faible parmi les gaz nobles, 12,13 eV contre 14,00 eV pour le Kr et davantage pour Ar, Ne et He (CCCBDB Database, 2022a). Cette plus faible énergie de première ionisation implique une possible réactivité chimique moins coûteuse en énergie et une stabilité accrue pour les composés du Xe par rapports aux gaz nobles plus légers.

Polarisabilité

La polarisabilité d'un atome est la faculté de son nuage électronique à se déformer et à se déplacer. Plus le nuage électronique est volumineux, plus sa polarisabilité est grande (Politzer *et al.*, 2002 ; Blair et Thakkar, 2014). Alors le barycentre des charges positives et négatives peuvent être spatialement décorrélés. Il en résulte un moment dipolaire. Les interactions de Van der Waals, plus précisément l'interaction de Debye entre un dipôle induit et un dipôle permanent, augmentent la réactivité chimique de l'atome polarisé (Cox et Reusser, 2022).

Parmi les gaz nobles, le Xe a la plus grande polarisabilité avec $4,005 \text{ \AA}^3$ contre $2,498 \text{ \AA}^3$ pour le Kr et moins encore pour les gaz nobles plus légers (CCCBDB Database, 2022b). Cette propriété favorise sa réactivité chimique relativement aux autres gaz nobles.

A titre d'illustration, la Figure 1.1 montre une représentation de la densité d'énergie électronique $H(r)$ dans une variété de composés fluorés de Xe (Borocci *et al.*, 2022). Sur ces tracés, la densité électronique du Xe est asymétrique.

1.2.2 Composés de xénon

Pression ambiante et forts oxydants

A la différence des autres gaz nobles, le Xe est à ce jour reporté comme le seul capable de réagir chimiquement à P_a et T_a et de former une variété de solides stables dans les CNTP. Ces solides sont formés avec des éléments particulièrement électronégatifs, l'oxygène (O) et le fluor (F). Le Kr quant à lui, produit principalement des composés solides thermodynamiquement instables à T_a et seuls quelques sels fluorés de Kr subsistent dans les CNTP (Lehmann *et al.*, 2002). Pour l'Ar, des liaisons chimiques n'ont été observées avec d'autres éléments qu'à basse température ou dans des conditions de synthèses hors équilibre, des jets supersoniques de gaz nobles (Grochala, 2007).

Métallo-fluorure de xénon Il y a tout juste 60 ans naît la première preuve de réactivité chimique du Xe (Grandinetti, 2022). En effet, ce gaz habituellement monoatomique prend part à la composition d'un solide jaune-orange obtenu par réaction avec l'hexafluorure de platine (Pt) (PtF_6) à l'état de vapeur et produit $\text{Xe}^+[\text{PtF}_6]^-$ (Bartlett, 1962). L'auteur compare ce composé avec l'hexafluoroplatinate (V) de dioxygényl ($\text{O}_2^+[\text{PtF}_6]^-$). Par analogie il estime le

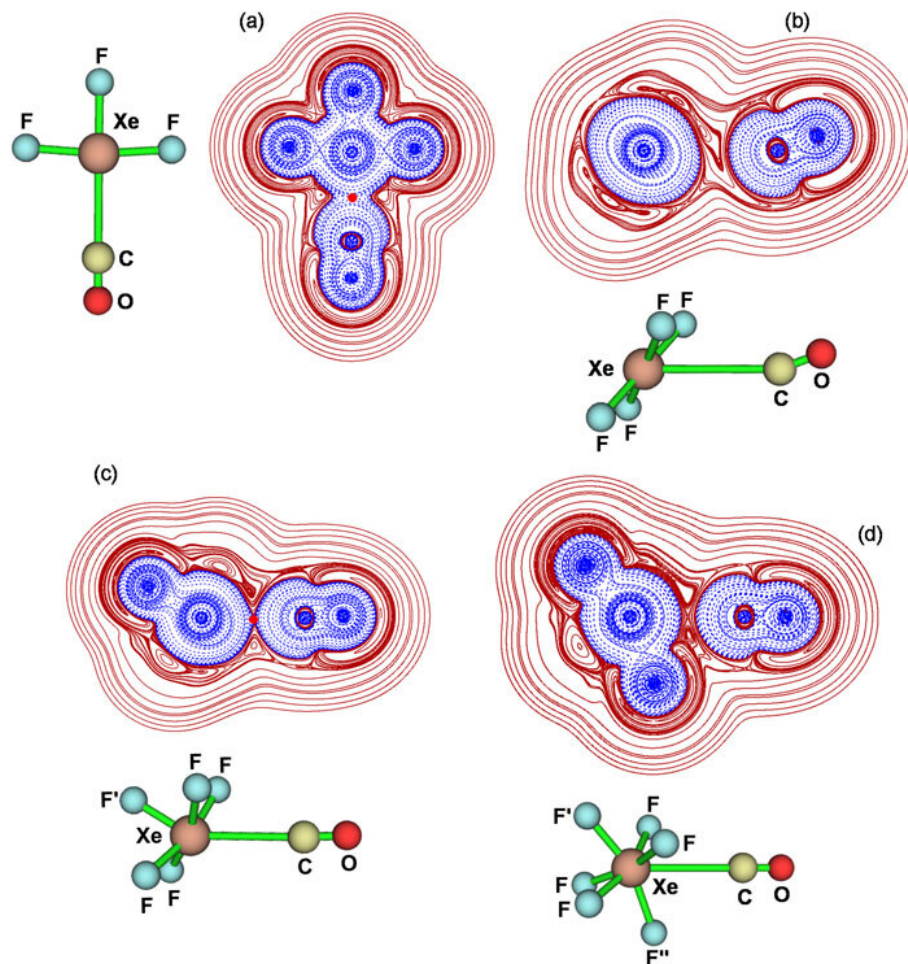
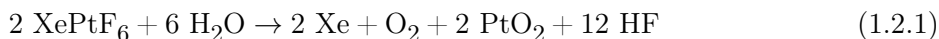


FIGURE 1.1 – Figure extraite de Borocci *et al.* (2022). Représentations en deux dimensions de la densité d'énergie électronique $H(r)$ pour a. XeF_3^+-CO , b. XeF_4^+-CO , c. XeF_5^+-CO et d. XeF_6^+-CO . Les lignes marron continues et bleues pointillées correspondent aux valeurs positives et négatives, respectivement.

degré d'oxydation du Xe à +I. Le produit solide est stable à température ambiante. Il est sublimé sous vide et hydrolysé en présence de vapeur d'eau selon l'équation 1.2.1. Dans cette étude, la composition des gaz produits par hydrolyse a été suivie par spectrométrie de masse. C'est ainsi que la formule du composé a été établie.



Oxydes de xénon Après la découverte de $\text{Xe}^+[\text{PtF}_6]^-$, plusieurs groupes synthétisèrent des oxydes de Xe à pression ambiante. D'abord le trioxyde de Xe (XeO_3) fut obtenu par hydrolyse du tétrafluorure de Xe (XeF_4) par Templeton *et al.* (1963). Bien d'autres composés suivirent. Une sélection non-exhaustive est listée dans le Tableau 1.2.

Les composés stables à P_a et T_a présentés dans le Tableau 1.2 sont synthétisés par hydrolyse de fluorures de Xe (Templeton *et al.*, 1963 : XeO_3) ou par réactions entre un fluorure de Xe et un sel (Ibers *et al.*, 1964 : $\text{NaXeO}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_4\text{XeO}_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; Britvin *et al.*, 2015 : $\text{KCa}(\text{XeNaO}_6)$, $\text{KSr}(\text{XeNaO}_6)$, $\text{KBa}(\text{XeNaO}_6)$; Britvin *et al.*, 2016 : $\text{K}_4\text{Xe}_3\text{O}_{12}$). Les oxydes de Xe stables à hautes pression et température sont quant à eux synthétisés en cellules à enclumes de diamant dans lesquelles sont mis en contact les réactifs gazeux ou liquide, Xe, dioxygène (O_2) et eau (H_2O) (Sanloup *et al.*, 2013 : $\text{Xe}_4\text{O}_{12}\text{H}_{12}$; Dewaele *et al.*, 2016 : Xe_2O_5 , Xe_3O_2).

Clathrates d'eau Les clathrates sont des édifices formés d'une ou plusieurs molécules hôtes formant une cage dans laquelle un atome ou une molécule est piégé par interaction physique

ou stérique (Buffett, 2000). Ils peuvent être étudiés par diffractions des neutrons. Par cette méthode, McMullan et Kvik (1990) déterminent la formule du clathrate $3,5\text{Xe} \cdot 8\text{CCl}_4 \cdot 136\text{D}_2\text{O}$. Par ailleurs, par spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN) du ^{129}Xe et par mesure de pression partielle résiduelle, deux équipes confirment que l'eau s'organise favorablement autour des atomes de Xe pour former un clathrate, même lorsque l'eau est à l'état solide, sous forme de glace (Pietrass *et al.*, 1995 ; Fray *et al.*, 2010).

De nombreux composés de Xe sont formés à pression et température ambiante. Bien que métastables pour la plupart, leur variété montre la propension du plus lourd des gaz nobles à prendre les degrés d'oxydations +IV (xénites), +VI (xénates) et +VIII (perxénates).

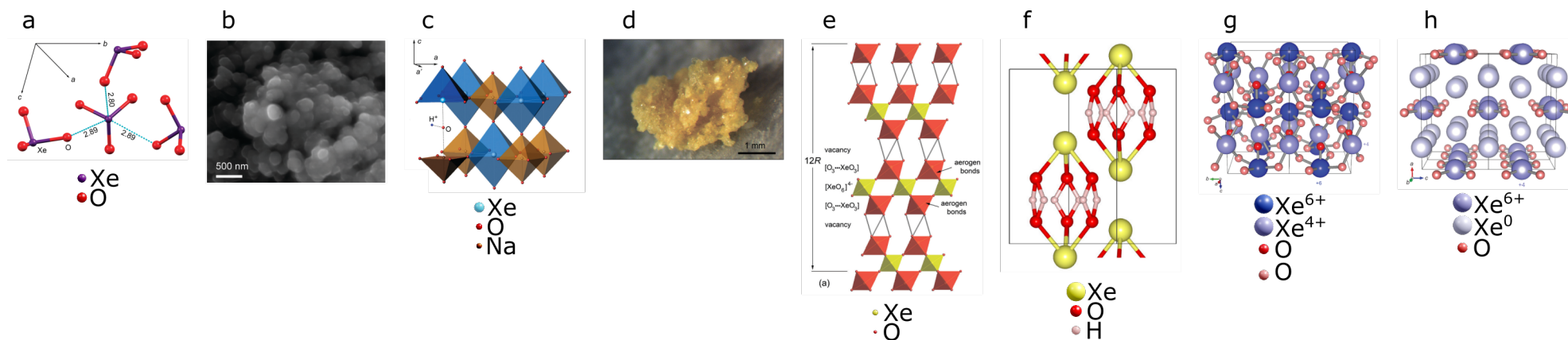
Les sections suivantes introduisent une variété de composés produits dans des conditions moins oxydantes mais à haute pression.

Haute pression

Les hautes pressions modifient la réactivité des gaz nobles en déstabilisant leurs couches électroniques externes (Miao, 2020). L'énergie de leurs orbitales croissent jusqu'à dépasser celle de certaines espèces comme le magnésium (Mg) par exemple (Miao *et al.*, 2015). L'oxygène est impliqué dans cette réactivité puisqu'il forme des oxydes (Dewaele *et al.*, 2016 ; Xe_2O_5 et Xe_3O_2). Cette partie présente quelques oxydes et alliages métalliques de Xe obtenus à haute pression.

Association du xénon à l'oxygène Des pressions extrêmes, illustrant des conditions géologiques profondes, peuvent être atteintes en utilisant des cellules à enclumes de diamant. Dans une étude de 2013, Sanloup *et al.* mènent un mélange binaire $\text{H}_2\text{O} + \text{Xe}$ à une pression de 50 GPa et une température excédant 1773 °C grâce au chauffage par laser en cellule à enclumes de diamants. Ce couple pression-température et cette composition reproduisent les conditions régnant dans les intérieurs d'Uranus ou de Neptune, à environ 8000 et 6000 km de profondeur, respectivement (Helled *et al.*, 2011). En tandem avec des simulations numériques utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), les mesures de la diffraction des rayons X (DRX) suggèrent une structure hexagonale compacte pour le solide de formule $\text{Xe}_4\text{O}_{12}\text{H}_{12}$ (Tableau 1.2).

Dans des conditions comparables, accessibles à l'aide du même dispositif, d'autres oxydes de Xe ont été observés. Ainsi, Dewaele *et al.* (2016) ont observé les phases Xe_2O_5 et Xe_3O_2 pour des pressions de 83 et 97 GPa, respectivement. En accord avec leurs propres calculs *ab initio* et ceux d'un groupe spécialisé en chimie computationnelle (Zhu *et al.*, 2013), les mesures expérimentales attestent de l'état d'oxydation 0, +IV et +VI du Xe dans ces solides de composition stœchiométrique.



Phase	conditions de stabilité	système cristallin	a (Å)	b	c	degré d'oxydation du Xe	référence	illustration
Composés obtenus à pression ambiante (P_a) et température ambiante (T_a)								
XeO ₃	P_a, T_a	orthorombique	6,16	8,12	5,23	–	Templeton <i>et al.</i> (1963)	a
NaXeO ₆ ·6H ₂ O	P_a, T_a	orthorombique	18,44	10,10	5,87	–	Zalkin <i>et al.</i> (1964)	
Na ₄ XeO ₆ ·8H ₂ O	P_a, T_a	orthorombique	11,86	10,36	10,43	–	Ibers <i>et al.</i> (1964)	
KCa(XeNaO ₆)	P_a, T_a	quadratique	5,75	5,75	8,16	–	Britvin <i>et al.</i> (2015)	b, c
KSr(XeNaO ₆)	P_a, T_a	cubique	8,19	8,19	8,19	–	Britvin <i>et al.</i> (2015)	
KBa(XeNaO ₆)	P_a, T_a	cubique	8,32	8,32	8,32	–	Britvin <i>et al.</i> (2015)	
K ₄ Xe ₃ O ₁₂	P_a, T_a	hexagonal	5,95	5,95	28,76	–	Britvin <i>et al.</i> (2016)	d, e
Composés obtenus à hautes pression et température								
Xe ₄ O ₁₂ H ₁₂	58 GPa, 1 773 °C	hexagonal	5,05	5,05	8,21	–	Sanloup <i>et al.</i> (2013)	f
Xe ₂ O ₅	83 GPa, 2 273 °C	quadratique	4,98	4,98	9,97	6+, 4+	Dewaele <i>et al.</i> (2016)	g
Xe ₃ O ₂	97 GPa, 2 273 °C	orthorombique	8,46	3,17	4,90	0, 4+	Dewaele <i>et al.</i> (2016)	h

TABLEAU 1.2 – Sélection de composés de xénon et d'oxygène.

Zéolites Les zéolites sont des structures cristallines nano-poreuses. Pour certaines, la taille des pores est du même ordre que les diamètres cinétiques du Xe et du Kr, 3,60 et 3,96 Å, respectivement (Wang *et al.*, 2021). Des applications comme l’immobilisation ou la filtration de ces gaz sont donc envisageables. Par exemple, Seoung *et al.* (2014) reportent l’immobilisation spécifique du Xe dans l’Ag-natrolite ($\text{Ag}_{16}\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_8 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$). En effet, après imprégnation par un mélange de Kr et de Xe sous 1,7 GPa, le Kr est spontanément relâché à la détente alors que celui du Xe nécessite un chauffage supplémentaire. Seoung *et al.* attribuent cette capacité de capture du Xe à des interactions physiques et non chimiques entre Xe et la structure de l’Ag-natrolite.

Par ailleurs, la porosité des zéolites est aussi propice à la séparation du Kr et du Xe. Dans ce contexte, des membranes de zéolites ont été caractérisées pour leur sélectivité de séparation, c’est-à-dire le rapport entre les perméabilités de la membrane à Kr et Xe du mélange gazeux injecté. Ces zéolites ont une taille de pores moyennes suffisante pour laisser passer le Kr mais pas le Xe. La zéolite SAPO-34 par exemple présente une sélectivité de 45 pour les meilleures conditions (Feng *et al.*, 2016). La taille des pores est ici de $3,80 \times 3,80$ Å. Cependant, cette zéolite ne convient pas pour des applications industrielles comme l’isolement du ^{85}Kr radioactif ($\tau_{1/2} = 10,76$ a) dans le cadre du traitement des déchets radioactifs. Pour cause, la zéolite SAPO-34 n’est pas résistante à l’humidité. Poshusta *et al.* (2001) observent que celle-ci se dégrade après une exposition de plusieurs mois à l’air ambiant.

Wang *et al.* (2021) proposent alors la zéolite chabazite à haute teneur en silice pour cette application précise. Dotée de meilleures sélectivités (entre 51 et 152) grâce à des pores plus étroits ($3,70 \times 4,17$ Å), cette zéolite est également résistante aux radiations comme le montrent les essais d’exposition aux rayons γ .

Enfin des essais sur des matériaux métal-organiques (anglicisme usuellement utilisé : *metal organic frameworks, MOF*) montrent des sélectivités comparables bien que plus faibles que celle des zéolites. Par exemple, Wu *et al.* (2017) mesurent une sélectivité moyenne de 14 pour le mélange Kr/Xe avec le MOF ZIF-8.

Association du xénon aux métaux Comme dernier exemple de réactivité à haute pression, nous donnons celui du Xe avec l’alliage fer (Fe)/nickel (Ni) (Stavrou *et al.*, 2018). Pour étudier l’éventualité d’un piégeage du Xe dans le noyau terrestre, l’expérience place le système à une pression de 200 GPa et une température de 2273 °C. Les auteurs observent des pics en DRX et en spectroscopie Raman qu’ils attribuent à deux phases, XeFe_3 et $\text{Xe}(\text{Fe}_{0,93}\text{Ni}_{0,07})_3$. Cette attribution est corroborée par leurs propres calculs *ab initio* et ceux d’un autre groupe ayant postérieurement développé l’aspect théorique (Zhu *et al.*, 2014). La réactivité Xe-métal sera de nouveau abordée au chapitre suivant.

Par la diversité des composés obtenus à pression ambiante comme à haute pression, le Xe démontre sa singularité au sein de son groupe, celui des gaz nobles. Sa réactivité chimique en fait un élément qui est tantôt un gaz inerte, tantôt un gaz réactif s’associant à d’autres atomes. Cependant, la stabilité de ces composés dépend souvent de la pression.

Le Xe est également investi dans des réactions physiques et notamment celle de la fission d’actinides. La partie suivante décrit les rôles du Xe dans l’industrie nucléaire.

1.3 Causes d’altération du combustible nucléaire

Le combustible nucléaire est un matériau destiné à exploiter la fission de U, procédé largement employé à travers le monde pour la production d’électricité. En France, en 2019, 80% de l’énergie électrique est produite par ce procédé (EDF, 2021). La centrale nucléaire est une centrale thermique dans laquelle la chaleur nécessaire à la production électrique provient de la désintégration de U. L’U est contenu dans son oxyde le plus simple, UO_2 . La poudre d’ UO_2 est frittée sous la forme d’un cylindre plein ou percé de dimension centimétrique. Pour cette application, U est préalablement enrichi en isotope fissile, ^{235}U . Dans les centrales nucléaires,

ces cylindres, appelés pastilles de combustibles, sont empilés dans des gaines de zircaloy (Zy)¹ pour former des ensembles de crayons de combustible de quelques mètres de hauteur. La réaction nucléaire génère suffisamment de Xe pour que celui-ci altère la structure de la pastille de combustible, c'est un produit de fission (PF) majoritaire. Certains des isotopes de cet élément sont des poisons neutroniques notoires (ils capturent facilement les neutrons et freinent ainsi les réactions de fission). Par ailleurs, la production de gaz quel qu'il soit à l'intérieur d'un solide entraîne la dégradation de ses propriétés mécaniques (voir Figure 1.2) et thermiques. De surcroît, dans les sites d'accumulation des produits gazeux des pastilles règne une pression de l'ordre du GPa et une température de l'ordre du millier de °C (Guillet *et al.*, 2008 ; p.26). Cette section définit les concepts nécessaires à la compréhension des conséquences de la production du Xe comme PF majoritaire de U.

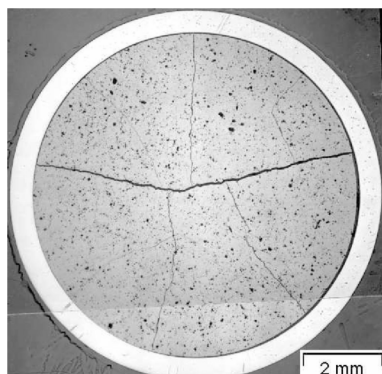


FIGURE 1.2 – Figure extraite de la monographie de Guillet *et al.* (2008 ; p.18). Vue en coupe d'une pastille de combustible nucléaire après un cycle d'irradiation. Des fissures et des trous sont apparus. L'écart à la gaine (anneau externe clair) n'est plus homogène.

La recherche dans ce domaine vise à atteindre une sécurité et une rentabilité maximale. L'obstacle majeur dans l'atteinte de ces optima provient de l'altération mécanique du combustible. Les risques sont dus aux surchauffes et aux déformations que subissent les matériaux. Ces problèmes surviennent pour une réactivité ou un vieillissement trop important des pastilles d'UO₂. Le gaz majoritairement libéré au cours de la réaction nucléaire est le Xe. Les dommages engendrés par cette libération entraînent la diminution de la conductivité thermique des pastilles de combustibles. Or, le transfert de chaleur de la source de chaleur au milieu caloporteur, ici l'eau, est la base du bon fonctionnement du réacteur. De plus, la mauvaise évacuation de la chaleur dans la pastille entraîne des surchauffes (plus de 1 200 °C au centre, pour $\simeq 400$ °C à la périphérie) posant des problèmes de sécurité.

1.3.1 Le xénon au cœur du réacteur nucléaire, altérateur de structure

Lors de la fission d'un atome d'U, deux atomes produits de fission sont émis ainsi que 2,3 neutrons en moyenne (équation 1.3.1).



Les PFs ont une probabilité de production réparties autour de deux pics correspondant à environ un et deux tiers de la masse de l'atome fissile, ²³⁵U. Le Xe, représenté par nombre de ses isotopes, présente un rendement de 13_n% parmi les PFs (voir Figure 1.3). PF majoritaire relâché à l'état gazeux et insoluble dans la céramique combustible, le Xe est responsable de l'altération rapide de la pastille de combustible. Le Kr, autre gaz noble PF de ²³⁵U, n'a un rendement que de 1,6_n%. Son impact sur l'intégrité des céramiques combustibles est similaire mais moindre que celui du Xe.

Les PFs gazeux, insolubles dans la structure de UO₂, s'accumulent à l'intérieur de la pastille solide. Nous assistons à l'apparition de nano-bulles remplies majoritairement de Xe et de fissures

1. *zircaloy* : Mot valise formé du préfixe *zirc-* pour zirconium (Zr) et du suffixe *-loy* pour *alloy* (*alliage* en anglais). Alliage composé majoritairement de Zr.

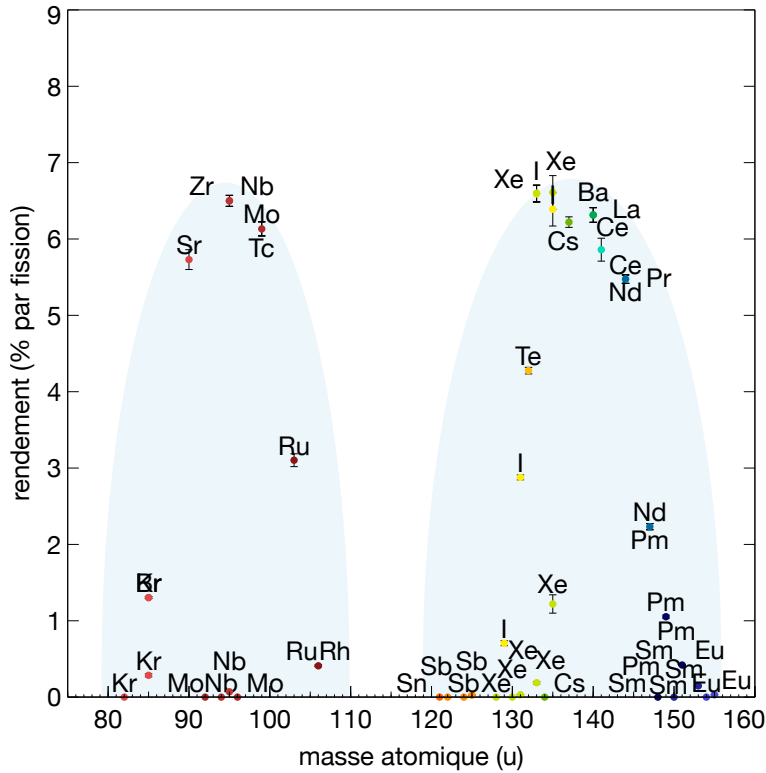


FIGURE 1.3 – Rendement de production des principaux produits de fission de ^{235}U d'après (International Atomic Energy Agency - Nuclear Data Section, 2006).

dans le matériau au cours du vieillissement de la pastille (voir Figure 1.2). L'altération leur étant due est observée dans les combustibles usés.

Le Xe migre dans la structure, faisant grossir la taille de nano-bulles et apparaître des fissures lorsque les contraintes sur le matériau sont trop importantes. Les altérations de la structure diminuent la conductivité thermique (λ) de l'objet. De surcroît, UO_2 est déjà un mauvais conducteur thermique avec λ compris entre 2 et 5 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. A titre de comparaison, pour l'acier, $\lambda \simeq 26 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

Les pastilles de combustibles sont extraites du réacteur alors que le rendement énergétique avoisine les 5%. Les réactions sont arrêtées à ce point car dépasser ces taux de combustion poserait des problèmes de sécurité. Dans cette étude, nous essayons d'augmenter la capacité critique en Xe des combustibles nucléaires, sans que sa présence n'endommage la microstructure, en tentant de solubiliser cet élément. Pour atteindre cet objectif, nous testons l'ajout d'une phase connue pour sa haute capacité de rétention comme SiO_2 (Sanloup *et al.*, 2002 ; 2005), voire une autre phase silicatée de composition optimisée à cet effet.

1.3.2 Les mécanismes de migration du xénon dans le dioxyde d'uranium et analogues

La migration des gaz de fission a été étudiée notamment par Felix et Mieleky (1972). Ces travaux constituent une référence expérimentale sur laquelle se basent des travaux théoriques (Govers *et al.*, 2010 ; Thompson et Wolverton, 2013 ; Miao *et al.*, 2014). Ces derniers visent à déterminer les mécanismes ayant cours dans les pastilles d' UO_2 et son analogue non radioactif CeO_2 par méthode de statique moléculaire et théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les quatre études convergent vers une énergie moyenne de migration du Xe dans ces matériaux d'environ 4 eV dans UO_2 stœchiométrique comme dans CeO_2 . Miao *et al.* (2014) concluent que CeO_2 est un bon substitut non-radioactif d' UO_2 pour l'étude des mécanismes de migration du Xe dans ce composé. Le Tableau 3.2 p.53 établit une comparaison des paramètres cristallographiques des deux composés.

De nombreux mécanismes ont été imaginés pour expliquer la migration des espèces à l'échelle

atomique. Cependant, l'échange direct, le mécanisme de l'anneau (*en.*, *ring mechanism*) et le mécanisme par déplacement simultané ont été écartés à cause de leur coût énergétique trop élevé (Mehrer, 2007). Finalement, trois mécanismes sont retenus pour expliquer la mobilité du Xe dans UO_2 et CeO_2 : la diffusion libre d'un site interstitiel à l'autre, la migration assistée par déplacement de cation et la migration doublement assistée par déplacement de cation et lacune.

La diffusion libre a une énergie d'activation de l'ordre de la dizaine d'eV, la migration par déplacement de cation a une énergie d'activation comprise entre 1,77 et 2,61 eV et la migration doublement assistée par déplacement de cation et lacune a une énergie d'activation comprise entre 1,15 et 2,93 eV selon la position relative des défauts de structure (Miao *et al.*, 2014).

Retenons de ces études que l'existence et la mobilité des lacunes dans un matériau favorise la diffusion du Xe dans sa structure. En effet, les mécanismes assistés diminuent d'un ordre de grandeur l'énergie nécessaire à la migration des atomes de Xe. En outre, les pastilles de combustible sont exposées à de forts flux d'énergie, générant les défauts nécessaires à la diffusion de Xe.

1.3.3 Composés mixtes cérine-silice

La pastille de combustible nucléaire est portée à haute température et soumise à un flux de particules à haute énergie cinétique, ce qui favorise la création de lacunes, et par là même, de la migration du Xe. De surcroît, ces conditions favorisent également la migration directe du Xe. L'immobilisation chimique du Xe dans une phase silicatée est la piste que nous explorons pour atténuer l'endommagement des pastilles de combustible nucléaire en UO_2 .

Les études sur les analogues non radioactifs d' UO_2 sont plus faciles à réaliser car une réglementation est imposée pour la manipulation d'uranium. C'est la voie que nous choisissons pour étudier la capacité de rétention de matériaux mixtes UO_2/SiO_2 , dans notre cas $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$. Plusieurs composés mixtes de ce type ont déjà été synthétisés. Le Tableau 1.4 en donne les formules.

Néanmoins, la réactivité entre SiO_2 et UO_2 est différente. En effet, il a été montré que les composé mixtes sont métastables à T_a et se décomposent à plus haute température. C'est par exemple le cas de la coffinite USiO_4 qui se décompose en U_3O_8 et SiO_2 à partir de 450°C (Guo *et al.*, 2015). Par ailleurs, Nakamichi *et al.* (2009) tentèrent de créer des composés mixtes à partir de SiO_2 et de mélange d'oxyde de Pu et de U (MOX). Aux joints de grains, des composés constitués de Pu et silicium (Si) ont été observés mais aucun composé comprenant simultanément U et Si n'a été trouvé. Enfin, Yang *et al.* (2020) observent l'instabilité de du composé U_3Si_2 en présence de vapeur d'eau, celui-ci se dissociant en UO_2 d'une part et SiO_2 amorphe d'autre part.

Type d'étude	matériau	énergie de migration du Xe (eV)	référence
expérimental	UO ₂	4	Felix et Miekeley (1972)
statique moléculaire	UO ₂	4-5	Govers <i>et al.</i> (2010)
DFT	UO ₂	5	Thompson et Wolverton (2013)
statique moléculaire	CeO ₂	4	Miao <i>et al.</i> (2014)

TABLEAU 1.3 – Comparaison de l'énergie moyenne de migration du xénon dans UO₂ et CeO₂ par méthodes expérimentales et théoriques.

Composé cible	référence
Ce ₂ Si ₂ O ₇ (sorosilicate)	Zec et Boskovic (2004)
Ce _{4,67} (SiO ₄) ₃ O (orthosilicate)	Zec et Boskovic (2004)
Ce ₂ SiO ₅ (néosubsilicate)	Zec et Boskovic (2004)
CeSiO ₄ (orthosilicate)	Estevenon <i>et al.</i> (2019)

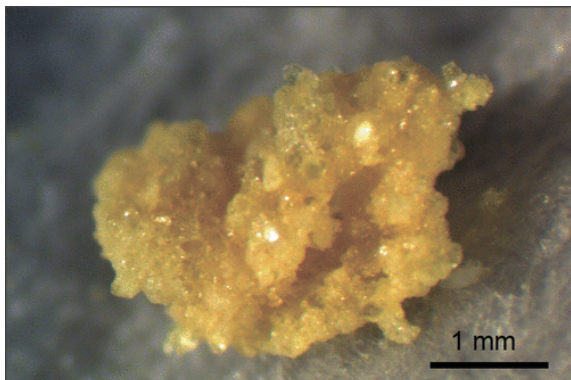
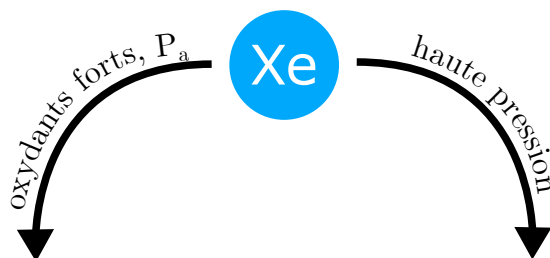
TABLEAU 1.4 – Compositions des phases mixtes CeO₂/SiO₂.

1.4 Le xénon renonce à la noblesse

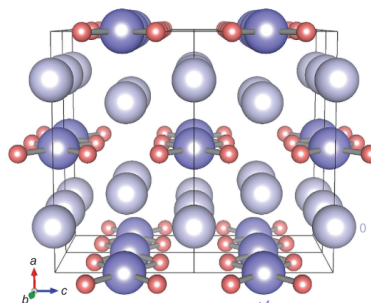
En dépit de son classement dans la colonne dont rêvent tous les éléments des colonnes 1 à 17, le Xe ne se complaît pas pleinement dans le remplissage complet de ses orbitales atomiques. Prenant divers degrés d'oxydation, cet élément entre dans la composition de composés exotiques aux pressions et températures ambiantes comme en conditions extrêmes. Par sa taille, cet atome est également sujet à une diffusion ralentie, parfois entravée jusqu'à l'immobilisation par des structures solides. En géosciences, le Xe est également singulier par ses signatures élémentaire et isotopique : c'est le paradoxe du Xe. Le prochain chapitre présente le paradoxe du Xe et dresse l'inventaire des hypothèses proposées comme solution.

Résumé graphique du Chapitre 1

Gaz noble monoatomique
dans les CNTP

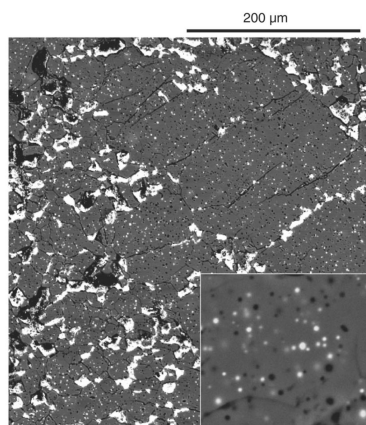


Perovskite ($K_4Xe_3O_{12}$) obtenue par
voie chimique à P_a ([Britvin et al., 2016](#))



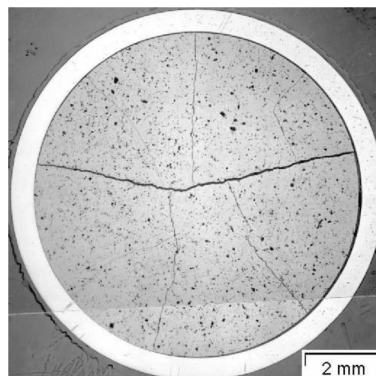
Xe_3O_2 obtenu à 97 GPa
([Dewaele et al., 2016](#))

similitudes : altération mécanique



Chargement d'un minéral
naturel au Xe pur, appari-
tion de bulles de Xe
([Sanloup et al., 2005](#))

Le Xe est un PF majoritaire de l'uranium.
Il altère la structure des combustibles
nucléaires par contrainte mécanique.
Les phases mixtes SiO_2-UO_2 pourraient
retarder l'apparition de bulles de Xe et
ainsi l'altération du combustible.



Chapitre 2

Un traceur géochimique déroutant

2.1 Notions de fractionnement isotopique

Définition

La géochimie s'intéresse à la répartition des éléments et de leurs isotopes, stables ou non, dans les différents réservoirs planétaires et stellaires. Les variations observées sont des indices quant aux liens qui existent entre les réservoirs. De ces liens peuvent être déduits des contraintes physiques, chimiques et chronologiques. Ce chapitre a pour objet la géochimie du Xe. Nous nous intéressons à l'abondance élémentaire et au fractionnement isotopique de cet élément sur Terre.

Sont dit isotopes des atomes ayant le même nombre de protons et un nombre de neutrons différents. Certains éléments du tableau périodique sont représentés dans la nature par plusieurs isotopes. Ces isotopes peuvent être stables ou instables. L'instabilité de certains isotopes mène à leur désintégration par différents mécanismes nucléaires, α , β ou γ . Dans la géochimie des gaz nobles et en particuliers celle du Xe, nous ne considérons pas les isotopes instables mais uniquement ^{124}Xe , ^{126}Xe , ^{128}Xe , ^{129}Xe , ^{130}Xe , ^{131}Xe , ^{132}Xe , ^{134}Xe , ^{136}Xe . Les isotopes ^{124}Xe et ^{136}Xe sont considérés comme stables car leur demi-vie est supérieure à $4,7 \cdot 10^{21}$ et $2,2 \cdot 10^{21}$ années, respectivement (Audi *et al.*, 2017). Pour comparaison, l'univers est âgé de « seulement » $1,38 \cdot 10^{10}$ années (Aghanim *et al.*, 2020).

Le fractionnement isotopique des éléments est la répartition hétérogène des isotopes d'un élément entre plusieurs réservoirs entre lesquels un phénomène physique ou chimique opère (Bigeleisen et Mayer, 1947). Les isotopes les plus lourds ont des fréquences de vibration moins élevées que leurs homologues plus légers. De même, leur vitesse de diffusion est proportionnelle à leur masse d'après la théorie de la cinétique des gaz de Boltzmann (Richet, 2000). Cette différence de propriétés cinétique et non chimique entre les isotopes d'un même élément est appelé l'effet isotopique (Hoefs, 2018).

Dans un système physico-chimique, l'échange isotopique œuvre constamment, c'est l'équilibre isotopique interne (Richet, 2000). Cet échange est spontané, il consiste au passage sans réaction chimique d'une phase à l'autre ou d'une molécule à l'autre. Selon la température, la pression et le pouvoir oxydant du milieu, un fractionnement isotopique peut être observé à l'équilibre thermodynamique. En d'autres termes, les isotopes les plus lourds peuvent être davantage retenus dans une phase plutôt qu'une autre après réaction. On note alors le rapport de fractionnement R selon l'équation 2.1.1.

$$R = \frac{i_X}{j_X} \text{ (sans unité)} \quad (2.1.1)$$

avec i_X un des isotopes de l'élément X,
 j_X l'isotope de référence pour l'élément X.

Lorsque l'échange a lieu entre deux phases, il est questions de partage isotopique (Richet, 2000). Le facteur de fractionnement α s'écrit alors selon l'équation 2.1.2.

$$\alpha = \frac{R_A}{R_B} \text{ (sans unité)} \quad (2.1.2)$$

avec R_A le rapport isotopique dans la phase A, ici le produit,
 R_B le rapport isotopique dans la phase B, ici le réactif.

Enfin, les fractionnements isotopiques sont généralement exprimés en géochimie par le nombre δ , défini dans l'équation 2.1.3.

$$\delta = \left(\frac{R_A}{R_B} - 1 \right) \times 10^3 = (\alpha - 1) \times 10^3 \text{ (‰)} \quad (2.1.3)$$

La valeur δ est souvent pondérée par la différence de masse entre les isotopes considérés. Elle est dans ce cas exprimée en ‰ par unité de masse atomique (u).

Exemples de fractionnements isotopiques

Le fractionnement isotopique des espèces se manifeste lors de phénomènes cinétiques comme l'évaporation, la diffusion ou dans les équilibres thermodynamiques tel l'équilibre liquide-vapeur (Hoefs, 2018).

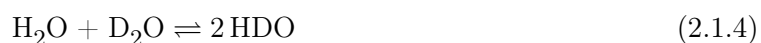
Evaporation Dans le cas de l'évaporation, les isotopes les plus légers sont enrichis dans la phase vapeur. Ceci a pour conséquence la diminution du rapport $r_{18/16O}$ dans la phase vapeur d'un nuage par rapport à la phase condensée. Dansgaard (1964) mesure par exemple que l'appauvrissement dans la phase de vapeur d'eau par rapport à la phase condensée vaut $\delta^{18}O = -9$ ‰ à 20 °C et -11 ‰ à 0 °C.

Diffusion La diffusion des espèces est un phénomène gouverné par la cinétique. La masse des isotopes influence directement leur vitesse de diffusion (Mehrer, 2007). Nous pouvons citer le Fe comme exemple d'élément étant sujet à des variations dans les roches magmatiques, de l'ordre du dixième de ‰. En effet, (Oeser *et al.*, 2015) relèvent un fractionnement isotopique du ^{56}Fe jusqu'à 1,7 ‰ selon les zones analysées dans une même péridotite. En cohérence avec leur modélisation, les auteurs attribuent ce fractionnement isotopique à la diffusion du Fe pendant les phases de croissance ou de dissolution de l'Ol dans le liquide environnant.

Un autre exemple d'interdiffusion est une expérience en piston-cylindre à 1 350-1 450 °C sous 1,2-1,3 GPa (Richter *et al.*, 2003). Le système rhyolite-basalte fondu a donné lieu à un enrichissement de 6 ‰ en ^{44}Ca dans la phase cristalline.

Cristallisation fractionnée La cristallisation fractionnée est un mécanisme générant un fractionnement élémentaire des espèces présentes dans le magma par nature (Bonin et Moyen, 2011). Ce mécanisme fractionne également isotopiquement les éléments. Par exemple, (Muehlenbachs et Byerly, 1982) montrent que la différenciation d'un magma à plus de 90 % n'enrichi le liquide résiduel qu'à hauteur de 1,2 ‰ en ^{18}O .

Equilibre liquide-vapeur L'enthalpie de mélange d'eau et d'eau lourde ($H_2O + D_2O$) est due à l'équilibre chimique entre H_2O , D_2O et HDO, selon l'équation 2.1.4.



Ces trois isotopologues¹ de l'eau ont des masses différentes. Certaines propriétés physiques

1. Sont dites isotopologues des molécules différant uniquement par les isotopes les constituant.

comme la pression de vapeur saturante de HDO est inférieure à celle de H₂O. La différence est de 428 Pa à 25 °C (Harvey et Lemmon, 2002) et cet écart augmente avec la température. Il résulte de cet équilibre une décroissance de $\delta(D)$ dans la phase condensée et la phase vapeur d'environ 100 ‰ pour 0 °C à 0 ‰ à 230 °C (Horita et Wesolowski, 1994).

2.2 Utilisation des gaz nobles comme traceurs géologiques

2.2.1 L'inertie chimique propice aux bilans de matière

L'inertie chimique des gaz nobles est exploitée en géosciences pour retracer l'histoire des réservoirs, leurs séparations, leurs mélanges et leurs évolutions. En effet ils ne sont supposément engagés dans aucune réaction chimique au cours des âges et des événements géologiques quels qu'ils soient (variation de l'environnement chimique, de la température et de la pression). Par conséquent, les gaz nobles sont supposés n'être impliqués que dans les processus physiques que sont le fractionnement thermique, la diffusion, les équilibres de solubilité, les changements d'état, la séparation et le mélange de réservoirs. Dès lors, aucune réactivité ou cinétique chimique n'est à prendre en compte dans les bilans de matière. Cette propriété est propice aux inférences sur des échelles de temps longues. Elle permet de retracer l'histoire géochimique depuis la formation du système solaire, parfois même au-delà (Porcelli *et al.*, 2002 ; Ozima et Podosek, 2001 ; Moreira, 2013 ; Avicé *et al.*, 2020).

Par exemple, les isotopes du Xe permettent de comparer et de différencier les sources magmatiques des basaltes des dorsales océaniques (anglicisme usuellement utilisé : *mid-ocean ridge basalts*, MORB) et des basaltes des îles océaniques volcaniques (anglicisme usuellement utilisé : *ocean island basalts*, OIB). Sur la Figure 2.1, Moreira (2013) montre la plus grande variabilité de composition isotopique des MORBs par rapport aux OIBs. A la clé de ces comparaisons, des modèles de mélange du manteau peuvent être établis (Parai *et al.*, 2019 ; Figure 2.2). Dans leur modèle, Parai *et al.* concluent à un mélange partiel des deux sources.

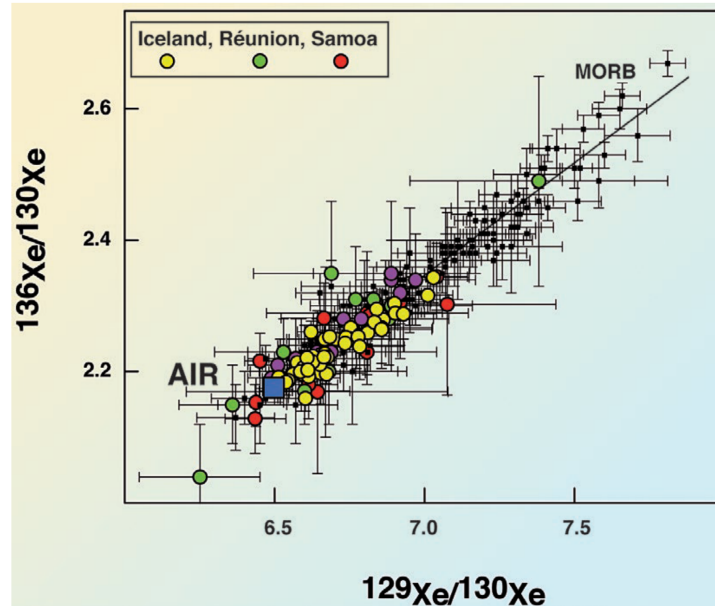


FIGURE 2.1 – Figure extraite de Moreira (2013). Diagramme à trois isotopes du Xe sur lequel figurent les compositions de certains OIBs (Islande, Réunion, Samoa) et MORBs. Données issues de Poreda et Farley (1992), Trieloff *et al.* (2000 ; 2002) et Mukhopadhyay (2012). Les rapports isotopiques $^{129}\text{Xe}/^{130}\text{Xe}$ et $^{136}\text{Xe}/^{130}\text{Xe}$ sont en moyenne plus faibles dans les OIBs que dans les MORBs.

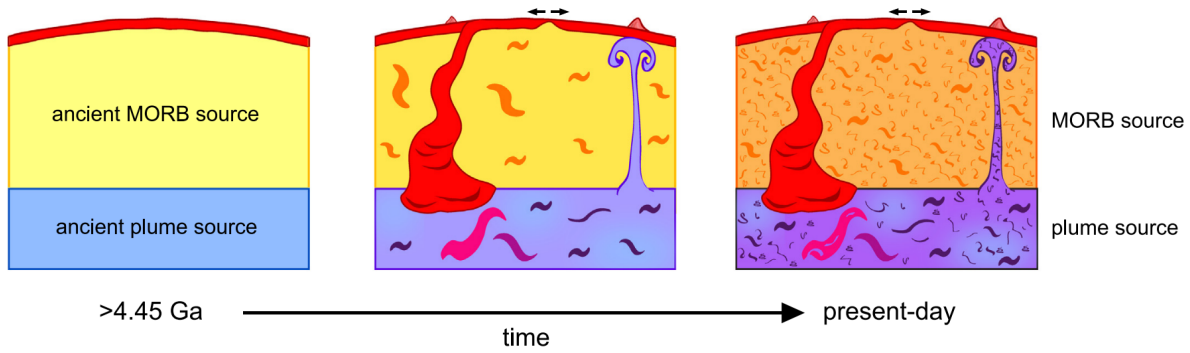


FIGURE 2.2 – Figure extraite de Parai *et al.* (2019). Juste après la fin de l'accrétion terrestre, les réservoirs source des MORBs (en jaune) et des OIBs (en bleu) sont séparés alors que l'inventaire de ^{129}I n'a pas encore entièrement disparu. Les plaques tectoniques recyclées par subduction (en rouge) sont incorporées aux deux sources magmatiques au cours du temps. Cela est vérifié par les rapports isotopiques majoritairement influencés par l'atmosphère dans les MORBs et les OIBs. Cependant, la composition atmosphérique n'a pas entièrement remplacé la signature primitive de ces deux sources magmatiques. La source des MORBs a dégazé plus rapidement que celle des OIBs. Finalement, les sources magmatiques évoluent depuis leur formation, tendent à s'homogénéiser mais gardent un vestige altéré de leur composition initiale.

Les isotopes stables des gaz nobles sont le produit de la nucléosynthèse ou de la désintégration d'éléments radioactifs (Tableau 2.1). Ils sont alors qualifiés respectivement d'isotopes primordiaux et radio-/fissio-géniques. Des isotopes plus légers sont issus du mécanisme cosmogénique. Celui-ci consiste en l'arrachement de neutrons, protons ou noyau léger du noyau père par collision avec des particules de haute énergie ou irradiation par le rayonnement cosmique. C'est par exemple le cas des isotopes ^{124}Xe et ^{126}Xe (Ozima et Podosek, 2001).

Deux isotopes de gaz noble appartiennent à un couple de géochronomètre, ^{40}Ar et ^{129}Xe . Citons tout d'abord le géochronomètre ^{129}I - ^{129}Xe . Ce dernier exploite la période de désintégration β^- de ^{129}I qui transmute en ^{129}Xe avec une période $t_{1/2}(^{129}\text{I}) = 15,7 \pm 0,4 \text{ Ma}$ (Audi *et al.*, 2017). En pratique, la mesure de l'abondance de ^{129}Xe est un subterfuge pour déterminer l'abondance en ^{129}I capturé par le corps étudié lors de sa formation. Pour obtenir l'abondance de la composante radiogénique de ^{129}Xe , la composante nucléosynthétique est retranchée de l'abondance totale. Ce géochronomètre a permis la détermination d'âges relatifs des éléments constitutifs d'une dizaine de chondrites (Gilmour et Saxton, 2001). La précision de ces datations est de l'ordre du million d'années.

L'autre géochronomètre impliquant un gaz noble est le couple ^{40}K - ^{40}Ar . ^{40}K transmute en ^{40}Ar par capture électronique. Une désintégration β^- conduit à la transmutation de ^{40}K en ^{40}Ca . La période de demie-vie cumulée de ces deux désintégrations est de $1,248 \pm 0,003 \text{ Ga}$.

Comme exposé dans le chapitre précédent, le Xe montre une réactivité chimique en conditions extrêmes et même à pression ambiante dans certaines conditions. Cela coïncide de surcroît avec le paradoxe du Xe, appauvrissement accru de ce gaz noble, accompagné d'un fractionnement isotopique singulier, dans les atmosphères terrestre et martienne, en dépit de sa masse relativement élevée. La démonstration de la réactivité chimique du Xe en conditions géologiques naturelles lui ôterai sa légitimité de témoin inerte des événements géologiques. C'est là le sujet de notre travail.

2.2.2 Le xénon comme géochronomètre

En tandem avec ^{129}I , le ^{129}Xe est un outil de datation relatif. En effet, ^{129}I transmute entièrement en ^{129}Xe par la désintégration β^- avec un temps de demie-vie de 15,7 Ma (Audi

2. Conversion spontanée d'un neutron en proton et électron. Le nombre de masse est conservé mais le numéro atomique est incrémenté.

gaz noble	Isotopes stables (primordial/radio- /fissio-génique)	Processus génétique dominant	Période de demie-vie		
He	^3He	^{235}U (désintégration α)	703,8 Ma		
	^4He	^{238}U (désintégration α)	4,468 Ga		
		^{232}Th (désintégration α)	14 Ga		
Ne	^{20}Ne	$^{18}\text{O}(\alpha, n)^{21}\text{Ne}$, $^{24}\text{Mg}(n, \alpha)^{21}\text{Ne}$	n/a		
	^{21}Ne				
	^{22}Ne				
Ar	^{36}Ar	^{40}K (capture électronique)	1,25 Ga		
	^{38}Ar				
	^{40}Ar				
Kr	^{78}Kr	^{244}Pu (fission spontanée) ^{238}U (fission spontanée)	80,0 Ma 4,468 Ga		
	^{80}Kr				
	^{82}Kr				
	^{83}Kr				
	^{84}Kr				
	^{86}Kr				
Xe	^{124}Xe	^{129}I (désintégration β)	15,7 Ma		
	^{126}Xe				
	^{128}Xe				
	^{129}Xe				
	^{130}Xe				
	^{131}Xe				
	^{132}Xe			^{244}Pu (fission spontanée) ^{238}U (fission spontanée)	80,0 Ma 4,468 Ga
	^{134}Xe				
^{136}Xe					

TABLEAU 2.1 – Origine des gaz nobles. Tableau reproduit d’après Parai *et al.* (2019) et références afférentes.

et al., 2017). La part de ^{129}Xe issue de ce mécanisme est qualifiée de « radiogénique ». En faisant l’approximation que deux réservoirs sont initialement caractérisés par des rapports ^{129}I - ^{127}I , nous pouvons calculer un âge relatif de fermeture des réservoirs. C’est ainsi que Gilmour *et al.* (2000) retracent l’histoire de chondrites ordinaires à travers leurs composants, chondres et clastes³.

Par ailleurs, la chronologie ^{129}I - ^{129}Xe a été utilisée pour déterminer l’âge de la Terre. Allegre *et al.* (1995a) datèrent ainsi la Terre de 108 Ma postérieure à la météorite Bjurböle. En âge absolu, cela correspond à $4,46 \pm 0,02$ Ga. De même, la chronologie plomb (Pb)-Pb date notre planète à $[-4,43; -4,48]$ Ga. Les auteurs attribuent la concordance des deux chronomètres à la concomitance des événements fermant les systèmes U-Pb et I-Xe. D’une part, la différenciation du manteau et du noyau planétaire aurait été le point de départ du couple U-Pb alors que le dégazage de l’atmosphère serait celui du couple ^{129}I - ^{129}Xe . Ainsi concluent-ils que l’âge de la Terre tel qu’interprété géochimiquement est celui du début de la différenciation. Selon la conception consensuelle de la formation des planètes, la différenciation correspondrait approximativement à la fin de l’accrétion (Wasserburg, 1987).

2.3 Le paradoxe du xénon

Le paradoxe du Xe émerge de la comparaison de sa composition élémentaire, de sa signature isotopique et de l’évolution de celle-ci comparés aux mêmes paramètres dans d’autres réservoirs du système solaire.

3. xénoncristal ou xénolithe

Tout d’abord le Soleil est considéré comme témoin de la nébuleuse proto-solaire de laquelle lui et tous les corps du système solaire sont issus. La composition des particules irradiées par le Soleil est donc prise comme référence chimique et isotopique à comparer aux planètes et météorites, excepté pour He, lequel est continuellement produit depuis 4,6 Ga par l’activité thermonucléaire. La composition du Soleil est connue grâce à l’analyse du vent solaire (VS) par spectrométrie de masse. Le VS est le flux ininterrompu de particules (atomes, ions et électrons) émanant du Soleil et projeté dans toutes les directions de l’espace. Les particules du VS s’accumulent naturellement sur les régolithes lunaires (Pepin *et al.*, 1995), les surfaces d’aluminium du module lunaire d’Appolo (Wieler, 2002) ou encore les collecteurs spécialement dédiés à cet usage sur le module de la mission Genesis. Cette mission a permis la mesure des rapports isotopiques de Ne et Ar (Heber *et al.*, 2009). Cependant, Dauphas et Morbidelli (2014) préfèrent les analyses des échantillons lunaires pour la composition solaire des deux gaz nobles les plus lourds, Kr et Xe. En effet, les mesures sont plus précises. C’est l’unique référence considérée dans ce travail.

Ensuite, les chondrites sont des météorites auxquelles les études géochimiques se réfèrent comme de bons analogues de la composition globale des planètes telluriques. Dans une matrice constituée d’éléments réfractaires pour la plupart, sont contenus les chondres, des billes silicatées de diamètre millimétrique. De là provient l’appellation « chondrites ». Ces météorites montrent une composition isotopique témoignant de l’absence de fusion depuis leur formation, il y a 4,56 Ga (Daniel *et al.*, 2014b). La datation par des géochronomètres tel le couple U-Pb (Allegre *et al.*, 1995a) permettent d’estimer la formation des chondrites comme contemporaine à l’accrétion de la Terre. Ainsi, leur composition chimique et isotopique sont considérées comme celles du disque proto-planétaire aux isotopes radiogéniques près.

Des centaines d’observations ont été réalisées sur de tels objets tombés sur Terre. La datation par des géochronomètres tel le couple U-Pb permettent d’estimer la formation des chondrites comme précédant d’environ 100 Ma la fin de l’accrétion de la terrestre (Allegre *et al.*, 1995a). Dans la même étude, la chronométrie ^{129}I - ^{129}Xe confirme cette âge relatif.

Pour Allegre *et al.* (1995b), la Terre est constituée de matériel comparable aux chondrites carbonées, qui plus est plus proche du type chondrites de type Mighei (CM) que du type chondrites de type Ivuna (CI). Javoy (1995) propose quant à lui un modèle de formation de la Terre à partir de matériel de type chondrites à enstatite, (*en. enstatite chondrites, EC*) considérant les isotopes stables. De plus, Piani *et al.* (2020) montrent que la composition isotopique du manteau et de la croûte terrestre sont cohérents avec un apport de ces éléments par un corps parent de type EC. Enfin, Marty (2022) conclue à une contribution majoritairement issue des chondrites carbonées (CI et CM) sur la base de l’isotopie Ar-Ne. Les planètes telluriques, formées *in fine* par accrétion de ce matériel primordial du système solaire, devraient présenter les mêmes compositions chimiques et isotopiques que ces météorites, éventuellement mélangées avec du matériel cométaire ou solaire. En effet l’analyse isotopique de la comète 67P en 2017, Marty *et al.* ajoutent une possible contribution cométaire à l’inventaire du Xe terrestre comme le montre la Figure 2.3.

2.3.1 Déficit élémentaire

Le Xe ne suit pas les tendances des objets de référence concernant son abondance élémentaire dans les atmosphères terrestres et martienne, c’est le problème du Xe manquant (Figure 2.4a). Ce manque d’abondance est paradoxal car le Xe devrait être d’autant plus retenu par la force gravitationnelle de la planète que sa masse excède celle des autres gaz nobles.

Le problème du Xe manquant a été établi en 1977 et reste aujourd’hui une énigme majeure en sciences de l’Univers. Il tient à la faible abondance élémentaire de ce gaz dans les atmosphères martienne et terrestre comparativement aux CI ou ECs (notamment en prenant Kr comme référence). Ces chondrites sont les plus représentatives des matériaux accrétés par la Terre. Elles sont censées présenter les mêmes rapports d’abondance élémentaire entre gaz nobles consécutifs. C’est bien le cas pour la suite Ne-Ar-Kr mais le Xe « décroche » dans le cas de la Terre et de Mars (Anders et Owen, 1977 ; Figures 2.4a et D.1a).

Ainsi, tous les autres rapports correspondant par ailleurs, les rapports $^{84}\text{Kr}/^{130}\text{Xe}$ des atmosphères martienne et terrestre sont environ 20 fois supérieurs à ceux des CIs et ECs (Figure

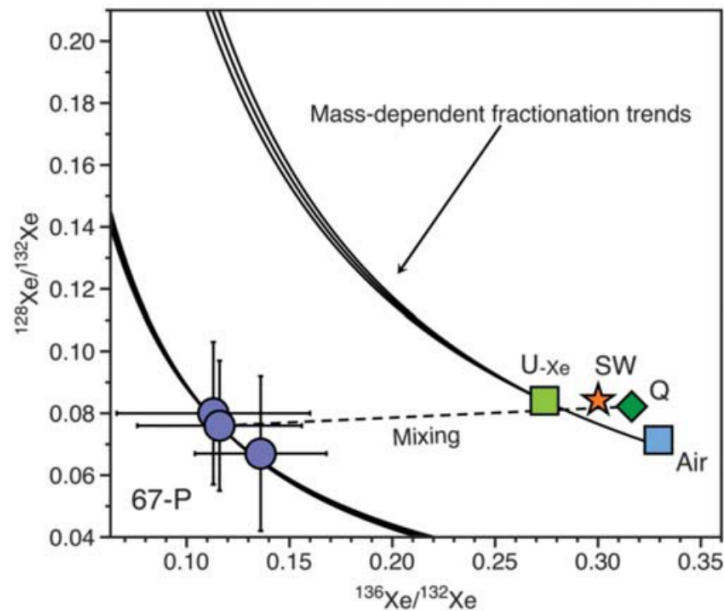


FIGURE 2.3 – Figure extraite de Marty *et al.* (2017). Ce diagramme à trois isotopes montre que le mélange des compositions de la phase Q et cométaire de type 67P permet d’atteindre la composition hypothétique du U-Xe.

2.4a). Ceci indique une déplétion majeure et sélective du Xe depuis la formation de la Terre et Mars. Comme nous le verrons dans le paragraphe suivant, cette différence ne peut être expliquée par mélange avec un autre réservoir du système solaire. Notons que les teneurs en gaz nobles des CIs sont ici le fruit de la seule analyse de la phase Q.

La phase Q (Q pour « quintessence ») a été isolée pour la première fois par attaque acide de chondrites carbonées (Lewis *et al.*, 1975). Cette phase renferme la majorité du contenu en gaz nobles lourds des chondrites carbonées. Les analyses citées dans ce travail ont été déterminées sur des résidus résistant à la dissolution par un mélange HF/HCl dans les chondrites Cold Bokkeveld (CM2), Grosnaja (CV3), Lancé (C03.4), Isna (C03.7), Chainpur (LL3.4) et Dimmitt (H3.7) (Busemann *et al.*, 2000).

Le manque d’abondance élémentaire est l’un des aspects du paradoxe du Xe. La section suivante en décrit le deuxième, l’aspect isotopique.

2.3.2 Fractionnement isotopique déviant

Comme le montre la Figure 2.4b, normalisé au VS, le Xe est isotopiquement plus fractionné dans l’atmosphère des deux planètes telluriques que dans les chondrites (Krummenacher *et al.*, 1962). Les atmosphères terrestre et martienne sont les réservoirs connus contenant le Xe le plus fractionné isotopiquement en faveur des isotopes lourds dans le système solaire. Cette signature ne peut être le résultat du mélange d’autres réservoirs primitifs. Un phénomène intermédiaire a nécessairement modifié la signature isotopique du Xe primitif. Le Xe est fractionné à hauteur de 35 et 42 ‰.u⁻¹ dans les atmosphères terrestre et martienne, respectivement, normalisé au VS (Pepin *et al.*, 1995 ; Wieler, 2002 ; Basford *et al.*, 1973 ; Swindle, 2002 ; Figure 2.4b). Cependant, le Xe et le Kr sont considéré comme provenant majoritairement des chondrites carbonées, dont la composition est donnée par la phase Q analysée par Busemann *et al.* (2000). En toute cohérence, les $\delta(\text{Xe})$ terrestre et martien sont aussi prononcés l’un que l’autre vis-à-vis de cette phase Q avec respectivement 24 et 28 ‰.u⁻¹ (voir le Tableau D.4 p.LVI en annexes accompagné de son graphique). Enfin, la Figure 2.4b montre une anomalie quant au ¹²⁹Xe, particulièrement abondant dans les météorites martiennes Nakhla (et les nakhlites) et Lafayette. Ceci peut être expliqué par une modification du contenu gazeux de la météorite EET79001 (fragment de Nakhla) lors de sa formation par incorporation de sol martien lors de l’impact il y a 1,3 Ga (Gilmour *et al.*, 1999). Ce n’est pas le cas de toutes les météorites martiennes. Chassigny par exemple

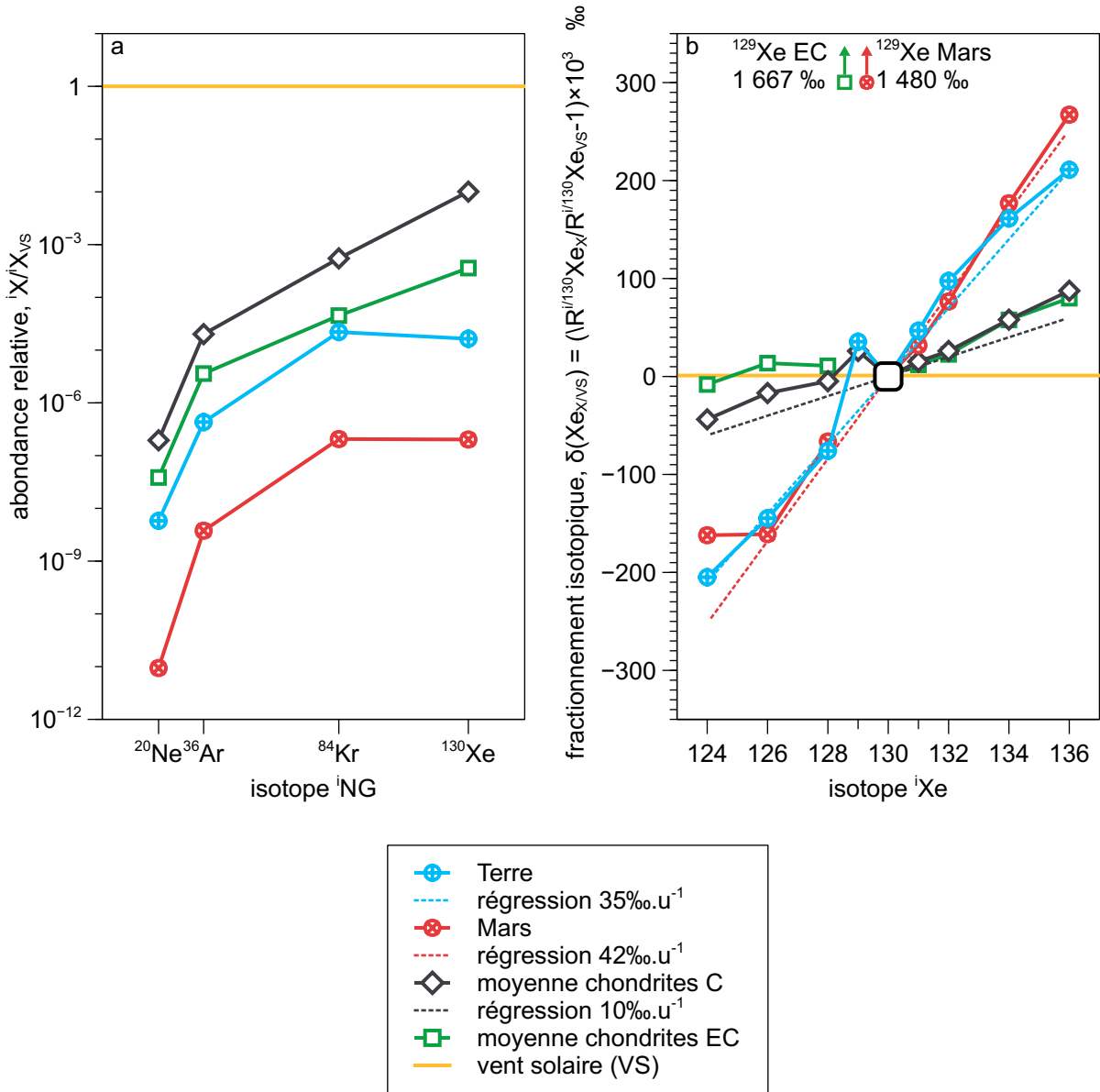


FIGURE 2.4 – Paradoxe du Xe, a. abondance élémentaire des gaz nobles dans les atmosphères terrestre (Dauphas et Morbidelli, 2014), martienne (Dauphas et Morbidelli, 2014), la moyenne des chondrites carbonées de Eugster *et al.* (1967) ; Mazor *et al.* (1970), la moyennes des chondrites ECs (Crabb et Anders, 1981) normalisé au VS (Pepin *et al.*, 1995 ; Wieler, 2002 ; Dauphas et Morbidelli, 2014) et b. $\delta(Xe)$ dans les atmosphères terrestre (Ozima et Podosek, 2001), martienne (Swindle *et al.*, 1986 ; Pepin, 1991 ; Swindle, 2002), la phase Q (Busemann *et al.*, 2000), les ECs (Crabb et Anders, 1981) normalisé au VS (Pepin *et al.*, 1995 ; Wieler, 2002 ; Dauphas et Morbidelli, 2014).

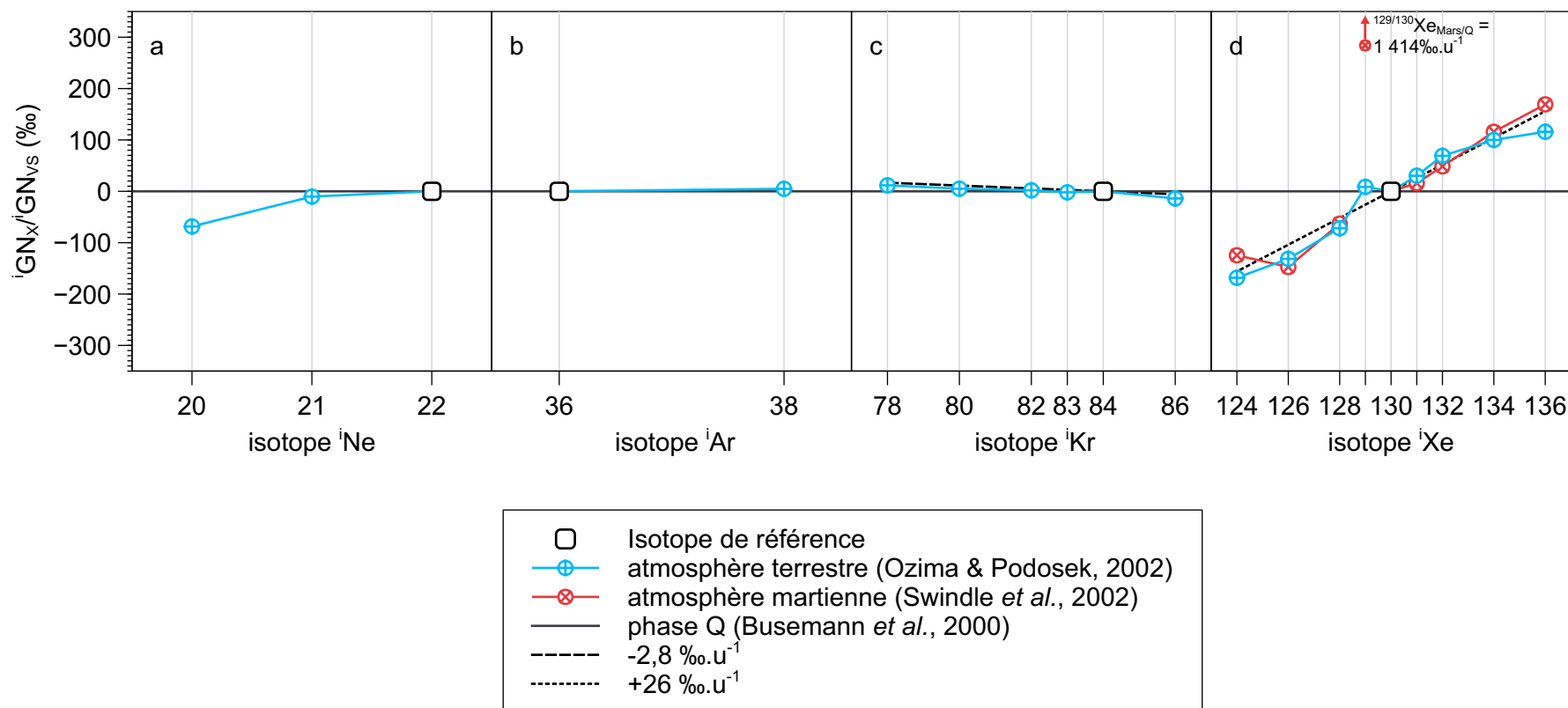
présente un rapport $r_{129/132Xe} = 1,0303 \pm 0,0156$ (Ott, 1988), proche du rapport atmosphérique terrestre $r_{129/132Xe} = 0,9832 \pm 0,0012$ (Basford *et al.*, 1973). Néanmoins, des mesures *in situ* de la composition isotopique du Xe dans l’atmosphère martienne confirme la surabondance de l’isotope ^{129}Xe . Conrad *et al.* (2016) attribuent cet excès à une contribution cosmogénique.

Le Ne dévie de la composition de la phase Q par son fractionnement isotopique dans l’atmosphère terrestre. Pour l’expliquer, Raquin et Moreira (2009) formulent l’hypothèse d’une implantation de Ne « B » dans les poussières du disque proto-planétaire plus tard accrétées pour former les planètes telluriques dont la Terre. Cette composition B serait issue de l’implantation du VS dans les grains du disque protosolaire (Moreira, 2013). Moreira *et al.* (2018) réfutent l’hypothèse de la capture du gaz de la nébuleuse solaire suivi du fractionnement isotopique du Ne pendant le dégazage du manteau. Enfin, d’après les rapports isotopiques de chondrites CIs, CMs et ECs,

Marty (2022) conclue à l'origine présolaire⁴ et chondritique du Ne dans l'atmosphère terrestre. Enfin, le Kr terrestre est fractionné à hauteur de $-2,8 \text{ ‰} \cdot u^{-1}$ par rapport à la phase Q. Ce fractionnement pourrait être le fruit d'une contribution cométaire à l'inventaire du Kr (Dauphas, 2003).

De plus, malgré les données fragmentaires concernant Mars, il semblerait que les $\delta(\text{Xe})$ atmosphériques actuels n'aient pas été atteints simultanément dans les atmosphères terrestre et martienne. Cette chronologie est l'objet de la section suivante.

4. trouvée dans les nanodiamants des chondrites carbonées et probablement dans les ECs.



pl

FIGURE 2.5 – Fractionnement isotopique de a. Ne, b. Ar, c. Kr et d. Xe dans l'atmosphère terrestre (Ozima et Podosek, 2001) normalisé à la phase Q (Busemann *et al.*, 2000). Les budgets terrestres et martiens en Ar, Kr et Xe sont supposés provenir majoritairement de la phase Q. La signature isotopique du Ne dévie beaucoup de celle de la phase Q. L'inventaire atmosphérique terrestre de ce gaz noble comporterait des contributions pré-solaires (Marty, 2022) et d'implantation solaire dans la poussière du disque proto-solaire (Raquin et Moreira, 2009 ; Moreira *et al.*, 2018).

2.3.3 Chronologie du fractionnement isotopique

Le $\delta(\text{Xe})$ atmosphérique sur Terre par rapport aux chondrites semble s'être établi progressivement. Comme illustré par la Figure 2.6, les inclusions de fluides datées de plusieurs Ga, témoins de leur atmosphère contemporaine, semblent suivre une tendance (Srinivasan *et al.*, 1971 ; Meshik *et al.*, 2001 ; Pujol *et al.*, 2009 ; 2011 ; 2013 ; Avicé *et al.*, 2018 ; Bekaert *et al.*, 2018 ; Ardoin *et al.*, 2022 ; Broadley *et al.*, 2022). Il est vraisemblable que le Xe terrestre dérive de celui du composé primordial hypothétique nommé U-Xe (Pepin, 1991).

Le U-Xe est un inventaire théorique de Xe, directement issu de l'accrétion de la proto-Terre. Il est estimé d'après les compositions observées de la Terre et des chondrites. D'après le modèle de Pepin (1991), en s'affranchissant de la composante radiogénique⁵, la relation entre les $\delta(\text{Xe})$ primordial et actuel est linéaire.

Par ailleurs, suite à l'analyse plus précise des inclusions fluides du quartz (Qz) hydrothermal de Barberton (daté de -3,3 Ga), Broadley *et al.* (2022) concluent que l'atmosphère Archéenne est 4 fois plus riche en Xe par rapport à l'atmosphère terrestre actuelle. En effet ils mesurent un rapport $^{84}\text{Kr}/^{130}\text{Xe}$ de $46,5 \pm 8,5$ au lieu de 183 dans l'atmosphère terrestre actuelle (Dauphas et Morbidelli, 2014). Ceci appuierait l'hypothèse de la perte du Xe dans l'espace sur une période de plusieurs centaines de Ma. Néanmoins, comme le précisent Broadley *et al.*, ces résultats sont à considérer avec précaution car les fluides peuvent être contaminés par les gaz nobles atmosphériques dans les étapes de préparation ou d'analyse. De plus, leur composition élémentaire est sujette aux coefficients de partage liquide-vapeur et à l'interaction avec les sédiments.

Les données disponibles concernant Mars sont le résultats de traitement de données complexes et sélectionnées (Cassata, 2017 ; Cassata *et al.*, 2022). Par conséquent, la tendance qui semble se dessiner par les deux points martiens du graphique (⊙ et ✖), qui semblent suivre un profil similaire mais plus rapide que pour le cas terrestre, sont à considérer avec la plus grande prudence.

Le Xe atmosphérique terrestre et martien se distingue donc des réservoirs solaires et chondritiques par ses signatures élémentaire et isotopique, ainsi que par l'évolution progressive de ces signatures (encore incertaine pour Mars). C'est là son paradoxe. Incidemment, le Xe sur Terre et Mars a subi une évolution différente des autres gaz nobles. Les solutions proposées se doivent donc de satisfaire simultanément ces contraintes. La section suivante introduit succinctement les connaissances actuelles sur la formation planétaire, processus pendant lequel a évolué $\delta(\text{Xe})$.

5. partie de l'inventaire des isotopes issus de la désintégration de ^{129}I ou la fission de ^{238}U et ^{244}Pu .

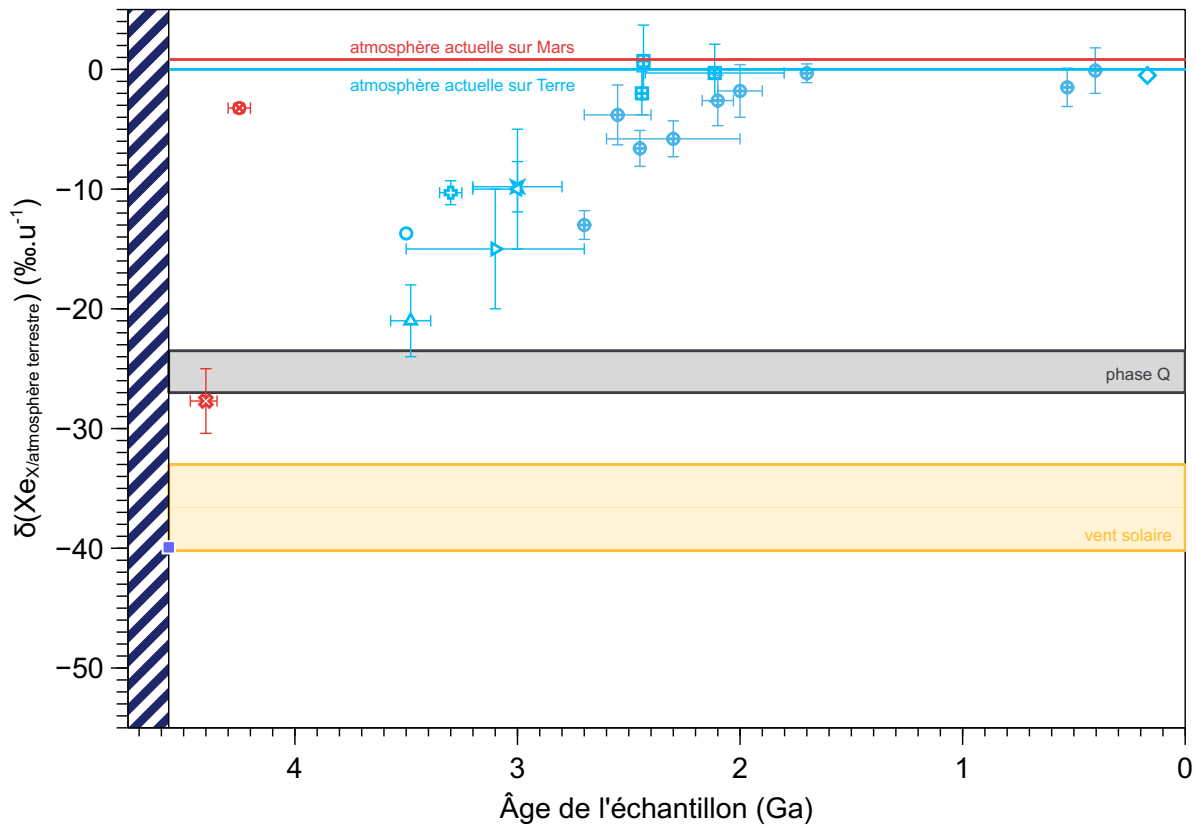


FIGURE 2.6 – $\delta(\text{Xe})$ au cours des âges et évolutions présumées. Les points de données figurant sur le graphique proviennent d'échantillons rocheux terrestres (Srinivasan *et al.*, 1971 ; Meshik *et al.*, 2001 ; Pujol *et al.*, 2009 ; 2011 ; 2013 ; Avice *et al.*, 2018 ; Bekaert *et al.*, 2018 ; Ardoin *et al.*, 2022), martiens (Cassata, 2017 ; Cassata *et al.*, 2022), chondritiques carbonés (Busemann *et al.*, 2000) et de l'atmosphère terrestre (Ozima et Podosek, 2001) et martienne (Swindle, 2002). Les bornes tracées pour la phase Q sont calculées dans le Tableau D.7 p.LVIII en annexes. La composition du VS telle que présentée par Dauphas et Morbidelli (2014) est donnée par l'analyse d'échantillons rocheux lunaires dans le cas du Kr et du Xe (Pepin *et al.*, 1995 ; Wieler, 2002). L'U-Xe est une composition isotopique obtenue par calcul (Pepin, 1991). Barres d'erreurs à 1σ .

2.4 Formation planétaire

L'origine de notre système solaire est difficile à retracer. Les événements à son origine sont survenus il y a plus de 4,5 Ga et les témoins permettant l'étude de cette temporalité sont rares. Cette section introduit très succinctement ce scénario tel que supposé dans le paradigme actuel (Daniel *et al.*, 2014a).

2.4.1 Nébuleuse proto-solaire

La formation du système solaire succède à celle d'une nébuleuse. D'après Gounelle et Meynet (2012), ce nuage de gaz et de poussière a été contaminé par de la matière émanant de l'explosion d'une étoile, une supernova. En effet, les auteurs expliquent la nécessité de cette contribution pour expliquer l'abondance de deux radionucléides clés, ^{60}Fe et ^{26}Al , à l'aube de la formation du système solaire.

Initialement très chaud, le nuage refroidit progressivement. A ce stade, la matière n'est pas accrétée. Les minéraux réfractaires condensent à mesure que la température diminue (Lodders, 2003).

Le nuage se contracte sous l'effet de la gravité puis s'effondre sur lui-même dans un plan. Il en résulte un amas de matière en forme de disque. Ce disque est désigné sous l'appellation de « disque proto-planétaire ».

2.4.2 Disque proto-planétaire

Le disque proto-planétaire est plus dense que la nébuleuse à partir de laquelle il a été formé. De plus, il est en rotation. Des flux de matière s'établissent. Les éléments légers s'accumulent au centre du disque et la pression augmente tant que la température augmente jusqu'à atteindre environ 4 000 000 K. Cette température est suffisante pour qu'une réaction thermo-nucléaire (Vellan, 1992) soit amorcée par fusion de deux atomes d'hydrogène (H) dans ce qui devient l'étoile centrale de notre système solaire, le Soleil.

L'énergie dégagée par la réaction thermonucléaire l'entretien tant que du combustible, H, est disponible. Par chauffage radiatif, l'étoile centrale augmente la température du disque proto-planétaire selon un gradient de température. En effet, les particules solides et le gaz constituant le disque absorbent la lumière de l'étoile. Ce faisant, ils entravent la transmission et la diffusion de la lumière jusqu'aux confins du disque. Ce phénomène de diminution graduelle de la lumière perçue par les constituants du disque est appelée « opacité ». Ainsi la température des grains les plus proches de l'étoile sont les plus chauds et les plus éloignés, les plus froids. A partir d'une certaine distance au soleil, des grains de glace peuvent condenser à partir de vapeur d'eau. Cette distance limite au soleil est appelée « ligne des glaces » (*en. snow line*).

Dans un modèle pionnier, Hayashi (1981) propose une température de condensation pour la glace d'eau de -103°C et une ligne des glaces à 2,7 unité astronomique (ua). Le modèle évoluant, la distance séparant le soleil ligne des glaces a été ré-évalué à $1,5 \pm 0,1$ ua (Lecar *et al.*, 2006). Enfin l'hypothèse a été émise d'une ligne des glaces dynamique. En d'autres termes, l'évolution du disque proto-planétaire, de sa densité et de son opacité influence la position de la ligne de glace. Pour Zhang et Jin (2015), cette distance aurait évolué jusqu'à 17,4 ua avant de diminuer de nouveau.

La condensation, passage de l'état gazeux à l'état solide des éléments, a opéré en divers endroits du disque proto-planétaire. Chaque espèce est caractérisée par une température de condensation. L'hétérogénéité de la température est probablement la cause de l'existence de plusieurs réservoirs du système solaire, différents les uns des autres par leur composition. Les principaux réservoirs intéressants dans le cadre de notre étude sont listés dans le Tableau 2.2. Les particules solides résultant de cette transformation thermodynamique mène à l'étape suivante de la formation des planètes, l'accrétion. La contribution de chacun de ces réservoirs dans la constitution des planètes est l'un des principaux objets d'étude de la géochimie.

Réservoir	composant notable
Soleil	H, He
CI _s	carbone
EC _s	enstatite, métal
comètes	glaces d'eau et d'hydrocarbures
planètes telluriques	tous composants différenciés

TABLEAU 2.2 – Principaux réservoirs du système solaire intéressants dans le cadre de ce travail.

2.4.3 Accrétion de la poussière jusqu'aux planètes

Les poussières présentes dans le disque proto-planétaire s'agrègent et forment des grains. Ils sont constitués d'éléments réfractaires (métaux et oxydes) ou de glaces selon la distance au Soleil (Daniel *et al.*, 2014a).

L'assimilation des inventaires d'éléments volatils est sujet à controverse. D'une part, certaines preuves expérimentales attestent de la capacité des planètes à constituer cet inventaire dès l'accrétion. Par exemple, la signature isotopique du Kr (sauf ^{86}Kr) des sources mantelliques profondes des îles Galapagos et d'Islande montrent un mélange de composants primordiaux et atmosphériques. D'après Péron *et al.* (2021), ces résultats suggèrent la capacité de la Terre à avoir accru les espèces volatiles et réfractaires simultanément. Broadley *et al.* (2020) aboutissent à une conclusion similaire sur la base des signatures isotopiques du Kr et du Xe dans la source magmatique profonde de Yellowstone⁶. Ainsi, les composants chondritique et solaire présents dans ce magma prouvent que les gaz nobles ne résultent pas uniquement d'un apport tardif mais également d'une capture initiale lors de l'accrétion de la planète.

Différenciation

La croissance des proto-planètes est accompagnée par une augmentation de leur température. Elle est principalement le fruit de la décroissance radioactive d'éléments se trouvant concentrés dans la matière accrétée et dense. Les principaux isotopes responsables de l'augmentation de la température sont listés dans le Tableau 2.3. Remarquons que certaines radioactivités sont aujourd'hui éteintes. C'est le cas de ^{26}Al et ^{60}Fe , avec un temps de demi-vie d'environ 0,7 Ma et 3 Ma, respectivement (Audi *et al.*, 2017). Ces isotopes sont majoritairement responsable de la fusion des planétésimaux. En outre, Sahijpal *et al.* (2007) concluent de leur modélisation qu'il est probable que les planétésimaux aient fondu seulement s'ils ont été accru 2 Ma après la formation des premiers solides du système solaire. Selon les auteurs, la fusion des planétésimaux se serait arrêtée dans les 10 Ma suivant la formation des premiers solides du système solaire. Le chauffage interne des planétésimaux aboutit donc à la fonte intégrale ou partielle des solides. Alors la roche fond sous la surface (Elkins-Tanton, 2012). La fonte peut s'étendre jusqu'à la formation d'un océan magmatique. La croûte anorthositique lunaire est un témoin d'un tel épisode (Elkins-Tanton *et al.*, 2011). L'accumulation des planétésimaux par collision mutuelle forme les proto-planètes (Wetherill, 1980). Sur les planétésimaux comme sur les proto-planètes, l'état liquide permet une séparation des espèces non-miscibles, les silicates d'une part, le Fe et les éléments sidérophiles d'autre part. Les éléments lithophiles sont majoritairement retenus dans les phases silicatées alors que les éléments sidérophiles sont majoritairement retenus dans Fe. Par action de la gravité, les éléments les plus denses se concentrent au centre du corps tandis que les plus légers remontent en surface. Ce mécanisme est appelé « différenciation ». Cela mène à la coexistence de trois principaux domaines différents par leur physique et leur chimie.

Le **premier réservoir** d'une planète différenciée est son **noyau métallique**. Selon les cas, le noyau métallique est liquide ou solide et liquide. Le noyau terrestre par exemple possède une graine solide et un noyau externe liquide. Pour Mars, des études géodésiques (étude de la forme, des dimensions et du champ gravitationnel des planètes) aboutissent à la conclusion d'un noyau uniquement liquide (Folkner *et al.*, 2018).

6. Sur la base des rapports isotopiques $r_{129/124,126,128}\text{Xe}$, les auteurs concluent qu'il est peu probable que le gaz de Yellowstone prenne sa source dans un réservoir de type MORB.

Le **deuxième réservoir** est le **manteau**, la couche dense externe composée majoritairement de silicates, liquides ou solides (Jambon et Thomas, 2009 ; chapitre 5). Au dessus, la croûte est formée de silicates solides. Elle se forme à partir du manteau par le volcanisme ou par refroidissement d'un océan magmatique. La croûte océanique semble, par sa composition pauvre en SiO_2 , dériver d'un magma basaltique, provenant directement du manteau supérieur appauvri (Bonin et Moyen, 2011 ; chapitre 3). La croûte continentale, riche en SiO_2 pour sa part, provient de la fusion partielle du manteau. Le magma différencié émanant du volcanisme de subduction est la principale source de croûte continentale avec des roches au contenu intermédiaire à élevé en SiO_2 .

Les mécanismes de différenciation et de formation de la croûte se sont mis en place au cours de l'éon Hadéen, entre $-4\,540$ et $-4\,000$ Ma. Sur Terre, le recyclage de la croûte par la subduction a empêché les roches de cet éon à parvenir jusqu'à nous. Les plus vieilles roches connues à ce jour proviennent de la ceinture de Nuvvuagittuq (Québec) et sont datées de $-4\,280_{-81}^{+53}$ Ma par O'Neil *et al.* (2008 ; chronométrie ^{142}Nd - ^{144}Nd). Le plus vieil objet datant de cette époque est un grain de zircon provenant des Jack Hills (Australie), daté à $-4\,404 \pm 8$ Ma par Wilde *et al.* (2001 ; chronométrie ^{207}Pb - ^{206}Pb) (Figure 2.7). Néanmoins, ces zircons attestent de la présence d'une croûte continentale stable et possiblement d'une interaction avec de l'eau liquide environ 100 Ma après la fin de l'accrétion de la Terre. Ceci est confirmé par la contrainte temporelle imposée par $\varepsilon_{\text{Hf}(T)}$ ⁷ concernant la formation de croûte sur Terre, entre -4,5 et -4,4 Ga (Harrison *et al.*, 2008 ; voir Figure 2.7). Enfin, Furnes *et al.* (2007) rapportent la preuve la plus ancienne d'accrétion océanique dans des roches de la ceinture supracrustale d'Isua (Groenland) présentant des traces de métamorphisme hydrothermal rappelant celui opérant au fond des océans. Ainsi, la tectonique de plaques daterait, dans sa version la plus primitive, de -3,8 Ga au plus tard (Figure 2.7). Par ailleurs, Froude *et al.* (1983) concluent quant à la composition de cette croûte primitive datant de -3,8 Ga et antérieure. Ils déduisent de la présence de zircons que de la roche saturée en SiO_2 prenait part à la croûte primitive. En effet, le zircon est un minéral cristallisant dans un magma qualifié d'intermédiaire à acide, c'est-à-dire riche ou saturé en SiO_2 ⁸ (Bonin et Moyen, 2011 ; chapitre 3).

Par opposition au cas terrien, la croûte lunaire n'est pas recyclée. Sur la base des observations de la croûte anorthositique lunaire, rare vestige non recyclé d'un océan magmatique passé, Elkins-Tanton *et al.* (2011) modélisent la solidification des océans magmatiques. Ils estiment d'après

7. ε_X similaire à δ_X mais s'exprime en ‰ au lieu de ‰.

8. à la différence des magmas mafiques, pauvres en SiO_2 (Bonin et Moyen, 2011 ; chapitre 3)

Isotope	temps de demi-vie
Radioactivité éteinte, contribution décroissante au chauffage (Elkins-Tanton, 2012)	
^{26}Al	0,7 Ma
^{60}Fe	3 Ma
^{146}Sm	103 Ma
^{244}Pu	80 Ma
^{182}Hf	8,9 Ma
Radioactivité encore active	
^{40}K	1,2 Ga
^{232}Th	14 Ga
^{235}U	700 Ma
^{238}U	4,5 Ga

TABLEAU 2.3 – Isotopes naturels majoritairement responsables de l'augmentation de la température dans les planétésimaux et les proto-planètes, temps de demi-vie et énergie approximative libérée par désintégration en MeV associés. Données issues de Fang *et al.* (2022 ; ^{146}Sm) et de la base de données NUBASE2016 (Audi *et al.*, 2017).

le géochronomètre ^{182}Hf - ^{182}W qu'un millier d'années suffit pour qu'apparaissent les premiers solides. Ensuite l'océan magmatique est entièrement solidifié dans les quelques dizaines de Ma suivant leur formation. Dans le cas de la Lune, 10 Ma auraient suffi selon leur modèle (Figure 2.7). Pour Mars, qui ne connaît pas non plus de tectonique des plaques, Bouvier *et al.* (2018) concluent à une différenciation achevée et à une croûte formée dans les 20 Ma suivant la formation du système solaire d'après le géochronomètre ^{207}Pb - ^{206}Pb . En effet, Bouvier *et al.* ont étudié sept zircons d'une brèche régolithique datés entre $-4476,3 \pm 0,6$ et $-4429,7 \pm 1,0$ Ma. L'isotopie du hafnium (Hf) dans ces zircons atteste leur provenance d'une croûte extraite d'un manteau primitif à -4547 Ma. Le métamorphisme de cette croûte, survenue une centaine de Ma après sa formation et attribuée à des impacts, a mené à la formation des zircons en question (Figure 2.7).

Des vestiges de croûte silicatée ont également été identifiés dans des météorites. Frossard *et al.* (2019) affirment que l'achondrite NWA 8486 témoigne d'une croûte anorthositique formée moins de 1,7 Ma suivant la formation du système solaire (Figure 2.7). Cet intervalle de temps aurait suffi au corps parent pour se différencier et former une croûte. Enfin, Barrat *et al.* (2021) montrent que la météorite Erg Chech 002 est issue d'une croûte andésitique ignée. Celle-ci a probablement été cristallisée à partir de l'océan magmatique d'un astéroïde différencié, à -4565 Ma, soit environ 6Ma après la formation du système solaire.

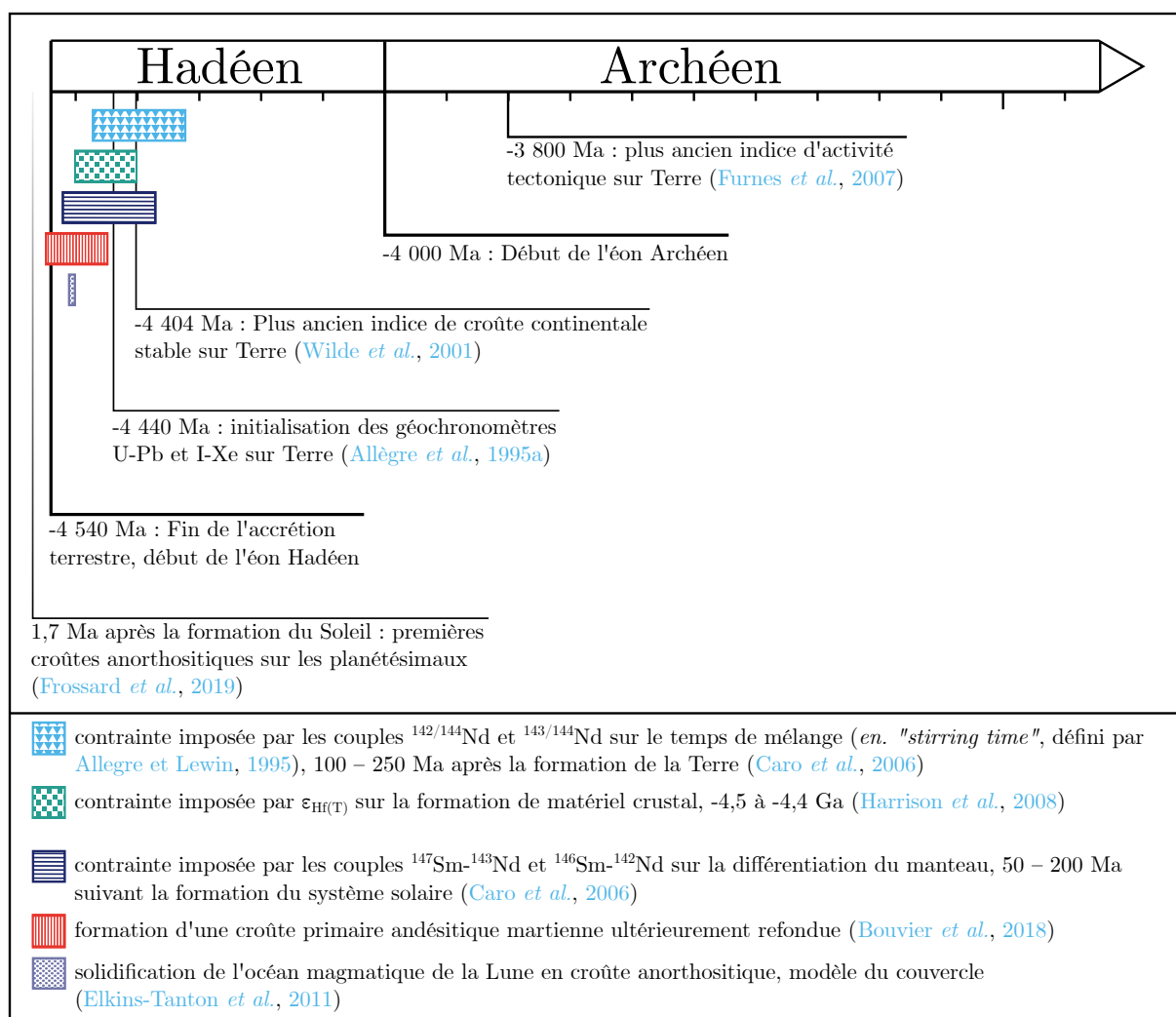


FIGURE 2.7 – Contraintes chronologiques de la différenciation terrestre et de l'apparition de croûte silicatée dans les premiers temps du système solaire sur Terre, Mars, la Lune et les planétésimaux.

Le refroidissement de l'océan magmatique ou des bassins de lave s'effectue par l'extérieur des planètes. L'énergie est alors dissipée par radiation selon la loi de STEPHAN-BOLTZMANN (Elkins-Tanton, 2012). Certains cristaux formés à la surface, plus denses que le liquide dans lequel ils se forment, sont voués à couler en profondeur et former des assemblages minéraux (Elkins-Tanton,

2008). D'autres, moins denses que le liquide, peuvent remonter à la surface et former une croûte de flottaison.

Enfin, le **troisième réservoir** est l'**atmosphère gazeuse**. L'atmosphère primaire est issue de la capture par gravité de la nébuleuse solaire (Pepin, 1991). L'atmosphère secondaire résulte quant à elle du dégazage du manteau (Elkins-Tanton, 2012). Deux conditions doivent être satisfaites pour le dégazage. Premièrement, les espèces volatiles doivent être présentes en plus grande quantité que leur limite de solubilité pour former des bulles. Deuxièmement, les bulles doivent être en capacité d'atteindre la surface de la planète pour s'échapper (Elkins-Tanton, 2008). Une fois dégazée, l'atmosphère est sujette à l'érosion *via* l'évaporation, le bombardement solaire (Zahnle *et al.*, 2019) et les impacts géants (Schlichting et Mukhopadhyay, 2018). Le manteau dégaze continuellement assurant malgré cela une atmosphère à Vénus, la Terre et Mars.

Le partage des gaz nobles s'opère donc potentiellement entre trois principaux réservoirs planétaires dans lesquels sont répartis les éléments chimiques selon la classification de Goldschmidt (1937). Selon cette classification, les éléments spécifiquement concentrés dans les roches sont appelés *lithophiles*. Par ailleurs, les éléments ayant une affinité accrue pour les phases métalliques, notamment le Fe⁰, sont appelés *sidérophiles*. Enfin, les éléments volatiles se trouvant plus concentrés dans l'atmosphère que dans tout autre réservoir sont appelés *atmosphères*. Il existe une quatrième catégorie, celle des *chalcophiles*. Ces éléments ont une forte affinité pour les phases riches en soufre (S). Néanmoins, aucun réservoir planétaire significatif ne correspond à cette caractéristique chimique. Le Tableau 2.4 désigne les éléments selon leur appartenance aux groupes susmentionnés. Certains éléments sont classés dans deux ou trois de ces groupes. Dans certains cas, l'affinité d'un élément pour un des réservoirs dépend de son degré d'oxydation. Comme le montre ce tableau, les gaz nobles sont des éléments atmosphériques. Cela est cohérent avec leur état physique dans les CNTP, celui de gaz monoatomique.

H																	He																												
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne																												
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar																												
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr																												
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe																												
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn																												
<table border="1"> <tbody> <tr> <td>Ce</td> <td>Pr</td> <td>Nd</td> <td>Pm</td> <td>Sm</td> <td>Eu</td> <td>Gd</td> <td>Tb</td> <td>Dy</td> <td>Ho</td> <td>Er</td> <td>Tm</td> <td>Yb</td> <td>Lu</td> </tr> <tr> <td>Th</td> <td>Pa</td> <td>U</td> <td>Np</td> <td>Pu</td> <td>Am</td> <td>Cm</td> <td>Bk</td> <td>Cf</td> <td>Es</td> <td>Fm</td> <td>Md</td> <td>No</td> <td>Lr</td> </tr> </tbody> </table>																		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu																																
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr																																

TABLEAU 2.4 – Classement des éléments par affinité selon Goldschmidt (1937). Les éléments sidérophiles (■) sont concentrés dans les milieux riches en Fe, les chalcophiles (■) ont une affinité accrue avec le S, les lithophiles (■) s'oxydent facilement et sont majoritairement contenus dans les roches tandis que les atmosphériques (■), espèces volatiles, sont facilement relâchés à l'état gazeux dans l'atmosphère. Les éléments non colorés ont une période radioactive courte ou une radioactivité éteinte.

Partage des gaz nobles

On entend par « partage » des gaz nobles leur répartition entre deux phases. Ici, il est question de partage entre un liquide et un cristal silicaté.

La solubilité du Xe dans les liquides silicatés est due à son affinité pour les sites interstitiels des phases vitreuses silicatées (Carroll et Stolper, 1993). En fait, les gaz nobles ont déjà été utilisés comme sonde pour étudier la structure des verres fondus. Par exemple, Shackelford et Masaryk (1978) utilisent He et Ne pour mesurer la concentration de sites interstitiels dans la si-

lice vitreuse. Lux (1987) mesure les coefficients de diffusion et les solubilités de ^4He , ^{22}Ne , ^{40}Ar , ^{84}Kr et ^{129}Xe dans des silicates liquides à 1350°C (voir Tableau 2.5). Pour chacune des cinq compositions utilisées, Lux conclue à une solubilité décroissante des gaz nobles pour un rayon atomique croissant. Au sein de la série des gaz nobles, le rayon atomique étant une fonction croissante de la masse, il en résulte une solubilité décroissante avec la masse de ces éléments. Par ailleurs, les résultats de Lux semblent indiquer une augmentation de la solubilité des gaz nobles avec la température.

Minéral	^4He (mol.g $^{-1}$)	^{22}Ne	^{40}Ar	^{84}Kr	^{129}Xe	équivalent $[\text{Xe}]_{\text{total}}^*$
andesite			$6,88.10^{-9}$ ($\pm 0,45$)	$5,09.10^{-9}$ ($\pm 0,36$)	$3,71.10^{-9}$ ($\pm 0,49$)	$1,401.10^{-8}$
leucite-basanite	$3,1.10^{-8}$ ($\pm 0,4$)	$1,9.10^{-8}$ ($\pm 0,3$)	$5,45.10^{-9}$ ($\pm 0,36$)	$4,15.10^{-9}$ ($\pm 0,27$)	$1,56.10^{-9}$ ($\pm 0,22$)	$5,91.10^{-9}$
tholeiite basalt	$2,9.10^{-8}$ ($\pm 0,4$)	$1,6.10^{-8}$ ($\pm 0,3$)	$3,88.10^{-9}$ ($\pm 0,27$)	$2,81.10^{-9}$ ($\pm 0,18$)	$1,21.10^{-9}$ ($\pm 0,18$)	$4,56.10^{-9}$
alkali-Ol-basalt	$2,5.10^{-8}$ ($\pm 0,3$)	$1,2.10^{-8}$ ($\pm 0,2$)	$2,86.10^{-9}$ ($\pm 0,18$)	$1,96.10^{-9}$ ($\pm 0,13$)	$6,70.10^{-10}$ ($\pm 0,89$)	$2,533.10^{-9}$
ugandite (leucitite à Px et Ol)	$2,1.10^{-8}$ (± 3)	9.10^{-9} (± 2)	$2,01.10^{-9}$ ($\pm 0,13$)	$1,339.10^{-9}$ ($\pm 0,089$)	$4,46.10^{-10}$ ($\pm 0,45$)	$1,688.10^{-9}$

TABLEAU 2.5 – Extrait de Lux (1987). Solubilité en mol.g $^{-1}$ des gaz nobles dans les liquides silicatés résultant de la fusion des minéraux indiqués à 1 350 °C.

* l'équivalent $[\text{Xe}]_{\text{total}}$ est obtenu en multipliant $[^{129}\text{Xe}]$ par l'inverse de son abondance dans l'air : $[^{129}\text{Xe}] \times \frac{1}{0,2644}$

Minéral	pression (GPa)/ $[\text{Xe}_{\text{gaz}}]$	température (°C)	$[\text{Xe}]$ (mol.g $^{-1}$)	source
Ol verre	0,000 1 (0,1 _n % Xe)	1 360	$2,09.10^{-13}$ ($\pm 0,25$)	Hiyagon et Ozima (1986)
basalte tholéitique	0,000 1 (0,02 _n % Xe)	1 350	$4,58.10^{-9}$ ($\pm 0,68$)	Lux (1987)
Di ₆₀ Ab ₄₀ verre (RB586) cristallise en clinopyroxène (Cpx)	0,101 (5 _n % Xe)	1 290 pendant 30 min puis 1272 en une heure puis 1260 (-1,2°C.min $^{-1}$) puis 1200°C (-0,6°C.min $^{-1}$)	$3,54.10^{-10}$ ($\pm 0,36$)	Heber <i>et al.</i> (2007)
N2SFo verre (sodium disilicate-forsterite) (RB587-589) cristallise en Ol	0,101 (5 _n % Xe)	1 165 pendant 1h puis 1045°C en 3h puis 990°C (-0,6°C.min $^{-1}$) puis reste à 990°C pendant 6h.	$1,79.10^{-10}$ ($\pm 0,09$)	Heber <i>et al.</i> (2007)

TABLEAU 2.6 – Solubilité du Xe dans différents liquides silicatés.

Minéral	pression (GPa)/[Xe _{gaz}]	température (°C)	D(Xe) _{crystal/liquide}	source
Ol verre	0,000 1 (0,1 _n % Xe)	1 360	$2,6 \cdot 10^{-1}$ ($^{+1,2}_{-}$)	Hiyagon et Ozima (1986)
Cpx	0,1 (Xe _n % non renseigné)	1 300 pendant 6h puis 1 200 à -0,6 °C.min ⁻¹	$9,8 \cdot 10^{-4}$ ($\pm 2, 1$)	Brooker <i>et al.</i> (2003)
Di ₆₀ Ab ₄₀ verre (RB586) cristallise en Cpx	0,101 (5 _n % Xe)	1 290 pendant 30 min puis 1272 en une heure puis 1260 (-1,2°C.min ⁻¹) puis 1200°C (-0,6°C.min ⁻¹)	$2,0 \cdot 10^{-4}$ ($^{+3,0}_{-2,0}$)	Heber <i>et al.</i> (2007)
N2SFo verre (sodium disilicate-forsterite) (RB587-589) cristallise en Ol	0,101 (5 _n % Xe)	1 165 pendant 1h puis 1045°C en 3h puis 990°C (-0,6°C.min ⁻¹) puis reste à 990°C pendant 6h.	$6,0 \cdot 10^{-4}$ ($^{+9,0}_{-6,0}$)	Heber <i>et al.</i> (2007)

TABLEAU 2.7 – Coefficient de partage du Xe, $D(\text{Xe})_{\text{crystal/liquide}}$, dans différents environnements silicatés. Les coefficients de partage de Broadhurst *et al.* (1992) ne sont pas reportés car ils comportent des biais expérimentaux.

Minéral	pression (GPa)/[Xe _{gaz}]	température (°C)	[Xe] (mol.g ⁻¹)	source
Ol	0,000 1 (0,1 _n % Xe)	1 300	1,54.10 ⁻¹⁵ (±2, 54)	Hiyagon et Ozima (1986)
diopside	0,000 1(0,3 _n % Xe)	1 300-1 332	6,7.10 ⁻¹³ (±1, 0)	Broadhurst <i>et al.</i> (1992)
spinel	0,000 1(0,3 _n % Xe)	1 300-1 332	1,74.10 ⁻¹³ (±0, 95)	Broadhurst <i>et al.</i> (1992)
forsterite	0,000 1(0,3 _n % Xe)	1 332	6,99.10 ⁻¹² (±0, 13)	Broadhurst <i>et al.</i> (1992)
SiO ₂ -Xe phase	2,14 (100 _n % Xe)	1 500-1 750	3,05.10 ⁻⁴ (±0, 03)	Sanloup <i>et al.</i> (2002)*
Di ₆₀ Ab ₄₀ verre (RB586) cristallise en Cpx	0,101 (5 _n % Xe)	1 290 pendant 30 min puis 1 272 en une heure puis 1 260 (-1,2°C.min ⁻¹) puis 1 200°C (-0,6°C.min ⁻¹)	6,3.10 ⁻¹⁴ (+9,9 -6,3)	Heber <i>et al.</i> (2007)
N2SFo verre (RB587-589) cristallise en Ol	0,101 (5 _n % Xe)	1 165 pendant 1h puis 1045°C en 3h puis 990°C (-0,6°C.min ⁻¹) puis reste à 990°C pendant 6h.	8,5.10 ⁻¹⁴ (+13 -8,5)	Heber <i>et al.</i> (2007)
Ol	2 (100 _n % Xe)	1 800 pendant 4h	4,28.10 ⁻⁶ (±0, 04)	Sanloup <i>et al.</i> (2011)
perovskite	25 (100 _n % Xe)	1 800	2,44.10 ⁻⁶ (±0, 15)	Shcheka et Keppler (2012)

TABLEAU 2.8 – Solubilité du Xe dans différents silicates cristallins. Di₆₀Ab₄₀ : mélange 60 :40 n% diopside-albite; N2SFo : mélange 66,67 :33,33 n% de disilicate de Na (Na₂Si₂O₅) - forsterite (Mg₂SiO₄).

L'effet de la pression sur la solubilité des gaz nobles est quant à elle sujette à controverse. La Figure 2.8 présente une compilation de résultats sur la solubilité de l'Ar dans SiO_2 fondu. Si toutes les études (Carroll et Stolper, 1991 ; Chamorro-Perez *et al.*, 1996 ; Schmidt et Keppler, 2002 ; Bouhifd *et al.*, 2008 ; Niwa *et al.*, 2013) sont cohérentes sur la croissance de la solubilité de l'Ar avec la pression de l'ambiante jusqu'à environ 5 GPa, de l'ordre de 1.10^{-3} mol.g $^{-1}$, elles se contredisent sur le comportement de l'Ar au-delà de 5 GPa (Figure 2.8). En effet, Chamorro-Perez *et al.* (1996) et Bouhifd *et al.* (2008) décèlent une chute de la solubilité de l'Ar dans SiO_2 pour des pressions de 6 GPa et plus. Au contraire, Schmidt et Keppler (2002) et Niwa *et al.* (2013) observent une solubilité stable au-delà de 5 GPa. Niwa *et al.* (2013) émettent l'hypothèse d'une réactivité chimique des silicates avec le Fe présent comme agent absorbant dans l'expérience de Bouhifd *et al.* (2008) pour expliquer leurs résultats contraires. De même, ils suggèrent que la coexistence de phase vitreuse et de cristaux de SiO_2 puisse mener à des erreurs d'interprétation dans l'expérience de Chamorro-Perez *et al.* (1996).

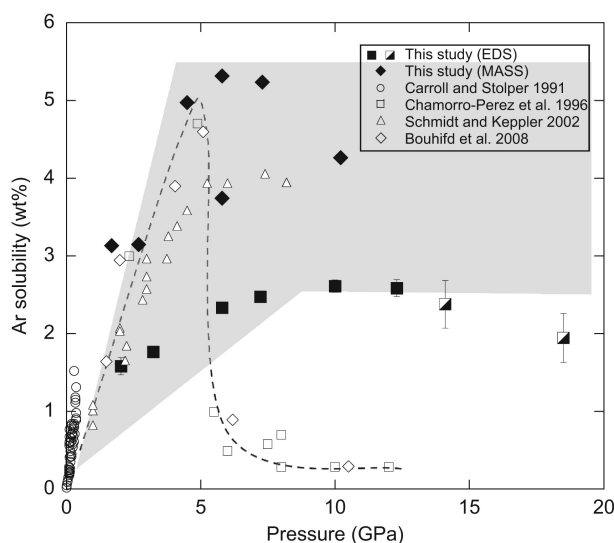


FIGURE 2.8 – Figure extraite de Niwa *et al.* (2013). Compilation de résultats sur la solubilité de l'Ar dans SiO_2 fondu. Les résultats de Chamorro-Perez *et al.* (1996) et Bouhifd *et al.* (2008) sont en contradiction avec ceux de Schmidt et Keppler (2002) et Niwa *et al.* (2013).

La solubilité notable des gaz nobles sous pression est confirmée par l'étude de Sato *et al.* (2011). Les auteurs observent que SiO_2 fondu sous pression en présence de He est moins compressible que SiO_2 fondu seul entre 2 et 10 GPa. Ainsi l'He dissout contraint la taille des interstices de la phase vitreuse. Ce comportement de He dans SiO_2 en phase vitreuse est par ailleurs observé jusqu'à une pression de 18,6 GPa par DRX (Shen *et al.*, 2011). Concernant le Xe, sa solubilité a été étudiée entre 0,0001 et 1,5 GPa. Les résultats s'étalent sur 4 ordres de grandeurs, de 10^{-13} à 10^{-9} mol.g $^{-1}$ (Tableau 2.6).

Une certaine taille d'interstice est nécessaire à la solubilisation du Xe dans les silicates vitreux. Dans un tel système, les distances Xe-oxygène (O) ont été obtenues par fonction de distribution de paire interprétative de la DRX (Leroy *et al.*, 2018). Ainsi, Leroy *et al.* déterminent une longueur de liaison Xe-O de $2,05 \pm 0,05$ Å et une coordinence de 12 ± 2 pour l'atome de Xe. Ce résultat est cohérent avec les mesures de Shi *et al.* (2019) sur des verres silicatés donnant un diamètre de 4,30 Å pour l'interstice d'un cycle composé de 6 tétraèdres SiO_4^{4-} . Par ailleurs, Shi *et al.* (2019), comme Kohara *et al.* (2011), déterminent que les cycles à 6 unités sont prédominant dans SiO_2 vitreux. Cette structure est propice à la solubilisation du Xe. Selon Schmidt et Keppler (2002), la solubilité du Xe dans le liquide tholéitique est de l'ordre de 6.10^{-5} mol.g $^{-1}$ entre 5 et 11 GPa⁹ (Figure 2.9).

Le coefficient de partage du Xe entre cristaux et liquides silicatés varie de 2.10^{-4} à $2,6.10^{-1}$ selon les études. Le Tableau 2.7 liste les études ayant mesuré ces coefficients à l'exception de

9. $\frac{[\text{Xe}]_{(\text{m}\%)}}{M_{\text{Xe}}(\text{g.mol}^{-1})} = \frac{0,008}{131,293} \simeq 6.10^{-5}$ mol.g $^{-1}$; la valeur de 0,8 pourcent massique (m%) est lue sur la Figure 2.9.

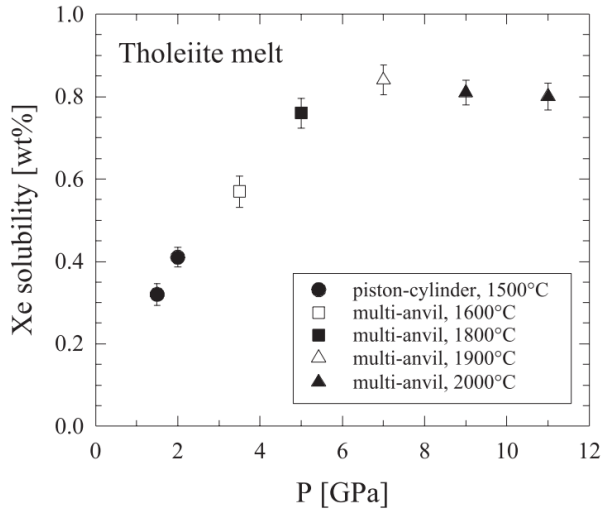


FIGURE 2.9 – Figure extraite de Schmidt et Keppler (2002). Solubilité du Xe en fonction de la pression dans un liquide de composition tholéitique. Les barres d'erreur correspondent à 2σ sur l'analyse à la microsonde de Castaing. *Piston-cylindre* : terme anglais pour « presse piston-cylindre » ; *multi-anvil* : terme anglais pour « presse multi-enclume ».

l'étude de Broadhurst *et al.* (1992), jugée biaisée par la présence d'inclusions fluides dans les cristaux analysés (Heber *et al.*, 2007). Bien que déviant des valeurs déterminées par Brooker *et al.* (2003) et Heber *et al.* (2007), le coefficient de partage de $2,6 \cdot 10^{-1}$ déterminé par Hiyagon et Ozima (1986) est suspecté d'être faussé à cause de la mauvaise séparation des cristaux et du verre précédant l'analyse. Seuls les coefficients de partage de Brooker *et al.* (2003) et de Heber *et al.* (2007) sont alors considérés. Ces coefficients de partage sont de l'ordre de 10^{-4} .

Ces valeurs de coefficient de partage sont cohérentes avec les ordres de grandeur de la solubilité du Xe dans les liquides (Tableau 2.6) et les cristaux (Tableau 2.8) silicatés. En effet, dans le liquide, la solubilité du Xe varie de 10^{-9} à 10^{-13} mol.g⁻¹ alors que dans les cristaux, elle varie de 10^{-12} à 10^{-15} mol.g⁻¹ pour nombre d'échantillons (Hiyagon et Ozima, 1986 ; Broadhurst *et al.*, 1992 ; Heber *et al.*, 2007 ; Tableau 2.8, lignes 1-4, 6 et 7). Cependant, quelques valeurs exceptionnellement élevées laissent entrevoir des conditions dans lesquelles le coefficient de partage pourrait être bien plus élevé, en faveur des cristaux. Dans une expérience sous 2,14 GPa à 1 500-1 750 °C, Sanloup *et al.* (2002) mesurent ponctuellement (analyse à la microsonde de Castaing) une concentration de Xe ($[Xe]_{\text{crist}}$) de $3 \cdot 10^{-4}$ mol.g⁻¹ dans une phase cristalline de SiO₂ très riche en Xe¹⁰. C'est la valeur la plus élevée parmi les références citées dans le Tableau 2.8. Une autre valeur particulièrement élevée est mesurée par Sanloup *et al.* (2011) avec $[Xe]_{\text{crist}} = 4,28 \cdot 10^{-6}$ mol.g⁻¹, cette fois-ci dans l'olivine, à 2 GPa et 1 800 °C. Enfin, Shcheka et Keppler (2012) mesurent $[Xe]_{\text{crist}} = 2,44 \cdot 10^{-6}$ mol.g⁻¹ dans la pérovskite à 1 800 °C sous 25 GPa.

Le Kr a également été étudié dans ces conditions par spectroscopie d'absorption des rayons X étendue à la structure fine (EXAFS). Crépinsson *et al.* (2018b) déterminent une distance Kr-O minimale de $2,49 \pm 0,1$ Å. Les auteurs interprètent cette distance comme preuve de l'oxydation partielle du Kr dans les silicates vitreux. Toutefois la réactivité chimique du Kr est moindre que celle du Xe, à en juger par la distance gaz noble-O plus importante pour un atome au rayon covalent inférieur.

Par ailleurs, dans des travaux théoriques, Wang *et al.* (2022) étudient quant à eux le partage des gaz nobles entre Fe et MgSiO₃ liquides. Le partage des gaz nobles dépend de la pression et de la température. Les auteurs prédisent une quantité significative de gaz nobles encore présents dans le noyau terrestre. Leurs résultats sont obtenus par intégration thermodynamique basée sur des simulations de dynamique moléculaire.

L'atmosphère interagit avec les réservoirs silicatés par des processus géologiques. Dans le

10. $\frac{[Xe]_{\text{crist}}(\text{m}\%)}{M_{\text{Xe}}(\text{g}\cdot\text{mol}^{-1})} = \frac{0,04}{131,293} \simeq 3 \cdot 10^{-4}$ mol.g⁻¹ ; la valeur de 4 m% provient de Sanloup *et al.* (2002).

cas des gaz nobles, les équilibres de solubilité ont cours lorsqu'un océan magmatique existe. Le recyclage opère dans la dynamique planétaire. Les zones de subduction sont des points d'entrée pour les gaz nobles. Par l'intermédiaire de sédiments, ces espèces volatiles sont transportées dans le manteau. Le concept de « barrière de subduction », dans lequel Staudacher et Allegre (1988) émettent l'hypothèse d'une restitution quasi-complète des volatiles par le volcanisme de subduction fut remis en cause (Holland et Ballentine, 2006 ; Moreira, 2013). Bien qu'un mélange efficace avec le manteau convectif n'ait pas lieu, le manteau lithosphérique¹¹ sub-continental est probablement un réservoir où s'accumulent les gaz nobles (Broadley *et al.*, 2016). En opposition, le volcanisme, l'hydrothermalisme et l'érosion des roches sont les trois principaux vecteurs de libération des gaz nobles depuis les réservoirs solides et liquides vers l'atmosphère.

Collisions entre planétésimaux

Selon les modèles de formation du système solaire, la formation des planètes fut précédée par la formation et la différenciation de milliers de planétésimaux. Pour s'agglomérer et aboutir aux huit planètes que nous connaissons aujourd'hui, ces planétésimaux s'entrechoquent (Morbidelli *et al.*, 2012). Selon la taille respective des planétésimaux et leur vitesse relative, leur collision peut générer la fusion complète ou partielle de la surface de l'objet résultant, c'est la formation d'un océan magmatique. Des éjecta silicatés, métalliques ou les deux peuvent être expulsés dans l'espace. Dans tous les cas, une part significative de l'atmosphère est perdue suite à l'impact (Schlichting et Mukhopadhyay, 2018). Ahrens (1990) calcula qu'une collision entre la proto-Terre et un impacteur i de $\varnothing_i=2000$ km de diamètre¹² avec une énergie cinétique de $E_i = 10^{30}$ joule (J) est en mesure d'expulser l'intégralité de la proto-atmosphère terrestre. Un tel impacteur a une masse du même ordre de grandeur que Théia, l'impacteur responsable de la formation de la Lune, d'une masse de $6,25 \cdot 10^{26}$ ($\pm 0,25$) g selon le modèle de Canup et Asphaug (2001). Toutefois, la masse et la vitesse relative de Théia au moment de l'impact restent incertains (Canup *et al.*, 2021).

(Re)formation d'un océan magmatique Dans le cas d'une vitesse relative suffisamment basse pour ne pas pulvériser les planétésimaux entrant en collision, l'énergie apportée par les chocs entre ces corps mène à la fusion de ceux-ci (Daniel *et al.*, 2014a). Un nouvel océan magmatique recouvre tout ou partie de la planète. Comme expliqué par Elkins-Tanton *et al.* (2011), l'océan magmatique refroidit rapidement. Un temps de l'ordre du millier d'années suffit pour qu'apparaissent les premiers solides en surface. Pendant l'état d'océan magmatique, les espèces volatiles présentes sous forme de gaz atmosphérique ou de gaz solubilisé est équilibré selon deux processus, le dégazage et le « regazage » (Parai et Mukhopadhyay, 2018 ; Figure 2.10). Selon Parai et Mukhopadhyay, le regazage, c'est-à-dire le transport des espèces volatiles de la surface vers le manteau aboutit au mélange avec la matière en convection. Les auteurs concluent à l'inversion du rapport de force de ces deux mécanismes il y a 2,5 Ga. Pendant toute la durée de l'hadéen et de l'archéen, le régime dominant aurait été le dégazage, puis le regazage aurait commencé à prendre le dessus jusqu'à aujourd'hui.

2.5 Explications proposées pour résoudre le paradoxe du xénon

La spéculation autour du paradoxe du Xe a pour cause la diversité des interactions entre cet élément et quelques systèmes physico-chimiques. En effet, ce gaz noble est chimiquement réactif dans certaines conditions, a une énergie de première ionisation plus faible que H (voir Tableau 2.10) et se lie facilement par des forces physiques à des structures telles que les clathrates ou les zéolites. La solution au paradoxe du Xe doit nécessairement satisfaire les contraintes isotopique et élémentaire du Xe, semblables sur Terre et sur Mars (détails p.17). Le mécanisme responsable de ces anomalies doit fractionner spécifiquement le Xe et pas les autres gaz nobles.

11. La lithosphère est l'enveloppe rocheuse rigide externe de la Terre, comprenant la croûte et une partie du manteau supérieur.

12. soit $1,84 \cdot 10^{26}$ g en considérant $\rho = 5,5 \text{ g.cm}^{-3}$

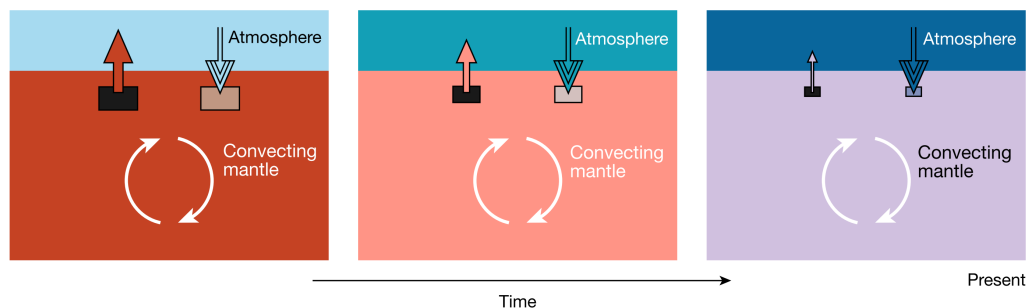


FIGURE 2.10 – Figure extraite de Parai et Mukhopadhyay (2018). Schéma de principe d'un manteau dégazant et regazant simultanément prenant en compte la composante fissionogénique. Les flèches bleues représentent le Xe regazé dans le manteau convectif. Les flèches rouges, roses et violettes représentent le Xe remontant du manteau vers l'atmosphère. Comme illustré par la taille des flèches, l'activité du manteau décroît et le dégazage diminue en intensité au cours du temps.

Dans cette section nous listons les hypothèses prétendant à résoudre tout ou partie du paradoxe du Xe. Seront d'abord présentées les hypothèses désormais réfutées, peu probables ou insuffisantes malgré leur bien-fondé physico-chimique. Dans un second temps, les hypothèses majeures encore en lice, l'échappement hydrodynamique et l'incorporation dans les silicates, seront décrites.

2.5.1 Hypothèses réfutées

Planétésimaux poreux

Pour expliquer le fractionnement isotopique du Ne et du Xe dans l'atmosphère terrestre, Ozima et Nakazawa (1980) proposent un mécanisme opérant au stade de l'accrétion des planétésimaux. Selon les auteurs, au stade où les planétésimaux étaient encore poreux, le gaz de la nébuleuse solaire, en mesure d'atteindre le centre de l'agrégat régolithique, était sujette à un équilibre de diffusion gravitationnelle. Cet équilibre de diffusion aurait favorisé les isotopes lourds. Lors des phases de croissance ultérieures, l'inventaire de gaz nobles piégé à l'intérieur du planétésimal est gelé dans le précédent état d'équilibre de diffusion gravitationnel. Résulterait de ce mécanisme une composition de type *planétésimal* des gaz nobles. Mélangés à l'apport chondritique tardif, ce modèle pourrait expliquer les fractionnements isotopiques du Ne et du Xe. Cependant, les auteurs identifient l'Ar et le Kr comme principaux contre exemples. En effet, leur fractionnement isotopique terrestre et chondritique sont très proches (Figure 2.5b et c). Il n'est pas envisageable que ces deux gaz nobles aient pu déroger à ce mécanisme.

Zahnle *et al.* (1990) développe cette hypothèse en y ajoutant la fermeture des pores des planétésimaux par le jeu de la pression lithostatique résultant de l'accumulation de matériel accrété. Ainsi, les auteurs infèrent que ce mécanisme est spécifique au Xe et que la source *planétésimale* serait suffisante pour constituer l'inventaire actuel des atmosphères terrestre et martienne. Néanmoins, Zahnle et Kasting identifient la nécessité de sources différentes pour les autres gaz nobles.

Roches sédimentaires

Les roches sédimentaires ont été envisagées comme potentiel réservoir contenant le Xe manquant par Podosek *et al.* dès 1980. Bien que les données expérimentales n'aient pas permis de valider cette théorie quantitativement, d'autres études furent menées en ce sens. L'expérience dite du « sac plastique », spécialement conçue pour quantifier exactement la concentration de Xe dans des échantillons de sédiments, ne conforte pas davantage la possibilité de rétention de la totalité du Xe manquant dans les sédiments (Bernatowicz *et al.*, 1984). Toutefois, l'affinité singulière du Xe avec les silicates a laissé ce champ d'étude ouvert. Ainsi, en 1989, sur la base

d'analyses sur des microfossiles extraits de sédiments en mer profonde (−4 180 m), Matsuda et Matsubara proposent que 5 à 20 % du Xe manquant soit stocké dans la silice amorphe.

Glace d'eau

Wacker et Anders (1984) mesurèrent la quantité de Xe capturée par la glace d'eau artificiellement congelée entre −60 °C et −20 °C. Cette expérience a pour objectif de vérifier l'hypothèse du Xe manquant stocké dans la glace de l'Antarctique. Il ressort de cette expérience une capacité de la glace d'eau à piéger le Xe à hauteur de $4,41 \times 10^{-6}$ mol.g^{−1}. Cette concentration, multipliée par la masse de glace présente en Antarctique, donne une quantité de Xe équivalente à 1% du budget atmosphérique de ce gaz. La quantité de Xe piégé dans la glace est donc environ mille fois insuffisante pour résoudre le problème du Xe manquant. Les auteurs concluent alors que seule une association du Xe avec des silicates (voir §2.5.3), du carbone amorphe (voir §2.5.2), ou un appauvrissement préalable en Xe des matériaux primordiaux ayant formé la Terre pourraient résoudre le problème du Xe manquant.

Par ailleurs, une autre équipe a rapporté l'observation d'un fractionnement proportionnel à la racine carrée du rapport des masses des isotopes ¹³ de l'Ar, du Kr et du Xe emprisonné dans la glace (Notesco *et al.*, 1999).

Cycles d'adsorption-désorption

Dans une étude de 2013, Marrocchi et Marty testent le $\delta(\text{Xe})$ résultant de cycles d'adsorption-désorption. Les résultats des expériences sur l'argile montmorillonite et le kérogène, représentant des sédiments terrestre et de la phase Q respectivement, ne produisent aucun $\delta(\text{Xe})$, même après 200 cycles d'adsorption-désorption. Cette hypothèse comme solution au paradoxe du Xe est alors définitivement écartée.

Oxydes en conditions extrêmes

Par calcul *ab initio*, Zhu *et al.* (2013) ont prédit l'existence des phases stœchiométriques XeO, XeO₂ et XeO₃ à partir de 83, 102 et 114 GPa, respectivement. Les auteurs émettent cependant une réserve sur la stabilité de ces composés dans le manteau terrestre malgré une pression suffisante (jusqu'à 136 GPa selon leurs critères). En effet les oxydes de Xe dernièrement cités se décomposeraient en présence de fer métallique présent dans le manteau inférieur. Ainsi, Zhu *et al.* concluent que du Xe pourrait se trouver dans le manteau en quantités considérables. Ils nuancent leur propos en insistant sur la nature des composés responsables de cette teneur considérable. Il s'agirait bien de défauts de structure et non d'oxydes de Xe stœchiométriques.

De plus, les pressions sus-mentionnées ne sont pas atteintes dans l'intérieur martien. En effet, au centre de Mars, la pression atteint *a priori* seulement 40 GPa (Fei et Bertka, 2005).

Alliages fer-nickel en conditions extrêmes

L'hypothèse d'un réservoir de Xe dans le noyau terrestre est réfutée en 1997 par Caldwell *et al.* (1997). Dans leur étude, les auteurs combinent des résultats théoriques et expérimentaux entre 100 et 150 GPa. Ils concluent quant à l'absence de réactivité entre le Xe, le Fe et le Pt à ces pressions.

Une vingtaine d'années plus tard, ces résultats sont contredits par la chimie computationnelle. Les calculs de Zhu *et al.* (2014) basé sur des méthodes DFT prédisent la réactivité du Xe avec le Fe et le Ni pour former les alliages XeFe₃ et XeNi₃ dans les conditions de température et de pression du noyau terrestre. C'est alors que Stavrou *et al.* (2018) synthétisent le premier alliage XeFe stabilisé à environ 200 GPa. Cependant, les auteurs concluent à l'impossibilité de résoudre le paradoxe du Xe avec ce seul composé car la pression dans le cœur des planétésimaux et au centre de Mars ne permettent pas sa stabilisation.

13. $\delta_{i/jX} \propto \sqrt{\frac{m_{iX}}{m_{jX}}}$

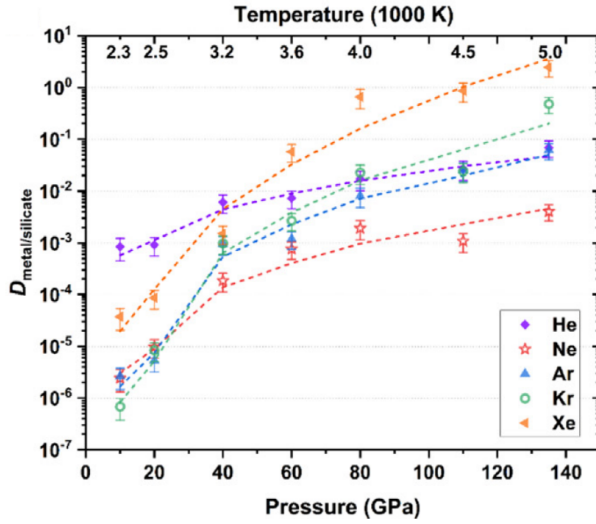


FIGURE 2.11 – Figure extraite de Wang *et al.* (2022). Coefficient de partage des gaz nobles entre le métal et les silicates environ 100°C au-dessus du *liquidus* mantellique calculés par dynamique moléculaire.

En 2022, Wang *et al.* ouvrent de nouveau l’exploration de l’hypothèse d’une quantité considérable de gaz nobles dans le noyau terrestre. D’après leurs calculs en dynamique moléculaire, le coefficient de partage des gaz nobles entre métaux et silicates augmente en faveur du métal avec la pression, la température et le numéro atomique (Figure 2.11). Ainsi, considérant l’environnement riche en espèces volatiles au moment de la différenciation des proto-planètes, les auteurs concluent que les noyaux planétaires pourraient contenir une quantité considérable de gaz nobles. Selon ces résultats, le noyau pourrait contenir une plus grande fraction de Xe que des autres gaz nobles car il a le coefficient de partage $D_{\text{métal/silicate}}$ le plus élevé pour une pression supérieure à 40 GPa (Figure 2.11).

2.5.2 Echappement atmosphérique

L’échappement atmosphérique désigne le départ de molécules ou atomes de gaz du système planétaire. Ce flux de matière est possible si les molécules de gaz atteignent et dépassent la vitesse de libération v_{lib} . Cette vitesse de libération v_{lib} est la vitesse au dessus de laquelle un corps a suffisamment d’énergie cinétique pour s’extraire de la gravité de la planète. Elle est calculée à partir de l’équation 2.5.1 (Daniel *et al.*, 2014b). Pour la Terre, cette vitesse est d’environ $V_{\text{lib, Terre}} = 11\,200 \text{ m.s}^{-1}$ alors que pour Mars, elle est d’environ $V_{\text{lib, Mars}} = 5000 \text{ m.s}^{-1}$ (Tableau 2.9).

$$v_{\text{lib}} = \sqrt{2 \frac{GM}{R}} \quad (2.5.1)$$

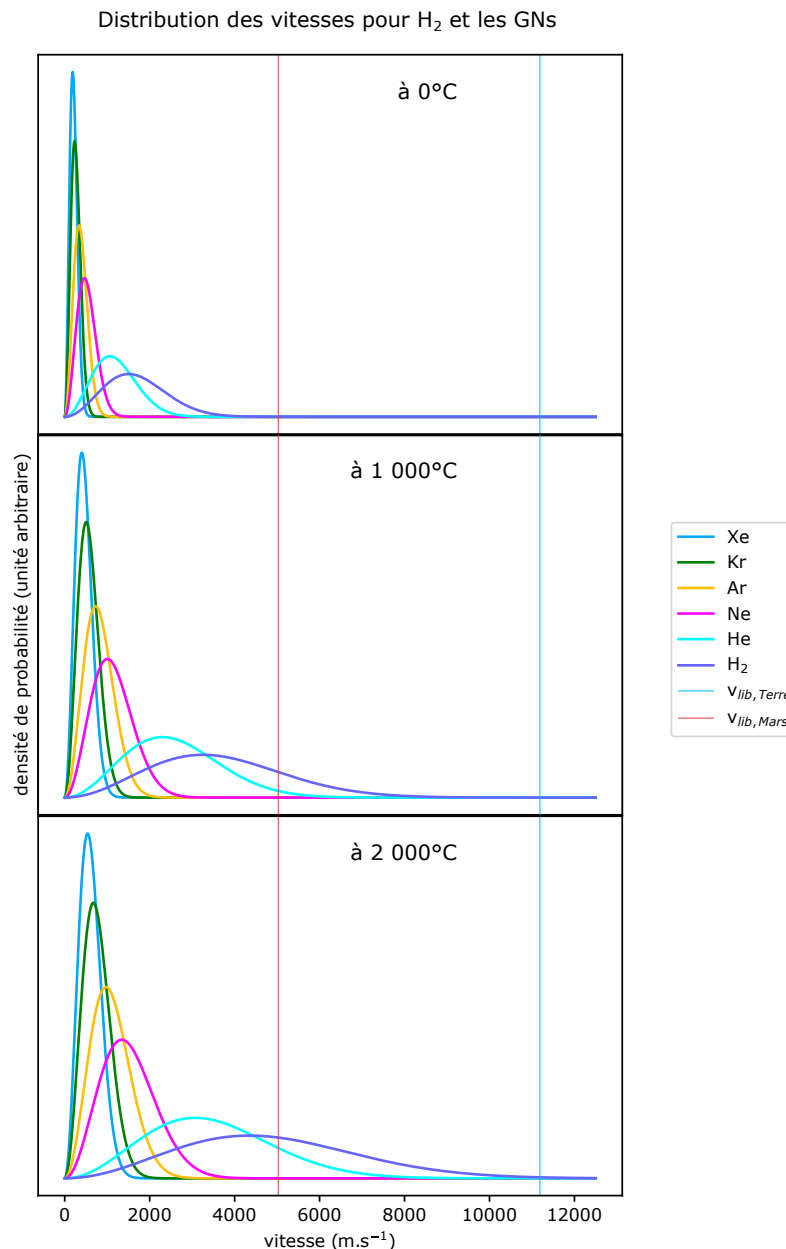
avec G la constante universelle de gravitation ($G = 6,674 \times 10^{-11} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$),
 M la masse de la planète (en kg),
 R le rayon de la planète (en m).

Paramètres	Terre	Mars
$G \text{ (m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}\text{)}$	$6,674 \cdot 10^{-11}$	
$M \text{ (kg)}$	$5,972 \cdot 10^{24}$	$6,418 \cdot 10^{23}$
$R \text{ (m)}$	$6,371 \cdot 10^6$	$3,390 \cdot 10^6$
$v_{\text{lib}} \text{ (m.s}^{-1}\text{)}$	11 186	5 027

TABLEAU 2.9 – Vitesse de libération pour la Terre et Mars.

Cette énergie peut être conférée aux molécules par agitation thermique ou par transfert d’énergie cinétique. La théorie cinétique des gaz de Maxwell (1860) nous donne la densité de probabilité

FIGURE 2.12 – Distribution de vitesse de H₂, He, Ne, Ar, Kr et Xe par simple application de l'équation 2.5.2. Le code générant ces données est présenté dans la Section E p.LXV en annexes.



des vitesses des molécules ou atomes de gaz en fonction de leur masse et de la température (voir équation 2.5.2).

$$f(v) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{m}{k_B T} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{3k_B T}} \quad (2.5.2)$$

avec m la masse de la molécule ou atome de gaz (en kg),
 k_B la constante de Boltzmann ($k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$),
 T la température (en K),
 v la vitesse (en $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$).

Par simple application de cette formule, la distribution de vitesse des gaz peut être calculée en fonction de la température. La Figure 2.12 illustre cette distribution pour H₂ et les gaz nobles sur une gamme de températures comprises entre 0 et 2000°C. Le Xe est le gaz noble le moins susceptible d'atteindre v_{lib} par simple agitation thermique. Par conséquent, il est peu

vraisemblable qu'il ait été le seul à être affecté par le vent de H_2 de l'hypothèse de l'échappement hydrodynamique (Zahnle *et al.*, 2019).

Causes de l'échappement Tout au long de la formation des planètes, les atmosphères primaires, celles issue de l'accrétion, ont été érodées et différents mécanismes l'expliquent. Premièrement, le rayonnement électromagnétique du jeune Soleil, depuis sa formation il y a $4,57 \pm 0,11$ Ga (Bonanno *et al.*, 2002) jusqu'à environ -4 Ga est plus intense d'un ordre de grandeur (Guinan et Ribas, 2004 ; Figure 2.13). Le VS, composé principalement d'atomes, d'ions et de photons de haute énergie, souffle le gaz accumulé autour des proto-planètes qui n'auraient pas suffisamment refroidi (Daniel *et al.*, 2014a). Ce rayonnement est supposé plus intense dans les premiers temps du système solaire qu'actuellement. Ensuite, les collisions entre planétésimaux et embryons planétaires déstabilisent les masses gazeuses accumulées autour de ces corps. Ils en résulte l'éjection de tout ou partie de ce gaz dans l'espace, hors du champ de gravité des corps (Biersteker et Schlichting, 2020). Un dernier mécanisme est actif, c'est l'échappement hydrodynamique (Hunten *et al.*, 1987). Ce phénomène est l'objet du §2.5.2.

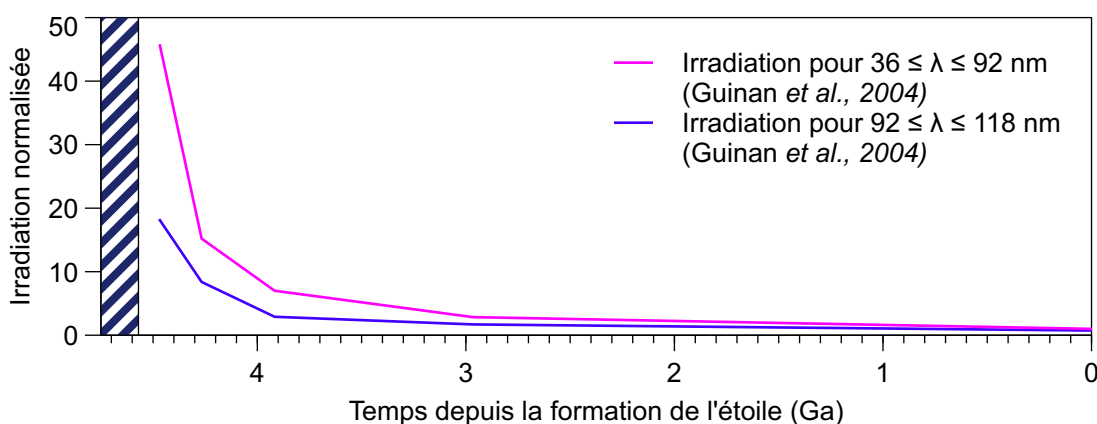


FIGURE 2.13 – Décroissance de l'intensité d'irradiation des étoiles comparables au Soleil pour les longueurs d'onde comprises entre 36 et 92 nm. Le rythme de cette décroissance est plus rapide que l'évolution de $\delta(Xe)$ sur Terre (voir Figure 2.6 p.24).

Echappement hydrodynamique

Basé sur un modèle théorique (Chamberlain, 1963), le phénomène d'échappement hydrodynamique est introduit en 1986 comme cause majeure de la perte et du fractionnement isotopique des gaz nobles dans les atmosphères vénusienne et martienne (Zahnle et Kasting, 1986). Cet échappement hydrodynamique consiste en l'entraînement de molécules et atomes de gaz hors du champ de gravité planétaire par une masse d'hydrogène de plusieurs ordres de grandeur plus importante. Dès 1987, Hunten *et al.* disculpent ce type d'échappement comme responsable du fractionnement du Xe dans les atmosphères planétaires au profit de l'échappement de Jeans (Hunten *et al.*, 1987). Cet échappement de Jeans décrit un transfert d'énergie cinétique de molécules de gaz légers comme le H_2 à des atomes plus lourds comme le Xe. En effet, la seule agitation thermique suffit à l'hydrogène pour échapper au champ de gravité terrestre. Ce transfert d'énergie cinétique confère une vitesse suffisante aux atomes lourds pour dépasser v_{lib} et s'échapper du champ de gravité planétaire. Le nombre de collisions nécessaires pour porter un atome à la vitesse de libération est proportionnel à sa masse. Ainsi, dans ce modèle, les isotopes légers, nécessitant moins de collisions pour être menés à la vitesse de libération, sont majoritairement expulsés par rapport aux isotopes lourds. Ce processus peut être considéré comme une distillation de Rayleigh. Notons que ce phénomène n'est pas sélectif. Le fractionnement touche nécessairement toutes les espèces chimiques que les atomes de gaz légers rencontrent pendant leur échappement. On ne pourrait donc pas expliquer pourquoi le Xe serait isotopiquement fractionné et expulsé par un

tel processus et non les autres gaz nobles.

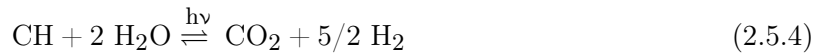
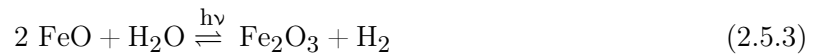
La molécule de H₂ est capable d'atteindre la $v_{\text{lib,Terre}}$ et de s'extraire du champ de gravité terrestre grâce à la seule énergie thermique. Pour Pepin (2006), ce flux de H₂ génère un vent de H₂. Le vent de H₂ serait capable d'entraîner des molécules et des atomes plus lourds vers la haute atmosphère. Par conséquent, une grande quantité de H₂ est nécessaire dans l'atmosphère primaire pour entraîner le Xe manquant hors du champ de gravité terrestre.

Selon Zahnle *et al.* (2019), le relâchement d'hydrogène provient majoritairement de la photolyse de l'eau, de la photosynthèse, de la fermentation ou encore de mécanismes diagénétiques¹⁴. Dans le modèle proposé par les auteurs, deux paramètres sont libres, la puissance d'irradiation du jeune soleil et la fugacité d'hydrogène f_{H_2} . La génération du flux de H₂ nécessaire est détaillé dans le paragraphe suivant.

Au contraire, sur la base de l'analyse isotopique du Kr, Péron *et al.* (2021) excluent l'échappement hydrodynamique conjugué au dégazage des magmas comme seul mécanisme expliquant l'évolution des signatures isotopiques des gaz nobles dans l'histoire terrestre.

Flux de dihydrogène

Le flux de dihydrogène nécessaire au phénomène d'échappement hydrodynamique par flux de H₂ implique la photo-dissociation progressive, en un milliard d'années, d'au moins un équivalent d'océan terrestre actuel, soit 10²¹ kg d'eau (Zahnle *et al.*, 2019). Pour expliquer la dissociation de telles quantités d'eau, plusieurs réactions ont été proposées :



Concomitamment les éruptions solaires génèrent un grand flux d'ions et de photons. Dans le cadre de l'échappement hydrodynamique, les photons d'intérêt sont les photons du EUV. Ce flux lumineux intense pourrait être responsable d'une photo-dissociation d'une partie significative de l'eau terrestre. Avec les équations 2.5.3 et 2.5.4 et une activité intense du jeune Soleil, Zahnle *et al.* estiment à 1,3 l'équivalent de l'océan actuel d'eau dissociée au cours des éons hadéen et archéen.

Un transfert de charge peut également opérer entre H₂⁺ et Xe (voir Tableau D.11 p.LXIII en annexes). D'autre part les EUVs fournissent des photons dont l'énergie correspond à l'énergie de première ionisation du Xe, 12,13 eV, soit $\lambda = 102,21\text{nm}$. Pendant ces épisodes de bombardement EUV et en l'absence de O₂, l'abondance de l'espèce Xe⁺ serait anormalement élevée¹⁵. De plus, Xe⁺ aurait une section efficace de collision plus importante avec les ions H⁺, sujet à l'échappement atmosphérique. Par conséquent, ce mécanisme expliquerait un échappement sélectif du Xe au détriment des autres gaz nobles et son fractionnement isotopique par opposition de la force gravitationnelle (Zahnle *et al.*, 2019). Néanmoins, trop d'inconnues empêchent la quantification de ce genre de mécanismes. Premièrement, l'absence de données sur l'intensité du champ magnétique des planètes au cours des âges trouble les hypothèses relatives aux réactions de photo-dissociation et d'ionisation, conséquences directes de l'irradiation des réservoirs. Deuxièmement, l'intensité de l'activité du jeune Soleil, tel que connu actuellement, décroît plus rapidement que le $\delta(\text{Xe})$ n'augmente (Figure 2.14). Comme le relèvent Crépeau *et al.* (2019), à cause de cette décroissance plus rapide, le rapport de causalité entre l'évolution de $\delta(\text{Xe})_{\text{Terre}}$ tout au long de l'Archéen et celle du flux d'EUV, reste vague. De surcroît, l'accroissement de la section efficace de collision résultant de l'ionisation du Xe gazeux reste à prouver expérimentalement ; de même

14. mécanismes physico- ou biochimiques par lesquels les sédiments forment des roches.

15. en effet O₂ neutralise Xe⁺, ce qui exclue ce mécanisme des époques postérieures à l'enrichissement de l'atmosphère en O₂. Ceci est cohérent avec les conclusions de Ardoin *et al.* (2022). Voir Tableau D.11 p.LXIII en annexes.

que la spécificité de ce mécanisme au Xe étant donné les énergies de première ionisation proche de Kr et non loin de Ar (voir Tableau 2.10). Enfin, la quantité initiale d’hydrogène moléculaire et d’eau que comportaient les proto-planètes restent totalement inconnues.

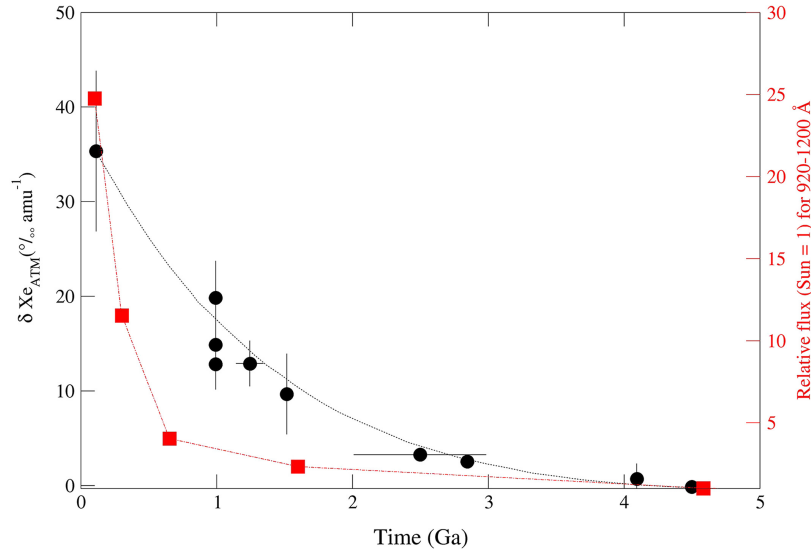


FIGURE 2.14 – Figure extraite de Crépisson *et al.* (2019). Comparaison de l’évolution temporelle de $\delta(\text{Xe})$ (cercles ●; données de Hébrard et Marty, 2014 et Avice *et al.*, 2017) et du flux EUV (carrés; ■, données de Guinan et Ribas, 2004).

Atome	énergie d’ionisation (eV)	longueur d’onde maximale du photon apportant cette énergie (nm)
He	24,59	50
Ne	21,56	57
Ar	15,76	79
Kr	14,00	89
Xe	12,13	102
H	13,60	91
N	14,53	85
O	13,62	91

TABLEAU 2.10 – Energie d’ionisation de quelques éléments et longueur d’onde du rayonnement électromagnétique correspondant.

D’autres phénomènes, les impacts, causent des pertes d’atmosphères. L’augmentation de la température est inhérente aux collisions entre planétésimaux. Ainsi, une perte des espèces volatiles par évaporation est plausible. Biersteker et Schlichting (2020) expliquent de cette manière la perte des gaz nobles légers et d’une partie de l’eau terrestre. Les auteurs mentionnent également la cohérence de leur modèle avec les paradoxes du Xe.

Brume organique

Dans la continuité de la théorie de l’échappement hydrodynamique, une hypothèse d’importance la complète. Son nom pourrait être traduit de l’anglais par « théorie de la brume carbonée » (*en. carbonaceous haze*; Hébrard et Marty, 2014). Elle consiste en la préservation préférentielle des isotopes lourds du Xe dans les systèmes planétaires par leur association à des molécules organiques après photo-ionisation, selon l’équation 2.5.5.



En effet, cet élément ionisé est ensuite capable de réagir avec des hydrocarbures légers tels que l'éthyne (C_2H_2), l'éthène (C_2H_4), l'éthane (C_2H_6) et le propane (C_3H_8), tous volatils. En revanche aucune réaction n'a lieu au contact du méthane (CH_4) ou de H_2 (voir Tableau D.11 p.LXIII en annexes). Enfin, il est important de noter que le contact de Xe^+ avec O_2 le réduit selon l'équation 2.5.6 (Anicich, 1993).



Au stade proto-planétaire, la réactivité de Xe^+ avec la matière organique pourrait avoir généré un fractionnement isotopique positif, en faveur des isotopes lourds. En effet, lors d'une expérience d'ionisation d'anthracite, une variété de charbon, dans un nébulotron sous atmosphère de Xe, un fractionnement de $+1,36 \pm 0,05 \text{ ‰.u}^{-1}$ par rapport à la composition initiale a été observée (Marrocchi *et al.*, 2011). Les auteurs expliquent que l'énergie donnée aux atomes et ions, inférieur à 1 eV, est trop faible pour mener à leur implantation. Ils proposent alors que la réactivité chimique de Xe^+ avec le film riche en carbone formé lors de l'expérience. Une autre expérience en nébulotron ionisant cette fois un mélange de monoxyde de carbone, d'azote et de gaz nobles aboutit à la formation de matière organique solide avec fractionnement isotopique du krypton, $\delta(Kr) = +1,4 \pm 0,7 \text{ ‰.u}^{-1}$ et $\delta(Xe) = +1,0 \pm 0,4 \text{ ‰.u}^{-1}$ (Kuga *et al.*, 2015).

Les échappements atmosphériques, hydrodynamiques et leur couplage avec la chimie des hydrocarbures légers opèrent incontestablement sur les atmosphères. Le dernier de ces mécanismes est illustré à son paroxysme sur l'atmosphère de Titan (Rodriguez *et al.*, 2022). Néanmoins, le concours de ces mécanismes peine à satisfaire pleinement le paradoxe du Xe et s'appuie sur des hypothèses certes probables (*e.g.* ionisation préférentielle de Xe par H^+) mais non vérifiées expérimentalement. Comme suggéré par Pepin dès 1991, nous explorons dans ce projet la thèse de l'incorporation du Xe dans les minéraux, sa concentration et son fractionnement isotopique associé. La section suivante en décrit les principales avancées des années 2000 à 2020.

2.5.3 Incorporation dans les silicates

L'incorporation dans les silicates est une hypothèse formulée dès 1980 par Podosek *et al.* comme solution au paradoxe du Xe. En effet la réactivité chimique entre le Xe et les silicates, dans des conditions de température et de pression modérées permettrait d'expliquer l'appauvrissement élémentaire et isotopique énigmatique de cet élément dans les atmosphères terrestre et martienne.

Ici nous appelons « conditions modérées » une gamme de température allant de 25 à 2000 °C et une gamme de pression allant de la pression ambiante à 40 GPa. Pour la Terre, ces conditions sont pertinentes pour la croûte et une partie du manteau supérieur. Pour Mars, cela correspond à une grande partie de son intérieur planétaire car on estime la pression maximale, en son centre, à environ 40 GPa (Fei et Bertka, 2005).

Xénon en trace et défauts Le système thermodynamique Xe-silicate interroge sur la capacité des réservoirs profonds à contenir du Xe et les autres gaz nobles et le cas échéant, sur leurs concentrations. Des expériences à $P \leq 10$ GPa ont été menées sur le système Xe-silicate, parfois avec ajout d'eau en quantité comparable à la masse de silicates.

En 2002, Sanloup *et al.* observent des indices d'interactions entre la silice SiO_2 et le Xe pour $1500 \leq T \leq 1750$ °C et $P = 2,14$ GPa. Ces preuves expérimentales proviennent de la spectroscopie Raman. En plus des pics habituels du quartz vers 125, 225 et 775 cm^{-1} , trois pics apparaissent suite au chauffage du système, à 356, 588, 814 cm^{-1} (voir Figure 2.15). Les deux premiers de ces pics sont cohérents avec deux modes de vibrations prédits par simulation en DFT par Kalinowski *et al.* (2014) pour la substitution Xe_{Si}^X dans SiO_2 fibreux avec des valeurs de 335 et 589 cm^{-1} . La teneur en Xe de l'échantillon est alors mesurée par analyse à la microsonde de Castaing. Elle est d'environ 4 $m\%$. Ce chiffre est considéré avec prudence car une partie du Xe peut être piégé sans liaison chimique avec SiO_2 , dans des bulles par exemple.

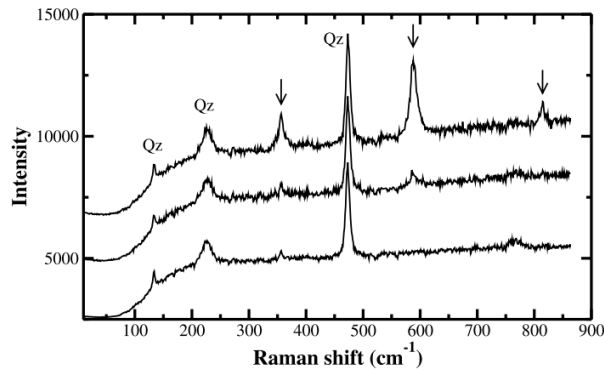


FIGURE 2.15 – Figure extraite de Sanloup *et al.* (2002). Spectre Raman d'un échantillon de SiO_2 chauffé entre 1500 et 1750°C sous 1,2 GPa en présence de Xe.

Trois ans plus tard, une expérience comparable a été menée sur le même système Xe- SiO_2 cette fois-ci, en utilisant la diffraction des rayons X (Sanloup *et al.*, 2005). La formation de siliciures de Pt (Pt étant utilisé comme matériau pour encapsuler l'échantillon) à haute température atteste de la réduction du Si et ce dans des quantités importantes. Pour expliquer la réduction du Si, l'oxydation du Xe est pour la première fois proposée. Sur la Figure 2.16, les zones au contraste clair à la géométrie irrégulière sont les domaines Pt-Si.

De plus, un échantillon synthétisé à une température de 2000°C et une pression de 10 GPa, montre à l'analyse à la microsonde de Castaing des bulles d'un diamètre inférieur ou égal au μm riches en Xe (voir Figure 2.16). Une observation similaire a été faite lors de l'implantation de Xe *in situ* dans un échantillon de verre en microscopie électronique à transmission (Mir *et al.*, 2018). Cette observation renseigne sur la localisation du Xe dans de tels échantillons. En situation de sur-saturation, le Xe est principalement contenu dans ces bulles micrométriques et mineurairement dans la structure cristalline. Cependant, comme lors de la précédente étude, des modifications du spectre Raman du Qz trempé aux conditions ambiantes sont attribuables à l'incorporation puis au départ de Xe dans la structure cristalline, laissant des lacunes dans le cristal (Sanloup *et al.*, 2005).

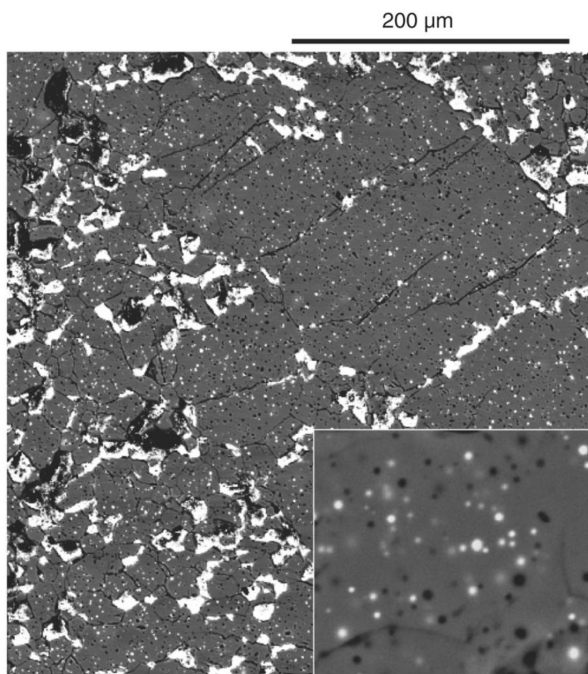


FIGURE 2.16 – Image extraite de Sanloup *et al.* (2005). Image d'un échantillon de SiO_2 chargé au Xe pur chauffé sous 10 GPa à 2000°C. Les cercle brillants sont des bulles de Xe. Leur taille est de l'ordre du μm . Les domaines Pt-Si (en blanc) ont une taille variant de 1 à 10 μm . L'encart est une image agrandie d'une zone sans Pt-Si.

Dernièrement, une expérience *in situ* de spectroscopie infrarouge a été réalisée sur un échantillon de quartz dopé en Xe porté à 1600°C et 2,7 GPa (Crépinson *et al.*, 2019). L'accord entre les nouvelles données de spectroscopie infrarouge, les anciennes données de diffraction X et la chimie computationnelle, utilisant la DFT, confirme la longueur de liaison Xe-O mesurée et prouve le caractère iono-covalent de celle-ci. Le Xe incorporé dans le quartz se situe à proximité immédiate

de deux atomes d'O. Les trois atomes sont presque alignés. Les atomes d'O sont distants du Xe d'une distance variant de 1,98 à 2,00 Å (voir Figure 2.17). Ces résultats sont cohérents avec les précédentes études théoriques prédisant une longueur de liaison Xe-O d'environ 2 Å (Probert, 2010) ou encore de 2,17 Å (Kalinowski *et al.*, 2014). Enfin la diffraction des rayons X montre une augmentation de 4,2 % du volume de la maille élémentaire. Cette variation de volume est cohérente avec la substitution d'un atome de Si par un atome de Xe (Xe_{Si}) car Xe est plus volumineux que Si dans un site cristallographique avec une coordinence comparable.

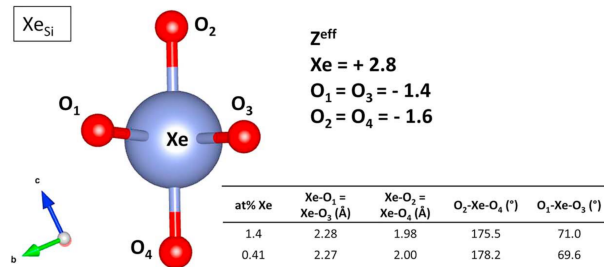


FIGURE 2.17 – Figure extraite de Crépisson *et al.* (2019). Résultat d'une simulation DFT montrant la structure locale du Xe incorporé dans le quartz par substitution Xe_{Si} .

Par ailleurs, une nouvelle phase a été identifiée par les auteurs. Cette phase Xe-SiO₂ montre un atome de Xe lié à quatre atomes d'O. Les calculs utilisant la DFT montrent que le mécanisme de substitution le plus favorable est la substitution $\text{Xe}_{\text{Si}}^{\times}$. En effet, lorsque cette substitution opère, la différence d'énergie calculée est quatre fois moindre que pour la substitution Xe_{O} ou l'insertion en site interstitiel Xe_{i} , +0,9 eV contre +4,6 eV et +4,6 eV, respectivement, à $P = 2,65$ GPa.

L'étude de Crépisson *et al.* (2019) confirme la piste de l'incorporation chimique du Xe comme solution au paradoxe du Xe. Cependant, les auteurs n'expliquent pas les implications de cette réactivité sur le fractionnement isotopique du Xe.

2.6 Conclusion

Les compositions élémentaire et isotopique du Xe sur Terre et sur Mars sont énigmatiques. C'est le seul gaz noble pour lequel la différence par rapport aux chondrites n'est à ce jour pas expliquée de manière univoque. De nombreuses hypothèses ont été formulées pour expliquer les disparités. La plupart ont été abandonnées pour leur manque de réalisme. C'est le cas de la porosité des corps parents, des glaces d'eau, de l'adsorption-désorption, des oxydes stœchiométriques ou des alliages métalliques. Depuis, l'hypothèse la plus représentée dans la littérature est l'échappement hydrodynamique (Zahnle *et al.*, 2019), assisté d'autres mécanismes comme ceux de la brume organique (Hébrard et Marty, 2014). Néanmoins, une autre explication demeure pertinente, celle de l'incorporation chimique du Xe dans les silicates sous pression (Pepin, 1991 ; Sanloup *et al.*, 2005 ; Crépisson *et al.*, 2019).

Longtemps négligée, l'hypothèse de l'incorporation du Xe dans les roches silicatées a été sous-estimée. Crépisson *et al.* (2018a ; 2019) mesurent expérimentalement une capacité de rétention du Xe par l'O1 et le Qz suffisante pour contenir le « Xe manquant » dans le manteau supérieur. Le recyclage permanent des gaz nobles par subduction assure l'approvisionnement du manteau en Xe atmosphérique (Holland et Ballentine, 2006). La prise en compte de la réactivité du Xe avec les silicates à pression et température modérées est indispensable à l'édification d'une théorie unifiée de la formation des atmosphères. La quantification de ce phénomène est l'objet du Chapitre 4. Le prochain chapitre décrit les méthodes et les minéraux utilisés dans ce projet.

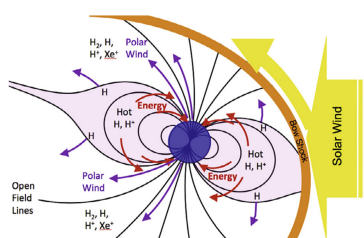
Résumé graphique du Chapitre 2

Paradoxe du Xe, comparaison planètes telluriques-chondrites:

- manque d'abondance en Xe sur la Terre et Mars,
- établissement progressif du fractionnement isotopique du Xe dans l'atmosphère terrestre (et possiblement martienne).

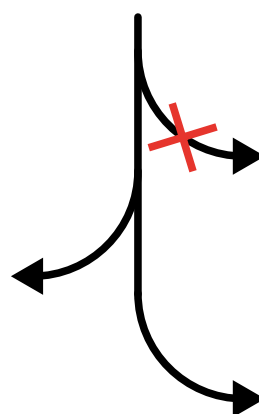
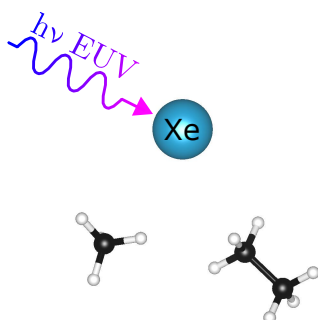
solutions proposées

Echappement hydrodynamique ?
(Zahnle *et al.*, 2019)



+

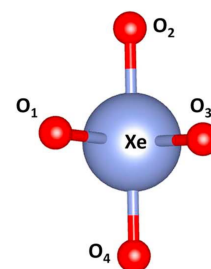
Brume organique ?
(Hébrard & Marty, 2014)



- Planétésimaux poreux,
- glaces d'eau,
- adsorption-désorption,
- oxydes stœchiométriques,
- alliages Fe-Ni.

Incorporation du Xe dans les silicates mantelliques ou crustaux ?

(Crépisson *et al.*, 2019)



Hypothèse explorée dans ce travail

Chapitre 3

Doper les matériaux en xénon et les caractériser

Ce chapitre décrit l'ensemble des minéraux, mélanges de poudres d'oxyde, équipements de synthèse et d'analyse utilisés dans ce projet de thèse. La préparation des échantillons est réalisée à l'institut de minéralogie, de physique des matériaux et de cosmochimie (IMPMC) UMR 7590 - Sorbonne Université/CNRS/MNHN/IRD. Toutes les mesures en spectrométrie de masse sont effectuées au Laboratoire de Physique des 2 infinis de Bordeaux (LP2i). Les analyses courantes sont pour la plupart menées sur le campus de la faculté de sciences et ingénierie de Sorbonne Université (FSI).

3.1 Compositions minérales utilisées

Dans ce travail nous utilisons deux minéraux largement répandus dans la lithosphère terrestre, un feldspath et une olivine (Figure 3.1).

Les feldspaths sont des tecto-silicates alumino-silicatés. Le degré de polymérisation est maximal ; les tétraèdres (SiO_4^{4-} et AlO_4^{5-}) ont tous leurs sommets en communs. Ce sont des constituants majeurs de la croûte continentale (Bonin et Moyen, 2011).

L'Ol est un constituant majeur du manteau supérieur terrestre. C'est un orthosilicate, qui à l'opposé des feldspaths, a un degré de polymérisation minimal des tétraèdres SiO_4^{4-} , ceux-ci ne partageant aucun de leurs sommets.

3.1.1 Sanidines

La sanidine est une forme de haute température de feldspath alcalin. Sa composition chimique est intermédiaire entre les pôles albite (Ab) et orthose (Or), les feldspaths purement sodique et potassique, de formule chimique $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ et KAlSi_3O_8 , respectivement. Ainsi, leur réactivité vis-à-vis du Xe a des implications notables sur les modèles de formation des atmosphères terrestre, et, par extension, des atmosphères des planètes telluriques. Les feldspaths cristallisent dans le système monoclinique dans le groupe d'espace C2/m. Les paramètres de maille de la sanidine Itrongay sont donnés dans le Tableau 3.1.

Les sanidines utilisées dans ce travail sont de deux provenances. La première provient de la collection de minéralogie de Sorbonne Université (SU). Par la suite, nous la mentionnerons sous l'appellation de « sanidine collection UPMC ». Sa composition, déterminée par analyse à la microsonde de Castaing est donnée dans le Tableau A.1 p.IV en annexes. La seconde sanidine provient d'un gisement malgache proche de la localité d'Itrongay. Ce minéral naturel sera par la suite désigné sous l'appellation de « sanidine Itrongay ». De même, sa composition est donnée dans le Tableau A.1 p.IV en annexes. Les analyses ont été réalisées dans le projet de thèse de Céline CRÉPISSON (Crépiçon, 2018), entre 2015 et 2018.

Dans le cadre de notre projet de recherche, ces deux sanidines ont été broyées manuellement dans un mortier en agate. La distribution en taille des poudres obtenues est présentée sur les Figures 3.2a et b. Cette distribution en taille a été générée automatiquement avec le logiciel

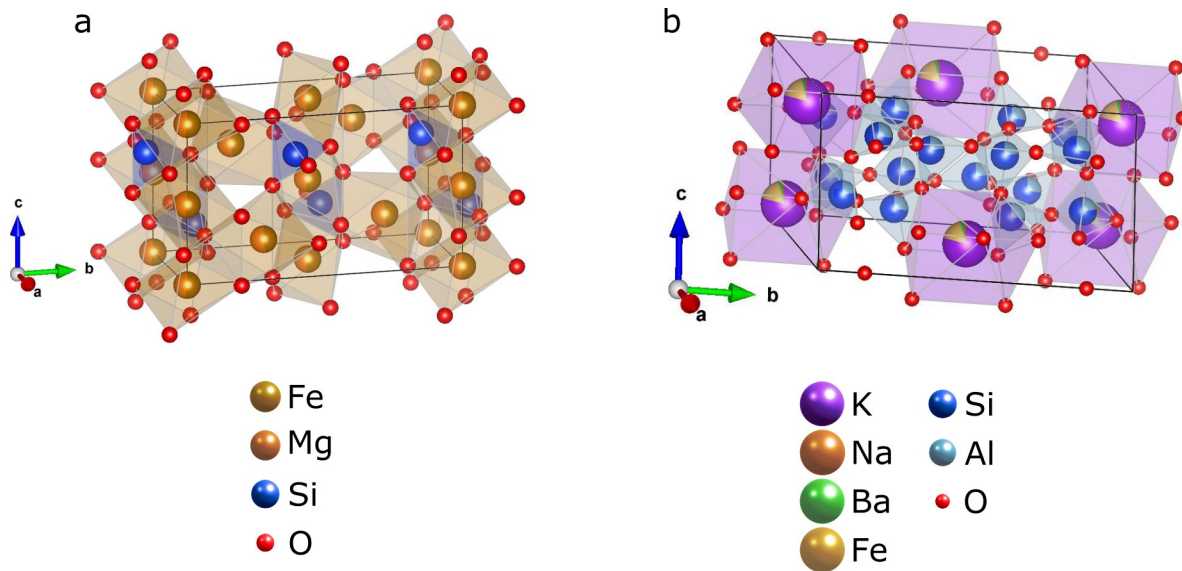


FIGURE 3.1 – Structure de a. l’Ol et b. de la Sa d’après la base de données ouverte de cristallographie (COD ; Vaitkus *et al.*, 2021).

ImageJ (Schneider *et al.*, 2012) sur plus de 2000 particules dans chaque cas. La procédure est détaillée à la page XLV (voir § Traitement d’image). Les images ayant fait l’objet de ce comptage automatique sont présentées sur la Figure C.1 p.XLVI en annexes.

3.1.2 Péridotite San Carlos

La péridotite San Carlos est un mélange de grains d’un diamètre d’environ 200 μm . Ces grains de couleur marron clair, jaune clair, vert foncé et noir sont des fragments d’orthopyroxène (Opx), d’olivine (Ol, $(\text{Mg},\text{Fe})_2\text{SiO}_4$), de clinopyroxène (Cpx) et de spinelle (Sp), respectivement. Les grains ont été triés par couleur (voir Figure A.1 p.XV en annexes) puis broyés au mortier manuel en agate.

Olivine

L’olivine San Carlos ($\text{Mg}_{1,76}\text{Fe}_{0,22}\text{Ni}_{0,01}\text{Si}_{1,01}\text{O}_4$, Prouteau *et al.*, 2001) a une couleur jaune clair en grains bruts. A l’issue du broyage, les grains ne sont pas homogènes en taille (distribution en taille des grains donnée dans la Figure 3.2c). L’image de MEB ayant fait l’objet d’un comptage et une mesure automatique des grains est donnée dans la Figure C.1 p.XLVI en annexes.

La composition chimique de ce minéral est donnée dans le Tableau A.1 p.IV en annexes (Prouteau *et al.*, 2001).

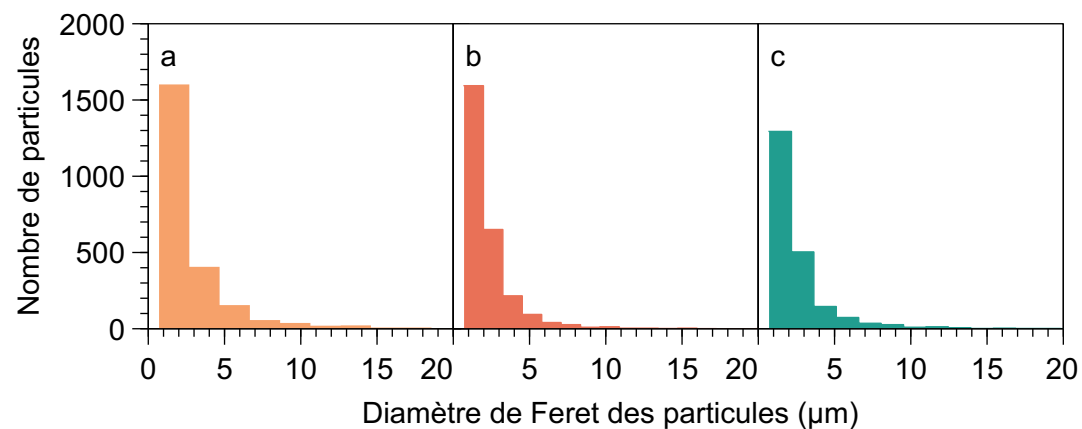


FIGURE 3.2 – Distribution en taille des grains des trois principaux minéraux naturels utilisés. Statistiques sur plus de 2000 grains de a. sanidine collection UPMC, b. sanidine Itrongay et c. olivine San Carlos. Le diamètre de Feret s'apparente à une mesure de diamètre équivalent d'une sphère.

Minéral	formule	P (GPa)	a (Å)	b	c	α (°)	β	γ	groupe d'espace	référence
sanidine	(K,Na)AlSi ₃ O ₈	0,000 1	8,5832	13,0076	7,1943	90	116,023	90	<i>C2/m</i>	Ackermann <i>et al.</i> (2004)
olivine	(Mg,Fe) ₂ SiO ₄	0,000 1	4,7631	10.2272	5.9944	90	90	90	<i>Pbnm</i>	Zha <i>et al.</i> (1998)
olivine	—	2,5	4.7415	0.1458	5.9589	90	90	90	<i>Pbnm</i>	Zha <i>et al.</i> (1998)

TABLEAU 3.1 – Paramètres cristallographique de la sanidine et de l'olivine.

3.1.3 Poudres synthétiques

La préparation d'échantillons artificiels est motivée par deux objectifs. Le premier, sur la base des résultats sur échantillons naturels, est d'obtenir une phase homogène et riche en Xe, sans bulles. Outre la confirmation de la formation d'oxydes de Xe dans des conditions de température et de pression modérées, la caractérisation de cette phase à la chimie exotique consolide une littérature encore parcimonieuse (Sanloup *et al.*, 2002 ; 2005 ; Britvin *et al.*, 2015 ; Crépisson *et al.*, 2019). Le deuxième objectif consiste à caractériser le comportement du Xe dans un substitut non-radioactif de UO_2 , CeO_2 (Miao *et al.*, 2014). Effectivement, le Xe étant un PF majoritaire de la fission de l'U (International Atomic Energy Agency - Nuclear Data Section, 2006), son relâchement détériore les pastilles de combustible nucléaire (Guillet *et al.*, 2008). Une phase à haute capacité en Xe permettrait de retarder la détérioration critique de la pastille, détérioration pour laquelle le combustible doit être ôté du cœur du réacteur, non à défaut d'atomes fissiles mais pour des raisons de sécurité. Ce thème est développé dans le chapitre 6.

Ainsi plusieurs mélanges de poudres d'oxyde ont été réalisés. Les paragraphes suivants décrivent leur préparation. Les poudres d'oxyde utilisées dans la préparation des mélanges 1, 1a, 2, 3, 3a et 3+P, font l'objet du Tableau A.10 p.XVIII en annexes. Les quantités de poudres d'oxyde utilisées pour préparer ces mélanges sont également données dans les Tableaux A.6, A.7, A.8 et A.9 p.XVII en annexes.

Sanidine synthétique

En cours de projet, un résultat intéressant a été obtenu avec un jeu de paramètres précis (voir Chapitre 6). Les analyses par spectrophotométrie des rayons X dispersive en énergie (anglicisme usuellement utilisé : *energy-dispersive X-ray spectroscopy*, EDX) de l'échantillon en question, PC224a, ont mené à des essais d'optimisation de la synthèse de phases homogènes et très riches en Xe.

La vocation de ce mélange est de reproduire la composition chimique exacte de domaines riches en Xe dans l'échantillon de sanidine collection UPMC (100% Xe, 1 100 °C, PC224a). L'analyse par EDX nous permet d'estimer en première approximation la composition de cette phase comme $\text{Na}_{0,36}\text{K}_{0,37}\text{Mg}_{0,01}\text{Ca}_{0,06}\text{Ti}_{0,06}\text{Mn}_{0,002}\text{Fe}_{0,13}\text{P}_{0,002}\text{Al}_{1,00}\text{Si}_{2,91}\text{O}_8\text{Xe}_{0,02}$. et d'en optimiser la synthèse. C'est l'objet du chapitre 6 de ce manuscrit.

Les poudres ont été ajoutées successivement dans un mortier en agate et broyées pendant un total de 100 minutes (1:40 h). Le broyage a été interrompu à $t = 30, 45, 60, 70, 80$ et 90 minutes pour un passage à l'étuve à 80°C. Ces interruptions furent nécessaires pour assécher le mélange de poudres qui se changeait en pâte au bout de quelques minutes d'écrasement. L'hygroscopie, voire la déliquescence de certains réactifs est probablement responsable de ce changement de texture progressif. En effet, l'hémipentoxyde de phosphore (P_2O_5) est deliquescent tandis que le superoxyde de potassium (KO_2) et l'oxyde de sodium (Na_2O) sont hygroscopiques.

L'hygroscopie et la déliquescence de KO_2 et P_2O_5 pourraient également être à l'origine d'une sous-estimation de l'erreur sur la masse pesée. En effet, P_2O_5 est capable de capter 19% de sa masse en eau (Smith et Diehl, 1962). On constate en pratique que 20 secondes à l'air suffisent à un prélèvement de poudre pour se transformer en liquide.

Les masses impliquées dans le mélange (voir Tableau A.6 p.XVI en annexes) permettent de calculer sa formule moyenne. En considérant 8 O, cela donne $\text{Na}_{0,34}\text{K}_{0,35}\text{Ca}_{0,05}\text{Mg}_{0,01}\text{P}_{0,002}\text{Al}_{0,93}\text{Ti}_{0,06}\text{Mn}_{0,01}\text{Fe}_{0,12}\text{Si}_{2,69}\text{O}_8$.

Sanidine synthétique homogénéisée

Le mélange précédemment décrit est chauffé à 1 500 °C pendant deux heures dans un creuset en Pt puis trempé. Le four utilisé est un *Nabertherm LHT 04/18*. Le verre récupéré est broyé pendant 60 minutes dans un mortier en agate.

Sanidine dopée au phosphore (P)

Les résultats de l'observation et de l'analyse chimique des zones riches en Xe de l'échantillon PC224a ont conduit au constat que le P est présent en plus grande quantité dans les zones riches en Xe que dans les autres (voir Chapitre 6).

Ainsi, en complément de l'essai de synthèse de la phase riche en Xe à partir de poudres d'oxyde (sanidine synthétique), nous étudions l'influence d'un enrichissement de la sanidine collection UPMC avec du P. Pour ce faire, le sanidine dopée au P est constitué de poudre de sanidine collection UPMC dopé uniquement en P_2O_5 (Tableau A.7). Cet ajout promeut le P d'élément-trace à constituant minoritaire. Sa teneur passe de moins de 0,1 à 1,5% pour un mélange parfaitement homogène. Les prélèvements de poudres ont été broyées dans un mortier en agate pendant 60 minutes. En considérant 8 O, la formule moyenne obtenue par mélange des réactifs est $Na_{0,42}K_{0,46}Ca_{0,04}Fe_{0,01}P_{0,02}Al_{1,41}Si_{2,64}O_8$.

Mélange CeO_2/SiO_2 équimolaire

Estevenon *et al.* (2019) ont décrit la préparation de composés stoechiométriques mixtes CeO_2-SiO_2 . Le cérium (Ce) est couramment utilisé comme substituant non-radioactif de U (Miao *et al.*, 2014). Les oxydes de ces deux éléments sont structurellement très proches (Tableau 3.2). Ainsi, le mélange CeO_2/SiO_2 équimolaire vise à produire un matériau mixte CeO_2-SiO_2 . Sa capacité à retenir le Xe sera à comparer directement avec la capacité de rétention en Xe de CeO_2 seul.

Minéral	formule	système cristallin	a (Å)	groupe d'espace	référence
pechblende	UO_2	cubique	5,4713($\pm 0,0001$)	$Fm-3m$	Leinders <i>et al.</i> (2015)
cérine	CeO_2	cubique	5,4070($\pm 0,0002$)	$Fm-3m$	Yashima <i>et al.</i> (2006)

TABLEAU 3.2 – Paramètres cristallographique de la pechblende et de la cérine.

Les masses de poudre de CeO_2 et SiO_2 (Tableau A.8) ont été broyées ensemble dans un mortier en agate pendant 60 minutes. En considérant 4 O, la formule moyenne obtenue par mélange des réactifs est $Ce_{1,0001}Si_{0,9999}O_4$.

Mélange CeO_2/SiO_2 équimolaire homogénéisé

Le mélange décrit dans la section précédente est chauffé dans un creuset en Pt à 1550°C pendant deux heures puis trempé dans l'eau de 1000°C à l'ambient. Le four utilisé est un *Nabertherm LHT 04/18*. Le solide gris-bleu récupéré est broyé pendant 60 minutes dans un mortier en agate.

3.2 Synthétiser sous haute pression et température

Les synthèses sous haute pression sont très couramment utilisées dans les études minéralogiques, chimiques et physiques de la matière condensée. En effet, la chimie et la physique de la matière condensée et des fluides se trouvent modifiées dans des conditions géologiques s'étendant des pression et température ambiantes (101 325 Pa et 0°C) jusqu'à 365 GPa (3,5 millions d'atmosphères) et 6000°C (Anzellini *et al.*, 2013), conditions régnant au centre de la Terre.

Les instruments permettant d'atteindre de telles pression et température sont des dispositifs statiques ou dynamiques. Le chauffage du milieu peut être résistif ou radiatif grâce à un dispositif d'amplification de la lumière par émission stimulée de radiation (*en. light amplification by stimulated emission of radiation, LASER*).

Les dispositifs de compression statique utilisent tous un ou plusieurs transformateurs de pression. Un transformateur de pression est un objet mécanique doté de deux surfaces, la première sur laquelle la force est exercée et la deuxième de laquelle la pression est appliquée à l'objet d'étude. Pour une démultiplication de la force, la première surface est nécessairement plus grande que

la seconde. Ainsi, les presses piston-cylindre, multi-enclumes et les cellules à enclumes de diamants utilisent tous des transformateurs de pression. Les dispositifs de compression statique sont cependant limités. Les presses piston-cylindres permettent d'atteindre des pressions de l'ordre de 5 GPa, les presses multi-enclumes de l'ordre de 25 GPa et les cellules à enclumes de diamant de l'ordre de 150 GPa en conditions standard. Cependant, des pressions bien plus élevées peuvent être atteintes en doublant les transformateurs de pression. A titre d'exemples, Yamazaki *et al.* (2014) augmentent la pression de leur échantillon jusqu'à environ 100 GPa en presse multi-enclume et Dubrovinsky *et al.* (2012) atteignent une pression d'environ 600 GPa en cellule à enclume de diamants. Les dispositifs de compression dynamique peuvent alors partiellement étendre le domaine de pression atteignable en laboratoire.

Dans ce travail, nous utiliserons une seule technique de compression, la compression en presse piston-cylindre. La description de ce dispositif expérimental est l'objet du § Presse piston-cylindre p.59.

3.2.1 Imposer l'environnement chimique

Que ce soit dans l'idée de reproduire des conditions physico-chimiques régnant dans les profondeurs de la Terre ou d'étudier le comportement de matériaux synthétiques sous contrainte, l'expérience de haute pression commence toujours par la sélection et la séquestration des réactifs. Dans le cas des presses dites « gros volume » (dont la presse piston-cylindre), une étape préliminaire consiste à séquestrer les réactifs dans une capsule. Cette capsule peut être constituée d'un matériaux métallique (platine, Pt, or, Au, ou alliage or-palladium, AuPd) ou inorganique (oxyde de magnésium, MgO, ou nitrure de bore, BN). Ici nous travaillerons exclusivement avec du Pt.

Le platine comme enceinte

Choix du métal Le matériau constituant l'enceinte du système doit être un compromis entre résistance, inertie chimique et facilité de mise en œuvre. En mécanique, la résistance est la capacité d'un matériau à résister à la rupture au grès des déformation plastiques (irréversibles). Dans notre cas, une rupture de l'enceinte entraînerait la fuite du gaz pressurisé et de fait, la modification des conditions chimiques du système. Cela compromettrait l'expérience. Au delà d'assurer un cloisonnement chimique sur l'extérieur, l'enceinte doit également être elle-même inerte chimiquement. Les parois de l'enceinte ne doivent pas réagir avec les réactifs du système que sont les minéraux, Kr, Xe, O₂ ou le diazote (N₂) contenu dans le gaz de synthèse (voir Tableau 3.3 pour la composition des gaz de synthèse). Enfin, comme nous le verrons dans le paragraphe suivant, la mise en œuvre de la capsule et sa fermeture étanche doivent être faciles.

Ainsi, ces exigences expérimentales nous mènent à choisir le Pt, métal ductile, résistant, inerte et fondant à 1770 °C à pression ambiante (Kavner et Jeanloz, 1998).

Mise en forme Le Pt est acheté sous forme de tube de diamètre $\varnothing=3,00$ mm et d'épaisseur 0,20 mm. Ce tube est d'abord débité en segments de 9,00 mm de hauteur (voir Figure 3.3a).

Après découpe, pour rectifier l'épaisseur du tube, on procède à un laminage à l'aide d'une goupille par roulage. A ce stade, le tube est homogène en épaisseur (Figure 3.3a).

Ensuite, le nettoyage des tubes est réalisé par chauffage à la flamme à l'aide d'un briquet chalumeau. Au plus chaud, le Pt rougeoie.

La première étape de déformation consiste à plier une extrémité du tube de 9,00 mm de hauteur de manière à former une étoile à trois branches fines (Figure 3.3b). Cette « étoile » est soudée de manière à rendre étanche cette extrémité du tube. La pointe de soudure est constituée d'un alliage tungstène-lanthane (WLa). Le poste de micro-soudure par point est un *Lampert PUK-U3* habituellement réglé en mode « Micro » avec un temps de décharge de 7 millisecondes et une puissance de 28%.

Ensuite la capsule est enfilée au bout d'une goupille de diamètre $\varnothing=2,59$ mm. L'ensemble est introduit dans un cylindre en carbure de tungstène (WC) de diamètre intérieur $\varnothing=3,1$ mm et de hauteur 30 mm au fond duquel est insérée une pastille de WC de diamètre $\varnothing=3,1$ mm et de

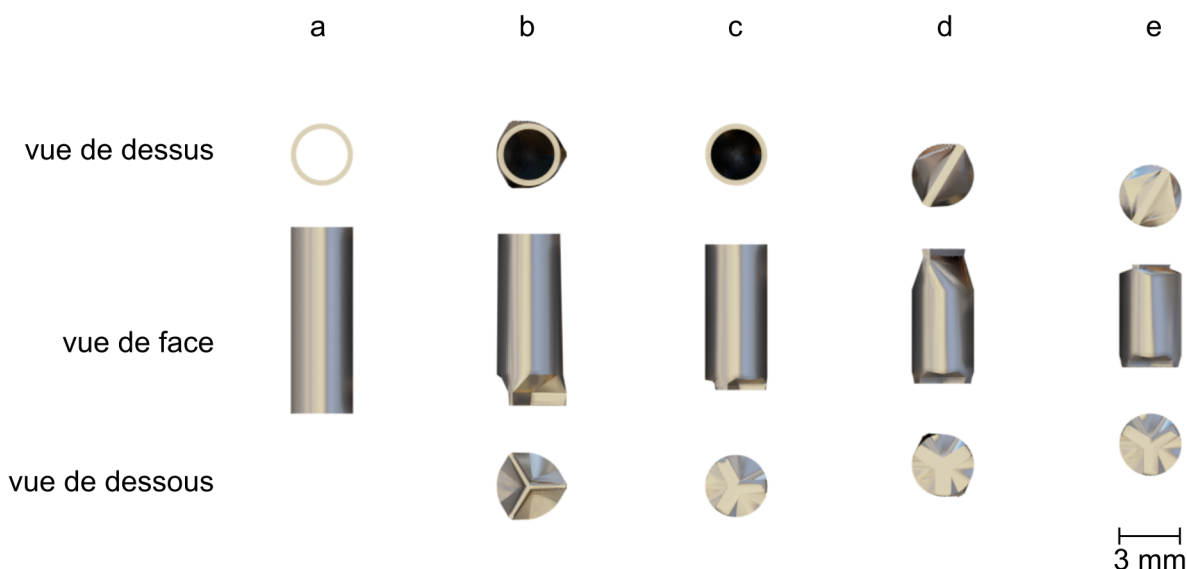


FIGURE 3.3 – Aspect de la capsule tout au long de sa mise en forme. a. tube de Pt de 9 mm de haut découpé d'un tube plus grand, b. tube plié en forme d'étoile à trois branches en une extrémité, c. étoile à trois branche soudée et emboutie, d. capsule chargée de poudre de réactif solide et de gaz soudée en sa deuxième extrémité et e. capsule chargée et étanche, écrasée, prête à introduire dans l'assemblage.

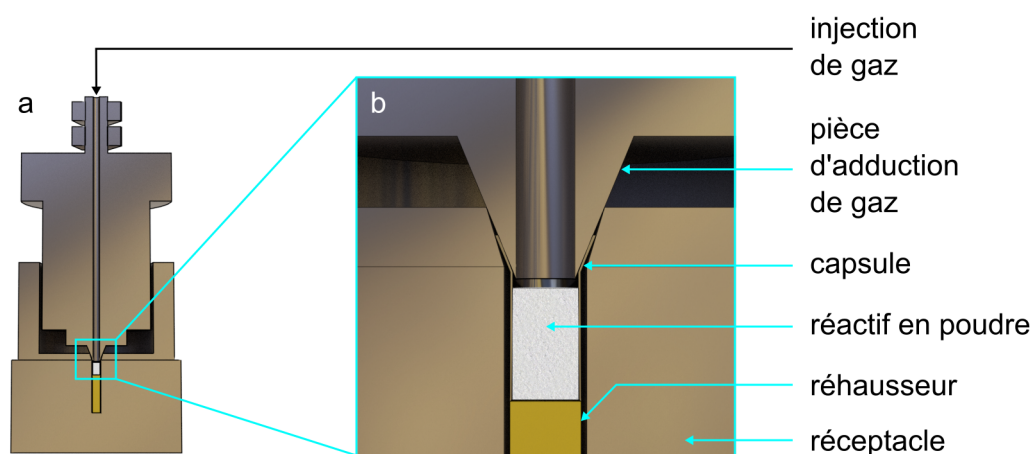


FIGURE 3.4 – a. vue en coupe du dispositif de chargement à gaz des capsules inspiré de Boettcher *et al.* (1989) avec une capsule en position de chargement, b. agrandissement sur le col de la capsule.

hauteur 3 mm. Le tout est comprimé à 25 bar. Le fond du tube, qui sera à partir de cette étape désigné sous le terme « capsule » est désormais plat comme le montre la Figure 3.3c.

Un test de fuite est mené sur chaque capsule. Ce test consiste en l'introduction du tube d'extension d'une bouteille de gaz dépoussiérant au fond de la capsule alors que celle-ci est à demi-immersée dans de l'eau.

Pesée et chargement en gaz pressurisé

Tout d'abord, un support en résine polymère empêchant les capsules de se renverser est pesé sur une balance de précision *Sartorius*[®] *CPA 1245* précise à 10^{-4} g. La hauteur d'une capsule est mesurée à l'aide d'un pied à coulisse *Mitutoyo*[®] *CD-15CP* précis à 10^{-2} mm. La poudre de réactif est introduite dans la capsule jusqu'à laisser une distance de $4,5 \pm 0,1$ mm entre le bord

Gaz	N ₂	O ₂	Kr	Xe	P _{bouteille} (bar)	P _{introduction} (bar)
100% Xe	0	0	0	100	25	12
1% Xe, Kr-air	78	20	1	1	135	135
1% Xe, Kr-N ₂	98	0	1	1	135	135
1‰ Xe, Kr-N ₂	100	0	0,1	0,1	135	135

TABLEAU 3.3 – Composition atomique (en n%) des gaz utilisés dans ce projet de recherche, pressions de bouteille et pression d'introduction.

haut de la capsule et la surface de la poudre tassée.

A ce stade, les parois intérieures de la capsule sont généralement recouvertes de grains de poudres. Ces grains empêchent la bonne fermeture de la capsule lors de l'étape suivante. Par conséquent les parois intérieures de la capsule sont nettoyées avec du film plastique translucide extensible *Parafilm*[®] M.

La capsule est ensuite introduite sur une goupille éleveuse dans un dispositif de chargement à gaz conçu par Boettcher *et al.* (1989 ; Figure 3.4a). Par serrage entre un réceptacle et une pièce d'adduction de gaz, la capsule est enserrée et connecté étanchéement au circuit de gaz pressurisé (Figure 3.4b). Le gaz est alors introduit par un détendeur. La composition des gaz, leur pression de bouteille et leur pression d'introduction sont présentées dans le Tableau 3.3.

L'ensemble serré est placé entre les mâchoires d'un étau. La vis de l'étau est serrée jusqu'à un angle calibré spécifiquement pour le serrage étanche de ce type de capsules. La pièce d'adduction de gaz est dévissée et le réceptacle ôté (avec force et perpendiculairement à l'étau). A l'aide d'une pince plate, le bord haut de la capsule est aplati parallèlement aux mâchoires de l'étau. Le bord haut passe ainsi d'une forme circulaire à une forme plate. La partie supérieure de la capsule est coupée à l'aide d'une pince coupante, horizontalement, à environ 1 mm au-dessus des mâchoires de l'étau. Enfin, le bord haut de la capsule, constitué de deux bords indiscernables, est soudé de la même manière que décrit dans le paragraphe précédent (Figure 3.3d).

La capsule est récupérée et pesée avec le morceau coupé sur le support en résine préalablement taré. La différence entre cette masse et la précédente indique la masse de gaz pressurisé contenu dans la capsule. Pour le Xe pur à 12 bar, l'augmentation de masse est en général de $0,0004 \pm 0,0001$ g. Cependant, cet indicateur n'est pas totalement fiable. En effet, nous avons constaté que la soudure peut éventuellement diminuer la masse de la capsule en éjectant des billes de Pt fondu. Ce phénomène se produit lorsque la décharge est trop intense. Pour conclure cet indicateur est apprécié lors des chargements de gaz mais les capsules ne satisfaisant pas l'augmentation de masse ne sont pas systématiquement mises au rebut.

La capsule est pesée puis déformée pour prendre la forme d'un cylindre le plus parfait possible.

Ensuite la capsule est comprimée dans la direction de son axe de rotation. Tout d'abord, une pastille de WC de diamètre $\varnothing=3,1$ mm et de hauteur 3 mm est placée au fond du trou du cylindre de WC de diamètre intérieur $\varnothing=3,1$ mm et de hauteur 30 mm. La capsule est introduite, étoile vers le haut, dans le cylindre.

Une goupille en WC de diamètre $\varnothing=3,1$ mm et de hauteur 20 mm est introduite par le haut du cylindre. La capsule est ainsi entourée par la pastille, le cylindre et la goupille. Une pression de 21 bar est appliquée dans la direction de l'axe de rotation du cylindre à l'aide d'une pompe manuelle *Enerpac*[®]. A ce stade, la capsule est un cylindre de diamètre $\varnothing 3,1$ mm et d'une hauteur d'environ 5 mm. La Figure 3.3e en montre l'aspect.

La préparation des capsules est un processus comprenant de multiples étapes et pesées régulières. Le mauvais déroulement de l'une de ces étapes corrompt la conformité de la capsule. Au total on observe qu'environ une capsule sur deux subit une rupture d'étanchéité. Les indices indiquant de telles fuites sont les pertes de masses, les morceaux de Pt arrachés lors de l'ultime déformation et les renforcements vers l'intérieur de la capsule à l'issue de l'écrasement sous 21 bar. Finalement les capsules sont sélectionnées pour l'étape de chauffage sous compression selon deux critères, la plus grande stabilité des masses au cours des étapes de préparation et l'aspect lisse laissant observer le moins d'aspérités et de plis. Toutefois, des capsules apparemment dépourvues d'indices de fuites ont tout de même fui au vu des analyses.

Pour conclure, la séquestration des échantillons de minéraux ou synthétiques est assurée par une capsule en Pt hermétique. Les capsules ont toujours un diamètre de $\varnothing=3,1$ mm et une hauteur d'environ 5 mm. La partie suivante décrit le matériel utilisé et le déroulement du chauffage sous compression.

3.2.2 Imposer les conditions physiques, chauffage sous compression

Le chauffage sous compression permet dans ce travail d'atteindre les conditions de stabilité de phases dans lesquelles le Xe est associé aux silicates. Ces conditions sont de l'ordre du GPa et du millier de °C. Elles correspondent aux conditions régnant dans les premières dizaines de kilomètres sous la surface de la Terre (voir chapitre 2) et dans l'environnement des bulles de PF gazeux dans les combustibles nucléaires à taux de combustion avancé (voir chapitre 6).

Dans cette section seront décrits l'assemblage tri-couche servant de four, la plaque de compression et la presse utilisés dans ce projet de recherche.

Assemblage tri-couche

Les capsules sont introduites par paires dans un assemblage tri-couche de $\varnothing=10$ mm de diamètre et d'une hauteur de 32 mm fourni par *Ceramics Substrate (Newport, Royaume-Uni)*. Les trois couches concentriques sont constituées de graphite, de pyrex et d'oxyde de magnésium (MgO), respectivement. La couche en graphite sert de chauffage résistif alors que les couches externes, en pyrex et en MgO servent d'isolants thermiques et électriques. Les Figures 3.5a et 3.5b montrent des vues entière et en coupe de cet assemblage. Dans un souci de clarté, la désignation de chacune des parties de l'assemblage n'est écrit qu'une fois, pour la Figure 3.5d.

L'introduction des capsules par paire dans l'assemblage est sujette à un protocole systématique. Une vue entière et une vue en coupe de l'assemblage complété sont représentées sur la Figure 3.5c et 3.5d. D'abord, un barreau de MgO est introduit dans l'assemblage. Ensuite, une spatule de MgO déshydraté (par chauffage à 1 000 °C pendant 60 minutes) est introduite par le haut à l'aide d'un entonnoir en papier. La première capsule est introduite avec l'étoile à trois branches vers le haut. Une spatule de MgO est à nouveau introduite. L'ensemble est tassé avec une goupille en acier inoxydable de diamètre $\varnothing=3,1$ mm. A ce stade, le MgO doit totalement recouvrir la première capsule. Une nouvelle introduction d'une spatule de MgO précède l'insertion de la deuxième capsule. Cette fois-ci, l'étoile à trois branches est orientée vers le bas. Cette position, face-à-face pour les parties étoilées, est volontaire. En effet, les extrémités étoilées des capsules sont les plus denses, les plus rigides et les plus solides. En les opposant lors du chauffage sous compression, la probabilité de rupture d'étanchéité par interpénétration et déchirement mutuel des capsules diminue. Une dernière quantité de MgO déshydraté est ajoutée jusqu'à l'ensevelissement complet de la deuxième capsule. Par différence entre la longueur totale et la longueur dépassant de la goupille introduite dans l'assemblage, la hauteur de l'espace restant dans l'assemblage est mesurée. Cette hauteur doit à ce stade être égale à 10,5 mm. Une pastille en alumine (Al_2O_3) est introduite et enfoncée jusqu'au contact avec la précédente couche de MgO. Cette pastille garantit la séparation physique du métal du thermocouple et de la capsule supérieure ainsi que la tenue mécanique de l'ensemble. Le thermocouple mesurant une tension, le contact avec le Pt de la capsule fausserait la lecture. Enfin, un tube en MgO est introduit par le haut. Ce tube permet au thermocouple d'atteindre le centre de l'assemblage.

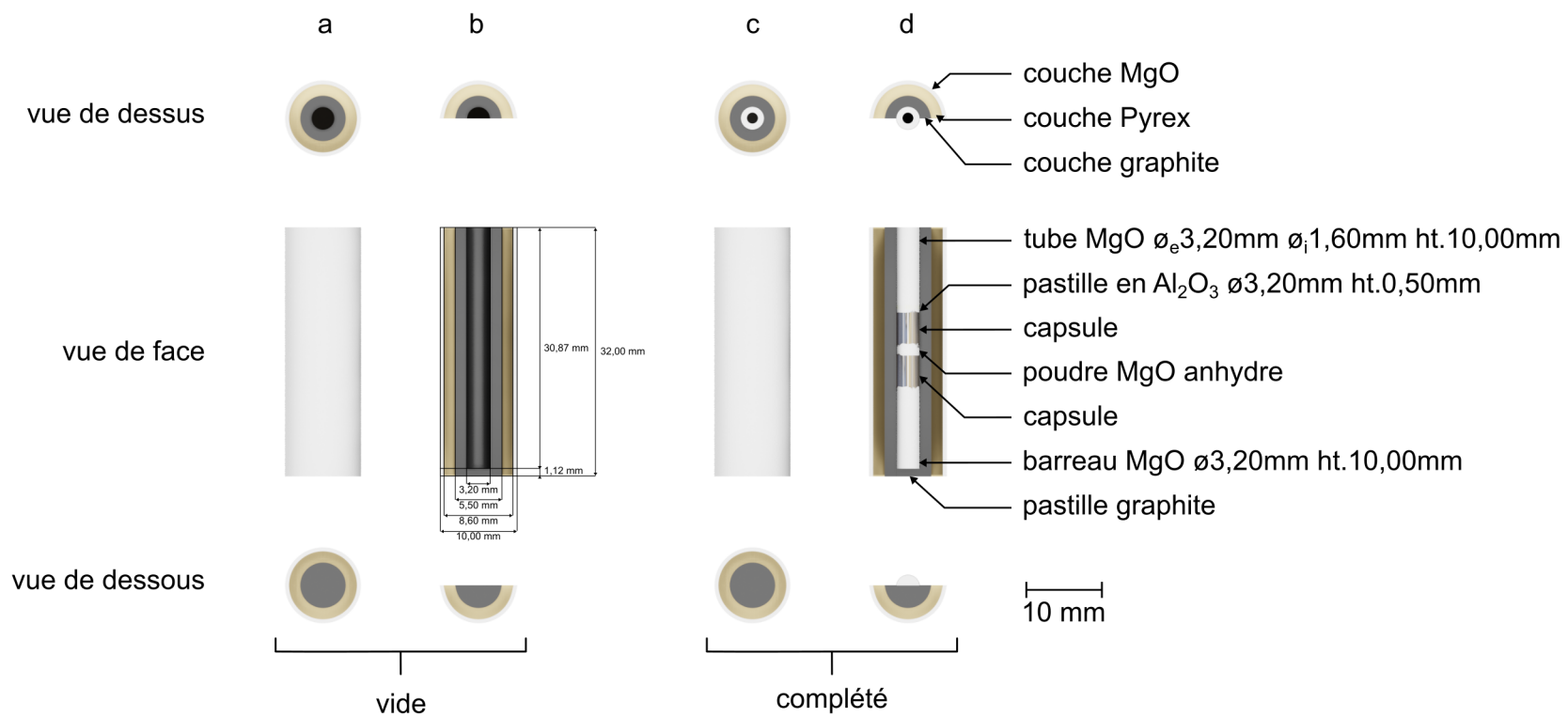


FIGURE 3.5 – Vues du dessus, de face et du dessous de l'assemblage vide (a et b) et complété (c et d). a, b. assemblage vide, c, d. assemblage complété.

Thermocouple

Le chauffage sous compression est dirigé par une alimentation automatique contrôlant la température. Ainsi, nous avons besoin d'un moyen fiable de mesurer la température régnant au centre de l'assemblage. Pour ce faire, un thermocouple dans une gaine d' Al_2O_3 est préparé.

La gaine d' Al_2O_3 est un tube doublement percé de diamètre $\varnothing=1,58$ mm et d'une hauteur de 45 mm. L'une des extrémités de ce tube est fraisée à l'aide d'un embout de fraisage monté sur un outil multi-fonction *Dremel*[®] 4000. La cavité créée relie les deux trous du tube. Il est prévu pour accueillir un entrecroisement des deux fils constituant le thermocouple (section $\varnothing 0,125$ mm ; alliages tungstène (W)/rhénium (Re) 74/26 et W/Re 95/5).

Presse piston-cylindre

L'assemblage complet est soumis à des conditions de pression et de température de 1 à 4 GPa et de 800 à 1 400 °C. Pour ce faire, une *presse rapide piston-cylindre Depth of the Earth*TM est utilisée (voir Figure 3.6b). La pression est appliquée à l'aide d'une pompe manuelle *Enerpac*[®] P392. La température est quant à elle automatiquement contrôlée par une *unité de contrôle de la température Depth of the Earth*TM. Cette section décrit le protocole de mise en place du système et de récupération des capsules au terme du chauffage sous compression.

Sous-ensemble plateforme, assemblage et thermocouple Comme le montre la Figure 3.6a, la plateforme basse est traversée par la gaine d' Al_2O_3 contenant le thermocouple. Les fils sont immobilisés dans la fente à l'aide de pâte à modeler *Crayola n°57-0312-0-200*. La gaine d' Al_2O_3 est enfilée dans la plateforme de base. Cette plateforme est un cylindre percé d'acier entouré d'un tube de pyrophyllite. Deux disques percés de polyétheréthercétone (*en. polyether ether ketone, PEEK*) sont enfilés sur la plateforme de base en guise d'isolant électrique. Vient par le dessus, tête en bas, l'assemblage contenant les capsules. Cet ensemble est prêt pour l'introduction dans la plaque de compression.

Plaque de compression La plaque de compression est constituée d'un cylindre en WC (voir Figure 3.6a). Ce cylindre percé de WC est entouré d'un cylindre en acier. Le tout est refroidi par des échangeurs thermique à eau plaqués au-dessus et en-dessous des parties métalliques (voir Figure 3.6a).

Le piston en WC est introduit par le haut. Le disque percé en acier sertit le barreau de WC à l'une de ses extrémité. Nous appellerons cette extrémité le « haut du piston ». Une fois le piston introduit, « le chapeau », un disque de WC sertit dans un tube d'acier, est posé sur celui-ci. Il entoure complètement le disque d'acier du piston. L'ensemble est prêt pour la compression. Le tout est posé sur l'enclume basse de la presse. La plaque s'élève par pompage manuel. La compression progresse au rythme de 100 psi.min⁻¹ (environ 0,7 mégapascal (MPa) par minute). Le manomètre relié à la pompe indique la pression régnant dans le vérin. La pression maximum atteinte avec notre matériel est 3 500 psi, soit 3,8 GPa dans la plaque de compression.

Chauffage automatisé L'*unité de contrôle de la température Depth of the Earth*TM est reliée à un débitmètre monté sur le système de refroidissement de la presse. La circulation d'eau, à raison de 60 à 120 L.min⁻¹, conditionne l'alimentation électrique de l'unité. Une fois en fonctionnement, l'unité impose au système une température comprise entre T_a et 1 800 °C. La température maximale est atteinte à l'issue d'une rampe de température dont la durée est réglable. Habituellement nous la réglons de manière à augmenter la température de 100 °C.min⁻¹.

À l'issue de la durée imposée, l'unité de contrôle coupe le courant. La température atteint de nouveau T_a en 3 minutes environ. La pompe alimentant en eau le circuit de refroidissement est mise à l'arrêt.

Décompression et récupération des capsules Après la coupure du courant, la vanne principale de la pompe manuelle est faiblement ouverte vers l'extérieur. Cette opération génère une fuite. Le système décompresse lentement. Le rythme ciblé est de -100 psi.min⁻¹.

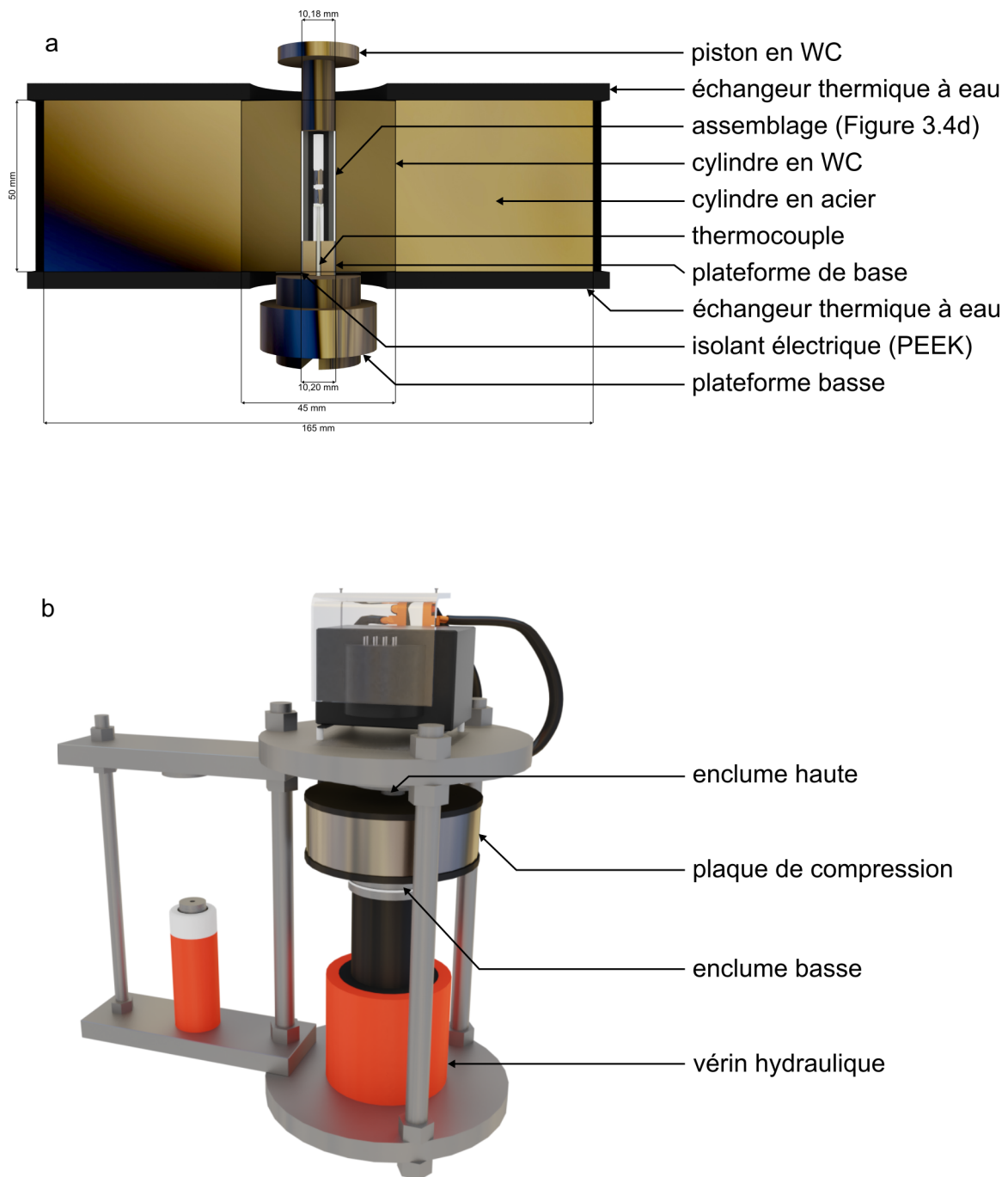


FIGURE 3.6 – a. vue en coupe de l'assemblage inséré dans la plaque de compression et enserré entre le piston et la plateforme basse et b. représentation simplifiée de la *presse rapide piston-cylindre Depth of the EarthTM* en configuration de chauffage sous compression.

Ensuite, la plaque est posée sur une paire de rails et placée dans la zone d'extraction de la presse rapide.

3.3 Observation et caractérisation des échantillons

Après avoir subi le chauffage sous compression les capsules sont récupérées, mesurées, pesées, ouvertes et pesées de nouveau. La variation de masse avant et après ouverture donne un indice sur la survenue d'une rupture d'étanchéité pendant le chauffage sous compression. En effet, une perte de masse d'environ 1 mg laisse à penser que le gaz pressurisé était présent jusqu'à l'ouverture de la capsule. Néanmoins, cet indicateur n'est pas fiable car une telle perte de masse pourrait également être la conséquence de l'éjection ou de la chute d'un morceau de Pt. En revanche, l'invariance de la masse avant et après ouverture est un indice plus fiable quant à la rupture d'étanchéité de la capsule pendant l'expérience. **Toutefois, les seuls indicateurs fiables de réussite ou d'échec de l'expérience sont les observations et analyses sur les échantillons extraits des capsules.**

La spectrométrie de masse permet de mesurer la quantité de Xe résiduel dans la capsule. En effet, un outil spécifique a été développé pour percer les capsules sous vide et d'analyser consécutivement le gaz en émanant. De plus, la fusion totale d'un fragment d'échantillon par laser de puissance permet de déterminer la quantité de gaz contenue dans le minéral. Les gaz utilisés lors des synthèses sont entre 10^4 et 10^7 fois plus riches en Xe que l'air. De fait, aucun doute n'est possible lorsque du Xe est mesuré en quantités satisfaisantes dans les échantillons. Surenchérissons, le spectromètre de masse utilisé dans ce travail ne détecte pas le Xe lorsque la capsule n'a pas été chargée en gaz de synthèse.

Par ailleurs, l'imagerie MEB nous permet parfois de conclure quant au succès ou à l'échec du chargement d'une capsule en Xe pur. En effet, ce type de chargement mène souvent, dans les minéraux que nous étudions, à l'apparition de bulles de gaz. L'image produite par le détecteur d'électrons rétro-diffusés sélectif en angle (AsB)¹ affiche ces bulles en nette surbrillance dans le cas de bulles de Xe par rapport au reste du minéral. Nous y reviendrons dans le Chapitre 6. Au contraire, si le contenu des cavités est un gaz de numéro atomique moyen plus bas, les projections des bulles apparaissent plus sombres sur l'image.

Cette partie décrit les techniques d'observation et d'analyse des échantillons. La préparation des échantillons pour la microscopie électronique et l'analyse à la microsonde de Castaing est détaillée dans la section C.1 p.XLV en annexes.

3.3.1 Microscopie électronique à balayage

Deux microscopes électroniques à balayage sont utilisés dans ce travail. Le premier est un *MEB-FEG Zeiss Ultra55* de la plate-forme de microscopie électronique de l'IMPMC. La tension est réglable entre 100 V et 30 kV. La résolution d'image est de 1,1 nm à 20 kV et de 2,5 nm à 1 kV. Le courant de sonde est réglable entre 4 pA et 20 nA. Il est notamment équipé d'un détecteur de type Everhart Thornley pour produire des images à partir des électrons secondaires (détecteur d'électrons secondaires (*en. secondary electron detector, SE2*)), d'un détecteur 4 quadrants pour produire une image à partir des électrons rétrodiffusés haute tension (AsB), de deux microanalyseurs EDX *Bruker QUANTAX* d'une résolution de 123 eV sur manganèse (Mn) avec les logiciels Esprit, Hypermap et HSQuant. Ces trois détecteurs seront utilisés et présentés dans ce travail (voir Tableau 3.4). Le fonctionnement de ces détecteurs est détaillé dans la section § C.2 p.XLVII en annexes.

Le second microscope électronique à balayage utilisé est le *ZEISS Supra 55 VP* de la plate-forme MEB *Ecce Terra* - Observatoire des Sciences de l'Univers SU-INSU. Sa résolution maximale est de 1 nm. Il est également équipé d'un SE2 de type Everhart-Thornley, d'un détecteur AsB et d'un détecteur de EDX *BRUKER QUAD* à quatre cristaux *Silicon Drift Detector*. De même,

1. fonctionnement détaillé p.XLVII en annexes.

Détecteur	nom complet	particules détectées	interprétation
AsB	détecteur d'électrons rétrodiffusés sélectif en angle	électrons secondaires	densité atomique moyenne
SE2	détecteur d'électrons secondaires	électrons secondaires	relief
EDX	spectrophotomètre de rayons X dispersif en énergie	photons X	semi-quantification chimique
VPSE	détecteur d'électrons secondaires en vide partiel	photons	brillance, topographie

TABLEAU 3.4 – Détecteurs utilisés en MEB.

ces trois détecteurs seront systématiquement utilisés lors de nos analyses et font l'objet d'un descriptif plus détaillé dans les paragraphes suivants (et résumé dans le Tableau 3.4). Ce microscope est également équipé d'un détecteur d'électrons secondaires en vide partiel (VPSE). C'est un photomultiplicateur. Il est dans notre étude détourné de son cadre d'utilisation nominal (nous utilisons toujours un vide secondaire) et permet de distinguer les minéraux de l'échantillon en fonction de leur brillance.

3.3.2 Microsonde de Castaing

L'analyse à la microsonde de Castaing est une technique comparable à l'EDX. La différence entre ces deux techniques tient au type de détecteur utilisé pour compter les photons X. Là où l'EDX discrimine en énergie, l'analyse à la microsonde de Castaing discrimine les photons X en fonction de leur longueur d'onde. Dès lors, plusieurs spectrophotomètres à proximité de l'échantillon sont utilisés en parallèle à l'analyse des photons X émis. Les faisceaux de rayons X sont diffractés par un monocristal dans chaque spectrophotomètre. La microsonde de Castaing de la plateforme Camparis d'Ecce Terra - Observatoire des Sciences de l'Univers SU-INSU est un *CAMECA SX-Five* équipé de 5 détecteurs dispersifs en longueur d'onde et 1 détecteur dispersif en énergie. Les désignations des cristaux utilisés dans chaque spectromètre (colonne « spec. n° ») sont présents dans la colonne « crist. diff. » du Tableau C.3 p.XLIX en annexes.

L'analyse à la microsonde de Castaing est plus précise que l'EDX. En effet le constructeur du SX-Five lui prête une reproductibilité à 1%. L'EDX est quant à elle qualifiée de méthode semi-quantitative.

Pour quantifier les éléments présents dans les échantillons, l'analyse à la microsonde de Castaing nécessite des mesures préalables sur standards dont la teneur en l'élément calibré est précisément connue. Ainsi, pour l'analyse de la sanidine collection UPMC, la liste des standards, leur composition et les conditions de mesures pour ceux-ci sont présentées dans les Tableaux C.2 et C.3 p.XLIX en annexes. Les transitions électroniques utilisées pour trouver et quantifier les éléments sont listées dans le Tableau C.3 p.XLIX en annexes.

L'abondance élémentaire du Xe et du Kr est déterminée à l'aide de la technique expliquée par Montana *et al.* (1993). Dans leurs travaux, les auteurs effectuent une régression linéaire par la méthode des moindres carrés sur le signal de calibration normalisé à l'élément pur des éléments dont le numéro atomique est adjacent au Xe, le tellure (Te), l'iode (I), le césium (Cs) et le barium (Ba). Constatant une reproductibilité satisfaisante dans cette modélisation, ils concluent que cette méthode est fiable. Nous nous inspirons de ces résultats dans notre travail. Pour la quantification du Xe et du Kr, nous utiliserons des standards en éléments dont le numéro ato-

mique est proche, l'iode (I) et le rubidium (Rb).

3.3.3 Analyses en spectrométrie de masse au LP2i

Description des spectromètres

La spectrométrie de masse est une technique analytique destructive par laquelle tout ou partie de l'échantillon est vaporisée puis ionisée. Les ions sont séparés en fonction de leur masse et acheminés vers un détecteur qui mesure le signal électrique généré par ces ions (Menet, 2011).

Nos mesures en spectrométrie de masse sont réalisées sur la plateforme interdisciplinaire d'analyse des gaz rares en Aquitaine (PIAGARA). Cette plateforme regroupe 4 spectromètres de masse dont deux à analyse monocanal à secteur magnétiques, utilisés dans ce travail. Ils sont désignés sous les dénominations « spectromètre « n°1 » » et « spectromètre « n°2 » ». Un réseau de tuyaux et de vannes *Swagelok SS-4H-TW (Solon, Ohio, USA)* ou *VACGEN intégralement en métal DN19CF (Hailsham, Royaume-Uni)* sous ultra-vide est utilisé pour traiter et acheminer les gaz ($<10^{-7}$ Pa, mesurée par des manomètres *INFICON AG Li-9496 Balzers CDG025D-S*, précis à 0,25% sur la gamme de pression mesurée). Les connections entre les éléments sont assurées par des raccords de standard *ConFlat®*. Le vide est maintenu par des pompes primaires *Edwards nXDS10iR (Burgess Hill, Royaume-Uni)*, turbo-moléculaires *Oerlikon Leybold Vacuum Turbo Vac 151, (Cologne, Allemagne)* et ioniques *Vinci Technologies Meca2000 PID 50 N (Nanterre, France)* réparties en différents points. Le spectromètre de masse utilisé est un modèle 1202 de *VG Micromass 12* (Figure 3.7b) à secteur magnétique d'une déflexion de 60° et d'un rayon de 12 cm. La source d'électrons est de type Nier. Le détecteur est un multiplicateur d'électrons de type cuivre-béryllium (CuBe), associé à un picoampèremètre *Keithley 6485/E*.

Gaz de référence

Les mesures effectuées sur les échantillons sont systématiquement comparées avec celles effectuées sur les gaz de références, c'est-à-dire les gaz commerciaux utilisés pour charger les capsules lors des synthèses (compositions données dans le Tableau 3.3 p.56). Les prélèvements de ces gaz commerciaux ont été effectués au début du projet. Pour ce faire, un duo de vannes *Swagelok SS-4H-TW* est ouverte d'un côté, la bouteille de gaz commerciale est ouverte en direction de l'entrée de la double vanne. Après cinq secondes de balayage, la double vanne est refermée. Elle est alors branchée sur le réseau ultravide de PIAGARA et le prélèvement est détendu vers des ballons d'environ 1 L préalablement pompés. De ces réservoirs sont prélevées des fractions représentant environ un millième de leur capacité. Ces fractions servent typiquement de prélèvement pour l'analyse du gaz de référence.

Préparation de l'échantillon pour l'analyse

La préparation de l'échantillon (en un ou plusieurs fragments) commence par une pesée. Une microbalance automatique *CAHN/Ventron 21* précise à 1 m% et sensible jusqu'à 10^{-7} g est préférentiellement utilisée. Cependant, si la masse de l'échantillon est de l'ordre du mg, une balance *Mettler-Toledo® ME204* précise à 10^{-4} g, peut être utilisée. Ensuite, le ou les fragments sont disposés dans un creuset en tantale (Ta). Ce creuset est à l'intérieur d'un raccord de diamètre nominal (DN) $\varnothing=40$ mm accessible par retrait d'un hublot de verre, c'est la chambre de fusion (visible sur la Figure 3.7a). Comme pour chacune des connections *ConFlat®*, le hublot est étanchement clôt par pincement d'un joint de cuivre (Cu) entre deux couteaux en inox.

Au terme d'une nuit de pompage, le vide dans la chambre de fusion est de l'ordre de 10^{-8} mbar. Le laser de guidage du laser de puissance ainsi que celui d'un pyromètre *Raytek MM2MHVF1L* (450 - 2000 °C) sont centrés sur l'échantillon. Le laser de puissance est un laser à diode *LuOcean M2 multimode diode laser (Lumics GmbH, Berlin, Allemagne)*, source monochromatique de longueur d'onde $\lambda = 933 \pm 10$ nm, avec une puissance comprise entre 0 et 650 W. Sa tension est progressivement augmentée par une interface LabView dédiée (Horlait *et al.*, 2021). Des images

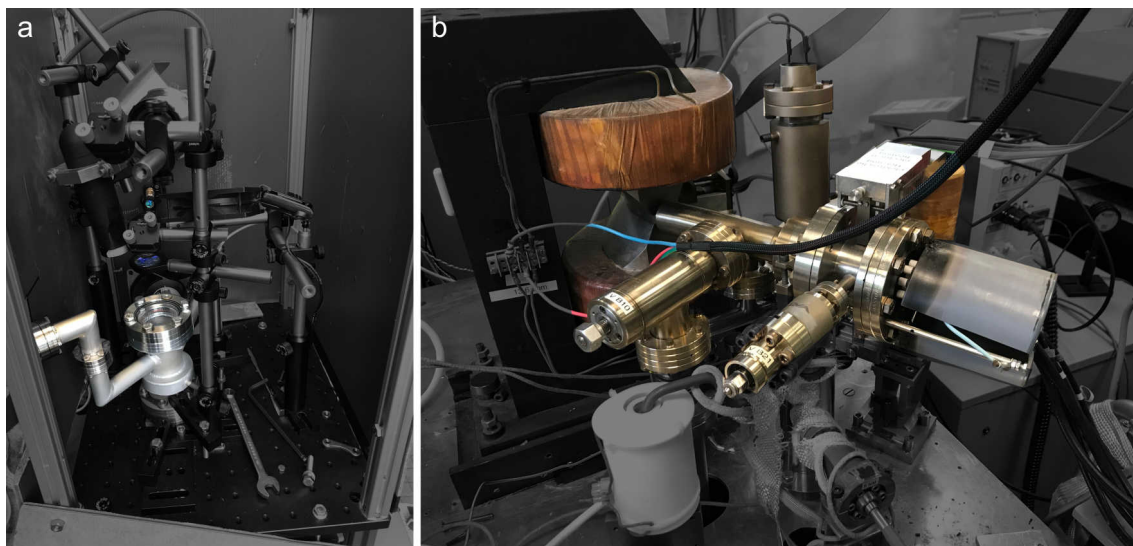


FIGURE 3.7 – Matériel utilisé en spectrométrie de masse au LP2i. a. chambre de fusion laser des échantillons, b. spectromètre « n°2 » modèle 1202 de VG Micromass 12.

sont capturées par une caméra au cours de la montée en température. Lorsque l'échantillon prend une forme sphéroïde caractéristique de la formation d'un liquide visqueux (verre), tout en en libérant des bulles, la tension du laser est maintenue à sa valeur pendant environ 30 secondes. La diminution de la tension est progressive (quelques dizaines de secondes).

Purification

Que le gaz ait été obtenu à partir de l'échantillon ou d'un prélèvement de gaz référence, celui-ci subit les traitements et analyses décrits dans les paragraphes suivants.

Le gaz est introduit dans un réseau de tuyauteries et de vannes dans lesquels la pression est de l'ordre de quelques 10^{-7} Pa. Plusieurs purificateurs *SORB-AC[®]* (*SAES Getter, Lainate, Italie*) et pièges « getters » à base d'éponges de titane (Ti) maintenues entre 300 et 600 °C sont connectés et ouverts le long du parcours. Ils servent à soustraire du gaz à analyser les espèces réactives comme N_2 , O_2 , H_2O et CO_2 pour ne citer que les principaux.

Les polluants les plus problématiques pour l'analyse de Kr et Xe sont les hydrocarbures. On le comprend notamment lors de la détermination du $\delta(Kr)$. Les signaux des ions $^{78}Kr^+$ ($M_{78Kr} = 77,92 \text{ g.mol}^{-1}$) et benzène⁺ (C_6H_6^+ ; $M_{\text{C}_6\text{H}_6} = 78,11 \text{ g.mol}^{-1}$) génèrent des pics se chevauchant avec le spectromètre de masse utilisé. Le même problème apparaît avec le naphthalène autour de la masse de l'isotope ^{128}Xe . Par ailleurs, une interférence entre les ions ^{80}Kr et $^{40}Ar_2^+$ peut perturber l'analyse isotopique du Kr (Dahler *et al.*, 1962). Cependant, le fort enrichissement en seuls Kr et Xe dans les gaz de chargement ($\times 10^3$ minimum) limitent fortement cette dernière perturbation.

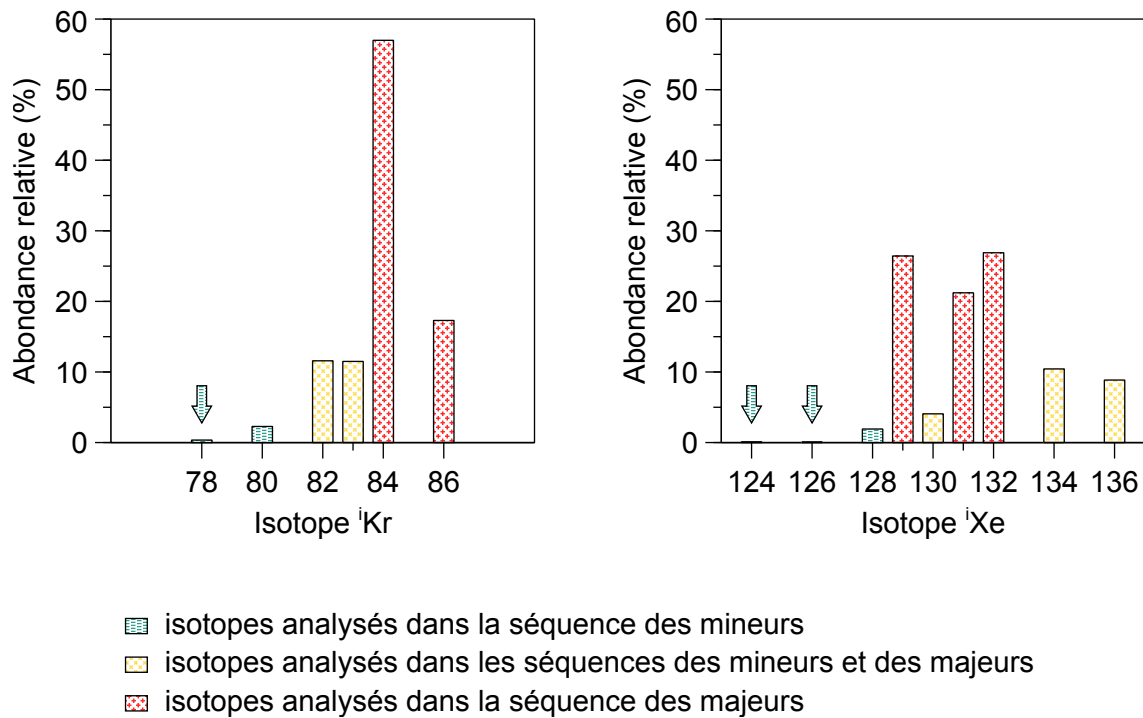
Analyse

Premièrement, un volume d'essai représentant généralement 1% de la totalité du gaz de l'échantillon est rapidement analysé. Il sert à estimer la quantité totale d'atomes de Xe, Kr et Ar. La quantité d'Ar permet d'estimer la contamination atmosphérique. Cette contamination peut provenir d'un mauvais chargement lors de la synthèse ou d'une soudure défectueuse de la capsule.

Ensuite, la quantité de gaz adéquate est isolée dans le volume de travail du spectromètre. Les rapports isotopiques du gaz noble choisi sont déterminés par deux séquences de mesure.

Pour chaque prélèvement de gaz et chaque élément (Xe et Kr), la mesure des rapports isotopiques est scindée en deux séquences du fait de la large différence d'abondance entre les isotopes. Par exemple, aux extrêmes, l'isotope ^{132}Xe est 303 fois plus abondant que l'isotope ^{126}Xe (Bassford *et al.*, 1973 ; voir Tableau C.6 p.LI en annexes). La séquence de mesure des isotopes majeurs

($^{129,130,131,132,134,136}\text{Xe}$) et des isotopes mineurs ($^{124,126,128,130,134,136}\text{Xe}$) sont donc réalisées séparément sur le même prélèvement pour l'échantillon comme pour la référence. Ces séquences d'analyses sont présentées dans le Tableau 3.5. Un histogramme au dessus du tableau met en évidence les isotopes analysés dans les séquences « mineurs », « majeurs » et ceux analysés dans les deux séquences. De même, lorsque son abondance est suffisante dans le gaz résultant de la fusion de l'échantillon, le Kr est analysé en deux séquences, une pour les isotopes majeurs ($^{82,83,84,86}\text{Kr}$) et éventuellement une pour les isotopes mineurs ($^{78,80,82,83}\text{Kr}$). Comme pour le Xe, l'abondance des isotopes stables du Kr est étalée sur deux ordres de grandeurs avec $^{84}\text{Kr}/^{78}\text{Kr} = 161$ (Aregbe *et al.*, 1996 ; voir Tableau C.8 p.LII en annexes). Les isotopes ^{83}Kr et ^{130}Xe sont choisis comme isotopes de référence car ils sont au centre des séries tant par leur numéro atomique que par leur abondance naturelle.



Isotopes	Séquence
mineurs du Kr	$^{83}\text{Kr} \rightarrow ^{78}\text{Kr} \rightarrow ^{80}\text{Kr} \rightarrow ^{82}\text{Kr}$
MAJEURS du Kr	$^{83}\text{Kr} \rightarrow ^{82}\text{Kr} \rightarrow ^{84}\text{Kr} \rightarrow ^{86}\text{Kr}$
mineurs du Xe	$^{130}\text{Xe} \rightarrow ^{124}\text{Xe} \rightarrow ^{126}\text{Xe} \rightarrow ^{128}\text{Xe} \rightarrow ^{134}\text{Xe} \rightarrow ^{136}\text{Xe}$
MAJEURS du Xe	$^{130}\text{Xe} \rightarrow ^{129}\text{Xe} \rightarrow ^{131}\text{Xe} \rightarrow ^{132}\text{Xe} \rightarrow ^{134}\text{Xe} \rightarrow ^{136}\text{Xe}$

TABLEAU 3.5 – Séquences de mesures des isotopes majoritaires et minoritaires du Kr et du Xe sur le spectromètre « n°2 ». L'histogramme au dessus du tableau met en évidence les isotopes analysés dans les séquences « mineure », « majeure » et ceux analysés dans les deux séquences.

Détermination du fractionnement isotopique

Pour l'analyse des isotopes mineurs comme des majeurs, la séquence d'analyse est répétée entre 20 et 40 fois pour la détermination des rapports isotopiques (r_i). Les r_i des séquences consécutives sont représentés en fonction du temps. L'expérimentateur peut alors apprécier la manière la plus appropriée de modéliser l'évolution du r_i . Le choix se fait entre une modélisation moyenne, linéaire, exponentielle et un mélange entre linéaire et exponentielle. La valeur de r_i est alors obtenue par la régression au temps 0. Cela permet de soustraire d'éventuels effets de mémoire du spectromètre de masse (gaz des précédentes analyses dé-piégé des parois par le faisceau d'ions). L'analyse statistique de l'ensemble des points de données donne lieu à une modélisation par la méthode des moindres carrés pondérée par les erreurs standards. L'équation

de la droite ou courbe de modélisation ainsi que l'erreur standard associée découle de cette analyse statistique.

Cependant, la sensibilité s_i du spectromètre est sujette à des variations selon la quantité de gaz mesurée et l'isotope ciblé. Tenant compte de cette sensibilité, le rapport R_i des rapports isotopiques r_i est calculé par l'équation 3.3.1.

$$R_{i/130\text{Xe}} = \frac{r_{i/130\text{Xe}}^{\text{échantillon}} \times \frac{s_{i\text{Xe}}^{\text{échantillon}}}{s_{130\text{Xe}}^{\text{échantillon}}}}{r_{i/130\text{Xe}}^{\text{reference}} \times \frac{s_{i\text{Xe}}^{\text{reference}}}{s_{130\text{Xe}}^{\text{reference}}}} \quad \text{sans unité} \quad (3.3.1)$$

avec ${}^i\text{Xe}$ un des isotopes stables du Xe,

$R_{i/130\text{Xe}}$ le rapport des rapports isotopiques $r_{i/130\text{Xe}}$ de l'échantillon et du gaz de référence,

$r_{i/130\text{Xe}}$ le rapport isotopique entre les isotopes ${}^i\text{Xe}$ et ${}^{130}\text{Xe}$,

s_i la sensibilité du spectromètre pour l'isotope ${}^i\text{Xe}$.

L'erreur instrumentale associée à ces variations est estimée à 5%. Afin de réduire ces erreurs pour mesurer des fractionnements isotopiques de l'ordre du ‰, deux solutions sont mises en place. La première consiste à analyser consécutivement le gaz provenant de l'échantillon et le gaz de référence (dans cet ordre ou dans l'autre). La seconde consiste à introduire approximativement la même quantité de Xe (ou Kr) pour les deux analyses (nous visons à 10% près). De cette manière les sensibilités lors des mesures des r_i sont considérées identiques pour l'échantillon et le gaz de référence (équations 3.3.2).

$$s_i^{\text{échantillon}} = s_i^{\text{échantillon}} \quad \text{et} \quad s_{130}^{\text{reference}} = s_{130}^{\text{reference}} \quad (3.3.2)$$

L'équation 3.3.1 est alors simplifiée. Il en résulte l'équation 3.3.3.

$$R_{i/130\text{Xe}} = \frac{r_{i/130\text{Xe}}^{\text{échantillon}}}{r_{i/130\text{Xe}}^{\text{reference}}} \quad (3.3.3)$$

La même simplification est valable pour Kr.

Ainsi, la première analyse (échantillon ou référence) détermine la quantité de gaz analysée du second. C'est la condition *sine qua non* pour simplifier l'équation 3.3.1 en l'équation 3.3.3. En effet, dans les deux analyses l'isotope de référence, le ${}^{130}\text{Xe}$ doit générer approximativement la même intensité de courant *via* le détecteur car les sensibilités de chaque isotope dépendent de la quantité mesurée de cet isotope (non-linéarité de réponse du détecteur). Les rapports isotopiques sont calculés à l'aide de l'équation 3.3.3 (exemple pour le Xe).

Chaque rapport isotopique est une moyenne statistique sur une centaine de mesures du détecteur (et du picoampèremètre associé). L'erreur associée est une erreur standard (ES) définie par l'équation 3.3.4.

$$\text{ES} = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \quad (3.3.4)$$

avec ES l'erreur standard,

σ l'écart-type,

n le nombre de mesures.

La valeur δ est ensuite calculée par l'équation 3.3.5.

$$\delta^{i/130}(\text{Xe}) = (R_{i/130\text{Xe}} - 1) \times 10^3 \quad \text{en } \text{‰} \quad (3.3.5)$$

avec $\delta^{i/130}\text{Xe}$ le fractionnement isotopique de l'isotope i .

Les $\delta^{i/130}\text{Xe}$ sont ensuite tracés en fonction de la masse de l'isotope, en unité de masse atomique (u). La régression linéaire de ces points, pondérée à l'inverse de l'erreur standard au carré ($\frac{1}{\sigma^2}$), donne le $\delta(\text{Xe})$ en $\text{‰}\cdot u^{-1}$.

Cette procédure expérimentale permet d'attester l'existence d'un fractionnement isotopique dès lors que $|\delta(\text{Xe})| \geq 0,5 \text{‰}\cdot u^{-1}$. La méthode est la même prévue pour la détermination de $\delta(\text{Kr})$ avec ^{83}Kr comme isotope de référence mais n'a pu être appliquée à cause du manque d'abondance de Kr.

Un autre protocole d'analyse, par relâchement au cours d'une rampe de température, a été élaboré. Il est décrit dans le paragraphe suivant.

Protocole pour l'analyse de relâchement avec rampe de température par paliers

L'analyse relâchement avec rampe de température a pour but de corrélérer le relâchement d'espèces gazeuses et la température. Elle est réalisée à l'aide d'un autre spectromètre de masse du même type (spectromètre « n°1 »). Cette expérience diffère de celle de l'analyse totale sous trois aspects. Premièrement, elle nous informe d'une variation de la quantité totale de Xe relâchée par l'échantillon et non du $\delta(\text{Xe})$. Deuxièmement, la température maximale, à laquelle l'échantillon est entièrement fondu, n'est pas atteinte en une dizaine de minutes mais en quelques heures. La rampe est réglée sur le logiciel LabView. C'est la tension d'alimentation du laser qui est incrémentée par pas de temps sur le logiciel. Enfin, l'analyse n'est pas réalisée sur les neuf isotopes stables du Xe mais sur les seuls isotopes $^{131,132}\text{Xe}$, en continu. En effet, le spectromètre est ouvert sur la cellule de fusion. Les mesures sont faites en direct.

Un gaz de référence contenant uniquement l'isotope ^{131}Xe est injecté dans le circuit de mesure. Nous l'appelons gaz « pipette ». Ainsi, la variation relative du rapport $^{132}/^{131}\text{Xe}$ indique la variation relative de la quantité de Xe provenant de l'échantillon et celui provenant de la pipette. Cela permet de corriger facilement une éventuelle augmentation des signaux ^{132}Xe et ^{131}Xe par effets mémoire ou d'une micro-entrée d'air.

Par conséquent, l'augmentation du rapport $^{132}/^{131}\text{Xe}$ pour une puissance laser donnée indique un relâchement de gaz par l'échantillon. Cette valeur de tension du laser de puissance est relevée et utilisée le lendemain sur un échantillon analogue (même minéral, mêmes conditions de dopage en Xe, pur ou dilué) comme température de travail. Le $\delta(\text{Xe})$ des fractions extraites est alors mesuré avec le spectromètre « n°2 ». Ces travaux ont été initiés et optimisés par Denis HORLAIT et Théodore CHEMATINOV².

3.3.4 Analyse Raman

Le microspectrophotomètre Raman utilisé dans cette étude est un *Jobin-Yvon Horiba HR460*. Le laser utilisé dans le montage est de type Argon/Ti : Sapphire ($\lambda = 514,5\text{nm}$). Un réseau 1500 gr/mm est utilisé. Le détecteur est une caméra CCD refroidie par dispositif à effet Peltier. Les échantillons préparés pour la microscopie sont récupérés, débarrassés de leur couche de carbone superficielle par polissage fin (suspension diamantée de calibre 1 μm , voir §C.1 p.XLV). Les mesures sont effectuées à T_a .

Lorsque l'analyse Raman suit l'analyse à la microsonde de Castaing, des tâches blanches peuvent être observées aux points de focalisation du faisceau d'électrons (voir Figure 3.8). Ces tâches subsistent malgré le nettoyage du revêtement de carbone de l'échantillon. L'analyse altère donc légèrement l'échantillon.

2. stagiaire en Master 2 que j'ai partiellement encadré.

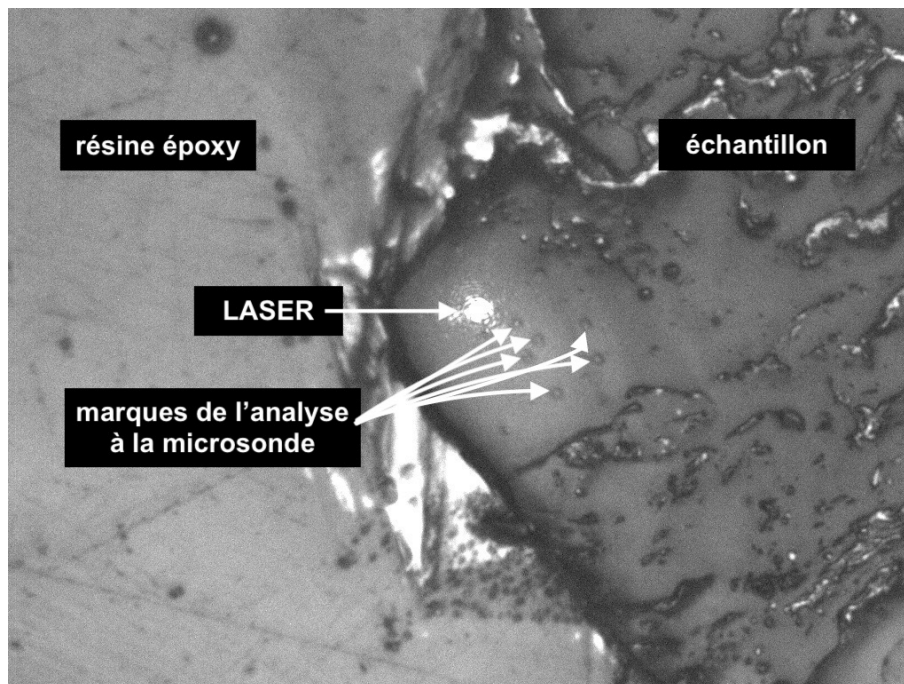


FIGURE 3.8 – Altération des échantillons par les analyses chimiques. Image du microscope optique du microspectrophotométrie Raman d'une sanidine dopée au P (100% Xe, 1100 °C, PC254b). Les points d'analyse à la microsonde de Castaing sont visibles.

Résumé graphique des caractérisations expérimentales

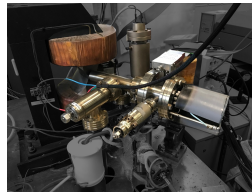


Poudre minérale naturelle ou synthétique chargement au gaz enrichi en Xe (0,1 à 100%) et Kr (0 à 1%)

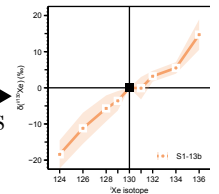


Chauffage de 800 à 1 400°C sous 3,5 GPa pendant 30 minutes à une semaine

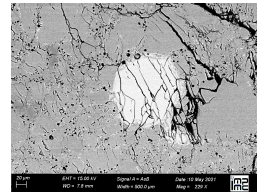
Spectrométrie de masse



détermination du fractionnement isotopique et des abondances élémentaires en Xe et Kr

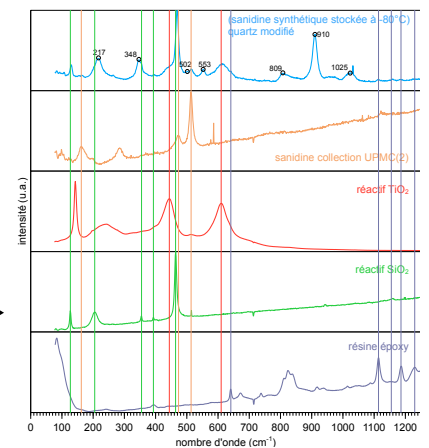


MEB : imagerie haute résolution, détection des zones riches en Xe



analyse à la microsonde de Castaing : quantification de la teneur en Xe, détermination des formules chimiques

Microspectrophotométrie Raman : identification des phases et détection de nouveaux pics



Chapitre 4

Fractionnements expérimentaux et affinité du xénon pour les silicates

Parmi les échantillons étudiés dans le contexte géochimique de ce travail listés dans le Tableau A.11 p.XIX en annexes, quelques-uns ont été analysés à la microsonde de Castaing, certains en MEB, tous en spectrométrie de masse. La donnée centrale de notre travail est le fractionnement isotopique du xénon, $\delta(\text{Xe})$, déterminé par spectrométrie de masse. Les analyses à la microsonde de Castaing et l'imagerie en MEB sont destinées à la vérification de l'intégrité minérales des échantillons et de leur homogénéité.

Ce chapitre expose consécutivement les résultats obtenus par les trois méthodes d'analyse sus-mentionnées. La première section est consacrée à la micro-analyse de deux échantillons et aux conclusions quant à l'imagerie électronique. La seconde section est dédiée au $\delta(\text{Xe})$ mesuré par spectrométrie de masse dans l'ensemble des échantillons. Enfin, la dernière section de ce chapitre décrit la capacité en Xe des échantillons et l'identification de différentes populations de Xe relâchées par les échantillons au cours d'une rampe de température. Elle pourrait provenir pour partie d'une absorption atmosphérique ou du Xe piégé aux joints de grains.

4.1 Micro-analyse et microscopie électronique

L'analyse à la microsonde de Castaing est une méthode analytique plus précise que l'EDX (voir § 3.3.2). Elle permet de déterminer le contenu d'un échantillon avec une erreur standard de l'ordre du centième de m%. Ici l'analyse à la microsonde de Castaing est utilisée pour vérifier l'invariance de la composition minérale après traitement thermique sous pression. Par ailleurs l'imagerie par MEB atteste de l'homogénéité de l'échantillon par l'image. En mode AsB, un niveau de gris homogène indique un numéro atomique moyen égal dans la zone concernée (voir § C.2 p.XLVII en annexes).

4.1.1 Intégrité minérale conservée

L'invariance de la composition de la sanidine pour deux synthèses réalisées avec la sanidine collection UPMC (1% Xe,Kr-air, 1100 °C, PC167a et PC168b) nous apprend que le traitement thermique appliqué ne corrompt pas l'intégrité du minéral (chargement au gaz 1% Xe,Kr-air 1100 °C sous une pression de 3,5 GPa). De plus, le Pt de la capsule ne diffuse pas dans le silicate. Pour ces deux synthèses, on ne remarque pas non plus de contamination par l'environnement de la capsule (de MgO en contact direct avec la capsule par exemple, voir Figure 3.5d p.58). Cette conclusion est applicable à tous les échantillons de sanidine collection UPMC chargées au gaz dilué, chauffés à moins de 1100 °C (Tableau A.11 p.XIX en annexes).

En effet, les analyses du Tableau 4.1 donne les pourcents massiques d'oxyde ($_{\text{ox}}\%$) des trois échantillons analysés. La formule est semblable entre le minéral de départ et les échantillons produits à partie de celui-ci.

Analyse	nombre de mesures	Na ₂ O	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	FeO	TiO ₂	BaO	total (m%)
minéral de départ sanidine collection UPMC Na _{0,45} K _{0,48} Ca _{0,04} Ba _{0,01} Fe _{0,01} Al _{1,01} Si _{2,84} O ₈ Crépisson (2018)	17	5,41 (±1,57)	0,00 (±0,01)	65,96 (±1,31)	19,91 (±1,78)	8,78 (±3,53)	0,85 (±1,64)	0,23 (±0,11)	0,03 (±0,04)	0,31 (±0,23)	101,48
échantillons sanidine collection UPMC (1% Xe,Kr-air, 1 100 °C, PC167a) Na _{0,44} K _{0,51} Ca _{0,04} Fe _{0,01} Al _{1,03} Si _{2,97} O ₈	15	5,12 (±0,43)	0,01 (±0,04)	67,30 (±3,52)	19,89 (±1,29)	9,10 (±0,78)	0,82 (±0,26)	0,17 (±0,25)	–	–	102,42
sanidine collection UPMC (1% Xe,Kr-air, 1 100 °C, PC168b) Na _{0,47} K _{0,52} Ca _{0,03} Fe _{0,01} Al _{0,98} Si _{2,85} O _{8,00}	10	5,59 (±0,39)	0,00 (±0,01)	66,46 (±2,07)	19,44 (±0,57)	9,42 (±0,33)	0,56 (±0,06)	0,18 (±0,09)	–	–	101,11

TABLEAU 4.1 – Composition chimique du minéral de départ, la sanidine collection UPMC et de deux produits issue de son chargement au gaz 1% Xe,Kr-air, chauffage à 1 100 °C sous 3,5 GPa (PC167a et PC168b), en ox%, déterminée par analyse à la microsonde de Castaing. Les déviations données entre parenthèses représentent 2σ. Voir Tableau B.1 p.XLII en annexes pour plus de détails sur les conditions de synthèse.

Les conditions utilisés pour ces échantillons étant les plus usitées dans nos expériences, nous faisons l'approximation que la composition minérale globale des sanidines (Sa) n'est pas modifiée par le chauffage compressif pour aucune de nos expériences où la température est inférieure ou égale à 1100°C (toutes sauf l'échantillon de sanidine collection UPMC chauffé à 1400°C, PC198b).

4.1.2 Texture des échantillons

La réaction de minéraux silicatés avec du Xe à haute teneur, c'est-à-dire un gaz à 50_n% en Xe et davantage, mène très souvent à la formation de bulles remplies de Xe (Sanloup *et al.*, 2005 ; Crépisson *et al.*, 2018b ; Figure 2.16 p.45). Au contraire, l'utilisation de Xe dilué (teneur de 0,1 ou 1_n%) ne mène généralement pas à l'apparition de bulles dans le minéral (Figure 4.1a et b). La Figure 4.1c illustre un contre-exemple dans une sanidine collection UPMC (1% Xe, Kr-air, 1100 °C, PC209a). Dans cet exemple, des trous (quasi) circulaires affleurent la surface de l'échantillon observé. Ces trous suggèrent la présence de bulles de gaz dans le solide, probablement des reliquats du gaz de synthèse, crevées lors du polissage. La teneur plus faible en Xe que dans les échantillons chargés au Xe pur fait que les bulles sous la surface n'apparaissent pas en surbrillance.

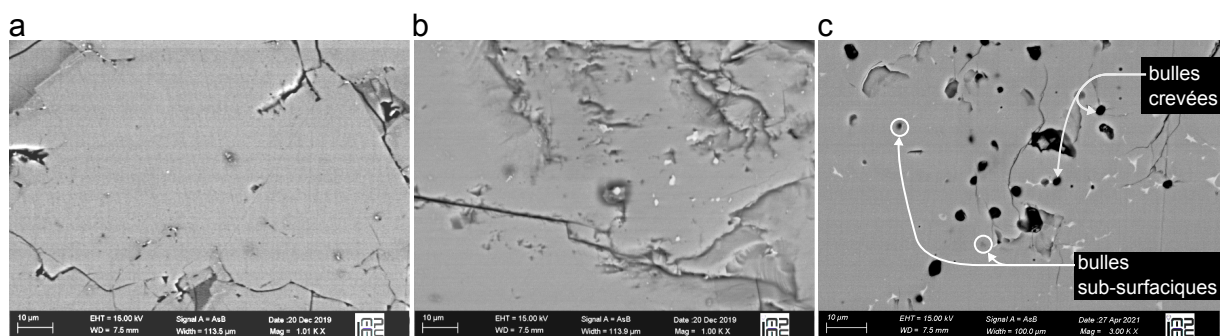


FIGURE 4.1 – Images en mode AsB des échantillons a., b. et c. sanidine collection UPMC (1% Xe, Kr-air ; PC167b, PC168b et PC209a, respectivement). Dans les trois cas, le chauffage à 1100 °C sous 3,5 GPa a duré 24:00 h.

4.2 Mesure du fractionnement isotopique du xénon

Tous les échantillons ont été analysés en spectrométrie de masse. Les résultats des 29 analyses sont donnés dans le Tableau 4.2 (résultats exhaustifs illustrés sur la Figure 4.3 et discutés plus bas). Dans cette étude, nous considérons un échantillon fractionné isotopiquement lorsque $|\delta(\text{Xe})| \geq 0,50 \text{ ‰}$ par unité de masse atomique (‰.u^{-1}). Ce critère arbitraire est cohérent avec l'erreur standard sur les fractionnements. Celle-ci s'étend de 0,05 à 0,42 ‰.u^{-1} . L'erreur standard est calculée selon l'équation 3.3.4 présentée p.66. Un $\delta(\text{Xe}) > 0,50 \text{ ‰.u}^{-1}$ est observé pour 23 analyses (sur 11 échantillons). Pour les 6 analyses restantes, on détermine, dans la limite de sensibilité définie, l'absence de $\delta(\text{Xe})$. Comme le montre la Figure 4.3b, les fragments concernés proviennent des 3 échantillons de sanidine collection UPMC chargés au Xe pur (PC179b, PC189a et PC189b, carrés bleus ■) et de la sanidine chargée au gaz 1% Xe, Kr-air chauffée à 1400 °C (PC198b, carrés rouges ■).

Echantillon	$\delta(\text{Xe})$ (‰.u ⁻¹)	Xe/Kr \geq	n _{Xe} (N)	masse échantillon (mg)	Xe _{éch} (mol.g ⁻¹)	minéral	gaz de synthèse	température (°C)	date synthèse	date analyse	jours avant analyse	dénomination article (Rzeplinski <i>et al.</i> , 2022)
PC219a	0,87 ± 0,16	65	4,5.10 ¹¹	3,3	2,3.10 ⁻¹⁰ (±1,1)	olivine San Carlos	1% Xe,Kr-air	800	2021-04-21	2021-06-02	42	O-04
PC174a 2	1,00 ± 0,12	30000	1,0.10 ¹³	0,606	2,7.10 ⁻⁸ (±1,4)	olivine San Carlos	1% Xe,Kr-air	1 100	2020-03-13	2020-06-17	96	O-03
PC174b 2	1,09 ± 0,18	40	1,0.10 ¹¹	–	–	olivine San Carlos	1% Xe,Kr-air	1 100	2020-03-13	2020-06-10	89	O-02a
PC173a 3	1,46 ± 0,17	1700	4,3.10 ¹²	0,448	1,6.10 ⁻⁸ (±0,8)	olivine San Carlos	1‰ Xe,Kr-N ₂	1 100	2020-03-02	2020-07-17	137	O-01a
PC174b 4	1,46 ± 0,13	8000	1,2.10 ¹³	1,838	1,1.10 ⁻⁸ (±0,5)	olivine San Carlos	1% Xe,Kr-air	1 100	2020-03-13	2020-07-16	125	O-02b
PC173a 4	1,67 ± 0,40	800	7,0.10 ¹¹	–	–	olivine San Carlos	1‰ Xe,Kr-N ₂	1 100	2020-03-02	2020-05-27	86	O-01b
PC173a 3	2,05 ± 0,16	8	1,0.10 ¹¹	0,353	4,7.10 ⁻¹⁰ (±2,3)	olivine San Carlos	1‰ Xe,Kr-N ₂	1 100	2020-03-02	2021-04-30	424	O-01c
PC189a α	-0,35 ± 0,25	–	3,0.10 ¹⁵	0,212	2,3.10 ⁻⁵ (±1,2)	sanidine collection UPMC	100% Xe	1 100	2020-10-22	2021-02-16	117	S1-18
PC189b 1	-0,15 ± 0,16	–	4,3.10 ¹⁶	2,0	3,5.10 ⁻⁵ (±1,8)	sanidine collection UPMC	100% Xe	1 100	2020-10-22	2020-12-09	48	S1-19a
PC179b	0,10 ± 0,28	–	1,5.10 ¹⁵	0,5	4,6.10 ⁻⁶ (±2,3)	sanidine collection UPMC	100% Xe	1 100	2020-06-25	2021-03-16	264	S1-17
PC189b, $\overline{\delta(\text{Xe})}$ rT	0,11 ± 0,05	100	2,8.10 ¹⁵	0,364	1,3.10 ⁻⁵ (±0,6)	sanidine collection UPMC	100% Xe	1 100	2020-10-22	2021-05-31	221	S1-19b
PC198b α	-0,04 ± 0,13	2	2,1.10 ¹²	0,404	1,1.10 ⁻⁸ (±0,6)	sanidine collection UPMC	1% Xe,Kr-air	1 400	2020-11-09	2021-03-25	135	S1-12a
PC198b β	0,33 ± 0,08	180	2,3.10 ¹²	0,184	2,3.10 ⁻⁹ (±1,1)	sanidine collection UPMC	1% Xe,Kr-air	1 400	2020-11-09	2021-04-02	143	S1-12b
PC172a β, $\overline{\delta(\text{Xe})}$ rT	0,76 ± 0,20	100	3,0.10 ¹¹	1,0	5,0.10 ⁻¹⁰ (±2,5)	sanidine collection UPMC	1% Xe,Kr-N ₂	1 100	2020-02-25	2021-04-15	415	S1-11d
PC172a 3	0,80 ± 0,12	10000	4,3.10 ¹²	0,840	8,4.10 ⁻⁹ (±4,2)	sanidine collection UPMC	1% Xe,Kr-N ₂	1 100	2020-02-25	2020-06-23	119	S1-11c
PC172a 2	1,06 ± 0,14	150	1,5.10 ¹²	1,742	1,4.10 ⁻⁹ (±0,7)	sanidine collection UPMC	1% Xe,Kr-N ₂	1 100	2020-02-25	2020-07-07	133	S1-11b
PC205b β	1,12 ± 0,19	25	5,5.10 ¹¹	2,069	4,4.10 ⁻¹⁰ (±2,2)	sanidine collection UPMC	1% Xe,Kr-air	900	2020-12-09	2021-04-06	118	S1-15b
PC207a β	1,27 ± 0,15	90	9,5.10 ¹¹	1,0	1,6.10 ⁻⁹ (±0,7)	sanidine collection UPMC	1% Xe,Kr-air	800	2021-02-04	2021-03-30	54	S1-16a
PC207a γ	1,46 ± 0,15	150	2,5.10 ¹²	5,9	7,0.10 ⁻¹⁰ (±3,5)	sanidine collection UPMC	1% Xe,Kr-air	800	2021-02-04	2021-03-31	55	S1-16b
PC167a	1,67 ± 0,40	14	1,0.10 ¹¹	3,236	5,1.10 ⁻¹¹ (±2,6)	sanidine collection UPMC	1% Xe,Kr-air	1 100	2019-10-07	2020-01-17	102	S1-14
PC172a 1	1,79 ± 0,11	1000	5,0.10 ¹¹	–	–	sanidine collection UPMC	1% Xe,Kr-N ₂	1 100	2020-02-25	2020-06-09	105	S1-11a
PC205b α	2,19 ± 0,10	900	9,0.10 ¹²	1,574	9,5.10 ⁻⁹ (±4,7)	sanidine collection UPMC	1% Xe,Kr-air	900	2020-12-09	2021-03-18	99	S1-15a
PC168b α	2,30 ± 0,42	8000	8,0.10 ¹¹	0,250	5,3.10 ⁻⁹ (±2,7)	sanidine collection UPMC	1% Xe,Kr-air	1 100	2019-11-28	2020-01-14	47	S1-13a
PC168b β	2,30 ± 0,19	3000	3,5.10 ¹²	0,370	1,6.10 ⁻⁸ (±0,8)	sanidine collection UPMC	1% Xe,Kr-air	1 100	2019-11-28	2020-01-15	48	S1-13b
PC177a 2	1,38 ± 0,18	15	1,8.10 ¹⁰	–	–	sanidine Itrongay	1% Xe,Kr-N ₂	1 100	2020-06-22	2020-07-09	17	S2-21a
PC177a 1	1,46 ± 0,22	–	4,6.10 ¹¹	1,7	4,5.10 ⁻¹⁰ (±2,2)	sanidine Itrongay	1% Xe,Kr-N ₂	1 100	2020-06-22	2021-05-04	316	S2-21b
PC172b 1β	1,53 ± 0,14	6000	1,2.10 ¹³	0,440	4,5.10 ⁻⁸ (±2,3)	sanidine Itrongay	1% Xe,Kr-air	1 100	2020-02-25	2020-07-20	146	S2-22c
PC172b 1α	1,84 ± 0,34	300	1,0.10 ¹¹	–	–	sanidine Itrongay	1% Xe,Kr-air	1 100	2020-02-25	2020-06-03	99	S2-22b
PC172b 3-broyé	1,03 ± 0,20	–	9,5.10 ¹⁰	1,5	1,0.10 ⁻¹⁰ (±0,5)	sanidine Itrongay	1% Xe,Kr-air	1 100	2020-02-25	2021-02-24	365	S2-22a

TABLEAU 4.2 – Résultats obtenus en spectrométrie de masse. Toutes les synthèses ont été effectuées sous une pression de 3,5 GPa. Les analyses sont classées par minéral puis par $\delta(\text{Xe})$ croissant. $\overline{\delta(\text{Xe})}$ rT : moyenne du $\delta(\text{Xe})$ pondérée à la quantité d'atomes de Xe mesurée aux paliers de la rampe de température (rT). Ces résultats exhaustifs sont tracés graphiquement dans la Figure 4.3 et discutés plus bas. Les tracés individuels des analyses sont présentées sur les Figures A.2 à A.7 p.XXV en annexes.

4.2.1 Xénon incorporé fractionné isotopiquement en faveur des isotopes lourds

Tous les $\delta(\text{Xe})$ significatifs observés sont positifs. En d'autres termes, les échantillons montrant un fractionnement isotopique retiennent davantage les isotopes lourds que les isotopes légers. Par ailleurs l'utilisation de Xe pur ou dilué prédétermine généralement l'apparition ou l'absence de $\delta(\text{Xe})$. La Figure 4.2 illustre le paroxysme de ce comportement. Sur ce tracé du $\delta(\text{Xe})$, les deux échantillons chargés au Xe dilué montrent les $\delta(\text{Xe})$ les plus forts que nous ayons mesurés, respectivement $\delta(\text{Xe}) = 2,30 \pm 0,19 \text{ ‰.u}^{-1}$ pour une sanidine collection UPMC (1% Xe, Kr-air, 1 100°C, PC168b) et $\delta(\text{Xe}) = 2,05 \pm 0,13 \text{ ‰.u}^{-1}$ pour une olivine San Carlos (1% Xe, Kr-N₂, 1 100°C, PC173a). En ce qui concerne la sanidine collection UPMC chargée au Xe pur, PC189b, son analyse isotopique donne $\delta(\text{Xe}) = 0,11 \pm 0,05 \text{ ‰.u}^{-1}$. Selon nos critères ($|\delta(\text{Xe})| \geq 0,50 \text{ ‰.u}^{-1}$), le $\delta(\text{Xe})$ de cet échantillon est nul. Dans les panneaux de la Figure 4.3 sont représentés les résultats de spectrométrie de masse en fonction de paramètres expérimentaux pertinents.

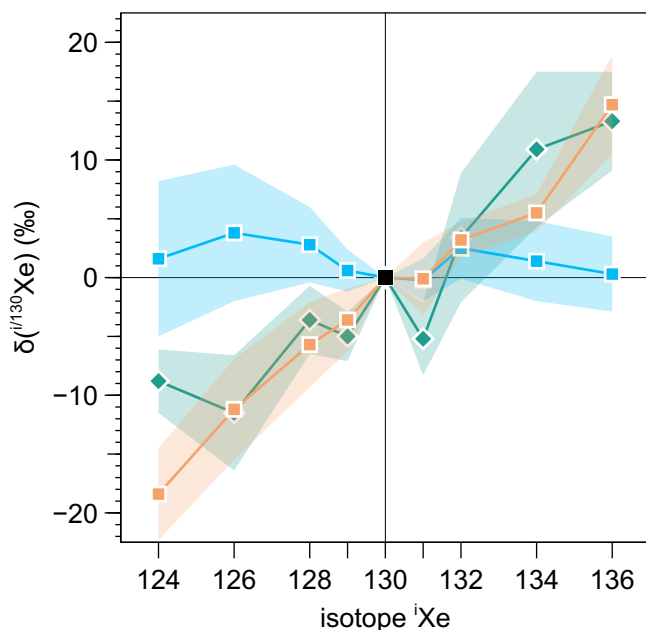


FIGURE 4.2 – Tracé des $\delta(^{130}\text{Xe})$ les plus représentatifs des tendances. Sanidine collection UPMC chargée à l'air enrichi à 1_n% en Xe et Kr (PC168b β, carré orange ■). Ol chargée au gaz 1% Xe, Kr-N₂ (PC173a 4, losange vert ◆). Sanidine collection UPMC chargée au Xe pur (PC189b 1, carré bleu ■). L'aire colorée autour du point représente 1 erreur standard. Les trois échantillons ont été chauffés à 1 100°C sous 3,5 GPa pendant 24:00 h. Le chargement au Xe pur (sur-saturation) mène à un $\delta(\text{Xe})$ nul ; les chargements au Xe dilué (sous-saturation) mènent à un $\delta(\text{Xe})$ positif.

Xénon dilué (et $T \leq 1\ 100^\circ\text{C}$), fractionnement isotopique systématique

Les analyses des échantillons préparés à partir de sanidine collection UPMC, de sanidine Itrongay et d'olivine San Carlos chargés avec du Xe dilué dans l'air ou l'azote sont tous fractionnés isotopiquement à l'exception d'un échantillon de sanidine collection UPMC (1% Xe, Kr-air, 1 400°C, PC198b).

Dans le cas d'un échantillon particulier de sanidine collection UPMC (1% Xe, Kr-air, 1 400°C, PC198b), la température est plus élevée que pour tous les autres échantillons pour lesquels $800 < T < 1\ 100^\circ\text{C}$. A 1 400°C, le *liquidus* de la sanidine est dépassé (Huang et Wyllie, 1975). L'échantillon en question a donc été fondu. Cela est confirmé par l'observation en MEB. En effet, nous observons des angles conchoïdaux sur tous les bords du fragment observé (voir Figure 4.4). Dans ces conditions, le comportement du Xe vis-à-vis des silicates est différent. En effet Leroy *et al.* (2018) montrent que dans les liquides silicatés, le Xe est préférentiellement positionné dans les cycles à 6 tétraèdres SiO₄⁴⁻. Manifestement, aucun fractionnement isotopique n'est généré. De plus, la température est le principal facteur influençant le fractionnement isotopique des espèces chimiques. Schauble (2004) a formulé des règles empiriques sur les fractionnements isotopiques. La première d'entre elle stipule que le fractionnement isotopique est une fonction décroissante de la température. La Figure 4.3a laisse à penser que cette règle empirique n'est pas satisfaite dans le cadre de notre travail. En effet, aucune augmentation du fractionnement n'est observée lorsque la température est abaissée à 800 et 900°C. Cependant d'autres facteurs influencent $\delta(\text{Xe})$, la concentration en Xe du gaz de synthèse et la présence éventuelle de reliquats du gaz de synthèse. Dès lors nous ne pouvons affirmer que cette règle n'est pas vérifiée dans nos expériences.

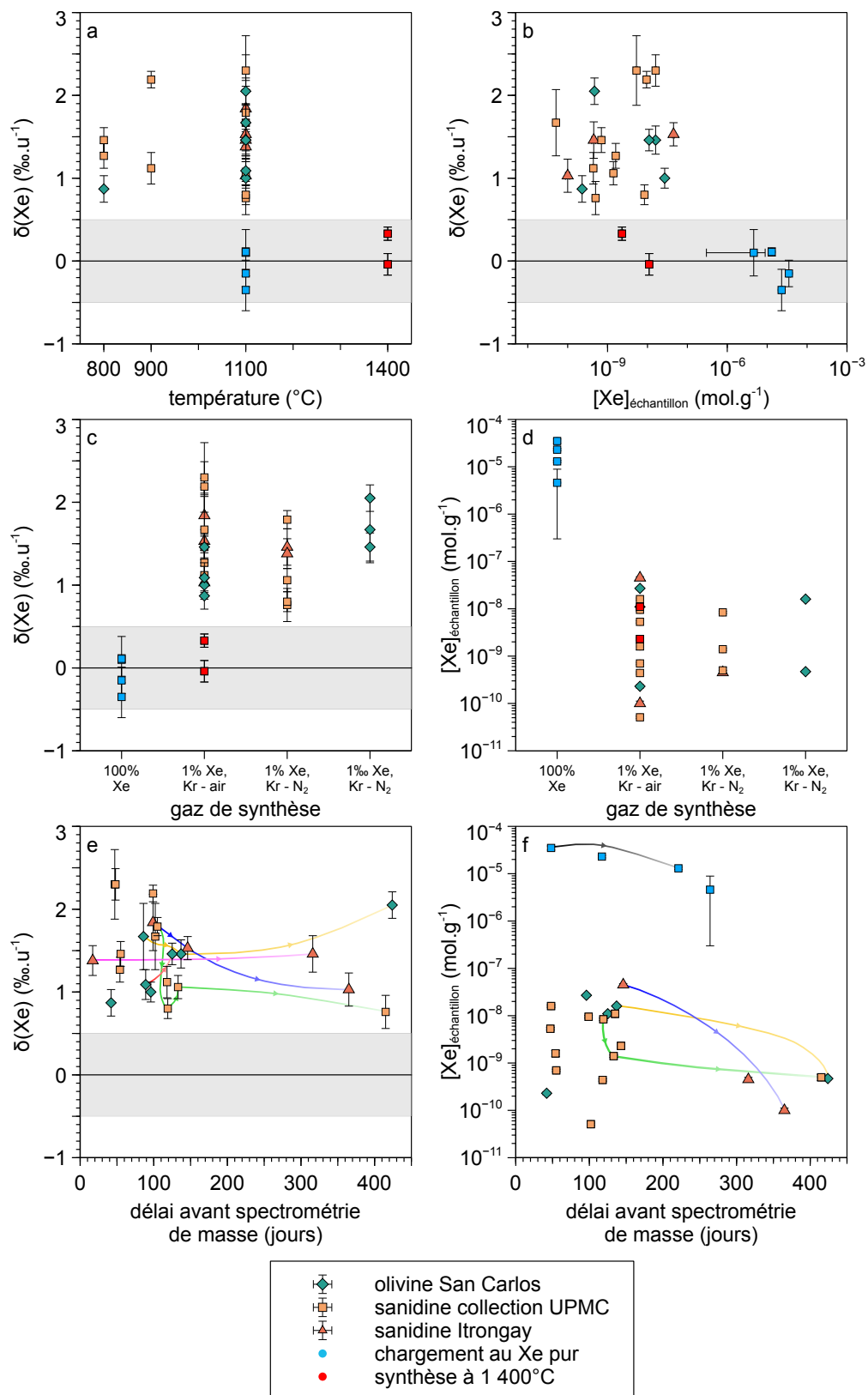


FIGURE 4.3 – Fractionnement isotopique du xénon, $\delta(\text{Xe})$ (les barres verticales correspondent à 1 erreur standard), en fonction a. de la température de synthèse, b. de la concentration en Xe dans l'échantillon, (barre d'erreur horizontale liée à la précision de la pesée) c. du gaz de synthèse. d. concentration en Xe correspondante en fonction du gaz de synthèse, e. $\delta(\text{Xe})$ et f. $[\text{Xe}]$ en fonction du délai écoulé entre la synthèse et l'analyse en spectrométrie de masse. Les flèches relient chronologiquement les fragments d'une même synthèse. Dans tous les cas, les barres verticales représentent l'erreur standard sur la mesure de $\delta(\text{Xe})$. Les diagrammes de fractionnement individuels sont présentés sur les Figures A.2 à A.7 p.XX-XXV.

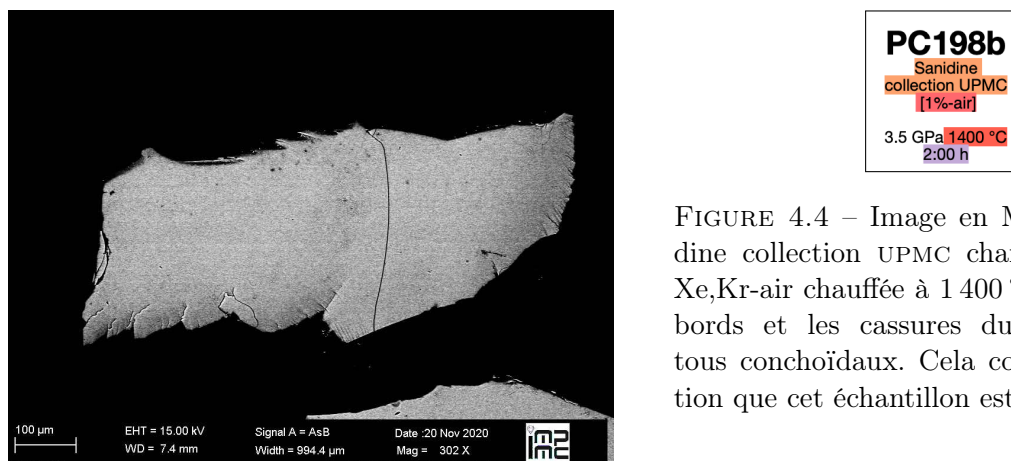


FIGURE 4.4 – Image en MEB de la sanidine collection UPMC chargée au gaz 1% Xe, Kr-air chauffée à 1400 °C, PC198b. Les bords et les cassures du fragment sont tous conchoïdaux. Cela conforte l'affirmation que cet échantillon est un verre.

Concentration en xénon dans le minéral et fractionnement Les mesures de $\delta(\text{Xe})$ sont accompagnées des mesures d'abondance de cet élément. Considérant uniquement les synthèses au Xe dilué, nos résultats indiquent une concentration maximale en Xe de $1,6 \pm 0,8 \cdot 10^{-8} \text{ mol.g}^{-1}$ pour la sanidine collection UPMC, $4,5 \pm 2,3 \cdot 10^{-8} \text{ mol.g}^{-1}$ pour la sanidine Itrongay et $2,7 \pm 1,4 \cdot 10^{-8} \text{ mol.g}^{-1}$ pour l'olivine San Carlos. La valeur minimale est quant à elle concentration en Xe dans l'échantillon ($[\text{Xe}]_{\text{éch}} = 5,1 \pm 2,6 \cdot 10^{-11} \text{ mol.g}^{-1}$).

Sur la Figure 4.3b se distinguent nettement deux groupes d'analytes selon leur $[\text{Xe}]_{\text{éch}}$. Une transition semble opérer pour une $[\text{Xe}]_{\text{éch}}$ d'environ $10^{-7} \text{ mol}_{\text{Xe}} \cdot \text{g}_{\text{échantillon}}^{-1}$. Ainsi toutes les analyses avec $[\text{Xe}]_{\text{éch}} \leq 4,5 \cdot 10^{-8} \text{ mol.g}^{-1}$ donnent un $\delta(\text{Xe}) \geq 0,50 \text{ ‰.u}^{-1}$ (sauf PC198b α et β , échantillon à 1400 °C). Au contraire, l'analyse des échantillons présentant des $[\text{Xe}]_{\text{éch}}$ supérieurs à $10^{-6} \text{ mol.g}^{-1}$ donne systématiquement $|\delta(\text{Xe})| < 0,50 \text{ ‰.u}^{-1}$. Dans les deux cas, aucune corrélation claire entre $\delta(\text{Xe})$ et $[\text{Xe}]_{\text{éch}}$ ne semble se dessiner.

Les plus hautes $[\text{Xe}]_{\text{éch}}$ sont obtenues pour les cinq échantillons chargés au gaz 100% Xe. Dans ces cas, $[\text{Xe}]_{\text{éch}}$ est de l'ordre de $10^{-5} \text{ mol.g}^{-1}$. Cette abondance très élevée comparée à celle des autres échantillons s'explique par la présence de bulles de Xe formées à haute température et restées piégées lors de la trempe. Ces échantillons sont davantage décrits plus loin.

Gaz de synthèse, diluant et teneur en xénon Les gaz dilués utilisés dans ce projet sont les trois derniers du Tableau 3.3 (p.56), nommés respectivement 1% Xe, Kr-air, 1% Xe, Kr-N₂ et 1‰ Xe, Kr-N₂. La teneur en Xe est de 1_n% dans les deux premiers cas et de 0,1_n% dans le dernier. Le gaz diluant est indiqué dans la dénomination du gaz. La Figure 4.3b ne permet pas de conclure quant à l'influence de l'oxygène sur $\delta(\text{Xe})$. En effet, les résultats d'analyses sont plus dispersées pour le gaz 1% Xe, Kr-air que pour les gaz 1% Xe, Kr-N₂ et 1‰ Xe, Kr-N₂ mais les intervalles décrits par les points pour les différents gaz de synthèse se recouvrent. Ainsi, sans compter les analyses des sanidines chauffées à 1400 °C (PC198b α et β), les $\delta(\text{Xe})$ des fragments d'échantillons chargés au Xe dilué sont répartis dans l'intervalle [0,76 ; 2,30] ‰.u⁻¹.

En ce qui concerne la teneur en Xe du gaz synthèse (1% ou 1‰), nous ne pouvons pas conclure sur la base statistique de nos expériences. En effet, seules 3 analyses effectuées sur un échantillon chargé au gaz contenant 0,1_n% de Xe sont comparées à 25 analyses concernant 11 échantillons chargés au gaz contenant 1_n% de Xe. Toutefois, nous remarquons sur la Figure 4.3b que ces trois seuls points sont concentrés dans l'intervalle [1,46 ; 2,05] ‰.u⁻¹. Ces valeurs $\delta(\text{Xe})$ sont parmi les plus hautes observées dans nos analyses et supérieures aux autres mesures sur olivine San Carlos avec le gaz 1% Xe, Kr-air.

Pour les gaz de chargement dont la teneur en Xe est de 1% ou 1‰, $[\text{Xe}]_{\text{éch}}$ des valeurs comprises entre $5,1 \pm 2,6 \cdot 10^{-11}$ et $4,5 \pm 2,3 \cdot 10^{-8} \text{ mol.g}^{-1}$. Cependant, le chargement de gaz contenant 1% de Xe n'aboutit pas à des échantillons plus concentrés en Xe que les chargements de gaz contenant 1‰ de Xe. En effet, le fragment le plus concentré en Xe avec 1‰ Xe, Kr-N₂ comme gaz de synthèse montre une $[\text{Xe}]_{\text{éch}}$ du même ordre de grandeur que ses équivalents chargés aux gaz 1% Xe, Kr-air et 1% Xe, Kr-N₂, 10^{-8} . Cependant, le peu de données pour le gaz 1‰ Xe, Kr-N₂ (2 points seulement) interdit toute généralisation.

Vieillessement des échantillons Le Xe est gazeux dans les CNTPs. La question du dégazage de l'échantillon et de la cinétique de celui-ci est alors légitime dans l'étude de $\delta(\text{Xe})$. La corrélation entre $\delta(\text{Xe})$ et le délai entre la synthèse et l'analyse en spectrométrie de masse est représentée sur la Figure 4.3e. Tous les échantillons présentés dans ce chapitre ont été conservés à l'air, T_a , dans des boîtes fermées. Les flèches sur la Figure 4.3e relient les analyses des fragments des mêmes échantillons. Elles montrent que l'évolution de $\delta(\text{Xe})$ dans nos échantillons ne peut être corrélée au temps entre la synthèse et l'analyse. En effet, $\delta(\text{Xe})$ est tantôt croissant au cours du temps (flèches rouge et jaune pour PC173a et PC174b), tantôt stagnant (flèche rose pour PC177a) et tantôt décroissant (flèches bleues et vertes pour PC172b et PC172a). Au vu de ces résultats, nous concluons que le $\delta(\text{Xe})$ de nos échantillons ne varie pas sur un intervalle de temps de l'ordre de l'année. L'hétérogénéité de $\delta(\text{Xe})$ (ou plus vraisemblablement l'hétérogénéité de répartition du Xe piégé dans les porosités des bulles) dans les différents fragments de l'échantillon est l'explication la plus probable pour expliquer cette disparité.

Par ailleurs, pour les échantillons chargés au Xe pur (carrés bleus ■), la tendance est univoque, $[\text{Xe}]_{\text{éch}}$ diminue au cours du temps. Toutefois l'interprétation de ce résultat doit rester prudente car seuls 4 points sont concernés. La plus haute $[\text{Xe}]_{\text{éch}}$ est observée pour l'analyse PC189b 1 avec $3,5 \pm 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol.g}^{-1}$, 48 jours après la synthèse. Cette valeur décroît jusqu'à $[\text{Xe}]_{\text{éch}} = 4,6 \pm 2,3 \cdot 10^{-6} \text{ mol.g}^{-1}$ pour l'analyse PC179b, 264 jours après la synthèse. Les deux analyses reliées par la flèche noire proviennent du même échantillon de sanidine collection UPMC (100% Xe, 1 100°C, PC189b). Si nous considérons la concentration en Xe homogène dans l'échantillon, en passant de $3,5 \cdot 10^{-5}$ à $1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol.g}^{-1}$, celle-ci aurait presque été divisée par 3 en 173 jours de conservation à T_a . Dans le cas des échantillons chargés au Xe pur, il peut s'agir de pertes de bulles de Xe. Ceci expliquerai une telle décroissance.

Au contraire le Xe chimiquement lié à la structure silicatée pourrait être moins durablement retenu dans le matériau. Les flèches bleue, jaune et verte relient des analyses de fragments provenant des mêmes échantillons. Celles-ci indiquent toutes une décroissance de $[\text{Xe}]_{\text{éch}}$ pour un délai croissant entre la synthèse et l'analyse, cependant la statistique reste insuffisante pour être catégorique (3 cas).

Par ailleurs, comme le montre la Figure 4.3f, les 4 échantillons à plus 316 jours d'intervalle avec la synthèse ont des concentrations en Xe dans la gamme basse des échantillons analysés dans les 146 jours suivant la synthèse, c'est-à-dire $10^{-10} \lesssim [\text{Xe}]_{\text{éch}} \lesssim 10^{-9} \text{ mol.g}^{-1}$. Ceci plaide aussi pour une perte de Xe qui devient significative sur des temps de l'ordre du mois.

Rapport Xe/Kr Le rapport Xe/Kr est souvent sujet à une incertitude trop importante pour être exploité. En effet, dans l'analyse rapide initiale de gaz de l'échantillon (1% du gaz relâché) l'abondance en Kr dans les échantillons est souvent insuffisante pour générer un signal surpassant significativement le signal généré par la mémoire du spectromètre de masse (et des tuyauteries ultra-vide par lequel le gaz de l'échantillon transite). La seule conclusion admissible est que les échantillons chargés au gaz équimolaire en Xe et Kr retiennent plus le Xe. A minima le fractionnement élémentaire Xe/Kr est de 20. Pour la sanidine collection UPMC (1% Xe,Kr-air, 1 100°C, PC168b) comme pour l'olivine San Carlos (1% Xe,Kr-air, 1 100°C, PC174a), il a même été mesuré comme supérieur à 10^4 .

Si ces résultats souffrent de l'impossibilité de mesurer correctement le Kr et son éventuel $\delta(\text{Kr})$, ils n'en restent pas moins cruciaux. Les sanidines et l'olivine San Carlos, dans des conditions pertinentes de pression et de température de la lithosphère, ne semblent pas capable d'incorporer ou de retenir quantitativement le Kr (du moins pas après un retour aux CNTP comme c'est le cas dans nos expériences). Ceci donne une preuve que les silicates profonds ont la capacité de séparer le Xe des gaz nobles plus légers.

Silicate saturé en xénon, fractionnement masqué

Contrairement au cas des échantillons chargés au Xe dilué, les échantillons chargés au Xe pur sont systématiquement criblés de cavités et très souvent constellés de bulles de Xe. Nous supposons que les cavités sont des bulles de Xe crevées par le polissage. La Figure 4.5 montre

ces objets dans des sanidines chargées au Xe pur (PC179b, PC189a et PC189b). La présence de Xe dans des bulles est cohérent avec les $[Xe]_{\text{éch}}$ de la Figure 4.1c, de trois ordres de grandeurs supérieurs à ceux des échantillons chargés au Xe dilué, à minima. L'écart le plus extrême, entre le fragment d'échantillon le plus concentré du groupe des Xe pur (PC189b 1) et le moins concentré du groupe des Xe dilué (PC167a), est de six ordres de grandeurs, de 10^{-11} à 10^{-5} .

Les échantillons chargés au Xe pur mènent tous à un $\delta(\text{Xe})$ nul. L'explication la plus probable est celle d'un fractionnement isotopique existant mais masqué par la prépondérance de Xe non réagi dans les bulles. En effet, compte tenu de l'argument du paragraphe précédent, nous estimons à au moins 10^3 le rapport des abondances du Xe non fractionné, dans les bulles, et celui incorporé dans les silicates, fractionné, pour ces échantillons chargés au Xe pur. Une telle asymétrie nous prive de toute chance de mesurer un $\delta(\text{Xe})$ significatif dans ces échantillons chargés au Xe pur. La tentative de séparation de ces deux populations est l'objet du paragraphe suivant.

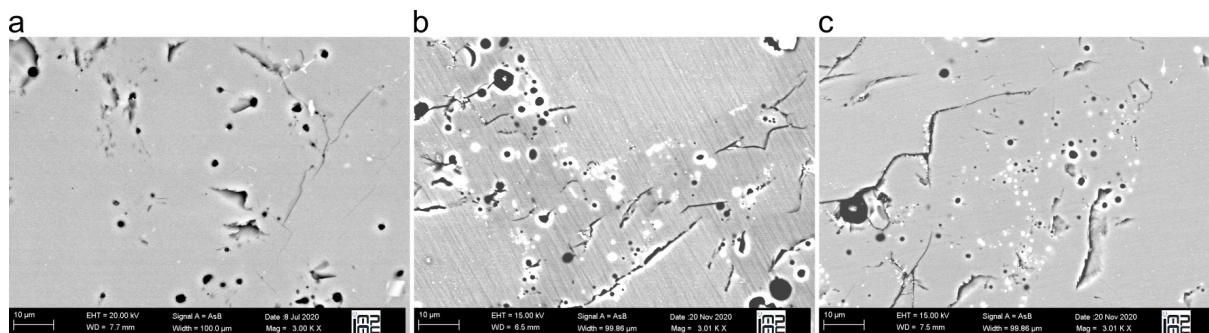


FIGURE 4.5 – Images en mode AsB de trois sanidines chargées au Xe pur, a. PC179b, b. PC189a et c. PC189b. Le chauffage à 1 100 °C sous 3,5 GPa a duré 24 h dans les trois cas.

4.2.2 Rampe de température et relargage du xénon, deux populations identifiées

La possibilité de séparer différentes populations de Xe (celle des cavités et celle chimiquement incorporée) par chauffage progressif des échantillons a été étudiée dans le cadre du stage de Théodore Chematinov (2021). L'objectif sous-jacent était de séparer le Xe piégé dans les bulles du Xe réagi incorporé dans la structure silicatée des échantillons chargés au Xe dilué (0,1 ou 1 %). Cela revient à tenter d'observer la différence de température de relargage du Xe dans ces deux types de sites. Des échantillons chargés au gaz 1% Xe,Kr-air ont subi une montée en température sur une durée totale d'environ 2 heures. Le protocole est détaillé p.67.

A la différence des mesures précédemment décrites où la température de fusion était directement visée, ici le laser est d'abord réglé à des puissances plus basses (réglage effectué par l'intermédiaire de la tension U appliquée à la source du laser). Les plateaux de chauffage sont maintenus pendant quelques minutes. Le Xe relâché pendant ces temps de chauffage est analysé avec le spectromètre « n°2 ». Des synthèses à base d'olivine San Carlos comme de sanidine collection UPMC ont fait l'objet d'essais qui indiquent tous que le Xe est majoritairement relâché par le matériau aux alentours de la température de fusion. Deux expériences comportent à la fois des mesures de $\delta(\text{Xe})$ et de $[Xe]_{\text{éch}}$ pour tous les palliers de température (sanidine collection UPMC chargée au gaz 1% Xe,Kr-air, PC172a; et 100% Xe, PC189b).

Pour la sanidine collection UPMC chargée au gaz 1% Xe,Kr-air (PC172a), des variations de $\delta(\text{Xe})$ d'un facteur environ 2 au cours de la rampe de température sont visibles (*e.g.* Figures A.3c et d en annexes p.XXI). Une composition non-fractionnée a été identifiée dans cet échantillon avec la plus faible tension d'alimentation du laser, 67,43 V. Toutefois cette fraction est minoritaire car elle ne représente que 5,3 % du Xe relâché tout au long de la rampe de température.

En ce qui concerne la sanidine collection UPMC chargée au Xe pur (PC189b), une tension d'alimentation du laser comparable, 67,20 V, entraîne le relâchement d'environ 45% du Xe relâché tout au long de la rampe de température (voir Figure A.5 p.XXIII en annexes). Ce relâchement peut être attribué au Xe contenu dans les bulles, abondantes dans cet échantillon (voir Figure

4.5c). Ceci indique que le $\delta(\text{Xe})$ apparent peut-être sous-estimé de moitié au maximum à cause des bulles de gaz de synthèse piégé dans l'échantillon.

Les deux échantillons ont en commun un relâchement de Xe fractionné pour la plus haute tension d'alimentation du laser avec $0,54 \pm 0,12$ et $0,61 \pm 0,11$ ‰.u⁻¹ pour la sanidine collection UPMC chargé au gaz 1% Xe,Kr-N₂ (PC172a) et Xe pur (PC189b), respectivement. Ces valeurs indiquent une composition de Xe fractionné partiellement masquée par une part de Xe non fractionné qui diminue le $\delta(\text{Xe})$ apparent. Cela constitue une preuve indirecte confirmant le lien entre l'incorporation chimique du Xe dans les silicates et le fractionnement isotopique de celui-ci pour les échantillons synthétisés à 1100 °C et moins. Par ailleurs, cela montre que le $\delta(\text{Xe})$ nul mesuré après la fusion en une seule fois des échantillons chargés au Xe pur est dû à la présence de bulles dans ceux-ci, résultant de la sur-saturation en Xe du minéral.

4.3 Concentration élémentaire en xénon

Dans nos sanidines chargées au Xe pur et chauffées à 1100 °C, $[\text{Xe}]_{\text{éch}}$ est de l'ordre de 10⁻⁵ mol.g⁻¹. Cet ordre de grandeur est cohérent avec les valeurs mesurées par Sanloup *et al.* (2002 ; 10⁻⁴ mol.g⁻¹ dans l'Ol sous 2,14 GPa) ; Sanloup *et al.* (2011 ; 10⁻⁶ mol.g⁻¹ dans l'Ol sous 2 GPa) et Shcheka et Keppler (2012 ; 10⁻⁶ mol.g⁻¹ dans la pérovskite sous 25 GPa) (voir Tableau 2.8 p.33).

Les valeurs de $[\text{Xe}]_{\text{éch}}$ mesurées dans notre étude sont supérieures de plusieurs ordres de grandeurs à certaines études menées à faible pression. En effet, dans nos échantillons synthétisés sous 3,5 GPa chargés au gaz dilué en Xe, la teneur en Xe est comprise entre 10⁻¹¹ et 10⁻⁷ mol.g⁻¹ ; alors que des valeurs inférieures sont reportées dans les études de Hiyagon et Ozima (1986 ; 10⁻¹⁵ mol.g⁻¹ à 1300 °C sous 10⁻⁴ GPa), Broadhurst *et al.* (1992 ; 10⁻¹² mol.g⁻¹ à 1332 °C sous 10⁻⁴ GPa) et Heber *et al.* (2007 ; 10⁻¹⁴ mol.g⁻¹ à 1200 °C sous 10⁻¹ GPa). Nous attribuons la différence de $[\text{Xe}]_{\text{éch}}$ à la différence de pression entre les échantillons reportés dans la littérature et les nôtres. Ceci suggère que la pression est bien le moteur prépondérant de l'incorporation du Xe dans ces silicates.

Par ailleurs, la variation sur près de 4 ordres de grandeur de la concentration des fragments est probablement due à l'efficacité du chargement en gaz de la capsule, la survenue de fuite ou l'espace disponible dans la capsule lors du chargement (Figure 3.4b).

4.4 Conclusion

Les 23 analyses de spectrométrie de masse de 11 échantillons chargés en gaz enrichis en Xe et Kr (0,1 ou 1%) et chauffés à $800 \leq T \leq 1100$ °C donnent tous un $\delta(\text{Xe}) > +0,5$ ‰.u⁻¹. L'échantillon PC198b, chauffé à 1400 °C, est structurellement différent des autres échantillons. En effet, c'est un verre dans lequel le Xe incorporé n'est manifestement pas fractionné isotopiquement.

Nous concluons à un fractionnement isotopique systématique du Xe d'au moins $2,30 \pm 0,19$ ‰.u⁻¹ dans les feldspaths et l'olivine pour une pression de 3,5 GPa et une température comprise entre 800 et 1100 °C.

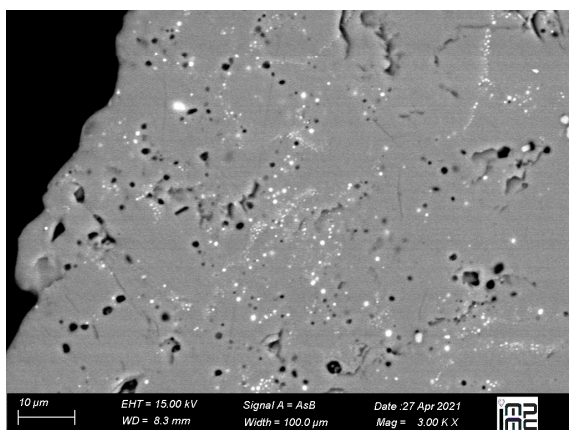
Un éventuel $\delta(\text{Kr})$ n'a pu être déterminé car l'abondance de Kr dans nos échantillons est souvent en dessous du seuil de détection du spectromètre. C'est cependant un résultat crucial en soi. Le Kr ayant été introduit à la même teneur que le Xe dans les gaz de synthèse dilués, nous concluons à un enrichissement largement préférentiel en Xe comparé à Kr dans la sanidine et l'olivine dans ces conditions expérimentales.

Résumé graphique du Chapitre 4

Gaz de chargement, paramètre déterminant

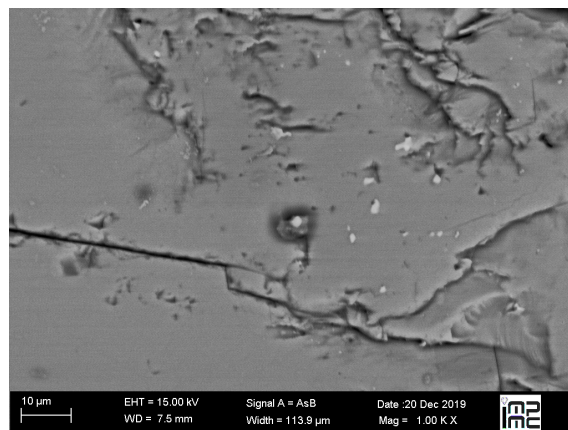
Xe pur

Apparition de bulles de Xe

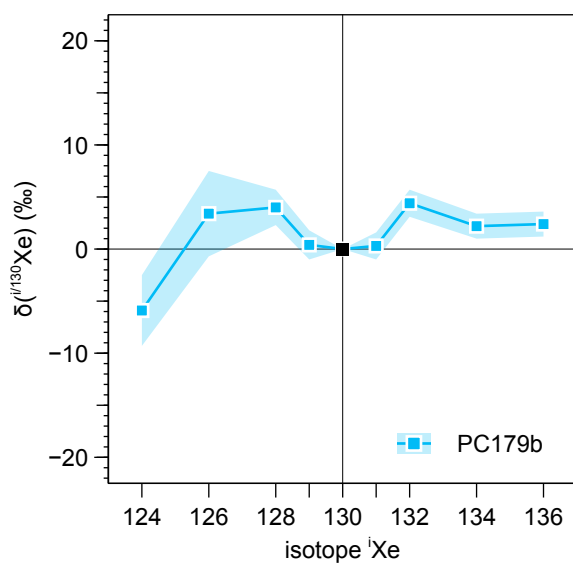


Xe dilué

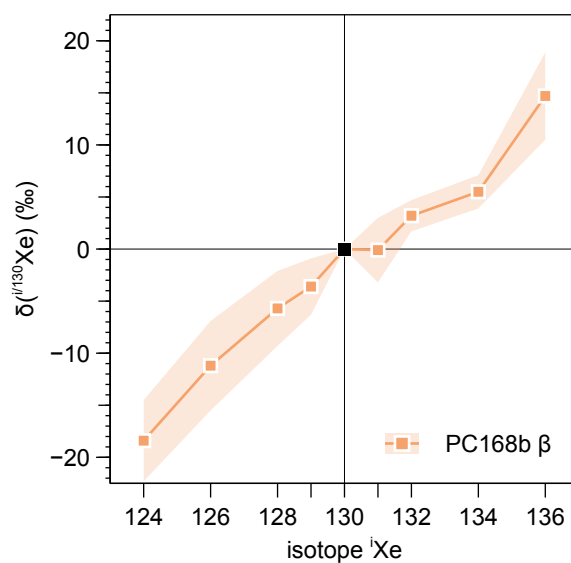
Absence de bulles de Xe



Pas de fractionnement isotopique



Fractionnement isotopique systématique (si $T \leq 100^\circ\text{C}$)
+
fractionnement Xe/Kr en faveur du Xe



Chapitre 5

La solution chimique au paradoxe du xénon

Les seuls $\delta(\text{Xe})$ obtenus expérimentalement ne suffisent pas à expliquer le paradoxe du Xe tant sur le plan élémentaire qu'isotopique. En effet, le $\delta(\text{Xe})$ l'atmosphère terrestre, normalisé au VS, est d'environ $35 \text{‰} \cdot \text{u}^{-1}$ alors que celui de la phase Q est de $10 \text{‰} \cdot \text{u}^{-1}$ (voir Figure 2.4b p.20). Or, le $\delta(\text{Xe})$ expérimental que nous mesurons est de $2,30 \pm 0,19 \text{‰} \cdot \text{u}^{-1}$. Bien que cette valeur puisse être considérée comme une limite basse du fractionnement isotopique généré par l'incorporation du Xe dans les silicates, cette différence d'un ordre de grandeur suggère qu'il est peu probable que l'écart entre $\delta(\text{Xe})_{\text{Terre}}$ et $\delta(\text{Xe})_{\text{Q}}$ ait été établi en un seul événement géologique. Le paradoxe du Xe nécessite la concomitance d'un mécanisme expulsant la part compensatoire du Xe retenu et isotopiquement fractionné par le mécanisme d'incorporation aux silicates à température et pression modérées. De plus, une répétition de ce mécanisme est indispensable pour atteindre le $\delta(\text{Xe})$ observé de nos jours compte tenu du $\delta(\text{Xe})$ expérimental présenté dans le chapitre précédent. L'article présenté ici décrit ce scénario.

Hadean isotopic fractionation of xenon retained in deep silicates


<https://doi.org/10.1038/s41586-022-04710-4>

Igor Rzeplinski¹, Chrystèle Sanloup^{1✉}, Eric Gilibert² & Denis Horlait²

Received: 30 April 2021

Accepted: 31 March 2022

Published online: 22 June 2022

 Check for updates

Our understanding of atmosphere formation essentially relies on noble gases and their isotopes, with xenon (Xe) being a key tracer of the early planetary stages. A long-standing issue, however, is the origin of atmospheric depletion in Xe¹ and its light isotopes for the Earth² and Mars³. Here we report that feldspar and olivine samples confined at high pressures and high temperature with diluted Xe and krypton (Kr) in air or nitrogen are enriched in heavy Xe isotopes by +0.8 to +2.3‰ per AMU, and strongly enriched in Xe over Kr. The upper +2.3‰ per AMU value is a minimum because quantitative trapping of unreacted Xe, either in bubbles or adsorbed on the samples, is likely. In light of these results, we propose a scenario solving the missing Xe problem that involves multiple magma ocean stage events at the proto-planetary stage, combined with atmospheric loss. Each of these events results in trapping of Xe at depth and preferential retention of its heavy isotopes. In the case of the Earth, the heavy Xe fraction was later added to the secondary CI chondritic atmosphere through continental erosion and/or recycling of a Hadean felsic crust.

Atmospheric Xe is elementally depleted by a factor of 24 relative to Kr in CI chondrites (Table 1), and isotopically depleted by 35‰ per AMU, which is known as the missing Xe problem¹. The loss of elemental Xe occurred very early⁴ (<100 Myr). Its isotopic fractionation in the terrestrial atmosphere is recorded continuously throughout the Archean⁵, a situation that settled before 4 Gyr for the Martian atmosphere. Scenarios have been proposed to explain this, but so far none are exempt from ad-hoc hypothesis⁶. Atmospheric escape scenarios^{7–9} require strong extreme ultraviolet (EUV) radiation and/or magnetic fields to selectively ionize Xe, amongst other noble gases, by collision with H⁺ ions, a sufficiently large H₂ drag and, eventually, an additional Xe-specific process to retain it at depth⁷ or in organic aerosols⁸. Atmospheric escape processes should also be related to the mass of the planet, which is not consistent with Mars and Earth having the same missing Xe problem. An alternative scenario to alleviate the need for Xe loss is to have a cometary component in the planetary building blocks¹⁰. Comets are indeed expected to have much smaller Xe/Kr and Xe/Ar ratios than chondrites, on the basis of noble gas trapping experiments on ice, but this has not been confirmed by analyses from comet 67P/Churyumov–Gerasimenko¹¹. Comets are in fact even more enriched in light isotopes than chondrites, compared to the atmosphere¹². A 22% comet:78% chondrite mix matches the U-Xe component from which the atmospheric Xe isotopic signature is obtained by mass-dependent fractionation, but that does not explain the mass-dependent fractionation process itself. Last, but most importantly, the terrestrial budget of water seems to be better explained by a mostly enstatite chondritic Earth¹³, which satisfies the largest number of geochemical constraints^{14,15}, and only a minor late input of carbonaceous chondrites to surficial reservoirs. If the noble gases planetary budget was indeed established very early on, as for water, then the continuous depletion of atmospheric Xe light isotopes throughout the Archean might not necessarily trace

the isotopic fractionation process, but might instead trace the release of a formerly trapped heavy component.

Trapping-at-depth scenarios stem from the effect of high pressures (*P*) to induce Xe chemistry at depth with planetary materials¹⁶. Xe may covalently bond to oxygen in pure oxides at the pressure–temperature (*P–T*) conditions of the lower mantle¹⁷; it may also bond to nickel at the conditions of the Earth's deep outer core¹⁸. High *P* phases, however, may only be relevant as a trapping scenario if they include Xe at natural levels of abundance, that is, as a trace element, and not if they are stoichiometric compounds. The fact that Mars and Earth share the missing Xe problem excludes the lower mantle and core as potential reservoirs. Instead, Xe oxidation by substitution to Si in silicates is a viable mechanism. It occurs at the modest *P–T* conditions of the deep crust, and higher, in all types of silicates with tetrahedral silicon from isolated tetrahedral olivine¹⁹ to framework quartz^{20,21}, and at trace concentrations of Xe with a storage capacity up to 0.4 at%. Unlike for tetrahedrally coordinated silicates, Xe is not retained within the octahedral coordinated silicates of the lower mantle, such as in bridgmanite²². Therefore, unlike crustal, upper mantle and atmospheric reservoirs, the lower mantle probably does not currently retain Xe in silicates, except for zones that could have remained isolated from the convecting mantle. Ingressing through subduction recycles Xe at depth²³ by neutral retention in cyclo-silicates in the altered lithosphere²⁴, and it is released in the upper mantle along with the aqueous fluid on plate dehydration.

Table 1 summarizes the occurrence of heavy noble gas (Xe/Kr/Ar) enrichments in naturally high *P* samples. Bravo Dome fluids²⁵ and MORB popping rock value²⁶ enrichments are partially explained by seawater recycling at depth (Xe/Kr enrichment by a factor of 2) with another source of enrichment, such as added oceanic sedimentary component²⁵; although the latter should give other geochemical imprints that are not observed. Mantle xenoliths^{27–29} display a stronger

¹Sorbonne Université, CNRS, Muséum National d'Histoire Naturelle, Institut de Minéralogie, de Physique des matériaux et de Cosmochimie, UMR7590, Paris, France. ²Université de Bordeaux, CNRS, LP2i Bordeaux, UMR5797, Gradignan, France. ✉e-mail: chrystele.sanloup@sorbonne-universite.fr

Table 1 | Xe/Kr/Ar ratios in natural samples

Sample	$^{130}\text{Xe}/^{84}\text{Kr}$	$^{130}\text{Xe}/^{36}\text{Ar}$	$\frac{\left(\frac{^{130}\text{Xe}}{^{84}\text{Kr}}\right)_{\text{sample}}}{\left(\frac{^{130}\text{Xe}}{^{84}\text{Kr}}\right)_{\text{air}}}$	$\frac{\left(\frac{^{130}\text{Xe}}{^{36}\text{Ar}}\right)_{\text{sample}}}{\left(\frac{^{130}\text{Xe}}{^{36}\text{Ar}}\right)_{\text{air}}}$	$\frac{\left(\frac{^{130}\text{Xe}}{^{84}\text{Kr}}\right)_{\text{sample}}}{\left(\frac{^{130}\text{Xe}}{^{84}\text{Kr}}\right)_{\text{EH}}}$
Air ⁵⁵	5.63×10^{-3}	1.17×10^{-4}	1	1	0.1
CI ⁶	0.135	1.49×10^{-3}	24	12.5	2.1
EH ¹¹	0.1	7.15×10^{-4}	17.8	6.1	1
Mantle samples					
MORB ²⁶	9.25×10^{-3}	2.2×10^{-4}	1.6	1.9	0.3
Bravo Dome fluids ²⁵	$(1.6\text{--}3.0) \times 10^{-2}$	$(5.3\text{--}7.5) \times 10^{-4}$	(2.8–5.4)	(4.6–6.4)	(0.2–0.3)
Xenoliths ^{27–29}	$(0.4\text{--}3.8) \times 10^{-2}$	$(0.7\text{--}19.7) \times 10^{-4}$	(0.7–6.7)	(0.6–16.7)	(0.04–0.38)
Felsic crusts					
KTB drilling project ³³	$(1.9\text{--}90.0) \times 10^{-3}$	$(1\text{--}80) \times 10^{-4}$	(0.3–16.0)	(0.8–68.7)	(0.02–0.90)
Red rock impact ³⁰	0.199	0.163	35.3	1,395.7	2.0
Tektites ³¹	0.529	4.17×10^{-2}	94.0	357.2	6.4
Lunar anorthosite ³²	$(1.6\text{--}11.9) \times 10^{-2}$	$(1.3\text{--}25.8) \times 10^{-3}$	(2.9–21.1)	(11.1–220.5)	(0.2–1.2)

Heavy noble gas enrichment compared to air and to potential bulk Earth noble gas compositions. Ratios are from abundances given in mol g⁻¹. Notable Xe enrichments are given in bold characters.

Xe over Ar enrichment of up to 17 times that of air, albeit that Kr data are not available for these samples²⁹. Much stronger Xe enrichments are observed in continental crust samples, by one to two orders of magnitude versus Kr, and two to three orders of magnitude versus Ar, with the strongest values being for impact rocks^{30,31}. Similar enrichment values are reported for excavated lunar anorthosites³². Relative to the chondritic noble gas concentration trend, 8 to 12 atmospheric masses of Xe are missing¹¹, which translates into a ¹³²Xe concentration of 1.1×10^{-14} mol g⁻¹ to 1.7×10^{-14} mol g⁻¹ if stored in the crust and upper mantle. This matches the highest concentrations reported in shocked granite³⁰ (1.3×10^{-14} mol g⁻¹) and lunar anorthosite³² (up to 1.7×10^{-14} mol g⁻¹), whereas next-highest Xe concentrations are reported for the KTB continental crust drill³³ (1.5×10^{-15} mol g⁻¹) and deep fluids²⁵ (2.5×10^{-15} mol g⁻¹). Given that Xe is not preserved in the crystal structure of silicates brought back to surface conditions, and is expected to diffuse out on geological timescales, the natural record only gives a minimum estimation of the relevant Xe content at depth. Indeed, Xe content is highest in shocked rocks, that is, rocks brought back to ambient *P* on very short timescales that limit diffusion out. This is also seen in the Xe/Kr ratios, which remain higher than chondritic only in rapidly exhumed shocked rocks^{30,31}. The next step is to evaluate what the consequences of Xe retention in silicates are on its isotopic signature.

Here, we report Xe isotopic fractionation of +0.8 to $+2.3 \pm 0.2\%$ per AMU in feldspar and olivine crystals mixed with Xe and Kr diluted in either air or nitrogen gas, and brought to high *P* and *T* conditions of 3.5 GPa and 800 °C to 1,100 °C (Fig. 1 and Extended Data Table 1). Xe isotopic fractionations are measured by mass spectrometry on bulk sample fragments fully melted by laser heating (Methods). This fractionation is observed for both olivine and feldspar, but only in samples undersaturated in Xe, that is, mixed with either 1% or 1% Xe and Kr diluted in either air or nitrogen gas. The results do not depend on the nature of the dilution gas, that is, with or without oxygen (Fig. 2a), nor on the sample fragment mass (Extended Data Fig. 1b) or Xe content (Fig. 2b). Considering that Xe was partitioned between the N₂-rich fluid phase (that is, the pressurized gas) and crystals at high *P* and *T*, and that a fraction of the non-oxidized Xe might be retained by adsorption on grains and/or trapped in bubbles, +2.3% per AMU is a lower limit. Attempts to isolate the oxidized Xe fraction by step heating show variations in isotopic fractionation by a factor of two depending on *T* (Extended Data Fig. 2). Hence, the real Xe isotopic fractionation resulting from Xe oxidation in silicates at depth should not exceed +4% per

AMU. After recovery at ambient conditions, the heavy Xe fraction is retained in the sample on a scale of up to 400 days after the experiment (Extended Data Fig. 1a). By contrast, samples saturated in Xe, with Xe exsolution in bubbles observed in quenched samples (Extended Data Fig. 3), do not show any isotopic fractionation (Fig. 2a). For these samples, the signal is controlled by excess Xe that did not react with the silicates at high *P* and *T* and is not isotopically fractionated (Extended Data Table 1). For undersaturated samples, the Kr isotope signals are within the background signal so that isotopic ratios could not be quantitatively measured. As Xe and Kr are present in equivalent quantities in the diluted gases, this does however demonstrate that Kr is strongly depleted compared to Xe by two to four orders of magnitude in the reacted minerals. The observed isotopic fractionation results from Xe partitioning between phases with markedly different oxidation states, that is, reduced ⁰Xe in the fluid phase and oxidized ⁺³Xe^{19,21} in high *P*–*T* silicates. Xenon oxidation state in compressed magmas has not yet been determined, and we find no isotopic fractionation for feldspar glasses quenched from the molten state at 1,400 °C and 3.5 GPa (Fig. 2a and Extended Data Table 1), despite being undersaturated in Xe. Combining our results on crystal/N₂-rich fluid and melt/N₂-rich fluid systems, Xe isotopic fractionation between crystals and melt is expected to be equal to that measured between crystal and N₂-rich fluid. The onset of feldspar and olivine crystallization occurred at 0.6 GPa and 3.9 GPa, respectively, in the lunar magma ocean³⁴, which can be considered as a good analogy of magma oceans in planetary embryos. Hence, the relevant conditions for Xe trapping at depth and consequent isotopic fractionation are of the order of one to several GPa.

We observe the same level of isotopic and elemental enrichment for both feldspar and olivine in our experimental samples, whereas continental crust-like natural samples show the strongest Xe over Kr enrichment. On the basis of these results, we propose that Xe became trapped and isotopically fractionated on Earth and Mars in tetrahedral silicates (Fig. 3a) preferentially in the primordial felsic crusts as they were formed, and were reworked on meteoritic impacts in the early Hadean, and to a lesser extent in the crystallizing mantle unless the poorly sampled sublithospheric mantle contains more Xe than lithospheric xenoliths (Table 1). There is evidence of felsic crusts in the inner solar system from the planetesimal stage³⁵ to the planetary stage. The existence of a primordial felsic crust within the first 100 Myr is attested by zircons on Mars³⁶, and it may have formed in large quantities on Earth from 4.5 Gyr onwards^{37,38}. Whereas the heavy Xe isotope fraction was retained in silicates at depth, the light fraction was let into the

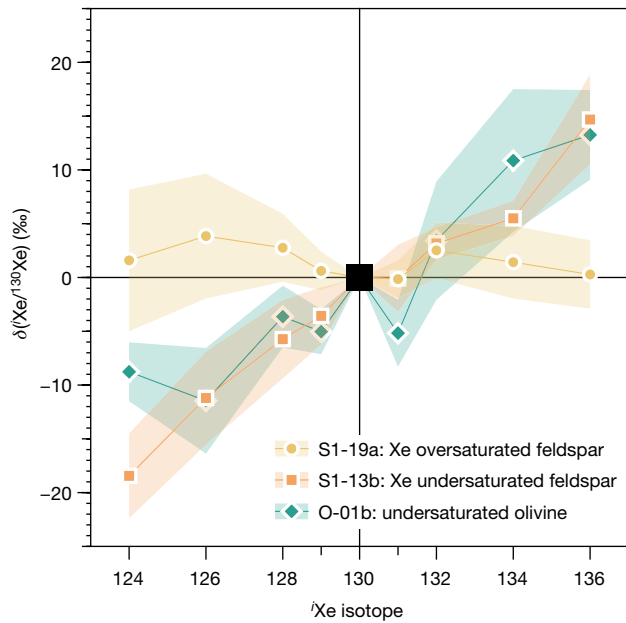


Fig. 1 | Xenon isotopic spectra. Feldspar loaded with pure Xe gas (yellow curve, circles), feldspar loaded with 1% Xe and Kr-enriched air (orange curve, squares) and olivine loaded with 1% Xe and Kr-enriched nitrogen (green curve, diamonds); all three samples were brought to 3.5 GPa and 1,100 °C for 24 h. Coloured areas around data points represent the s.e.

atmosphere and was lost by the combination of impacts and EUV-driven hydrodynamic escape within the first 100 Myr (ref. ³⁹) (Fig. 3b).

With an isotopic fractionation of a few ‰ per AMU on Xe oxidation, the trapping-at-depth process must have occurred not once but multiple times to explain the observed depletion of +35‰ per AMU. In fact, having multiple magma ocean events on the proto-Earth is required to explain the high ³He/²²Ne ratio in the MORB mantle source, compared to the 6.7-fold lower solar nebula value, and 11-fold lower chondritic value⁴⁰. Using a He/Ne solubility ratio ($S_{\text{He}}/S_{\text{Ne}}$) of -2 (ref. ⁴¹), magma ocean ingassing of solar nebula gases followed by at least two degassing processes, namely, two magma ocean stages, raises the ³He/²²Ne ratio by a factor of $2 \times 2 \times 2$ (that is, 8), thus satisfying the observations⁴⁰. However, more recent molecular dynamics calculations on noble gas solubility in magmas⁴² that include the P effect predict a $S_{\text{He}}/S_{\text{Ne}}$ solubility ratio converging to 1.3 at 2,273 K above 2 GPa. Using this value, the minimum number of degassing events is raised to seven. This is still a minimum number⁴⁰ as: (1) the ³He/²²Ne ratio value of 10 in the MORB source is just a minimum value; (2) atmospheric loss is probably only partial between two successive magma ocean stages; and (3) any deviation from equilibrium degassing or any hydrodynamic escape process at stake would lower the ³He/²²Ne ratio. Our results further constrain the number of events between 9 (for $\delta\text{Xe}^{i+1}/\text{Xe}^i = +4\text{‰}$) and 15 (for $\delta\text{Xe}^{i+1}/\text{Xe}^i = +2.3\text{‰}$). The fractionation scenario is therefore a succession of magma oceans and atmospheric loss on proto-planets at the planetary embryo stage while collisions were common⁴³, noting that magma oceans and atmospheric loss might not necessarily be concomitant⁴⁴. The similar extent of Xe isotopic fractionation on Earth and Mars implies that Xe isotopic and elemental depletion was settled by the time proto-planets had grown to Mars-size objects. The overall loss of Xe must have been massive, as reported for Ar and Ne^{45,46} (that is, of the order of 99% to 99.9%), whereas the ‘missing Xe’ paradox only concerns the relative depletion of Xe compared to Kr and is retained in silicates at depth. Using a Rayleigh distillation law and a depletion of 99.9%, the total +35 ‰/AMU fractionation gives an instantaneous fractionation factor of +5 ‰/AMU. This is very close to the +4 ‰/AMU upper value proposed

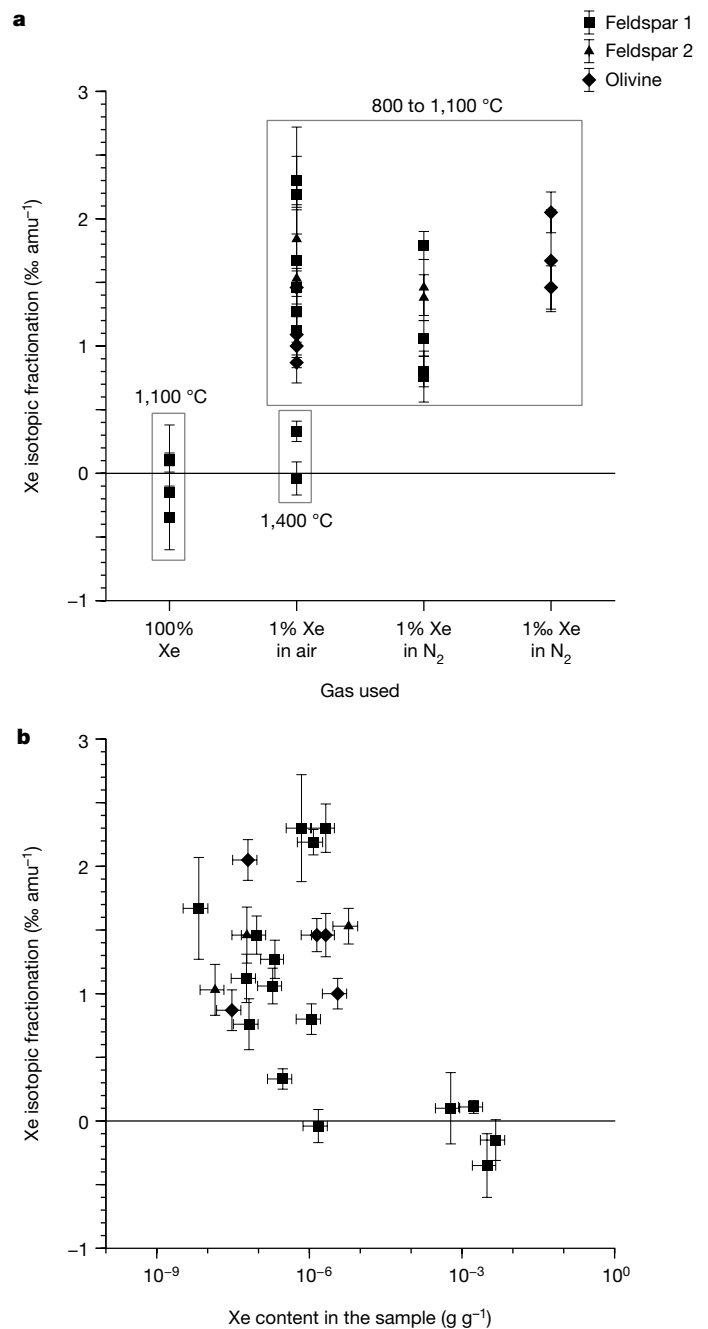


Fig. 2 | Full Xe isotopic dataset for crystalline feldspar and olivine. **a**, Xe fractionation as a function of the synthesis gas used (1% and 1‰ represent, respectively, 1 mol% of both Xe and Kr enrichment, and 1 mol‰ of both Xe and Kr enrichment). **b**, Xe fractionation as a function of the sample Xe content. Vertical error bars, s.e.; horizontal error bars on panel **b**, $\pm 30\%$ error on [Xe] determination. Note that the sample fragment weight was not available for a few data points, hence is not reported in **b** (see Extended Data Table 1).

here. However, this is just an indication, as Xe loss was a combination of continuous hydrodynamic escape processes and erosion impact events, and would therefore require a more complex modelling. Consequently, a lesser mass of late veneer (<0.01% mass Earth) than that based on siderophile elements is required so as not to re-set the fractionated Xe signature. This would also be more consistent with values proposed on the basis of hydrogen isotopes for water¹³, possibly due to the higher volatility of water and noble gases compared to siderophile elements.

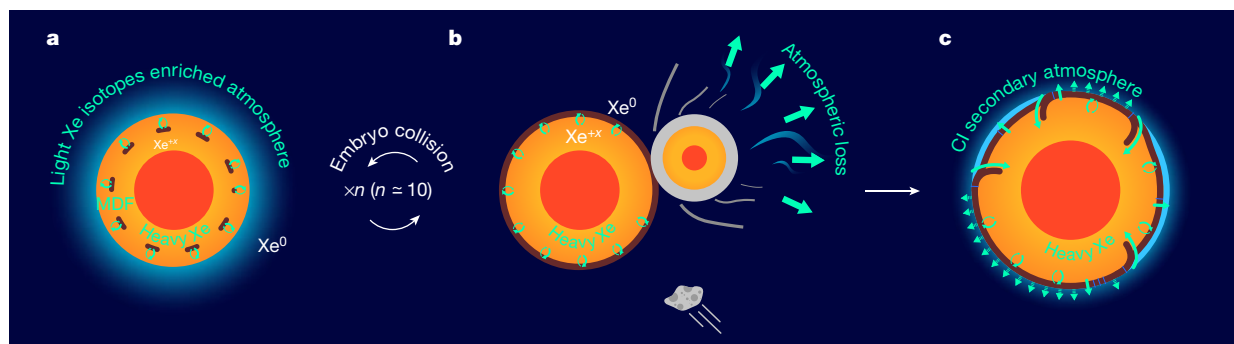


Fig. 3 | Xe trapping-at-depth scenario. **a, b**, Due to successive collisions, multiple events of equilibrium between reduced Xe in a primary atmosphere and oxidized Xe in the crystallizing magma ocean, preferential trapping of heavy Xe isotopes at depth in silicates (**a**) and loss of the light isotopic Xe fraction on impact-induced atmosphere erosion and hydrodynamic escape (**b**).

Unlike for Xe, there is no report of *P*-induced oxidation for any other noble gas in crystalline silicates. Oxidation has only been reported for Kr in magmas⁴⁷, with a Kr–O bond length at $2.5 \pm 0.1 \text{ \AA}$, which is too large to be accommodated by substitution of Kr to Si in the $[\text{SiO}_4]^{-4}$ tetrahedra, but which can fit into the melt rings structure⁴⁸. In early planetary stages, Kr bonding to oxygen only in magmas might have resulted in isotopically heavier magmas that eventually degassed before loss of the primary atmosphere, and in isotopically lighter crystals, which is consistent with terrestrial Kr being depleted in heavy isotopes by 0.8‰ per AMU (ref. 49). The Xe/Kr enrichment of two to four orders of magnitude that we measure here confirms the preferential trapping of Xe over lighter noble gases. Literature data on crystal/melt noble gases partitioning are sparse⁵⁰, with values spanning up to six orders of magnitude in the case of Xe from highly incompatible to moderately compatible. Although great care was taken to avoid any melt or bubbles in crystal analyses⁵⁰, Xe bubbles are not necessarily artefacts but can instead be produced on quenching the experiment back to room conditions, as observed by in situ X-ray diffraction experiments⁵¹. Therefore, it is not straightforward to estimate the solubility and partitioning behaviour of noble gases, and, more generally, of volatile elements, from measurements on quenched samples. Ab initio calculations nonetheless confirm the compatibility of Xe in olivine¹⁹. Consequently, any degassing process from the upper mantle and deep crust is bound to preferentially retain Xe over other noble gases, resulting in the currently observed Xe deficiency in the atmosphere.

The contribution of CI chondrites to the secondary atmosphere later set up the initial atmospheric composition of Xe for the Earth, which was continuously modified by inputs from continents, and through erosion, metamorphic and magmatic processes, until the CI signature became overprinted by released heavy Xe at the end of the Archean (Fig. 3c). At approximately the same time, the Hadean felsic crust would have been well re-mixed with the mantle, as estimated from ¹⁴²Nd anomalies³⁷. Compared to the early depleted mantle and crust, the enrichment in the light Xe isotopes in the mantle^{25,52} reflects either recycling of the more chondritic Archean atmosphere (Extended Data Fig. 4), or input from a slightly less fractionated lower mantle, resulting from the last magma ocean stage having affected only the upper mantle due to the lack of reactivity between Xe and bridgmanite²². Mantle degassing has been invoked as a mechanism to release Xe-depleted volatiles following noble gas solubility trends in magmas⁵³. Mantle degassing alone cannot explain atmospheric evolution of Xe isotopes, as it occurred on a different timescale with an extensive loss of volatiles within the first 100 Myr (ref. 54). However, recycling of the felsic crust within the mantle and its further degassing by magmatism could have contributed to the evolution of the atmospheric Xe isotopic signature during the Archean⁵.

c, Partial release of the trapped heavy Xe in the CI chondritic secondary atmosphere through magmatism/continental erosion during the Archean resulting in an elementally Xe-depleted and isotopically heavy Xe-enriched atmosphere, and Xe ingassing initiated at subduction zones.

Online content

Any methods, additional references, Nature Research reporting summaries, source data, extended data, supplementary information, acknowledgements, peer review information; details of author contributions and competing interests; and statements of data and code availability are available at <https://doi.org/10.1038/s41586-022-04710-4>.

- Anders, E. & Owen, T. Mars and Earth: origin and abundance of volatiles. *Science* **198**, 453–465 (1977).
- Krummenacher, D., Merrihue, C. M., Pepin, R. O. & Reynolds, J. H. Meteoritic krypton and barium versus the general isotopic anomalies in xenon. *Geochim. Cosmochim. Acta* **26**, 231–249 (1962).
- Swindle, T. D., Caffee, M. W. & Hohenberg, C. M. Xenon and other noble gases in shergottites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **50**, 1001–1015 (1986).
- Ozima, M. & Podosek, F. A. Formation age of Earth from ²³¹Th/²³²Th and ²⁴⁴Pu/²³⁸U systematics and the missing Xe. *J. Geophys. Res.* **104**, 25493–25499 (1999).
- Avicé, G., Marty, B. & Burgess, R. The origin and degassing history of the Earth's atmosphere revealed by Archean xenon. *Nat. Commun.* **8**, 15455 (2017).
- Dauphas, N. & Morbidelli, A. in *Geochemical and Planetary Dynamical Views on the Origin of Earth's Atmosphere and Oceans* (eds Holland, H. D. & Turekian, K. K.) 115–234 (Elsevier, 2014).
- Pepin, R. O. On the origin and early evolution of terrestrial planet atmospheres and meteoritic volatiles. *Icarus* **92**, 2–79 (1991).
- Hébrard, E. & Marty, B. Coupled noble gas-hydrocarbon evolution of the early Earth atmosphere upon solar UV irradiation. *Earth Planet. Sci. Lett.* **385**, 40–48 (2014).
- Zahnle, K. J., Gaseca, M. & Catling, D. C. Strange messenger: a new history of hydrogen on Earth, as told by xenon. *Geochim. Cosmochim. Acta* **244**, 56–85 (2019).
- Dauphas, N. The dual origin of the terrestrial atmosphere. *Icarus* **165**, 326–333 (2003).
- Bekaert, D. V., Broadley, M. W. & Marty, B. The origin and fate of volatile elements on Earth revisited in light of noble gas data obtained from comet 67P/Churyumov–Gerasimenko. *Sci. Rep.* **10**, 5796 (2020).
- Marty, B. et al. Xenon isotopes in 67P/Churyumov–Gerasimenko show that comets contributed to Earth's atmosphere. *Science* **356**, 1069–1072 (2017).
- Piani, L. et al. Earth's water may have been inherited from material similar to enstatite chondrite meteorites. *Science* **50**, 1110–1113 (2020).
- Javoy, M. et al. The chemical composition of the Earth: enstatite chondrite models. *Earth Planet. Sci. Lett.* **293**, 259–268 (2010).
- Boyett, M. et al. Enstatite chondrites EL3 as building blocks for the Earth: the debate over the ¹⁴⁶Sm–¹⁴²Nd systematics. *Earth Planet. Sci. Lett.* **214**, 427–442 (2018).
- Sanloup, C. Noble gas reactivity in planetary interiors. *Front. Phys.* **8**, 157 (2020).
- Dewaele, A. et al. Synthesis and stability of xenon oxides Xe₂O₃ and Xe₃O₂ under pressure. *Nat. Chem.* **8**, 784–790 (2016).
- Stavrou, E. et al. Synthesis of xenon and iron-nickel intermetallic compounds at Earth's core thermodynamic conditions. *Phys. Rev. Lett.* **120**, 096001 (2018).
- Crépeau, C., Blanchard, M., Lazzeri, M., Balan, E. & Sanloup, C. New constraints on Xe incorporation mechanisms in olivine from first-principles calculations. *Geochim. Cosmochim. Acta* **222**, 146–155 (2018).
- Probert, M. I. J. An ab initio study of xenon retention in α-quartz. *J. Phys. Condens. Matter* **22**, 025501 (2010).
- Crépeau, C. et al. The Xe–SiO₂ system at moderate pressure and high temperature. *Geochem. Geophys. Geosyst.* **20**, 992–1003 (2019).
- Shcheka, S. S. & Keppler, H. The origin of the terrestrial noble-gas signature. *Nature* **490**, 531–535 (2012).
- Parai, R. & Mukhopadhyay, S. Xenon isotopic constraints on the history of volatile recycling into the mantle. *Geochim. Cosmochim. Acta* **560**, 223–227 (2018).

24. Krantz, J. A., Parman, S. W. & Kelley, S. P. Recycling of heavy noble gases by subduction of serpentinite. *Earth Planet. Sci. Lett.* **521**, 120–127 (2019).
25. Holland, G. & Ballentine, C. J. Seawater subduction controls the heavy noble gas composition of the mantle. *Nature* **441**, 186–191 (2006).
26. Moreira, M., Kunz, J. & Allègre, C. Rare gas systematics in popping rock: isotopic and elemental compositions in the upper mantle. *Science* **279**, 1178–1181 (1998).
27. Hennecke, E. W. & Manuel, O. K. Noble gases in Hawaiian xenolith. *Nature* **257**, 778–780 (1975).
28. Poreda, R. J. & Farley, K. A. Rare gases in Samoan xenoliths. *Earth Planet. Sci. Lett.* **113**, 129–144 (1992).
29. Czuppon, G., Matsumoto, T., Handler, M. R. & Matsuda, J.-I. Noble gases in spinel peridotite xenoliths from Mt Quincan, North Queensland, Australia: undisturbed MORB-type noble gases in the subcontinental lithospheric mantle. *Chem. Geol.* **266**, 19–28 (2009).
30. Kuroda, P. K., Sherrill, R. D. & Jackson, K. C. Abundances and isotopic compositions of rare gases in granites. *Geochem. J.* **11**, 75–90 (1977).
31. Palma, R. L., Rao, M. N., Rowe, M. W. & Koerberl, C. Krypton and xenon fractionation in North American tektites. *Meteor. Planet. Sci.* **32**, 9–14 (1997).
32. Bekaert, D. V., Avicé, G., Marty, B. & Henderson, B. Stepwise heating of lunar anorthosites 60025, 60215, 65315 possibly reveals an indigenous noble gas component on the Moon. *Geochim. Cosmochim. Acta* **218**, 114–1315 (2017).
33. Drescher, J., Kirsten, T. & Schäfer, K. The rare gas inventory of the continental crust, recovered by the KTB Continental Deep Drilling project. *Earth Plan. Sci. Lett.* **154**, 247–263 (1998).
34. Elkins-Tanton, L. T., Burgess, S. & Yin, Q.-Z. The lunar magma ocean: reconciling the solidification process with lunar petrology and geochronology. *Earth Planet. Sci. Lett.* **304**, 326–336 (2011).
35. Frossard, P., Boyet, M., Bouvier, A., Hammouda, T. & Monteux, J. Evidence for anorthositic crust formed on an inner solar system planetesimal. *Geochem. Persp. Lett.* **11**, 28–32 (2019).
36. Bouvier, L. C. et al. Evidence for extremely rapid magma ocean crystallization and crust formation on Mars. *Nature* **558**, 586–589 (2018).
37. Caro, G., Bourdon, B., Birck, J.-L. & Moorbath, S. High-precision $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ measurements in terrestrial rocks: constraints on the early differentiation of the Earth's mantle. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, 164–191 (2006).
38. Harrison, T. M., Schmitt, A. K., McCulloch, M. T. & Lovera, O. M. Early (≥ 4.5 Ga) formation of terrestrial crust: Lu–Hf, $\delta^{18}\text{O}$, and Ti thermometry results for Hadean zircons. *Earth Planet. Sci. Lett.* **268**, 476–486 (2008).
39. Erkaev, N. V. et al. Escape of the martian protoatmosphere and initial water inventory. *Planet. Space Sci.* **98**, 106–119 (2014).
40. Tucker, J. M. & Mukhopadhyay, S. Evidence for multiple magma ocean outgassing and atmospheric loss episodes from mantle noble gases. *Earth Planet. Sci. Lett.* **393**, 254–265 (2014).
41. Jambon, A., Weber, H. & Braun, O. Solubility of He, Ne, Ar, Kr and Xe in a basalt melt in the range 1250–1600 °C. Geochemical implications. *Geochim. Cosmochim. Acta* **50**, 401–408 (1986).
42. Guillot, B. & Sator, N. Noble gases in high-pressure silicate liquids: a computer simulation study. *Geochim. Cosmochim. Acta* **80**, 51–69 (2012).
43. Brož, M., Chrenko, O., Nesvorný, D. & Dauphas, N. Early terrestrial planet formation by torque-driven convergent migration of planetary embryos. *Nat. Astron.* **5**, 898–902 (2021).
44. Schlichting, H. E. & Mukhopadhyay, S. Atmosphere impact losses. *Space Sci. Rev.* **214**, 34 (2018).
45. Harper, C. L. Evidence for ^{92}Nb in the early solar system and evaluation of a new p -process cosmochronometer from $^{92}\text{Nb}/^{92}\text{Mo}$. *Astrophys. J.* **466**, 437–456 (1996).
46. Jaupart, E., Charnoz, S. & Moreira, M. Primordial atmosphere incorporation in planetary embryos and the origin of neon in terrestrial planets. *Icarus* **293**, 199–205 (2017).
47. Crépeau, C. et al. Kr environment in feldspathic glass and melt: a high pressure, high temperature X-ray absorption study. *Chem. Geol.* **493**, 525–531 (2018).
48. Kohara, S. et al. Relationship between topological order and glass forming ability in densely packed enstatite and forsterite composition glasses. *Proc. Natl Acad. Sci. USA* **108**, 14780–14785 (2011).
49. Holland, G., Cassidy, M. & Ballentine, C. J. Meteorite Kr in Earth's mantle suggests a late accretionary source for the atmosphere. *Science* **326**, 1522–1525 (2009).
50. Heber, V. S., Brooker, R. A., Kelley, S. P. & Wood, B. J. Crystal-melt partitioning of noble gases (helium, neon, argon, krypton, and xenon) for olivine and clinopyroxene. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 1041–1061 (2007).
51. Sanloup, C., Schmidt, B. C., Gudfinnsson, G., Dewaele, A. & Mezouar, M. Xenon and argon: a contrasting behavior in olivine at depth. *Geochim. Cosmochim. Acta* **75**, 6271–6284 (2011).
52. Péron, S. & Moreira, M. Onset of volatile recycling into the mantle determined by xenon anomalies. *Geochem. Persp. Lett.* **9**, 21–25 (2018).
53. Tolstikhin, I. N. & O'niions, R. K. The Earth's missing xenon: a combination of early degassing and of rare gas loss from the atmosphere. *Chem. Geol.* **115**, 1–6 (1994).
54. Yokochi, R. & Marty, B. Geochemical constraints on mantle dynamics in the Hadean. *Earth Planet. Sci. Lett.* **238**, 17–30 (2005).
55. Sano, Y., Marty, B. & Burnard, P. in *Noble Gases in the Atmosphere* (ed. Burnard, P.) 17–31 (Springer-Verlag, 2013).

Publisher's note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

© The Author(s), under exclusive licence to Springer Nature Limited 2022

Article

Methods

Sample preparation

Samples were made from mortar-crushed natural mineral powders, namely olivine from a San Carlos peridotite, and two feldspar sanidine samples, one from an unknown location (sanidine 1) and one from Itrongay in Madagascar (sanidine 2). Extended Data Table 2 reports the composition of the three minerals^{56,57}. The powder was put into a platinum (Pt) tube enclosed at one side only and was gas loaded⁵⁸ with air or nitrogen enriched in both Xe and Kr. Xe and Kr contents were 1‰ or 1% for undersaturated conditions (Air Liquide gas bottles). For oversaturated conditions, pure Xe was used. The Pt capsules were 5 mm tall and 3 mm wide, and were inserted in pairs in a 10 mm diameter talc-Pyrex cell assembly. High P - T conditions of 3.5 GPa and up to 1,400 °C were generated by a Depth of the Earth L.L.C. piston cylinder press. Run duration varied from 2 to 72 h, depending on the run temperature (Extended Data Table 1).

Starting and recovered samples from high P - T experiments were embedded in an epoxy resin slab for scanning electronic microscopy (SEM) observations, and electron probe micro-analysis (EPMA). SEM was used with its angle-selective detector (AsB). EPMA (Extended Data Table 2) was performed using the SX-Five quintuple spectrometer device on the CAMPARIS platform. The beam size was 1 μ m. Samples were all gas loaded with a gas pressure of 12 bar. However, the amount of gas effectively loaded in capsules varied due to the capsule sealing process, during which part of the loaded gas may escape. SEM images (Extended Data Fig. 3) show the range of textures observed for sanidine 1 samples, from bubble-free (Extended Data Fig. 3a) to bubble-rich (Extended Data Fig. 3b, c), depending on the amount of gas loaded.

Isotopic ratio measurements

Isotopic ratios were measured at LP2i (formerly CENBG) on the Pia-gara platform (interdisciplinary platform for noble gas analysis), and all data are provided in the Supplementary Information file, along with Xe isotope spectra for each analysis. Pieces of samples from 0.1 mg to 3.3 mg were weighted preferentially using a CAHN/Ventron 21 automatic electrobalance with an accuracy of about 1%, or a Mettler-Toledo ME204 balance with an accuracy of 0.1 mg. Each piece was then placed in a cavity shaped in a tantalum (Ta) sheet, which was itself supported by a tungsten (W) cylinder. The Ta sheet and W support were previously heated up to approximately 2,100 K to ensure the removal of any eventual trapped gas. The sample and its support were put in a degassing chamber and pumped overnight, reaching a residual pressure below 10^{-8} mbar. Sample heating was achieved by focusing a high-power continuous-wave laser⁵⁹ while working in a relatively cold environment (chamber walls, base and viewport not exceeding 150 °C), and continuously monitored by a camera until full melting was reached, as attested by the sample shape changing to a spheroid and the simultaneous release of micro-bubbles of gas. Laser power was held steady for a further 30 s, and then shut down. The extracted gases were subjected to a 10 min treatment with hot Ti sponges to remove all non-noble gases. This purification step was completed on the gas fraction brought to the mass spectrometer (MS) by an additional 10 min treatment on a second set of Ti sponges set at 300 °C, 400 °C, 500 °C and 600 °C, and a SORB-AC trap (SAES Getter). A second SORB-AC trap was also present in the MS volume. The MS used for the analyses was a magnetic sector, 60° deflection and 12 cm radius instrument (model 1202 of V. G. Micromass 12) incorporating a small interior volume, a Nier-type source (VG3000) and a (Cu-Be) electron multiplier detector and used in integrating mode for ion counting.

The isotopic fractionations being sought were expected to be extremely low, so extensive care has to be taken to ensure the validity and improve the precision of the values determined. Our magnetic sector mass spectrometer, as for all such instruments, has a sensitivity, s_i for each isotope i that will evolve with time and depends on numerous

parameters, most notably gas pressure (total, and that of the considered element and isotope). Consequently, we routinely considered s_i to be known with a 5% error with a recent calibration, which is two orders of magnitude more than the precision we needed for the present study. Although this error was reduced by one order of magnitude when considering isotope ratios of the same element, a mass discrimination factor correction with its own error and influencing parameters still needs to be applied, as the heavier the isotope, the lower the sensitivity. Therefore, to further lower the intrinsic error on the ${}^i\text{Xe}/{}^{130}\text{Xe}$ ratios (with ${}^{130}\text{Xe}$ being arbitrarily selected as the reference isotope), we defined the measured ratio R_i as follows:

$$R_i = \frac{\left(I_i^{\text{sample}} \times \frac{s_i^{\text{sample}}}{s_{130}^{\text{sample}}} \right)}{\left(r_i^{\text{com.gas}} \times \frac{s_i^{\text{com.gas}}}{s_{130}^{\text{com.gas}}} \right)} \quad (1)$$

with $r = {}^i\text{Xe}/{}^{130}\text{Xe}$, determined by the time-zero regression of the ratio of the electrical currents I_i and I_{130} measured by the MS detector for the ${}^i\text{Xe}$ and ${}^{130}\text{Xe}$ isotopes, and 'com.gas' an aliquot of the Air Liquide gas used for the sample synthesis at high P and T . Measuring Xe MS intensity ratios from the reference synthesis gas, and sequentially later (or earlier) on the same day that extracted out of the fused sample with optimally less than a 10% difference in the Xe quantities between the two analysed aliquots, enabled us to cancel out sensitivities (s) from equation (1) ($s_i^{\text{com.gas}} = s_i^{\text{sample}}$ and $s_{130}^{\text{com.gas}} = s_{130}^{\text{sample}}$). This simplifies to:

$$R_i = \frac{\left(\frac{I_i^{\text{sample}}}{I_{130}^{\text{sample}}} \right)}{\left(\frac{I_i^{\text{com.gas}}}{I_{130}^{\text{com.gas}}} \right)} \quad (2)$$

Each r_i^{sample} of a sample fragment was obtained from a sole MS run (except for $i = 134$ or 136 , see Supplementary Information) and $r_i^{\text{com.gas}}$ was only determined from an also unique com.gas measurement made the same day under conditions as close as possible to that of the sample. As such, our data errors originate from in-run standard errors (s.e.) or r_i measurements and are propagated to the relevant isotopic fractionation values according to customary error quadratic propagation rules⁶⁰. With this protocol, R_i uncertainties range from 1‰ to 10‰, with uncertainty levels mostly related to the relative abundance of the considered isotope. The individual fractionation δ_i was then directly derived from $R_i; \delta_i = 1,000 \times (R_i - 1)$, with δ_i expressed in ‰ per AMU. The average fractionation δ_n was finally obtained by linear regression with error weighting using the OriginLab 2016 software. Each δ_i of a series contributes to the linear regression allowing δ_n determination proportionally to $1/\sigma_i^2$ with σ_i the standard error associated with δ_i (propagated from the standard error associated with the MS measurements). All of the r_i , R_i , δ_i and δ_n values with associated uncertainties are provided in the Supplementary Information. Given the uncertainties associated with the isotopic ratio measurements, the protocol used enables us to consider any δ_n value ≥ 0.5 ‰ per AMU as proof of a real fractionation.

Data availability

All data generated or analysed during this study are included in this published article and its supplementary information file, and are available on the Zenodo repository (<https://doi.org/10.5281/zenodo.6076901>). Source data are provided with this paper.

56. Cr episson, C. 'Missing Xenon': Experimental and Theoretical Study of Xe Storage in Crustal and Upper Mantle Minerals. Ph.D. thesis, Sorbonne Univ. (2018).
57. Prouteau, G., Scaillet, B., Pichavant, M. & Mury, R. Evidence for mantle metasomatism by hydrous silicic melts derived from subducted oceanic crust. *Nature* **410**, 197–200 (2001).

58. Boettcher, S. L., Guo, Q. & Montana, A. A simple device for loading gases in high-pressure experiments. *Am. Mineral.* **74**, 1383–1384 (1989).
59. Horlait, D. et al. A new thermo-desorption laser-heating setup for studying noble gases diffusion and release from materials at high temperatures. *Rev. Sci. Instr.* **92**, 124102 (2021).
60. Bevington, P. R. & Robinson, D. K. *Data Reduction and Error Analysis for Physical Sciences* 3rd edn (McGraw-Hill, 2003).

Acknowledgements The research leading to these results was funded by the French CNRS PRIME80 and CNRS MITI Défi ISOTOP programmes. We acknowledge B. Lavielle and D. Bekaert for insightful discussions, R. Faure and B.A. Thomas for their technical assistance on MS measurements and T. Chematinov for his useful and appreciated participation in carrying out the step heating experiments. SEM measurements were done at the FIB and SEM facility at IMPMC, supported by Région Ile de France grant SESAME 2006 N°1-07-593/R, and by the French National Research Agency (ANR) grant no. ANR-07-BLAN-0124-01. We acknowledge G.

Prouteau for providing the San Carlos olivine samples, and the mineralogical collection at Sorbonne Université for providing the feldspar samples.

Author contributions C.S. and D.H. devised the project, I.R. and C.S. carried out the high *P-T* experiments, I.R., D.H. and E.G. carried out analyses on the noble gas spectrometer. C.S. wrote the paper with input from I.R. and D.H.

Competing interests The authors declare no competing interests.

Additional information

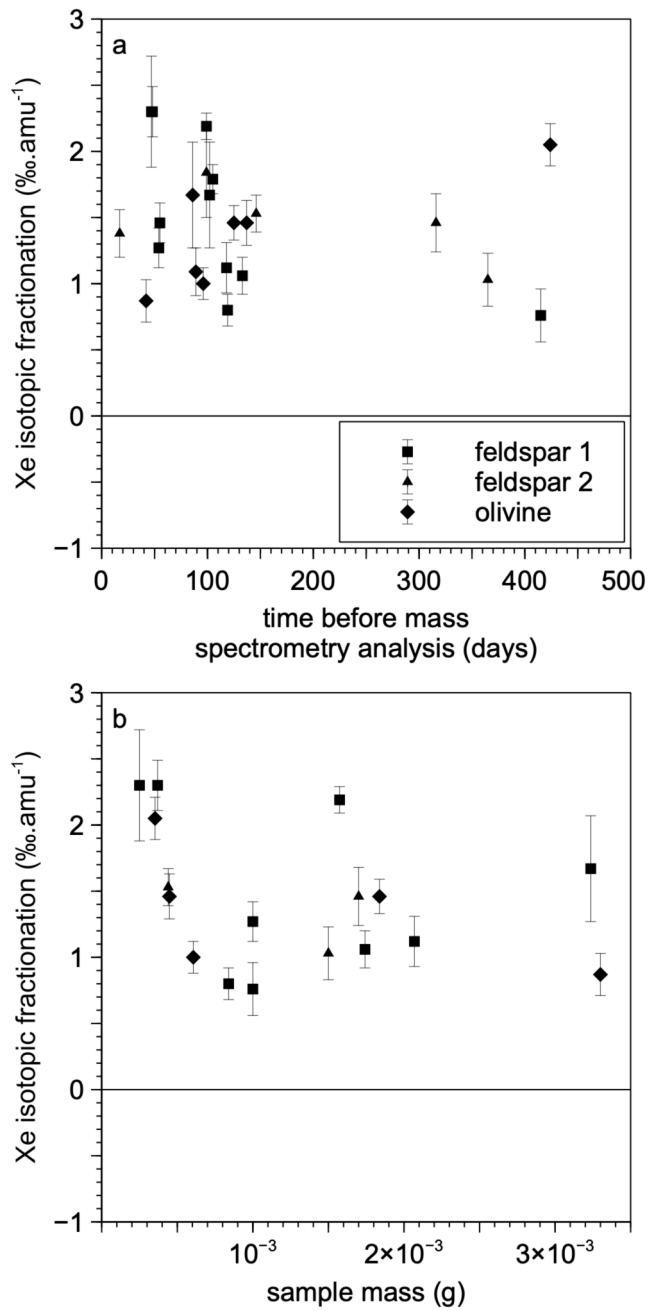
Supplementary information The online version contains supplementary material available at <https://doi.org/10.1038/s41586-022-04710-4>.

Correspondence and requests for materials should be addressed to Chrystèle Sanloup.

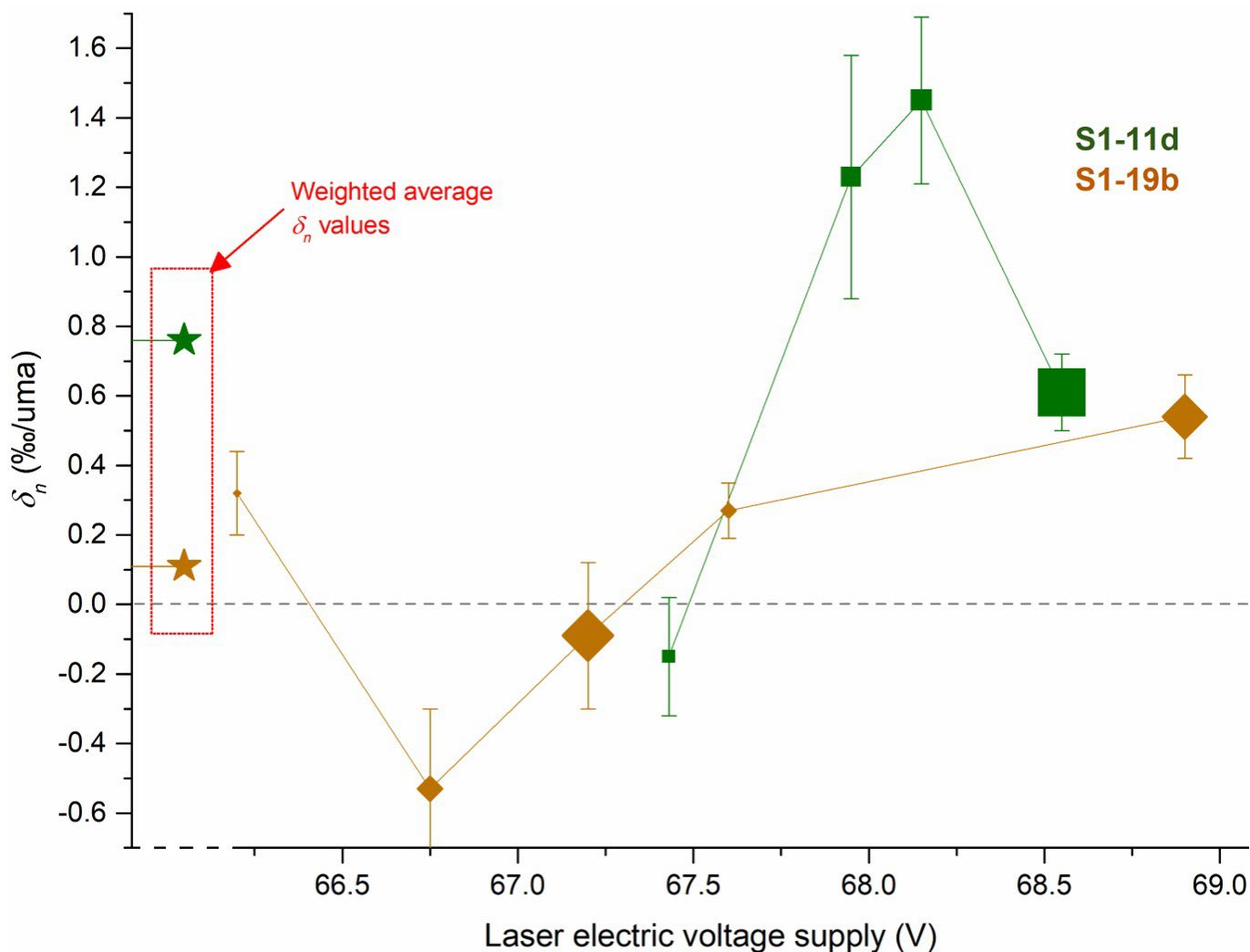
Peer review information *Nature* thanks Ray Burgess and the other, anonymous, reviewer(s) for their contribution to the peer review of this work. Peer reviewer files are available.

Reprints and permissions information is available at <http://www.nature.com/reprints>.

Article

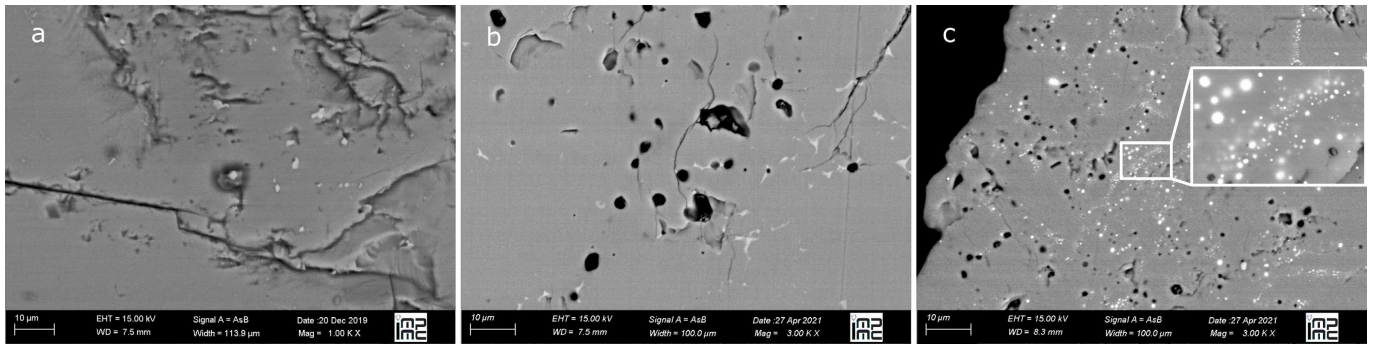


Extended Data Fig. 1 | a, Xe fractionation as a function of the time spent between the synthesis and the mass spectrometry analysis, and b, Xe fractionation as a function of the sample mass. Data points for samples characterized, as expected, by an absence of detectable fractionation (runs at 1,400 °C or with 100% Xe loading gas) were removed from this Figure for the sake of clarity. Vertical error bars represent the SE for isotopic fractionation calculation.



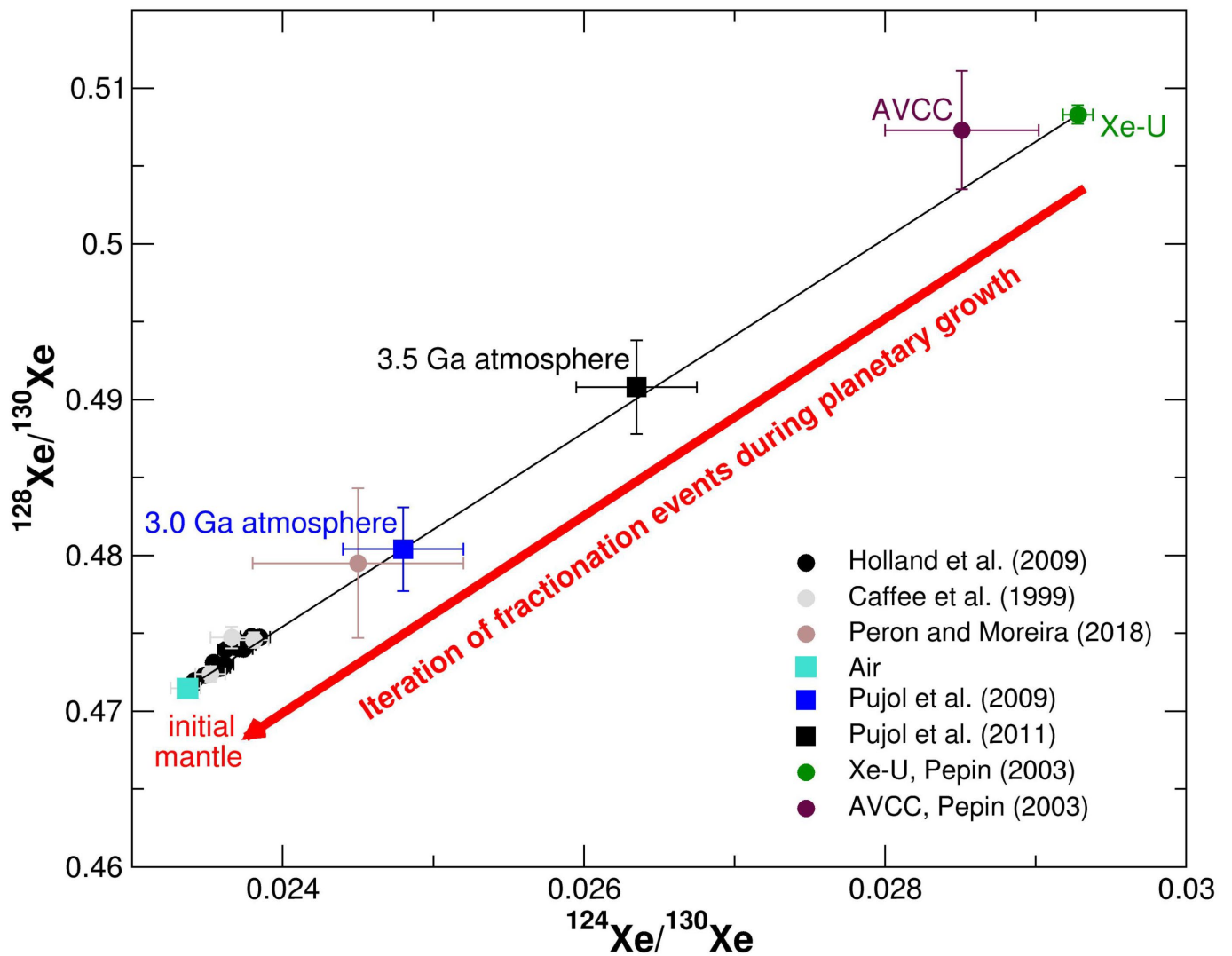
Extended Data Fig. 2 | Summary of measured δ_n values in experiments realized with laser heating increasing steps. Instead of analysing all Xe released after laser melting of the fragments, the tuneable heating laser was first set at lower powers (indicated as the power voltage V applied to the laser source). Each heating plateau was kept for a few minutes and the released Xe were analysed by mass spectrometry using the same general protocol described in the Methods section. A handful attempts were made on olivine and sanidine 1 samples. They all point toward Xe predominantly exiting the material at the fusion point (or close to). Only two experiments with sanidine, S1-11d with 1% Xe gas and S1-19b with 100% Xe gas, led to the successful measurement for all of the heating steps of both δ_n and [Xe] values, as reported in the present Figure. Each point area is proportional to the Xe content ([Xe]) extracted at the heating plateau. The stars are δ_n values combining all δ_n measured and weighted by each [Xe], in other words the δ_n we would had measured if the sample fragment had been directly melted. For S1-11d (1% Xe gas), we observe variations of δ_n by a roughly 2-fold factor along the heating

ramp. For this same sample, an unfractionated component was evidenced for the lowest laser voltage, but represent a marginal part (5.3% of the total released Xe). Since for similar heating power, ~45% of the total Xe of S1-19b (100% Xe gas) was released, this low T release is possibly associated to Xe trapped as bubbles. At the highest T , *i.e.* at the sample melting point, for S1-19b and S1-11d respective 0.54 ± 0.12 ‰/amu and 0.61 ± 0.11 ‰/amu fractionations were measured, which points towards a Xe component with some fractionated Xe, but still with an unfractionated component lowering the overall measured δ_n . This indirectly confirms that Xe chemical incorporation and the associated isotopic fractionation occurs in all samples prepared at $T \leq 1,100$ °C; δ_n close to zero for samples prepared with 100% Xe gas being only due to a disruptive phenomenon whose extent is proportional to Xe partial pressure: oversaturation of the mineral (bubble formation, as seen in Extended Data Fig. 3). Detailed data used to construct this Figure are found in the results Tables for S111d and S1-19b given in Supplementary information file, while synthesis conditions are found in Extended Data Table 1.



Extended Data Fig. 3 | SEM images in AsB mode. a and b, Feldspar sanidine 1 loaded with 1 mol% Xe and 1 mol% Kr enriched air (identical to syntheses S1-13 and S1-14). Round dark area in **b** are synthesis gas bubbles revealed and opened

by polishing. **c,** a sanidine 1 loaded with 100 mol% Xe (identical to syntheses S1-17, S1-18 and S1-19). Brighter areas in **c** are Xe bubbles, found in oversaturated samples, *i.e.* loaded with 100 mol% Xe gas.



Extended Data Fig. 4 | Non-radiogenic Xe data reveal the possibility of Archean atmosphere contribution to mantle Xe within the present scenario of an early fractionated silicate Earth. Xe measured in deep crustal fluids⁴⁹ (black and grey circles), MORB popping rock⁵² (brown circle), air⁵⁵, Archean atmosphere as trapped in crustal samples (dark blue and black

squares); and primordial components (green and maroon circles). All data are shown with associated SE. Alternatively, the deep fluids and MORB popping rock enrichment in Xe light isotopes compared to air could be explained by input from a slightly less fractionated lower mantle resulting from the last magma ocean stage having affected only the upper mantle.

Article

Extended Data Table 1 | Summary of all experimental synthesis runs, Xe contents and average fractionations

Material	Noble gas content and carrier gas	Synthesis T. run duration (°C - hours)	Mass Spec. Analysis # (to refer to individual Tables)	Xe concentration (g/g) ; error: ±30%	Average fractionation δ_n (‰/amu)	
Olivine San Carlos	0.1% Kr + 0.1%Xe in N ₂	1100 - 24	O-01a	2.10 ⁻⁶	1.46 ±0.17	
			O-01b (*)	N/D	1.67 ±0.40	
			O-01c	6.10 ⁻⁸	2.05 ±0.16	
	1% Kr + 1% Xe in N ₂ with 20% O ₂		O-02a	N/D	1.09 ±0.18	
			O-02b	1.5.10 ⁻⁶	1.46 ±0.13	
			O-03	4.10 ⁻⁶	1.00 ±0.12	
			1%Kr + 1%Xe in N ₂ with 20%O ₂	800 - 24	O-04	3.10 ⁻⁸
Sanidine 1	1% Kr + 1% Xe in N ₂	1100 - 24	S1-11a	N/D	1.79 ±0.11	
			S1-11b	2.10 ⁻⁷	1.06 ±0.14	
			S1-11c	1.10 ⁻⁶	0.80 ±0.12	
			S1-11d	6.5.10 ⁻⁸	0.76 ±0.20	
	1% Kr + 1% Xe in N ₂ with 20% O ₂	1400 - 2	S1-12a	1.5.10 ⁻⁶	-0.04 ±0.13	
			S1-12b	3.10 ⁻⁷	0.33 ±0.08	
	1% Kr + 1% Xe in N ₂ with 20% O ₂	1100 - 24	S1-13a	7.10 ⁻⁷	2.30 ±0.42	
			S1-13b (*)	2.10 ⁻⁶	2.30 ±0.19	
			S1-14	7.10 ⁻⁹	1.67 ±0.27	
	1% Kr + 1% Xe in N ₂ with 20% O ₂	900 - 7 to 17 [†]	S1-15a	1.3.10 ⁻⁶	2.19 ±0.10	
			S1-15b	6.10 ⁻⁸	1.12 ±0.19	
			800 - 72	S1-16a	2.10 ⁻⁷	1.27 ±0.15
				S1-16b	9.10 ⁻⁸	1.46 ±0.15
	Xe 100%	1100 - 24	S1-17	6.10 ⁻⁴	0.10 ±0.28	
			S1-18	3.10 ⁻³	-0.35 ±0.25	
S1-19a (*)			2.5.10 ⁻³	-0.15 ±0.16		
S1-19b			1.7.10 ⁻³	0.11 ±0.10		
Sanidine 2 (Itrongay)			1% Kr + 1% Xe in N ₂	1100 - 24	S2-21a	N/D
	S2-21b	4.10 ⁻⁸			1.46 ±0.22	
	1% Kr + 1% Xe in N ₂ with 20% O ₂	S2-22a			1.4.10 ⁻⁸	1.03 ±0.20
		S2-22b	N/D		1.84 ±0.34	
		S2-22c	6.10 ⁻⁶		1.53 ±0.14	

Samples are referred to by their material (O, S1 or S2), their synthesis number (2 digits) and when relevant their fragment number (a single letter). (*) symbol is used to indicate the results chosen to appear in the main manuscript's Fig. 1. †: For S1-15 synthesis, a failure of the cooling water system automatically stopped the run overnight, thus the exact duration of this run could not be determined. Brown writing refer to experimental conditions that led to the absence of detectable fractionation (100% Xe gas leading to sample saturation with Xe bubbles ; runs at 1,400°C resulting in full melting of the mineral). For a few experiments (N/D in the Xe concentration column), the melted fragments were not weighted because of a long unavailability of the microbalance, thus preventing Xe concentration determination. All 29 mass spectrometry results are detailed in individual Tables (Supplementary Information file). Xe contents errors are 99% confidence intervals. Errors associated to the average fractionations δ_n are described with the presentation of individual Tables.

Extended Data Table 2 | Chemical composition of starting and recovered samples

Material	S1 (sanidine 1)	S2 (sanidine 2)	O (olivine San Carlos)	S1-13
Na ₂ O	5.41 ±1.57	1.82 ±0.09	/	5.59 ±0.39
MgO	0.00 ±0.01	0.00 ±0.01	47.80	0.00 ±0.01
SiO ₂	65.96 ±1.31	64.98 ±0.93	40.80	66.46 ±2.07
Al ₂ O ₃	19.91 ±1.78	19.09 ±0.13	0.10	19.44 ±0.57
K ₂ O	8.78 ±3.53	14.04 ±0.20	/	9.42 ±0.33
CaO	0.85 ±1.64	-0.01 ±0.02	/	0.56 ±0.06
FeO	0.23 ±0.11	0.17 ±0.07	10.80	0.18 ±0.09
MnO	0.00 ±0.04	-0.01 ±0.04	/	/
TiO ₂	0.03 ±0.04	-0.01 ±0.04	/	/
BaO	0.31 ±0.23	1.03 ±0.18	/	/
NiO	/	/	0.30	/
Total	101.50 ±0.90	101.15 ±0.98	99.80	101.11 ±2.12

EPMA analysis on sanidine 1 over 17 points, sanidine 2 over 15 points⁵⁴, olivine San Carlos over 10 points⁵⁶ and on sanidine 1 after gas (air - 1_{wt.%}Xe and Kr) doping at high *P-T* conditions (sample S1-13, see conditions in Extended Data Table 1). Abundances are given in _{wt.%}. Errors reported are 2 standard errors.

Chapitre 6

Matériaux dopés en xénon

Ce chapitre présente les résultats attestant d'une haute teneur en xénon (Xe) dans les échantillons, de l'ordre du dixième de pourcent molaire ($n\%$). L'objectif est d'optimiser les conditions de synthèse pour obtenir des phases riches en Xe les plus étendues possible en vue d'une caractérisation approfondie. Les deux premières sections de ce chapitre présentent ces phases et les tentatives de reproduction en larges domaines.

Par ailleurs, nous envisageons de transférer ces propriétés de rétention du Xe à des matériaux mixtes cériine (CeO_2)/silice (SiO_2). CeO_2 est utilisé ici comme substitut non radioactif du dioxyde d'uranium (UO_2). C'est la troisième section de ce chapitre. La capacité à piéger le Xe dans la structure cristalline pourrait potentiellement retarder la précipitation délétère de ce gaz sous forme de bulles ou mieux encore, le retenir en conditions accidentelles.

6.1 Introduction

Le Tableau 6.1 décrit les conditions des synthèses effectuées dans le but d'obtenir des phases homogènes riches en Xe. Comme montré par les images MEB de 10 d'entre eux (Figure 6.1), ces synthèses mènent systématiquement à l'apparition de cercles noirs en mode AsB, des vestiges de bulles de gaz crevées lors du polissage. Nous observons également des cercles blancs dans tous les échantillons à l'exception d'une sanidine collection UPMC (100% Xe, 1100 °C, PC179b) où seules des bulles crevées sont visibles (Figure 6.1a). Les cercles blancs sont des bulles de Xe comme celles observées dans le travail pionnier de Sanloup *et al.* (2005 ; voir Figure 2.16, Chapitre 2). Les phases caractérisées par une forte concentration en Xe dans l'échantillon ($[\text{Xe}]_{\text{éch}}$) se différencient souvent du reste de l'échantillon par un contraste différent lors de l'observation par détection des électrons rétro-diffusés en MEB. C'est le cas des zones au contraste plus clair sur les Figures 6.1e, f et g.

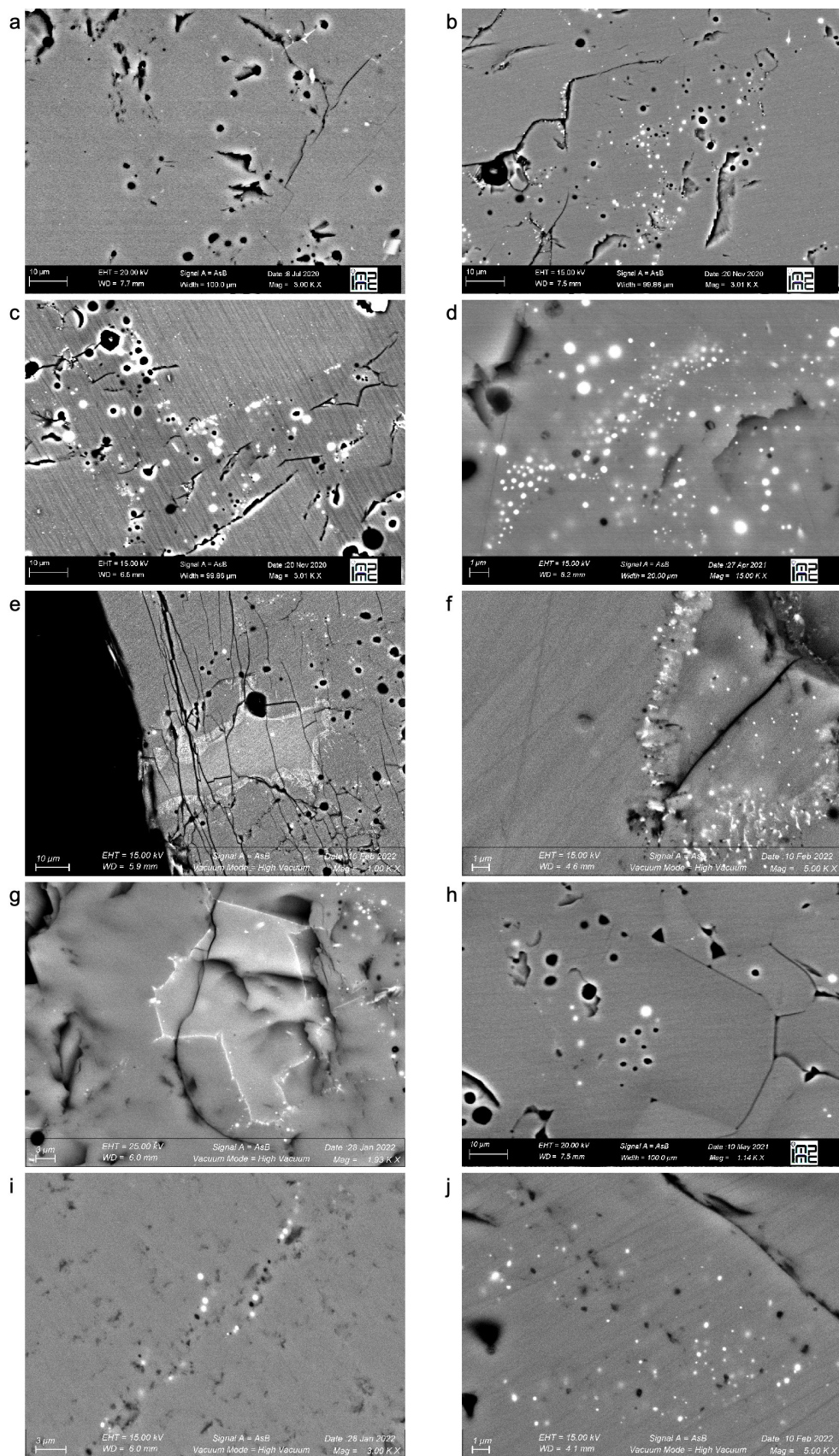


FIGURE 6.1 – Images MEB de 10 échantillons chargés au Xe pur, chauffés à 1 100 °C sous 3,5 GPa. a-g. sandidine collection UPMC (PC179b, PC189a, PC189b, PC218a, PC224a, PC244b, PC255a), h. olivine San Carlos (PC224b), i. sandidine synthétique (PC253a) et j. sandidine dopée au P (PC254b). La durée des synthèses est donnée dans le Tableau 6.1.

échantillon	minéral	t (hh:mm)	lettre Figure 6.1
PC179b	sanidine collection UPMC	24:00	a
PC181a	sanidine collection UPMC	20:00	–
PC189a	sanidine collection UPMC	24:00	b
PC189b	sanidine collection UPMC	24:00	c
PC218a	sanidine collection UPMC	168:00	d
PC224a	sanidine collection UPMC	3:26	e
PC244b	sanidine collection UPMC	0:30	f
PC255a	sanidine collection UPMC	3:26	g
PC184b	olivine San Carlos	24:00	–
PC224b	olivine San Carlos	3:26	h
PC253a	sanidine synthétique	3:26	i
PC259b	sanidine synthétique homogénéisée	24:00	–
PC254b	sanidine dopée au P (1,5 n%)	3:26	j

TABLEAU 6.1 – Conditions de synthèse de 13 échantillons chargés au Xe pur, chauffés à 1 100 °C sous 3,5 GPa. La composition de la sanidine synthétique, mélange d’oxydes, est présenté dans le Tableau A.6 p.XVI en annexes.

6.2 Occurrence de zones riches en xénon à partir de minéraux naturels

Dans un échantillon particulier de sanidine collection UPMC (100% Xe, 1 100 °C, PC224a), plusieurs zones concentrées en Xe ont été identifiées rapidement grâce à leur contraste plus clair. La plus étendue mesure 135 μm dans sa plus grande dimension. Cette zone a été nommée « octogone » du fait de sa forme montrée sur la Figure 6.2b. C’est un des objets les plus riches en Xe de l’échantillon (voir Figure 6.2a). L’analyse à la microsonde de Castaing sur 10 points de cette zone donne une concentration moyenne en Xe $[\text{Xe}]_{\text{éch}}(\text{octogone}) = 0,28 \pm 0,01 \text{ n}\%$ (erreur : 2σ). Dans l’optique de la reproduction de cette phase en plus grandes quantités, l’octogone a fait l’objet d’une analyse préliminaire par spectroscopie EDX. A partir de cette analyse¹, deux mélanges de réactifs ont été assemblés : « sanidine dopée au P » et « sanidine synthétique ». C’est l’objet de la section 6.3.

Par la suite, la composition chimique précise de cette phase a été calculée à partir des analyses à la microsonde de Castaing (analyses détaillées dans le Tableau A.2 p.V en annexes). En supposant 8 O dans la formule, nous obtenons $\text{Na}_{0,19}\text{K}_{0,32}\text{Ca}_{0,05}\text{Ti}_{0,05}\text{Fe}_{0,13}\text{Al}_{1,06}\text{Si}_{2,92}\text{O}_{8,00}\text{Xe}_{0,04}$. La phase cristallographique de l’octogone n’a pas été identifiée. En effet, plusieurs spectres Raman ont été acquis mais aucun signal n’a été généré sur cette zone (Figure A.11 p.XXIX en annexes). Cela pourrait être dû aux éventuels modes vibrationnels centrosymétriques de cette phase.

Par ailleurs, trois autres zones riches en Xe ont été identifiées sur ce même échantillon. A l’instar de l’octogone, la « zone 2 » ne génère pas de signal Raman. Au contraire, les « zone 3 » et « zone 4 », également riches en Xe, sont identifiées comme étant de la sanidine collection UPMC sur la base de leur spectre Raman (Figure A.11 p.XXIX en annexes). Par ailleurs, la sanidine utilisée dans ce travail correspond parfaitement à la référence comparée (RRUFF Database ; Figure A.8 p.XXVI en annexes). Des images MEB de ces trois zones sont présentées sur la Figure A.13 p.XXXI en annexes.

Les analyses de la matrice, également identifiée comme de la sanidine collection UPMC par son spectre Raman, n’est pas concentrée en Xe comme le montre l’histogramme de la Figure 6.2.

1. Donnant la formule $\text{Na}_{0,36}\text{K}_{0,37}\text{Mg}_{0,01}\text{Ca}_{0,06}\text{Ti}_{0,06}\text{Fe}_{0,13}\text{P}_{0,002}\text{Al}_{1,00}\text{Si}_{2,91}\text{O}_8\text{Xe}_{0,02}$.

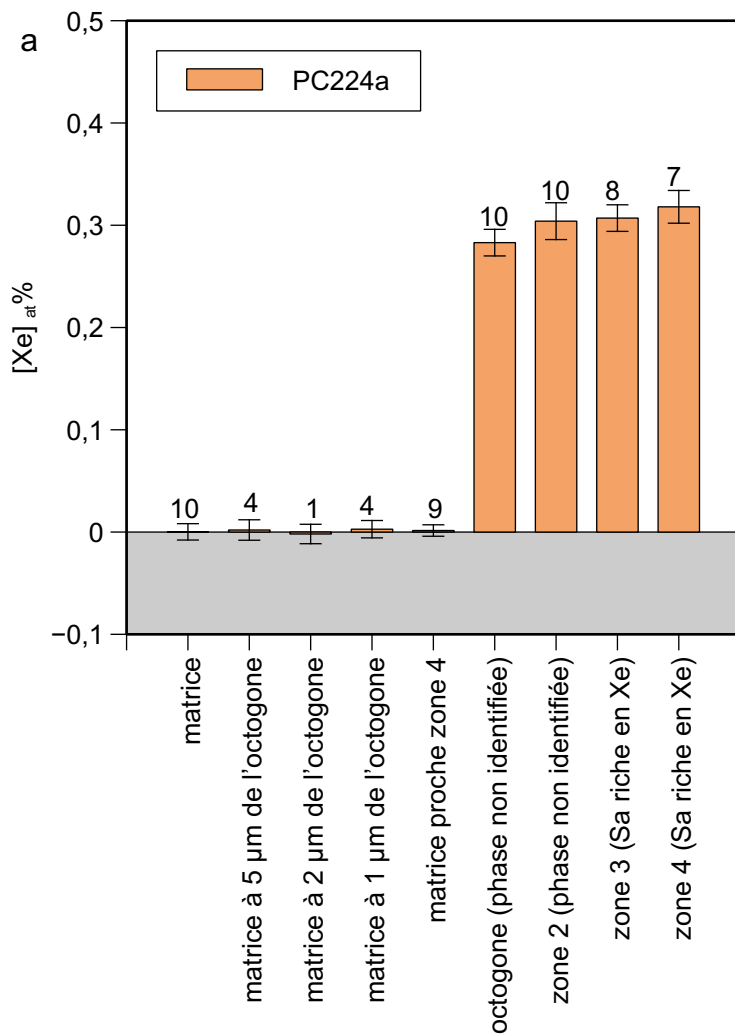
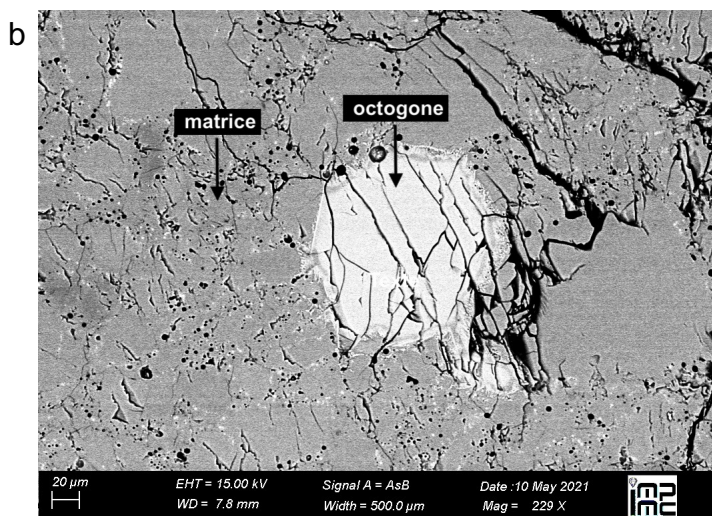
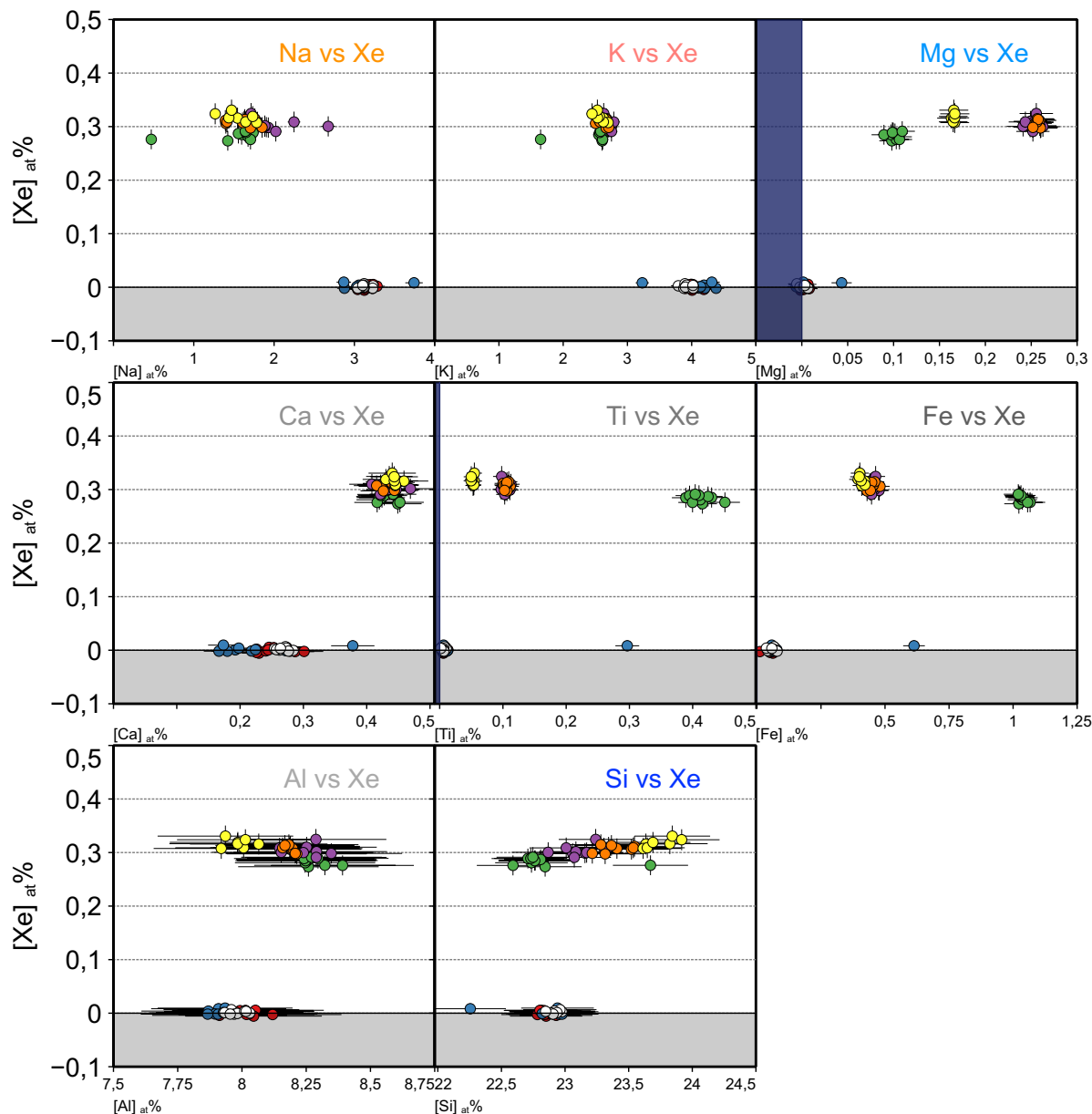


FIGURE 6.2 – Echantillon de sanidine collection UPMC (100% Xe, 1100 °C, PC224a),

a. Histogramme de la concentration en Xe par zone. Le nombre de points de mesures à la microsonde de Castaing est indiqué au dessus de la barre d'histogramme correspondante (dispersion : 2σ si 2 points ou plus ; erreur standard pour un seul point),

b. image MEB de l'« Octogone », zone riche en Xe. Les autres zones riches en Xe sont montrées sur la Figure A.13 p.XXXI en annexes. Sa : sanidine.





PC224a
 Sanidine
 collection UPMC
 [100%Xe]
 3.5 GPa 1100 °C
 3:26 h

- zone 4 (Sa riche en Xe)
- zone 3 (Sa riche en Xe)
- zone 2 (phase non identifiée)
- octogone (phase non identifiée)
- matrice proche zone 4
- matrice à 1, 2 et 5 µm de l'octogone
- matrice

FIGURE 6.3 – Corrélations de la concentration en Xe aux autres éléments par type de zone dans l'échantillon de sanidine collection UPMC (100% Xe, 1100 °C, PC224a). Les analyses chimiques complètes sont présentées dans le Tableau A.2 p.v en annexes. Sa : sanidine.

Les zones riches en Xe de cette sanidine collection UPMC (100% Xe, 1 100 °C, PC224a) partagent un appauvrissement en éléments alcalins, Na et K. En effet, comme le montre la Figure 6.3, la matrice est relativement enrichie dans ces deux éléments. Au contraire, les 4 phases les plus riches en Xe ont en commun un enrichissement en Mg, Ca, Ti et Fe. Par ailleurs, la concentration en Si semble augmenter avec celle de Xe. Au contraire la concentration en Xe semble décroître pour une concentration d'Al croissante.

Les analyses à la microsonde de Castaing complètes sont présentées dans le Tableau A.2 p.V en annexes.

6.3 Tentatives de reproduction des zones riches en xénon

6.3.1 Sanidine dopée en phosphore

La première approche dans la tentative de reproduction de l'octogone a été d'ajouter du phosphore (P) dans la sanidine collection UPMC à hauteur de 1,5 n%. En effet, l'analyse EDX semblait indiquer une plus haute teneur en P dans l'octogone qu'ailleurs dans l'échantillon. La préparation de cette sanidine dopée au P est détaillée p.53 et la composition est présentée dans le Tableau A.7 p.XVI en annexes. L'échantillon de sanidine dopée au P (100% Xe, 1 100 °C, PC254b) dont il est question ici a été chargé au Xe pur, chauffé à 1 100 °C pendant 3:26 h.

Les analyses à la microsonde de Castaing complètes sont présentées dans le Tableau A.3 p.VIII en annexes.

Cristaux

Le résultat de cette synthèse est différent de tous les autres. Des structures cristallines plus grandes apparaissent nettement au contraste de l'AsB (de l'ordre de la centaine de μm , Figure 6.4c). Les angles droits de ces structures suggèrent que ce sont des cristaux. Cela est confirmé par leur spectre Raman coïncidant en tous points avec celui de la sanidine de départ (Figure 6.5).

Dans les zones cristallines choisies pour l'absence de bulles, $[\text{Xe}]_{\text{éch}}$ est très variable comme le montre l'histogramme correspondant (Figure 6.4a et c).

Les plus hautes teneurs en Xe sont obtenues lorsque le faisceau d'électrons est pointé entre les bulles dans la phase cristalline (Figure 6.4c). La plus haute teneur en Xe est de $0,82 \pm 0,03$ n% pour le point d'analyse n°316. Néanmoins, la disparité de $[\text{Xe}]_{\text{éch}}$ dans cette zone type et la contribution très probable de bulles de Xe dans la $[\text{Xe}]_{\text{éch}}$ nous interdisent de comparer cette zone type aux autres phases riches en Xe, homogènes. Du fait de la discontinuité de la phase, sa $[\text{Xe}]_{\text{éch}}$ ne reflète pas uniquement l'incorporation du Xe dans la structure du matériau.

Enfin, les analyses à la microsonde de Castaing réalisées sur des localisations aléatoires des cristaux donnent une concentration en Xe stable mais nulle.

Verre

Par ailleurs, une zone sombre exempte de bulles de Xe est présente sur ce fragment de sanidine dopée au P (Figure 6.4b). Il s'agit d'un verre comme le prouve l'élargissement des pics de la sanidine sur la Figure 6.5. Il s'agit de la phase la plus riche en Xe ayant une dispersion $2\sigma \ll [\text{Xe}]_{\text{éch}}$ avec $[\text{Xe}]_{\text{éch}}(\text{verre}) = 0,19 \pm 0,02$ n% (erreur 2σ).

Tous les points d'analyse avec $[\text{Xe}]_{\text{éch}} \geq 0,1$ n% (sauf quelques points où les bulles de Xe sont visées) partagent un enrichissement en Mg, Ca, P, Ti, Fe, Si et un appauvrissement en Na et K (Figure 6.6). Ces tendances sont les mêmes que pour l'échantillon précédemment décrit, la sanidine collection UPMC (100% Xe, 1 100 °C, PC224a).

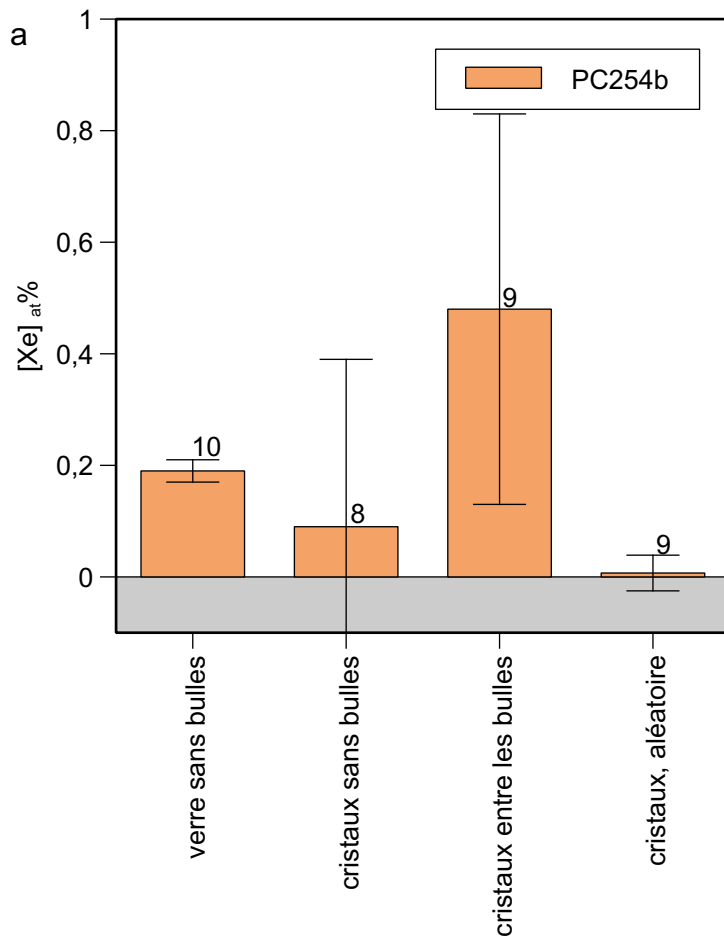
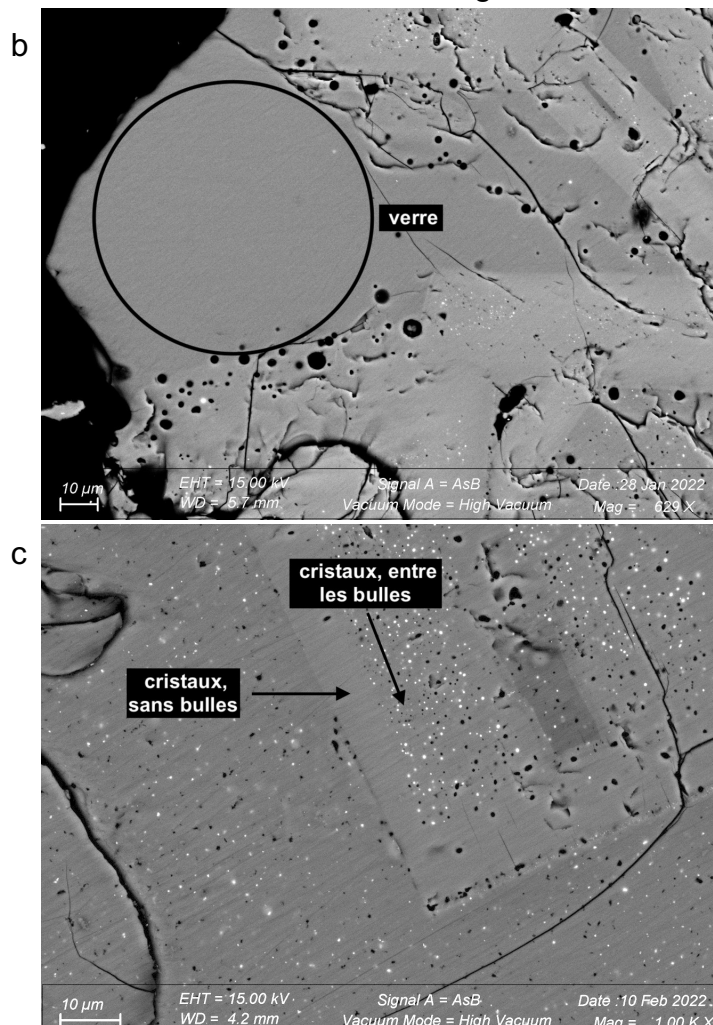


FIGURE 6.4 – a. Histogramme de la concentration en Xe par zone dans la sanidine dopée au P (100% Xe, 1 100°C, PC254b). Le nombre de points de mesures à la microsonde de Castaing est indiqué au dessus de la barre d'histogramme correspondante (dispersion : 2σ), b. image MEB du verre sans bulle, c. image MEB des zones cristallines.



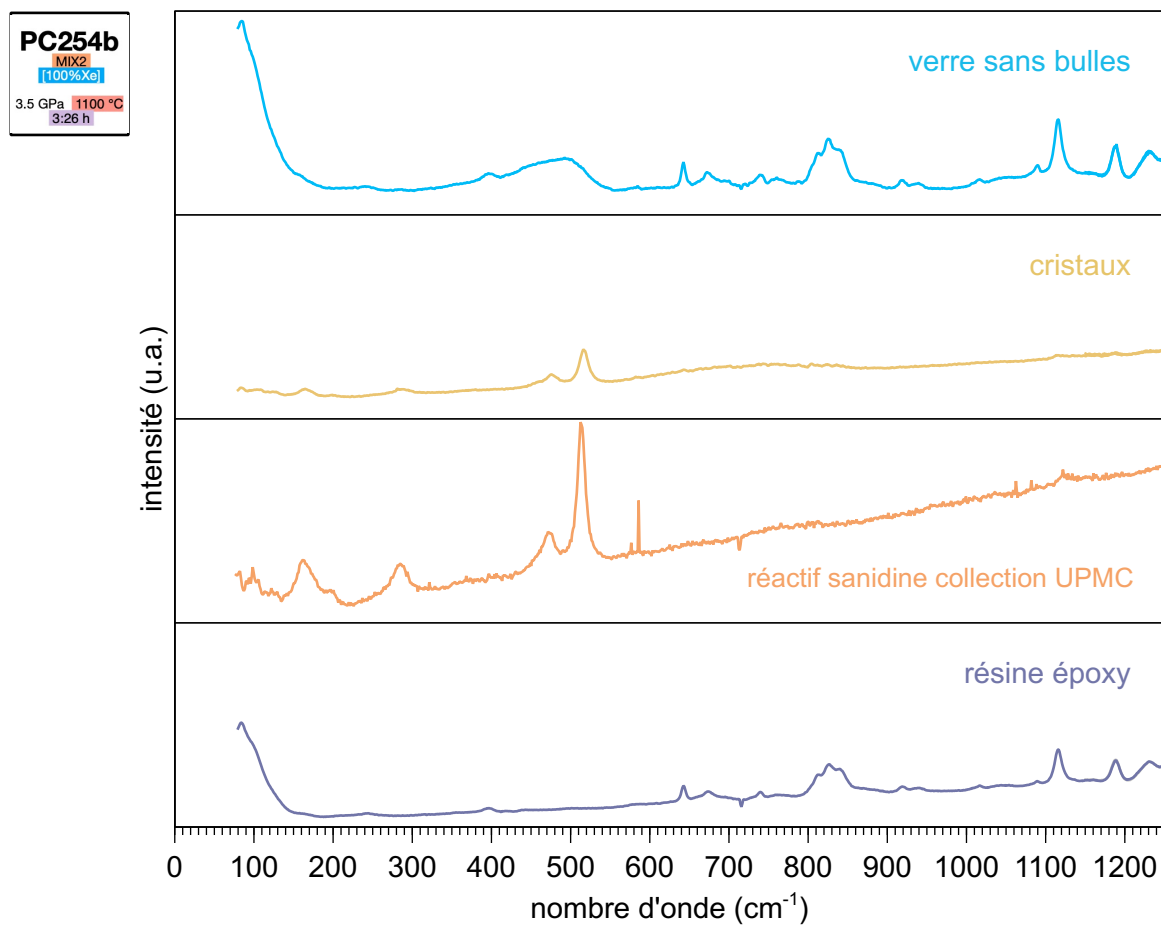


FIGURE 6.5 – Spectres Raman du verre et des cristaux de la sanidine dopée au P (100% Xe, 1100 °C, PC254b). Le laser utilisé est de type $\text{Ar}_{(g)}$, $\lambda = 515 \text{ nm}$; $P = 120 \text{ mW}$.

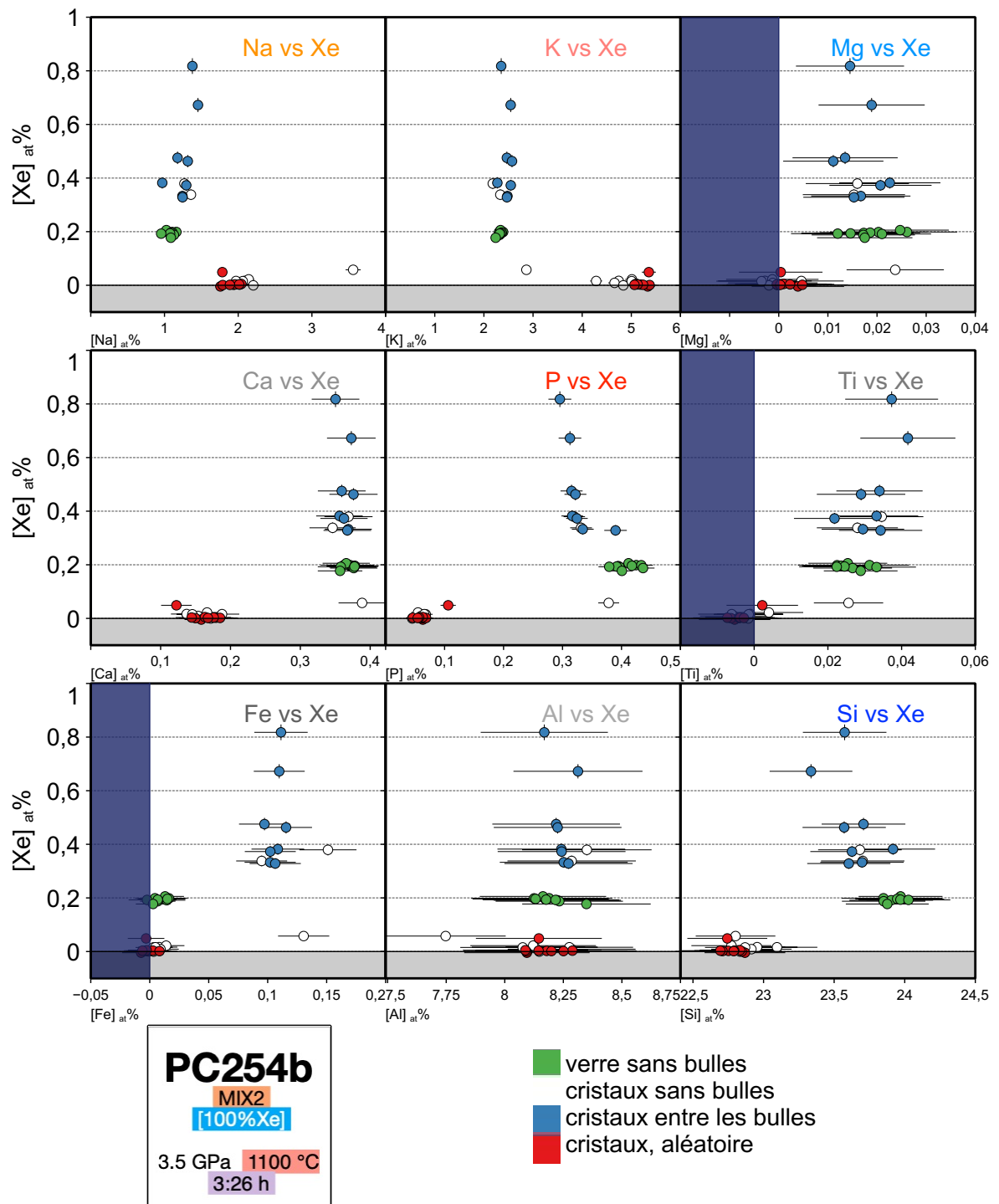


FIGURE 6.6 – Corrélations de la concentration en Xe aux autres éléments par type de zone dans la sanidine dopée au P (100% Xe, 1100 °C, PC254b). Les analyses chimiques complètes sont présentées dans le Tableau A.3 p.VIII en annexes.

6.3.2 Sanidine synthétique

Le mélange « sanidine synthétique homogénéisée » a été réalisé dans le but de reproduire la composition chimique de l'octogone observée sur la sanidine collection UPMC (PC224a). Le mode opératoire de la préparation de ce mélange est décrit p.52. Les proportions de poudres d'oxydes sont données dans le Tableau A.6 p.XVI en annexes. Le chauffage à 1 100 °C sous 3,5 GPa de la sanidine synthétique homogénéisée (100% Xe, 1 100 °C, PC259b) a abouti à quatre phases significativement concentrées en Xe. Il s'agit du verre de départ, d'un phyllosilicate², d'un quartz modifié et d'une phase aluminosilicatée de formule type $\text{Al}_3\text{Si}_7\text{O}_{20}$. Parmi celles-ci, comme le montre l'histogramme de la Figure 6.7a, seul le phyllosilicate dans l'échantillon stocké à -80 °C a une concentration moyenne $[\text{Xe}]_{\text{éch}} \gg 2\sigma$ avec $[\text{Xe}]_{\text{éch}}(\text{phyllosilicate}) = 0,24 \pm 0,02$ n% (erreur 2σ).

Les analyses à la microsonde de Castaing complètes sont présentées dans le Tableau A.5 p.XII en annexes. Toutes les phases identifiées dans la synthèse de sanidine synthétique homogénéisée (100% Xe, 1 100 °C, PC259bX) sont présentées en annexes, p.XXXII à XXXIX.

Quartz modifié Les zones de l'échantillon de sanidine synthétique homogénéisée (100% Xe, PC259b, PC259bX) contenant le quartz modifié comportent également beaucoup d'objets micro-métriques (Figure 6.7b). Il est difficile de dire si l'analyse est bien spécifique à celui-ci. Toutefois la formule moyenne déterminée par analyse à la microsonde de Castaing est $\text{Na}_{0,19}\text{K}_{0,21}\text{Mg}_{0,04}\text{Ca}_{0,08}\text{Ti}_{0,04}\text{Fe}_{0,32}\text{Al}_{0,93}\text{Si}_{3,94}\text{O}_{10}\text{Xe}_{0,01}$. Celle-ci est proche d'un phyllosilicate dont la formule type est Si_4O_{10} . Néanmoins le spectre Raman comporte des pics décalés du quartz et d'une suite de pics non identifiés (553, 812, 910 et 1 025 cm^{-1} entourés sur la Figure 6.9). De plus, un décalage Raman significatif apparaît pour le 2^{ème} pic du Qz, de 205 à 217 cm^{-1} . Le 3^{ème} pic du Qz quant à lui est dédoublé. En effet, nous voyons le pic original à 355 cm^{-1} auquel s'ajoute un pic à 347 cm^{-1} .

En dépit des deux étapes de mélange de la sanidine synthétique homogénéisée (100% Xe, 1 100 °C, PC259b)³, 8 types d'objets subsistent dans l'échantillon final. Pour obtenir une phase homogène, il serait nécessaire de refondre 1 à 2 fois supplémentaire le verre de départ ou d'effectuer un chauffage compressif plus long.

2. Les phyllosilicates sont des minéraux dans lesquels les tétraèdres SiO_4^{4-} partagent trois sommets et forment des feuillets bidimensionnels.

3. Totalisant 2:40 h de mélange et 2:00 h de chauffage à 1 500 °C.

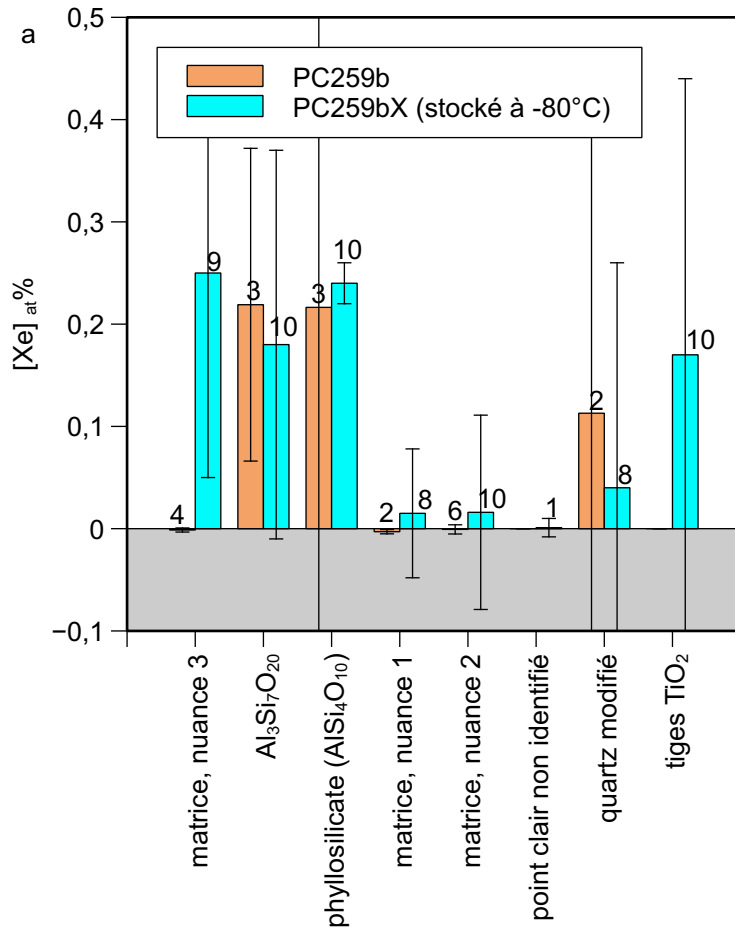
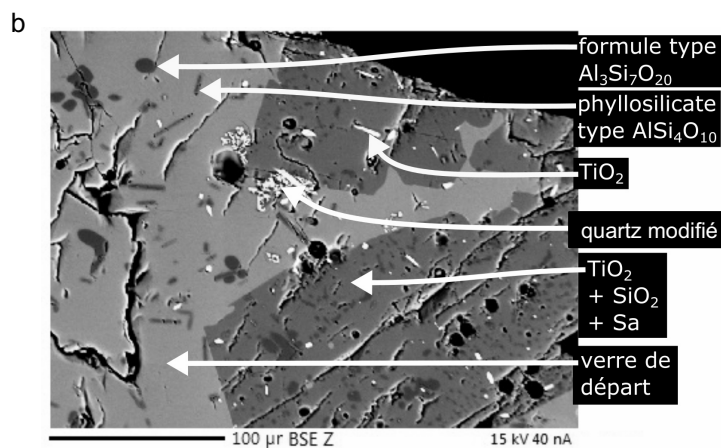


FIGURE 6.7 – a. Histogramme de la concentration en Xe par zone dans la sanidine synthétique homogénéisée (100% Xe, 1100°C, PC259b) et son homologue stocké à -80°C (PC259bX). Le nombre de points de mesures à la microsonde de Castaing est indiqué au-dessus de la barre d'histogramme correspondante (dispersion : 2σ si 2 points ou plus ; erreur standard pour un seul point),
b. image MEB des zones types analysées.



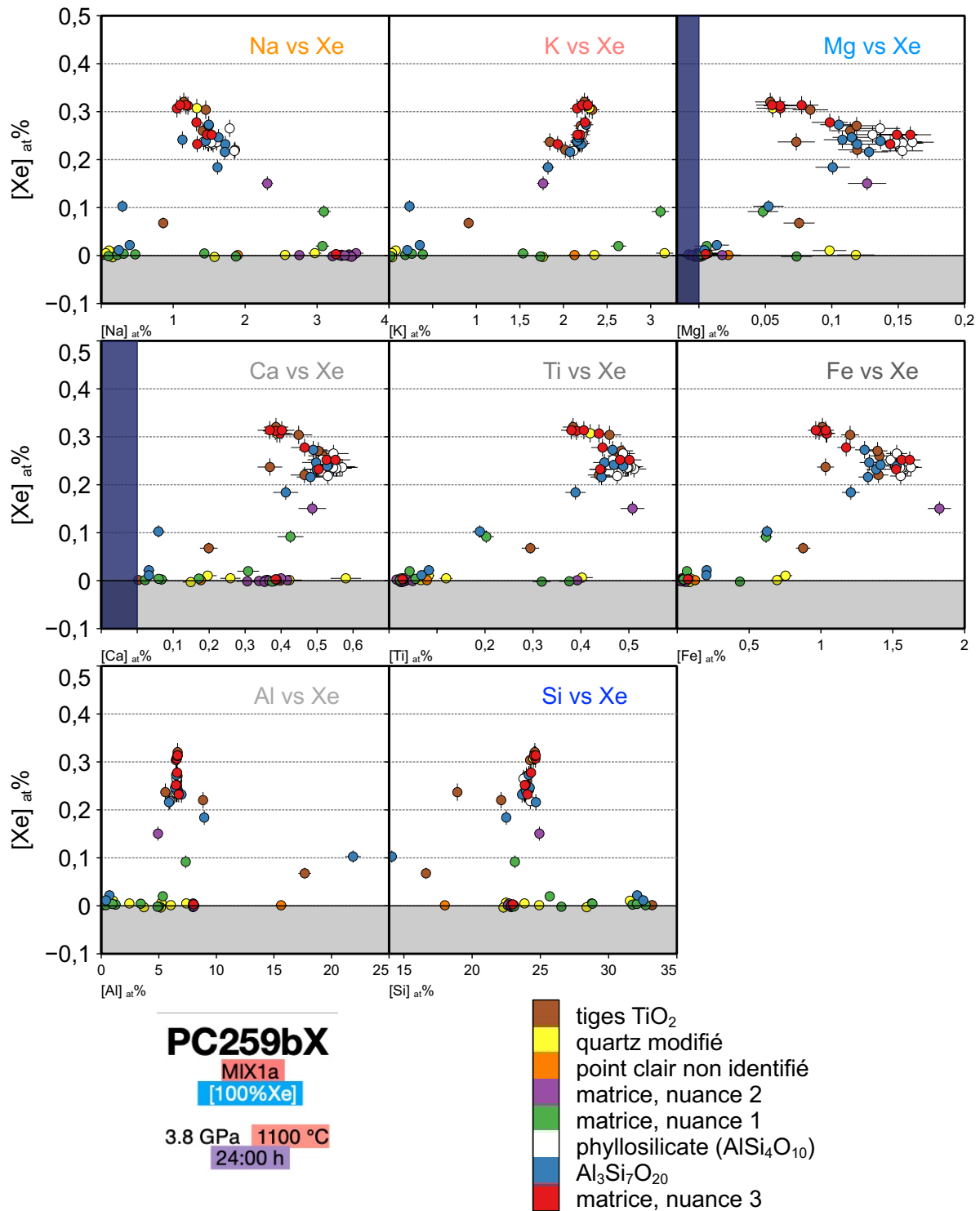
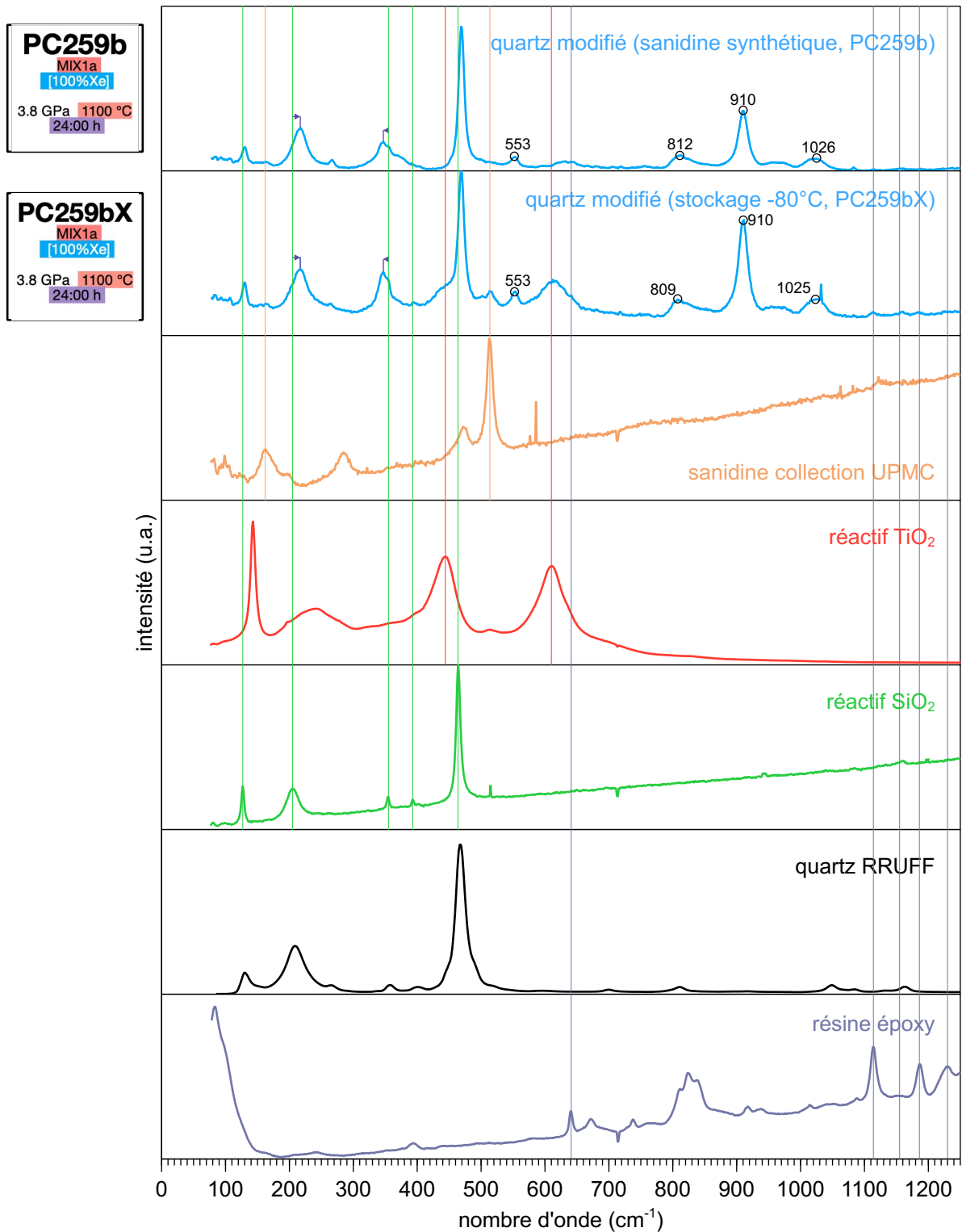


FIGURE 6.8 – Corrélations de la concentration en Xe aux autres éléments par type de zone dans l'échantillon de sanidine synthétique homogénéisée (100% Xe, 1100 °C, PC259bX). Les analyses chimiques complètes sont présentées dans le Tableau A.5 p.XII en annexes.



fréquence du pic (cm^{-1})	1	2	3	4	5
quartz modifié	131	217	347 et 355	395	470
réactif SiO_2	127	205	355	394	465
quartz RRUFF (Lafuente <i>et al.</i> , 2015)	131	210	359	401	468

FIGURE 6.9 – Spectres Raman du Qz modifié dans la sanidine synthétique homogénéisée (100% Xe, 1100 °C, PC259b) et son homologue stocké à -80 °C. Les données en violet correspondent aux pics décalés, les 2^{ème} et 3^{ème} pics du Qz. Les zones visées avec le laser ($\text{Ar}_{(g)}$, $\lambda = 515 \text{ nm}$; $P = 120 \text{ mW}$), imagées au microscope optique, sont visibles sur la Figure 6.10. Un repérage sur les vues d'ensemble (MEB) sont présentées sur les Figures A.14 et A.15 p.XXXII en annexes.

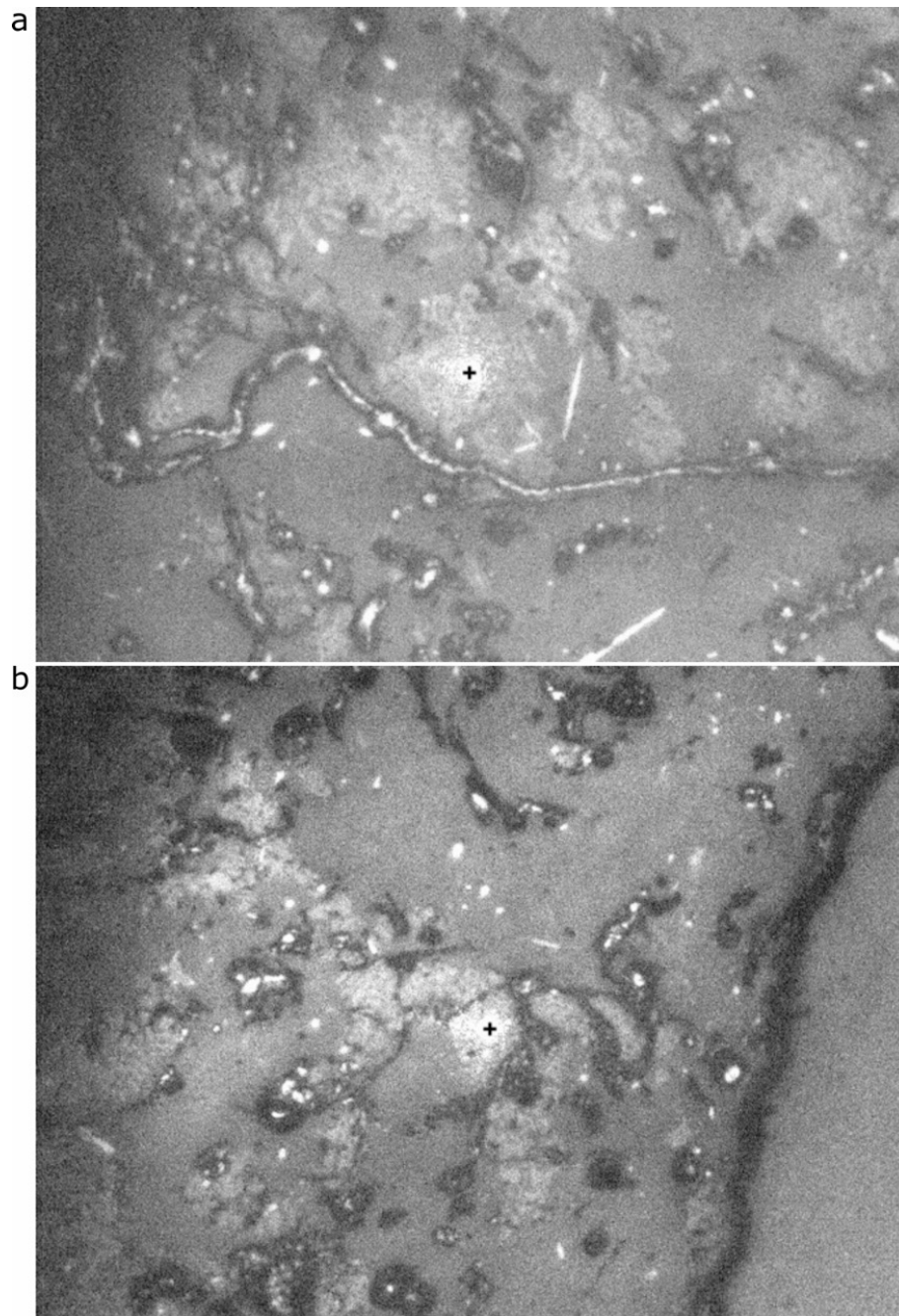


FIGURE 6.10 – Images au microscope optique de la zone sondée en spectroscopie Raman pour les quartz modifié des échantillons de sanidine synthétique homogénéisée chargés au Xe pur, a. PC259b, b. PC259bX (stockage à -80°C). Le point de focalisation du laser est mis en évidence par une croix noire.

6.4 Transfert aux matériaux d'intérêt nucléaire

Dans ce travail exploratoire, l'objectif est de synthétiser des composés mixtes $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$. Ces composés mixtes sont chargés au Xe pur et subissent un chauffage compressif à 1100°C sous 3,5 GPa. Cette piste est étudiée pour tenter d'appliquer la capacité de rétention du Xe des silicates aux combustibles nucléaires en vue de prolonger leur durée de vie sous irradiation. CeO_2 est utilisée comme substitut non radioactif d' UO_2 pour étudier l'interaction avec Xe (Miao *et al.*, 2014).

Toutefois, les phases mixtes UO_2/SiO_2 sont instables. En effet, la coffinite (USiO_4) est métastable à T_a et se décompose à partir de 450°C en U_3O_8 et SiO_2 (Guo *et al.*, 2015). Les propriétés des composés mixtes $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ ne sont donc pas directement transférables à des phases à bases d'uranium.

Le mélange $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ équimolaire homogénéisé⁴ a mené à l'obtention de composés mixtes $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$. Sur la Figure 6.11, les phases les plus claires correspondent à une teneur en Ce croissante. Plusieurs phases ont été identifiées. Toutes les analyses à la microsonde de Castaing individuelles sont données dans le Tableau A.4 p.X en annexes. Le contraste le plus sombre correspond à la phase monoclinique $\text{Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Ceci est attesté par l'analyse chimique comme par les spectres Raman de l'échantillon (Figure 6.12). Les pics de $\text{Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ montrent une intensité variable sur les quatre analyses effectuées. Nous supposons que les différentes orientations cristallines des grains sont responsables de cette variation (comme c'est le cas par exemple dans Si polycristallin, Becker *et al.*, 2007).

La phase de contraste intermédiaire correspond à une stœchiométrie $\text{Mg}_{0,3}\text{Ca}_{0,5}\text{Ce}_{4,0}\text{Si}_{3,1}\text{O}_{13}$.

La phase apparaissant la plus claire sur la Figure 6.11 correspond à la phase monoclinique Ce_2SiO_5 . Cette phase n'a pas été détecté par l'analyse Raman.

La dernière phase détectée par l'analyse Raman est un reliquat de CeO_2 non réagit comme le montre le spectre Raman de la Figure 6.12. Les mêmes phases ont été identifiées dans les fragments conservés à -80°C (PC259aX) et à T_a (PC259a; voir Figure A.22 p.XXXIX en annexes).

En dépit du chargement au Xe pur des mélanges $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$, aucune trace de bulles ou de phases riche en Xe n'a été trouvée. Deux explications sont envisagées. La première consiste en l'incapacité de ces phases à intégrer le Xe dans leur structure. La seconde serait que le chargement au Xe ait raté ou que la capsule ait été mal étanchéifiée. De plus, la granularité et la porosité de l'échantillon (voir Figure 6.11) pourraient rendre difficile la formation et la retenue de bulles; contrairement aux échantillons de sanidine présentés précédemment pour lesquels le chauffage sous compression aboutit à un matériau continu, dans lequel les bulles peuvent être retenues.

4. Préparation détaillée p.53, quantités de réactifs présentées dans le Tableau A.8 p.XVII en annexes.

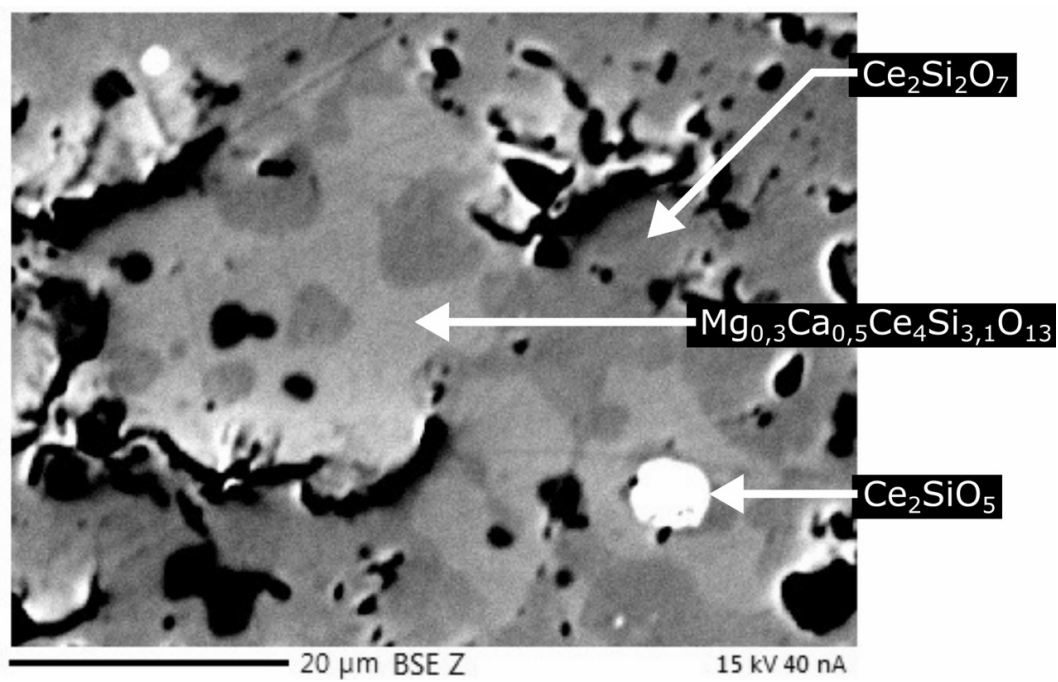


FIGURE 6.11 – Image MEB des zones identifiées dans le mélange $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ équimolaire homogénéisé (100% Xe, 1100 °C, PC259a) chauffé à 1100 °C sous 3,5 GPa pendant 3:26 h.

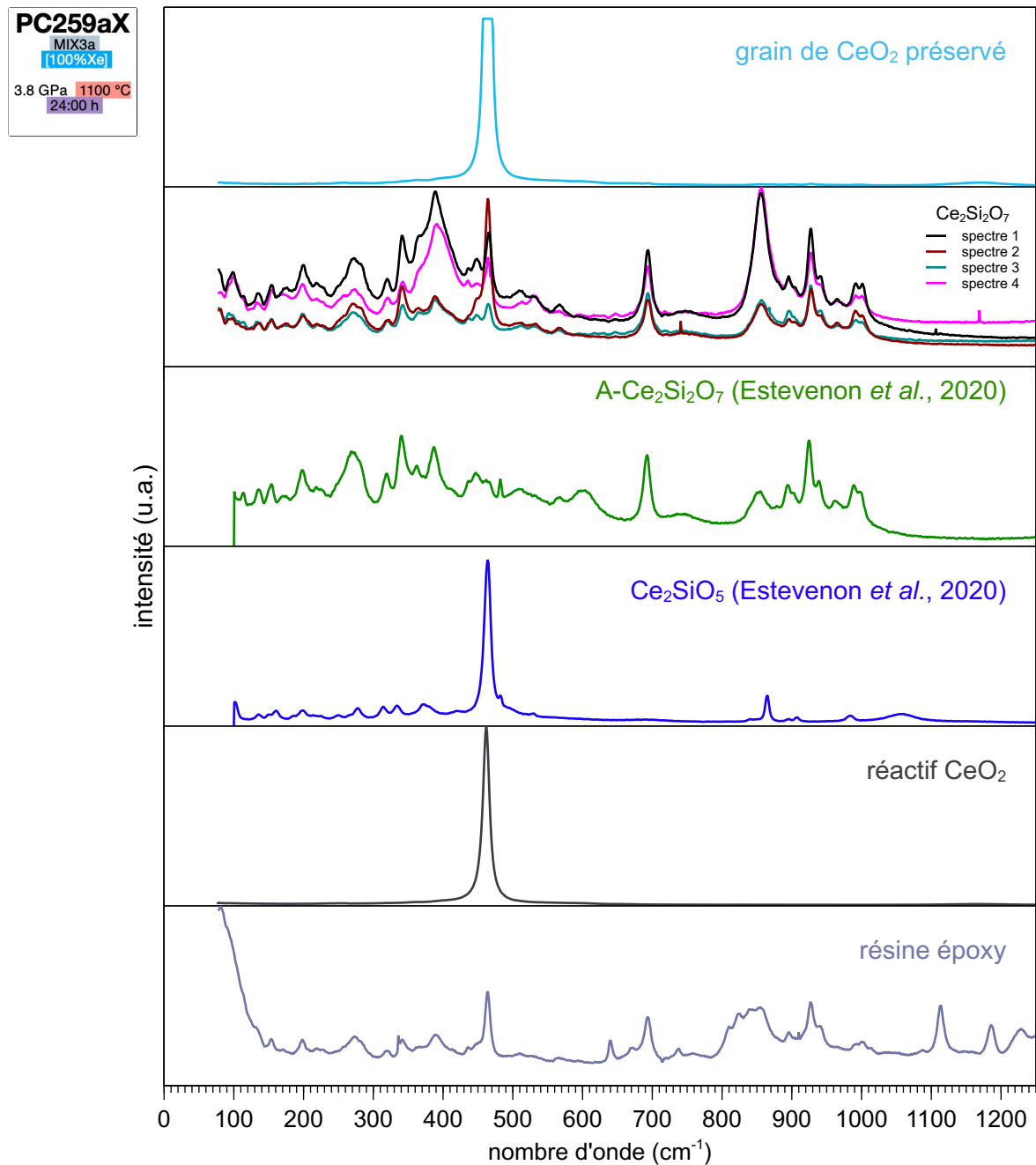


FIGURE 6.12 – Spectres Raman du mélange CeO₂/SiO₂ équimolaire homogénéisé (100% Xe, 1100°C, PC259aX). Le laser utilisé est de type Ar_(g), $\lambda = 515$ nm ; P = 120mW.

6.5 Discussion

6.5.1 Les alcalins xénonphobes

Des phases riches en Xe ont été obtenues dans les sanidines naturelles et synthétiques. Les analyses non biaisées par la présence de bulles de Xe sous la surface donnent une teneur maximale de 0,32 n% pour la sanidine collection UPMC (PC224a). Cela correspond à une concentration de $1,5 \cdot 10^{-4}$ mol.g⁻¹. Cette valeur est cohérente avec la valeur trouvée par Sanloup *et al.* (2002), $3,1 \cdot 10^{-4}$ mol.g⁻¹ pour la phase Xe-SiO₂ ($1\,500 \leq T \leq 1\,750$ °C sous $0,7 \leq P \leq 1,5$ GPa). Dans les sanidines naturelles et enrichies en P (à 1,5 n%), le Xe a plus d'affinités avec les domaines appauvris en éléments alcalins (Na, K) et enrichis en éléments alcalino-terreux (Mg, Ca). L'enrichissement en métaux de transition (Fe, Ti) accompagne également l'enrichissement en Xe. Cette concomitance pourrait être liée à la multiplicité des degrés d'oxydation que peuvent adopter ces métaux. Cette richesse joue certainement un rôle dans la réactivité chimique du Xe dans ces phases. Cela aboutit probablement à l'établissement de liaison Xe-O comme prédit par Crépinsson *et al.* (2019). Toutefois, la corrélation entre [Xe] et [Si] dans un échantillon de sanidine collection UPMC (PC224a) semble exclure ce mécanisme. Au contraire, dans ce matériau [Al] décroît pour [Xe] croissant.

Dans la sanidine synthétique, des phases probablement apparentées à des phyllosilicates contiennent vraisemblablement autant de Xe que les phases les plus riches en Xe obtenues dans ce travail, environ 0,3 n%. A l'exception du K, les sanidines synthétiques illustrent les mêmes corrélations entre la concentration du Xe par rapport aux autres éléments (voir Figure 6.8 *vs.* 6.3 et 6.6).

6.5.2 Décalages Raman

Le seul spectre Raman des zones riches en Xe se différenciant des réactifs est celui des quartz modifiés de la sanidine synthétique homogénéisée (PC259b). On y voit, en plus des pics du Qz, un pic supplémentaire vers 810 cm⁻¹ (Figure 6.9). Ces pics ont déjà été observés par (Sanloup *et al.*, 2002 ; à 815 cm⁻¹, Figure 2.15 p.45). Un décalage de 3 à 6 cm⁻¹ pourrait être expliqué par une différence de pression lors de formation de ces phases (Hemley *et al.*, 1986). Sanloup *et al.* obtiennent leur phase Xe-SiO₂ à 1,2 GPa et nous obtenons le quartz modifié à 3,5 GPa. L'autre pic à 589 cm⁻¹ n'apparaît pas ici. Le 3^{ème} pic du Qz quant à lui, est dédoublé. En plus du pic du Qz de référence à 355 cm⁻¹ apparaît un pic plus intense et plus fin à 347 cm⁻¹.

De plus, un décalage du pic Raman du Qz de 206 à 217 cm⁻¹ est observé (Figure 6.9). Ce décalage est tout à fait identique à celui observé par Sanloup *et al.* (2005 ; Figure 6.13) dans le Qz dopé en Xe. Ces similarités suggèrent l'obtention de ces mêmes phases riches en Xe dans la sanidine synthétique homogénéisée (100% Xe, 1 100 °C, PC259b). Les décalages de pics sur les spectres Raman du Qz peuvent être dus à des variations isotopiques, la présence de défauts de structure (Galeener et Geissberger, 1983) ou à des substitutions chimiques (Phillips, 1984). Ici, nous privilégions la piste de l'incorporation de Xe dans la structure du Qz comme cela a déjà été observé par Sanloup *et al.* (2002 ; 2005).

D'autres pics restent non attribués, ceux à 553, 910 et 1 025 cm⁻¹. Ils sont possiblement liés à cette phase riche en Xe ou à la présence d'éléments aliovalents à l'état de trace dans cette phase.

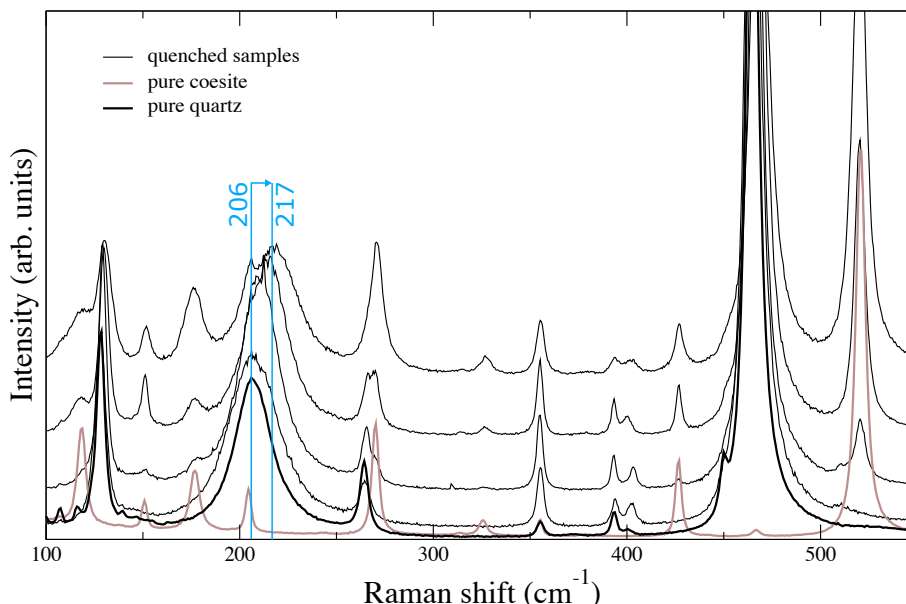


FIGURE 6.13 – Figure extraite de Sanloup *et al.* (2005). Spectres Raman des échantillons de SiO_2 chargés au Xe pur, chauffés jusqu'à 6 GPa et 2000 °C puis trempés.

6.6 Conclusion

Des phases présentant une teneur en Xe jusqu'à 0,32 n% (soit $1,5 \cdot 10^{-4}$ mol.g⁻¹) ont été synthétisées puis imagées par MEB, analysées par microsonde de Castaing et par spectrophotométrie Raman. Comparées aux phases ne contenant pas de Xe, ces phases sont appauvries en alcalins, enrichies en alcalino-terreux et en métaux de transition (Ti et Fe). Cet enrichissement en métaux de transition, potentiellement source d'une chimie d'oxydo-réduction riche grâce aux différents degrés d'oxydation permis, est propice à l'oxydation du Xe et à son incorporation chimique dans les silicates.

Les phases obtenues par Sanloup *et al.* (2002 ; 2005) ont de nouveau été synthétisées comme le montrent nos résultats en spectrométrie Raman.

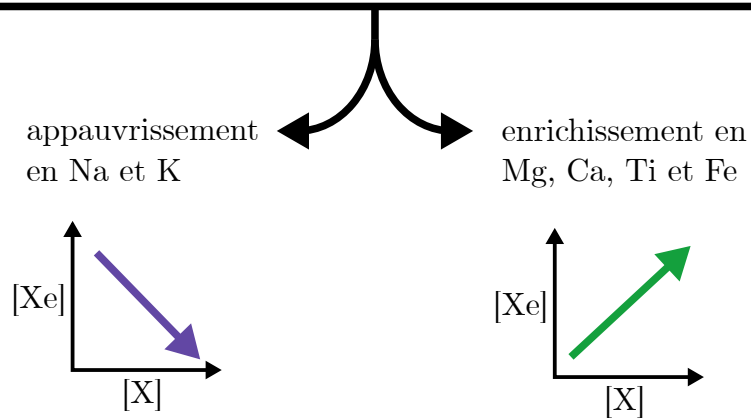
Par ailleurs, le travail exploratoire concernant les matériaux mixtes $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ ont abouti à l'obtention de phases déjà identifiées par Estevenon *et al.* (2019). Néanmoins, les phases obtenues sont discontinues et peu propices à l'observation du comportement chimique du Xe dans celle-ci. De ce fait ou de celui d'un chargement au gaz raté, aucune trace de Xe, sous aucune forme, n'a été détectée. Toutefois, ces résultats ne sont pas directement transposables au cas UO_2 à cause de la quasi-absence de réactivité chimique entre UO_2 et SiO_2 (Nakamichi *et al.*, 2009 ; Guo *et al.*, 2015 ; Yang *et al.*, 2020).

Les résultats obtenus ici interrogent sur le comportement du Xe dans les phyllosilicates et les plagioclases, c'est-à-dire les feldspaths calciques. Il est probable que ces minéraux puissent contenir autant voire plus de Xe que les feldspaths alcalins et le Qz. Une suite évidente de ce travail pourrait être l'essai de synthèses avec ceux-ci.

En ce qui concerne le contexte nucléaire, les matériaux synthétisés dans ce travail ne sont pas suffisamment continus pour conclure. Pour poursuivre cette étude, il serait pertinent d'augmenter la température des expériences au maximum envisageable avec l'enceinte de Pt, 1700 °C, dans le but d'obtenir un matériau avec une porosité et une granularité plus faibles. Dans les prochaines expériences il serait également pertinent d'abaisser la pression à 1 GPa (au lieu des 3,5 GPa usités dans ce travail) pour se rapprocher des conditions réelles régnant dans les bulles des combustibles nucléaires. En effet, les bulles de gaz de fission ne dépassent qu'occasionnellement le GPa (Guillet *et al.*, 2008).

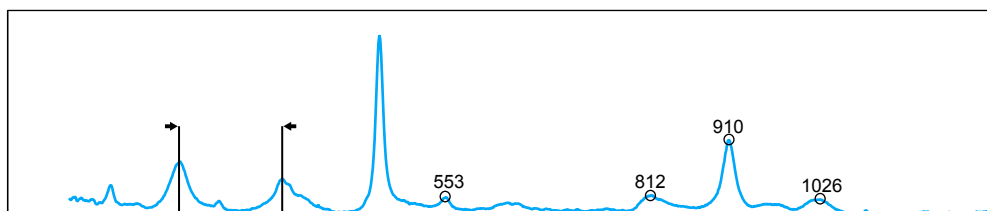
Résumé graphique du Chapitre 6

Enrichissement en Xe dans les sanidines naturelles

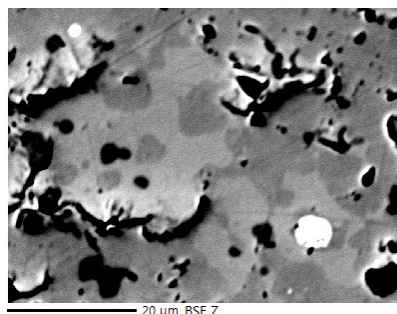


Quartz modifié

2^{ème} et 3^{ème} pics du Qz décalé
pics supplémentaires non-identifiés



CeO₂/SiO₂



→ phases mixtes synthétisées mais discontinues et hétérogènes



synthèses à plus haute température et plus basse pression nécessaires

Conclusion générale

Dans ce travail de pétrologie expérimentale, nous avons exploré les conditions de température et de pression de la lithosphère profonde pour deux minéraux majeurs de la croûte continentale et du manteau supérieur, le feldspath et l'olivine, en présence de gaz enrichi en Xe et en Kr. Des températures comprises entre 800 et 1 400 °C et une pression de 3,5 GPa ont été atteintes au moyen d'une presse piston-cylindre. Les analyses élémentaires du Xe et du Kr et isotopiques du Xe ont été réalisées par spectrométrie de masse. Dans la continuité des travaux de Sanloup *et al.* (2002 ; 2005 ; 2011) et Crépisson *et al.* (2018a ; 2019), l'incorporation du Xe dans les silicates a été confirmée. Il ressort de notre étude que ces silicates incorporent préférentiellement le Xe par rapport au Kr. Le Xe est incorporé chimiquement pour des concentrations de l'ordre de 10^{-7} à 10^{-11} mol.g⁻¹. De plus, le fractionnement isotopique du Xe a été mesuré jusqu'à 2,3 ‰.u⁻¹. Les expériences de chauffage par pallier indiquent qu'une valeur maximale de 4 ‰.u⁻¹ pourrait être observée.

Sur la base de ces résultats, nous proposons un scénario de résolution complète du paradoxe du Xe, tant pour la contrainte élémentaire (Anders et Owen, 1977) qu'isotopique (Krummenacher *et al.*, 1962) et chronologique (Avicé *et al.*, 2018). Dans ce scénario (Rzeplinski *et al.*, 2022), le Xe est fractionné isotopiquement par son incorporation répétée dans les minéraux résultant de la solidification des océans magmatiques successifs que connaissent les planètes telluriques au cours de leur accréation. Ce scénario satisfait toutes les contraintes du paradoxe du Xe et fixe le nombre d'océans magmatiques qu'ont subi la Terre et Mars à une dizaine. A la différence de l'échappement hydrodynamique, ce scénario est basé sur des résultats expérimentaux quantifiés. Celui-ci est cohérent avec le déficit élémentaire du Xe (environ 95 %, Anders et Owen, 1977) et son fractionnement isotopique dans les atmosphères de la Terre et de Mars (environ 35 ‰.u⁻¹ normalisé au vent solaire, Krummenacher *et al.*, 1962).

Nous suggérons que la réactivité chimique du Xe soit prise en compte dans les modèles de formation planétaire et dans la géochronométrie utilisant le couple ¹²⁹I-¹²⁹Xe.

La propension du Xe à être retenu par les minéraux silicatés a fait l'objet de tentatives d'optimisation, notamment sur la composition chimique du matériau de départ. Sur la base de l'analyse de phases riches en Xe ([Xe] = 0,28 n%) s'étendant sur une centaine de µm dans une sanidine naturelle, des mélanges de composition chimique contrôlée ont été produits. De nouvelles phases ont été observées, notamment une phase de quartz modifié présentant certains décalages Raman, les mêmes que ceux des études de Sanloup *et al.* (2002 ; 2005). De plus, les analyses à la microsonde de Castaing sur ces échantillons montrent une affinité accrue du Xe pour les phases appauvries en éléments alcalins (ici Na et K) et enrichies en alcalino-terreux et métaux de transitions (ici Mg, Ca, Fe et Ti).

Le travail exploratoire des matériaux mixtes CeO₂/SiO₂ ont mené à l'obtention de composés intermédiaires obtenus dans de précédentes études (Estevenon *et al.*, 2019). En dépit du chargement au Xe pur de ces échantillons, cet élément n'a pas été détecté lors des analyses à la microsonde de Castaing. Cela peut être dû à l'incapacité de ce matériaux à incorporer le Xe ou bien au mauvais chargement en gaz de ces échantillons, le procédé étant difficile et caractérisé par un taux d'échec important.

Nos travaux illustrent la réactivité chimique du Xe dans des conditions de température et de pression modérées. Ils remettent en cause la considération de cet élément comme gaz monoatomique inerte (« témoin passif ») dans les modèles et usages géochimiques.

Pour approfondir ces travaux dans leur contexte géochimique, les coefficients de partage du Xe entre silicates solides et magmas doivent être solidement établis. Ce travail est en cours au moment de l'écriture de ce manuscrit. En effet, c'est le sujet de la thèse de Qi CHEN, également doctorant à l'IMPMC. Par la suite, il serait intéressant d'étendre les conditions expérimentales pour consolider l'étude. La détermination de pressions seuil et plafond pour l'occurrence du phénomène d'incorporation chimique du Xe dans les silicates permettrait d'affiner le scénario et de contraindre la taille des objets stellaires dans lesquels le paradoxe du Xe s'est établi. Pour cela, des expériences à des pressions de moins de 0,5 GPa, d'une part, et à plus de 20 GPa d'autre part, pourraient être menées. De plus, les pressions utilisées dans ce travail n'autorisaient l'existence que d'un environnement tétracoordiné pour le Si des minéraux. Des expériences à plus haute pression permettraient d'observer la réactivité ou non du Xe dans un environnement où le Si est hexacoordiné.

Plus fondamentalement, il pourrait être pertinent d'essayer le chargement de phyllosilicates au Xe dilué et de mesurer le fractionnement isotopique du Xe résultant du chauffage à un millier de °C sous 3,5 GPa. En effet, les résultats obtenus dans le contexte nucléaire suggèrent une affinité accrue du Xe pour ce type de silicates. La famille des phyllosilicates comportant des minéraux d'altération, les résultats d'une telle étude pourraient s'inscrire dans la théorie du Xe stocké dans les sédiments, champ d'étude laissé ouvert depuis la fin des années 1980.

Concernant les phases à haute capacité en Xe, la poursuite de l'étude pourrait commencer par l'optimisation de la synthèse de la phase que nous avons appelé « Octogone » et du quartz modifié. Ces deux phases riches en Xe ont en effet été obtenues par domaines submillimétriques, ce qui rend leur caractérisation difficile avec certains outils tels que la spectrophotométrie Raman ou la DRX.

Ensuite, l'investigation de la réactivité du Xe avec les phyllosilicates est prometteuse. Les rares phases observées dans le mélange synthétique avaient une concentration en Xe homogène et parmi les plus élevées. Par ailleurs, dans les feldspaths, la présence de métaux de transition dans certains domaines semble y favoriser la concentration en Xe. Il en va de même des éléments alcalino-terreux. Les plagioclases pourraient donc incorporer plus de Xe que les feldspaths alcalins. Ceci pourrait être vérifié par un chargement de plagioclase à la place de la sanidine. Enfin, un chauffage plus long de la sanidine synthétique pourrait augmenter l'homogénéité de l'échantillon, en composition et en concentration de Xe.

Dans le cas des matériaux nucléaires, selon des études théoriques, la migration du Xe dans CeO_2 est favorisée par la présence de lacunes dans la structure cristalline (Miao *et al.*, 2014). Le même mécanisme opère-t-il dans les silicates ? Est-il impliqué dans la survenue de substitution Xe_{Si} décrite par Crépisson *et al.* (2019) ? La comparaison d'échantillons différents seulement par le chargement de Xe par spectroscopie d'annihilation de positons permettrait peut-être de répondre à ces questions.

Pour continuer le travail exploratoire sur le transfert aux céramiques nucléaires de la haute capacité en Xe de nos échantillons, une voie pourrait être le même type d'expérience menées dans ce travail sans homogénéisation, en mettant à proximité immédiate des poudres de silicates et UO_2 . La phase silicatée pourrait-elle servir « d'éponge » à Xe ?

Bibliographie

- Ackermann, S., Kunz, M., Armbruster, T., Schefer, J., et Hänni, H. (2004). Cation distribution in a Fe-bearing K-feldspar from Itrongay, Madagascar : A combined neutron- and X-ray single-crystal diffraction study. *Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, 84(3) :345–354.
- Aghanim, N., Akrami, Y., Ashdown, M., Aumont, J., Baccigalupi, C., Ballardini, M., Banday, A. J., et Al. (2020). Planck 2018 results. *Astronomy & Astrophysics*, 641 :A6.
- Ahrens, T. J. (1990). Earth accretion. Dans *Origin of the Earth*, pages 211–227. Oxford Univ. Press New York.
- Allegre, C. J. et Lewin, E. (1995). Isotopic systems and stirring times of the earth’s mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 136(3-4) :629–646.
- Allegre, C. J., Manhès, G., et Göpel, C. (1995a). The age of the Earth. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(8) :1445–1456.
- Allegre, C. J., Poirier, J.-P., Humler, E., et Hofmann, A. (1995b). The chemical composition of the Earth. *Earth and Planetary Science Letters*, 134 :515–526.
- Anders, E. et Owen, T. (1977). Mars and earth : Origin and abundance of volatiles. *Science*, 198(4316) :453–465.
- Anicich, V. G. (1993). Evaluated Bimolecular Ion-Molecule Gas Phase Kinetics of Positive Ions for Use in Modeling Planetary Atmospheres, Cometary Comae, and Interstellar Clouds. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 22(6) :1469–1569.
- Anzellini, S., Dewaele, A., Mezouar, M., Loubeyre, P., et Morard, G. (2013). Melting of iron at earth’s inner core boundary based on fast X-ray diffraction. *Science*, 340(6131) :464–466.
- Ardoin, L., Broadley, M. W., Almayrac, M., Avice, G., Byrne, D., Tarantola, A., Lepland, A., et Al. (2022). The end of the isotopic evolution of atmospheric xenon. *Geochemical Perspectives Letters*, 20 :43–47.
- Aregbe, Y., Valkiers, S., Mayer, K., et De Bièvre, P. (1996). Comparative isotopic measurements on xenon and krypton. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 153(1) :L1–L5.
- Audi, G., Kondev, F. G., Wang, M., Huang, W., et Naimi, S. (2017). The NUBASE2016 evaluation of nuclear properties. *Chinese Physics C*, 41(3) :030001.
- Avice, G., Marty, B., et Burgess, R. (2017). The origin and degassing history of the Earth’s atmosphere revealed by Archean xenon. *Nature Communications*, 8(May) :1–9.
- Avice, G., Marty, B., Burgess, R., Hofmann, A., Philippot, P., Zahnle, K. J., et Zakharov, D. (2018). Evolution of atmospheric xenon and other noble gases inferred from Archean to Paleoproterozoic rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 232 :82–100.
- Avice, G., Moreira, M., et Gilmour, J. D. (2020). Xenon Isotopes Identify Large-scale Nucleosynthetic Heterogeneities across the Solar System. *The Astrophysical Journal*, 889(1) :68.

- Barrat, J.-A., Chaussidon, M., Yamaguchi, A., Beck, P., Villeneuve, J., Byrne, D. J., Broadley, M. W., et Marty, B. (2021). A 4,565-My-old andesite from an extinct chondritic protoplanet. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 118(11) :e2026129118.
- Bartlett, N. (1962). Xenon hexafluoroplatinate (V) $Xe^+ [PtF_6]^-$. *Proceedings of the chemical society of London*, 112 :218.
- Basford, J. R., Dragon, J. C., Pepin, R. O., Coscio, M. R., J., et Murthy, V. R. (1973). Krypton and xenon in lunar fines. *Proceedings of the Lunar Science Conference*, 4(Supplement 4, Geochimica et Cosmochimica Acta) :pp. 1915–1955.
- Becker, M., Scheel, H., Christiansen, S., et Strunk, H. P. (2007). Grain orientation, texture, and internal stress optically evaluated by micro-Raman spectroscopy. *Journal of Applied Physics*, 101(6).
- Bekaert, D. V., Broadley, M. W., Delarue, F., Avice, G., Robert, F., et Marty, B. (2018). Archean kerogen as a new tracer of atmospheric evolution : Implications for dating the widespread nature of early life. *Science Advances*, 4(2) :eaar2091.
- Bernatowicz, T. J., Podosek, F. A., Honda, M., et Kramer, F. E. (1984). Atmospheric Inventory of Xenon and Noble Gases in Shales : the Plastic Bag Experiment. *Journal of Geophysical Research*, 89(B6) :4597–4611.
- Biersteker, J. B. et Schlichting, H. E. (2020). Losing oceans : The effects of composition on the thermal component of impact-driven atmospheric loss. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 501(1) :587–595.
- Bigeleisen, J. et Mayer, M. G. (1947). Calculation of Equilibrium Constants for Isotopic Exchange Reactions. *Journal of Chemical Physics*, 15(5) :261–267.
- Blair, S. A. et Thakkar, A. J. (2014). Relating polarizability to volume, ionization energy, electronegativity, hardness, moments of momentum, and other molecular properties. *Journal of Chemical Physics*, 141(7).
- Boettcher, S. L., Qiti, G., et Montana, A. (1989). A simple device for loading gases in high-pressure experiments. *American Mineralogist*, 74(11-12) :1383–1384.
- Bonanno, A., Schlattl, H., et Paternò, L. (2002). The age of the sun and the relativistic corrections in the EOS. *Astronomy and Astrophysics*, 390(3) :1115–1118.
- Bonin, B. et Moyen, J.-F. (2011). *Magmatisme et roches magmatiques-3e édition*. Dunod, Paris.
- Borocci, S., Grandinetti, F., et Sanna, N. (2022). Noble-gas compounds : A general procedure of bonding analysis. *The Journal of Chemical Physics*, 156(1) :014104.
- Bouhifd, M. A., Jephcoat, A. P., et Kelley, S. P. (2008). Argon solubility drop in silicate melts at high pressures : A review of recent experiments. *Chemical Geology*, 256(3-4) :252–258.
- Bouvier, L. C., Costa, M. M., Connelly, J. N., Jensen, N. K., Wielandt, D., Storey, M., Nemchin, A. A., et Al. (2018). Evidence for extremely rapid magma ocean crystallization and crust formation on Mars. *Nature*, 558(7711) :586–589.
- Britvin, S. N., Kashtanov, S. A., Krivovichev, S. V., et Chukanov, N. V. (2016). Xenon in Rigid Oxide Frameworks : Structure, Bonding and Explosive Properties of Layered Perovskite $K_4Xe_3O_{12}$. *Journal of the American Chemical Society*, 138(42) :13838–13841.
- Britvin, S. N., Kashtanov, S. A., Krzhizhanovskaya, M. G., Gurinov, A. A., Glumov, O. V., Strekopytov, S., Kretser, Y. L., et Al. (2015). Perovskites with the Framework-Forming Xenon. *Angewandte Chemie International Edition*, 54(48) :14340–14344.

- Broadhurst, C. L., Drake, M. J., Hagee, B. E., et Bernatowicz, T. J. (1992). Solubility and partitioning of Ne, Ar, Kr and Xe in minerals and synthetic basaltic melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(2) :709–723.
- Broadley, M. W., Ballentine, C. J., Chavrit, D., Dallai, L., et Burgess, R. (2016). Sedimentary halogens and noble gases within Western Antarctic xenoliths : Implications of extensive volatile recycling to the sub continental lithospheric mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 176 :139–156.
- Broadley, M. W., Barry, P. H., Bekaert, D. V., Byrne, D. J., Caracausi, A., Ballentine, C. J., et Marty, B. (2020). Identification of chondritic krypton and xenon in Yellowstone gases and the timing of terrestrial volatile accretion. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 117(25) :13997–14004.
- Broadley, M. W., Byrne, D., Ardoin, L., Almayrac, M., Bekaert, D., et Marty, B. (2022). High precision noble gas measurements of hydrothermal quartz reveal variable loss rate of Xe from the Archean atmosphere. *Earth and Planetary Science Letters*, 588 :117577.
- Brooker, R. A., Du, Z., Blundy, J. D., Kelley, S. P., Allan, N. L., Wood, B. J., Chamorro, E. M., Wartho, J.-A. A., et Purton, J. A. (2003). The ‘zero charge’ partitioning behaviour of noble gases during mantle melting. *Nature*, 423(6941) :738–741.
- Buffett, B. A. (2000). Clathrate Hydrates. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 28(1) :477–507.
- Busemann, H., Baur, H., et Wieler, R. (2000). Primordial noble gases in ‘phase Q’ in carbonaceous and ordinary chondrites studied by closed-system stepped etching. *Meteoritics and Planetary Science*, 35(5) :949–973.
- Caldwell, W. A., Nguyen, J. H., Pfrommer, B. G., Mauri, F., Louie, S. G., et Jeanloz, R. (1997). Structure, bonding, and geochemistry of xenon at high pressures. *Science*, 277(5328) :930–933.
- Canup, R. M. et Asphaug, E. (2001). Origin of the Moon in a giant impact near the end of the Earth’s formation. *Nature*, 412(6848) :708–712.
- Canup, R. M., Richter, K., Dauphas, N., Pahlevan, K., Čuk, M., Lock, S. J., Stewart, S. T., Salmon, J., Rufu, R., Nakajima, M., et al. (2021). Origin of the moon. *arXiv preprint arXiv :2103.02045*.
- Caro, G., Bourdon, B., Birck, J. L., et Moorbath, S. (2006). High-precision $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ measurements in terrestrial rocks : Constraints on the early differentiation of the Earth’s mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(1) :164–191.
- Carroll, M. R. et Stolper, E. M. (1991). Argon solubility and diffusion in silica glass : Implications for the solution behavior of molecular gases. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(1) :211–225.
- Carroll, M. R. et Stolper, E. M. (1993). Noble gas solubilities in silicate melts and glasses : New experimental results for argon and the relationship between solubility and ionic porosity. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(23-24) :5039–5051.
- Cassata, W. S. (2017). Meteorite constraints on Martian atmospheric loss and paleoclimate. *Earth and Planetary Science Letters*, 479 :322–329.
- Cassata, W. S., Zahnle, K. J., Samperton, K. M., Stephenson, P. C., et Wimpenny, J. (2022). Xenon isotope constraints on ancient Martian atmospheric escape. *Earth and Planetary Science Letters*, 580 :117349.
- CCCBDB Database, Experimental ionization energy, <https://cccbdb.nist.gov/xp2x.asp>, consulté le 2022-07-01.

- CCCBDB Database, Experimental Polarizabilities, <https://cccbdb.nist.gov/pollistx.asp>, consulté le 2022-06-20.
- Chamberlain, J. W. (1963). Planetary coronae and atmospheric evaporation. *Planetary and Space Science*, 11(8) :901–960.
- Chamorro-Perez, E., Gillet, P., et Jambon, A. (1996). Argon solubility in silicate melts at very high pressures. Experimental set-up and preliminary results for silica and anorthite melts. *Earth and Planetary Science Letters*, 145(1-4) :97–107.
- Chematinov, T. (2021). Impact de la réactivité du xénon dans les intérieurs planétaires sur son fractionnement isotopique. Rapport de stage, CNRS, IMPMC, CENBG, Paris.
- Conrad, P. G., Malespin, C. A., Franz, H. B., Pepin, R. O., Trainer, M. G., Schwenzer, S. P., Atreya, S., Freissinet, C., Jones, J., Manning, H., *et al.* (2016). In situ measurement of atmospheric krypton and xenon on mars with mars science laboratory. *Earth and Planetary Science Letters*, 454 :1–9.
- Cox, K. et Reusser, D., Polarizability, [https://batch.libretexts.org/print/url=https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_\(Physical_and_Theoretical_Chemistry\)/Physical_Properties_of_Matter/Atomic_and_Molecular_](https://batch.libretexts.org/print/url=https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Physical_Properties_of_Matter/Atomic_and_Molecular_).
- Crabb, J. et Anders, E. (1981). Noble gases in E-chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45(12) :2443–2464.
- Crépisson, C. (2018). *Le "Xénon manquant" : étude expérimentale et théorique du stockage du Xe dans les minéraux de la croûte continentale et du manteau supérieur*. PhD thesis, Sorbonne Université.
- Crépisson, C., Blanchard, M., Lazzeri, M., Balan, E., et Sanloup, C. (2018a). New constraints on Xe incorporation mechanisms in olivine from first-principles calculations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 222 :146–155.
- Crépisson, C., Sanloup, C., Blanchard, M., Hudspeth, J., Glazyrin, K., et Capitani, F. (2019). The Xe-SiO₂ System at Moderate Pressure and High Temperature. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 20(2) :992–1003.
- Crépisson, C., Sanloup, C., Cormier, L., Blanchard, M., Hudspeth, J., Rosa, A. D., Mathon, O., et Irifune, T. (2018b). Kr environment in feldspathic glass and melt : A high pressure, high temperature X-ray absorption study. *Chemical Geology*, 493 :525–531.
- Dahler, J. S., Franklin, J. L., Munson, M. S., et Field, F. H. (1962). Rare-gas molecule-ion formation by mass spectrometry. Kinetics of Ar²⁺, Ne²⁺, and He²⁺ formation by second- and third-order processes. *The Journal of Chemical Physics*, 36(12) :3332–3344.
- Daniel, J.-Y., Brahic, A., Hoffert, M., Maury, R., Schaaf, A., Tardy, M., Baldeyrou-Bailly, A., et Merzeraud, G. (2014a). La formation du système solaire. Dans Picaud, C. et Liennard, J.-L., éditeurs, *Sciences de la Terre et de l'Univers*, chapitre 2, pages 145–180. Vuibert, Paris, 3ème édition.
- Daniel, J.-Y., Brahic, A., Hoffert, M., Maury, R., Schaaf, A., Tardy, M., Baldeyrou-Bailly, A., et Merzeraud, G. (2014b). L'évolution de la Terre et des planètes. Dans Picaud, C. et Liennard, J.-L., éditeurs, *Sciences de la Terre et de l'Univers*, chapitre 3, pages 181–242. Vuibert, Paris, 3ème édition.
- Dansgaard, W. (1964). Stable isotopes in precipitation. *Tellus*, 16(4) :436–468.
- Dauphas, N. (2003). The dual origin of the terrestrial atmosphere. *Icarus*, 165(2) :326–339.

- Dauphas, N. et Morbidelli, A. (2014). Geochemical and Planetary Dynamical Views on the Origin of Earth's Atmosphere and Oceans. Dans *Treatise on Geochemistry*, volume 6, pages 1–35. Elsevier.
- Dewaele, A., Worth, N., Pickard, C. J., Needs, R. J., Pascarelli, S., Mathon, O., Mezouar, M., et Irifune, T. (2016). Synthesis and stability of xenon oxides Xe₂O₅ and Xe₃O₂ under pressure. *Nature Chemistry*, 8(8) :784–790.
- Dong, X., Oganov, A. R., Goncharov, A. F., Stavrou, E., Lobanov, S., Saleh, G., Qian, G. R., et Al. (2017). A stable compound of helium and sodium at high pressure. *Nature Chemistry*, 9(5) :440–445.
- Dubrovinsky, L., Dubrovinskaia, N., Prakapenka, V. B., et Abakumov, A. M. (2012). Implementation of micro-ball nanodiamond anvils for high-pressure studies above 6 Mbar. *Nature Communications*, 3 :1–7.
- EDF, Le nucléaire en chiffres, www.edf.fr/groupe-edf/espaces-dedies/l-energie-de-a-a-z/tout-sur-l-energie/produire-de-l-electricite/le-nucleaire-en-chiffres, consulté le 2021-08-30.
- Elkins-Tanton, L. T. (2008). Linked magma ocean solidification and atmospheric growth for Earth and Mars. *Earth and Planetary Science Letters*, 271(1-4) :181–191.
- Elkins-Tanton, L. T. (2012). Magma Oceans in the Inner Solar System. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 40(1) :113–139.
- Elkins-Tanton, L. T., Burgess, S., et Yin, Q. Z. (2011). The lunar magma ocean : Reconciling the solidification process with lunar petrology and geochronology. *Earth and Planetary Science Letters*, 304(3-4) :326–336.
- Estevenon, P., Kaczmarek, T., Vadot, F., Dumas, T., Solari, P. L., Welcomme, E., Szenknect, S., et Al. (2019). Formation of CeSiO₄ from cerium(iii) silicate precursors. *Dalton Transactions*, 48(28) :10455–10463.
- Eugster, O., Eberhardt, P., et Geiss, J. (1967). Krypton and xenon isotopic composition in three carbonaceous chondrites. *Earth and Planetary Science Letters*, 3(C) :249–257.
- Fang, L., Frossard, P., Boyet, M., Bouvier, A., Barrat, J.-A., Chaussidon, M., et Moynier, F. (2022). Half-life and initial solar system abundance of ¹⁴⁶Sm determined from the oldest andesitic meteorite. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 119(12) :e2120933119.
- Fei, Y. et Bertka, C. (2005). The Interior of Mars Ignoratio Elenchi : Red Herrings. *Science*, 308(5725) :1120–1121.
- Felix, F. W. et Miekeley, W. (1972). Effect of Stoichiometry on Diffusion of Xenon in UO₂. *Journal of Nuclear Materials*, 42 :297–306.
- Feng, X., Zong, Z., Elsaïdi, S. K., Jasinski, J. B., Krishna, R., Thallapally, P. K., et Carreon, M. A. (2016). Kr/Xe Separation over a Chabazite Zeolite Membrane. *Journal of the American Chemical Society*, 138(31) :9791–9794.
- Folkner, W. M., Dehant, V., Le Maistre, S., Yseboodt, M., Rivoldini, A., Van Hoolst, T., Asmar, S. W., et Golombek, M. P. (2018). The Rotation and Interior Structure Experiment on the InSight Mission to Mars. *Space Science Reviews*, 214(5) :100.
- Fray, N., Marboeuf, U., Brissaud, O., et Schmitt, B. (2010). Equilibrium data of methane, carbon dioxide, and xenon clathrate hydrates below the freezing point of water. Applications to astrophysical environments. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 55(11) :5101–5108.
- Frossard, P., Boyet, M., Bouvier, A., Hammouda, T., et Monteux, J. (2019). Evidence for anorthositic crust formed on an inner solar system planetesimal. *Geochemical Perspectives Letters*, 11 :28–32.

- Froude, D. O., Ireland, T. R., Kinny, P. D., Williams, I. S., Compston, W., Williams, I. R., et Myers, J. S. (1983). Ion microprobe identification of 4,100-4,200 Myr-old terrestrial zircons. *Nature*, 304(5927) :616–618.
- Furnes, H., de Wit, M., Staudigel, H., Rosing, M., et Muehlenbachs, K. (2007). A Vestige of Earth's Oldest Ophiolite. *Science*, 315(5819) :1704–1707.
- Galeener, F. L. et Geissberger, A. E. (1983). Vibrational dynamics in 30Si-substituted vitreous SiO₂. *Physical Review B*, 27(10) :6199–6204.
- Gilmour, J. D. et Saxton, J. M. (2001). A time-scale of formation of the first solids. *Philosophical Transactions of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 359(1787) :2037–2048.
- Gilmour, J. D., Whitby, J. A., et Turner, G. (1999). Martian atmospheric xenon contents of Nakhla mineral separates : Implications for the origin of elemental mass fractionation. *Earth and Planetary Science Letters*, 166(3-4) :139–147.
- Gilmour, J. D., Whitby, J. A., Turner, G., Bridges, J. C., et Hutchison, R. (2000). The iodine-xenon system in clasts and chondrules from ordinary chondrites : Implications for early solar system chronology. *Meteoritics and Planetary Science*, 35(3) :445–455.
- Goldschmidt, V. M. (1937). The principles of distribution of chemical elements in minerals and rocks. The seventh Hugo Müller Lecture, delivered before the Chemical Society on March 17th, 1937. *J. Chem. Soc.*, 50 :655–673.
- Gounelle, M. et Meynet, G. (2012). Solar system genealogy revealed by extinct short-lived radionuclides in meteorites. *Astronomy & Astrophysics*, 545 :A4.
- Govers, K., Lemehov, S. E., et Verwerft, M. (2010). On the solution and migration of single Xe atoms in uranium dioxide - An interatomic potentials study. *Journal of Nuclear Materials*, 405(3) :252–260.
- Grandinetti, F. (2022). 60 years of chemistry of the noble gases. *Nature*, 606(7915) :659–661.
- Grochala, W. (2007). Atypical compounds of gases, which have been called 'noble'. *Chemical Society Reviews*, 36(10) :1632–1655.
- Guillet, J.-L., Guerin, Y., et Bonin, B. (2008). *Les combustibles nucléaires*. CEA Saclay ; Groupe Moniteur.
- Guinan, E. F. et Ribas, I. (2004). Evolution of the Solar Magnetic Activity over Time and Effects on Planetary Atmospheres. *Symposium - International Astronomical Union*, 219(1) :423–430.
- Guo, X., Szenknect, S., Mesbah, A., Labs, S., Clavier, N., Poinssot, C., Ushakov, S. V., et Al. (2015). Thermodynamics of formation of coffinite, USiO₄. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 112(21) :6551–6555.
- Harrison, T. M., Schmitt, A. K., McCulloch, M. T., et Lovera, O. M. (2008). Early (>4.5 Ga) formation of terrestrial crust : Lu–Hf, $\delta^{18}\text{O}$, and Ti thermometry results for Hadean zircons. *Earth and Planetary Science Letters*, 268(3-4) :476–486.
- Harvey, A. H. et Lemmon, E. W. (2002). Correlation for the Vapor Pressure of Heavy Water From the Triple Point to the Critical Point. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 31(1) :173–181.
- Hayashi, C. (1981). Structure of the Solar Nebula, Growth and Decay of Magnetic Fields and Effects of Magnetic and Turbulent Viscosities on the Nebula. *Progress of Theoretical Physics Supplement*, 70 :35–53.

- Heber, V. S., Brooker, R. A., Kelley, S. P., et Wood, B. J. (2007). Crystal-melt partitioning of noble gases (helium, neon, argon, krypton, and xenon) for olivine and clinopyroxene. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(4) :1041–1061.
- Heber, V. S., Wieler, R., Baur, H., Olinger, C., Friedmann, T. A., et Burnett, D. S. (2009). Noble gas composition of the solar wind as collected by the Genesis mission. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(24) :7414–7432.
- Hébrard, E. et Marty, B. (2014). Coupled noble gas-hydrocarbon evolution of the early Earth atmosphere upon solar UV irradiation. *Earth and Planetary Science Letters*, 385 :40–48.
- Helled, R., Anderson, J. D., Podolak, M., et Schubert, G. (2011). INTERIOR MODELS OF URANUS AND NEPTUNE. *The Astrophysical Journal*, 726(1) :15.
- Hemley, R. J., Mao, H. K., Bell, P. M., et Mysen, B. O. (1986). Raman spectroscopy of SiO₂ glass at high pressure. *Physical Review Letters*, 57(6) :747–750.
- Hiyagon, H. et Ozima, M. (1986). Partition of noble gases between olivine and basalt melt. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50(9) :2045–2057.
- Hoefs, J. (2018). Theoretical and Experiment Principles. Dans *Stable Isotope Geochemistry*, Springer Textbooks in Earth Sciences, Geography and Environment, chapitre 1, pages 1–52. Springer International Publishing, Cham, 8 édition.
- Holland, G. et Ballentine, C. J. (2006). Seawater subduction controls the heavy noble gas composition of the mantle. *Nature*, 441(7090) :186–191.
- Horita, J. et Wesolowski, D. J. (1994). Liquid-vapor fractionation of oxygen and hydrogen isotopes of water from the freezing to the critical temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(16) :3425–3437.
- Horlait, D., Faure, R., Thomas, B. A., Devert, N., Amany, M.-L., Carlot, G., Gilabert, É., et Al. (2021). A new thermo-desorption laser-heating setup for studying noble gas diffusion and release from materials at high temperatures. *Review of Scientific Instruments*, 92(12) :124102.
- Howard, W. F. et Andrews, L. (1974). Synthesis of Noble-Gas Dihalides by Laser Photolysis of Matrix-Isolated Halogens. *Journal of the American Chemical Society*, 96(26) :7864–7868.
- Huang, W.-L. et Wyllie, P. J. (1975). Melting Reactions in the System NaAlSi₃O₈-KAlSi₃O₈-SiO₂ to 35 Kilobars, Dry and with Excess Water. *The Journal of Geology*, 83(6) :737–748.
- Hunten, D. M., Pepin, R. O., et Walker, J. C. (1987). Mass fractionation in hydrodynamic escape. *Icarus*, 69(3) :532–549.
- Ibers, J. A., Hamilton, W. C., et MacKenzie, D. R. (1964). The Crystal Structure of Sodium Perxenate Octahydrate. *Inorganic Chemistry*, 3(10) :1412–1416.
- International Atomic Energy Agency - Nuclear Data Section, Cumulative Fission Yields.
- Jambon, A. et Thomas, A. (2009). La Terre objet différencié. Dans *Géochimie : géodynamique et cycles*, chapitre 5, pages 113–146. Dunod, Paris.
- Javoy, M. (1995). The integral enstatite chondrite model of the Earth. *Geophysical Research Letters*, 22(16) :2219–2222.
- Kalinowski, J., Räsänen, M., et Gerber, R. B. (2014). Chemically-bound xenon in fibrous silica. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(23) :11658–11661.
- Kavner, A. et Jeanloz, R. (1998). High-pressure melting curve of platinum. *Journal of Applied Physics*, 83(12) :7553–7559.

- Kohara, S., Akola, J., Morita, H., Suzuya, K., Weber, J. K. R., Wilding, M. C., et Benmore, C. J. (2011). Relationship between topological order and glass forming ability in densely packed enstatite and forsterite composition glasses. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 108(36) :14780–14785.
- Krummenacher, D., Merrihue, C., Pepin, R., et Reynolds, J. (1962). Meteoritic krypton and barium versus the general isotopic anomalies in meteoritic xenon. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 26(2) :231–249.
- Kuga, M., Marty, B., Marrocchi, Y., et Tissandier, L. (2015). Synthesis of refractory organic matter in the ionized gas phase of the solar nebula. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 112(23) :7129–7134.
- Lafuente, B., Downs, R. T., Yang, H., et Stone, N. (2015). 1. the power of databases : The rruff project. Dans *Highlights in mineralogical crystallography*, pages 1–30. De Gruyter (O).
- Lecar, M., Podolak, M., Sasselov, D., et Chiang, E. (2006). On the Location of the Snow Line in a Protoplanetary Disk. *The Astrophysical Journal*, 640(2) :1115–1118.
- Lehmann, J. F., Mercier, H. P., et Schrobilgen, G. J. (2002). The chemistry of krypton. *Coordination Chemistry Reviews*, 233-234 :1–39.
- Leinders, G., Cardinaels, T., Binnemans, K., et Verwerft, M. (2015). Accurate lattice parameter measurements of stoichiometric uranium dioxide. *Journal of Nuclear Materials*, 459 :135–142.
- Leroy, C., Sanloup, C., Bureau, H., Schmidt, B. C., Konôpková, Z., et Raepsaet, C. (2018). Bonding of xenon to oxygen in magmas at depth. *Earth and Planetary Science Letters*, 484 :103–110.
- Lewis, R. S., Srinivasan, B., et Anders, E. (1975). Host Phase of a Strange Xenon Component in Allende. *Science*, 190(4221) :1251–1262.
- Lodders, K. (2003). Solar System Abundances and Condensation Temperatures of the Elements. *The Astrophysical Journal*, 591(2) :1220.
- Lux, G. (1987). The behavior of noble gases in silicate liquids : Solution, diffusion, bubbles and surface effects, with applications to natural samples. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51(6) :1549–1560.
- Marrocchi, Y. et Marty, B. (2013). Experimental determination of the xenon isotopic fractionation during adsorption. *Geophysical Research Letters*, 40(16) :4165–4170.
- Marrocchi, Y., Marty, B., Reinhardt, P., et Robert, F. (2011). Adsorption of xenon ions onto defects in organic surfaces : Implications for the origin and the nature of organics in primitive meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(20) :6255–6266.
- Marty, B. (2022). Meteoritic noble gas constraints on the origin of terrestrial volatiles. *Icarus*, 381(August 2021) :115020.
- Marty, B., Altwegg, K., Balsiger, H., Bar-Nun, A., Bekaert, D. V., Berthelier, J.-J., Bieler, A., et Al. (2017). Xenon isotopes in 67P/Churyumov-Gerasimenko show that comets contributed to Earth’s atmosphere. *Science*, 356(6342) :1069–1072.
- Matsuda, J. et Matsubara, K. (1989). Noble gases in silica and their implication for the terrestrial “missing” Xe. *Geophysical Research Letters*, 16(1) :81–84.
- Maxwell, J. C. (1860). V. Illustrations of the dynamical theory of gases. —Part I. On the motions and collisions of perfectly elastic spheres. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 19(124) :19–32.

- Mazor, E., Heymann, D., et Anders, E. (1970). Noble gases in carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 34(7) :781–824.
- McMullan, R. K. et Kvik (1990). Neutron diffraction study of the structure II clathrate hydrate : 3.5Xe.8CCl4.136D2O at 13 and 100 K. *Acta Crystallographica Section B*, 46(3) :390–399.
- Mehrer, H. (2007). Diffusion Mechanisms. Dans *Diffusion in Solids*, volume 155 of *Springer Series in Solid-State Sciences*, chapitre 6, pages 95–104. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg.
- Menet, M. C. (2011). Principes de la spectrométrie de masse. *Revue Francophone des Laboratoires*, 2011(437) :41–53.
- Meshik, A. P., Hohenberg, C. M., Pravdivtseva, O. V., et Kapusta, Y. S. (2001). Weak decay of ¹³⁰Ba and ¹³²Ba : Geochemical measurements. *Physical Review C*, 64(3) :035205.
- Miao, M. (2020). Noble Gases in Solid Compounds Show a Rich Display of Chemistry With Enough Pressure. *Frontiers in Chemistry*, 8 :570492.
- Miao, M. S., Wang, X. L., Brgoch, J., Spera, F., Jackson, M. G., Kresse, G., et Lin, H. Q. (2015). Anionic Chemistry of Noble Gases : Formation of Mg-NG (NG = Xe, Kr, Ar) Compounds under Pressure. *Journal of the American Chemical Society*, 137(44) :14122–14128.
- Miao, Y., Chen, W.-Y. Y., Oaks, A., Mo, K., et Stubbins, J. F. (2014). The incorporation and migration of a single xenon atom in ceria. *Journal of Nuclear Materials*, 449(1-3) :242–247.
- Mir, A. H., Hinks, J. A., Delaye, J. M., Peugeot, S., et Donnelly, S. E. (2018). Xenon solubility and formation of supercritical xenon precipitates in glasses under non-equilibrium conditions. *Scientific Reports*, 8(1) :1–11.
- Montana, A., Qiti Guo, Boettcher, S., White, B. S., et Brearley, M. (1993). Xe and Ar in high-pressure silicate liquids. *American Mineralogist*, 78(11-12) :1135–1142.
- Morbidelli, A., Lunine, J. I., O'Brien, D. P., Raymond, S. N., et Walsh, K. J. (2012). Building terrestrial planets. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 40 :251–275.
- Moreira, M. (2013). Noble gas constraints on the origin and evolution of Earth's volatiles. *Geochemical Perspectives*, 2(2) :229–403.
- Moreira, M., Rouchon, V., Muller, E., et Noirez, S. (2018). The xenon isotopic signature of the mantle beneath Massif Central. *Geochemical Perspectives Letters*, 6(2017) :28–32.
- Muehlenbachs, K. et Byerly, G. (1982). ¹⁸O-Enrichment of silicic magmas caused by crystal fractionation at the Galapagos Spreading Center. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 79(1) :76–79.
- Mukhopadhyay, S. (2012). Early differentiation and volatile accretion recorded in deep-mantle neon and xenon. *Nature*, 486(7401) :101–104.
- Nakamichi, S., Kato, M., Sunaoshi, T., Uchida, T., Morimoto, K., Kashimura, M., et Kihara, Y. (2009). The phase state at high temperatures in the MOX-SiO₂ system. *Journal of Nuclear Materials*, 389(1) :191–196.
- Niwa, K., Miyakawa, C., Yagi, T., et Matsuda, J. I. (2013). Argon solubility in SiO₂ melt under high pressures : A new experimental result using laser-heated diamond anvil cell. *Earth and Planetary Science Letters*, 363 :1–8.
- Notesco, G., Laufer, D., Bar-Nun, A., et Owen, T. (1999). An Experimental Study of the Isotopic Enrichment in Ar, Kr, and Xe When Trapped in Water Ice. *Icarus*, 142(1) :298–300.

- Oeser, M., Dohmen, R., Horn, I., Schuth, S., et Weyer, S. (2015). Processes and time scales of magmatic evolution as revealed by Fe-Mg chemical and isotopic zoning in natural olivines. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 154 :130–150.
- Oganessian, Y. T., Utyonkov, V. K., Lobanov, Y. V., Abdullin, F. S., Polyakov, A. N., Sagaidak, R. N., Shirokovsky, I. V., et Al. (2006). Synthesis of the isotopes of elements 118 and 116 in the ^{249}Cf and $^{245}\text{Cm}+^{48}\text{Ca}$ fusion reactions. *Physical Review C*, 74(4) :044602.
- O’Neil, J., Carlson, R. W., Francis, D., et Stevenson, R. K. (2008). Neodymium-142 evidence for hadean mafic crust. *Science*, 321(5897) :1828–1831.
- Ott, U. (1988). Noble gases in SNC meteorites : Shergotty, Nakhla, Chassigny. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52(7) :1937–1948.
- Ozima, M. et Nakazawa, K. (1980). Origin of rare gases in the Earth. *Nature*, 284(5754) :313–316.
- Ozima, M. et Podosek, F. A. (1999). Formation age of Earth from $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ and $^{244}\text{Pu}/^{238}\text{U}$ systematics and the missing Xe . *Journal of Geophysical Research : Solid Earth*, 104(B11) :25493–25499.
- Ozima, M. et Podosek, F. A. (2001). *Noble Gas Geochemistry*. Cambridge University Press, Cambridge.
- Parai, R. et Mukhopadhyay, S. (2018). Xenon isotopic constraints on the history of volatile recycling into the mantle. *Nature*, 560(7717) :223–227.
- Parai, R., Mukhopadhyay, S., Tucker, J. M., et Petř, M. K. (2019). The emerging portrait of an ancient, heterogeneous and continuously evolving mantle plume source. *Lithos*, 346–347 :105153.
- Pepin, R. O. (1991). On the origin and early evolution of terrestrial planet atmospheres and meteoritic volatiles. *Icarus*, 92(1) :2–79.
- Pepin, R. O. (2006). Atmospheres on the terrestrial planets : Clues to origin and evolution. *Earth and Planetary Science Letters*, 252(1-2) :1–14.
- Pepin, R. O., Becker, R. H., et Rider, P. E. (1995). Xenon and krypton isotopes in extraterrestrial regolith soils and in the solar wind. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(23) :4997–5022.
- Péron, S., Mukhopadhyay, S., Kurz, M. D., et Graham, D. W. (2021). Deep-mantle krypton reveals Earth’s early accretion of carbonaceous matter. *Nature*, 600(7889) :462–467.
- Phillips, J. (1984). Microscopic origin of anomalously narrow Raman lines in network glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 63(3) :347–355.
- Piani, L., Marrocchi, Y., Rigaudier, T., Vacher, L. G., Thomassin, D., et Marty, B. (2020). Earth’s water may have been inherited from material similar to enstatite chondrite meteorites. *Science*, 369(6507) :1110–1113.
- Pietrass, T., Gaede, H. C., Bifone, A., et Ripmeester, J. A. (1995). Monitoring Xenon Clathrate Hydrate Formation on Ice Surfaces with Optically Enhanced ^{129}Xe NMR. *Journal of the American Chemical Society*, 117(28) :7520–7525.
- Podosek, F. A., Honda, M., et Ozima, M. (1980). Sedimentary noble gases. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44(11) :1875–1884.
- Politzer, P., Jin, P., et Murray, J. S. (2002). Atomic polarizability, volume and ionization energy. *Journal of Chemical Physics*, 117(18) :8197–8202.
- Porcelli, D., Ballentine, C. J., et Wieler, R. (2002). An Overview of Noble Gas Geochemistry and Cosmochemistry. *Reviews in Mineralogy and Cosmochemistry*, 47 :1–18.

- Poreda, R. J. et Farley, K. A. (1992). Rare gases in Samoan xenoliths. *Earth and Planetary Science Letters*, 113(1-2) :129–144.
- Poshusta, J. C., Noble, R. D., et Falconer, J. L. (2001). Characterization of SAPO-34 membranes by water adsorption. *Journal of Membrane Science*, 186(1) :25–40.
- Probert, M. I. J. (2010). An ab initio study of xenon retention in α -quartz. *Journal of Physics Condensed Matter*, 22(2) :025501.
- Prouteau, G., Scaillet, B., Pichavant, M., et Maury, R. (2001). Evidence for mantle metasomatism by hydrous silicic melts derived from subducted oceanic crust. *Nature*, 410(6825) :197–200.
- Pujol, M., Marty, B., et Burgess, R. (2011). Chondritic-like xenon trapped in Archean rocks : A possible signature of the ancient atmosphere. *Earth and Planetary Science Letters*, 308(3-4) :298–306.
- Pujol, M., Marty, B., Burgess, R., Turner, G., et Philippot, P. (2013). Argon isotopic composition of Archean atmosphere probes early Earth geodynamics. *Nature*, 498(7452) :87–90.
- Pujol, M., Marty, B., Burnard, P., et Philippot, P. (2009). Xenon in Archean barite : Weak decay of ^{130}Ba , mass-dependent isotopic fractionation and implication for barite formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(22) :6834–6846.
- Ramsay, W. et Travers, M. W. (1898). On the extraction from air the companions of argon and neon. *Report of the Meeting of the British Association for the Advancement of Science*, 828(828).
- Raquin, A. et Moreira, M. (2009). Atmospheric $^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ in the mantle : Implications for the nature of the terrestrial parent bodies. *Earth and Planetary Science Letters*, 287(3-4) :551–558.
- Richet, P. (2000). Equilibres isotopiques. Dans Belin, éditeur, *Les bases physiques de la thermodynamique et applications à la chimie*, chapitre 15, pages 407–423. Plenum Press, New York, Paris.
- Richter, F. M., Davis, A. M., DePaolo, D. J., et Watson, E. (2003). Isotope fractionation by chemical diffusion between molten basalt and rhyolite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(20) :3905–3923.
- Rodriguez, S., Vinatier, S., Cordier, D., Tobie, G., Achterberg, R. K., Anderson, C. M., Badman, S. V., et Al. (2022). Science goals and new mission concepts for future exploration of Titan’s atmosphere, geology and habitability : titan POLar scout/orbitEr and in situ lake lander and DrONe explorer (POSEIDON). *Experimental Astronomy*, 1(0123456789).
- RRUFF Database, Sanidine R060313, rruff.info/sanidine/display=default/R060313, consulté le 2022-06-15.
- Rzeplinski, I., Sanloup, C., Gilabert, E., et Horlait, D. (2022). Hadean isotopic fractionation of xenon retained in deep silicates. *Nature*, 606(7915) :713–717.
- Sahijpal, S., Soni, P., et Gupta, G. (2007). Numerical simulations of the differentiation of accreting planetesimals with ^{26}Al and ^{60}Fe as the heat sources. *Meteoritics and Planetary Science*, 42(9) :1529–1548.
- Sanloup, C., Bonev, S. A., Hochlaf, M., et Maynard-Casely, H. E. (2013). Reactivity of xenon with ice at planetary conditions. *Physical Review Letters*, 110(26) :265501.
- Sanloup, C., Hemley, R. J., et Mao, H.-k. (2002). Evidence for xenon silicates at high pressure and temperature. *Geophysical Research Letters*, 29(18) :30–1–30–4.
- Sanloup, C., Schmidt, B., Gudfinnsson, G., Dewaele, A., et Mezouar, M. (2011). Xenon and Argon : A contrasting behavior in olivine at depth. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(21) :6271–6284.

- Sanloup, C., Schmidt, B. C., Perez, E. M. C., Jambon, A., Gregoryanz, E., et Mezouar, M. (2005). Retention of xenon in quartz and earth's missing xenon. *Science*, 310(5751) :1174–1177.
- Sato, T., Funamori, N., et Yagi, T. (2011). Helium penetrates into silica glass and reduces its compressibility. *Nature Communications*, 2(1) :2–6.
- Schauble, E. A. (2004). Applying stable isotope fractionation theory to new systems. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 55 :65–111.
- Schlichting, H. E. et Mukhopadhyay, S. (2018). Atmosphere Impact Losses. *Space Science Reviews*, 214(1) :34.
- Schmidt, B. C. et Keppler, H. (2002). Experimental evidence for high noble gas solubilities in silicate melts under mantle pressures. *Earth and Planetary Science Letters*, 195(3-4) :277–290.
- Schneider, C. A., Rasband, W. S., et Eliceiri, K. W. (2012). NIH Image to ImageJ : 25 years of image analysis. *Nature Methods*, 9(7) :671–675.
- Seoung, D., Lee, Y., Cynn, H., Park, C., Choi, K. Y., Blom, D. A., Evans, W. J., Kao, C. C., Vogt, T., et Lee, Y. (2014). Irreversible xenon insertion into a small-pore zeolite at moderate pressures and temperatures. *Nature Chemistry*, 6(9) :835–839.
- Sevin, A., Brochard-Wyart, F., Dezranaud Dandine, C., Griveau, S., Portier, R., et Volatron, F. (2012). Atomistique. Dans Dunod, éditeur, *Chimie générale - Tout le cours en fiches - 2e édition*, chapitre 2, pages 28–79. Dunod, Paris, 2e édition.
- Shackelford, J. F. et Masaryk, J. S. (1978). The interstitial structure of vitreous silica. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 30(2) :127–134.
- Shcheka, S. S. et Keppler, H. (2012). The origin of the terrestrial noble-gas signature. *Nature*, 490(7421) :531–534.
- Shen, G., Mei, Q., Prakapenka, V. B., Lazor, P., Sinogeikin, S., Meng, Y., et Park, C. (2011). Effect of helium on structure and compression behavior of SiO₂ glass. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 108(15) :6004–6007.
- Shi, Y., Neufeind, J., Ma, D., Page, K., Lamberson, L. A., Smith, N. J., Tandia, A., et Song, A. P. (2019). Ring size distribution in silicate glasses revealed by neutron scattering first sharp diffraction peak analysis. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 516(January) :71–81.
- Smith, G. F. et Diehl, H. (1962). A phosphorus pentoxide desiccant employing exfoliated vermiculite as carrier. *Talanta*, 9(1) :84–85.
- Srinivasan, B., Alexander, E. C., et Manuel, O. K. (1971). Iodine-129 in Terrestrial Ores. *Science*, 173(3994) :327–328.
- Staudacher, T. et Allegre, C. J. (1988). Recycling of oceanic crust and sediments : the noble gas subduction barrier. *Earth and Planetary Science Letters*, 89(2) :173–183.
- Stavrou, E., Yao, Y., Goncharov, A. F., Lobanov, S. S., Zaug, J. M., Liu, H., Greenberg, E., et Prakapenka, V. B. (2018). Synthesis of Xenon and Iron-Nickel Intermetallic Compounds at Earth's Core Thermodynamic Conditions. *Physical Review Letters*, 120(9) :096001.
- Swindle, T. D. (2002). Martian noble gases. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 47 :171–190.
- Swindle, T. D., Caffee, M. W., et Hohenberg, C. M. (1986). Xenon and other noble gases in shergottites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50(6) :1001–1015.
- Templeton, D. H., Zalkin, A., Forrester, J. D., et Williamson, S. M. (1963). Crystal and molecular structure of xenon trioxide. *Journal of the American Chemical Society*, 85(6) :817.

- Thompson, A. E. et Wolverton, C. (2013). Pathway and energetics of xenon migration in uranium dioxide. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 87(10) :1–11.
- Trieloff, M., Kunz, J., et Allegre, C. J. (2002). Noble gas systematics of the Réunion mantle plume source and the origin of primordial noble gases in Earth's mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 200(3-4) :297–313.
- Trieloff, M., Kunz, J., Clague, D. A., Harrison, D., et Allegre, C. J. (2000). The nature of pristine noble gases in mantle plumes. *Science*, 288(5468) :1036–1038.
- Vaitkus, A., Merkys, A., et Gražulis, S. (2021). Validation of the Crystallography Open Database using the Crystallographic Information Framework. *Journal of Applied Crystallography*, 54(2) :661–672.
- Valkiers, S., Aregbe, Y., Taylor, P. D., et De Bièvre, P. (1998). A primary xenon isotopic gas standard with SI traceable values for isotopic composition and molar mass. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 173(1-2) :55–63.
- Velan, A. K. (1992). The Birth of the First Generation of Stars. Dans *The Multi-Universe Cosmos*, pages 267–278. Springer US, Boston, MA.
- Wacker, J. F. et Anders, E. (1984). Trapping of xenon in ice : implications for the origin of the Earth's noble gases. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48(11) :2373–2380.
- Wang, K., Lu, X., Liu, X., Zhou, M., et Yin, K. (2022). Partitioning of noble gases (He, Ne, Ar, Kr, Xe) during Earth's core segregation : A possible core reservoir for primordial noble gases. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 321(x) :329–342.
- Wang, X., Zhou, T., Zhang, P., Yan, W., Li, Y., Peng, L., Veerman, D., Shi, M., Gu, X., et Kapteijn, F. (2021). High-Silica CHA Zeolite Membrane with Ultra-High Selectivity and Irradiation Stability for Krypton/Xenon Separation. *Angewandte Chemie - International Edition*, 60(16) :9032–9037.
- Wasserburg, G. J. (1987). Isotopic abundances : inferences on solar system and planetary evolution. *Earth and Planetary Science Letters*, 86 :129–173.
- Wetherill, G. W. (1980). Formation of the terrestrial planets. *Earth, Moon, and Planets*, 18 :77–113.
- Wieler, R. (2002). Noble gases in the solar system. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 47.
- Wieler, R., Anders, E., Baur, H., Lewis, R. S., et Signer, P. (1992). Characterisation of Q-gases and other noble gas components in the Murchison meteorite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(7) :2907–2921.
- Wilde, S. A., Valley, J. W., Peck, W. H., et Graham, C. M. (2001). Evidence from detrital zircons for the existence of continental crust and oceans on the Earth 4.4 Gyr ago. *Nature*, 409(6817) :175–178.
- Wu, T., Feng, X., Elsaidi, S. K., Thallapally, P. K., et Carreon, M. A. (2017). Zeolitic Imidazolate Framework-8 (ZIF-8) Membranes for Kr/Xe Separation. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 56(6) :1682–1686.
- Yamazaki, D., Ito, E., Yoshino, T., Tsujino, N., Yoneda, A., Guo, X., Xu, F., Higo, Y., et Funakoshi, K. (2014). Over 1Mbar generation in the Kawai-type multianvil apparatus and its application to compression of (Mg_{0.92}Fe_{0.08})SiO₃ perovskite and stishovite. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 228 :262–267.

- Yang, J. H., Kim, D. S., Kim, D. J., Kim, S., Yoon, J. H., Lee, H. S., Koo, Y. H., et Song, K. W. (2020). Oxidation and phase separation of U₃Si₂ nuclear fuel in high-temperature steam environments. *Journal of Nuclear Materials*, 542 :152517.
- Yashima, M., Kobayashi, S., et Yasui, T. (2006). Crystal structure and the structural disorder of ceria from 40 to 1497 °C. *Solid State Ionics*, 177(3-4) :211–215.
- Zahnle, K., Pollack, J. B., et Kastig, J. F. (1990). Xenon fractionation in porous planetesimals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54(9) :2577–2586.
- Zahnle, K. J., Gacesa, M., et Catling, D. C. (2019). Strange messenger : A new history of hydrogen on Earth, as told by Xenon. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 244 :56–85.
- Zahnle, K. J. et Kasting, J. F. (1986). Mass fractionation during transonic escape and implications for loss of water from Mars and Venus. *Icarus*, 68(3) :462–480.
- Zalkin, A., Forrester, J. D., et Templeton, D. H. (1964). The crystal structure of sodium perxenate hexahydrate. *J. Inorg. Chem.*, 3(1417).
- Zec, S. et Boskovic, S. (2004). Cerium silicates formation from mechanically activated oxide mixtures. *Journal of Materials Science*, 39(16-17) :5283–5286.
- Zha, C. S., Duffy, T. S., Downs, R. T., Mao, H. K., et Hemley, R. J. (1998). Brillouin scattering and X-ray diffraction of San Carlos olivine : direct pressure determination to 32 GPa. *Earth and Planetary Science Letters*, 159(1-2) :25–33.
- Zhang, Y. et Jin, L. (2015). The evolution of the snow line in a protoplanetary disk. *Astrophysical Journal*, 802(1) :58.
- Zhu, L., Liu, H., Pickard, C. J., Zou, G., et Ma, Y. (2014). Reactions of xenon with iron and nickel are predicted in the Earth's inner core. *Nature Chemistry*, 6(7) :644–648.
- Zhu, Q., Jung, D. Y., Oganov, A. R., Glass, C. W., Gatti, C., et Lyakhov, A. O. (2013). Stability of xenon oxides at high pressures. *Nature Chemistry*, 5(1) :61–65.

Annexes

Annexe A

Minéraux, matériaux synthétiques et artificiels

A.1 Analyses détaillées à la microsonde de Castaing et EDX

Minéral	mesures	Na ₂ O	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	FeO	TiO ₂	BaO	NiO	total (m%)	formule
sanidine collection UPMC	17	5,41	0,00	65,96	19,91	8,78	0,85	0,23	0,03	0,31	/	101,48	Na _{0,45} K _{0,48} Ca _{0,04} Ba _{0,01} - Fe _{0,01} Al _{1,01} Si _{2,84} O ₈
sanidine Itrongay	15	1,82	0,00	64,98	19,09	14,04	-0,01	0,17	-0,01	1,03	/	101,10	Na _{0,16} K _{0,81} Ba _{0,02} Fe _{0,01} - Al _{1,02} Si _{2,93} O ₈
olivine San Carlos	/	/	47,80	40,80	0,10	/	/	10,80	/	/	0,30	99,80	Mg _{1,76} Fe _{0,22} Ni _{0,01} Si _{1,01} - O _{4,00}

TABLEAU A.1 – Composition chimique des minéraux de départ en ox%. Données extraites de la thèse de Crépisson (2018) pour les sanidines. Données de l'olivine San Carlos extraite de Prouteau *et al.* (2001).

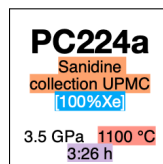


TABLEAU A.2: Analyse à la microsonde de Castaing de la sanidine collection UPMC (100% Xe, 1100 °C, PC224a).

point	total (m%)	Na (n%)	K	Fe	Ca	Ti	Mg	Mn	Si	Al	Cr	Ce	Ni	P	I	O	zone type
296 / 1 .	99,17	3,10	4,11	0,07	0,19	0,01	0,00	-0,01	22,95	7,90	-0,00	0,01	0,00	-0,00	0,00	61,65	matrice 1 µm de l'octogone ●
297 / 1 .	98,96	3,06	4,19	0,06	0,20	0,01	0,00	-0,01	22,95	7,87	0,00	0,02	-0,00	0,00	0,00	61,64	matrice 1 µm de l'octogone ●
303 / 1 .	98,60	3,74	3,23	0,61	0,38	0,30	0,04	0,02	22,26	7,91	-0,00	-0,02	0,00	0,01	0,01	61,51	matrice 1 µm de l'octogone ●
304 / 1 .	98,85	3,06	4,11	0,06	0,22	0,01	0,00	-0,00	22,96	7,90	-0,00	0,02	-0,00	0,00	-0,00	61,67	matrice 1 µm de l'octogone ●
300 / 1 .	98,97	2,88	4,38	0,07	0,18	0,01	-0,00	-0,00	22,95	7,91	-0,01	0,01	-0,02	0,00	-0,00	61,64	matrice 2 µm de l'octogone ●
298 / 1 .	99,23	3,05	4,21	0,06	0,17	0,01	0,00	-0,00	22,98	7,87	-0,00	0,01	0,00	0,00	-0,00	61,65	matrice 5 µm de l'octogone ●
301 / 1 .	99,55	2,87	4,31	0,06	0,17	0,01	0,00	0,01	22,94	7,93	-0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	61,66	matrice 5 µm de l'octogone ●
302 / 1 .	98,97	3,11	4,12	0,05	0,27	0,01	0,01	-0,00	22,82	7,98	-0,00	0,01	0,01	0,01	-0,00	61,61	matrice 5 µm de l'octogone ●
305 / 1 .	99,20	3,03	4,14	0,08	0,22	0,01	-0,01	-0,00	22,93	7,93	-0,00	0,01	-0,00	0,00	0,00	61,66	matrice 5 µm de l'octogone ●
103 / 1 .	99,66	3,14	4,00	0,07	0,25	0,01	0,01	0,00	22,81	8,05	-0,01	0,02	0,01	0,00	0,01	61,64	matrice ●
104 / 1 .	100,53	3,12	4,01	0,06	0,23	0,01	-0,00	-0,00	22,85	8,05	-0,00	0,02	0,00	0,00	-0,01	61,67	matrice ●
105 / 1 .	99,57	3,19	4,02	0,07	0,25	0,00	-0,01	0,00	22,84	7,99	-0,00	0,02	-0,00	0,00	0,00	61,62	matrice ●
106 / 1 .	99,25	3,10	4,04	0,05	0,24	0,01	0,01	-0,00	22,86	8,03	-0,00	0,01	-0,00	-0,00	-0,00	61,66	matrice ●
107 / 1 .	99,30	3,28	3,99	0,05	0,23	0,01	0,01	0,00	22,85	7,98	-0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	61,61	matrice ●
108 / 1 .	99,39	3,13	4,00	0,01	0,29	0,01	0,01	-0,00	22,78	8,12	-0,01	0,01	-0,00	0,01	-0,00	61,65	matrice ●
109 / 1 .	99,34	3,05	4,15	0,05	0,24	0,01	0,00	0,00	22,88	7,96	-0,00	-0,01	0,01	0,01	0,00	61,64	matrice ●
110 / 1 .	98,91	3,04	4,19	0,05	0,23	0,01	0,00	0,00	22,93	7,91	0,00	0,01	-0,01	-0,00	-0,00	61,64	matrice ●
111 / 1 .	100,11	3,22	3,90	0,06	0,30	0,01	-0,00	-0,00	22,84	8,02	-0,00	0,01	0,00	-0,00	-0,00	61,65	matrice ●
112 / 1 .	100,16	3,23	3,99	0,06	0,27	0,01	-0,00	-0,00	22,80	8,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	61,61	matrice ●
286 / 1 .	97,55	3,23	3,79	0,04	0,25	0,01	0,00	-0,00	22,98	7,96	-0,00	0,00	-0,01	0,00	0,00	61,73	matrice proche zone 4 ●
287 / 1 .	97,11	3,12	3,90	0,07	0,27	0,01	-0,01	0,00	22,96	7,96	-0,00	0,01	-0,01	0,00	0,01	61,72	matrice proche zone 4 ●
288 / 1 .	96,87	3,23	3,88	0,05	0,28	0,00	0,00	-0,01	22,90	7,97	-0,00	0,01	0,01	0,01	-0,00	61,68	matrice proche zone 4 ●
289 / 1 .	97,17	3,12	3,96	0,04	0,28	0,00	0,00	-0,00	22,91	7,98	0,00	0,01	-0,00	0,00	-0,00	61,69	matrice proche zone 4 ●
290 / 1 .	97,25	3,11	3,92	0,04	0,27	0,01	0,00	-0,01	22,92	8,01	0,00	0,01	-0,00	0,01	0,00	61,71	matrice proche zone 4 ●
291 / 1 .	97,64	3,12	3,90	0,07	0,26	0,01	-0,00	0,01	22,89	8,03	-0,01	0,01	-0,00	0,01	0,00	61,71	matrice proche zone 4 ●
292 / 1 .	97,32	3,09	4,03	0,07	0,26	0,00	0,00	-0,00	22,94	7,93	-0,00	0,01	-0,00	0,00	0,00	61,68	matrice proche zone 4 ●
293 / 1 .	97,48	3,04	4,02	0,08	0,28	0,01	0,01	-0,00	22,91	7,95	0,00	0,02	0,00	0,00	-0,00	61,68	matrice proche zone 4 ●
294 / 1 .	96,75	3,10	4,02	0,06	0,26	0,00	0,00	0,00	22,85	8,02	-0,01	0,02	0,01	0,01	0,00	61,65	matrice proche zone 4 ●
79 / 1 .	99,52	3,40	3,13	1,08	0,37	0,40	0,11	0,03	21,99	7,82	-0,00	-0,02	-0,01	-0,00	0,27	61,44	contours clairs octogone
80 / 1 .	97,95	3,73	3,17	0,94	0,36	0,38	0,09	0,03	22,12	7,71	-0,00	-0,04	-0,00	0,00	0,09	61,43	contours clairs octogone

TABLEAU A.2, suite.

point	total (m%)	Na (n%)	K	Fe	Ca	Ti	Mg	Mn	Si	Al	Cr	Ce	Ni	P	I	O	zone type
81 / 1 .	96,64	2,35	2,53	0,90	0,45	0,40	0,09	0,04	22,66	8,08	-0,00	-0,02	0,00	-0,00	0,29	62,25	contours clairs octogone
63 / 1 .	97,06	1,42	2,61	1,02	0,45	0,42	0,10	0,02	22,84	8,26	0,00	-0,03	-0,00	0,00	0,27	62,61	cœur octogone ●
64 / 1 .	95,95	0,47	1,65	1,07	0,45	0,45	0,10	0,03	23,67	8,32	-0,01	-0,03	0,01	0,00	0,28	63,53	cœur octogone ●
65 / 1 .	97,55	1,60	2,61	1,03	0,42	0,43	0,10	0,02	22,76	8,26	-0,01	-0,03	-0,00	-0,00	0,29	62,53	cœur octogone ●
66 / 1 .	97,68	1,68	2,59	1,04	0,42	0,41	0,11	0,03	22,74	8,25	-0,01	-0,02	0,00	-0,00	0,28	62,49	cœur octogone ●
67 / 1 .	97,06	1,56	2,58	1,03	0,42	0,42	0,10	0,03	22,81	8,25	-0,00	-0,03	0,00	-0,01	0,29	62,56	cœur octogone ●
68 / 1 .	97,97	1,72	2,56	1,04	0,42	0,39	0,09	0,03	22,76	8,25	-0,00	-0,02	0,01	-0,01	0,28	62,49	cœur octogone ●
69 / 1 .	97,91	1,74	2,60	1,02	0,43	0,40	0,10	0,03	22,71	8,24	-0,00	-0,01	0,00	0,00	0,29	62,46	cœur octogone ●
70 / 1 .	97,50	1,71	2,61	1,06	0,42	0,40	0,11	0,03	22,59	8,39	-0,01	-0,02	0,00	0,01	0,28	62,44	cœur octogone ●
71 / 1 .	97,48	1,65	2,57	1,03	0,42	0,41	0,10	0,03	22,73	8,30	-0,01	-0,03	-0,00	-0,00	0,29	62,51	cœur octogone ●
72 / 1 .	97,49	1,64	2,58	1,02	0,44	0,40	0,11	0,03	22,75	8,27	0,00	-0,03	0,00	-0,01	0,29	62,50	cœur octogone ●
84 / 1 .	95,97	1,56	2,52	1,04	0,43	0,42	0,10	0,02	22,86	8,21	-0,01	-0,03	0,00	0,00	0,28	62,59	contours gris clair octogone
73 / 1 .	99,71	3,51	3,39	0,67	0,39	0,29	0,07	0,02	22,21	7,94	-0,00	-0,02	0,00	0,01	0,01	61,51	contours blancs octogone
74 / 1 .	100,30	2,49	2,62	1,71	0,47	0,64	0,11	0,04	22,09	7,79	-0,00	-0,03	0,01	0,02	0,01	62,04	contours blancs octogone
75 / 1 .	99,77	3,28	3,73	0,20	0,32	0,11	0,02	0,01	22,60	8,08	-0,00	-0,00	0,01	0,01	0,01	61,62	contours blancs octogone
76 / 1 .	100,10	3,54	2,97	1,49	0,35	0,43	0,16	0,03	21,92	7,65	0,00	-0,04	-0,00	0,01	0,04	61,45	contours blancs octogone
77 / 1 .	100,37	3,11	3,89	0,20	0,28	0,11	0,02	0,01	22,81	7,85	0,00	0,00	0,01	0,01	0,03	61,67	contours blancs octogone
271 / 1 .	97,20	1,79	2,65	0,44	0,44	0,11	0,25	0,01	23,31	8,15	-0,01	0,00	-0,00	-0,01	0,31	62,55	zone 2 (phase non identifiée) ●
272 / 1 .	98,60	2,67	2,73	0,44	0,44	0,10	0,24	0,00	22,87	8,15	-0,01	-0,01	0,01	-0,01	0,30	62,08	zone 2 (phase non identifiée) ●
273 / 1 .	98,48	2,02	2,75	0,45	0,42	0,10	0,25	0,00	23,07	8,29	-0,00	-0,01	-0,00	-0,02	0,29	62,38	zone 2 (phase non identifiée) ●
274 / 1 .	97,61	1,71	2,63	0,46	0,44	0,10	0,26	0,01	23,24	8,29	-0,00	-0,00	0,01	-0,02	0,32	62,56	zone 2 (phase non identifiée) ●
275 / 1 .	96,70	2,25	2,79	0,45	0,42	0,10	0,24	0,01	23,01	8,19	-0,00	-0,01	-0,00	-0,01	0,31	62,26	zone 2 (phase non identifiée) ●
88 / 1 .	97,14	1,63	2,66	0,45	0,41	0,11	0,25	0,01	23,34	8,25	-0,01	-0,00	-0,02	-0,02	0,31	62,63	zone 2 (phase non identifiée) ●
89 / 1 .	97,30	1,90	2,75	0,48	0,44	0,11	0,25	0,00	23,16	8,21	-0,00	-0,00	-0,00	-0,02	0,30	62,43	zone 2 (phase non identifiée) ●
90 / 1 .	97,56	1,93	2,67	0,48	0,43	0,10	0,26	0,00	23,06	8,35	-0,01	-0,00	0,01	-0,01	0,30	62,43	zone 2 (phase non identifiée) ●
91 / 1 .	98,02	1,88	2,70	0,46	0,45	0,10	0,26	0,01	23,17	8,24	-0,00	-0,00	-0,01	-0,01	0,30	62,46	zone 2 (phase non identifiée) ●
92 / 1 .	97,63	1,88	2,73	0,45	0,47	0,11	0,26	0,01	23,09	8,29	-0,00	-0,01	0,01	-0,02	0,30	62,43	zone 2 (phase non identifiée) ●
276 / 1 .	97,52	1,41	2,57	0,45	0,44	0,11	0,26	0,01	23,54	8,16	-0,00	-0,00	0,00	-0,02	0,31	62,77	zone 3 (Sa riche en Xe) ●
277 / 1 .	97,74	1,76	2,68	0,46	0,44	0,11	0,26	0,00	23,28	8,18	-0,00	-0,01	-0,00	-0,01	0,31	62,54	zone 3 (Sa riche en Xe) ●
278 / 1 .	97,61	1,64	2,67	0,45	0,44	0,11	0,26	-0,00	23,36	8,17	-0,01	-0,00	0,00	-0,01	0,31	62,62	zone 3 (Sa riche en Xe) ●
279 / 1 .	97,99	1,85	2,71	0,44	0,44	0,10	0,25	0,01	23,21	8,21	0,00	-0,00	-0,00	-0,01	0,30	62,48	zone 3 (Sa riche en Xe) ●
93 / 1 .	97,18	1,40	2,50	0,48	0,42	0,11	0,25	0,01	23,52	8,19	0,00	-0,00	0,00	-0,01	0,31	62,81	zone 3 (Sa riche en Xe) ●
94 / 1 .	96,83	1,39	2,56	0,44	0,43	0,10	0,26	0,00	23,55	8,19	-0,01	-0,00	0,00	-0,01	0,31	62,79	zone 3 (Sa riche en Xe) ●
95 / 1 .	97,38	1,61	2,62	0,45	0,42	0,10	0,26	0,00	23,41	8,20	-0,01	-0,01	-0,00	-0,01	0,31	62,66	zone 3 (Sa riche en Xe) ●
96 / 1 .	97,62	1,71	2,67	0,43	0,43	0,11	0,26	0,01	23,32	8,21	0,00	-0,01	0,00	-0,01	0,30	62,59	zone 3 (Sa riche en Xe) ●
101 / 1 .	96,35	1,78	2,70	0,41	0,44	0,05	0,17	0,01	23,61	7,92	-0,00	0,01	-0,00	-0,02	0,31	62,61	zone 4 (Sa riche en Xe) ●
102 / 1 .	96,76	1,65	2,63	0,42	0,45	0,05	0,16	0,01	23,65	8,01	0,00	-0,00	0,00	-0,02	0,31	62,69	zone 4 (Sa riche en Xe) ●
281 / 1 .	96,93	1,73	2,57	0,40	0,43	0,05	0,17	0,01	23,69	7,98	-0,00	-0,00	-0,01	-0,02	0,32	62,70	zone 4 (Sa riche en Xe) ●
282 / 1 .	95,43	1,44	2,54	0,41	0,44	0,05	0,17	0,00	23,82	7,98	-0,00	-0,01	0,01	-0,01	0,32	62,85	zone 4 (Sa riche en Xe) ●

TABLEAU A.2, suite.

point	total (m%)	Na (n%)	K	Fe	Ca	Ti	Mg	Mn	Si	Al	Cr	Ce	Ni	P	I	O	zone type
284 / 1 .	95,53	1,47	2,53	0,40	0,44	0,05	0,17	0,01	23,84	7,94	-0,00	0,00	-0,00	-0,02	0,33	62,83	zone 4 (Sa riche en Xe) ●
285 / 1 .	95,71	1,27	2,45	0,40	0,44	0,05	0,17	0,02	23,92	8,01	-0,00	0,01	-0,00	-0,02	0,32	62,96	zone 4 (Sa riche en Xe) ●
98 / 1 .	95,15	1,54	2,63	0,42	0,46	0,05	0,16	0,00	23,64	8,07	-0,00	0,01	-0,01	-0,02	0,32	62,73	zone 4 (Sa riche en Xe) ●

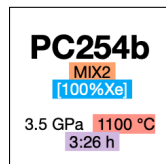


TABLEAU A.3: Analyse à la microsonde de Castaing de la sanidine dopée au P (100% Xe, 1 100°C, PC254b).

point	total (m%)	Na (n%)	K	Fe	Ca	Ti	Mg	Mn	Si	Al	Cr	Ce	Ni	P	I	O	zone type
113 / 1 .	99,90	1,94	5,24	-0,00	0,19	-0,00	0,00	-0,00	22,71	8,20	-0,01	0,01	-0,01	0,07	0,00	61,66	cristaux, aléatoire ●
114 / 1 .	100,23	1,96	5,11	0,00	0,18	-0,00	-0,00	0,00	22,69	8,29	-0,01	0,02	-0,00	0,06	0,00	61,70	cristaux, aléatoire ●
115 / 1 .	99,42	2,02	5,18	-0,00	0,18	-0,01	0,00	-0,00	22,75	8,18	-0,01	0,02	-0,01	0,05	0,00	61,65	cristaux, aléatoire ●
116 / 1 .	101,10	1,89	5,06	0,01	0,17	-0,00	0,00	-0,00	22,79	8,25	-0,00	0,02	0,00	0,05	0,00	61,76	cristaux, aléatoire ●
117 / 1 .	100,98	2,01	5,13	-0,01	0,14	-0,00	0,00	0,00	22,79	8,14	-0,01	0,03	0,01	0,06	0,00	61,69	cristaux, aléatoire ●
119 / 1 .	100,43	2,04	5,09	-0,00	0,16	0,00	0,00	-0,00	22,83	8,09	-0,01	0,02	0,00	0,06	0,00	61,70	cristaux, aléatoire ●
120 / 1 .	97,75	1,79	5,37	-0,00	0,15	-0,01	-0,00	-0,01	22,85	8,09	-0,01	0,01	-0,01	0,06	0,00	61,70	cristaux, aléatoire ●
121 / 1 .	97,02	1,76	5,33	-0,01	0,16	-0,01	0,00	-0,00	22,87	8,09	-0,00	0,01	-0,00	0,06	-0,00	61,73	cristaux, aléatoire ●
122 / 1 .	99,75	1,78	5,36	-0,00	0,12	0,00	0,00	-0,01	22,74	8,15	-0,00	0,01	0,00	0,11	0,05	61,69	cristaux, aléatoire ●
123 / 1 .	96,78	1,08	2,34	0,01	0,38	0,02	0,01	0,00	23,97	8,18	-0,01	-0,00	0,01	0,39	0,19	63,43	verre sans bulles ●
124 / 1 .	96,30	1,09	2,37	0,02	0,38	0,02	0,02	-0,00	23,95	8,13	-0,00	-0,00	0,01	0,42	0,20	63,42	verre sans bulles ●
125 / 1 .	95,54	1,06	2,33	0,01	0,37	0,02	0,02	0,00	23,98	8,17	0,01	-0,01	-0,00	0,39	0,20	63,44	verre sans bulles ●
126 / 1 .	95,77	1,11	2,31	0,02	0,36	0,02	0,02	-0,00	23,97	8,13	-0,00	0,00	-0,00	0,43	0,20	63,45	verre sans bulles ●
127 / 1 .	95,68	1,16	2,39	0,00	0,37	0,03	0,03	-0,00	23,85	8,19	-0,00	-0,00	-0,01	0,43	0,20	63,37	verre sans bulles ●
128 / 1 .	100,16	1,09	2,24	0,00	0,36	0,03	0,02	0,01	23,88	8,35	-0,00	-0,01	0,00	0,40	0,18	63,46	verre sans bulles ●
129 / 1 .	96,40	1,13	2,32	0,01	0,38	0,03	0,02	0,01	23,85	8,23	-0,00	-0,00	-0,00	0,44	0,19	63,42	verre sans bulles ●
130 / 1 .	97,30	0,95	2,32	-0,00	0,36	0,02	0,01	0,01	24,03	8,22	0,00	0,01	0,00	0,38	0,19	63,50	verre sans bulles ●
131 / 1 .	95,92	1,07	2,34	0,01	0,38	0,03	0,02	0,01	23,90	8,22	-0,00	0,00	0,00	0,40	0,19	63,42	verre sans bulles ●
132 / 1 .	96,04	1,03	2,34	0,01	0,37	0,03	0,02	0,00	23,97	8,16	-0,01	0,01	-0,00	0,41	0,21	63,46	verre sans bulles ●
306 / 1 .	100,53	2,06	5,01	0,00	0,15	-0,00	-0,00	0,00	22,87	8,08	0,00	0,01	0,00	0,07	0,02	61,74	cristaux sans bulles ○
308 / 1 .	101,32	1,97	4,28	0,00	0,19	-0,01	0,00	-0,00	23,10	8,28	-0,01	0,01	-0,00	0,07	0,02	62,10	cristaux sans bulles ○
309 / 1 .	99,21	2,09	4,74	0,01	0,14	-0,00	-0,00	-0,00	22,95	8,13	0,00	0,03	-0,00	0,06	0,02	61,85	cristaux sans bulles ○
310 / 1 .	100,24	1,99	4,66	0,01	0,15	-0,01	-0,00	0,00	22,91	8,29	-0,01	0,02	0,01	0,06	0,01	61,91	cristaux sans bulles ○
311 / 1 .	102,43	3,56	2,86	0,13	0,39	0,03	0,02	0,00	22,80	7,75	-0,00	0,01	-0,00	0,38	0,06	62,02	cristaux sans bulles ○
312 / 1 .	99,46	2,14	5,01	0,01	0,17	0,00	-0,00	0,00	22,77	8,12	-0,00	0,03	-0,00	0,05	0,02	61,67	cristaux sans bulles ○
313 / 1 .	100,42	2,20	4,84	0,00	0,17	-0,00	-0,00	0,01	22,83	8,15	0,00	0,03	-0,00	0,05	-0,00	61,73	cristaux sans bulles ○
314 / 1 .	95,42	1,27	2,18	0,15	0,37	0,03	0,02	0,00	23,68	8,35	-0,01	0,01	0,01	0,32	0,38	63,23	cristaux sans bulles ○
315 / 1 .	96,01	1,36	2,33	0,09	0,35	0,03	0,02	-0,00	23,70	8,29	-0,00	-0,00	-0,00	0,33	0,34	63,18	cristaux sans bulles ○
316 / 1 .	95,56	1,38	2,35	0,11	0,35	0,04	0,01	-0,01	23,57	8,17	-0,01	-0,01	-0,01	0,30	0,82	62,93	cristaux entre les bulles ●
318 / 1 .	95,15	1,32	2,57	0,12	0,38	0,03	0,01	-0,00	23,57	8,23	-0,01	-0,01	0,01	0,32	0,46	63,01	cristaux entre les bulles ●

TABLEAU A.3, suite.

point	total (m%)	Na (n%)	K	Fe	Ca	Ti	Mg	Mn	Si	Al	Cr	Ce	Ni	P	I	O	zone type
319 / 1 .	96,01	1,30	2,55	0,10	0,36	0,02	0,02	-0,00	23,63	8,24	0,00	0,01	0,00	0,32	0,37	63,08	cristaux entre les bulles ●
320 / 1 .	95,76	0,97	2,27	0,11	0,36	0,03	0,02	0,00	23,92	8,24	0,00	0,01	0,00	0,32	0,38	63,37	cristaux entre les bulles ●
321 / 1 .	95,09	1,18	2,47	0,10	0,36	0,03	0,01	0,01	23,71	8,22	-0,01	0,00	0,00	0,32	0,48	63,13	cristaux entre les bulles ●
323 / 1 .	95,84	1,24	2,48	0,10	0,37	0,03	0,02	-0,00	23,70	8,25	-0,01	-0,01	0,00	0,33	0,33	63,16	cristaux entre les bulles ●
324 / 1 .	95,97	1,45	2,55	0,11	0,37	0,04	0,02	-0,00	23,34	8,31	-0,00	0,00	-0,01	0,31	0,67	62,83	cristaux entre les bulles ●
325 / 1 .	96,02	1,25	2,47	0,11	0,37	0,03	0,02	-0,01	23,60	8,27	-0,00	0,00	0,01	0,39	0,33	63,17	cristaux entre les bulles ●
326 / 1 .	100,70	2,05	5,17	0,01	0,14	-0,00	0,00	-0,00	22,79	8,09	-0,00	0,02	0,01	0,06	0,01	61,66	bulles de Xe ●
327 / 1 .	99,29	1,70	5,55	0,00	0,12	0,01	0,01	-0,00	22,61	8,15	-0,01	0,03	-0,01	0,09	0,21	61,55	bulles de Xe ●
328 / 1 .	99,18	1,70	5,46	-0,01	0,11	-0,00	0,01	0,01	22,59	8,23	-0,01	0,03	0,02	0,10	0,15	61,61	bulles de Xe ●
329 / 1 .	99,42	1,73	5,60	0,00	0,12	0,01	0,00	-0,00	22,54	8,15	-0,00	0,03	-0,01	0,09	0,27	61,49	bulles de Xe ●
330 / 1 .	99,28	1,70	5,42	0,01	0,15	0,00	0,01	-0,01	22,62	8,26	-0,01	0,03	0,01	0,09	0,08	61,65	bulles de Xe ●
331 / 1 .	96,97	1,37	2,46	0,11	0,35	0,03	0,02	0,01	23,59	8,33	-0,00	0,01	0,01	0,33	0,32	63,10	bulles de Xe ●
333 / 1 .	96,12	1,32	2,41	0,08	0,33	0,02	0,01	-0,00	23,74	8,35	-0,00	-0,00	0,00	0,25	0,35	63,13	bulles de Xe ●
334 / 1 .	98,56	1,46	2,55	0,07	0,35	0,03	0,03	0,00	23,51	8,34	-0,00	0,01	-0,00	0,28	0,42	62,95	bulles de Xe ●
335 / 1 .	96,98	1,13	2,42	0,09	0,37	0,03	0,02	-0,00	23,72	8,40	-0,00	-0,00	0,00	0,27	0,36	63,20	bulles de Xe ●

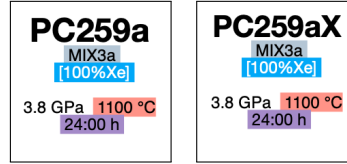


TABLEAU A.4: Analyse à la microsonde de Castaing du mélange CeO₂/SiO₂ équimolaire homogénéisé (100% Xe, 1100 °C, PC259a) et de son homologue stocké à -80 °C (PC259aX).

point	total (m%)	Na (n%)	K	Fe	Ca	Ti	Mg	Mn	Si	Al	Cr	Ce	Ni	P	I	O	zone type
1 / 1 .	96,77	0,38	0,03	-0,03	2,12	-0,01	1,73	0,04	14,61	-0,03	0,10	19,01	0,00	0,05	-0,01	62,01	PC259a Ce ₄ Si ₃ O ₁₃
133 / 1 .	97,00	0,45	0,03	-0,12	2,44	-0,00	1,38	0,03	14,68	0,00	0,07	18,92	0,02	0,08	-0,01	62,03	PC259a Ce ₄ Si ₃ O ₁₃
134 / 1 .	96,56	0,03	0,00	-0,17	0,69	-0,01	0,46	-0,00	17,48	0,01	0,08	18,02	0,02	0,07	-0,01	63,32	PC259a Ce ₄ Si ₃ O ₁₃
135 / 1 .	97,07	0,27	0,01	-0,16	1,88	-0,01	0,94	0,03	15,69	-0,00	0,10	18,71	-0,01	0,05	0,00	62,52	PC259a Ce ₄ Si ₃ O ₁₃
136 / 1 .	97,06	0,25	0,02	-0,02	1,98	-0,01	1,83	0,02	14,53	0,00	0,08	19,14	0,04	0,07	-0,01	62,05	PC259a Ce ₄ Si ₃ O ₁₃
137 / 1 .	97,97	0,24	0,01	-0,03	2,51	0,00	1,47	0,02	14,75	0,01	0,06	18,77	0,02	0,08	-0,01	62,09	PC259a Ce ₄ Si ₃ O ₁₃
2 / 1 .	96,19	0,32	0,02	-0,11	2,23	-0,02	1,33	0,02	15,29	0,00	0,07	18,50	0,03	0,08	-0,02	62,26	PC259a Ce ₄ Si ₃ O ₁₃
3 / 1 .	96,90	0,25	0,02	0,02	1,79	-0,01	1,88	0,02	14,46	0,01	0,10	19,26	0,06	0,07	0,01	62,05	PC259a Ce ₄ Si ₃ O ₁₃
5 / 1 .	95,43	0,31	0,02	-0,10	2,10	-0,00	1,83	0,05	14,72	0,02	0,07	18,82	0,00	0,09	0,00	62,07	PC259a Ce ₄ Si ₃ O ₁₃
138 / 1 .	95,71	0,04	0,01	-0,21	0,15	-0,02	0,01	0,01	18,53	0,00	0,08	17,62	0,01	0,04	0,03	63,70	PC259a Ce ₂ Si ₂ O ₇
139 / 1 .	95,40	0,02	0,00	-0,28	0,15	-0,02	0,01	-0,01	18,53	0,02	0,10	17,68	0,01	0,05	0,01	63,74	PC259a Ce ₂ Si ₂ O ₇
140 / 1 .	95,29	0,01	-0,00	-0,24	0,14	-0,01	0,03	0,01	18,77	0,01	0,08	17,31	0,03	0,08	-0,01	63,79	PC259a Ce ₂ Si ₂ O ₇
142 / 1 .	96,65	0,01	-0,00	-0,25	0,15	-0,00	0,00	0,01	18,34	0,03	0,10	17,84	0,00	0,06	-0,00	63,71	PC259a Ce ₂ Si ₂ O ₇
6 / 1 .	95,11	-0,02	0,02	-0,22	0,23	-0,01	0,01	0,01	18,59	0,03	0,08	17,47	-0,01	0,06	0,01	63,73	PC259a Ce ₂ Si ₂ O ₇
9 / 1 .	95,07	-0,03	-0,01	-0,25	0,09	0,01	0,03	-0,02	18,57	0,02	0,06	17,70	-0,01	0,07	-0,02	63,79	PC259a Ce ₂ Si ₂ O ₇
13 / 1 .	95,35	0,08	0,01	-0,12	0,30	-0,01	1,30	0,00	12,92	0,11	0,09	22,97	0,01	0,07	0,00	62,28	PC259a CeSiO ₅
143 / 1 .	96,44	-0,00	-0,01	-0,18	0,11	-0,00	0,12	0,00	16,98	3,03	0,10	16,43	-0,01	0,05	-0,01	63,42	PC259a CeSiO ₅
144 / 1 .	96,16	-0,01	0,01	-0,18	0,48	-0,00	0,36	0,02	17,81	0,03	0,08	17,86	0,03	0,07	-0,00	63,45	PC259a CeSiO ₅
145 / 1 .	95,72	-0,02	-0,01	-0,23	0,26	-0,01	0,02	-0,00	18,18	0,25	0,06	17,76	0,04	0,04	0,01	63,64	PC259a CeSiO ₅
147 / 1 .	96,43	-0,01	0,00	-0,24	0,24	-0,01	0,02	0,00	18,18	0,11	0,07	17,93	0,01	0,05	0,01	63,65	PC259a CeSiO ₅
15 / 1 .	95,38	-0,01	0,00	-0,27	0,28	0,00	0,04	0,00	18,24	0,06	0,08	17,84	-0,03	0,07	0,01	63,67	PC259a CeSiO ₅
148 / 1 .	97,71	0,16	0,03	0,14	1,17	0,00	1,98	0,05	15,38	-0,00	0,06	18,60	0,01	0,07	-0,01	62,36	PC259aX Ce _{4,5} Si ₄ O ₁₅
149 / 1 .	97,92	-0,02	-0,01	-0,24	0,34	-0,02	0,07	0,01	18,22	0,01	0,06	17,84	0,01	0,07	0,03	63,63	PC259aX Ce _{4,5} Si ₄ O ₁₅
150 / 1 .	97,70	0,00	0,01	-0,24	0,13	0,00	0,02	-0,01	18,19	0,00	0,04	18,11	0,01	0,07	0,00	63,68	PC259aX Ce _{4,5} Si ₄ O ₁₅
151 / 1 .	97,97	0,15	0,00	0,10	1,19	-0,00	2,17	0,05	14,06	0,03	0,08	20,02	0,01	0,08	-0,00	62,08	PC259aX Ce _{4,5} Si ₄ O ₁₅
152 / 1 .	97,44	-0,02	0,01	-0,24	0,17	0,00	0,05	-0,00	18,30	0,01	0,07	17,87	-0,00	0,08	0,00	63,70	PC259aX Ce _{4,5} Si ₄ O ₁₅
17 / 1 .	96,15	-0,03	0,00	-0,25	0,17	-0,00	0,10	-0,01	17,90	0,02	0,08	18,32	0,03	0,06	0,03	63,59	PC259aX Ce _{4,5} Si ₄ O ₁₅
18 / 1 .	97,85	0,33	0,02	-0,00	2,02	-0,02	1,70	0,05	14,20	0,04	0,09	19,49	0,04	0,08	-0,00	61,97	PC259aX Ce _{4,5} Si ₄ O ₁₅
19 / 1 .	97,24	0,03	-0,00	-0,19	0,46	-0,00	0,33	0,00	18,02	0,02	0,08	17,69	-0,01	0,06	0,01	63,49	PC259aX Ce _{4,5} Si ₄ O ₁₅

TABLEAU A.4, suite.

point	total (m%)	Na (n%)	K	Fe	Ca	Ti	Mg	Mn	Si	Al	Cr	Ce	Ni	P	I	O	zone type
20 / 1 .	97,20	0,09	0,00	0,02	1,01	-0,00	1,17	0,01	16,03	-0,00	0,09	18,76	0,01	0,07	-0,00	62,75	PC259aX Ce _{4,5} Si ₄ O ₁₅
153 / 1 .	96,41	-0,02	0,01	-0,24	0,27	0,01	0,01	0,01	18,07	0,02	0,06	18,10	0,01	0,07	0,00	63,63	PC259aX Ce ₂ Si ₂ O ₇
154 / 1 .	97,76	-0,01	0,01	-0,26	0,22	-0,01	0,02	-0,00	18,35	0,01	0,07	17,84	-0,00	0,07	-0,01	63,70	PC259aX Ce ₂ Si ₂ O ₇
156 / 1 .	96,16	-0,02	0,00	-0,22	0,14	0,03	0,02	-0,01	17,88	0,03	0,05	18,06	-0,01	-0,02	0,79	63,28	PC259aX Ce ₂ Si ₂ O ₇
157 / 1 .	97,25	-0,01	-0,01	-0,25	0,17	-0,01	0,03	0,00	18,09	-0,01	0,07	18,19	0,02	0,06	0,00	63,65	PC259aX Ce ₂ Si ₂ O ₇
21 / 1 .	96,66	-0,02	0,02	-0,23	0,22	-0,01	-0,00	0,01	17,93	0,01	0,08	18,29	0,02	0,07	0,00	63,61	PC259aX Ce ₂ Si ₂ O ₇
22 / 1 .	95,31	0,03	-0,00	-0,22	0,19	-0,02	0,15	-0,01	18,81	0,29	0,07	16,84	0,02	0,09	0,00	63,75	PC259aX Ce ₂ Si ₂ O ₇
23 / 1 .	96,11	0,02	-0,01	-0,25	0,18	-0,00	0,03	0,01	18,20	0,03	0,06	18,00	-0,01	0,08	-0,02	63,68	PC259aX Ce ₂ Si ₂ O ₇
25 / 1 .	97,76	0,02	0,01	-0,10	0,97	-0,00	0,61	-0,01	17,14	0,03	0,07	18,03	0,02	0,06	-0,00	63,15	PC259aX Ce ₂ Si ₂ O ₇
158 / 1 .	96,50	0,02	0,01	-0,06	0,72	-0,00	0,64	-0,02	14,64	5,00	0,11	16,15	0,06	0,06	-0,01	62,68	PC259aX Ce ₂ Si _{1,85} O ₇
159 / 1 .	98,00	0,01	-0,01	-0,25	0,26	0,00	0,02	-0,01	18,22	0,00	0,06	17,97	0,02	0,05	-0,01	63,66	PC259aX Ce ₂ Si _{1,85} O ₇
160 / 1 .	96,56	0,00	0,02	-0,23	0,24	0,00	0,02	0,00	18,07	0,02	0,06	18,09	-0,00	0,07	0,01	63,62	PC259aX Ce ₂ Si _{1,85} O ₇
26 / 1 .	98,02	-0,00	-0,00	-0,11	0,11	0,01	0,37	-0,00	15,99	5,39	0,08	14,93	0,03	0,06	-0,01	63,15	PC259aX Ce ₂ Si _{1,85} O ₇
27 / 1 .	97,69	0,00	-0,00	0,03	0,44	-0,01	0,79	0,01	17,07	0,10	0,08	18,26	-0,03	0,06	0,01	63,19	PC259aX Ce ₂ Si _{1,85} O ₇
28 / 1 .	96,83	0,00	-0,01	-0,21	0,31	-0,01	0,05	0,00	17,93	0,01	0,08	18,22	-0,02	0,05	0,05	63,56	PC259aX Ce ₂ Si _{1,85} O ₇
29 / 1 .	96,98	0,01	-0,00	-0,13	0,36	-0,01	0,28	-0,01	17,51	0,01	0,06	18,46	-0,01	0,05	-0,01	63,42	PC259aX Ce ₂ Si _{1,85} O ₇

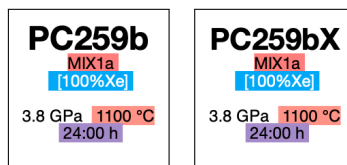


TABLEAU A.5: Analyse à la microsonde de Castaing de la sanidine synthétique homogénéisée (100% Xe, 1100 °C, PC259b) et de son homologue stocké à -80 °C (PC259bX).

point	total (m%)	Na (n%)	K	Fe	Ca	Ti	Mg	Mn	Si	Al	Cr	Ce	Ni	P	I	O	zone type
164 / 1 .	99,32	3,13	4,09	0,03	0,27	0,04	-0,00	-0,01	22,92	7,88	-0,00	-0,00	0,01	0,01	-0,00	61,65	PC259b matrice, nuance 3 ●
166 / 1 .	98,46	3,16	4,00	0,03	0,28	0,06	-0,00	0,01	22,80	8,02	-0,00	-0,01	-0,00	0,00	-0,00	61,64	PC259b matrice, nuance 3 ●
165 / 1 .	98,83	3,41	3,83	0,04	0,31	0,03	0,00	-0,00	22,83	7,93	-0,00	-0,01	0,01	0,00	-0,00	61,60	PC259b matrice, nuance 3 ●
163 / 1 .	97,11	3,55	3,70	0,05	0,38	0,03	0,00	0,00	22,90	7,78	0,00	0,00	0,01	0,00	-0,00	61,60	PC259b matrice, nuance 3 ●
205 / 1 .	100,07	1,08	1,28	0,88	0,28	0,31	0,08	0,02	18,10	15,40	0,00	-0,02	0,01	0,00	0,13	62,43	PC259b Al ₃ Si ₇ O ₂₀ ●
204 / 1 .	97,59	1,52	2,30	1,48	0,57	0,50	0,13	0,07	23,80	6,63	0,00	-0,03	-0,00	-0,00	0,27	62,77	PC259b Al ₃ Si ₇ O ₂₀ ●
203 / 1 .	97,38	1,55	2,32	1,54	0,55	0,51	0,13	0,06	23,78	6,59	-0,00	-0,03	-0,01	0,00	0,26	62,75	PC259b Al ₃ Si ₇ O ₂₀ ●
214 / 1 .	96,71	1,54	2,43	1,18	0,47	0,43	0,10	0,05	24,07	6,62	-0,00	-0,01	-0,00	-0,01	0,31	62,82	PC259b phyllosilicate ○
215 / 1 .	96,23	1,60	2,47	1,03	0,43	0,43	0,08	0,04	24,17	6,61	-0,00	-0,02	0,01	-0,02	0,34	62,83	PC259b phyllosilicate ○
213 / 1 .	100,27	3,08	3,65	0,04	0,35	0,02	0,00	-0,00	22,91	8,12	-0,00	-0,00	0,02	0,00	-0,00	61,82	PC259b phyllosilicate ○
173 / 1 .	99,44	3,50	3,75	0,03	0,41	0,02	0,00	0,01	22,67	8,06	-0,00	-0,00	-0,01	0,00	-0,00	61,55	PC259b matrice, nuance 1 ●
176 / 1 .	99,69	4,05	3,52	0,03	0,37	0,02	-0,00	0,01	22,55	8,03	-0,01	-0,00	0,01	0,01	-0,00	61,41	PC259b matrice, nuance 1 ●
170 / 1 .	97,54	2,59	2,60	0,05	0,21	0,02	0,00	-0,00	25,99	5,46	-0,00	-0,00	0,01	0,00	0,00	63,07	PC259b matrice, nuance 2 ●
171 / 1 .	101,21	3,13	3,13	0,09	0,31	4,92	-0,01	0,01	19,00	7,20	0,00	0,00	0,01	0,00	-0,00	62,20	PC259b matrice, nuance 2 ●
168 / 1 .	99,53	3,23	3,87	0,04	0,33	0,02	-0,00	-0,00	22,88	7,97	-0,00	-0,01	-0,00	-0,00	-0,00	61,67	PC259b matrice, nuance 2 ●
169 / 1 .	98,36	3,43	3,81	0,04	0,36	0,03	-0,00	0,00	22,78	7,98	-0,00	-0,00	-0,00	0,00	-0,00	61,59	PC259b matrice, nuance 2 ●
40 / 1 .	98,09	3,45	3,78	0,02	0,36	0,03	0,01	0,00	22,76	8,00	-0,00	0,00	-0,00	0,00	-0,00	61,59	PC259b matrice, nuance 2 ●
172 / 1 .	98,64	3,48	3,85	0,05	0,32	0,03	-0,00	-0,00	22,76	7,96	0,00	0,00	-0,00	-0,00	-0,00	61,55	PC259b matrice, nuance 2 ●
178 / 1 .	97,23	1,87	2,32	1,09	0,39	0,39	0,05	0,03	24,58	6,07	0,00	0,02	-0,01	0,03	0,23	62,93	PC259b quartz modifié ●
179 / 1 .	101,90	3,93	3,39	0,06	0,38	0,02	-0,00	0,00	22,58	8,14	-0,00	-0,01	0,00	0,00	-0,00	61,51	PC259b quartz modifié ●
48 / 1 .	97,87	1,05	2,16	1,04	0,40	0,44	0,06	0,03	24,64	6,56	-0,01	0,01	-0,01	0,01	0,31	63,31	PC259bX matrice, 3 (verre départ) ●
49 / 1 .	98,53	1,10	2,28	0,96	0,37	0,38	0,06	0,03	24,66	6,63	-0,00	-0,01	-0,00	-0,01	0,31	63,25	PC259bX matrice, 3 (verre départ) ●
51 / 1 .	98,45	1,18	2,22	1,03	0,40	0,41	0,08	0,03	24,54	6,64	-0,00	-0,02	-0,01	-0,00	0,31	63,20	PC259bX matrice, 3 (verre départ) ●
50 / 1 .	98,35	1,20	2,27	0,99	0,38	0,39	0,06	0,02	24,60	6,60	-0,00	-0,02	0,00	-0,01	0,31	63,19	PC259bX matrice, 3 (verre départ) ●
52 / 1 .	98,44	1,32	2,25	1,18	0,47	0,45	0,10	0,05	24,32	6,59	-0,01	-0,03	0,01	-0,01	0,28	63,05	PC259bX matrice, 3 (verre départ) ●
216 / 1 .	100,92	1,33	1,93	1,52	0,50	0,44	0,14	0,07	24,05	6,73	-0,01	-0,02	0,01	0,00	0,23	63,05	PC259bX matrice, 3 (verre départ) ●
220 / 1 .	98,06	1,47	2,19	1,56	0,53	0,48	0,15	0,07	23,91	6,56	0,01	-0,03	0,01	-0,01	0,25	62,85	PC259bX matrice, 3 (verre départ) ●
217 / 1 .	99,11	1,53	2,16	1,62	0,55	0,50	0,16	0,09	23,86	6,49	-0,00	-0,03	0,01	0,00	0,25	62,81	PC259bX matrice, 3 (verre départ) ●
218 / 1 .	100,93	3,26	3,43	0,07	0,38	0,03	0,01	0,00	22,98	8,02	0,00	-0,01	-0,01	0,00	0,00	61,83	PC259bX matrice, 3 (verre départ) ●

TABLEAU A.5, suite.

point	total (m%)	Na (n%)	K	Fe	Ca	Ti	Mg	Mn	Si	Al	Cr	Ce	Ni	P	I	O	zone type
254 / 1 .	100,13	0,24	0,21	0,20	0,03	0,07	0,00	0,01	32,54	0,41	0,00	-0,01	-0,01	0,00	0,01	66,29	PC259bX Al ₃ Si ₇ O ₂₀ ●
251 / 1 .	100,28	0,29	0,23	0,62	0,06	0,19	0,05	0,02	14,11	21,87	0,00	-0,01	-0,01	0,00	0,10	62,46	PC259bX Al ₃ Si ₇ O ₂₀ ●
253 / 1 .	99,10	0,40	0,35	0,20	0,03	0,08	0,01	0,00	32,09	0,71	-0,00	0,01	0,00	0,00	0,02	66,08	PC259bX Al ₃ Si ₇ O ₂₀ ●
258 / 1 .	98,61	1,13	2,18	1,42	0,53	0,47	0,11	0,06	24,16	6,64	-0,00	-0,03	0,01	0,00	0,24	63,08	PC259bX Al ₃ Si ₇ O ₂₀ ●
259 / 1 .	98,81	1,45	2,16	1,53	0,53	0,49	0,14	0,06	23,96	6,58	0,00	-0,02	-0,00	-0,00	0,24	62,90	PC259bX Al ₃ Si ₇ O ₂₀ ●
252 / 1 .	97,79	1,49	2,26	1,30	0,49	0,47	0,11	0,05	24,15	6,51	-0,00	-0,02	-0,00	0,00	0,27	62,93	PC259bX Al ₃ Si ₇ O ₂₀ ●
257 / 1 .	103,58	1,62	1,82	1,21	0,41	0,39	0,10	0,05	22,50	8,95	0,01	-0,02	-0,00	0,01	0,18	62,78	PC259bX Al ₃ Si ₇ O ₂₀ ●
256 / 1 .	99,88	1,63	2,17	1,34	0,50	0,45	0,12	0,05	24,22	6,41	0,00	-0,03	-0,01	-0,00	0,25	62,92	PC259bX Al ₃ Si ₇ O ₂₀ ●
260 / 1 .	100,46	1,72	2,08	1,33	0,48	0,44	0,13	0,06	24,67	5,88	-0,00	-0,02	-0,01	0,00	0,22	63,02	PC259bX Al ₃ Si ₇ O ₂₀ ●
255 / 1 .	98,38	1,72	2,20	1,38	0,50	0,44	0,12	0,06	23,66	6,97	-0,01	-0,03	-0,01	0,01	0,23	62,75	PC259bX Al ₃ Si ₇ O ₂₀ ●
264 / 1 .	97,90	1,42	2,18	1,60	0,55	0,50	0,15	0,07	23,94	6,52	0,00	-0,03	-0,01	-0,00	0,24	62,88	PC259bX phyllosilicate ○
265 / 1 .	97,91	1,48	2,18	1,59	0,56	0,49	0,15	0,06	23,88	6,56	0,00	-0,02	0,00	-0,01	0,24	62,84	PC259bX phyllosilicate ○
270 / 1 .	98,03	1,49	2,22	1,48	0,51	0,47	0,13	0,05	23,99	6,56	-0,00	-0,01	-0,00	-0,00	0,25	62,87	PC259bX phyllosilicate ○
263 / 1 .	98,14	1,49	2,22	1,56	0,55	0,49	0,15	0,08	23,83	6,59	0,00	-0,03	0,00	-0,00	0,23	62,82	PC259bX phyllosilicate ○
261 / 1 .	98,60	1,53	2,19	1,55	0,54	0,50	0,15	0,07	23,94	6,48	-0,00	-0,03	0,00	0,00	0,24	62,84	PC259bX phyllosilicate ○
262 / 1 .	98,01	1,53	2,20	1,59	0,56	0,50	0,15	0,07	23,86	6,51	-0,01	-0,02	-0,01	-0,00	0,24	62,81	PC259bX phyllosilicate ○
268 / 1 .	97,93	1,55	2,18	1,58	0,53	0,51	0,15	0,08	23,86	6,52	0,00	-0,03	0,01	0,00	0,23	62,82	PC259bX phyllosilicate ○
267 / 1 .	98,08	1,60	2,16	1,63	0,57	0,50	0,16	0,07	23,78	6,53	0,00	-0,02	0,00	-0,00	0,24	62,77	PC259bX phyllosilicate ○
269 / 1 .	98,58	1,78	2,22	1,53	0,55	0,49	0,14	0,07	23,76	6,54	-0,01	-0,02	0,01	-0,00	0,27	62,68	PC259bX phyllosilicate ○
266 / 1 .	98,28	1,85	2,11	1,55	0,53	0,48	0,15	0,08	24,27	5,96	-0,00	-0,02	0,00	0,00	0,22	62,81	PC259bX phyllosilicate ○
60 / 1 .	97,32	0,10	0,01	5,87	1,34	0,38	0,80	0,47	23,07	5,01	0,00	-0,03	-0,01	0,03	-0,00	62,96	PC259bX matrice, nuance 1 ○
61 / 1 .	100,34	0,22	0,19	0,04	0,02	0,02	0,00	0,01	32,71	0,41	0,00	-0,00	0,00	-0,00	0,00	66,37	PC259bX matrice, nuance 1 ●
59 / 1 .	104,26	0,31	0,26	0,08	0,06	0,06	0,01	-0,00	32,07	0,97	0,00	0,00	-0,01	0,02	0,00	66,18	PC259bX matrice, nuance 1 ●
230 / 1 .	101,24	0,47	0,39	0,04	0,07	0,03	0,00	0,00	31,75	1,25	0,00	0,00	-0,01	0,00	0,00	65,99	PC259bX matrice, nuance 1 ●
227 / 1 .	99,63	1,43	1,54	0,05	0,17	0,02	0,01	0,01	28,81	3,43	0,01	-0,00	-0,00	0,00	0,00	64,53	PC259bX matrice, nuance 1 ●
62 / 1 .	102,48	1,87	1,74	0,44	0,37	0,32	0,07	0,06	26,54	4,89	-0,00	-0,03	-0,01	0,01	-0,00	63,75	PC259bX matrice, nuance 1 ●
58 / 1 .	100,32	3,07	2,63	0,07	0,31	0,04	0,01	0,00	25,69	5,35	0,00	0,01	0,01	0,01	0,02	62,78	PC259bX matrice, nuance 1 ●
226 / 1 .	98,94	3,09	3,11	0,62	0,43	0,20	0,05	0,02	23,13	7,34	-0,00	-0,01	-0,00	-0,00	0,09	61,92	PC259bX matrice, nuance 1 ●
225 / 1 .	102,46	2,31	1,77	1,82	0,49	0,51	0,13	0,08	24,93	4,93	-0,00	-0,02	0,01	0,01	0,15	62,90	PC259bX matrice, nuance 2 ●
224 / 1 .	96,80	2,75	3,79	0,04	0,42	0,04	0,02	-0,00	23,07	7,99	-0,00	-0,01	-0,02	0,01	0,00	61,91	PC259bX matrice, nuance 2 ●
53 / 1 .	103,32	3,22	3,55	0,03	0,31	0,03	-0,00	0,00	23,01	8,02	0,00	-0,00	0,00	0,00	-0,00	61,84	PC259bX matrice, nuance 2 ●
222 / 1 .	101,29	3,31	3,51	0,04	0,36	0,39	0,00	-0,00	22,62	8,00	0,00	-0,02	-0,00	0,00	0,00	61,80	PC259bX matrice, nuance 2 ●
221 / 1 .	101,02	3,34	3,64	0,04	0,36	0,02	-0,00	0,00	22,85	8,02	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	61,70	PC259bX matrice, nuance 2 ●
57 / 1 .	102,64	3,38	3,54	0,02	0,37	0,03	-0,01	0,00	22,86	8,06	0,00	-0,00	0,01	0,01	0,00	61,73	PC259bX matrice, nuance 2 ●
54 / 1 .	101,37	3,43	3,65	0,02	0,34	0,05	0,00	-0,00	22,85	7,98	-0,00	-0,00	0,00	0,01	-0,00	61,68	PC259bX matrice, nuance 2 ●
56 / 1 .	100,56	3,44	3,60	0,03	0,39	0,02	-0,01	0,00	22,81	8,03	0,00	-0,00	0,01	0,01	0,00	61,66	PC259bX matrice, nuance 2 ●
55 / 1 .	101,93	3,48	3,60	0,06	0,35	0,02	-0,00	-0,00	22,85	7,98	0,01	-0,01	-0,00	0,01	-0,00	61,66	PC259bX matrice, nuance 2 ●
223 / 1 .	98,83	3,54	3,78	0,03	0,40	0,03	-0,00	-0,00	22,70	7,98	-0,00	-0,01	0,01	0,01	0,00	61,53	PC259bX matrice, nuance 2 ●
228 / 1 .	102,79	1,90	2,13	0,12	0,18	0,08	0,02	0,00	18,00	15,62	0,01	-0,00	-0,00	0,00	0,00	61,94	PC259bX point clair non identifié ●

TABLEAU A.5, suite.

point	total (m%)	Na (n%)	K	Fe	Ca	Ti	Mg	Mn	Si	Al	Cr	Ce	Ni	P	I	O	zone type
236 / 1 .	97,96	0,06	0,03	2,55	0,58	0,12	0,28	0,16	28,76	2,44	-0,00	-0,01	-0,00	0,01	0,00	65,03	PC259bX quartz modifié ●
234 / 1 .	95,67	0,11	0,08	0,75	0,20	0,08	0,10	0,06	31,56	1,02	-0,00	-0,01	-0,01	0,01	0,01	66,04	PC259bX quartz modifié ●
232 / 1 .	99,75	0,16	0,03	6,38	1,22	0,84	0,74	0,40	22,30	5,17	-0,00	-0,06	-0,00	0,02	-0,00	62,82	PC259bX quartz modifié ●
240 / 1 .	95,36	0,17	0,05	6,38	1,32	0,40	0,81	0,47	22,48	5,22	0,01	-0,03	-0,01	0,02	0,01	62,70	PC259bX quartz modifié ●
233 / 1 .	97,54	1,33	2,30	1,04	0,39	0,42	0,06	0,03	24,49	6,54	-0,00	-0,02	-0,00	0,02	0,31	63,12	PC259bX quartz modifié ●
235 / 1 .	103,74	1,57	1,76	0,08	0,15	0,03	0,00	0,00	28,39	3,71	0,00	0,00	-0,00	0,00	-0,00	64,30	PC259bX quartz modifié ●
231 / 1 .	101,53	2,55	2,35	0,69	0,42	0,07	0,12	0,06	24,91	6,04	-0,01	-0,00	0,00	0,01	0,00	62,78	PC259bX quartz modifié ●
237 / 1 .	101,98	2,97	3,16	0,09	0,26	0,03	0,01	0,00	23,84	7,38	-0,00	-0,00	0,00	0,01	0,01	62,25	PC259bX quartz modifié ●
244 / 1 .	100,94	0,01	0,03	0,01	0,00	0,03	-0,01	-0,01	33,19	0,12	-0,00	-0,01	-0,00	0,00	0,00	66,63	PC259bX tiges TiO ₂ ●
248 / 1 .	102,59	0,86	0,91	0,88	0,20	0,29	0,08	0,02	16,62	17,67	0,00	-0,01	-0,01	0,01	0,07	62,42	PC259bX tiges TiO ₂ ●
246 / 1 .	101,18	1,15	2,24	1,01	0,39	0,38	0,05	0,03	24,59	6,63	0,00	-0,01	0,01	-0,01	0,32	63,21	PC259bX tiges TiO ₂ ●
245 / 1 .	97,63	1,41	2,23	1,41	0,52	0,48	0,11	0,05	24,03	6,59	-0,00	-0,02	0,01	0,00	0,26	62,92	PC259bX tiges TiO ₂ ●
250 / 1 .	97,65	1,45	2,33	1,20	0,45	0,46	0,08	0,03	24,25	6,48	-0,01	-0,01	-0,00	0,01	0,30	62,96	PC259bX tiges TiO ₂ ●
249 / 1 .	95,29	1,49	1,84	1,03	0,37	6,97	0,07	0,03	18,92	5,57	0,00	0,00	0,01	0,01	0,24	63,45	PC259bX tiges TiO ₂ ●
247 / 1 .	98,13	1,49	2,20	1,39	0,50	0,48	0,12	0,06	23,98	6,62	0,01	-0,02	-0,01	0,01	0,27	62,90	PC259bX tiges TiO ₂ ●
242 / 1 .	98,53	1,86	2,02	1,40	0,46	0,44	0,12	0,06	22,13	8,84	0,00	-0,02	-0,01	0,00	0,22	62,47	PC259bX tiges TiO ₂ ●
241 / 1 .	99,21	3,34	3,73	0,04	0,38	0,03	-0,00	0,01	22,83	7,97	0,01	-0,00	0,00	0,01	-0,00	61,67	PC259bX tiges TiO ₂ ●
243 / 1 .	99,81	3,50	3,55	0,04	0,40	0,03	-0,00	0,00	22,77	8,06	-0,00	-0,00	-0,00	0,01	0,00	61,66	PC259bX tiges TiO ₂ ●

A.2 Images macroscopiques des minéraux

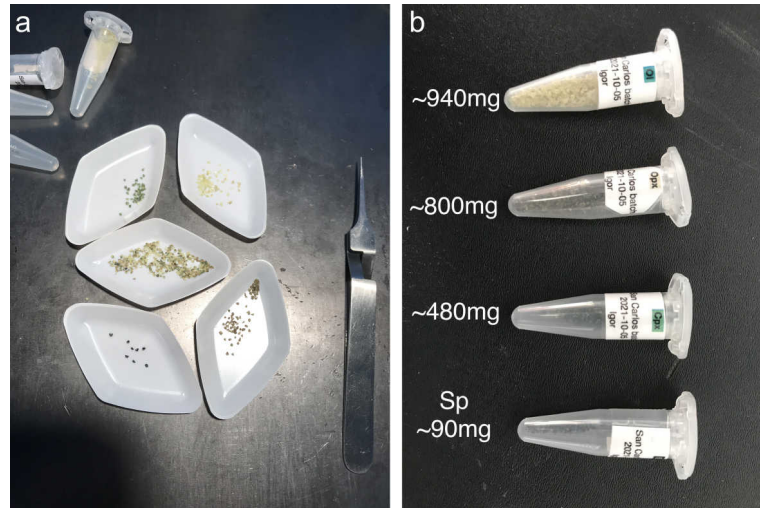


FIGURE A.1 – a. Séparation des grains du mélange San Carlos par couleur et b. résultat du tri.

A.3 Préparation des mélanges

Réactif	Formule	m_{cible} (g)	$m_{\text{pesée}}$ (g)	Δm (%)	M ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	n (mol)
hémipentoxyde de phosphore	P_2O_5	0,0004	0,0005	42%	141,9445	$3,523\cdot 10^{-6}$
alumine	Al_2O_3	0,1584	0,1596	1%	101,9613	$1,565\cdot 10^{-3}$
oxyde de sodium	Na_2O	0,0349	0,0353	1%	61,9789	$5,695\cdot 10^{-4}$
superoxyde de potassium	KO_2	0,0826	0,0836	1%	71,0971	$1,176\cdot 10^{-3}$
oxyde de manganèse	MnO	0,0005	0,0012	130%	70,9374	$1,692\cdot 10^{-5}$
oxyde de potassium	MgO	0,0009	0,0014	54%	40,3044	$3,474\cdot 10^{-5}$
oxyde de calcium	CaO	0,0097	0,0100	3%	56,0774	$1,783\cdot 10^{-4}$
dioxyde de titane	TiO_2	0,0150	0,0157	5%	79,8658	$1,966\cdot 10^{-4}$
oxyde de fer(III)	Fe_2O_3	0,0327	0,0320	-2%	159,6882	$2,004\cdot 10^{-4}$
silice	SiO_2	0,5448	0,5454	0%	60,0843	$9,077\cdot 10^{-3}$
Total		0,8799	0,8847	1%		2,1422
Formule du mélange cible :	$\text{Na}_{0,3348}\text{K}_{0,3458}\text{Ca}_{0,0514}\text{Mg}_{0,0067}\text{P}_{0,0015}\text{Al}_{0,9242}\text{Ti}_{0,0559}\text{Mn}_{0,0022}\text{Fe}_{0,1220}\text{Si}_{2,6979}\text{O}_{8,0000}$					
Résultat du mélange :	$\text{Na}_{0,3373}\text{K}_{0,3482}\text{Ca}_{0,0528}\text{Mg}_{0,0103}\text{P}_{0,0021}\text{Al}_{0,9271}\text{Ti}_{0,0582}\text{Mn}_{0,0050}\text{Fe}_{0,1187}\text{Si}_{2,6882}\text{O}_{8,0000}$					

TABLEAU A.6 – Masses ciblées et réelles pour la préparation du sanidine synthétique. Ce mélange vise à reproduire la composition chimique des zones riches en Xe dans l'échantillon PC224a (voir Chapitre 6).

Réactif	formule	$m_{\text{pesée}}$ (g)	M ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	n (mol)
hémipentoxyde de phosphore	P_2O_5	0,0009	141,9445	0,0000
sanidine collection UPMC	$\text{Na}_{0,43}\text{K}_{0,46}\text{Mg}_{0,00}\text{Ca}_{0,04}\text{Ba}_{0,00}\text{Fe}_{0,01}\text{Al}_{1,43}\text{Si}_{2,68}\text{Mn}_{0,00}\text{Ti}_{0,00}\text{O}_{8,00}$	0,0724	271,8803	0,0003
Total		0,0733		0,0003
Résultat du mélange : $\text{Na}_{0,4237}\text{K}_{0,4533}\text{Ca}_{0,0394}\text{Fe}_{0,0099}\text{P}_{0,0235}\text{Al}_{1,4090}\text{Si}_{2,6407}\text{O}_{8,0000}$				

TABLEAU A.7 – Quantités de réactifs mélangées pour produire le sanidine dopée au P. La formule de la sanidine collection UPMC a été déterminée par analyse à la microsonde de Castaing dans la thèse de Crépinson (2018) (voir tableau A.1 p.IV).

Réactif	formule	m _{pesee} (g)	M (g.mol ⁻¹)	n (mol)
Cérine	CeO ₂	0,7412	172,115	0,0043
Silice	SiO ₂	0,2587	60,0843	0,0043
Total		0,9999		0,0086
Résultat du mélange : Ce _{1,0001} Si _{0,9999} O _{4,0000}				

TABLEAU A.8 – Quantités de réactifs mélangées pour produire le mélange CeO₂/SiO₂ équimolaire.

Réactif	formule	m _{pesee} (g)	M (g.mol ⁻¹)	n (mol)
mélange CeO ₂ /SiO ₂ équimolaire	Ce _{1,0001} Si _{0,9999} O _{4,0000}	0,1196	232,1991	5,859.10 ⁻⁴
hémipentoxyde de phosphore	P ₂ O ₅	0,0008	141,9445	5,636.10 ⁻⁶
Total		0,1204		5,916.10 ⁻⁴
Résultat du mélange : P _{0,0188} Ce _{0,9766} Si _{0,9764} O _{4,0000}				

TABLEAU A.9 – Quantités de réactifs mélangées pour produire le mélange CeO₂/SiO₂ équimolaire dopé en P.

Réactif	Formule	Forme	Pureté	Fournisseur	Conditionnement
alumine	Al ₂ O ₃	poudre blanche	99,9%	Johnson Matthey Gmbh	25 g
cérine	CeO ₂	poudre blanche	99,995%	Sigma-Aldrich [®]	50 g
dioxyde de titane	TiO ₂	poudre blanche	—	—	—
hémipentoxyde de phosphore	P ₂ O ₅	poudre blanche	non communiquée	Sigma-Aldrich [®]	100 g
oxyde de calcium	CaO	poudre blanche	99,9%	Sigma-Aldrich [®]	100 g
oxyde de chrome(III)	Cr ₂ O ₃	poudre verte	99,9%	Sigma-Aldrich [®]	5 g
oxyde de fer(III)	Fe ₂ O ₃	poudre naturelle rouge	—	Guillaume MORIN, DR CNRS	—
oxyde de magnésium	MgO	poudre blanche	99%	Sigma-Aldrich [®]	250 g
oxyde de manganèse	MnO	poudre verte	99%	Sigma-Aldrich [®]	500 g
oxyde de sodium	Na ₂ O	billes blanches	80% (Na ₂ O ₂ <20%)	Sigma-Aldrich [®]	50 g
silice	SiO ₂	poudre blanche	99,9%	Alfa Aesar [®]	100 g
superoxyde de potassium	KO ₂	poudre blanche	non communiquée	Acros Organic [®]	25 g

TABLEAU A.10 – Spécifications des poudres d'oxyde utilisées dans ce projet de recherche.

A.4 Analyses réalisées dans le contexte géologique

Echantillon	analyse à la microsonde de Castaing	MEB	spectrométrie de masse
sanidine collection UPMC (1% Xe,Kr-air, 1 100 °C, PC167a)	oui	oui	oui
sanidine collection UPMC (1% Xe,Kr-air, 1 100 °C, PC168b)	oui	oui	oui
sanidine collection UPMC (1% Xe,Kr-N ₂ , 1 100 °C, PC172a)	–	–	oui
sanidine Itrongay (1% Xe,Kr-air, 1 100 °C, PC172b)	–	–	oui
olivine San Carlos (1‰ Xe,Kr-N ₂ , 1 100 °C, PC173a)	–	–	oui
olivine San Carlos (1% Xe,Kr-air, 1 100 °C, PC174a)	–	oui	oui
olivine San Carlos (1% Xe,Kr-air, 1 100 °C, PC174b)	–	–	oui
sanidine Itrongay (1% Xe,Kr-N ₂ , 1 100 °C, PC177a)	–	–	oui
sanidine collection UPMC (100% Xe, 1 100 °C, PC179b)	–	oui	oui
sanidine collection UPMC (100% Xe, 1 100 °C, PC189a)	–	oui	oui
sanidine collection UPMC (100% Xe, 1 100 °C, PC189b)	–	oui	oui
sanidine collection UPMC (1% Xe,Kr-air, 1 400 °C, PC198b)	–	oui	oui
sanidine collection UPMC (1% Xe,Kr-air, 900 °C, PC205b)	–	oui	oui
sanidine collection UPMC (1% Xe,Kr-air, 800 °C, PC207a)	–	oui	oui
olivine San Carlos (1% Xe,Kr-air, 800 °C, PC219a)	–	oui	oui

TABLEAU A.11 – Analyses menées sur les échantillons étudiés dans le contexte géologique.

A.5 Tracés des fractionnements isotopiques

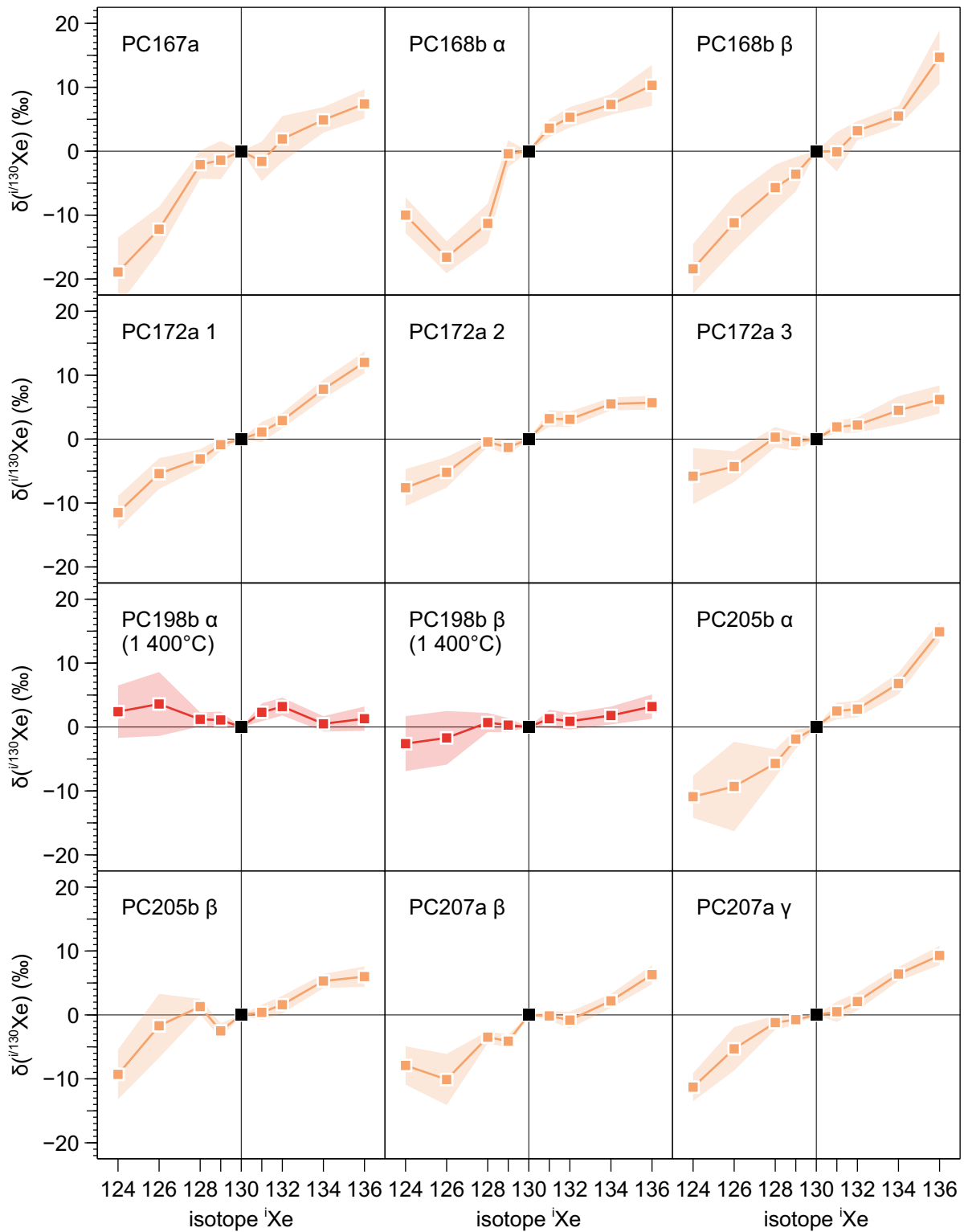


FIGURE A.2 – $\delta(\text{Xe})$ de douze analyses d'échantillons préparés à partir de sanidine collection UPMC et Xe dilué. Plus d'informations sur les conditions de synthèse sont disponibles dans le Tableau B.1. Les aires colorées autour des points correspondent à 1 erreur standard.

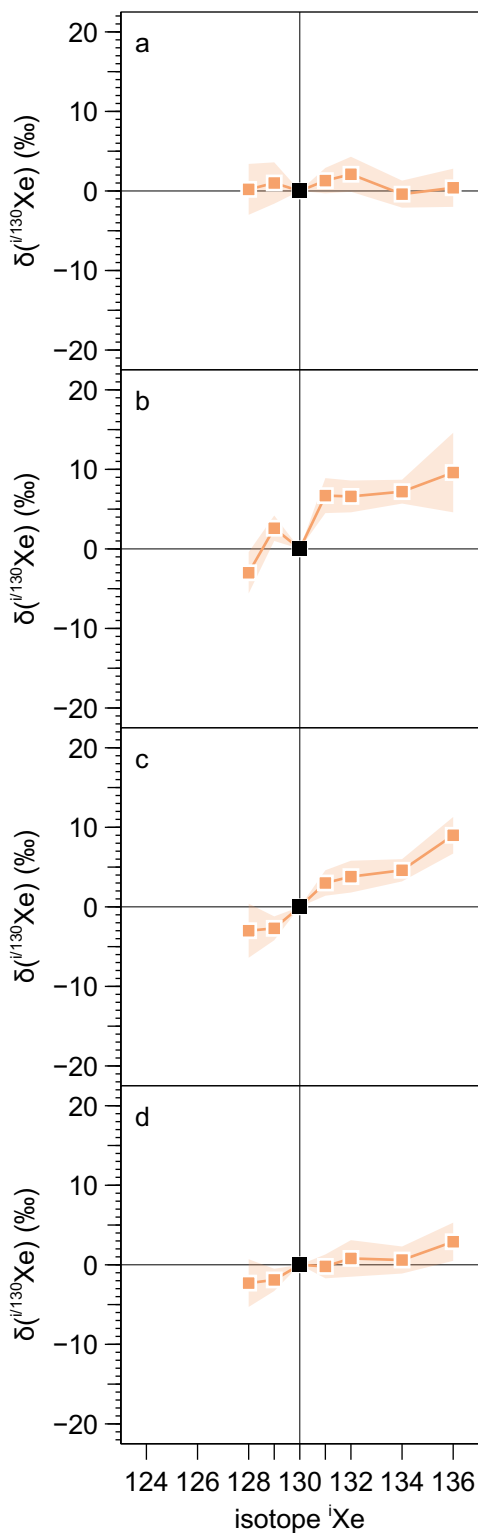


FIGURE A.3 – $\delta(\text{Xe})$ avec rampe de température d'un fragment de PC172a β (sanidine collection UPMC chargée au gaz 1% Xe,Kr-N₂ chauffée à 1 100 °C sous 3,5 GPa pendant 24 h). Les paramètres sont données dans le Tableau ci-dessous. Plus d'informations sur les conditions de synthèse sont disponibles dans le Tableau B.1. Les aires colorées autour des points correspondent à 1 erreur standard.

tension du laser (V)	$\delta(\text{Xe})$ (‰.u ⁻¹)	n(Xe) (mol)	encart
67,43	$-0,15 \pm 0,17$	$2,7 \cdot 10^{-14}$	a
67,95	$1,23 \pm 0,35$	$6,0 \cdot 10^{-14}$	b
68,15	$1,45 \pm 0,24$	$6,8 \cdot 10^{-14}$	c
68,55	$0,61 \pm 0,11$	$3,5 \cdot 10^{-13}$	d

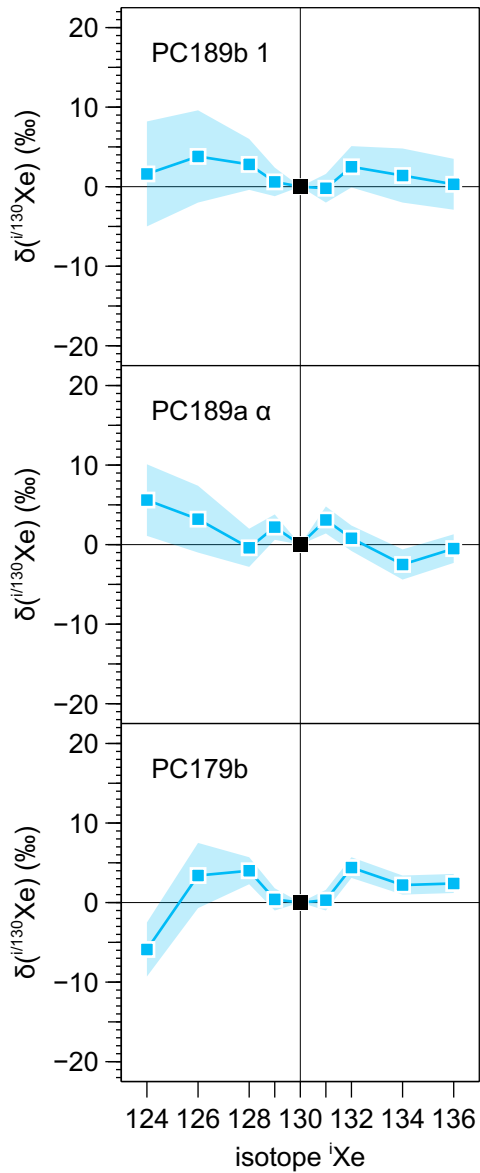


FIGURE A.4 – $\delta(\text{Xe})$ des trois échantillons préparés à partir de sanidine collection UPMC et Xe pur. Plus d'informations sur les conditions de synthèse sont disponibles dans le Tableau B.1. Les aires colorées autour des points correspondent à 1 erreur standard.

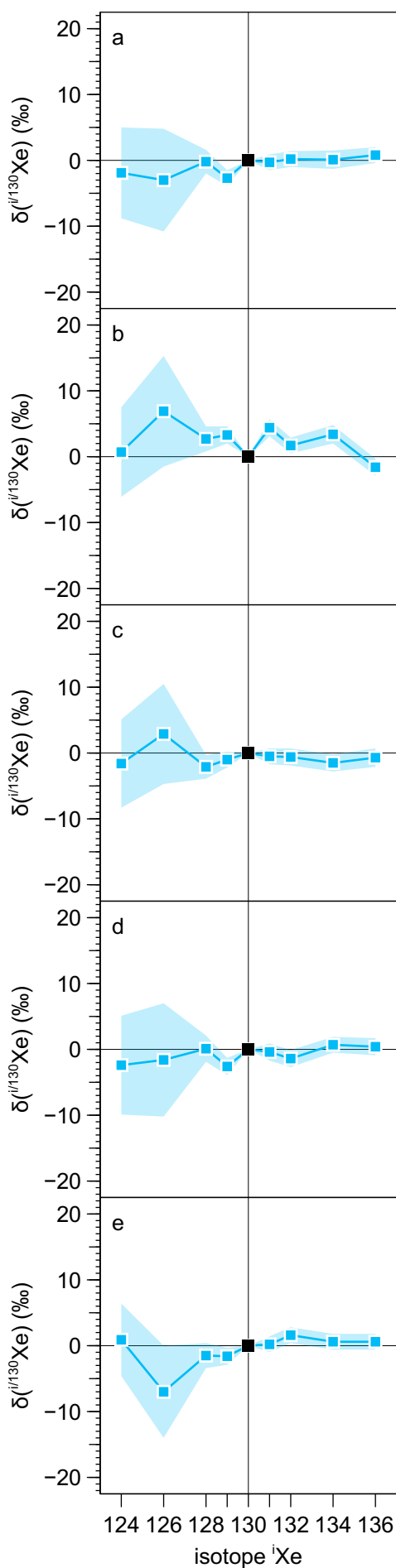


FIGURE A.5 – $\delta(\text{Xe})$ avec rampe de température d'un fragment de PC189b (sanidine collection UPMC chargée au Xe pur chauffée à 1 100 °C sous 3,5 GPa pendant 24 h). Plus d'informations sur les conditions de synthèse sont disponibles dans le Tableau B.1. Les aires colorées autour des points correspondent à 1 erreur standard.

tension du laser (V)	$\delta(\text{Xe})$ (‰.u ⁻¹)	n(Xe) (mol)	encart
66,20	$0,32 \pm 0,12$	7.10^{-11}	a
66,75	$-0,53 \pm 0,23$	$5,5.10^{-10}$	b
67,20	$-0,09 \pm 0,21$	$2,2.10^{-9}$	c
67,60	$0,27 \pm 0,08$	$2,3.10^{-10}$	d
68,90	$0,54 \pm 0,12$	$1,7.10^{-9}$	e

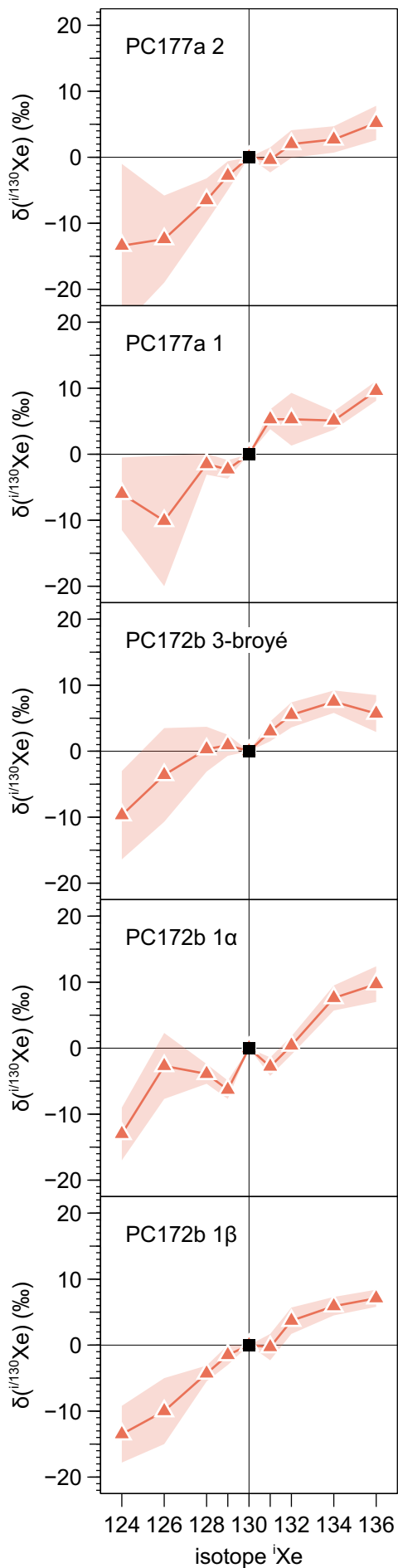


FIGURE A.6 – $\delta(\text{Xe})$ des cinq échantillons préparés à partir de sanidine Itrongay et Xe dilué. Plus d'informations sur les conditions de synthèse sont disponibles dans le Tableau B.1. Les aires colorées autour des points correspondent à 1 erreur standard.

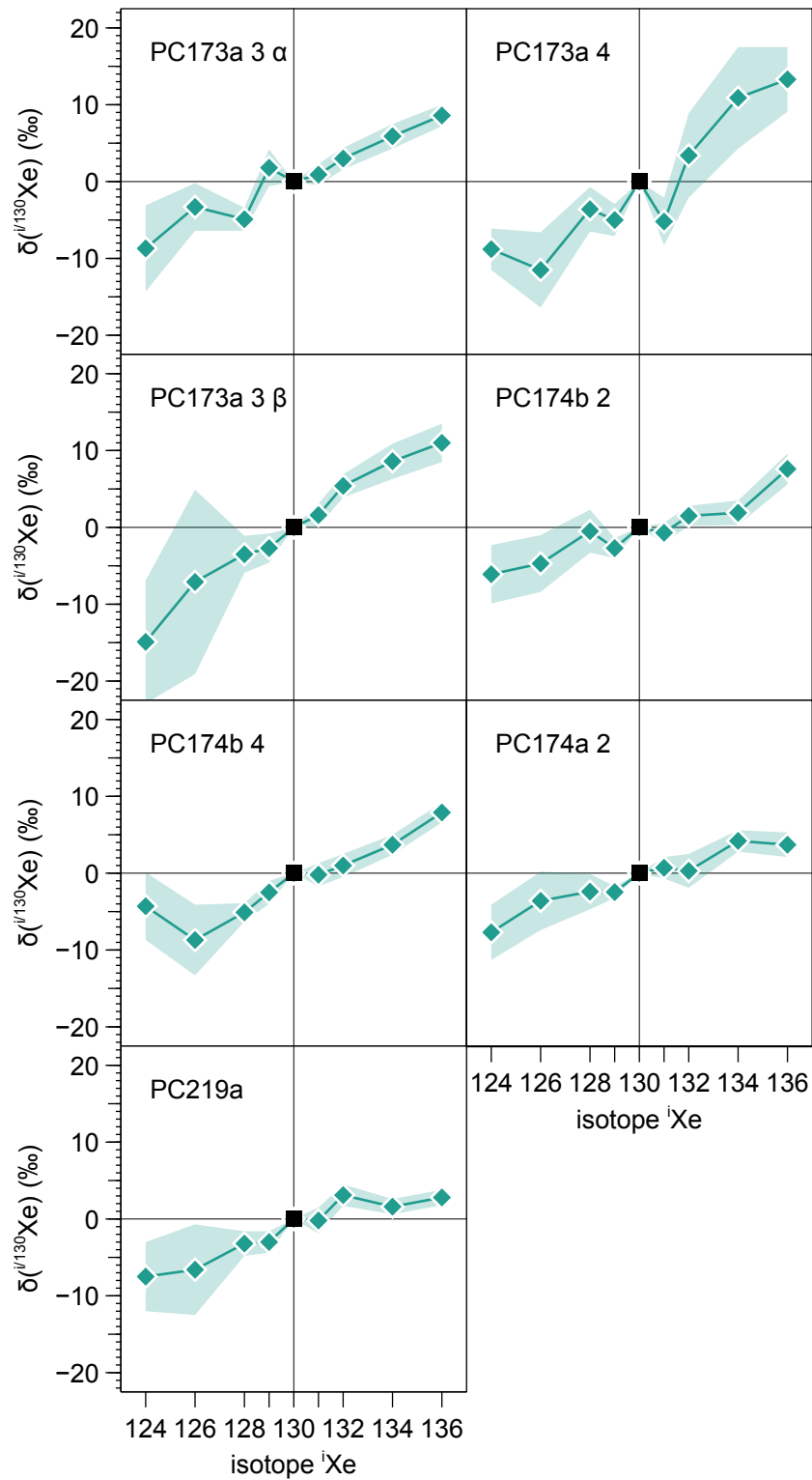


FIGURE A.7 – $\delta(\text{Xe})$ des sept échantillons préparés à partir d'olivine. Plus d'informations sur les conditions de synthèse sont disponibles dans le Tableau B.1. Les aires colorées autour des points correspondent à 1 erreur standard.

A.6 Caractérisation des échantillons

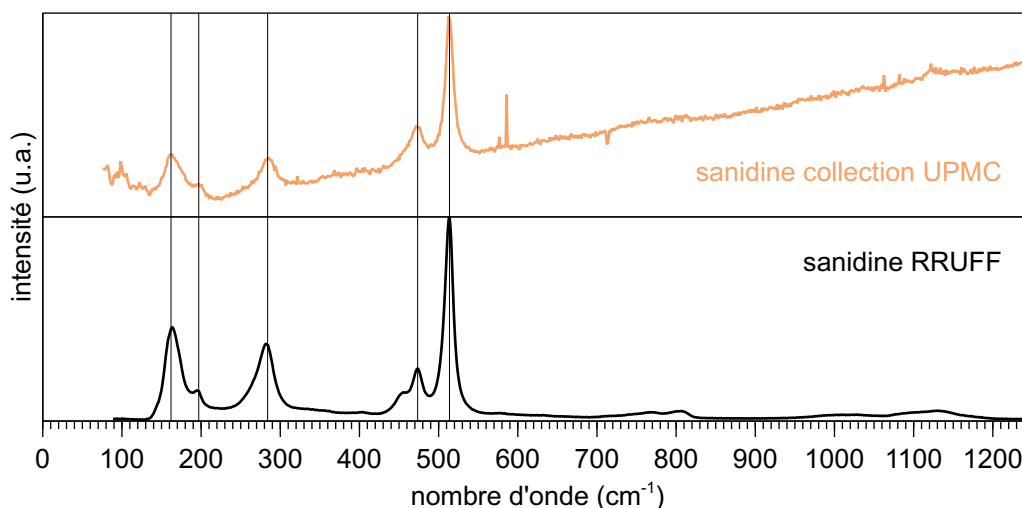
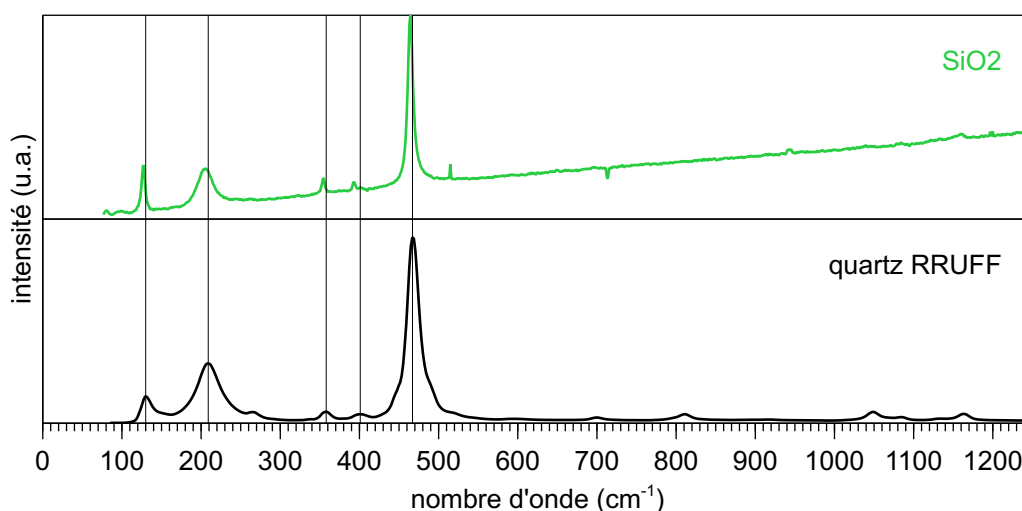


FIGURE A.8 – Spectre Raman de la sanidine collection UPMC comparé à une sanidine de référence (Lafuente *et al.*, 2015 ; base de données RRUFF). Le laser utilisé est de type $\text{Ar}_{(g)}$, $\lambda = 515 \text{ nm}$; $P = 120 \text{ mW}$.



fréquence du pic (cm^{-1})	1	2	3	4	5
réactif SiO_2	127	205	355	394	465
quartz RRUFF (Lafuente <i>et al.</i> , 2015)	131	210	359	401	468

FIGURE A.9 – Spectre Raman de SiO_2 comparé à une sanidine de référence (Lafuente *et al.*, 2015 ; base de données RRUFF). Les pics du quartz utilisé dans ce travail sont légèrement décalés par rapport à la référence. Le Tableau ci-dessus donne les positions de chacun. Le laser utilisé est de type $\text{Ar}_{(g)}$, $\lambda = 515 \text{ nm}$; $P = 120 \text{ mW}$.

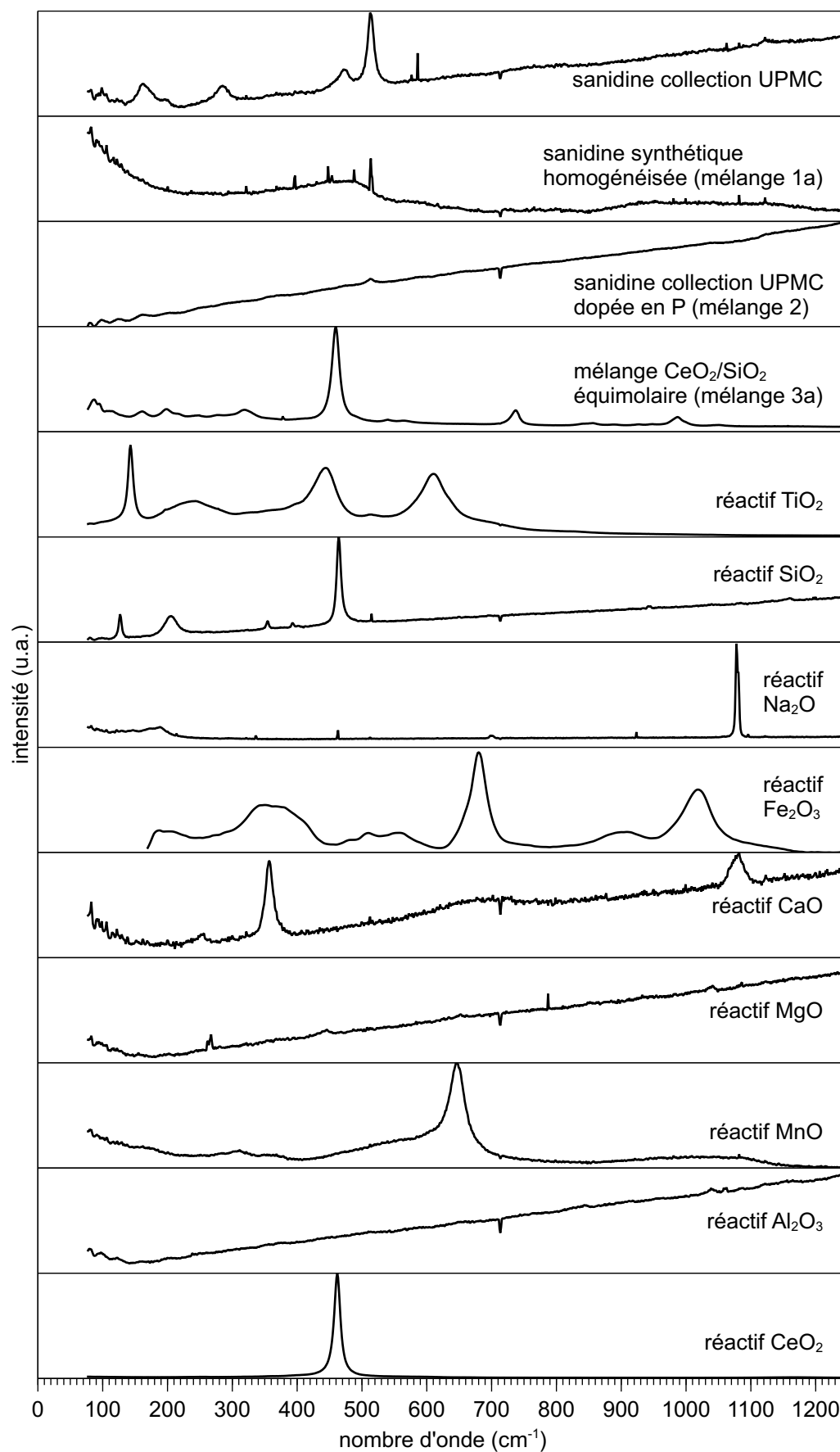


FIGURE A.10 – Spectres Raman des réactifs utilisés dans la préparation de mélanges 1, 1a, 2, 3 et 3a (sauf P₂O₅ et KO₂, trop deliquescents pour être analysés à l'air). Le laser utilisé est de type Ar_(g), λ = 515 nm ; P = 120mW.

Sanidine collection UPMC (Xe pur, PC224a)

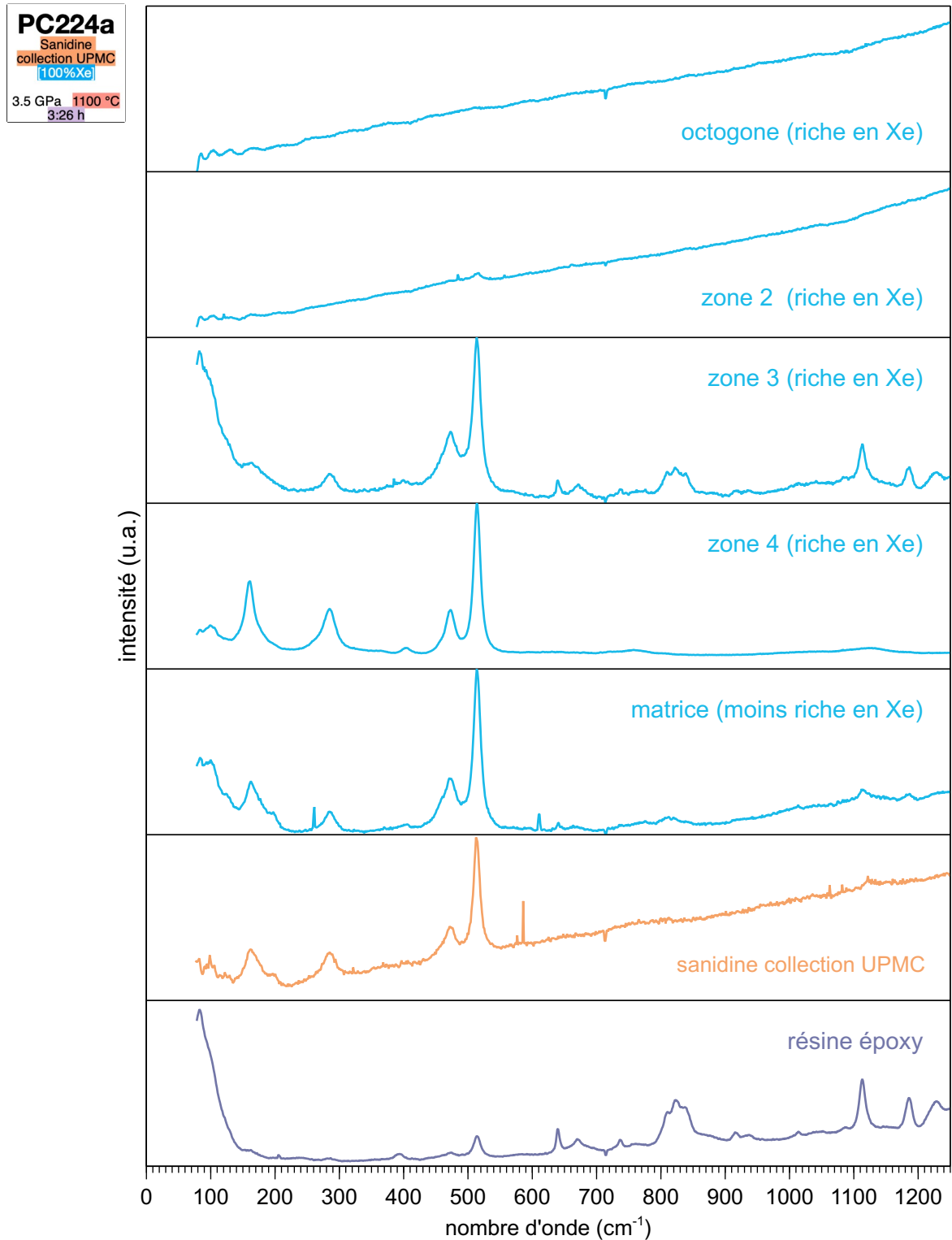


FIGURE A.11 – Spectres Raman de la PC224a. La structure cristalline de l’octogone et de la zone 2 ne peuvent pas être identifiées sur la base de ces spectres. En revanche, les zones 3 et 4 sont des sanidines riches en Xe alors que la matrice est une sanidine pauvre en Xe. Vue globale sur la Figure A.12 et vue des zones 2, 3 et 4 sur la Figure A.13. Le laser utilisé est de type Ar_(g), $\lambda = 515 \text{ nm}$; $P = 120 \text{ mW}$.

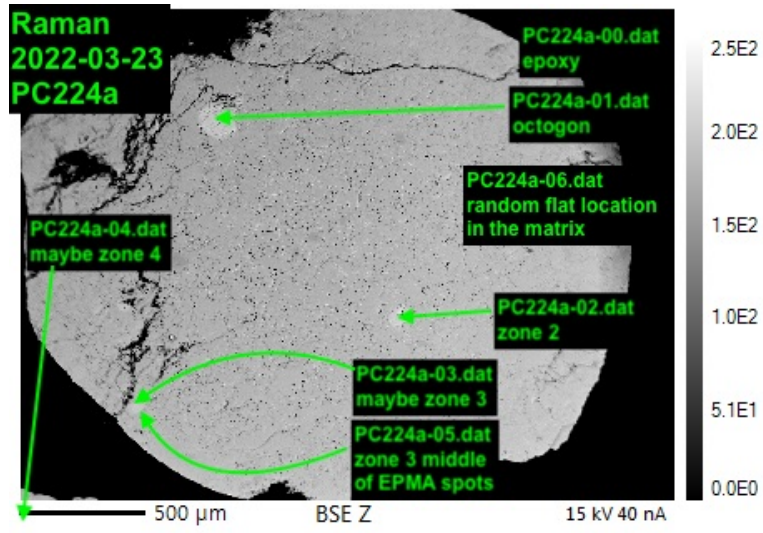


FIGURE A.12 – Localisation des spectres Raman acquis sur la sanidine collection UPMC (100% Xe, 1100 °C, PC224a).

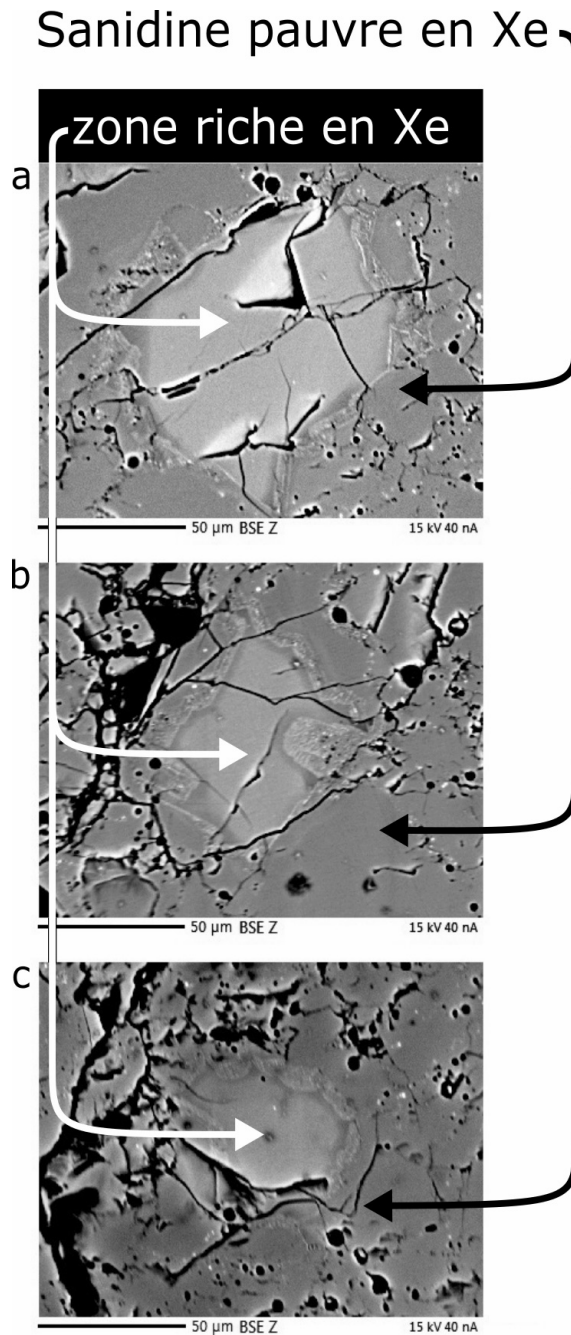


FIGURE A.13 – Images MEB de phases riches en Xe de la sanidine collection UPMC (100% Xe, 1 100°C, PC224a). a. phase non identifiée riche en Xe (zone 2), b. et c. sanidine riche en Xe.

Sanidine synthétique (Xe pur, PC259b)

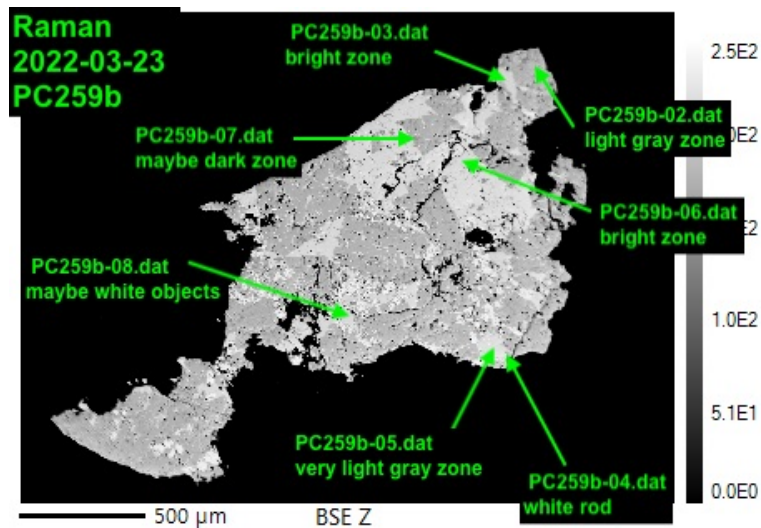


FIGURE A.14 – Localisation des spectres Raman acquis sur l'échantillon de sanidine synthétique homogénéisée (100% Xe, 1 100 °C, PC259b). Le quartz modifié correspond au spectre « PC259b-08.dat », à gauche de l'image.

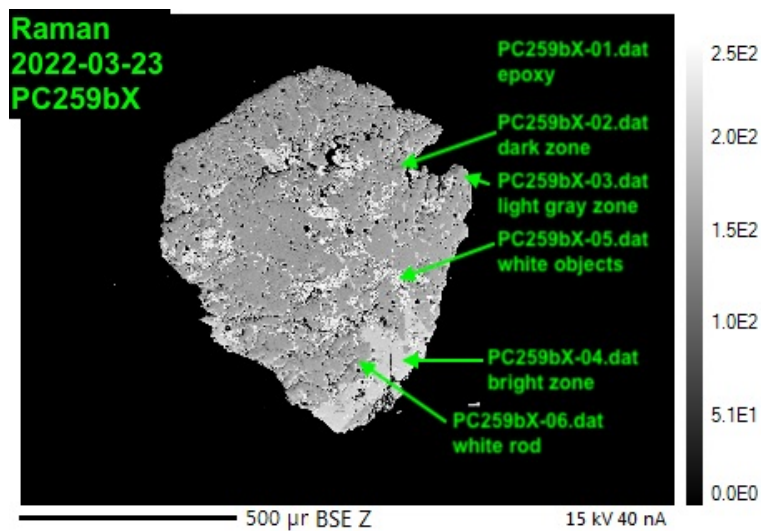


FIGURE A.15 – Localisation des spectres Raman acquis sur l'échantillon de sanidine synthétique homogénéisée (100% Xe, 1 100 °C, PC259bX). Le quartz modifié correspond au spectre « PC259b-05.dat », à droite de l'image.

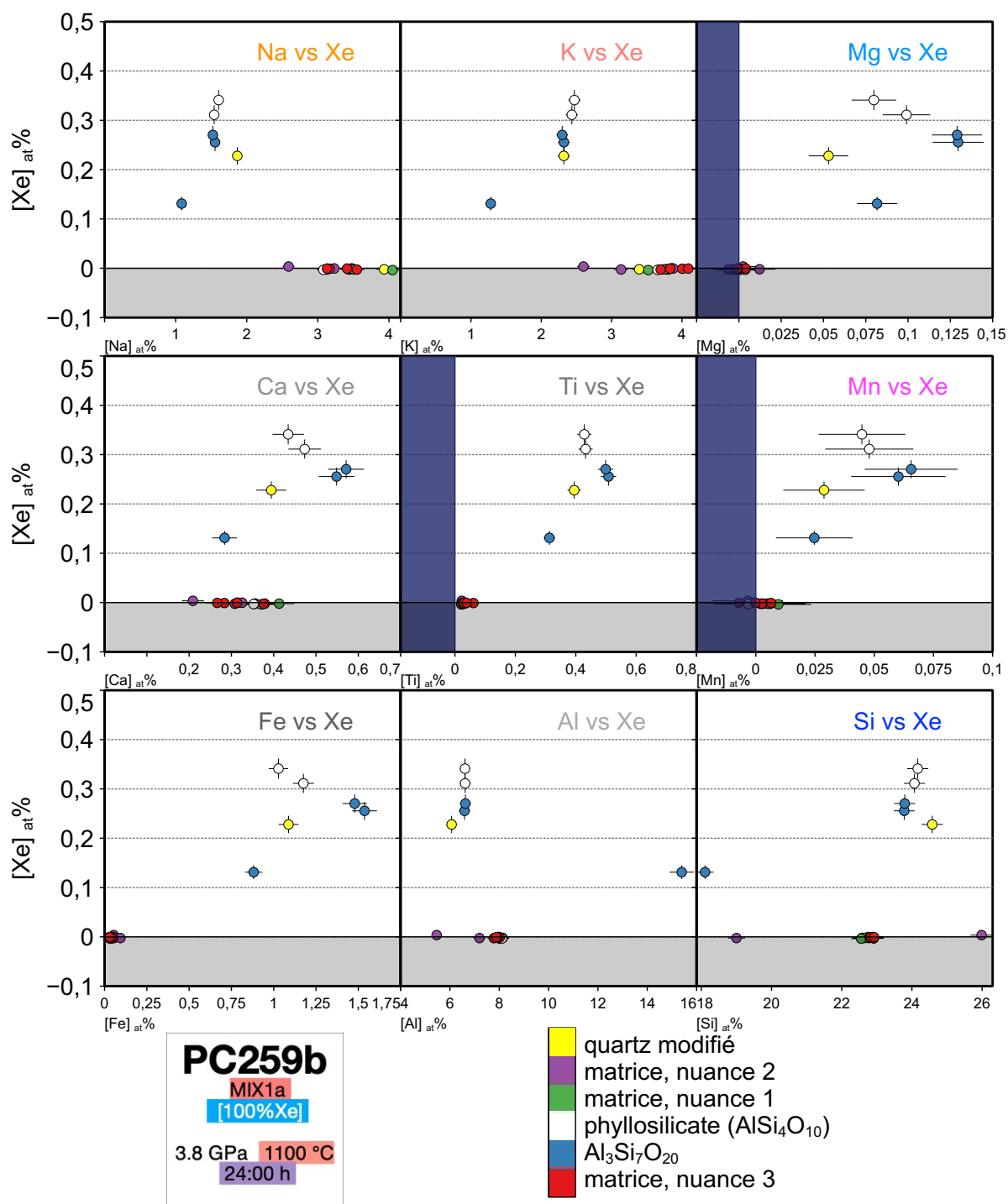
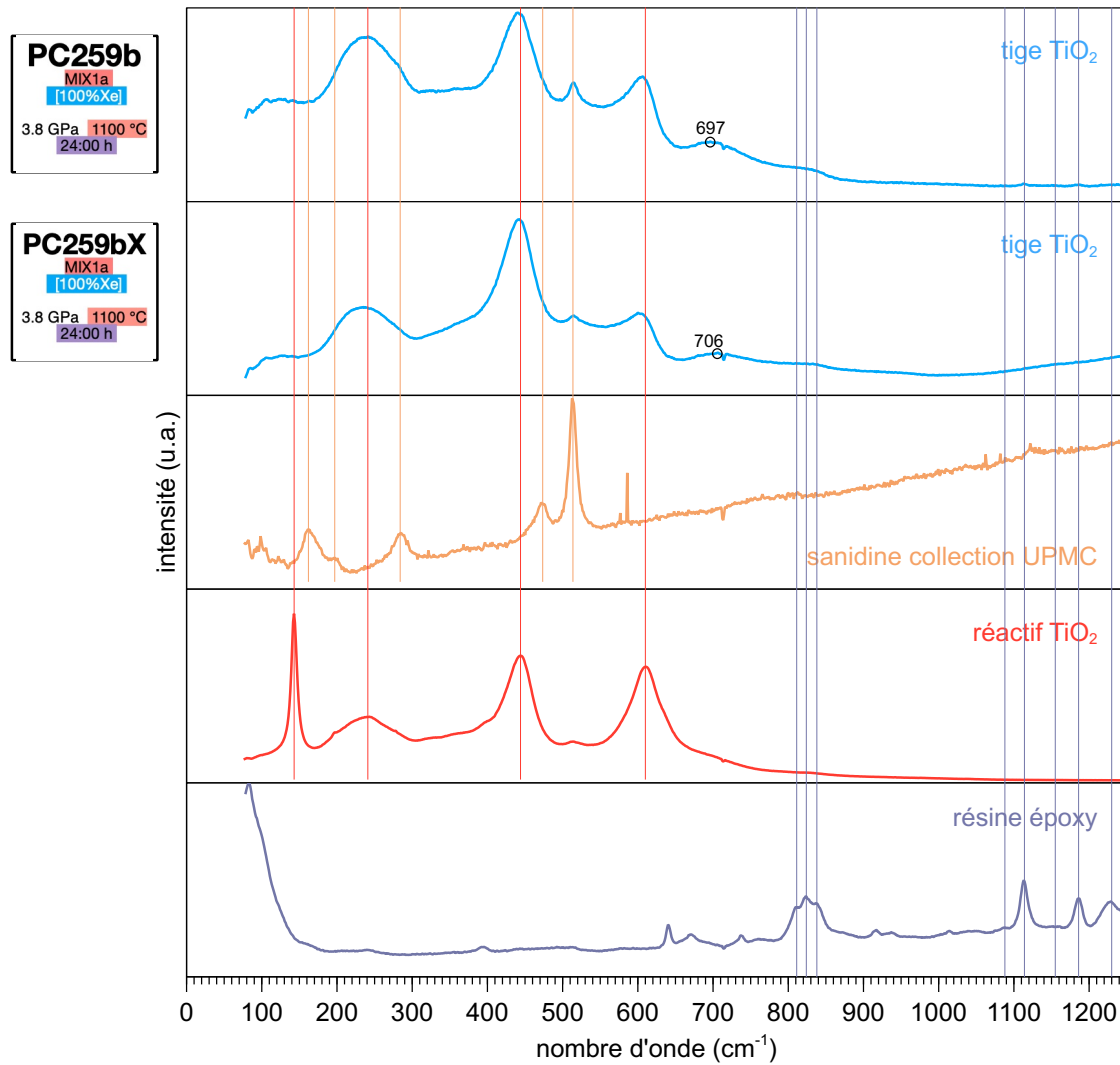


FIGURE A.16 – Corrélation de la concentration en Xe aux autres éléments par type de zone dans l'échantillon de sanidine synthétique homogénéisée (100% Xe, 1100 °C, PC259b).

a



b

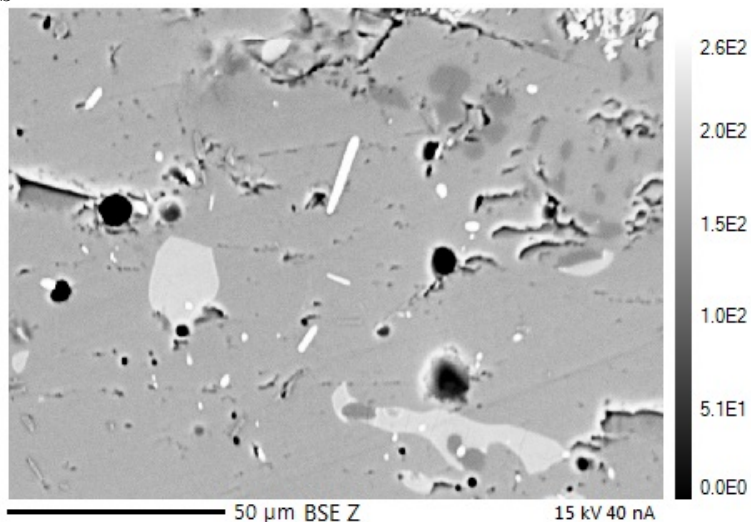


FIGURE A.17 – a. Spectre Raman des tiges de TiO_2 dans la sanidine synthétique homogénéisée (100% Xe, 1100 °C, PC259b) et son homologue conservé à -80°C . Deux pics restent non-attribués à 697 et 706 cm^{-1} . Le laser utilisé est de type $\text{Ar}_{(g)}$, $\lambda = 515 \text{ nm}$; $P = 120 \text{ mW}$, b. image MEB montrant la forme d'aiguille que prennent ces phases. Cela suggère une croissance cristalline mono-dimensionnelle.

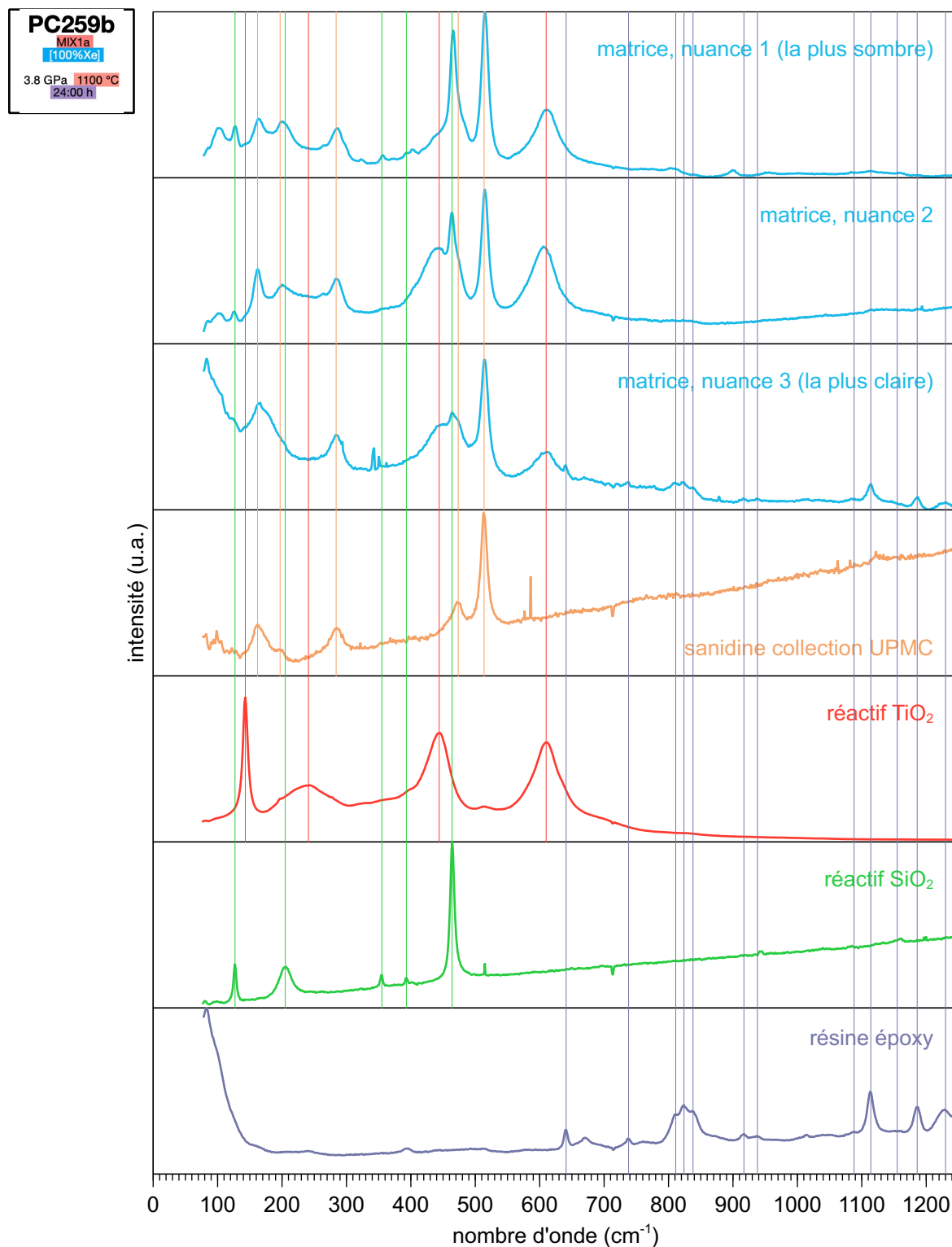


FIGURE A.18 – Spectre Raman des 3 nuances de la matrice de la sanidine synthétique homogénéisée (100% Xe, 1100 °C, PC259b). Ces nuances s'avèrent être des mélanges de sanidine collection UPMC, TiO_2 et SiO_2 dans des proportions variables. Le laser utilisé est de type $\text{Ar}_{(g)}$, $\lambda = 515 \text{ nm}$; $P = 120 \text{ mW}$.

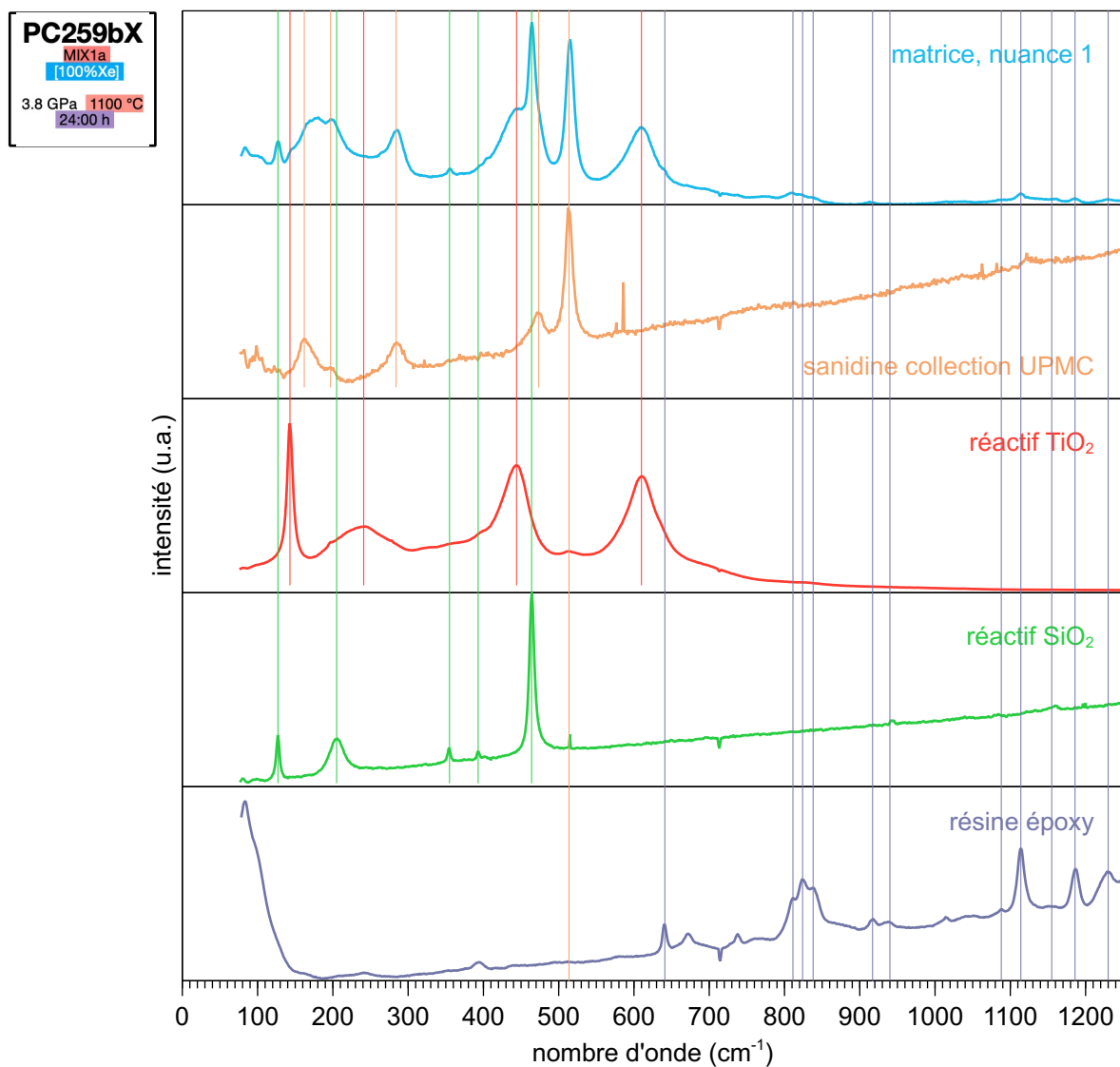


FIGURE A.19 – Spectre Raman de la 1^{ère} nuance de la matrice de la sanidine synthétique homogénéisée (100% Xe, 1100 °C, PC259bX). Cette nuance est un mélange de sanidine collection UPMC, TiO₂ et SiO₂. Le laser utilisé est de type Ar_(g), $\lambda = 515 \text{ nm}$; $P = 120 \text{ mW}$.

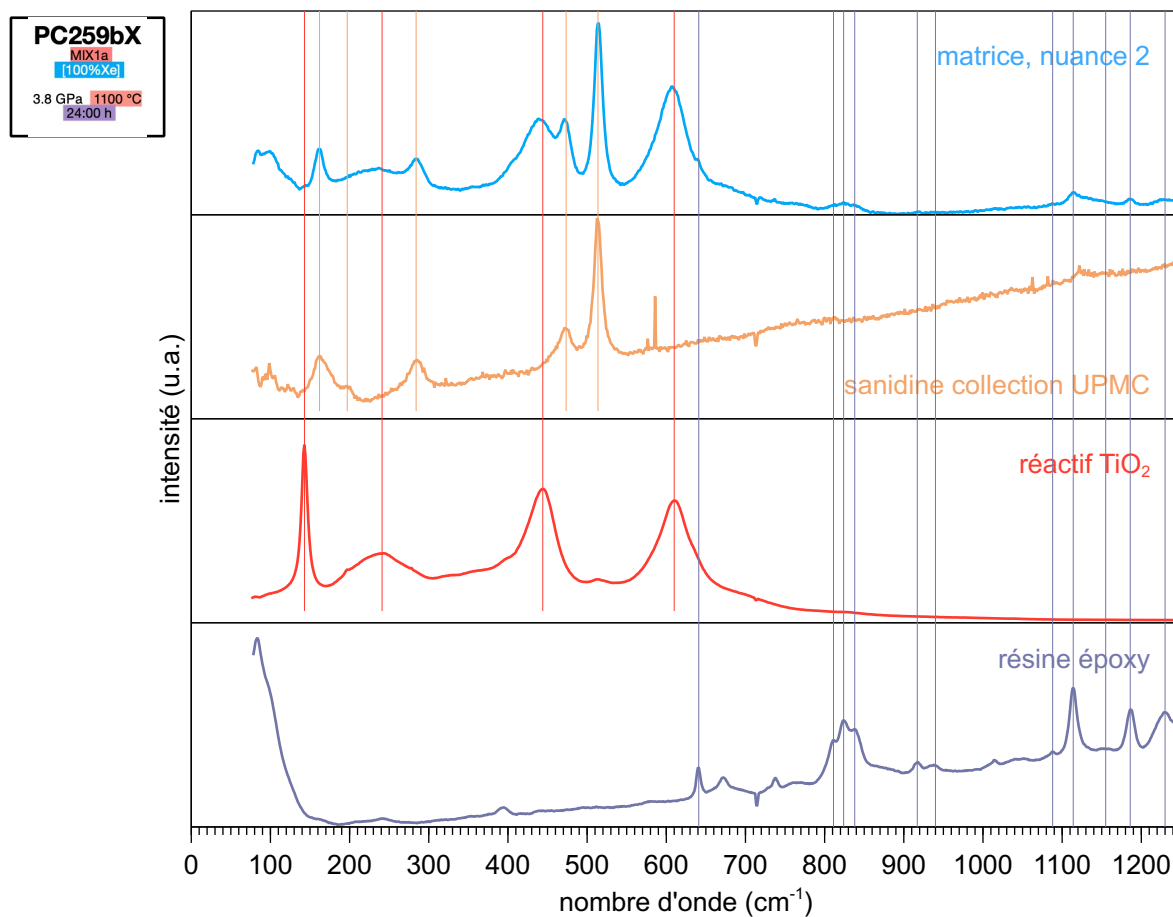


FIGURE A.20 – Spectre Raman de la 2^{ème} nuance de la matrice de la sanidine synthétique homogénéisée (100% Xe, 1100°C, PC259bX). Cette nuance est un mélange de sanidine collection UPMC et TiO_2 . Le laser utilisé est de type $\text{Ar}_{(g)}$, $\lambda = 515 \text{ nm}$; $P = 120 \text{ mW}$.

Verre de départ Les spectres Raman du verre de départ et de la matrice (nuance 3) de la sanidine synthétique homogénéisée (100% Xe, 1 100 °C, PC259bX) coïncident (Figure A.21). Une concentration $[Xe]_{éch}$ élevée dans le verre (Figure 6.7) a aussi été observée pour la sanidine dopée au P (100% Xe, 1 100 °C, PC254b).

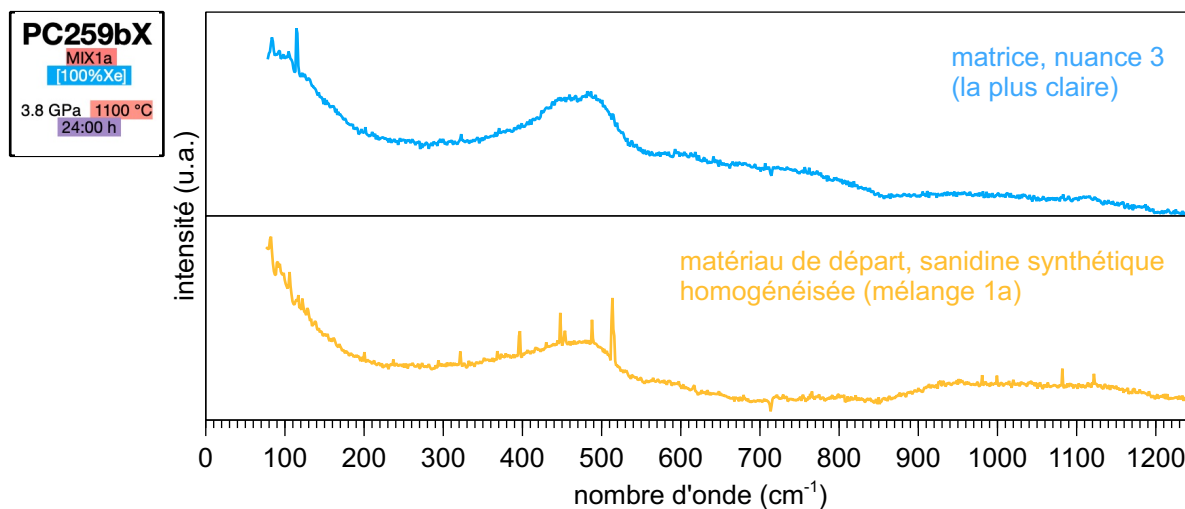


FIGURE A.21 – Spectre Raman de la 3^{ème} nuance (la plus claire à l'image MEB) de la matrice de la sanidine synthétique homogénéisée (100% Xe, 1 100 °C, PC259bX). Cette nuance correspond au verre de départ. Le laser utilisé est de type Ar_(g), $\lambda = 515 \text{ nm}$; $P = 120 \text{ mW}$.

Phyllosilicate Les formes allongées des phyllosilicates (Figure 6.7b) suggèrent une croissance cristalline dans une direction privilégiée. La composition est homogène et riche en Xe comme le montre la Figure 6.7a. La formule de ces phyllosilicates a été déterminée par analyse à la microsonde de Castaing : $\text{Na}_{0,25}\text{K}_{0,35}\text{Ca}_{0,09}\text{Ti}_{0,08}\text{Fe}_{0,25}\text{Al}_{1,03}\text{Si}_{3,81}\text{O}_{10}\text{Xe}_{0,04}$. Le spectre Raman de ces objets n'a pas pu être acquis car leurs formes et contrastes observables en MEB sont invisibles au microscope optique qui équipe le spectromètre Raman. L'identification de ces phases comme phyllosilicates pourrait être confirmé par microscopie électronique à transmission (MET).

Aluminosilicates non identifiés, $\text{Al}_3\text{Si}_7\text{O}_{20}$ La phase d'aluminosilicate non identifiée est présente dans la sanidine synthétique homogénéisée (100% Xe, 1 100 °C, PC259b) sous forme d'ovoïdes (Figure 6.7b). Cette forme suggère des gouttes liquides plutôt que des cristaux. La formule moyenne a été déterminée par analyse à la microsonde de Castaing comme étant $\text{Na}_{0,18}\text{K}_{0,25}\text{Ca}_{0,06}\text{Ti}_{0,05}\text{Fe}_{0,17}\text{Al}_{1,12}\text{Si}_{3,87}\text{O}_{10}\text{Xe}_{0,03}$. La teneur en Xe y est assez variable comme le montre la dispersion 2σ sur l'histogramme correspondant (Figure 6.7a). Néanmoins, certains points d'analyse font partie des plus hautes concentrations $[Xe]_{éch}$ mesurées (cercles bleus ● sur la Figure 6.8).

Dans ces phases enrichies en Xe, on constate également un enrichissement en Mg, Ca, Ti et Fe par rapport aux matrices ne contenant pas de Xe. Cette tendance a déjà été observée dans les échantillons précédents, la sanidine collection UPMC (100% Xe, 1 100 °C, PC224a) et la sanidine dopée au P (100% Xe, 1 100 °C, PC254b). En revanche, on ne peut identifier de tendances concernant Na, K ni Si. Les teneurs en ces éléments dans les nuances de matrices ne contenant pas de Xe sont trop dispersés pour cela (nuance 1, cercles verts ● et 2, cercles violets ●).

Phases sans xénon Les phases ne contenant pas de Xe ont toutes été attribuées. Il s'agit de mélanges en proportions variables des réactifs du mélange de sanidine synthétique homogénéisée. On voit apparaître les pics Raman caractéristiques de la sanidine collection UPMC, TiO_2 et SiO_2 sur les spectres des différents objets de l'échantillon (Figures A.17 à A.20). Les Figures A.14 et

A.15 montrent la correspondance entre imagerie MEB et zones sondée par microspectrophotométrie Raman. Enfin, la Figure A.16 montre d'autres occurrences de quartz modifié, $\text{Al}_3\text{Si}_7\text{O}_{20}$ et phyllosilicate riches en Xe dans le fragment conservé à T_a de la sanidine synthétique homogénéisée (100% Xe, 1100 °C, PC259b).

Mélange équimolaire cérine/silice homogénéisé (Xe pur, PC259a)

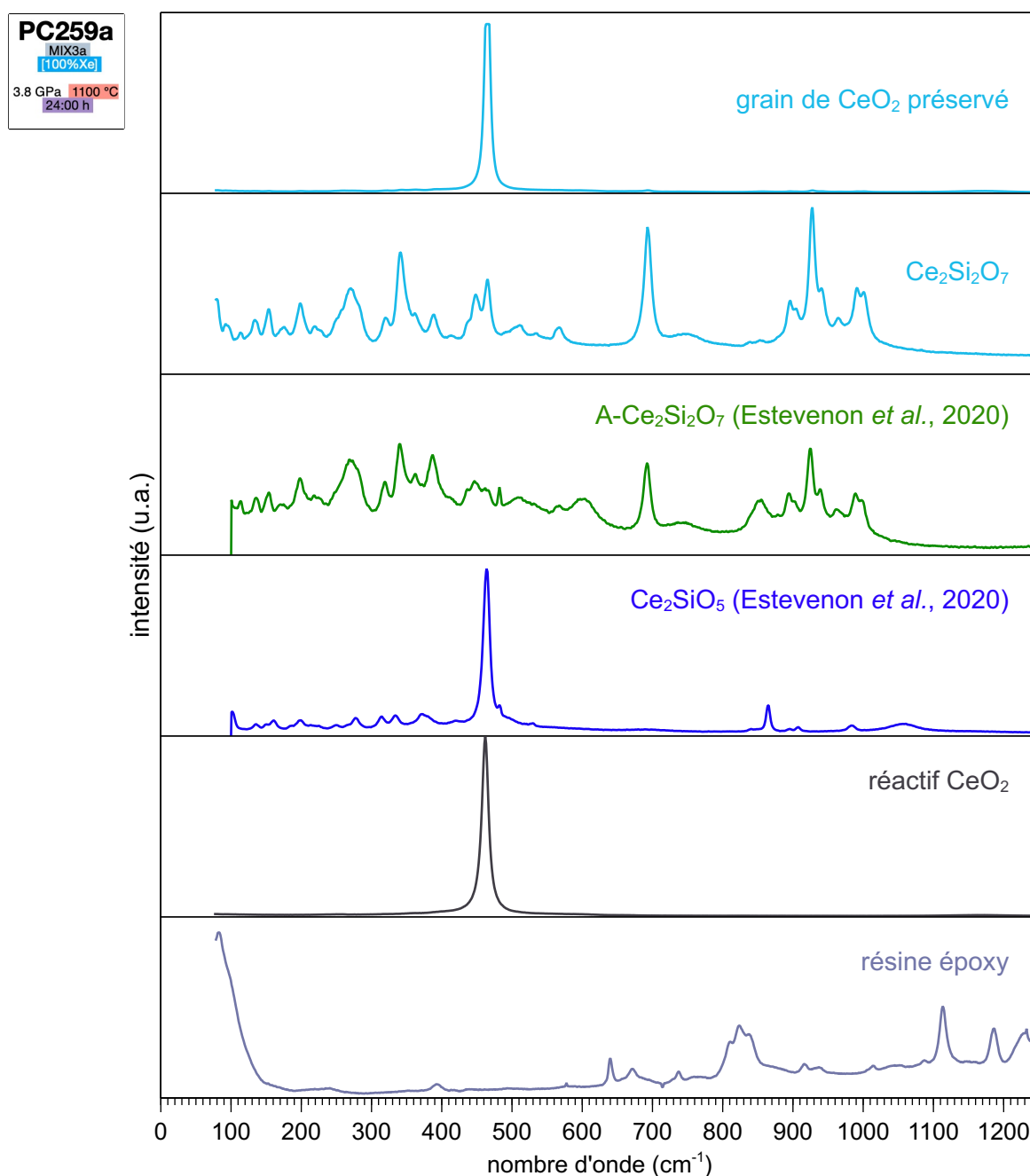


FIGURE A.22 – Spectres Raman du mélange $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ équimolaire homogénéisé (100% Xe, 1100 °C, PC259a) conservé à T_a . Comme pour l'homologue stocké à -80°C de cet échantillon (Figure 6.12 p.113), les phases CeO_2 et $\text{Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ sont identifiées. Le laser utilisé est de type $\text{Ar}_{(g)}$, $\lambda = 515 \text{ nm}$; $P = 120\text{mW}$.

Annexe B

Récapitulatif des synthèses

TABLEAU B.1 – Tableau des échantillons

échantillon	minéral	Xe (n%)	Kr (n%)	gaz	P (GPa)	T (°C)	t (hh:mm)
PC132	Pyroxene synthétique	100	–	100% Xe			
PC162	Ab/An + H ₂ O	100	–	100% Xe			
PC167a	sanidine collection UPMC	1	1	1% Xe,Kr-air	3.5	1100	24:00
PC167b	sanidine collection UPMC	1	1	1% Xe,Kr-air	3.5	1100	24:00
PC168a	sanidine Itrongay	1	1	1% Xe,Kr-N ₂	3.5	1100	24:00
PC168b	sanidine collection UPMC	1	1	1% Xe,Kr-air	3.5	1100	24:00
PC172a	sanidine collection UPMC	1	1	1% Xe,Kr-N ₂	3.5	1100	24:00
PC172b	sanidine Itrongay	1	1	1% Xe,Kr-air	3.5	1100	24:00
PC173a	olivine San Carlos	0.1	0.1	1‰ Xe,Kr-N ₂	3.5	1100	24:00
PC173b	olivine San Carlos	0.1	0.1	1‰ Xe,Kr-N ₂	3.5	1100	24:00
PC174a	olivine San Carlos	1	1	1% Xe,Kr-air	3.5	1100	24:00
PC174b	olivine San Carlos	1	1	1% Xe,Kr-air	3.5	1100	24:00
PC175a	sanidine Itrongay	0.1	0.1	1‰ Xe,Kr-N ₂	3.5	1100	24:00
PC175b	sanidine collection UPMC	1	1	1% Xe,Kr-air	3.5	1100	24:00
PC176a	sanidine collection UPMC	1	1	1% Xe,Kr-air	3.5	1100	24:00
PC176b	sanidine collection UPMC	100	–	100% Xe	3.5	1100	24:00
PC177a	sanidine Itrongay	1	1	1% Xe,Kr-N ₂	3.5	1100	24:00
PC177b	sanidine collection UPMC	1	1	1% Xe,Kr-N ₂	3.5	1100	24:00
PC179a	olivine San Carlos	100	–	100% Xe	3.5	1100	24:00
PC179b	sanidine collection UPMC	100	–	100% Xe	3.5	1100	24:00
PC180a	sanidine Itrongay	–	–	100% Ar	3.5	1100	24:00
PC180b	olivine San Carlos	–	–	100% Ar	3.5	1100	24:00
PC181a	sanidine collection UPMC	100	–	100% Xe	3.5	1100	20:00
PC181b	sanidine Itrongay	100	–	100% Xe	3.5	1100	20:00

Tableau B.1, suite

échantillon	minéral	Xe (n%)	Kr (n%)	gaz	P (GPa)	T (°C)	t (hh:mm)
PC184a	sanidine collection UPMC	100	–	100% Xe	3.5	1100	24:00
PC184b	olivine San Carlos	100	–	100% Xe	3.5	1100	24:00
PC189a	sanidine collection UPMC	100	–	100% Xe	3.5	1100	24:00
PC189b	sanidine collection UPMC	100	–	100% Xe	3.5	1100	24:00
PC198a	sanidine collection UPMC	1	1	1% Xe,Kr-air	3.5	1400	2:00
PC198b	sanidine collection UPMC	1	1	1% Xe,Kr-air	3.5	1400	2:00
PC207a	sanidine collection UPMC	1	1	1% Xe,Kr-air	3.5	800	72:00
PC207b	CeO2 + sanidine collection UPMC	100	–	100% Xe	3.5	800	72:00
PC208a	CeO2	100	–	100% Xe	3.5	1100	24:00
PC208b	CeO2	100	–	100% Xe	3.5	1100	24:00
PC209a	sanidine collection UPMC	1	1	1% Xe,Kr-air	3.5	1100	24:00
PC211a	sanidine collection UPMC	1	1	1% Xe,Kr-air	3.5	1100	24:00
PC211b	sanidine collection UPMC	1	1	1% Xe,Kr-air	3.5	1100	24:00
PC212a	sanidine collection UPMC	1	1	1% Xe,Kr-air	3.5	800	24:00
PC212b	sanidine collection UPMC	1	1	1% Xe,Kr-air	3.5	800	24:00
PC217a	olivine San Carlos	1	1	1% Xe,Kr-air	3.5	1100	24:00
PC217b	olivine San Carlos	1	1	1% Xe,Kr-air	3.5	1100	24:00
PC218a	sanidine collection UPMC	100	–	100% Xe	3.5	1100	168:00
PC218b	olivine San Carlos	100	–	100% Xe	3.5	1100	168:00
PC219a	olivine San Carlos	1	1	1% Xe,Kr-air	3.5	800	24:00
PC219a	olivine San Carlos	1	1	1% Xe,Kr-air	3.5	800	24:00
PC219b	olivine San Carlos	1	1	1% Xe,Kr-air	3.5	800	24:00
PC224a	sanidine collection UPMC	100	–	100% Xe	3.5	1100	3:26
PC224b	olivine San Carlos	100	–	100% Xe	3.5	1100	3:26
PC226a	sanidine collection UPMC	0.1	0.1	1‰ Xe,Kr-N ₂	3.5	1100	24:00
PC226b	sanidine Itrongay	0.1	0.1	1‰ Xe,Kr-N ₂	3.5	1100	24:00

Tableau B.1, suite et fin

échantillon	minéral	Xe (n%)	Kr (n%)	gaz	P (GPa)	T (°C)	t (hh:mm)
PC227a	Labradorite	1	1	1% Xe,Kr-air	1.25	800	24:00
PC227b	Labradorite	1	1	1% Xe,Kr-air	1.25	800	24:00
PC240a	Labradorite	1	1	1% Xe,Kr-air	1.25	800	36:00
PC240b	Labradorite	1	1	1% Xe,Kr-air	1.25	800	36:00
PC244a	sanidine collection UPMC	100	–	100% Xe	3.5	1100	0:30
PC244b	sanidine collection UPMC	100	–	100% Xe	3.5	1100	0:30
PC245a	Px(Mg ^{0.80} Fe ^{0.20} SiO ₃)	0.1	0.1	1‰ Xe,Kr-N ₂	3.5	1100	24:00
PC245b	sanidine collection UPMC	0.1	0.1	1‰ Xe,Kr-N ₂	3.5	1100	24:00
PC246a	sanidine collection UPMC	0.1	0.1	1‰ Xe,Kr-N ₂	3.5	1100	24:00
PC246b	sanidine collection UPMC	1	1	1% Xe,Kr-air	3.5	1100	24:00
PC247a	Px(Mg ^{0.80} Fe ^{0.20} SiO ₃)	0.1	0.1	1‰ Xe,Kr-N ₂	3.5	1200	24:00
PC247b	Px(Mg ^{0.94} Fe ^{0.06} SiO ₃)	0.1	0.1	1‰ Xe,Kr-N ₂	3.5	1200	24:00
PC248a	Opx (San Carlos batch)	0.1	0.1	1‰ Xe,Kr-N ₂	3.5	1200	24:00
PC248b	Cpx (San Carlos batch)	0.1	0.1	1‰ Xe,Kr-N ₂	3.5	1200	24:00
PC249a	Lherzolite (San Carlos batch)	0.1	0.1	1‰ Xe,Kr-N ₂	3.5	1200 → 700	5:00
PC249b	Lherzolite (San Carlos batch)	0.1	0.1	1‰ Xe,Kr-N ₂	3.5	1200 → 700	5:00
PC251b	Px(Mg ^{0.94} Fe ^{0.06} SiO ₃)	0.1	0.1	1‰ Xe,Kr-N ₂	3.5	1100	19:00
PC250b	Opx (San Carlos batch)	0.1	0.1	1‰ Xe,Kr-N ₂	3.5	1100	19:00
PC250a	Opx (San Carlos batch)	0.1	0.1	1‰ Xe,Kr-N ₂	3.5	1100	19:00
PC251a	Px(Mg ^{0.94} Fe ^{0.06} SiO ₃)	0.1	0.1	1‰ Xe,Kr-N ₂	3.5	1100	19:00

Annexe C

Equipements

C.1 Préparation des échantillons pour la microscopie électronique

Enrobage des échantillons dans des pastilles de résine époxy L'observation, l'identification et la quantification des éléments des échantillons nécessitent une surface plane. Ainsi, les fragments d'échantillon sont immobilisés en pastille de résine époxy, polis et métallisés au carbone.

Techniques pour la détermination de la distribution en taille des poudres

Dispersion de poudres Dans le but de déterminer la distribution en taille des principales poudres utilisées dans ce projet de recherche, des dépôts sur membrane ont été effectués. C'est avec l'aide de Fériel SKOURI-PANET, de l'IMPMC, que le protocole a été déterminé. Les poudres de sanidine collection UPMC, de sanidine Itrongay et de l'olivine San Carlos ont chacune été pesées, diluées dans une quantité d'eau V_1 introduite à la micropipette et agitées au mélangeur à vortex. Ensuite, une quantité de solution V_2 est prélevée et diluée dans 5 mL. L'ensemble est filtré sur membrane *MF-Millipore*[®] en esters de cellulose hydrophile de porosité 0,22 μm dans un entonnoir *Swinnex*[®].

Après séchage, la membrane supportant la dispersion est collée sur un disque adhésif conducteur, lui-même collé sur un support "stub" de microscopie électronique. Le Tableau C.1 répertorie les masses de poudre et les volumes d'eau utilisés pour les dépôts.

Poudre	masse de poudre (mg)	V_1 (μL)	V_2 (μL)
sanidine collection UPMC	2,8	300	50
sanidine Itrongay	2,1	750	75
olivine San Carlos	3,1	750	75

TABLEAU C.1 – Masses et volumes utilisés pour les dispersions de poudres en vue de leur observation par MEB. Les micrographies sont utilisées pour le comptage des grains et la détermination de leur diamètre de Feret avec le logiciel ImageJ (Schneider *et al.*, 2012) par une procédure automatique.

Traitement d'image Les images sont la plupart du temps exploitées brutes, c'est-à-dire sans en modifier les propriétés colorimétriques ou les soumettre à un traitement automatisé. C'est dans le seul cadre de la détermination des populations en taille des grains des poudres qu'un post-traitement est opéré avec le logiciel dédié du domaine public, *ImageJ* (Schneider *et al.*, 2012). Tout d'abord l'image est rognée et le seuil colorimétrique est ajusté pour en faire une image duochrome. La Figure C.1 montre le passage des images aux images traitées de la sorte pour la sanidine collection UPMC (C.1a vers C.1d), la sanidine Itrongay (C.1b vers C.1e) et l'olivine San Carlos (C.1c vers C.1f).

Les résultats du comptage de particules, notamment le diamètre de Feret des particules, sont tracées en histogramme avec le logiciel *Veusz* (voir Figure 3.2).

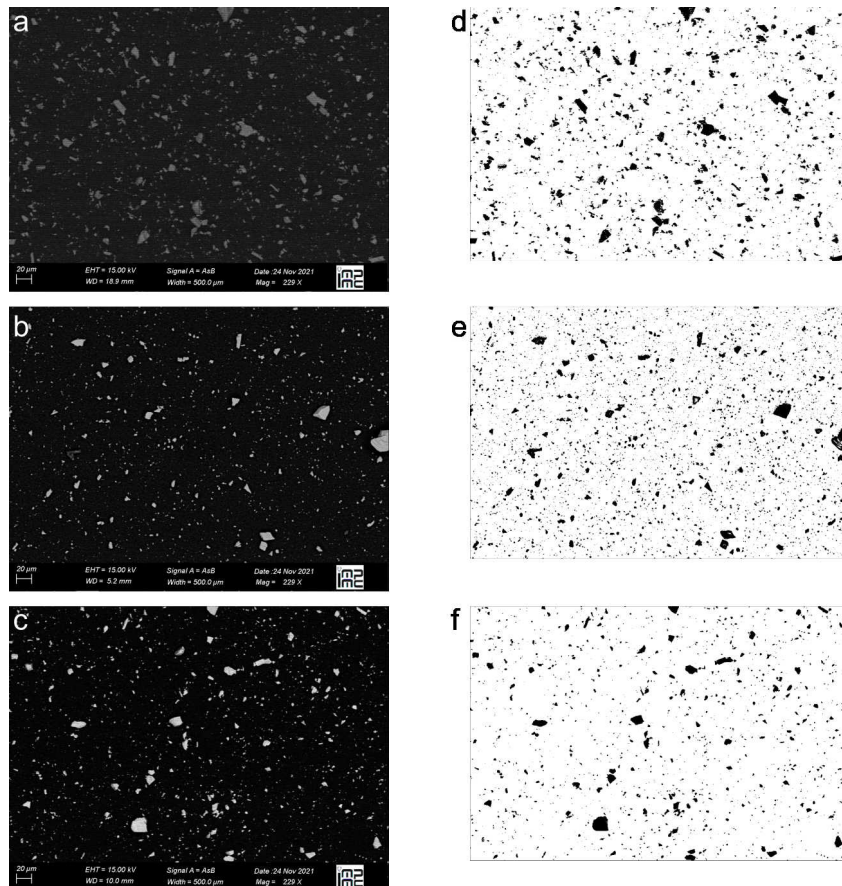


FIGURE C.1 – Images MEB en mode AsB de dépôts de poudres minérales sur membrane en esters de cellulose mixés de porosité $0,22 \mu\text{m}$. a. grains de sanidine collection UPMC, b. grains de sanidine Itrongay, c. grains d’olivine San Carlos. et d., e. et f. les mêmes images rognées puis ajustées en seuil colorimétrique en vue du comptage automatique des particules.

C.2 Détecteurs MEB

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'imagerie développée dans les années 1960. Le principe est de remplacer les particules traditionnellement responsables de la production d'images, les photons, par des particules de plus petite longueur d'onde, des électrons, accélérés sous tension contrôlée. Les images produites permettent de résoudre des objets de dimensions de l'ordre du nanomètre (nm). Pour comparaison, la lumière visible, produisant l'image par réflexion et diffusion en microscopie optique classique, permet de résoudre des objets de l'ordre de la centaine de μm . Dans le microscope électronique à balayage, le mouvement rectiligne du faisceau d'électron au dessus de l'échantillon aboutit à la production d'une image en deux dimensions.

Plusieurs détecteurs équipent les microscopes électroniques à balayage employés dans ce travail. Seuls les trois d'entre eux utilisés sont décrit en détail dans cette section.

Détecteur SE2

Les détecteurs SE2 sont dit de type Everhart-Thornley, du nom des deux physiciens ayant amélioré les performances des photomultiplicateurs classiques en les couplant avec un scintillateur dans les années 1960. Le montage est une suite d'objets optiques et électroniques placés entre l'échantillon et le détecteur.

Tout d'abord les électrons du faisceau heurtent l'échantillon. Ceci a pour effet, entre autres, de générer des électrons secondaires. Ces électrons secondaires sont donc émis par l'échantillon. L'orientation des éléments de relief de l'échantillon détermine le nombre d'électrons secondaires arrivant sur le détecteur. Une surface orientée vers le détecteur émettra beaucoup d'électrons secondaires en sa direction. Au contraire une surface orientée dans une direction orthogonale à son axe émettra peu d'électrons secondaires en sa direction.

A l'entrée du détecteur SE2 un scintillateur qui émet des photons lorsqu'il est heurté par des électrons. Les photons ainsi produits sont acheminés vers un photomultiplicateur qui, à l'inverse, convertit les photons en électrons par effet photoélectrique. Par cascade électronique, le photomultiplicateur produit plus d'un électron par photon. Le signal est amplifié. Une deuxième amplification électronique est opérée par une suite de dynodes. Au bout du trajet optique, une plaque de détection convertit les électrons incidents en intensité de courant électrique, en signal. Puis par balayage ces signaux accumulés produisent une image.

Détecteur AsB

Le détecteur AsB est un détecteur d'électrons rétrodiffusés sélectif en angle. Sur les images produites par ce détecteur, le contraste est dépendant du numéro atomique moyen de la zone imagée. En effet, les électrons rétrodiffusés sont des électrons provenant du faisceau incident d'électron, interagissant avec les noyaux atomiques du substrat de manière quasi-élastique et ré-émis dans une direction proche de leur direction incidente. De plus, les éléments chimiques lourds favorisent ce mécanisme et émettent plus d'électrons rétrodiffusés que les éléments légers. Ainsi, plus le numéro atomique moyen de la zone balayée est élevé, plus le détecteur AsB d'électrons.

Les électrons rétrodiffusés ont une énergie de l'ordre du keV. La photomultiplication n'est donc pas nécessaire. Le détecteur AsB convertit directement les électrons incidents en courant électrique transformable en signal par l'intermédiaire d'une diode de Schottky.

Détecteur EDX

Le détecteur EDX est un spectrophotomètre de rayons X à dispersion en énergie. Ce dernier établit un histogramme des rayons X émis par l'échantillon. La gamme d'énergie des rayons X va généralement de 0 à 30 keV, soit des longueurs d'ondes de l'ordre de 0,1 nm. Le nombre de subdivisions, de canaux, de mesure dépend du détecteur.

Les photons X auxquels nous nous intéressons ici sont ceux issus des transitions électroniques vers les orbitales internes. En effet, les électrons incidents interagissent avec les électrons des orbitales internes des éléments de la cible (le substrat), les éjectant parfois de leur orbitale. S'ensuit alors une transition électronique d'une orbitale supérieure vers cette orbitale de cœur. Ces transitions se nomment K, L et M lorsque la désexcitation remplit les couches de numéro quantique principal $n=1, 2$ et 3 , respectivement. L'énergie des orbitales de chaque élément chimique étant propres et discrètes, chaque pic d'émission correspond à une transition unique. Théoriquement, chaque pic est suffisamment fin pour être résolu indépendamment. Cependant, la résolution du détecteur est trop faible pour éviter le recouvrement de certains pics. Ainsi des analyses automatiques de décorrélation de pics sont nécessaires pour aboutir à une quantification fiable.

Dans les détecteurs EDX, les photons X sont directement convertis en signal électrique par l'intermédiaire d'un semi-conducteur.

C.3 Conditions et standards pour la microsonde de Castaing

Standard	albr	phn9	ortr	Fe ₂ O ₃	RbTiPO ₅	CuI
O	48,82	44,38	46,14	30,07	32,74	
Na	8,75	1,03	0,80			
Mg		10,10				
Al	10,25	1,06	9,90			
Si	32,13	25,68	30,06			
P					12,68	
K	0,02		12,40			
Ca		15,33				
Ti					19,60	
Cr		1,08				
Mn		0,06				
Fe	0,05	1,24		69,93		
Ni		0,04				
Cu						33,37
Rb					34,98	
I						66,63
Ba			0,70			

TABLEAU C.2 – Composition chimique des standards pour l'analyse à la microsonde de Castaing en pourcentage massique.

Elément	raie	standard	tension (kV)	courant (nA)	spec. n°	crist. diff.	I (cps.nA ⁻¹)
Na	K _α	albr	15	5	1	LTAP	116,7
Mg	K _α	phn9	15	5	1	LTAP	255,3
Si	K _α	phn9	15	5	4	TAP	343,3
Ca	K _α	phn9	15	5	5	LPET	246,1
Al	K _α	ortr	15	5	4	TAP	133,0
K	K _α	ortr	15	5	2	PET	68,1
Fe	K _α	Fe ₂ O ₃	15	5	3	LLIF	318,8
Rb	L _α	RbTiPO	15	40	1	LTAP	188,9
Rb	L _α	RbTiPO	15	40	4	TAP	573,0
I	L _α	CuI	15	40	2	PET	174,3
I	L _α	CuI	15	40	5	LPET	497,2

TABLEAU C.3 – Conditions de mesures des standards en analyse à la microsonde de Castaing. Le voltage et le courant indiqués sont ceux de la colonne dédiée à la génération du faisceau d'électrons. *spec.* indique le numéro du spectromètre. *crist. diff.* indique le type de cristal utilisé pour diffractée les rayons X émis par l'échantillon.

Elément	Z	énergie de la transition (eV)	longueur d'onde de la transition (nm)	transition
Na	11	1041,0	1,192	K _α
Mg	12	1253,7	0,990	K _α
Al	13	1486,7	0,835	K _α
Si	14	1740,0	0,713	K _α
K	19	3313,9	0,374	K _α
Ca	20	3691,7	0,336	K _α
Fe	26	6404,0	0,194	K _α
Kr	36	1632,4	0,760	L _α
Rb	37	1743,4	0,712	L _α
I	53	4114,4	0,302	L _α
Xe	54	4303,2	0,288	L _α

TABLEAU C.4 – Transitions électroniques recherchées pour la calibration et énergie associée. Source, NIST database.

C.4 Données et protocoles pour la spectrométrie de masse

Isotope ${}^i\text{Xe}$	124	126	128	129	130	131	132	134	136
	Données issues de Basford <i>et al.</i> (1973)								
abondance relative (%)	0,0951	0,0887	1,9188	26,4368	4,0698	21,2151	26,8885	10,4301	8,8571
erreur (%)	0,00030	0,00046	0,0024	0,032	0,0032	0,030	0,032	0,016	0,011
	Données issues de Valkiers <i>et al.</i> (1998)								
abondance relative (%)	0,0952	0,0890	1,9102	26,4006	4,0710	21,2324	26,9086	10,4357	8,8573
erreur (%)	0,00030	0,00020	0,00080	0,0082	0,0013	0,003	0,0033	0,0021	0,0044

TABLEAU C.5 – Abondance relative des neuf isotopes stables du Xe dans l'air.

Isotope ^{1}Xe	124	126	128	129	130	131	132	134	136
	Données issues de Basford <i>et al.</i> (1973)								
124	1,0000	0,9330	20,1753	277,9757	42,7933	223,0704	282,7255	109,6692	93,1298
126	1,0718	1,0000	21,6242	297,9394	45,8667	239,0909	303,0303	117,5455	99,8182
128	0,0496	0,0462	1,0000	13,7780	2,1211	11,0566	14,0135	5,4358	4,6160
129	0,0036	0,0034	0,0726	1,0000	0,1539	0,8025	1,0171	0,3945	0,3350
130	0,0234	0,0218	0,4715	6,4958	1,0000	5,2127	6,6068	2,5628	2,1763
131	0,0045	0,0042	0,0904	1,2461	0,1918	1,0000	1,2674	0,4916	0,4175
132	0,0035	0,0033	0,0714	0,9832	0,1514	0,7890	1,0000	0,3879	0,3294
134	0,0091	0,0085	0,1840	2,5347	0,3902	2,0340	2,5780	1,0000	0,8492
136	0,0107	0,0100	0,2166	2,9848	0,4595	2,3953	3,0358	1,1776	1,0000
	Données issues de Valkiers <i>et al.</i> (1998)								
124	1,0000	0,9349	20,0651	277,3172	42,7626	223,0294	282,6534	109,6187	93,0389
126	1,0697	1,0000	21,4629	296,6360	45,7416	238,5663	302,3438	117,2551	99,5202
128	0,0498	0,0466	1,0000	13,8209	2,1312	11,1153	14,0868	5,4631	4,6368
129	0,0036	0,0034	0,0724	1,0000	0,1542	0,8042	1,0192	0,3953	0,3355
130	0,0234	0,0219	0,4692	6,4850	1,0000	5,2155	6,6098	2,5634	2,1757
131	0,0045	0,0042	0,0900	1,2434	0,1917	1,0000	1,2673	0,4915	0,4172
132	0,0035	0,0033	0,0710	0,9811	0,1513	0,7891	1,0000	0,3878	0,3292
134	0,0091	0,0085	0,1830	2,5298	0,3901	2,0346	2,5785	1,0000	0,8487
136	0,0107	0,0100	0,2157	2,9807	0,4596	2,3972	3,0380	1,1782	1,0000

TABLEAU C.6 – Rapports isotopiques du Xe dans l'air.

Isotope ${}^1\text{Kr}$	78	80	82	83	84	86
	Données issues de Aregbe <i>et al.</i> (1996)					
Abondance relative (%)	0,3535	2,2809	11,5830	11,4953	56,9889	17,2984
Incertitude (1σ)	0,0074	0,0296	0,0861	0,0370	0,0000	0,0473

TABLEAU C.7 – Abondance relative des six isotopes stables du Kr dans l'air.

Isotope ${}^1\text{Kr}$	78	80	82	83	84	86
	Données issues de Aregbe <i>et al.</i> (1996)					
78	1,0000	6,4520	32,7655	32,5174	161,2071	48,9326
80	0,1550	1,0000	5,0784	5,0399	24,9857	7,5841
82	0,0305	0,0305	0,0305	0,0305	0,0305	0,0305
83	0,0308	0,1984	1,0076	1,0000	4,9576	1,5048
84	0,0062	0,0400	0,2033	0,2017	1,0000	0,3035
86	0,0204	0,1319	0,6696	0,6645	3,2945	1,0000

TABLEAU C.8 – Rapports isotopiques du Kr dans l'air.

Annexe D

Géologie, données chimiques, physiques et cosmologiques

Objet	^{20}Ne	^{36}Ar	^{84}Kr	^{130}Xe	Source
Vent solaire (VS)	$8,40 \cdot 10^{-5}$	$2,15 \cdot 10^{-6}$	$8,72 \cdot 10^{-10}$	$6,42 \cdot 10^{-12}$	Dauphas et Morbidelli (2014)
atmosphère terrestre	$4,87 \cdot 10^{-13}$	$9,29 \cdot 10^{-13}$	$1,92 \cdot 10^{-14}$	$1,05 \cdot 10^{-16}$	Dauphas et Morbidelli (2014)
atmosphère martienne	$7,90 \cdot 10^{-16}$	$8,10 \cdot 10^{-15}$	$1,80 \cdot 10^{-16}$	$1,30 \cdot 10^{-18}$	Dauphas et Morbidelli (2014)
chondrites carbonées type I (CIs)	$1,64 \cdot 10^{-11}$	$4,33 \cdot 10^{-11}$	$4,78 \cdot 10^{-13}$	$6,47 \cdot 10^{-14}$	Dauphas et Morbidelli (2014)
chondrites à enstatite (CEs)	$3,23 \cdot 10^{-12}$	$7,71 \cdot 10^{-12}$	$3,93 \cdot 10^{-14}$	$2,31 \cdot 10^{-15}$	Crabb et Anders (1981)

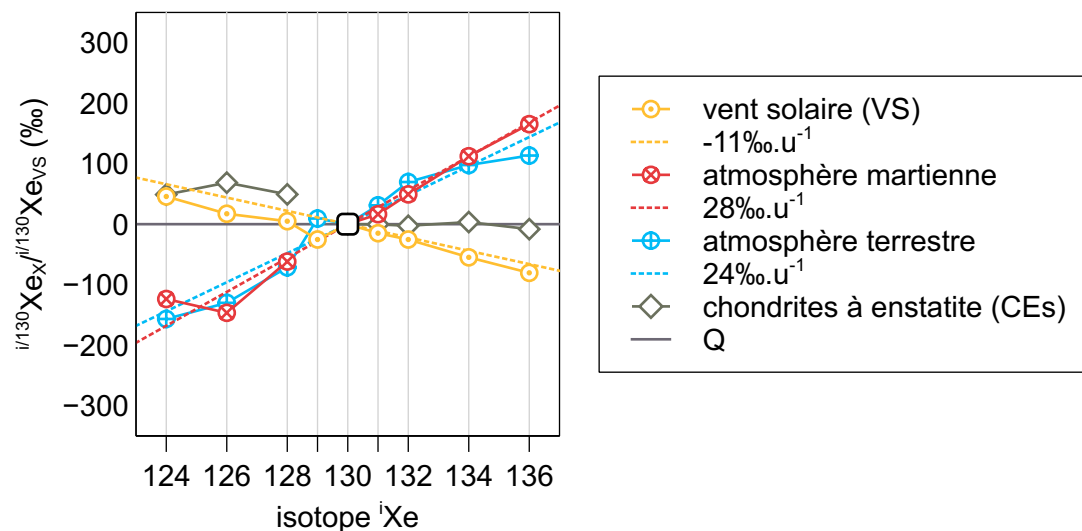
TABLEAU D.1 – Abondance élémentaire de quatre isotopes de gaz nobles, exprimés en concentration molaire (mol.g^{-1}) dans différents objets du système solaire.

Objet	^{20}Ne	^{36}Ar	^{84}Kr	^{130}Xe	Source
Vent solaire (VS)	1	1	1	1	Dauphas et Morbidelli (2014)
atmosphère terrestre	$5,80 \cdot 10^{-9}$	$4,32 \cdot 10^{-7}$	$2,20 \cdot 10^{-5}$	$1,64 \cdot 10^{-5}$	Dauphas et Morbidelli (2014)
atmosphère martienne	$9,40 \cdot 10^{-12}$	$3,77 \cdot 10^{-9}$	$2,06 \cdot 10^{-7}$	$2,02 \cdot 10^{-7}$	Dauphas et Morbidelli (2014)
chondrites carbonées type I (CIs)	$1,95 \cdot 10^{-7}$	$2,01 \cdot 10^{-5}$	$5,48 \cdot 10^{-4}$	$1,01 \cdot 10^{-2}$	Dauphas et Morbidelli (2014)
chondrites à enstatite (CEs)	$3,85 \cdot 10^{-8}$	$3,59 \cdot 10^{-6}$	$4,51 \cdot 10^{-5}$	$3,59 \cdot 10^{-4}$	Crabb et Anders (1981)

TABLEAU D.2 – Abondance élémentaire de quatre isotopes de gaz nobles normalisée au vent solaire (VS), exprimés en concentration molaire (mol.g^{-1}) dans différents objets du système solaire.

Objet	$^{124}/^{130}\text{Xe}$	$^{126}/^{130}\text{Xe}$	$^{128}/^{130}\text{Xe}$	$^{129}/^{130}\text{Xe}$	$^{131}/^{130}\text{Xe}$	$^{132}/^{130}\text{Xe}$	$^{134}/^{130}\text{Xe}$	$^{136}/^{130}\text{Xe}$
vent solaire (VS)	0,029	0,025	0,510	6,273	4,980	6,020	2,207	1,797
atmosphère martienne	0,0246	0,0214	0,4763	15,5541	5,1387	6,4809	2,5969	2,2774
atmosphère terrestre	0,0237	0,0218	0,4715	6,4960	5,2130	6,6070	2,5630	2,176
phase Q	0,0281	0,0251	0,5077	6,4361	5,0556	6,1767	2,3348	1,954
chondrites à enstatite (CEs)	0,0295	0,0268	0,5327	31,7316	5,0538	6,1605	2,3429	1,938

TABLEAU D.3 – Rapports isotopiques du Xe dans le vent solaire (Dauphas et Morbidelli, 2014), l’atmosphère martienne (Swindle *et al.*, 1986 ; Pepin, 1991 ; Swindle, 2002), l’atmosphère terrestre (Ozima et Podosek, 2001), la phase Q (Busemann *et al.*, 2000 ; Wieler *et al.*, 1992) et les chondrites à enstatite (Crabb et Anders, 1981). Le rapport $^{130}/^{130}\text{Xe}$ est égal à 1 dans tous les cas.



Objet	$^{124}/^{130}\text{Xe}$	$^{126}/^{130}\text{Xe}$	$^{128}/^{130}\text{Xe}$	$^{129}/^{130}\text{Xe}$	$^{131}/^{130}\text{Xe}$	$^{132}/^{130}\text{Xe}$	$^{134}/^{130}\text{Xe}$	$^{136}/^{130}\text{Xe}$
vent solaire (VS)	45,7673	17,2125	4,8830	-25,3371	-14,9517	-25,3620	-54,8124	-80,4346
atmosphère martienne	-123,699	-146,527	-61,798	1416,709	16,437	49,255	112,265	165,323
atmosphère terrestre	-156,697	-130,042	-71,340	9,311	31,136	69,673	97,751	113,446
phase Q	0	0	0	0	0	0	0	0
chondrites à enstatite (CEs)	48,925	68,644	49,268	3930,269	-0,358	-2,612	3,480	-8,245

TABLEAU D.4 – $\delta(\text{Xe})$ exprimé en ‰ normalisé au ^{130}Xe dans le vent solaire (Dauphas et Morbidelli, 2014), l'atmosphère martienne (Swindle *et al.*, 1986 ; Pepin, 1991 ; Swindle, 2002), l'atmosphère terrestre (Ozima et Podosek, 2001) et les chondrites à enstatite (Crabb et Anders, 1981) normalisé à la phase Q (Busemann *et al.*, 2000 ; Wieler *et al.*, 1992).

Phase Q

Météorite	$^{20}/^{22}\text{Ne}$	$^{21}/^{22}\text{Ne}$	$^{38}/^{36}\text{Ar}$	Plus bas $^{40}/^{36}\text{Ar}$
Allende	10,70	$\leq 0,0318$	0,1890	3,952
\pm	0,15	—	0,0007	0,016
Chainpur	10,60	0,0294	0,1862	3,964
\pm	0,06	—	0,0003	0,014
Cold Bokkeveld	10,05	0,0291	0,1862	3,901
\pm	0,05	0,0016	0,0014	0,007
Dimmitt	10,75	0,0294	—	—
\pm	—	—	—	—
Grosnaja	10,66	$\leq 0,0314$	0,1866	3,940
\pm	0,04	0,0004	0,0003	0,011
Isna	10,07-10,62	$\leq 0,0321$	0,1855	3,947
\pm	—	0,0003	0,0003	0,007
Lancé	10,17	0,0294	0,1873	3,939
\pm	0,03	—	0,0014	0,013
Murchison	10,70	0,0294	0,1890	3,928
\pm	0,20	0,0010	0,0007	0,011
Moyenne	10,52	0,02934	0,1871	—
2σ	0,57	0,00027	0,0027	—

TABLEAU D.5 – Analyse du Ne et de l'Ar dans la phase Q dans un jeu de huit chondrites carbonées. Données extraites de Busemann *et al.* (2000). Les données pour Murchinson et Allende proviennent de Wieler *et al.* (1992).

Météorite	$^{78}/^{84}\text{Kr}$	$^{80}/^{84}\text{Kr}$	$^{82}/^{84}\text{Kr}$	$^{83}/^{84}\text{Kr}$	$^{86}/^{84}\text{Kr}$
Allende	0,00621	0,03952	0,2015	0,2017	0,3099
\pm	0,00007	0,00016	0,0010	0,0009	0,0012
Chainpur	0,00611	0,03964	0,2023	0,2019	0,3092
\pm	0,00004	0,00014	0,0005	0,0005	0,0007
Cold Bokkeveld	0,00595	0,03901	0,2010	0,2010	0,3081
\pm	0,00002	0,00007	0,0004	0,0011	0,0005
Dimmitt	0,00590	0,03923	0,2024	0,2019	0,3096
\pm	0,00040	0,00008	0,0004	0,0004	0,0006
Grosnaja	0,00600	0,03940	0,2016	0,2015	0,3092
\pm	0,00003	0,00011	0,0006	0,0005	0,0009
Isna	0,00604	0,03947	0,2015	0,2017	0,3077
\pm	0,00002	0,00007	0,0004	0,0004	0,0005
Lancé	0,00595	0,03939	0,2026	0,2032	0,3122
\pm	0,00003	0,00013	0,0005	0,0006	0,0008
Murchison	0,00611	0,03928	0,2013	0,2019	0,3103
\pm	0,00007	0,00011	0,0005	0,0004	0,0004
Moyenne	0,00603	0,03937	0,2018	0,2019	0,3095
2σ	0,00021	0,00039	0,0012	0,0012	0,0028

TABLEAU D.6 – Analyse du Kr dans la phase Q dans un jeu de huit chondrites carbonées. Données extraites de Busemann *et al.* (2000). Les données pour Murchinson et Allende proviennent de Wieler *et al.* (1992).

Météorite	$^{124}/^{130}\text{Xe}$	$^{126}/^{130}\text{Xe}$	$^{128}/^{130}\text{Xe}$	$^{129}/^{130}\text{Xe}$	$^{131}/^{130}\text{Xe}$	$^{132}/^{130}\text{Xe}$	$^{134}/^{130}\text{Xe}$	$^{136}/^{130}\text{Xe}$	penne ($\%_{\text{u.u}^{-1}}$)
Allende (Wieler et al. ,1992)	0,0286	0,0250	0,5077	6,5765	5,0461	6,1463	2,3399	1,9570	
±	0,0030	0,0030	0,040	—	0,40	0,0037	0,10	0,11	
$\delta(\text{Xe})_{\text{Allende}/\text{Terre}}$	206	145	77	12	-32	-70	-87	-101	-27,2
Chainpur	0,0280	0,0253	0,5078	6,4867	5,0900	6,2073	2,3327	1,9696	
±	0,0020	0,0020	0,020	0,30	0,20	0,0025	0,12	0,080	
$\delta(\text{Xe})_{\text{Chainpur}/\text{Terre}}$	181	162	77	-1	-24	-60	-90	-95	-26,0
Cold Bokkeveld	0,0275	0,0244	0,5083	6,4494	5,0788	6,2073	2,3209	1,9534	
±	0,0013	0,0012	0,018	0,20	0,16	0,0019	0,080	0,070	
$\delta(\text{Xe})_{\text{ColdBokkeveld}/\text{Terre}}$	159	121	78	-7	-26	-60	-94	-102	-23,9
Dimmitt	0,0280	0,0254	0,5074	6,4790	5,0495	6,1881	2,3348	1,9493	
±	0,0030	0,0020	0,030	0,40	0,30	0,0031	0,14	0,13	
$\delta(\text{Xe})_{\text{Dimmitt}/\text{Terre}}$	180	167	76	-3	-31	-63	-89	-104	-26,6
Grosnaja	0,0281	0,0252	0,5059	6,4582	5,0464	6,1920	2,3276	1,9399	
±	0,0020	0,0020	0,020	0,20	0,20	0,0025	0,11	0,11	
$\delta(\text{Xe})_{\text{Grosnaja}/\text{Terre}}$	186	156	73	-6	-32	-63	-92	-108	-26,8
Isna	0,0283	0,0251	—	6,5118	5,0651	6,1958	2,3358	1,9511	
±	0,0017	0,0012	—	—	0,11	0,0019	0,070	0,070	
$\delta(\text{Xe})_{\text{Isna}/\text{Terre}}$	192	150	—	2	-28	-62	-89	-103	-26,5
Lancé	0,0281	0,0248	0,5085	6,3293	5,0183	6,0976	2,3366	1,9518	
±	0,0020	0,0020	0,030	0,50	0,30	0,0037	0,13	0,15	
$\delta(\text{Xe})_{\text{Lancé}/\text{Terre}}$	186	136	79	-26	-37	-77	-88	-103	-25,9
Murchison (Wieler et al. ,1992)	0,0283	0,0252	0,5092	6,3872	5,0493	6,1652	2,3422	1,9587	
±	0,0060	0,0040	0,030	0,50	0,30	0,0049	0,14	0,15	
$\delta(\text{Xe})_{\text{Murchison}/\text{Terre}}$	194	157	80	-17	-31	-67	-86	-100	-26,7
Terre (Basford <i>et al.</i> , 1973)	0,0234	0,0218	0,472	6,50	5,21	6,607	2,56	2,18	
$\overline{\delta(\text{Xe})}_{\text{Q}/\text{Terre}}$	186	149	77	-6	-30	-65	-89	-102	-27,2

TABLEAU D.7 – Analyse du Xe dans la phase Q dans un jeu de huit chondrites carbonées. Données extraites de Busemann *et al.* (2000). Les données pour Murchinson et Allende proviennent de Wieler *et al.* (1992). Tout comme dans l'article de BUSEMANN *et al.*, le rapport $^{128}\text{Xe}/^{130}\text{Xe}$ d'Isna n'est pas pris en compte dans la moyenne.

Chondrites à enstatite

Chondrite CE	^{22}Ne (mol.g $^{-1}$)	$^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$	$^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$	^{36}Ar (mol.g $^{-1}$)	$^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$
Atlanta	$5,53.10^{-12}$	0,854	0,927	$3,44.10^{-12}$	0,26
±	–	0,028	0,020	–	–
Béthune I	$3,30.10^{-13}$	1,04	0,767	$4,11.10^{-13}$	0,248
±	–	0,61	0,038	–	0,012
Béthune II	$2,68.10^{-13}$	0,83	0,805	$7,59.10^{-14}$	0,334
±	–	0,54	0,036	–	0,011
Daniel's Kuil	$4,82.10^{-12}$	0,836	0,910	$8,80.10^{-12}$	0,244
±	–	0,014	0,015	–	0,034
Happy Canyon I	$3,58.10^{-12}$	0,824	0,854	$7,46.10^{-13}$	0,34
±	–	0,020	0,016	–	0,06
Happy Canyon II	$4,28.10^{-12}$	0,784	0,836	$5,22.10^{-13}$	0,46
±	–	0,094	0,011	–	0,20
Indarch	$2,07.10^{-12}$	1,01	0,859	$2,80.10^{-12}$	0,250
±	–	0,11	0,021	–	0,064
Jajh de Kot Lalu	$6,24.10^{-12}$	0,819	0,880	$8,08.10^{-12}$	0,246
±	–	0,076	0,011	–	0,026
Khairpur	$5,89.10^{-12}$	0,900	0,915	$1,25.10^{-11}$	0,22
±	–	0,020	0,014	–	0,09
NorthWest Forrest	$4,73.10^{-12}$	0,911	0,867	$2,83.10^{-11}$	0,191
±	–	0,036	0,011	–	0,035
Pillistfer	$1,17.10^{-12}$	0,93	0,936	$1,29.10^{-11}$	0,190
±	–	0,34	0,028	–	0,035
South Oman	$4,82.10^{-13}$	2,70	0,643	$3,42.10^{-10}$	0,183
±	–	0,09	0,029	–	0,035
St. Sauveur	$3,14.10^{-12}$	0,911	0,881	$4,06.10^{-12}$	0,26
±	–	0,019	0,011	–	0,06
Yilmia	$6,60.10^{-12}$	0,858	0,889	$1,76.10^{-11}$	0,21
±	–	0,031	0,019	–	0,07
Moyenne	$3,5.10^{-12}$	0,89	0,85	$0,3.10^{-10}$	0,26
2σ	$4,6.10^{-12}$	0,15	0,15	$1,8.10^{-10}$	0,15

TABLEAU D.8 – Analyse du Ne et de l'Ar dans un jeu de quatorze ECs. Données extraites de Crabb et Anders (1981). L'abondance élémentaire en ^{36}Ar de la chondrite South Oman n'est pas prise en compte dans le calcul de la moyenne ni pour celui du rapport $r_{20/22}\text{Ne}$.

Chondrite CE	^{84}Kr (mol.g $^{-1}$)	$^{78}/^{84}\text{Kr}$	$^{80}/^{84}\text{Kr}$	$^{82}/^{84}\text{Kr}$	$^{83}/^{84}\text{Kr}$	$^{86}/^{84}\text{Kr}$
Atlanta	$5,68.10^{-14}$	–	0,0564	0,2166	0,2054	0,2930
±	–	–	0,0016	0,0035	0,0028	0,0042
Béthune I	$1,63.10^{-14}$	–	0,0422	0,2045	0,2061	0,3040
±	–	–	0,0022	0,0040	0,0040	0,0035
Béthune II	$2,69.10^{-15}$	–	0,0415	0,2036	0,2042	0,2994
±	–	–	0,0055	0,0081	0,0036	0,0050
Daniel's Kuil	$2,61.10^{-14}$	0,0073	0,0753	0,2164	0,2052	0,3077
±	–	0,0012	0,0013	0,0013	0,0022	0,0021
Happy Canyon I	$1,24.10^{-14}$	0,0078	0,0447	0,2095	0,2073	0,3040
±	–	0,0020	0,0008	0,0021	0,0022	0,0021
Happy Canyon II	$6,35.10^{-15}$	–	0,0505	0,2150	0,2129	0,3038
±	–	–	0,0043	0,0079	0,0036	0,0058
Indarch	$4,42.10^{-14}$	–	0,0520	0,2084	0,2002	0,3047
±	–	–	0,0015	0,0017	0,0021	0,0019
Jajh de Kot Lalu	$3,24.10^{-14}$	–	0,0541	0,2091	0,2050	0,3076
±	–	–	0,0014	0,0025	0,0033	0,0028
Khairpur	$4,10.10^{-14}$	0,00688	0,0646	0,2152	0,2059	0,3050
±	–	0,00065	0,0010	0,0013	0,0016	0,0017
NorthWest Forrest	$1,47.10^{-13}$	0,00705	0,04325	0,2039	0,2022	0,3061
±	–	0,00030	0,00044	0,0009	0,0010	0,0018
Pillistfer	$5,41.10^{-14}$	–	0,0541	0,2062	0,2009	0,3010
±	–	–	0,0011	0,0024	0,0015	0,0027
South Oman	$7,61.10^{-13}$	0,00634	0,04050	0,2045	0,2027	0,3073
±	–	0,00016	0,00029	0,0009	0,0007	0,0017
St. Sauveur	$2,04.10^{-14}$	0,0070	0,1027	0,2249	0,2053	0,3040
±	–	0,0013	0,0021	0,0023	0,0019	0,0022
Yilmia	$5,10.10^{-14}$	–	0,0681	0,2177	0,2029	0,3036
±	–	–	0,0016	0,0030	0,0030	0,0025
Moyenne	$0,9.10^{-13}$	0,0071	0,056	0,211	0,2047	0,3037
2σ	$5,9.10^{-13}$	0,0010	0,034	0,013	0,0063	0,0077

TABLEAU D.9 – Analyse du Kr dans un jeu de quatorze ECs. Données extraites de Crabb et Anders (1981). L'abondance élémentaire en ^{84}Kr de la chondrite South Oman n'est pas prise en compte dans le calcul de la moyenne.

Chondrite CE	^{130}Xe (mol.g $^{-1}$)	$^{124}/^{130}\text{Xe}$	$^{126}/^{130}\text{Xe}$	$^{128}/^{130}\text{Xe}$	$^{129}/^{130}\text{Xe}$	$^{131}/^{130}\text{Xe}$	$^{132}/^{130}\text{Xe}$	$^{134}/^{130}\text{Xe}$	$^{136}/^{130}\text{Xe}$
Atlanta	$9,37.10^{-16}$	0,02924	0,02684	0,553	16,46	5,120	6,3291	2,3930	1,9241
±	–	0,00013	0,00030	0,021	0,07	0,009	0,0035	0,0044	0,0035
Béthune I	$5,83.10^{-16}$	0,02517	0,02423	0,4909	11,562	5,066	6,2461	2,4428	2,0269
±	–	0,00044	0,00055	0,0033	0,044	0,007	0,0025	0,0051	0,0042
Béthune II	$8,36.10^{-17}$	0,03316	0,02839	0,542	15,48	5,297	6,452	2,4348	2,0194
±	–	0,00074	0,00190	0,010	0,12	0,020	0,007	0,0060	0,0060
Daniel's Kuil	$1,44.10^{-15}$	0,02741	0,02685	0,5800	31,45	5,0448	6,1312	2,3366	1,9583
±	–	0,00024	0,00019	0,0013	0,22	0,0063	0,0018	0,0031	0,0019
Happy Canyon I	$3,95.10^{-16}$	0,02934	0,02817	0,5043	45,94	5,043	6,1501	2,3303	1,9090
±	$0,66.10^{-16}$	0,00036	0,00027	0,0014	0,92	0,008	0,0035	0,0030	0,0040
Happy Canyon II	$7,95.10^{-16}$	0,03156	0,02863	0,5293	58,79	5,012	6,1050	2,3394	1,9200
±	–	0,00024	0,00053	0,0026	0,29	0,007	0,0040	0,0062	0,0048
Indarch	$6,33.10^{-15}$	0,02723	0,02489	0,5065	21,598	5,0104	6,1463	2,3639	1,9871
±	–	0,00010	0,00012	0,0013	0,028	0,0057	0,0013	0,0030	0,0024
Jajh de Kot Lalu	$2,94.10^{-15}$	0,02945	0,02693	0,5177	41,93	4,9292	5,9988	2,2921	1,8926
±	–	0,00010	0,00021	0,0016	0,08	0,0051	0,0021	0,0040	0,0037
Khairpur	$2,70.10^{-15}$	0,03011	0,02709	0,5499	16,32	5,0634	6,1576	2,3060	1,9236
±	–	0,00015	0,00012	0,0010	0,05	0,0043	0,0012	0,0020	0,0019
NorthWest Forrest	$7,06.10^{-15}$	0,02772	0,02512	0,5099	12,946	5,0421	6,1881	2,3639	1,9610
±	–	0,00009	0,00006	0,0006	0,012	0,0043	0,0013	0,0025	0,0021
Pillistfer	$3,35.10^{-15}$	0,03356	0,02567	0,5202	16,002	5,012	6,1125	2,3240	1,9205
±	–	0,00050	0,00021	0,0015	0,026	0,008	0,0020	0,0035	0,0030
South Oman	$2,13.10^{-14}$	0,02971	0,02620	0,5112	8,28	5,0340	6,0643	2,2832	1,8769
±	–	0,00016	0,00014	0,0008	0,01	0,0034	0,0010	0,0025	0,0020
St. Sauveur	$1,45.10^{-15}$	0,02898	0,02694	0,5814	112,82	5,111	6,1652	2,3557	1,9716
±	–	0,00021	0,00024	0,0011	0,70	0,007	0,0025	0,0031	0,0023
Yilmia	$1,92.10^{-15}$	0,03085	0,03018	0,5665	30,85	4,9909	6,0976	2,2872	1,8854
±	–	0,00013	0,00024	0,0017	0,09	0,0045	0,0020	0,0039	0,0028
Moyenne	$0,3.10^{-14}$	0,0295	0,0269	0,533	31	5,06	6,17	2,35	1,941
2σ	$1,1.10^{-14}$	0,0046	0,0032	0,059	55	0,17	0,23	0,10	0,095

TABLEAU D.10 – Analyse du Xe dans un jeu de quatorze ECs. Données extraites de Crabb et Anders (1981). L'abondance élémentaire en ^{130}Xe de la chondrite South Oman n'est pas prise en compte dans le calcul de la moyenne.

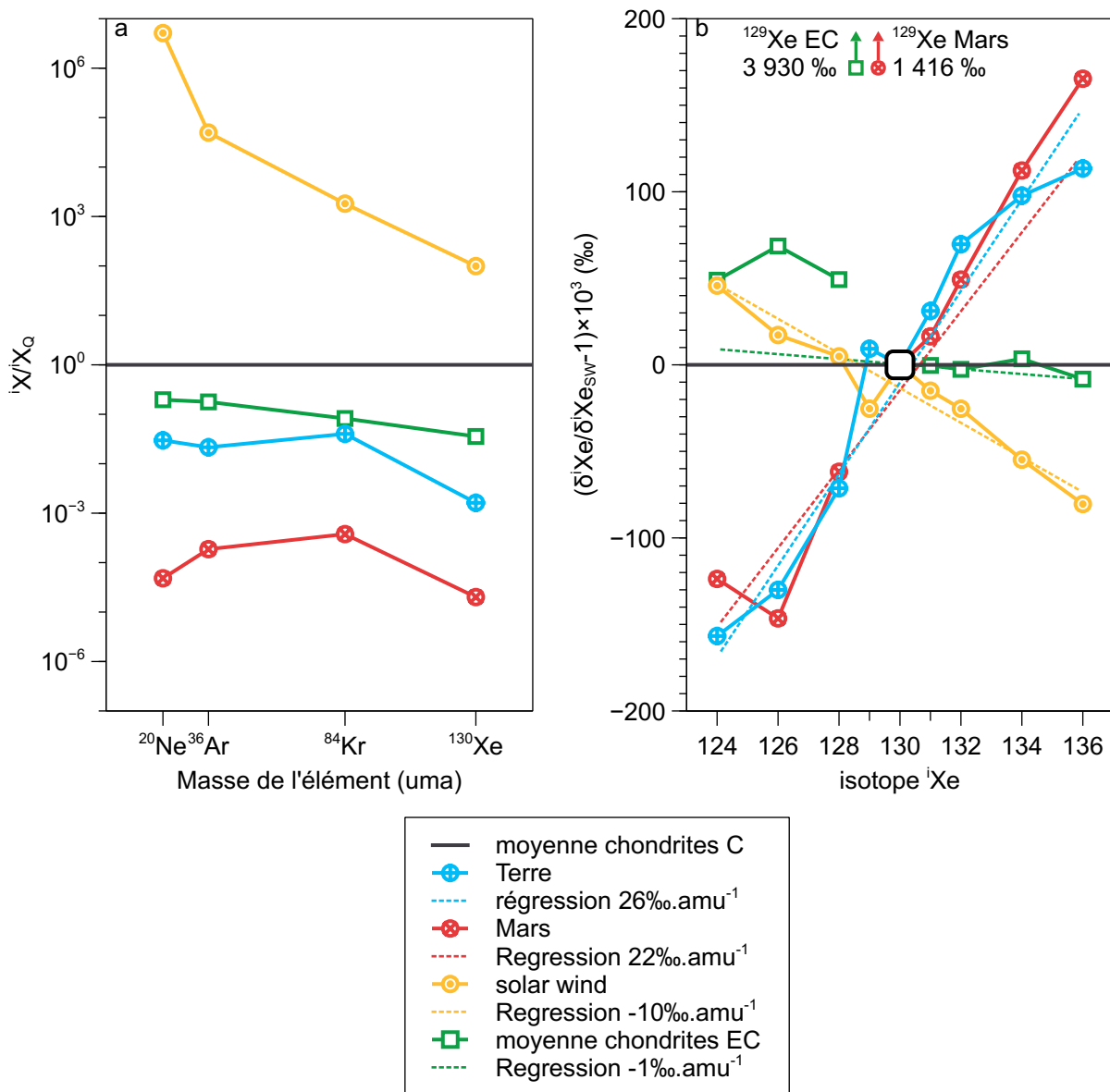


FIGURE D.1 – Paradoxe du Xe, a. abondance élémentaire des gaz nobles dans les atmosphères terrestre (Dauphas et Morbidelli, 2014), martienne (Dauphas et Morbidelli, 2014), les moyennes des chondrites ECs (Crabb et Anders, 1981) et du VS (Pepin *et al.*, 1995 ; Wieler, 2002 ; Dauphas et Morbidelli, 2014) normalisé à la moyenne des chondrites carbonées de Eugster *et al.* (1967) ; Mazor *et al.* (1970) et b. $\delta(\text{Xe})$ dans les atmosphères terrestre (Ozima et Podosek, 2001), martienne (Swindle *et al.*, 1986 ; Pepin, 1991 ; Swindle, 2002), les ECs (Crabb et Anders, 1981) et du VS (Pepin *et al.*, 1995 ; Wieler, 2002 ; Dauphas et Morbidelli, 2014) normalisé à la moyenne des chondrites carbonées de Eugster *et al.* (1967) ; Mazor *et al.* (1970).

Données de réactivité

Réaction	distribution du produit	constante de vitesse ($\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)
$\text{Xe}^+ + \text{O}_2 \longrightarrow \text{O}_2^+ + \text{Xe}$	1,00	$1,10 \cdot 10^{-10} \pm 20\%$
$\text{Kr}^+ + \text{O}_2 \longrightarrow \text{O}_2^+ + \text{Kr}$	1,00	$4,00 \cdot 10^{-11} \pm 30\%$
$\text{H}_2^+ + \text{Xe} \longrightarrow \text{XeH}^+ + \text{H}$	1,00	$2,40 \cdot 10^{-9} \pm 10\%$
$\text{H}_2^+ + \text{Kr} \rightleftharpoons \text{KrH}^+ + \text{H}$	0,77	$3,00 \cdot 10^{-9} \pm 10\%$
$\text{H}_2^+ + \text{Kr} \rightleftharpoons \text{Kr}^+ + \text{H}_2$	0,23	$3,00 \cdot 10^{-9} \pm 10\%$
$\text{He}^+ + \text{Xe} \longrightarrow \text{Xe}^+ + \text{He}$	1,00	$7,00 \cdot 10^{-12} \pm 20\%$
$\text{He}^+ + \text{Kr} \longrightarrow \text{pas de réaction}$	$< 10^{-11}$	–
$\text{Xe}^+ + \text{H}_2 \longrightarrow \text{pas de réaction}$	–	–
$\text{Xe}^+ + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{pas de réaction}$	–	–
$\text{Xe}^+ + \text{C}_2\text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_2^+ + \text{Xe}$	1,00	$5,00 \cdot 10^{-10} \pm 20\%$
$\text{Xe}^+ + \text{C}_2\text{H}_4 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2^+ + \text{H}_2 + \text{Xe}$	0,25	$8,50 \cdot 10^{-10} \pm 20\%$
$\text{Xe}^+ + \text{C}_2\text{H}_4 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4^+ + \text{Xe}$	0,75	$8,50 \cdot 10^{-10} \pm 20\%$
$\text{Xe}^+ + \text{C}_2\text{H}_6 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4^+ + \text{H}_2 + \text{Xe}$	0,55	$9,20 \cdot 10^{-10} \pm 20\%$
$\text{Xe}^+ + \text{C}_2\text{H}_6 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5^+ + \text{H} + \text{Xe}$	0,10	$9,20 \cdot 10^{-10} \pm 20\%$
$\text{Xe}^+ + \text{C}_2\text{H}_6 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_6^+ + \text{Xe}$	0,35	$9,20 \cdot 10^{-10} \pm 20\%$
$\text{Xe}^+ + \text{C}_3\text{H}_8 \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_6^+ + \text{H}_2 + \text{Xe}$	0,30	$8,80 \cdot 10^{-10} \pm 20\%$
$\text{Xe}^+ + \text{C}_3\text{H}_8 \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_7^+ + \text{H} + \text{Xe}$	0,65	$8,80 \cdot 10^{-10} \pm 20\%$
$\text{Xe}^+ + \text{C}_3\text{H}_8 \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_8^+ + \text{Xe}$	0,05	$8,80 \cdot 10^{-10} \pm 20\%$
$\text{Kr}^+ + \text{H}_2 \longrightarrow \text{KrH}^+ + \text{H}$	1,00	$2,14 \cdot 10^{-10} \pm 30\%$
$\text{KrH}^+ + \text{H}_2 \longrightarrow \text{H}_3^+ + \text{Kr}$	1,00	$3,80 \cdot 10^{-11} \pm 20\%$
$\text{Kr}^+ + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{CH}_4^+ + \text{Kr}$	1,00	$1,02 \cdot 10^{-9} \pm 15\%$
$\text{KrH}^+ + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{CH}_5^+ + \text{Kr}$	1,00	$9,20 \cdot 10^{-10} \pm 20\%$

TABLEAU D.11 – Transferts de charge entre Kr, Xe et les molécules légères de l'atmosphère. Données issues de Anicich (1993).

Annexe E

Code de théorie cinétique des gaz

Théorie cinétique des gaz

Ce code opère un calcul itératif de la distribution des vitesses de 1 à $V = 12501 \text{ m.s}^{-1}$ pour H_2 et les gaz nobles à 100, 300, 500, 1 000 et 2 000 K. Il utilise l'équation 2.5.2 issue de la théorie cinétique des gaz de Maxwell (1860). Les graphiques de la Figure 2.12 p.40 sont des fichiers de sortie de ce programme.

```
1  #!/usr/bin/env python3
2  # -*- coding: utf-8 -*-
3  """
4  Created on Tue Feb 8 11:28 2022
5  V2
6  @author: igor
7  """
8
9  import math
10 import matplotlib.pyplot as plt
11
12 vi=0
13 vf=12501
14 pas_v=10
15
16 kB = 1.38*10**(-23)
17 liste_m=[2,4,21,40,83,130]
18 liste_T=[0,300,1000,2000]
19 gaz='nan'
20 T=100
21 N=10**(15)
22 Na=6.022*10**(23)
23 scatter_color='yellow'
24 ecriture="{},{:.0f},{:.0f},{:.12f}\n"
25 name="distribution_vitesse_H2_He_Ne_Ar_Kr_Xe_0_300_1000_2000_degC.csv"
26 # print('name = ', name)
27 fichier=open(name, 'w')
28 fichier.write('gaz,T,v,pv\n')
29
30 for T in liste_T:
31     nameplot="V2_distribution_vitesse_GNs_{:.0f}degC.pdf".format(T)
32     liste_v=[]
33     liste_pvH2=[]
34     liste_pvHe=[]
35     liste_pvNe=[]
36     liste_pvAr=[]
37     liste_pvKr=[]
38     liste_pvXe=[]
39     liste_scatter_color=[]
```

```

40     for v in range(vi,vf,pas_v):
41         liste_v.append(v)
42     for m in liste_m:
43         if m == 2:
44             gaz = 'H2'
45             scatter_color='grey'
46             for v in range(vi,vf,10):
47                 x=math.sqrt(2/3.14159)*(((m/(1000*Na))/((T+273)*kB))
48                     *(3/2))*(v**2)*math.exp(-(((m/(1000*Na))*(v**2))
49                         /(2*(T+273)*kB)))
48                 liste_pvH2.append(x)
49                 # fichier.write(ecriture.format(gaz,T,v,x))
50         elif m == 4:
51             gaz = 'He'
52             scatter_color='cyan'
53             for v in range(vi,vf,pas_v):
54                 x=math.sqrt(2/3.14159)*(((m/(1000*Na))/((T+273)*kB))
55                     *(3/2))*(v**2)*math.exp(-(((m/(1000*Na))*(v**2))
56                         /(2*(T+273)*kB)))
55                 liste_pvHe.append(x)
56                 # fichier.write(ecriture.format(gaz,T,v,x))
57         elif m == 21:
58             gaz = 'Ne'
59             scatter_color='pink'
60             for v in range(vi,vf,pas_v):
61                 x=math.sqrt(2/3.14159)*(((m/(1000*Na))/((T+273)*kB))
62                     *(3/2))*(v**2)*math.exp(-(((m/(1000*Na))*(v**2))
63                         /(2*(T+273)*kB)))
62                 liste_pvNe.append(x)
63                 # fichier.write(ecriture.format(gaz,T,v,x))
64         elif m == 40:
65             gaz = 'Ar'
66             scatter_color='gold'
67             for v in range(vi,vf,pas_v):
68                 x=math.sqrt(2/3.14159)*(((m/(1000*Na))/((T+273)*kB))
69                     *(3/2))*(v**2)*math.exp(-(((m/(1000*Na))*(v**2))
70                         /(2*(T+273)*kB)))
69                 liste_pvAr.append(x)
70                 # fichier.write(ecriture.format(gaz,T,v,x))
71         elif m == 83:
72             gaz = 'Kr'
73             scatter_color='green'
74             for v in range(vi,vf,pas_v):
75                 x=math.sqrt(2/3.14159)*(((m/(1000*Na))/((T+273)*kB))
76                     *(3/2))*(v**2)*math.exp(-(((m/(1000*Na))*(v**2))
77                         /(2*(T+273)*kB)))
76                 liste_pvKr.append(x)
77                 # fichier.write(ecriture.format(gaz,T,v,x))
78         elif m == 130:
79             gaz = 'Xe'
80             scatter_color='blue'
81             for v in range(vi,vf,pas_v):
82                 x=math.sqrt(2/3.14159)*(((m/(1000*Na))/((T+273)*kB))
83                     *(3/2))*(v**2)*math.exp(-(((m/(1000*Na))*(v**2))
84                         /(2*(T+273)*kB)))
83                 liste_pvXe.append(x)
84                 # fichier.write(ecriture.format(gaz,T,v,x))
85     v_lib_Terre = 11200
86     scatter=plt.plot(liste_v,liste_pvXe,'#00A8FC',liste_v,liste_pvKr,'
87         green',liste_v,liste_pvAr,'#FFBEOB',liste_v,liste_pvNe,'magenta',
88         liste_v,liste_pvHe,'cyan',liste_v,liste_pvH2,'#6566F9')
89     ax = plt.axes()

```

```
88     ax.yaxis.set_major_locator(plt.NullLocator())
89     plt.axvline(x=11186,color='#00BBF9', linewidth=.5)
90     plt.axvline(x=5027,color='#E5383B', linewidth=.5)
91     plt.title('Distribution des vitesses pour H$_2$ et\n les GNs a {:.0f
92         } C'.format(T))
93     plt.legend(('Xe', 'Kr', 'Ar', 'Ne', 'He', 'H$_2$', 'v$_{lib, Terre}$', 'v$_{
94         lib, Mars}$'), loc="center right")
95     plt.xlabel("vitesse (m.s$^{-1}$)")
96     plt.ylabel("densite de probabilite (unite arbitraire)")
97     plt.savefig((nameplot), dpi=300)
98     plt.show()
99     fichier.close()
```


Table des figures

1.1	Représentations en deux dimensions de la densité d'énergie électronique pour des composés de xénon	3
1.2	Vue en coupe d'une pastille de combustible nucléaire après un cycle d'irradiation	7
1.3	Taux de production des principaux produits de fission de l' ^{235}U	8
2.1	Diagramme à trois isotopes du Xe sur lequel figurent les compositions de certains OIBs et MORBs	15
2.2	Modèle de la structure du manteau par Parai <i>et al.</i> (2019)	16
2.3	Diagramme à trois isotopes comparant 67P à la phase Q et au U-Xe	19
2.4	Paradoxe du Xe	20
2.5	Fractionnement isotopique des gaz nobles dans l'atmosphère terrestre normalisé à la phase Q	22
2.6	Evolution du $\delta(\text{Xe})$ dans les atmosphères terrestre et martienne	24
2.7	Contraintes chronologiques de la différenciation terrestre et de l'apparition de croûte silicatée dans les premiers temps du système solaire	28
2.8	Compilation de résultats sur la solubilité de l'Ar dans SiO_2 fondu	34
2.9	Solubilité du Xe en fonction de la pression dans un liquide de composition tholéitique	35
2.10	Schéma de principe d'un manteau dégazant et regazant simultanément prenant en compte la composante fissiogénique	37
2.11	Coefficient de partage des gaz nobles entre le métal et les silicates	39
2.12	Distribution de vitesse à différentes températures de H_2 , He, Ne, Ar, Kr et Xe . .	40
2.13	Décroissance de l'intensité d'irradiation des étoiles comparables au Soleil	41
2.14	Comparaison de l'évolution temporelle de $\delta(\text{Xe})$ et du flux EUV	43
2.15	Spectre Raman d'un échantillon de SiO_2 chauffé sous pression en présence de Xe	45
2.16	Bulles de Xe dans une phase de SiO_2 (Sanloup <i>et al.</i> , 2005)	45
2.17	Structure locale du Xe incorporé dans le quartz par substitution Xe_{Si}	46
3.1	Strucutre de a. l'O1 et b. de la Sa d'après la base de données ouverte de cristallographie (COD; Vaitkus <i>et al.</i> , 2021).	50
3.2	Distribution en taille des grains des trois principaux minéraux naturels utilisés . .	51
3.3	Mise en forme des capsules en Pt	55
3.4	Dispositif de chargement en gaz	55
3.5	Assemblage tri-couche	58
3.6	Plaque de compression	60
3.7	Spectromètre de masse utilisé au LP2i	64
3.8	Altération des échantillons par les analyses chimiques	68
4.1	Absence et présence de trous sur les images d'échantillons chargés au Xe dilué . .	73
4.2	Tracé des $\delta(^1\text{Xe})$ les plus représentatifs des tendances	75
4.3	Fractionnement isotopique du xénon en fonction de différents paramètres	76
4.4	Image en MEB de l'échantillon chauffé à 1 400 °C, PC198b	77
4.5	Bulles de xénon dans les échantillons pur Xe	79
6.1	Images MEB de 10 échantillons chargés au Xe pur	98
6.2	Teneurs en Xe dans la sanidine collection UPMC (100% Xe, 1 100 °C, PC224a) . .	100

6.3	Corrélations entre la concentration en Xe <i>vs.</i> les autres éléments dans la sanidine collection UPMC (100% Xe, 1 100 °C, PC224a)	101
6.4	Teneurs en Xe dans la sanidine dopée au P (100% Xe, 1 100 °C, PC254b)	103
6.5	Spectres Raman de la sanidine dopée au P (100% Xe, 1 100 °C, PC254b)	104
6.6	Corrélations entre la concentration en Xe <i>vs.</i> les autres éléments dans la sanidine dopée au P (100% Xe, 1 100 °C, PC254b)	105
6.7	Teneurs en Xe dans la sanidine synthétique homogénéisée (100% Xe, 1 100 °C, PC259b)	107
6.8	Corrélations entre la concentration en Xe <i>vs.</i> les autres éléments dans la sanidine synthétique homogénéisée (100% Xe, 1 100 °C, PC259bX)	108
6.9	Spectres Raman du quartz modifié de la sanidine synthétique homogénéisée (100% Xe, 1 100 °C, PC259b)	109
6.10	Images au microscope optique du quartz modifié	110
6.11	Image MEB du mélange CeO ₂ /SiO ₂ équimolaire homogénéisé (100% Xe, 1 100 °C, PC259a)	112
6.12	Spectres Raman du mélange CeO ₂ /SiO ₂ équimolaire homogénéisé (100% Xe, 1 100 °C, PC259aX)	113
6.13	Figure extraite de Sanloup <i>et al.</i> (2005). Spectres Raman des échantillons de SiO ₂ chargés au Xe pur, chauffés jusqu'à 6 GPa et 2 000 °C puis trempés.	115
A.1	Séparation des grains du mélange San Carlos par couleur	XV
A.2	$\delta(\text{Xe})$ des douze échantillons préparés à partir de sanidine collection UPMC et Xe dilué	XX
A.3	$\delta(\text{Xe})$ avec rampe de température des quatre échantillons préparés à partir de sanidine collection UPMC	XXI
A.4	$\delta(\text{Xe})$ des trois échantillons préparés à partir de sanidine collection UPMC et Xe pur	XXII
A.5	$\delta(\text{Xe})$ avec rampe de température d'un fragment de PC189b	XXIII
A.6	$\delta(\text{Xe})$ des cinq échantillons préparés à partir de sanidine Itrongay et Xe dilué	XXIV
A.7	$\delta(\text{Xe})$ des sept échantillons préparés à partir d'olivine	XXV
A.8	Spectre Raman de la sanidine collection UPMC	XXVI
A.9	Spectre Raman de SiO ₂	XXVI
A.10	Spectres Raman des réactifs	XXVII
A.11	Spectres Raman de la PC224a	XXIX
A.12	Localisation des spectres Raman acquis sur la sanidine collection UPMC (100% Xe, 1 100 °C, PC224a)	XXX
A.13	Phases riches en Xe de la sanidine collection UPMC (100% Xe, 1 100 °C, PC224a)	XXXI
A.14	Localisation des spectres Raman sur la sanidine synthétique homogénéisée (100% Xe, 1 100 °C, PC259b)	XXXII
A.15	Localisation des spectres Raman sur la sanidine synthétique homogénéisée (100% Xe, 1 100 °C, PC259bX)	XXXII
A.16	Corrélation entre la concentration en Xe <i>vs.</i> les autres éléments dans la sanidine synthétique homogénéisée (100% Xe, 1 100 °C, PC259b)	XXXIII
A.17	Spectre Raman des tiges de TiO ₂ dans la sanidine synthétique homogénéisée (100% Xe, 1 100 °C, PC259b)	XXXIV
A.18	Spectre Raman des 3 nuances de la matrice de la sanidine synthétique homogénéisée (100% Xe, 1 100 °C, PC259b)	XXXV
A.19	Spectre Raman de la 1 ^{ère} nuance de la matrice de la sanidine synthétique homogénéisée (100% Xe, 1 100 °C, PC259bX)	XXXVI
A.20	Spectre Raman de la 2 ^{ème} nuance de la matrice de la sanidine synthétique homogénéisée (100% Xe, 1 100 °C, PC259bX)	XXXVII
A.21	Spectre Raman de la 3 ^{ème} nuance de la matrice de la sanidine synthétique homogénéisée (100% Xe, 1 100 °C, PC259bX)	XXXVIII
A.22	Spectres Raman du mélange CeO ₂ /SiO ₂ équimolaire homogénéisé (100% Xe, 1 100 °C, PC259a)	XXXIX

C.1	Images MEB en mode AsB de dépôts de poudres minérales	XLVI
D.1	Paradoxe du Xe	LXII

Liste des tableaux

1.1	Généralités sur les gaz nobles.	1
1.2	Sélection de composés de xénon et d'oxygène.	5
1.3	Comparaison de l'énergie moyenne de migration du xénon dans UO_2 et CeO_2	10
1.4	Compositions des phases mixtes $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$	10
2.1	Origine des gaz nobles	17
2.2	Principaux réservoirs du système solaire intéressants dans le cadre de ce travail.	26
2.3	Isotopes naturels majoritairement responsables de l'augmentation de la température dans les planétésimaux et les proto-planètes	27
2.4	Classement des éléments par affinité selon Goldschmidt (1937)	29
2.5	Solubilité des gaz nobles dans les liquides silicatés (Lux, 1987)	31
2.6	Solubilité du Xe dans différents liquides silicatés	31
2.7	Coefficient de partage du Xe entre le cristal et le liquide silicaté dans différents environnements silicatés	32
2.8	Solubilité du Xe dans différents silicates cristallins	33
2.9	Vitesse de libération pour la Terre et Mars.	39
2.10	Energie d'ionisation de quelques éléments et longueur d'onde du rayonnement électromagnétique correspondant.	43
3.1	Paramètres cristallographique de la sanidine et de l'olivine.	51
3.2	Paramètres cristallographique de la pechblende et de la cérine.	53
3.3	Composition atomique des gaz utilisés	56
3.4	Détecteurs utilisés en MEB.	62
3.5	Séquences de mesures des isotopes majoritaires et minoritaires du Kr et du Xe	65
4.1	Micro-analyse des échantillons synthétisés ($_{\text{ox}}\%$)	72
4.2	Résultats obtenus en spectrométrie de masse	74
6.1	Conditions de synthèse de 13 échantillons dont le chargement et la synthèse au Xe pur ont fonctionné	99
A.1	Micro-analyse chimique des minéraux de départ ($_{\text{ox}}\%$)	IV
A.2	Analyse à la microsonde de Castaing de la sanidine collection UPMC (100% Xe, 1 100°C, PC224a).	V
A.3	Analyse à la microsonde de Castaing de la sanidine dopée au P (100% Xe, 1 100°C, PC254b).	VIII
A.4	Analyse à la microsonde de Castaing du mélange $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ équimolaire homogénéisé (100% Xe, 1 100°C, PC259a) et de son homologue stocké à -80°C (PC259aX).	X
A.5	Analyse à la microsonde de Castaing de la sanidine synthétique homogénéisée (100% Xe, 1 100°C, PC259b) et de son homologue stocké à -80°C (PC259bX).	XII
A.6	Quantités de réactifs mélangées pour produire le Mélange 1	XVI
A.7	Quantités de réactifs mélangées pour produire le Mélange 2	XVI
A.8	Quantités de réactifs mélangées pour produire le Mélange 3	XVII
A.9	Quantités de réactifs mélangées pour produire le Mélange 3+P	XVII
A.10	Spécifications des poudres d'oxyde utilisées dans ce projet de recherche.	XVIII

A.11	Analyses menées sur les échantillons étudiés dans le contexte géologique	XIX
B.1	Tableau des échantillons	XLII
C.1	Masses et volumes utilisés pour les dispersions de poudres	XLV
C.2	Composition chimique des standards pour l'analyse à la microsonde de Castaing .	XLVIII
C.3	Conditions de mesures des standards pour l'analyse à la microsonde de Castaing	XLIX
C.4	Transitions électroniques recherchées pour la calibration de la microsonde de Castaing	XLIX
C.5	Abondance relative des neuf isotopes stables du Xe dans l'air	L
C.6	Rapports isotopiques du Xe dans l'air	LI
C.7	Abondance relative des six isotopes stables du Kr dans l'air	LII
C.8	Rapports isotopiques du Kr dans l'air	LII
D.1	Abondance élémentaire de quatre isotopes de gaz nobles dans des objets du système solaire	LIV
D.2	Abondance élémentaire de quatre isotopes de gaz nobles normalisée au vent solaire	LIV
D.3	Rapports isotopiques du Xe dans le vent solaire, l'atmosphère martienne, l'atmosphère terrestre, la phase Q et les chondrites à enstatite	LV
D.4	$\delta(\text{Xe})$ exprimé en ‰ normalisé au ^{130}Xe dans le vent solaire, l'atmosphère martienne, l'atmosphère terrestre et les chondrites à enstatite normalisé à la phase Q	LVI
D.5	Analyse du Ne et de l'Ar dans la phase Q dans un jeu de huit chondrites carbonées	LVII
D.6	Analyse du Kr dans la phase Q dans un jeu de huit chondrites carbonées	LVII
D.7	Analyse du Xe dans la phase Q dans un jeu de huit chondrites carbonées	LVIII
D.8	Analyse du Ne et de l'Ar dans un jeu de quatorze CEs	LIX
D.9	Analyse du Kr dans un jeu de quatorze CEs	LX
D.10	Analyse du Xe dans un jeu de quatorze CEs	LXI
D.11	Transferts de charge entre Kr, Xe et les molécules légères de l'atmosphère	LXIII

Implications de la chimie du xénon sur les contextes planétaire et nucléaire

Résumé Le xénon (Xe) est sujet à un paradoxe géochimique concernant son abondance élémentaire et son fractionnement isotopique inexpliqués dans les atmosphères terrestre et martienne. Nous explorons ici expérimentalement l'hypothèse de l'incorporation chimique du Xe dans des silicates lithosphériques majeurs (feldspath et olivine) à une pression modérée comme clé du paradoxe du Xe. Les échantillons sont préparés à partir de poudres minérales naturelles chargées au gaz enrichi en Xe (et Kr), chauffés à des températures comprises entre 800 et 1 400 °C sous une pression de 3,5 GPa.

Un fractionnement isotopique significatif, jusqu'à $\delta(\text{Xe}) = 2,30 \pm 0,19\text{‰}$ par unité de masse atomique ($\text{‰}\cdot\text{u}^{-1}$), a été mesuré, accompagné d'un fractionnement élémentaire (Kr peu retenu par le minéral). Sur la base de ces résultats nous proposons un scénario comme solution au paradoxe du Xe (Rzeplinski *et al.*, 2022). Celui-ci consiste premièrement en l'incorporation du Xe dans les cristaux se solidifiant à partir d'océans magmatiques successifs dans la proto-Terre encore en phase d'accrétion (~ 100 premiers millions d'années). Cette incorporation favorise la rétention des isotopes lourds dans les minéraux. Ensuite, à l'occasion de chaque impact de planétésimal formant un nouvel océan magmatique, une partie significative de l'atmosphère, enrichie en Xe léger, est perdue dans l'espace. Enfin, le Xe contenu dans les silicates est progressivement dégazé et supprime la signature chondritique de l'atmosphère secondaire jusqu'à atteindre la valeur observée aujourd'hui. De nos jours, la plupart du Xe manquant est encore piégé dans la lithosphère. Ce scénario peut être étendu au cas martien.

En outre, nos travaux ont abouti à l'obtention de phases incorporant *a priori* chimiquement jusqu'à $0,318 \pm 0,016 \text{‰}_n\text{Xe}$, ce qui laisse entrevoir des applications possibles de ces phases hôtes du Xe, pour atténuer les effets indésirables du Xe dans les combustibles nucléaires notamment.

Mots clés : xénon, spectrométrie de masse, fractionnement isotopique, silicates, haute pression.

Xenon chemistry implications on planetary and nuclear contexts

Abstract Xenon (Xe) is the subject of a geochemical paradox involving its unexplained elemental abundance and isotopic fractionation in Mars' and Earth's atmospheres. Here we experimentally investigate the hypothesis of Xe chemical incorporation in major lithospheric silicates (feldspar and olivine) at moderate pressure as a key to the Xe paradox. Samples are made from natural mineral powders loaded with Xe (and Kr) enriched gas, heated up to 800-1,400 °C under 3.5 GPa.

A significant isotopic fractionation up to $\delta(\text{Xe}) = 2.30 \pm 0.19 \text{‰}$ per atomic mass unit ($\text{‰}\cdot\text{amu}^{-1}$) is measured, along with an elemental fractionation (Kr not retained in the mineral). Based on these results, we propose a scenario as the Xe paradox solution (Rzeplinski *et al.*, 2022). It first consists in the incorporation of Xe in crystals solidifying at depth from successive magma oceans in the proto-Earth, while it still accretes matter (~ 100 first million years of Earth existence). This incorporation favors the heaviest isotopes retention within minerals. Then, hydrodynamic escape and each planetesimal impact generating a new magma ocean triggers the loss to space of a significant part of the atmosphere, including light Xe isotopes. After the last magma ocean, Xe contained into silicates progressively degas and overprints the chondritic signature of the secondary atmosphere until reaching nowadays observed value. Meanwhile most of the missing Xe is still hosted in the lithosphere. This scenario can be extended to Mars.

In addition, our work provided phases chemically incorporating up to $0.318 \pm 0.016 \text{‰}_n\text{Xe}$. These silicate phases could therefore be envisaged for industrial application where Xe retention is desired, to mitigate its deleterious actions in nuclear fuels.

Keywords: xenon, mass spectrometry, isotopic fractionation, silicates, high pressure.



Sauf mention contraire ponctuelle, ce travail est sous licence <https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>