



ED 398 Géosciences, Ressources Naturelles et Environnement Proposition de sujet de thèse pour la rentrée universitaire 2021-2022

Comprendre le stockage de l'argon dans le manteau inférieur pour comprendre son évolution

Adresse courriel du contact scientifique : chrystele.sanloup@sorbonne-universite.fr

Description du projet de thèse :

Ce projet vise à déterminer les mécanismes d'insertion de l'argon dans les minéraux du manteau profond, et si ces mécanismes sont liés à une réactivité chimique de l'argon. En effet, les gaz rares lourds, Xe et Ar, permettent de tracer une variété de processus depuis la formation de l'atmosphère jusqu'aux tests nucléaires sous-terrains. Pour cela, les géochimistes utilisent les rapports entre isotopes de ces éléments, en faisant l'hypothèse que les gaz rares sont inertes. Si la réactivité des gaz rares lourds dans les intérieurs planétaires entraînent leur rétention, au moins partielle, alors la datation des processus est fautive. Or dans le cas du Xe, sa réactivité dans les intérieurs planétaires a de fait été démontrée, et des mécanismes d'insertion dans les minéraux et magmas déterminés notamment via son oxydation et la formation de liaisons covalentes. Cela explique le déficit à plus de 90% en Xe dans l'atmosphère de la Terre et de Mars par rapport aux réservoirs chondritiques, et son enrichissement en isotopes légers. Dans le cas de l'Ar, il n'y a pas de déficit aussi large que pour le Xe, mais le bilan de masse de l'Ar entre les différents réservoirs terrestres échantillonnés (atmosphère, croûte, manteau supérieur), implique aussi une séquestration de l'Ar en profondeur. Des expériences aux conditions du haut du manteau inférieur ont par ailleurs montré que la structure perovskite (i.e. la bridgmanite) peut contenir d'importantes quantités d'Ar, plus de 1 pds%, ce qui ne peut être accommodé uniquement par les défauts cristallins.

Ayant maintenant bien compris les mécanismes de rétention du Xe dans la croûte et le manteau, le but de ce projet de thèse est d'explorer les mécanismes de rétention de l'Ar, le réservoir cible étant le manteau inférieur. Comme pour le Xe, la rétention de l'Ar ne peut être étudiée que par des méthodes d'investigation *in situ*, c'est à dire à haute pression et haute température, car il s'agit d'éléments volatils dont le comportement à haute pression est rarement récupérable aux conditions ambiantes. L'argon est bien plus léger que le Xe, la méthode de choix ne peut donc être la diffraction X. L'argon possède par contre un isotope, ^{36}Ar , dont le signal en diffraction de neutrons est très fort, et nous permettra donc de localiser l'Ar dans la structure des minéraux. La première partie de cette thèse portera donc sur la synthèse de minéraux dopés en ^{36}Ar et leur étude *in situ* aux conditions du manteau inférieur par diffraction de neutrons en presse gros volume (Japon, J-Parc). Les minéraux étudiés seront la bridgmanite et la magnésio-wüstite, minéraux principaux du manteau intérieur, et la stishovite (comme minéral de la croûte subduite). L'insertion du Xe dans le quartz et l'olivine s'accompagne de nouvelles vibrations du réseau cristallin observées en spectroscopie Raman et infra-rouge (IR). La seconde partie de cette thèse consistera à détecter de nouvelles vibrations en présence d'Ar par méthodes spectroscopiques, à la fois en laboratoire et en utilisant le rayonnement IR synchrotron.

Nous attendons donc de cette thèse les résultats suivants:

- la compréhension des mécanismes d'insertion de l'argon dans les minéraux du manteau inférieur, et éventuellement la détection de la réactivité chimique de l'argon dans ces conditions de pression extrêmes
- une réévaluation des processus géodynamiques classiquement tracés avec les isotopes de l'Ar, i.e. la convection mantelique et le dégazage de l'atmosphère.

Understanding Argon retention in the lower mantle to understand its evolution

Proposal description

This project aims at determining insertion mechanisms of Ar in minerals of the deep mantle, and if these mechanisms are related to Ar chemical reactivity via its oxidation at depth. Indeed, heavy noble gases, Xe and Ar, are key tracers of a variety of planetary processes ranging from the formation of the atmosphere to tracking underground nuclear tests, and for this purpose, their chemical inertness is systematically assumed. If the reactivity of heavy noble gases at depth imply their retention, then the timing of planetary processes as obtained assuming their inertness is wrong. In the case of Xe, its reactivity has been shown to occur in planetary interiors, and retention mechanisms in minerals and melts have been determined via its oxidation and formation of covalent bonds. This explains that more than 90% of Xe of the initial chondritic Xe is missing from the atmospheres of the Earth and Mars, and its strong depletion in light isotopes. In the case of Ar, there is no such important deficit, however simple mass balance of Ar amongst known sampled terrestrial reservoirs (atmosphere, crust, lithospheric mantle) also implies a sequestration of Ar at depth. Besides, experiments conducted at the conditions of the top of the lower mantle have shown that bridgmanite (perovskite structure) may contain more than 1wt% Ar, which is way too large to be accommodated by defects only.

Now that we have a good understanding of Xe retention mechanisms in the crust and upper mantle, we need to start exploring Ar retention mechanisms, and the targeted reservoir is the lower mantle as Ar is not expected to react at lower P conditions due to its small size and polarisability. As for Xe, Ar retention mechanisms can only be investigated by *in situ* methods under high P-T conditions, as its volatility prevents the recovery of high P structures back to room conditions. Ar being much lighter than Xe, X-ray diffraction is not the most suited method to probe its location in minerals. Instead, ^{36}Ar having a very large cross section for neutrons, neutron diffraction can be used. The first part of this project therefore relies on the synthesis of ^{36}Ar -doped minerals, and their *in situ* investigation by neutron diffraction using multi-anvil presses at lower mantle P-T conditions. The minerals of interest are bridgmanite and magnesiowüstite as the major minerals of the lower mantle, and stishovite as a mineral of the subducted crust. Insertion of Xe in either quartz or olivine has also been tracked by the appearance of new vibrational modes in both Raman and infra-red (IR) spectroscopy. The second part of this thesis will consist in detecting new vibrational modes in lower minerals in the presence of Ar. This will be done in the laboratory (Raman spectroscopy) and using synchrotron IR radiation.

We expect the following results:

- understanding of Ar insertion mechanisms in minerals of the lower mantle, and eventual detection of its reactivity at these extreme P-T conditions.
- reevaluation of geodynamic processes usually traced by Ar isotopes, such as mantle convection and degassing of the atmosphere.
-

5. Compétences et connaissances requises :

Des connaissances en minéralogie, pétrologie/géochimie niveau M sont requises, ainsi qu'un minimum de compétences en programmation et traitement du signal pour pouvoir traiter les données de diffraction et de spectroscopie. Un goût prononcé pour l'expérimentation est nécessaire, toute expérience dans le domaine de l'expérimentation haute pression sera appréciée.

Prerequisite skills and knowledge :

Prospective candidates should have a background in mineral physics and/or geochemistry, some competences in data processing (diffraction and spectroscopy), and should be highly motivated by experimental work, including working on large scale facilities such as X-ray synchrotrons and neutron sources. Previous experience with high pressure experiments is desirable.